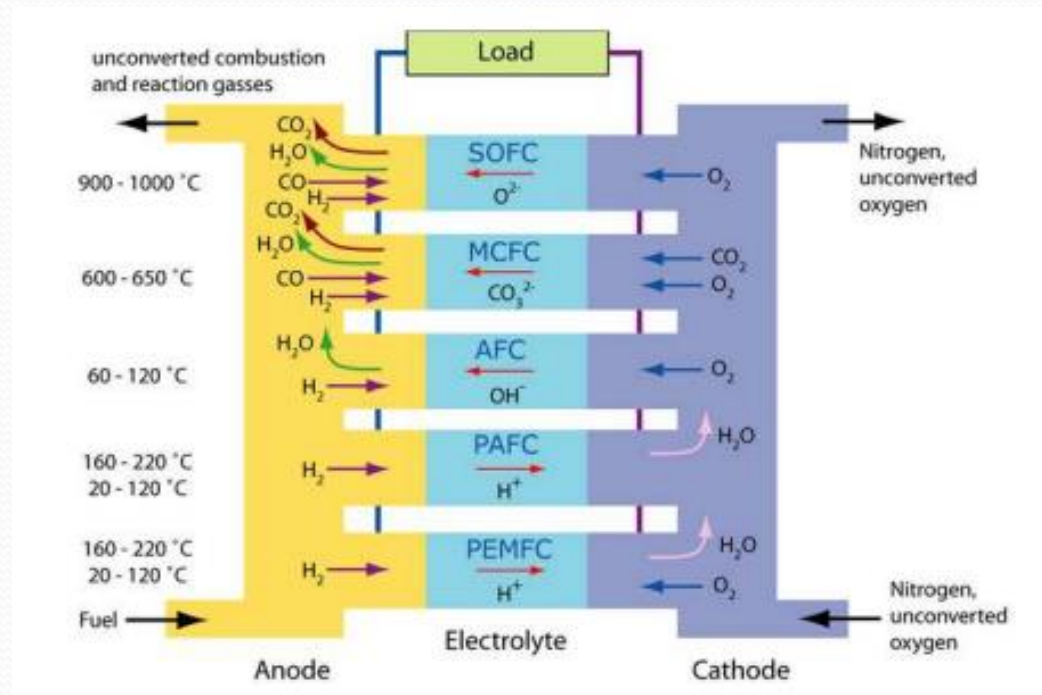


Ogniwa średniotemperaturowe

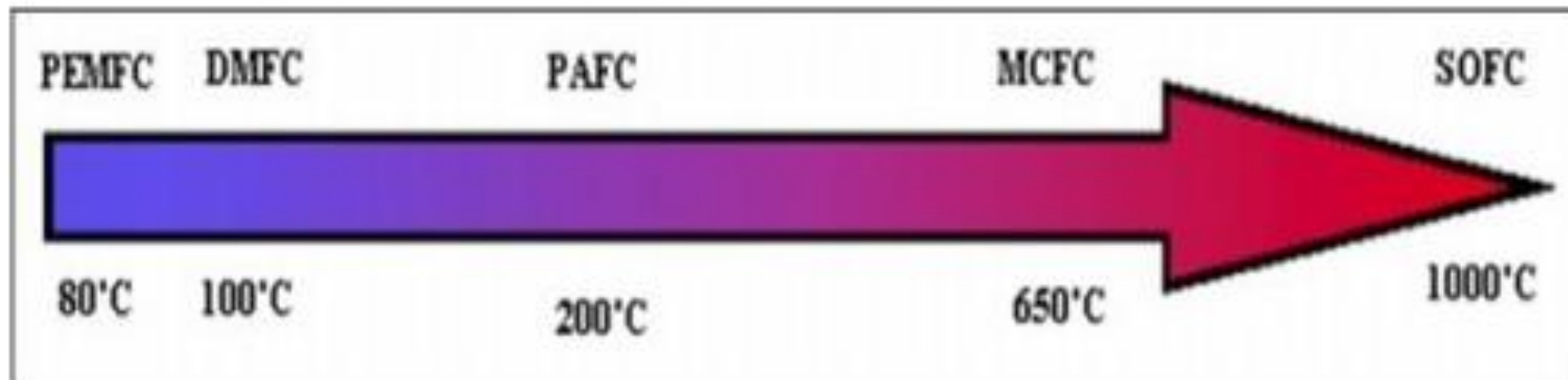
Mechanizm działania ogniw różnego typu



Klasyfikacja ogniw paliwowych

Ważnym kryterium podziału jest również temperatura pracy ogniwa. Podział ogniw paliwowych ze względu na temperaturę:

- Niskotemperaturowe (25-100 °C),
- Średniotemperaturowe (100-500 °C),
- Wysokotemperaturowe (500-1000 °C).



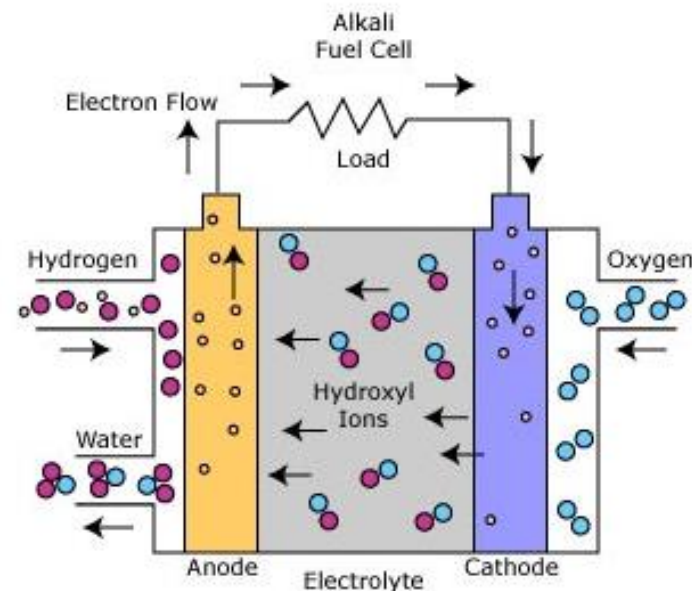
Klasyfikacja ogniw paliwowych

Podział ogniw paliwowych wg różnych kryteriów

Podział ogniw według:		AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
elektrolit		alkaliczny	membrana polimerowa		kwas fosforowy	stopione węglany	stałe tlenki metali
temperatura pracy	niskotemperaturowe	100°C	80°C	100°C			
	średniotemperaturowe				200°C		
	wysokotemperaturowe					650°C	1000°C
ciśnienie	atmosferyczne	X	X	X	X	X	X
	ciśnieniowe					X	X
paliwo	gazowe	X	X		X	X	X
	ciekłe			X			
	stałe					X	
utleniacz	tlen	X	X	X	X		X
	powietrze		X	X	X		X
	powietrze + CO ₂					X	
zastosowanie	motoryzacja		X				
	urządzenia przenośne		X	X			
	specjalne	X	X	X			
	energetyka				X	X	X

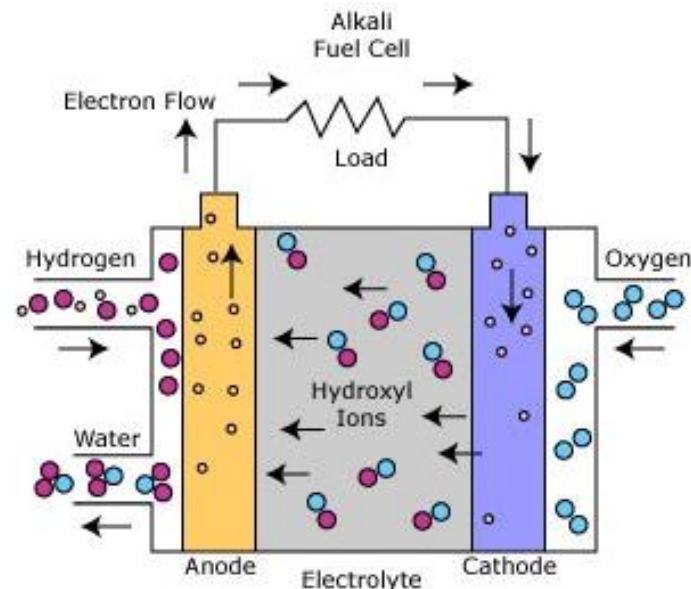
Ogniwo z elektrolitem zasadowym (Alkaline Fuel Cell - AFC)

