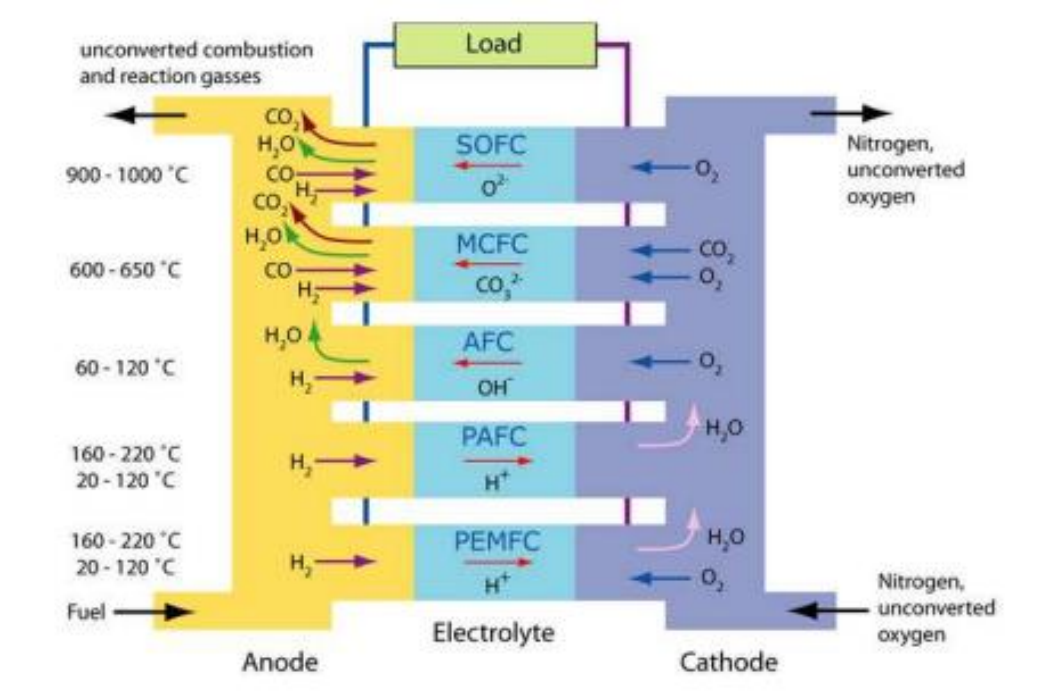
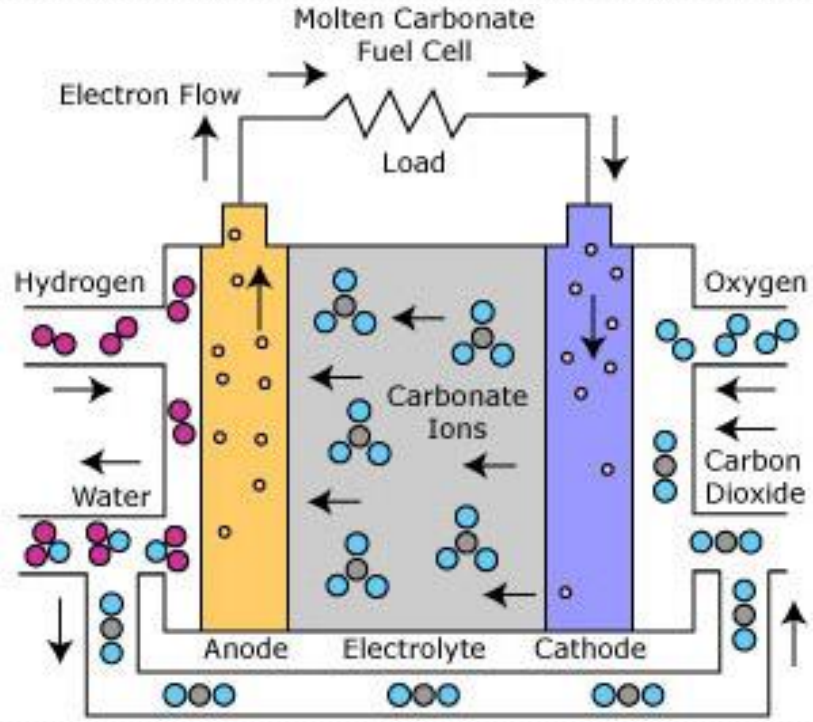
Ogniwa MCFC,DCFC i MFC

Mechanizm działania ogniw różnego typu



Ogniwa MCFC

MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell).



źródło: www.fctec.com

MCFC

Elektrolitem w ogniwach węglanowych są stopione w wysokich temperaturach (650-750°C) **mieszaniny węglanów litu i potasu** (62 %mol Li_2CO_3 - 38 %mol K_2CO_3) lub litu i sodu (50 %mol Li_2CO_3 - 50 %mol Na_2CO_3) , umieszczone w spieku ceramicznym $LiAlO_2$. Anodę stanowi porowaty (50-70 %, rozmiary porów ok. 3-6 µm) spiek niklu wzbogacony chromem (10 %), a katodę spiek tlenku niklu z litem.

Paliwem może być **CO** z niepełnego spalenia węgla, **H_2, gaz wodny (CO + H_2), CH_4 i inne palne nośniki energii.**

Ogniwa MCFC

Reakcje na ANODZIE (w zależności od rodzaju paliwa)

$$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2e^-$$

$$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 4e^-$$

Reakcja na KATODZIE

$$\tfrac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$$

źródło: www.fctec.com

Elektrolit-stopione węglany

Reakcje elktrodowe dla ogniwa pracującego z elektrolitem w postaci stopionych w wysokiej temperaturze węglanów (np. Na_2CO_3, Li_2CO_3, K_2CO_3):

Reakcja na ANODZIE

$$C + 2CO_3^{2-} \rightarrow 3CO_2 + 4e^-$$

Reakcja na KATODZIE

$$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$$

Ogniwa MCFC

ANODA	Stopy Ni-Al lub Ni-Cr
KATODA	NiO domieszkowany litem lub Li_2O
ELEKTROLIT	Stopiony węglan litu i potasu (Li_2CO_3/K_2CO_3) lub litu i sodu (Li_2CO_3/Na_2CO_3) w osnowie ceramicznej na bazie aluminium ($LiAl_2O_3$)
TEMPERATURA PRACY	650÷750°C
STOSOWANE PALIWA	Wodór, gaz LPG, biogaz, metanol, benzyna, propan
SPRAWNOŚĆ	40-50 %

źródło: www.fctec.com

Zalety ogniw MCFC

- w temperaturze pracy (650°C) reforming paliwa może zachodzić wewnątrz ogniwa, przez co ich sprawność jest większa i dochodzi do 60%,
- zastosowanie elektrod niklowych eliminuje konieczność stosowania drogich katalizatorów,
- ogniwa te mogą pracować w skojarzeniu, napędzając turbinę gazową, parową oraz dostarczając ciepło,
- CO2, np. z biogazu, nie przeszkadza, a nawet wspomaga pracę katody.

Wady ogniw MCFC

- konieczność chłodzenia elektrod gazem, który przepływając z dużą prędkością,
- jest źródłem hałasu,
- konieczność wykonania elementów konstrukcji ogniwa ze stali nierdzewnej, co podwyższa koszty,
- duża agresywność i korozyjność elektrolitu, która powoduje roztwarzanie elektrod,
- duża wrażliwość elektrolitu na zmiany temperatury.

Ogniwa MCFC- przykłady

Producentami stosów ogniw paliwowych typu MCFC są głównie **firmy amerykańskie i japońskie**. Z ich inicjatywy przeprowadzono dwa testy dużych instalacji: w latach 1996-1997 w Santa Clara (USA) badano generator wyprodukowany przez Energy Research Corporation (obecnie Fuel Cell Energy) zaś w 2000 r. w Kawagoe (Japonia) testowano generatory wyprodukowane przez Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI) wraz z Hitachi. Projektowane moce testowanych urządzeń wynosiły, nominalnie, 2 i 1 MW. Jednak obie próby nie przebiegały bez pewnych komplikacji. Elektrownia w Santa Clara dostarczyła ok. 1710 MWh energii do sieci energetycznej, a współczynnik sprawności wytwarzania energii elektrycznej wyniósł 0.436. Instalacja w Kawagoe dostarczyła 2103 MWh energii uzyskanej przy współczynniku sprawności 0.467.

Z wielu firm podejmujących badania i prace wdrożeniowe nad węglanowymi ogniwami paliwowymi w latach 90-tych ubiegłego wieku (oprócz wymienionych wyżej również M-C Power w St. Zjednoczonych, Ansaldo i ECN w Europie), pozostały obecnie jedynie najsilniejsze: **Fuel Cell Energy w St. Zjednoczonych** i jego przedstawiciel **w Europie MTU Friedrichschafen GmbH oraz IHI w Japonii**. Firmy te przygotowują się do komercyjnej produkcji nowych modeli, z których szczególną uwagę specjalistów przyciąga tzw. „Hot Module” (MTU) z poziomym ułożeniem stosu o mocy 250 kW i wewnętrzną konwersją paliwa. Wstępne testy wykazały, że jego sprawność elektryczna wynosi ponad 45% a sprawność zintegrowana cieplna i elektryczna ok. 75%.

MCFC

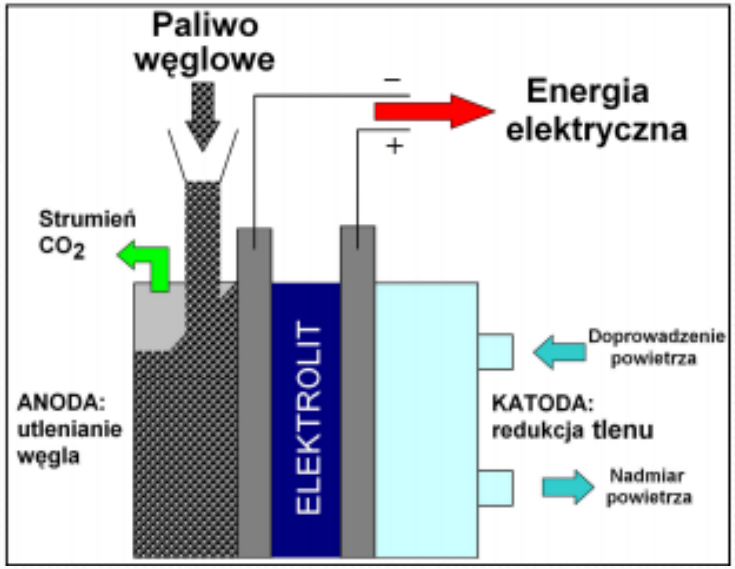
Moduł DFC300 o mocy 250 kW na bazie MCFC, firma Fuel Cell Energy.

Elektrownia o mocy 1 MW na bazie MCFC, firma Fuel Cell Energy.

Węglowe ogniwo paliwowe (Direct Carbon Fuel Cell - DCFC)

Węglowe ogniwo paliwowe (DCFC)

Paliwem mogą być wszelkie substancje bogate w **węgiel**, utleniaczem jest tlen dostarczany do urządzenia w czystej postaci lub wraz z powietrzem atmosferycznym. Konwersja energii odbywa się z pominięciem konwencjonalnego spalania co wpływa na wzrost sprawności.



DCFC-Direct Carbon Fuel Cell

Aktualnie na świecie pracuje się nad ogniwami typu DCFC różniącymi się od siebie przede wszystkim rodzajem stosowanego elektrolitu. Rodzaj elektrolitu determinuje zarówno konfigurację samego urządzenia, jak i temperaturę jego pracy. Stosuje się **trzy podstawowe rodzaje elektrolitów:**

- stopione węglany (np. Na_2CO_3),
- stopione wodorotlenki (np. NaOH) oraz
- elektrolit stały (najczęściej tlenek cyrkonu ZrO_2 stabilizowany tlenkiem itru Y_2O_3).

DCFC

Elektrolit	Anoda	Katoda	Temperatura pracy	Główne ośrodki rozwijające technologię
Stopione wodorotlenki	Pręt grafitowy lub węglowy stanowiący jednocześnie paliwo i kolektor ładunku.	Powietrze jako utleniacz.	500-600°C	Scientific Applications and Research Associates (USA) we współpracy z Uniwersytetem West Virginia (USA)
Stopione węglany	Węgiel w mieszaninie ze stopionymi węglanami.	Powietrze jako utleniacz, dodatkowo zawierające CO_2.	750-850°C	Lawrence Livermore National Laboratory (USA) Illinois Institute of Technology (USA) Uniwersytet Queensland (Australia)
Ceramika stalotlenkowa przewodząca jony tlenowe	Węgiel w bezpośrednim kontakcie z anodą	Powietrze jako utleniacz.	800-1000°C	Bavarian Center for Applied Energy Research (Niemcy) Uniwersytet Akron (USA) Uniwersytet Tsinghua (Chiny) Akademia Górniczo Hutnicza (Polska) Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation – CSIRO (Australia)
	Cząstki węgla cyrkulujące w złożu fluidalnym.			Direct Carbon Technologies (USA)
	Węgiel w mieszaninie ze stopioną cyną (Sn).			CellTech Power (USA)
	Węgiel w mieszaninie ze stopionymi węglanami.			Stanford Research Institute (USA) Uniwersytet St. Andrews (Anglia) Uniwersytet Tianjin (Chiny)

Elektrolit-stopione węglany

Zalety:

- stabilność wobec powstającego na anodzie CO_2, katalizowanie reakcji elektrochemicznego utleniania węgla,
- wysoka przewodność jonowa.

Wady:

- wysoka temperatura topnienia
- agresywność chemiczna (zwiększona korozyjność wobec stosowanych materiałów konstrukcyjnych)
- powstawanie CO po stronie anody w wyniku reakcji Boudouard'a :

$C(s) + CO_2(g) \rightarrow CO(g)$

Elektrolit-stopione wodorotlenki

Zalety:

- wyższa przewodność jonowa,
- Wyższa aktywność elektrochemicznego utleniania węgla
- niższa temperatura pracy (można zastosować tańsze materiały konstrukcyjne oraz uniknąć powstawania CO w wyniku reakcji Boudouard'a.)

Wady:

- degradacja elektrolitu w wyniku reakcji z powstającym CO_2.

Reakcję powstawania węglanu można ograniczyć poprzez m.in. doprowadzanie do ogniwa nawilżonego powietrza lub zastosowanie specjalnych dodatków (np. MgO)

Elektrolit-stopione wodorotlenki

Reakcje elektrodowe dla ogniwa pracującego z elektrolitem w postaci stopionego w wysokiej temperaturze wodorotlenku (np. KOH, NaOH, LiOH itp.):

Reakcja na ANODZIE

$$C + 4OH^- \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4e^-$$

Reakcja na KATODZIE

$$O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2-}$$

$$O_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 4OH^-$$

Elektrolit stałotlenkowy

Ogniwa wykorzystujące elektrolit stałotlenkowy pracują w bardzo wysokich

- temperaturach **(>800^{o}C),** aby zapewnić jego odpowiednią przewodność jonową. Wysokie temperatury prowadzą z kolei do **powstawania CO** w wyniku reakcji Boudouard'a oraz zużywania się materiałów konstrukcyjnych ogniwa, w tym elementów katalitycznych anody i katody.

Problemem tego typu elektrolitu jest również jego **niestabilność w środowisku stopionych węglanów,** z którymi miesza się paliwo węglowe w celu poprawy osiągów ogniwa.

DCFC

Węglowe ogniwa paliwowe posiadają wiele cech, które stawiają je ponad innymi ogniwami paliwowymi. Należą do nich m.in.:

- zdecydowanie **wyższa sprawność** w stosunku do pozostałych typów ogniw paliwowych (teoretycznie nawet 100%, sprawność rzeczywistego ogniwa jest mniejsza od teoretycznej, co jest powodowane m.in. polaryzacją elektrod, stratami substancji czynnych, oporem wewnętrznym itp.).
- **brak konieczności stosowania drogich katalizatorów**, jak np. platyna, w celu zapewnienia odpowiedniej szybkości przebiegu reakcji elektrochemicznych. Obniżenie kosztów inwestycyjnych,
- możliwość zastosowania **paliwa stałego węglowego**. Węgiel jest atrakcyjnym paliwem, ponieważ występuje w różnych postaciach i ogólnie dostępnych surowcach takich jak: węgiel kamienny, brunatny, koks, biomasa, odpady organiczne itp., które można łatwo pozyskać, zmagazynować oraz przetransportować. Pozostałe typy ogniw wykorzystują głównie paliwa gazowe (wodór, gaz syntezowy) lub ciekłe (np. metanol)
- stosunkowo **prosta konstrukcja**, co wpływa na zwiększenie stabilności układu oraz wzrost żywotności i niezawodności samego urządzenia,

DCFC

- bardzo wysoka sprawność wynosząca nawet 80%
- generowanie energii elektrycznej w ogniwie zużywa **dwa razy mniej paliwa niż dzisiejsze wydajne elektrownie węglowe**, co w konsekwencji wpływa na zmniejszenie emisji dwutlenku węgla (przeliczając na jednostkę wygenerowanej energii).
- W porównaniu z konwencjonalną elektrownią węglową ogniwa te **emitują dziesięciokrotnie mniejszy strumień objętości spalin,** ponieważ w odróżnieniu od spalania w kotle, utlenianie węgla przebiega elektrochemicznie

DCFC

- wytwarzanie **dwutlenku węgla**, który najczęściej stanowi oddzielną frakcję- uzyskuje się **niemal czysty strumień gazu**, który można bezpośrednio wykorzystać np. w przemyśle lub zmagazynować w podziemnych wyrobiskach. Nie ma więc potrzeby stosowania drogich, energochłonnych i często skomplikowanych instalacji do wychwytywania CO_2 ze strumienia gazów odlotowych. Ze względu na czystość powstającego strumienia CO_2, wychwytywanie jest zdecydowanie bardziej opłacalne i wydajne niż ma to miejsce w przypadku jego sekwestracji ze strumienia spalin w elektrowniach.

Mikrobiologiczne Ogniwo Paliwowe (Microbial Fuel Cell - MFC)

W ogniwach biologicznych następuje przekształcenie energii chemicznej zawartej w związkach organicznych w energię elektryczną przy udziale wyizolowanych, oczyszczonych enzymów (najczęściej dehydrogenaz i oksydaz) lub mikroorganizmów, głównie bakterii.

Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe (Stanowy Uniwersytet w Pensylwani USA)

Mikrobiologiczne Ogniwo Paliwowe (Microbial Fuel Cell - MFC)

W mikrobiologicznym ogniwie paliwowym **materia organiczna** jest utleniana na anodzie, której produktem jest CO_2 oraz protony i elektrony. Dla glukozy jako substratu reakcje prezentują się następująco:

Reakcja na ANODZIE

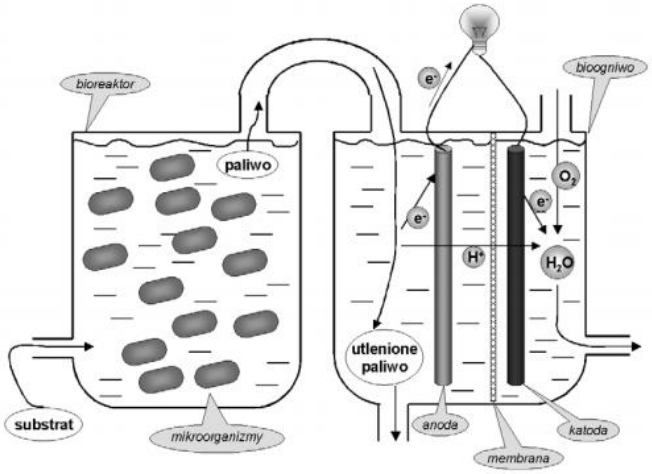
$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^-$$

Reakcja na KATODZIE

$$24H^+ + 24e^- + 6CO_2 \rightarrow 12H_2O$$

Typy MFC

Część biologiczna i elektrochemiczna są rozdzielone i pracują niezależnie od siebie. Bakterie hodowane są w osobnym bioreaktorze, a produkty ich metabolizmu, jako paliwo dostarczane są do odpowiedniego ogniwa. Paliwem w tej wersji MFC jest najczęściej **wodór produkowany w wyniku różnych fermentacji.**



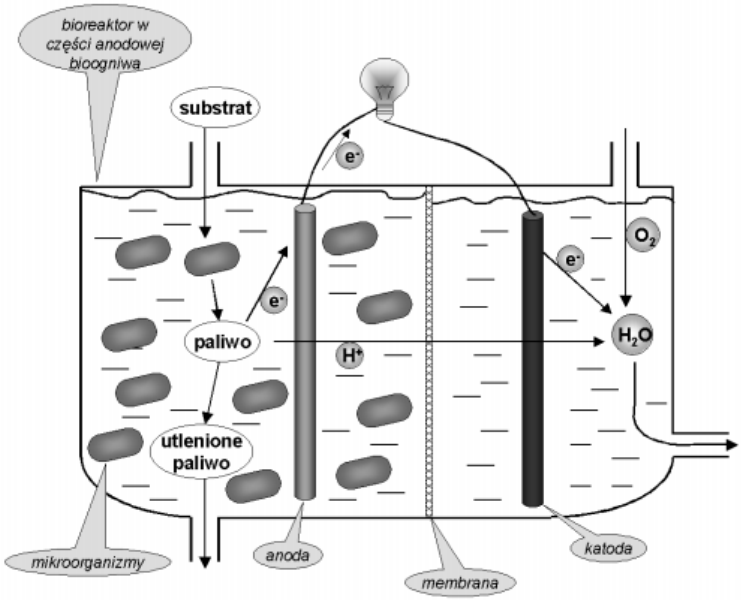
Produkcja energii zachodzi w wyniku utleniania cząsteczki wodoru wg równania:

$H_2 = 2H^+ + 2e^-$

Wykorzystywane są tu fakultatywne beztlenowce z rodziny *Enterobacteriacae* prowadzące fermentację kwasów mieszanych (*Escherichia coli, Enterobacter aerogenes*). Największą wydajność produkcji wodoru uzyskuje się w wyniku fermentacji (zwłaszcza masłowej) przeprowadzanej przez beztlenowe laseczki z rodzaju *Clostridium*.