W ogniwie alkalicznym (AFC), elektrolitem jest wodny roztwór zasady, najczęściej wodorotlenek potasu (KOH). Stosowane są dwa rozwiązania konstrukcyjne ogniw AFC: (A) przestrzeń pomiędzy elektrodami wypełnia membrana azbestowa nasiąknięta roztworem zasady (elektrolit statyczny), (B) elektrolit cyrkuluje w instalacji. Ogniwo, w którym zastosowano 85 % roztwór KOH pracuje w temperaturze 250°C, jeżeli natomiast stężenie roztworu KOH wynosi 35-50 % to temperatura pracy ogniwa jest niższa i wynosi 120°C. Katalizatorem reakcji może być nikiel (Ni), srebro (Ag), związki wolframu, tlenki metali lub metale szlachetne (np. platyna). Anodę stanowi siatka lub porowaty nikiel z maksymalną średnicą porów 16 μm po stronie elektrolitu i 30 μm po stronie gazu, natomiast katodą jest porowaty litowany tlenek niklu NiO z Ag. Paliwem jest wodór (H_2), zaś utleniaczem tlen (O_2). Sprawność wynosi 50 % przy temperaturze otoczenia 20°C.



Ogniwo z elektrolitem zasadowym (Alkaline Fuel Cell - AFC)

W ogniwie alkalicznym (AFC), elektrolitem jest wodny roztwór zasady, najczęściej wodorotlenek potasu (KOH). Stosowane są dwa rozwiązania konstrukcyjne ogniw AFC: (A) przestrzeń pomiędzy elektrodami wypełnia membrana azbestowa nasiąknięta roztworem zasady (elektrolit statyczny), (B) elektrolit cyrkuluje w instalacji. Ogniwo, w którym zastosowano 85 % roztwór KOH pracuje w temperaturze 250°C, jeżeli natomiast stężenie roztworu KOH wynosi 35-50 % to temperatura pracy ogniwa jest niższa i wynosi 120°C. Katalizatorem reakcji może być nikiel (Ni), srebro (Ag), związki wolframu, tlenki metali lub metale szlachetne (np. platyna). Anodę stanowi siatka lub porowaty nikiel z maksymalną średnicą porów 16 μm po stronie elektrolitu i 30 μm po stronie gazu, natomiast katodą jest porowaty litowany tlenek niklu NiO z Ag. Paliwem jest wodór (H_2), zaś utleniaczem tlen (O_2). Sprawność wynosi 50 % przy temperaturze otoczenia 20°C.



AFC- zalety

Zalety ogniw AFC to:

Wysoka sprawność,

Zastosowanie niedrogich materiałów konstrukcyjnych
(węgiel, tworzywa sztuczne),

Względnie niedrogie katalizatory reakcji elektrodowych.

AFC- zalety

Wadami tych ogniw są:

Wrażliwość na dwutlenek węgla (CO_2), w dostarczanych gazach, który powoduje przekształcanie KOH do nierozpuszczalnego węglanu (K_2CO_3), który niszczy porowatą strukturę elektrod i zakłóca podstawową reakcję ogniwa.

Z powyższego wynika konieczność stosowania H_2 i O_2 o najwyższej czystości, co eliminuje np. możliwość użycia powietrza atmosferycznego jako źródła tlenu.

Pierwsza instalacja systemu ogniw alkalicznych o większej mocy (5 kW) została zbudowana w połowie lat pięćdziesiątych. Była to instalacja z cyrkulującym elektrolitem - 30 % KOH . System pracował w temperaturze 200°C przy ciśnieniu 5 Mpa. Instalacja ta była modyfikowana i wykorzystywana w m.in. w misji Apollo.