Typy MFC

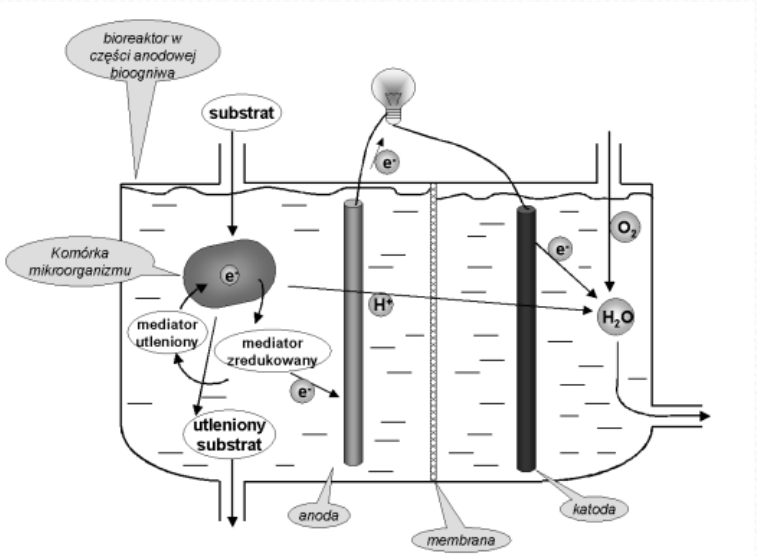
przedział anodowy ogniwa jest jednocześnie bioreaktorem, w którym hodowane są mikroorganizmy. Część biologiczna i elektrochemiczna ogniwa są ze sobą ściśle powiązane, a część biologiczna warunkuje pracę całego ogniwa. Jako paliwo w takim typie ogniwa wykorzystywano **wodór i kwas mrówkowy** produkowane **w wyniku fermentacji** *E. aerogenes, C. butyricum* oraz **siarkowodór** produkowany przez bakterie *Desulfovibrio desulfuricans* redukujące siarczany (jako ostateczny akceptor elektronów) w oddychaniu beztlenowym.



Typy MFC

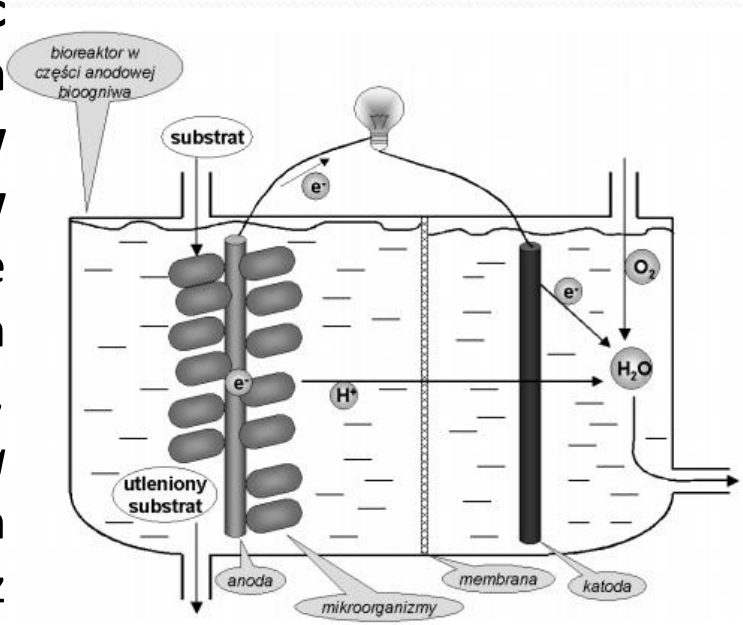
stosuje się związki, które wychwytują elektrony z wnętrza komórek mikroorganizmów i przekazują je anodzie. Cechą odróżniającą ten typ bioogniwa od poprzednich jest **wykorzystanie jako przenośników elektronów specjalnych niskocząsteczkowych związków łatwo ulegających reakcjom zarówno utleniania jak i redukcji, tzw. mediatorów redoks.** Komórka jest środowiskiem zamkniętym i bezpośrednia wymiana elektronów między komórką a anodą jest praktycznie niemożliwa. Przedział anodowy tak jak w poprzednim typie, jest jednocześnie bioreaktorem.

Związki będące przenośnikami muszą spełniać pewne warunki.



Typy MFC

W tym typie znalazły zastosowanie nieliczne gatunki bakterii, które mają **zdolność bezpośredniego (bez udziału sztucznych mediatorów) przekazywania elektronów anodzie.** Są to **bakterie redukujące metale w warunkach beztlenowych**, głównie bakterie redukujące żelazo ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) i mangan ($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$): z rodzaju *Geobacter* , *Rhodoferax ferrireducens* , *Shewanella putrefaciens*, znalezione w beztlenowych osadach dennych. Przedział anodowy jest też bioreaktorem. Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe z zastosowaniem tych bakterii dają najlepsze wyniki i są najbardziej obiecujące. Stwierdzono, np. że energia wyprodukowana przez *Rhodoferax ferrireducens* z kostki cukru może zapewnić zasilanie telefonu komórkowego przez 4 dni.



Zastosowania

W ogniwach mikrobiologicznych wydajność energetyczna oraz szybkość zachodzących reakcji jest zwykle stosunkowo niska ograniczając zastosowania tych urządzeń. Maksymalna uzyskana dotąd gęstość prądu to **kilkadziesiąt mA/cm^2**, podczas gdy w klasycznych chemicznych ogniwach paliwowych może to być nawet **ponad tysiąc mA/cm^2**.

Zasilanie świecących małych urządzeń morskich było w latach sześćdziesiatych pierwszym znanym przypadkiem komercyjnego użycia MFC.

Zastosowania

- Do utylizacji nieczystości płynnych- wykorzystanie jako pożywki dla bakterii różnego rodzaju **zanieczyszczeń płynnych** (odpady przemysłu spożywczego, celulozowego, ścieki pochodzenia zwierzęcego i z gospodarstw domowych). Ze ścieków izoluje się bakterie elektrochemicznie aktywne.
- zasilanie przenośnych urządzeń elektrycznych w warunkach polowych, bez dostępu do sieci energetycznej lub tradycyjnych generatorów prądu. Najbardziej spektakularne przykłady to projekty autonomicznych **minirobotów.** Jednym z ciekawszych jest s*lugbot*, robot produkujący energię elektryczną z biomasy, którą stanowią ślimaki nagie, powszechne szkodniki angielskich pól. Wyprodukowaną energię robot wykorzystuje do poruszania się i chwytania kolejnych szkodników na polu.

Zastosowania

- **bezobsługowe stacje telemetryczne**, np. meteorologiczne lub monitorujące środowisko naturalne. Nie potrzeba tutaj dużych mocy, a objętości najmniejszych obecnie bioogniw bakteryjnych to kilkadziesiąt cm^3. Urządzenie EcoBot II, do monitorowania środowiska z czujnikiem temperatury przekazujące informacje drogą radiową, zasilane martwą materią organiczną (np. martwe muchy).

Zastosowania

biosensory, czyli systemy wykorzystujące reakcje biologiczne do wykrywania różnych związków. Obecność danego związku w przedziale anodowym uruchamia przepływ prądu co rejestrowane jest metodami elektronicznymi.

- biosensory **do wykrywania glukozy** (z udziałem *Gluconobacter suboxidans i G. industrius*), glicerolu (z udziałem *G. industrius*), etanolu (z udziałem *G. suboxidans i Acetobacter aceti*) ,mleczanów (z udziałem *S. putrefaciens*)
- biosensory **do badania zanieczyszczeń środowiska**, np. określenia BZT (biologicznego zapotrzebowania tlenu) wskazującego zawartość biologicznie degradowalnego materiału organicznego w ściekach czy zbiornikach wodnych.

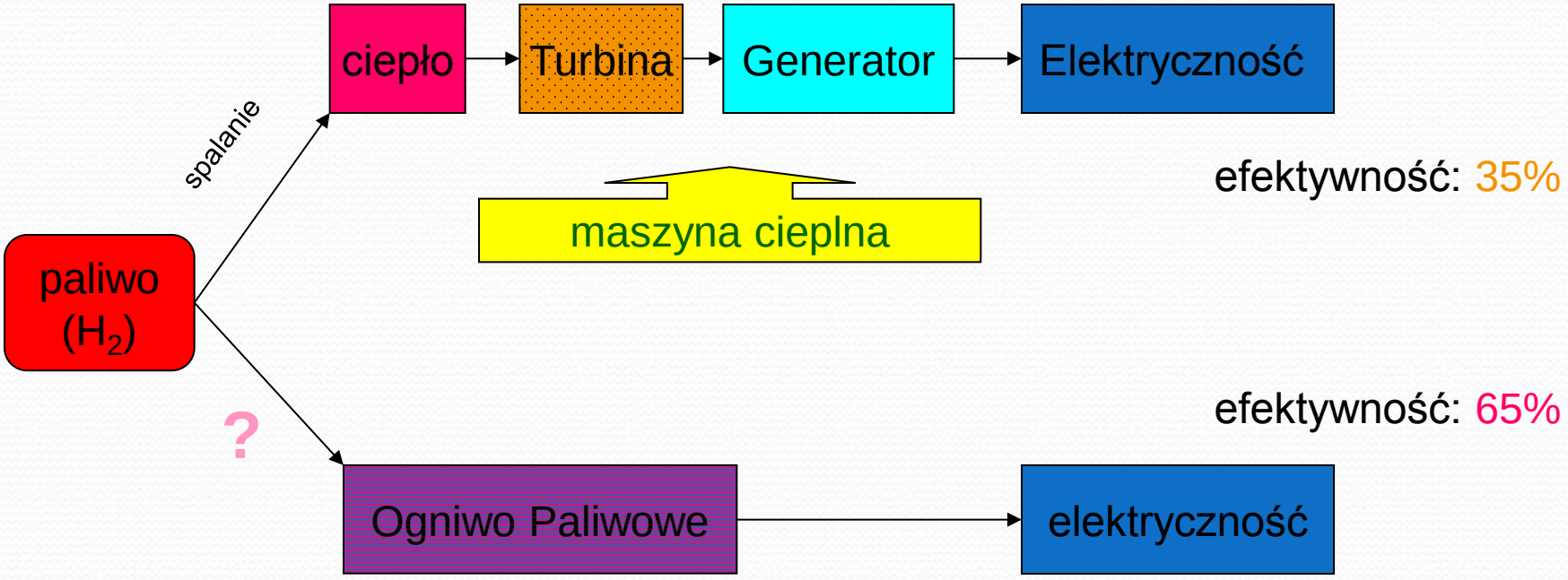
Zastosowania

Inne precyzyjne zastosowania to propozycje zasilania przez miniaturowe MFC mikroskopowych implantów medycznych **dawkujących leki chorym**. Takie miniaturowe bioogniwo może być umieszczone bezpośrednio w naczyniu krwionośnym i jako paliwo wykorzystywać glukozę z krwi.

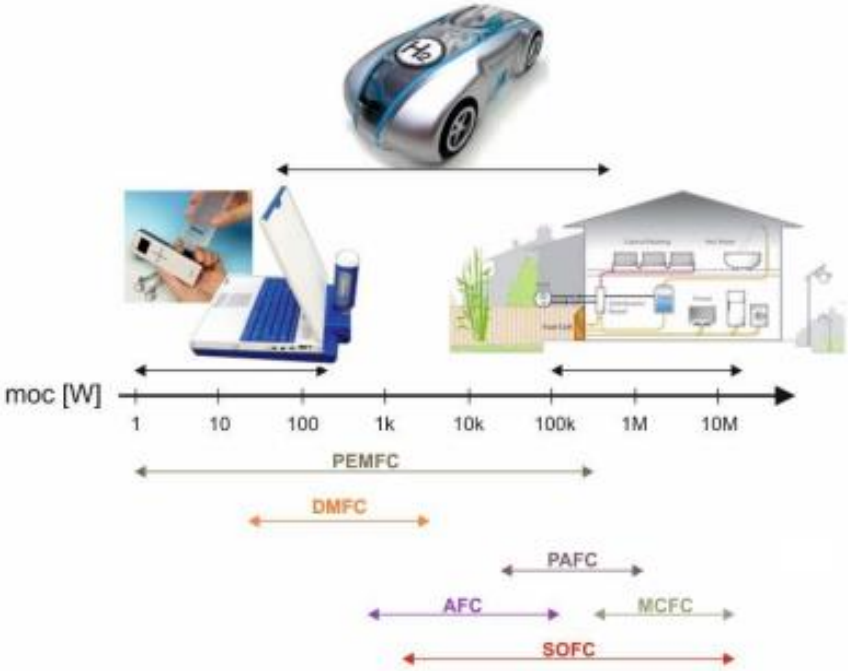
Zamiana energii chemicznej w elektryczną w ogniwach paliwowych

OGNIWA PALIWOWE
a
KLASYCZNE MASZYNY CIEPLNE

zamiana energii reakcji chemicznej w energię elektryczną:



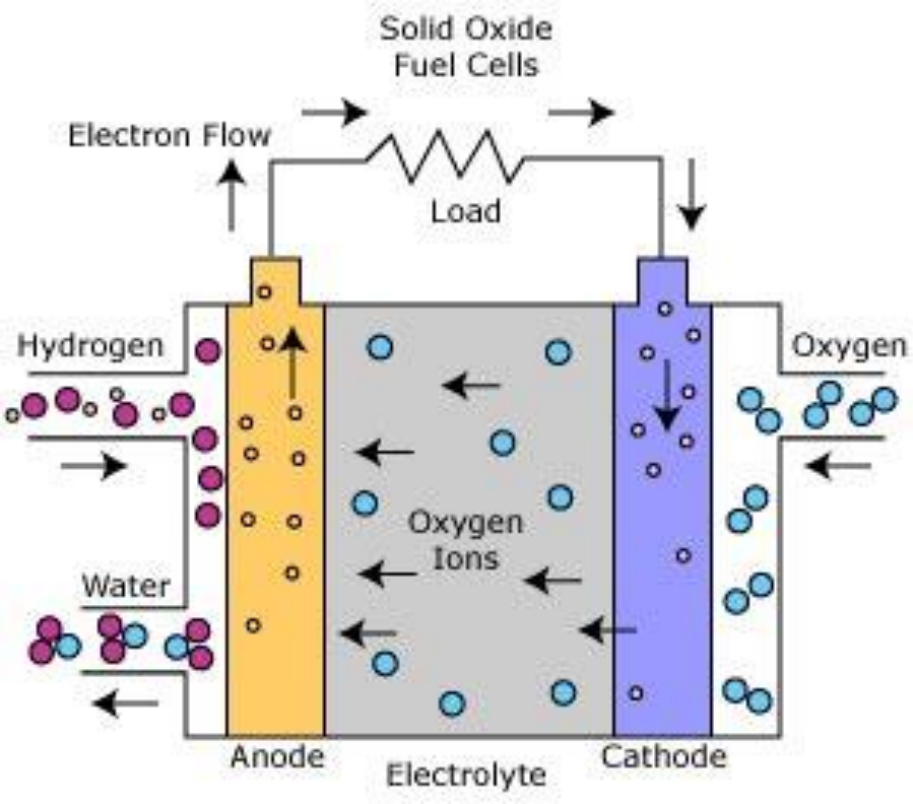
Zastosowania różnego rodzaju ogniw paliwowych

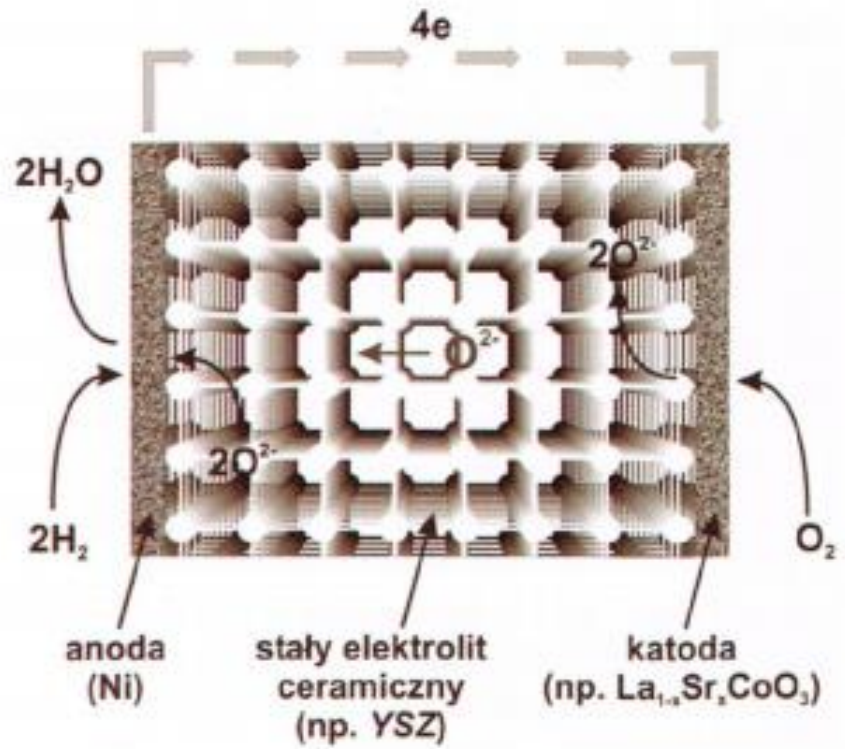


Aktualnie rozwijanych jest wiele ogniw paliwowych:
Ze względu na brak konieczności zastosowania wodoru jako paliwa (ogniwa niskotemperaturowe- poniżej 600°C) największe szanse wdrożenia przemysłowego mają ogniwa wysokotemperaturowe **SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)**.

Zastosowania stacjonarne w układach sprzężonych (wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła)- 1-250 KW
W środkach transportu- APU(Auxiliaty Power Unit)- 5-50 KW
Jako przydomowe generatory prądu, systemy UPS podtrzymujące napięcie w komputerach, jako awaryjne generatory prądu w szpitalach, jak również zasilać sygnalizację świetlną na skrzyżowaniach oraz stanowić niezależne elektrownie.

Ogniwo Paliwowe z Elektrolitem Stałym Tlenkowym (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)





reakcje na elektrodach:

katoda

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- + V_0^{\bullet\bullet} = O_0^x$$

anoda

$$H_{2(g)} + O_0^x = H_2O + V_0^{\bullet\bullet} + 2e^-$$

reakcja sumaryczna:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = H_2O$$

Procesy zachodzące w ogniwie typu SOFC

1. Paliwo (wodór) dostarczany do anody, natomiast tlen z powietrza do katody.
2. Na katodzie-elektrony reagują z tlenem tworząc ujemnie naładowane jony tlenowe.
3. Jony tlenowe przepływają przez elektrolit do anody.
4. Na anodzie- wodór łączy się z jonami tlenu tworząc wodę i wolne elektrony.
5. Elektrony nie mogą przedostać się do dodatnio naładowanej katody , płyną przez zewnętrzny obwód wytwarzając prąd.
6. Na katodzie elektrony reagują z tlenem tworząc jony tlenowe- proces się powtarza.

Zalety SOFC

Zalety:

- możliwość pracy ciągłej,
- możliwość stosowania różnych rodzajów paliw, m.in.: wodór, metan, metanol, biogaz,
- znikoma emisyjność zanieczyszczeń,
- niski poziom hałasu,
- kogeneracja, czyli jednoczesne wytwarzanie energii elektrycznej i użytkowej energii cieplnej, które
- możliwe jest ogniwach typu SOFC i MCFC,
- • możliwość łączenia pojedynczych modułów w stosy umożliwiające zwiększenie.

Wady SOFC

Wady:

- niskie napięcie i niewielkie moce uzyskiwane z pojedynczego modułu,
- produkcja prądu stałego (wada emisyjna),
- wysoki koszt materiałów stosowanych jako katalizatory.

Podstawy termodynamiczne

Na wartość końcową współczynnika sprawności ogniwa paliwowego składa się liczba poszczególnych etapów procesu konwersji. W przypadku przemiany izotermiczno-izobarycznej, maksymalna praca nieobjętościowa L_{no} czyli praca elektryczna dla ogniw paliwowych L_{el}, jest równa zmianie entalpii swobodnej reakcji ΔG, co wyraża się wzorem:

$$L_{no} = L_{el} = -nFE_r = \Delta G$$

n- liczba moli elektronów

F- stała Faradaya

Er- napięcie równowagowe (odwracalne) ogniwa

Podstawy termodynamiczne

- Sumaryczna reakcja zachodząca w ogniwie wodorowo-tlenowym (spalanie wodoru w tlenie) zapisana może być jako:

$$\frac{1}{2}O_{2+}H_2 = H_2O$$

W warunkach standardowych (p=1 atm i T=25°C) wyliczona wartość napięcia odwracalnego dla wody ciekłej wynosi $E_{0\,298}$=1,23 [V] a dla pary wodnej $E_{0\,298}$=1,18 [V]. Rzeczywiste napięcie odwracalne ogniwa paliwowego Er wodorowo-tlenowego określone jest równaniem Nernsta:

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{2F} ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} + \frac{RT}{4F} lnp_{O_2}$$

pH_2, pO_2, pH_2O – ciśnienia cząstkowe (parcjalne) wodoru, tlenu i pary wodnej, R – stała gazowa, E o – potencjał odwracalny, którego zależność od temperatury zmienia się w zależności od rodzaju ogniwa paliwowego.

Podstawy termodynamiczne

W warunkach pracy ogniwa paliwowego **napięcie E nie jest równe napięciu odwracalnemu Er** (mogło by tak być w przypadku ogniwa doskonałego, gdzie szybkości procesów w nim zachodzących były by nieskończenie wysokie).

Ograniczenia kinetyczne jakie występują w rzeczywistym ogniwie paliw.:

- Dyfuzja cząstek elektroaktywnych do i od elektrody,
- Adsorpcja i desorpcja cząstek elektroaktywnych na elektrodzie,
- Przeniesienie ładunku w czasie procesu elektrodowego,
- Przeniesienie ładunku w elektrolicie i obwodzie zewnętrznym między elektrodami.

Straty te nazywane są:

nadnapięciem, polaryzacją, nieodwracalnością i spadkami napięcia a podzielić je można na trzy

kategorie:

Straty podczas pracy ogniw

- Polaryzacja aktywacyjna- η_{akt},
- Polaryzacja omowa- η_{om},
- Polaryzacja stężeniowa- η_{st}.