Ogniwa AFC

Reakcje na ANODZIE



Reakcja na KATODZIE



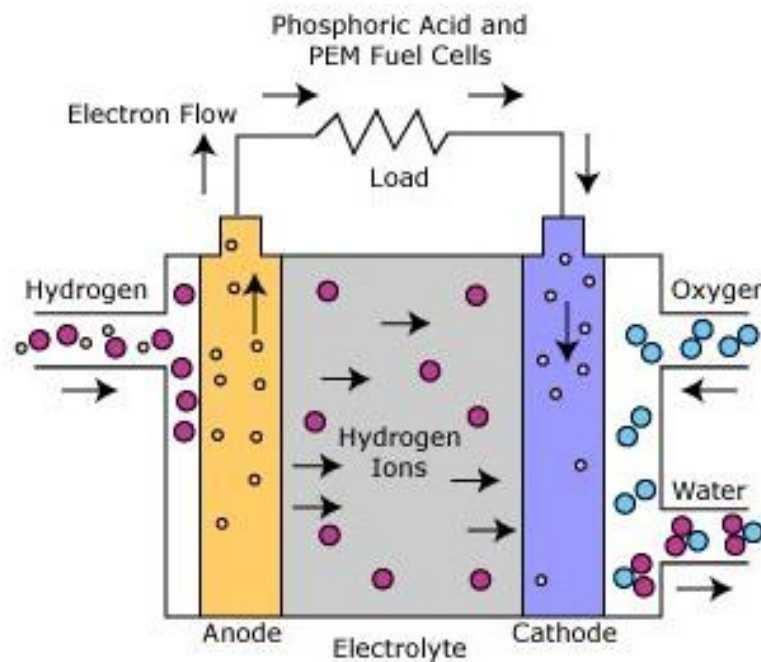
źródło: www.fctec.com



Kwasu Fosforowego (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)

- Jest to pierwszy typ ogniwa produkowany w ilościach komercyjnych, obecnie szeroko stosowany w Stanach Zjednoczonych, Europie i Japonii. Elektrolitem w tego typu ogniwach jest 100% kwas ortofosforowy (H_3PO_4) w postaci żelu, umieszczony w porowatym teflonowanym węglu krzemu (SiC). Elektrody wykonane są z porowatego grafitu z domieszką Pt (Anoda - $0,1 \text{ mg/cm}^2$, katoda - $0,5 \text{ mg/cm}^2$). Para wodna powstająca na katodzie jest odprowadzana z nadmiarem utleniacza (O_2 lub powietrza) i nie rozcieńcza elektrolitu. Ogniwa fosforowe pracują w temperaturach zbliżonych do 200°C osiągając gęstości prądu w zakresie $100\text{-}400 \text{ mA/cm}^2$ przy napięciu $0,6\text{-}0,8 \text{ V}$.

Kwasu Fosforowego (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)



Kwasu Fosforowego (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)

- Reakcja na ANODZIE



- Reakcja na KATODZIE



Zalety ogniw PAFC

- Wyższa tolerancja na zawarte w gazach CO w porównaniu do ogniw AFC i PEMFC,
- Względnie prosta konstrukcja, nie wymagająca wyrafinowanych materiałów (węgiel, tworzywa sztuczne),
- Wysoka stabilność termiczna i elektrochemiczna,
- Ogniwu długowieczne (do 40000 godzin pracy),
- Nie wymaga podczas pracy szczególnego nadzoru i obsługi
- Ogniwia te mogą pracować w skojarzeniu.

Wady ogniw PAFC

- Duża agresywność i korozyjność elektrolitu powoduje niszczenie materiału,
- Konieczność wykonania elementów konstrukcji ogniwa z materiałów kwasoodpornych, co podwyższa koszty,
- Stosunkowo wolna redukcja tlenu na katodzie powodująca straty w ogniwie.
- Zastosowanie: kombinowane systemy dostarczające energii elektrycznej i ciepła (np. dla gospodarstw domowych) o mocy rzędu 50 - 1000 kW, systemy energetyczne o mocy rzędu 5 - 20 MW.