Straty podczas pracy ogniw

- **polaryzacja aktywacyjna η_{akt}** – prąd wymiany uzależniony jest od właściwości katalitycznych materiału elektrody, powierzchni elektrody oraz od stężenia reagentów; ma decydujący udział w zakresie niskich natężeń prądów obciążenia – im mniejsze natężenie prądu wymiany i0, tym polaryzacja aktywacyjna jest mniejsza;
- **polaryzacja omowa η_{om}** – jest następstwem oporności elektrolitu oraz materiału elektrod, spełnia prawo Ohma.
- **polaryzacja stężeniowa η_s** – ma decydujący udział w zakresie działania wysokich natężeń prądów ogniwa; w przypadku natężeń o wielkościach zbliżonych do natężenia granicznego przebieg polaryzacji w funkcji natężenia prądu staje się niemalże pionowy; znaczna szybkość przeniesienia ładunku na elektrodzie i duże obciążenie ogniwa (wysokie natężenie prądu) wpływają na szybsze zużycie substancji elektroaktywnych;

Straty podczas pracy ogniw

$E = E_r - \eta_{akt} - \eta_{om} - \eta_{st}$ napięcie ogniwa

$\eta_{akt} = \eta_{akt,a} + \eta_{akt.k}$

$\eta_{akt,a}$, $\eta_{akt.k}$- polaryzacja aktywacyjna anody i katody

$\eta_{om} = iR = i(R_{elektr} + R_{jon} + R_{kontakt})$

R-całkowita rezystancja ogniwa

R_{elektr}- rezystancja elektronowa

R_{jon}- rezystancja jonowa

$R_{kontakt}$- rezystancja kontaktów

Straty podczas pracy ogniw

$\eta_{st} = \eta_{st,a} + \eta_{st,k}$

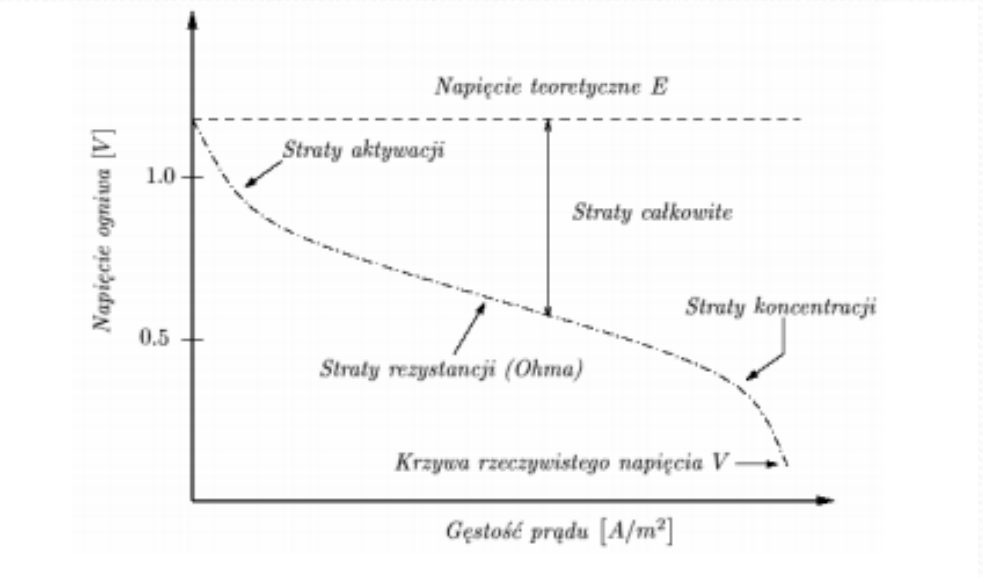
$\eta_{st,a}$, $\eta_{st,k}$- polaryzacja stężeniowa katody i anody

Co w efekcie daje:

$$\mathbf{E = E_r - \eta_{akt,a} - \eta_{st,a} - \eta_{om} - \eta_{akt,k} - \eta_{st,k}}$$

Polaryzacja w ogniwie

Sprawność ogniwa paliwowego zależy od pobieranej mocy – im pobierana moc jest większa, tym niższa jest sprawność ogniwa. Większość strat przejawia się jako spadek napięcia ogniwa, tak więc sprawność można przedstawić jako funkcję napięcia zależną od obciążenia ogniwa. Typowe ogniwo pracujące przy napięciu 0,7 V ma sprawność około 50%, co oznacza, ze 50% energii paliwa wodorowego jest zamieniane na energię elektryczną, pozostałe 50% zamieniane jest w ciepło.



Sprawność ogniw

Sprawność konwersji pojedynczego ogniwa paliwowego (sprawność elektrochemiczna ε_{ech}) nie uwzględnia energii zużytej na zasilanie ogniwa oraz zmianę parametrów energii elektrycznej, uzyskanej

z pracującego ogniwa, na parametry użyteczne. Zatem na sprawność całkowitą składają się:

- sprawność termiczna ogniwa ε_{te}
- sprawność napięciowa ε_{E}
- sprawność faradajowska ε_{F}
- stopień utylizacji paliwa U

Sprawność termiczna ogniwa Ɛte

- maksymalna sprawność uzyskana z doskonałego ogniwa paliwowego. Ze względu na różne rodzaje ogniw i różne temperatury ich pracy, sprawność termiczna wynosi od 0,73 (dla wysokotemperaturowego ogniwa paliwowego) do 0,83 (dla niskotemperaturowego ogniwa paliwowego).

$$\varepsilon_{ter} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

ΔH- entalpia

Sprawność napięciowa ε_E

- ściśle związana ze zjawiskami polaryzacji napięciowej obciążonego ogniwa; w optymalnych warunkach pracy mieści się w zakresie 0,6-0,8.

$$\varepsilon_E = \frac{E}{E_r}$$

Sprawność faradajowska ε_F

informuje o tym, jaki procent energii paliwa jest bezpośrednio użyty na wytworzenie energii elektrycznej w procesie elektroutleniania, sprawność ta jest przeważnie bardzo wysoka, najczęściej przekracza ona 0,95.

$$\varepsilon_f = \frac{I}{I_f}$$

i – rzeczywisty prąd czerpany z ogniwa, iF – prąd, który byłby czerpany z ogniwa w sytuacji, gdy nie byłoby żadnych innych procesów pobocznych, zachodzących w trakcie pracy ogniwa, a paliwo w całości służyłoby wytworzeniu prądu.

Stopień utylizacji paliwa U

określa stosunek zużytego paliwa (H2)d-(H2)w do całkowitej ilości paliwa (H2)d doprowadzonego do przestrzeni anodowej, stopień utylizacji w ogniwach paliwowych mieści się w zakresie 0,65-1,00.

$$U = \frac{(H_2)_d - (H_2)_w}{(H_2)_d}$$

Sprawność ogniwa

Zatem zakres sprawności konwersji pojedynczego ogniwa można zapisać jako iloczyn poszczególnych sprawności składowych:

$$\varepsilon_{ech} = \varepsilon_{ter} \cdot \varepsilon_E \cdot \varepsilon_F \cdot U$$

Rodzaje ogniw paliwowych

Typ ogniwa paliwowego	Elektrolit	Elektrody	Temperatura pracy	Zastosowanie
AFC- ogniwo alkaliczne	KOH	Zastosowanie różnych metali	120 - 250°C	Technika wojskowa, kosmonautyka
DMFC – ogniwo metanolowe	spolimeryzowany fluorkowany kwas sulfonowy	Platyna, Ruten	70 - 120°C	Zasilanie małych urządzeń przenośnych (laptopy, telefony itp.)
PAFC- ogniwo kwasu fosforowego	stężony H_3PO_4	Porowaty grafit z platyną	160 - 220°C	Stacjonarne źródła energii elektrycznej
PEMFC- ogniwo polimerowe	spolimeryzowany fluorkowany kwas sulfonowy	Platyna	70 - 200°C	Transport (samochody, lotnictwo), pojazdy kosmiczne
MCFC- ogniwo węglanowe (stopionych węglanów)	węglany: Li_2CO_3 K_2CO_3	Anoda – nikiel z dodatkiem chromu. Katoda – tlenek niklu dotowany litem	600 - 650°C	Stacjonarne źródła energii elektrycznej i cieplnej
ES-SOFC	stały ceramiczny: $Zr(Y, Sc, Ca)O_2$ $Ce(Gd, Sm)O_2$	Anoda- NiO + $Zr(Y, Sc, Ca)O_2$, $Ce(Gd, Sm)O_2$ Katoda- materiał o strukturze perowskitu (La,Sr,Mn,O)	900 - 1000°C	systemy energetyczno - cieplne, lotnictwo, kosmonautyka
AS-SOFC			600 - 800°C	
MS-SOFC			700 - 900°C	

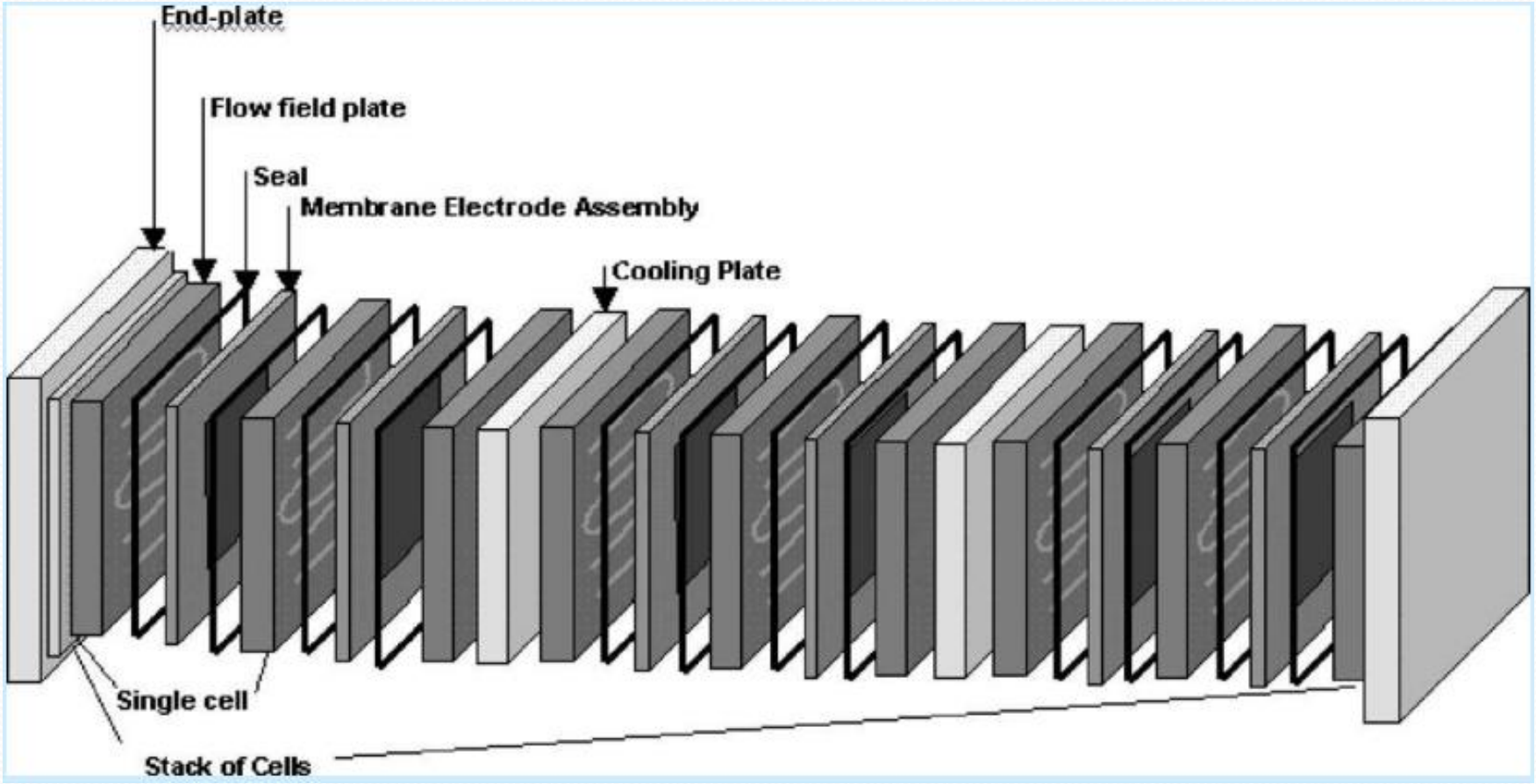
Budowa ogniw paliwowych

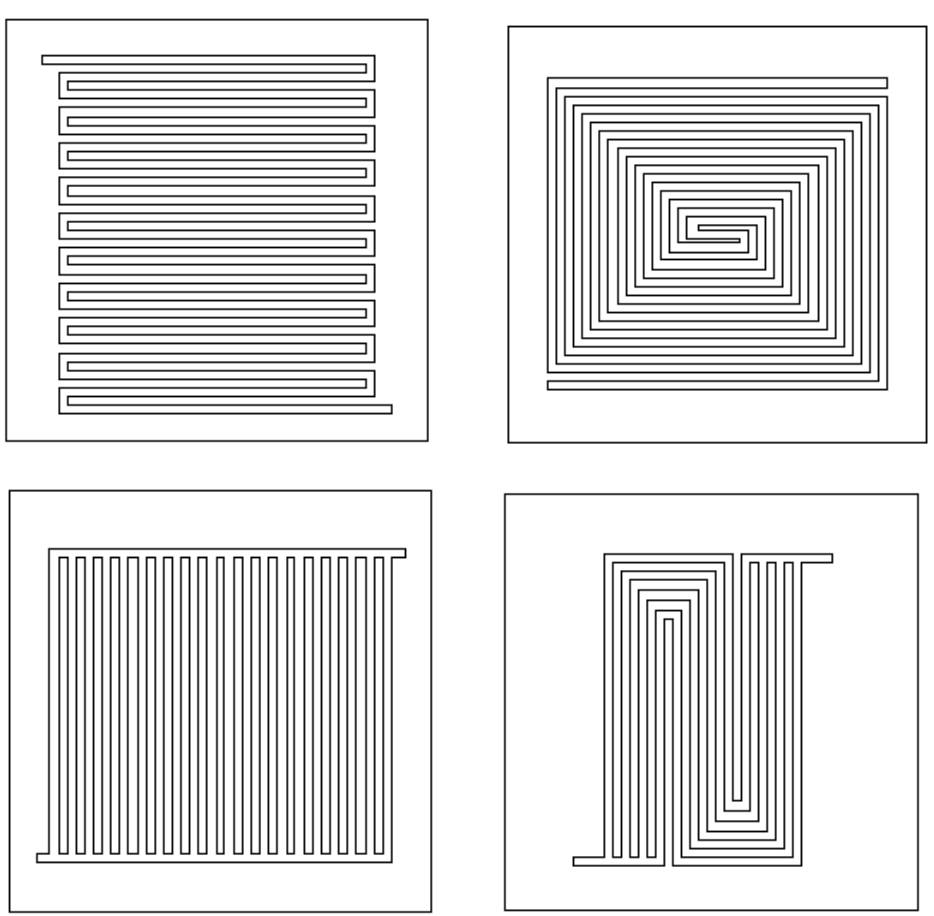
Pojedyncza cela ogniwa paliwowego (fuel cell) wytwarza zbyt mało mocy wyjściowej (do około **1-2W/cm^2**), aby sprostać wymogom zasilania nawet niewielkich urządzeń elektrycznych. Z tego powodu ogniwa paliwowe łączy się w większe moduły nazywane **stosami**, których napięcie i moc wyjściowa są odpowiednio zwielokrotnione. Zazwyczaj w stosie połączone są ze sobą dziesiątki, a nawet setki pojedynczych ogniw. Ogniwa mogą być łączone szeregowo, równolegle lub szeregowo-równolegle. Sposób łączenia jest wynikiem spełnienia wymogów stawianych przez dany odbiornik energii elektrycznej. Najczęściej wykorzystywanym rozwiązaniem przy szeregowym łączeniu ogniw jest stosowanie tzw. **płyt bipolarnych/interkonektora.**

Budowa celek/ stosów

Głównym zadaniem **interkonektorów** w ogniwie paliwowym jest **odprowadzenie/doprowadzenie ładunku oraz równomierne rozprowadzenie paliwa i utleniacza** (powietrza) po całej powierzchni każdej z elektrod. W tym celu na powierzchni okładek wycina się kanaliki o różnych kształtach, by mógł nimi płynąć wodór lub powietrze. W celu wykonania ogniw o większej mocy łączy się kilka ogniw w pakiet. W tym wypadku okładki mają kanały po obu stronach i nazywa się je płytami bądź okładkami zewnętrznymi bipolarnymi. Materiały, z którego są wykonywane interkonektory, przede wszystkim muszą charakteryzować się dobrym przewodnictwem ciepła i prądu.

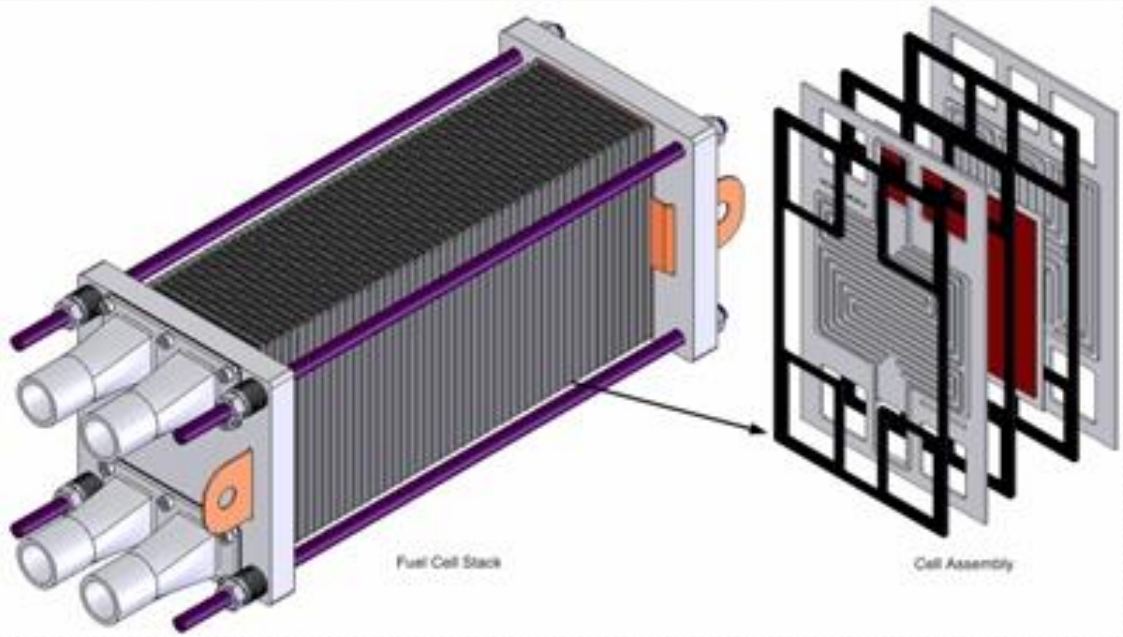
Budowa ogniw paliwowych





Przykładowe kształty kanalików wycinanych w płytkach bipolarnych.

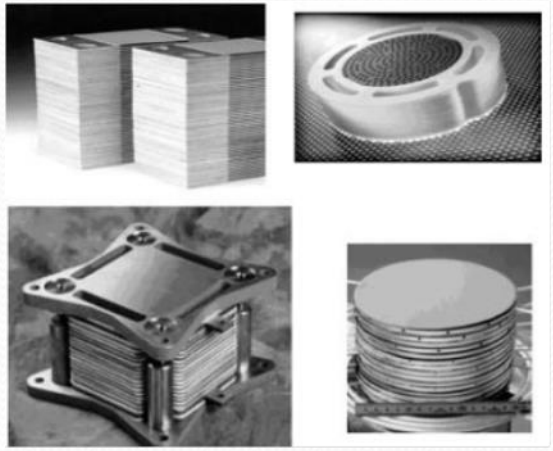
Ogniwa paliwowe- stos



Pojedyńcze cele ogniw polimerowych tworzące stos o większej mocy i generowanym napięciu.

Konstrukcje stosów

Stosy płaskie

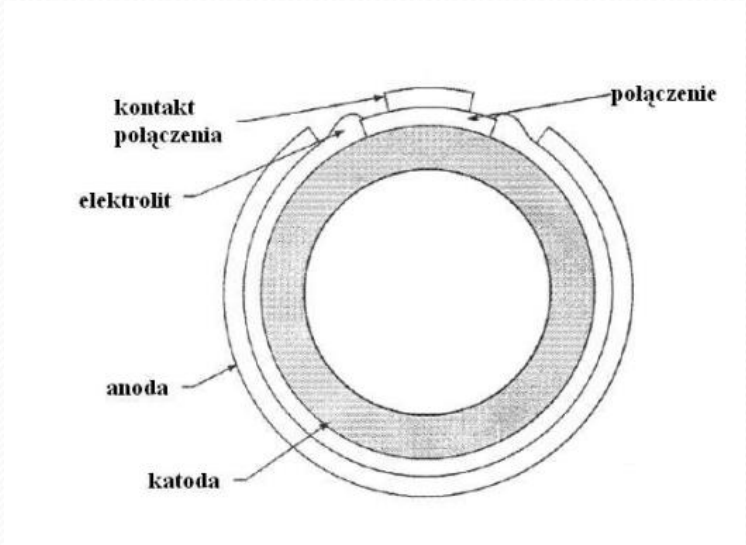


Stosy rurowe

Stosy rurowe

Zalety:
Odizolowane paliwo od utleniacza,
brak konieczności wysokotemp.uszczelek (rury jednostronnie zamknięte)

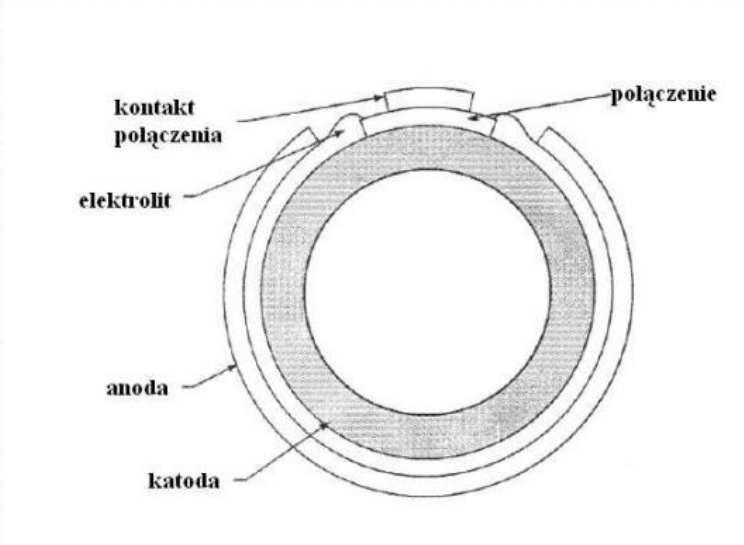
Wady:
gęstość prądu znacznie niższa (około 0,2 W/ cm^2) w porównaniu do płaskiej komórki (do 2 W/cm^2 dla pojedynczych komórek i co najmniej 0,5 W/cm^2 dla stosów), koszty produkcji wyższe,
Trudności z doborem materiałów katodowych wymagających dużo miejsca do ich zastosowania



Schemat przekroju poprzecznego ogniw firmy Siemens Westinhouse

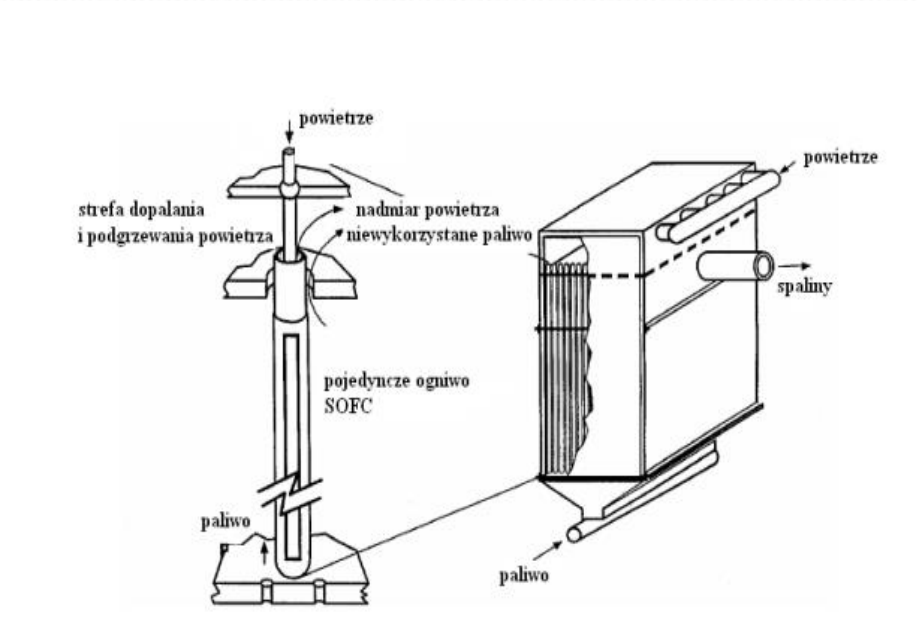
Stosy rurowe

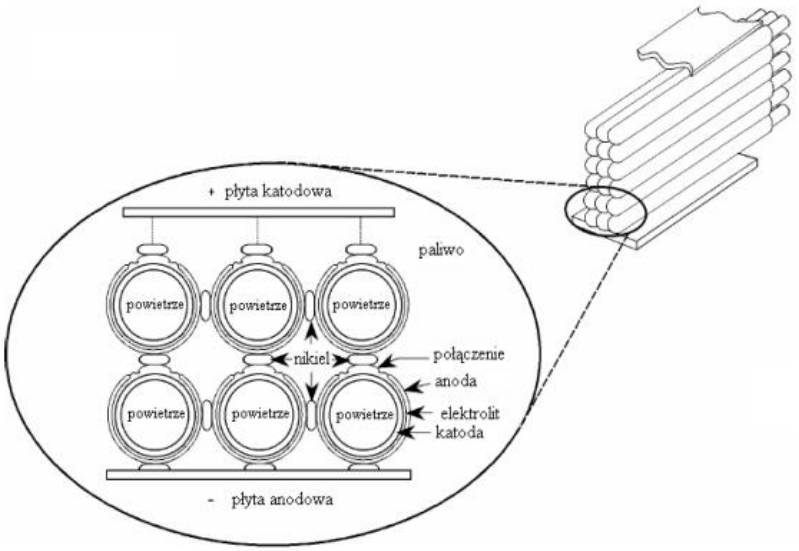
Wytwarzanie:
Katoda wytwarzana jest przez wytłaczanie a następnie spiekanie. Następnie nakładany jest **elektroli**t metodą EVD (Electrochemical Vapor Depositon).
Nastepnie nakładana jest **anoda** z zawiesiny.



Schemat przekroju poprzecznego ogniw firmy Siemens Westinhouse

Stosy rurowe





Stosy płaskie

- Wytwarzane tanimi, znanymi technikami ceramicznymi takimi jak:

odlewanie folii, sitodruk i osadzanie plazmowe.

- Pozwalają osiągać bardzo duże moce z jednostki powierzchni- do 2 W/cm^2
- Cienkie- pozwalają na uzyskiwanie dużych mocy z małych objętości- 1kW/dcm^3

- Łatwość automatyzacji procesu produkcji

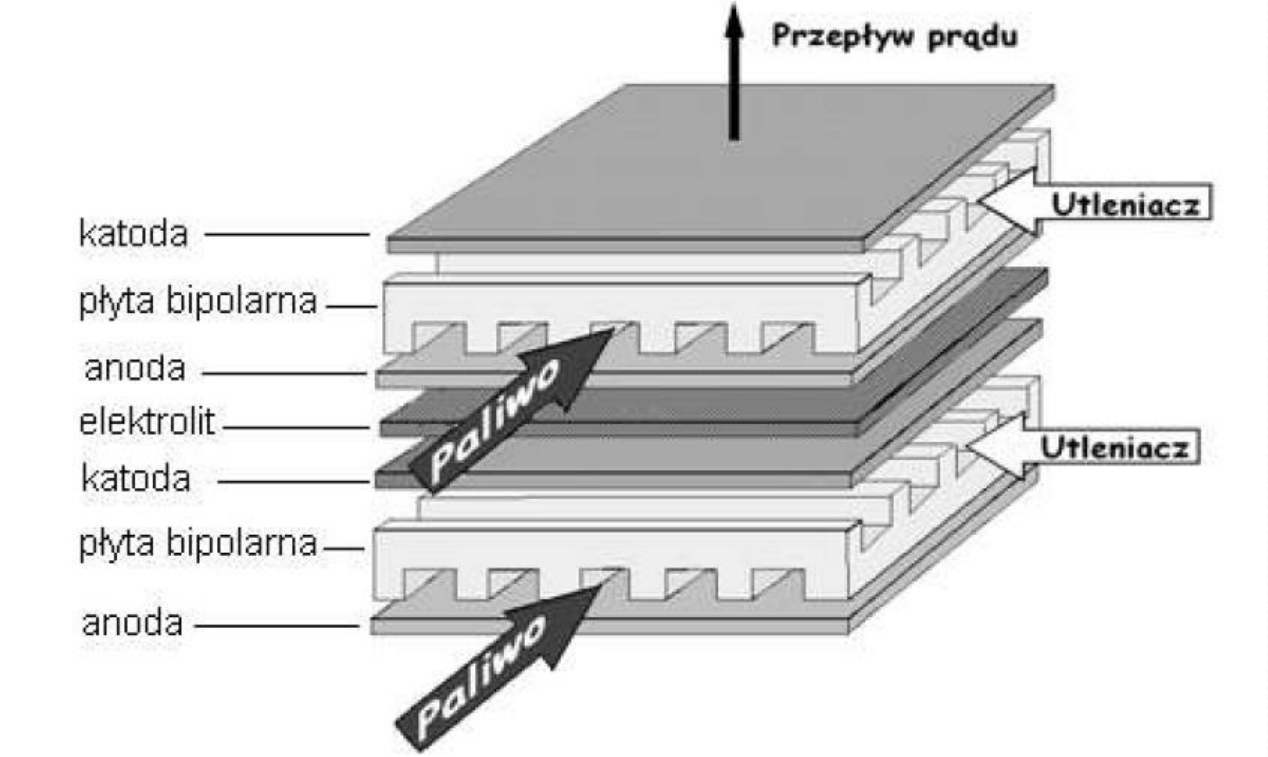
Stosy płaskie

W zależności od tego, która część ogniwa w konfiguracji płaskiej przenosi obciążenia mechaniczne, dzielimy ogniwa na:

- Ogniwa na saporcie **elektrolitowym** (electrolyte supported cell- ESC)
- Ogniwa na saporcie **anodowym** (anode supported cell- ASC)

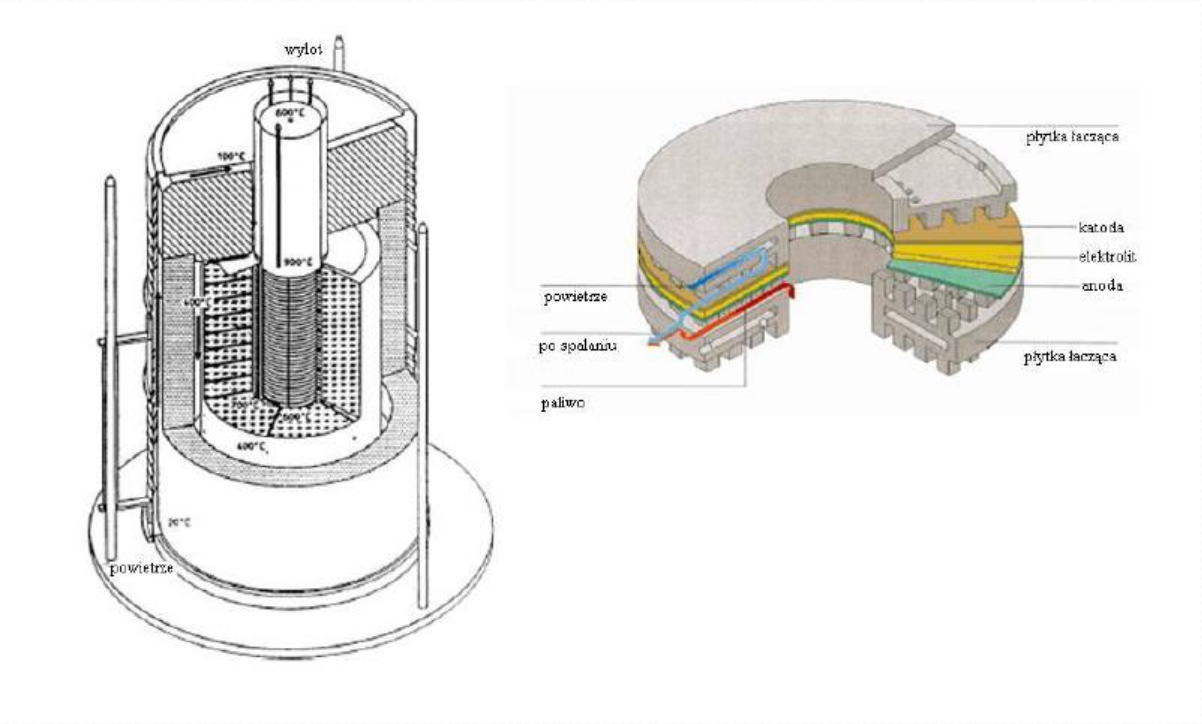
- Ogniwa na saporcie **katodowym** (cathode supported cell- CSC)
- Ogniwa z interkonektorem- metalowym łącznikiem celek (metal supported cell).

Stosy płaskie



Stałotlenkowe ogniwo płaskie,Delphi Corporation

Stosy płaskie



System z zintegrowanym wymiennikiem ciepła firmy Sulzer Hexis

Komponenty SOFC

- Elektrolit
- Katoda
- Anoda
- interkonektory

Elektrolit

Materiał elektrolitowy

-To silnie gazoszczelny, wytrzymały mechanicznie spiek ceramiczny zabezpieczający ogniwo przed bezprodukcyjnym spalaniem paliwa.

Powinien on wykazywać czysto **jonowe przewodnictwo** rzędu 0,1-0,2 [S/cm]. Materiał będący dobrym **izolatorem dla elektronów**, o dużej gęstości (bariera dla gazów), dużej trwałości chemicznej w dużym zakresie ciśnień parcjalnych tlenu i temperatur.

-Typy materiałów elektrolitowych:

1. oparte na ZrO_2 (cyrkon stabilizowany itrem)
2. oparte na CeO_2 (ditlenek ceru – fluoryty)
3. oparte na Bi_2O_3 (brak zastosowania w dużych T)
4. oparte na $LaGaO_3$ (galan lantanu –perowskit)

Nie znaleziono do tej pory materiału elektrolitowego, który by spełniał wszystkie warunki pracy w temperaturach 600-800 °

Elektrody

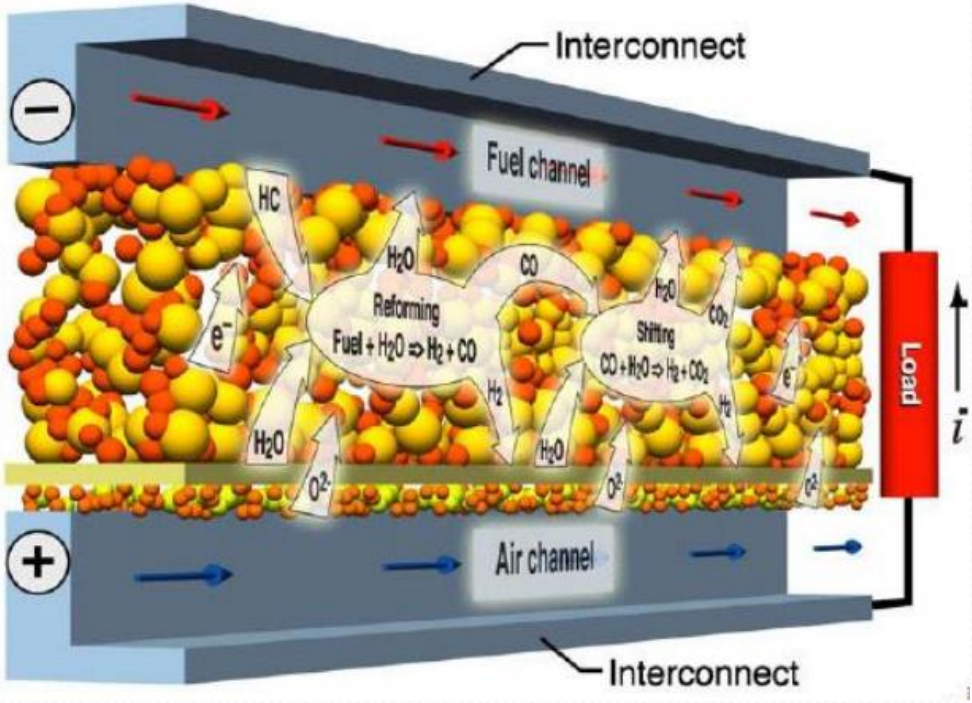
Elektrody zbudowane są z materiałów charakteryzujących się właściwościami elektrolitycznymi względem odpowiednich reakcji połówkowych oraz takimi parametrami jak: **odpowiednie rozwinięcie powierzchni, właściwości absorpcyjne, trwałość chemiczna w warunkach pracy, stosunkowo niska cena**. Ogniwa paliowe dzięki pominięciu cyklu Carnota charakteryzują się wysoką sprawnością 70-90%.

Anoda

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$$

Wymagania:

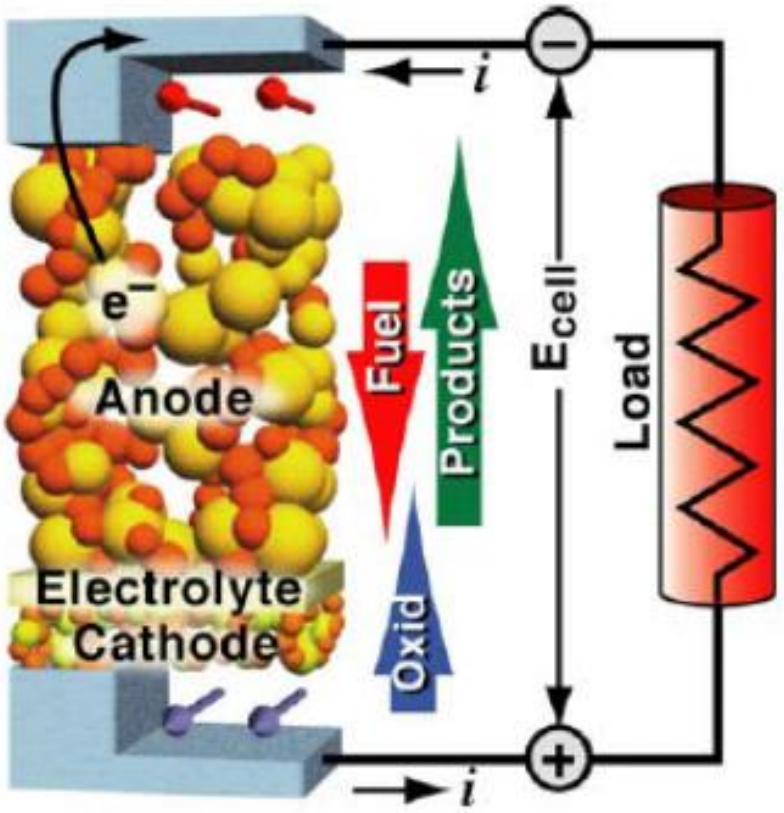
- Stabilność chemiczna w atmosferze redukcyjnej,
- Aktywność katalityczna względem reakcji utleniania wodoru,
- Wysokie przewodnictwo elektronowe i jonowe,
- Chemiczna i fizyczna kompatybilność z materiałem elektrolitowym



Elektrochemiczne utlenianie wodoru zawartego w paliwie. Powstałe protony reagują z jonami tlenu przechodzącymi przez elektrolit.

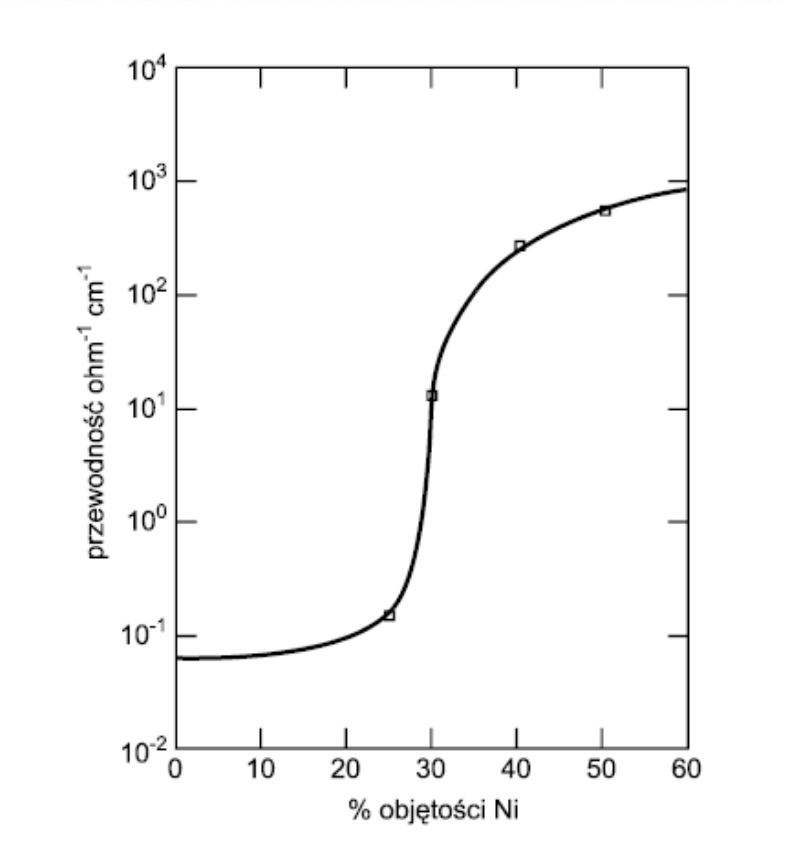
Anoda

Anoda, zazwyczaj oparta jest na ceramice niklowej lub kobaltowej (Co-ZrO2, Ni/YSZ, Ni/CeO2), jest przewodnikiem jonowo-elektronowym. Przewodnictwo jonowe związane jest z wakancjami tlenowymi YSZ lub w CeO2, a przewodnictwo elektronowe wynika z przewodzącej ścieżki perkolacyjnej.



Anoda cermetowa

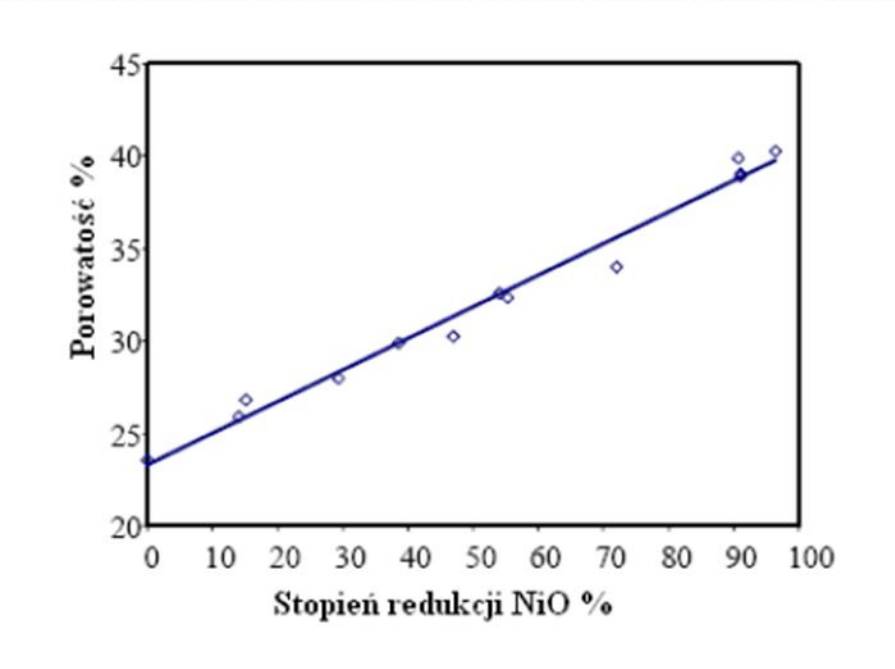
Odpowiednia zawartość materiału elektrolitowego i niklu.



Zależność przewodności od zawartości składników cementu

Anoda cermetowa

Odpowiednia porowatość



Stopień wzrostu porowatości w zależności od stopnia redukcji tlenku niklu (NiO) do niklu (Ni).

Katoda

$$O_{2+}\ 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

Rolę katody mogą pełnić tlenki La1-xSrxMO3-d, M=Mn, Fe, Co, Ni, o strukturze perowskitu. Są to **przewodniki jonowo-elektronowe**, których przewodnictwo jonowe wynika z niestechiometrii w podsieci tlenu (wakancje tlenowe) a przewodnictwo elektronowe związane jest z mieszaną walencyjnością jonów M3+/M4+ i zależy od poziomu niestechiometrii tlenowej oraz ilości i rodzaju domieszek.

Materiały na katodę muszą być aktywne katalitycznie w reakcji redukcji tlenu,

Chemicznie i fizycznie stabilne,posiadać przewodnictwo jonowe i elektronowe,kompatybilne z materiałami na elektrolit i interkonektory.

Właściwości i funkcje elementów składowych ogniwa

	właściwości elektryczne	**właściwości termomechaniczne**
katoda np. $LaMO_{3-y}$	• przewodnictwo jonowo-elektronowe • aktywność katalityczna na granicy faz	• porowatość • dopasowanie współczynników rozszerzalności termicznej • adhezja
elektrolit np. YSZ, GDC	• przewodnictwo jonowe	• gazoszczelność • stabilność mechaniczna
anoda np. Ni-YSZ, Ni-GDC	• aktywność katalityczna na granicy faz • przewodnictwo jonowo-elektronowe	• adhezja • porowatość • dopasowanie współczynników rozszerzalności termicznej

Emisja zanieczyszczeń

Emisja do atmosfery w kg/1650 MWh,						
ŹR ÓDŁO ENERGII ELEKTR.	SO_x	NO_x	CO	Cząstki stałe	Związki org.	CO_2
Elektrownia	12,74	18,85	12,80	228	213	1 840
SOFC	0	0	32	0	0	846

Siła elektromotoryczna lub napięcie odwracalne ogniwa paliwowego dana jest przez równanie Nernsta:

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{2F} ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} + \frac{RT}{4F} lnp_{O_2}$$

R – stała gazowa,

T – temperatura,

F – stała Faraday'a,

E^0 – napięcie odwracalne w warunkach standardowych,

$p_{H_2}, p_{H_2O}, p_{O_2}$ – ciśnienia parcjalne wodoru, pary wodnej i tlenu.