PAFC- przykłady (1)

- Wśród wytwórców ogniw paliwowych PAFC (z kwasem fosforowym jako elektrolitem) wiodącą pozycję zajmuje amerykańska firma ONSI, produkująca seryjnie ogniwa pod nazwą PC-25 o mocy 200 kW. Jej kooperatorem jest japońska firma Toshiba, a wspólnie wytwarzane stosy (baterie) ogniw paliwowych sprzedawane są pod znakiem IFC (International Fuel Cells). Drugim znaczącym wytwórcą ogniw paliwowych jest japońska firma Fuji Electric, której wyroby są oznakowane symbolem FP50.

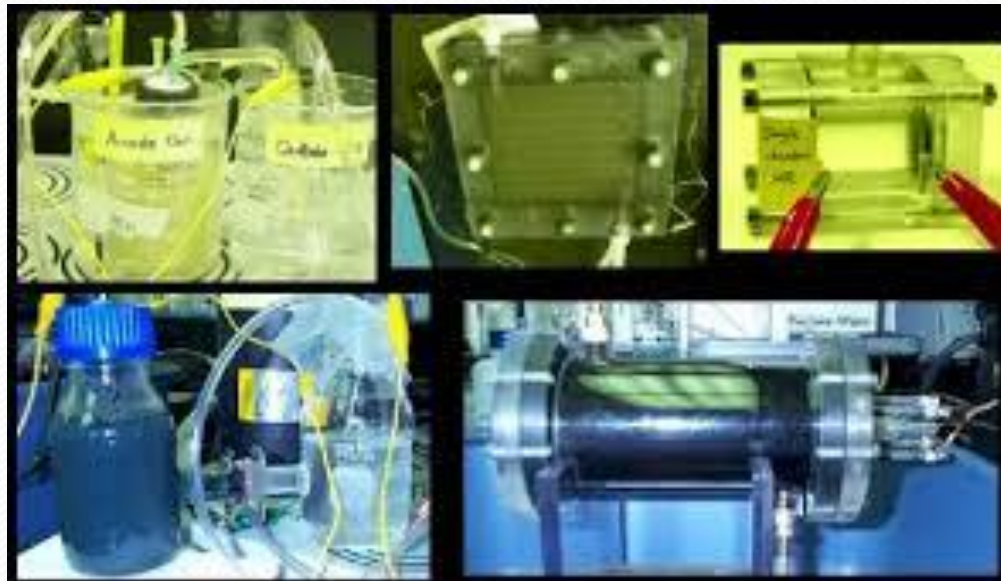
PAFC- przykłady (2)

- Pierwszą elektrownię z ogniwami paliwowymi typu PAFC o mocy 1 MW oddano do eksploatacji w 1977 roku w USA (South Windsor, Connecticut). W latach 80. zbudowano drugą elektrownię o mocy 4,5 MW w Japonii (w Goi nad Zatoką Tokijską). Największą siłownię z ogniwami paliwowymi PAFC o mocy 11 MW, wybudowaną przez IFC, eksploatuje się w Japonii. Mniejsze elektrociepłownie – głównie w sektorze ogrzewniczym – buduje się coraz częściej w krajach wysokorozwiniętych. W Europie największą elektrownię tego typu uruchomiono w 1994 roku w Mediolanie - o mocy 1300 kW.



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 CO₂ oraz protony i elektrony. Dla glukozy jako substratu reakcje prezentują się następująco:

Reakcja na ANODZIE



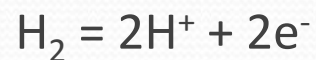
Reakcja na KATODZIE



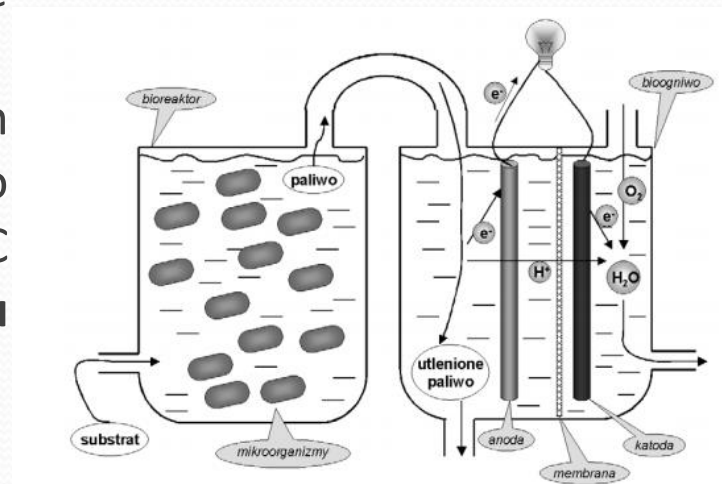
Typy MFC

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:



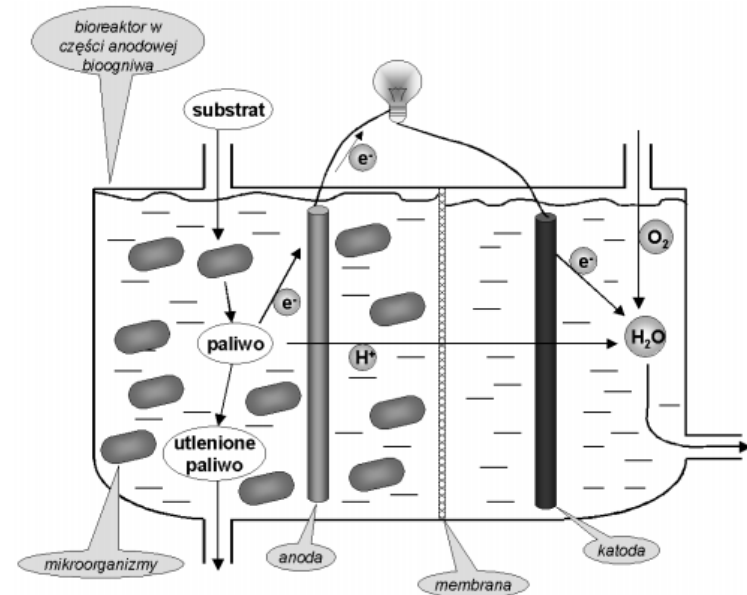
Wykorzystywane są tu fakultatywne beztlenowce z rodziny *Enterobacteriaceae* prowadzące fermentację kwasów mieszanych (*Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*). Największą wydajność produkcji wodoru uzyskuje się w wyniku fermentacji (zwłaszcza masłowej) przeprowadzanej przez beztlenowe laseczki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

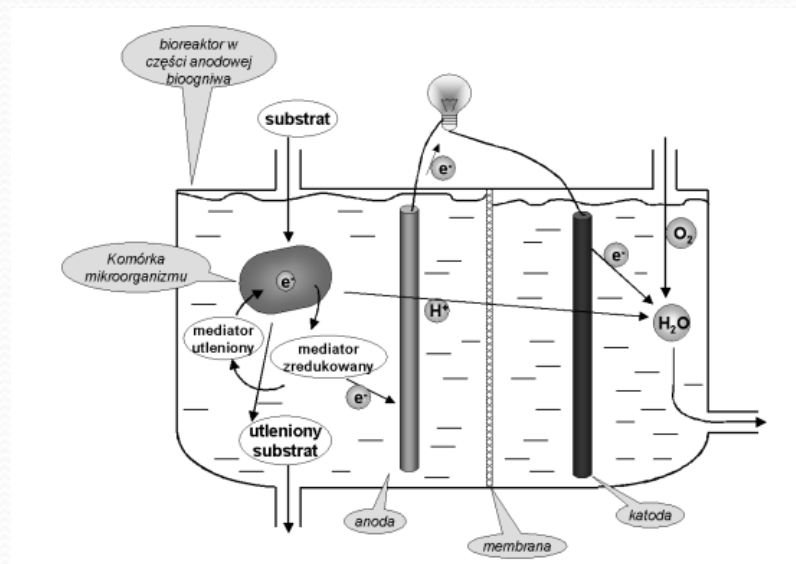
mrówkowy produkowane w wyniku fermentacji *E. aerogenes*, *C. butyricum* oraz **siarkowodór** produkowany przez bakterie *Desulfovibrio desulfuricans* redukujące siarczany (jako ostateczny akceptor elektronów) w oddychaniu beztlenowym.



Typy MFC

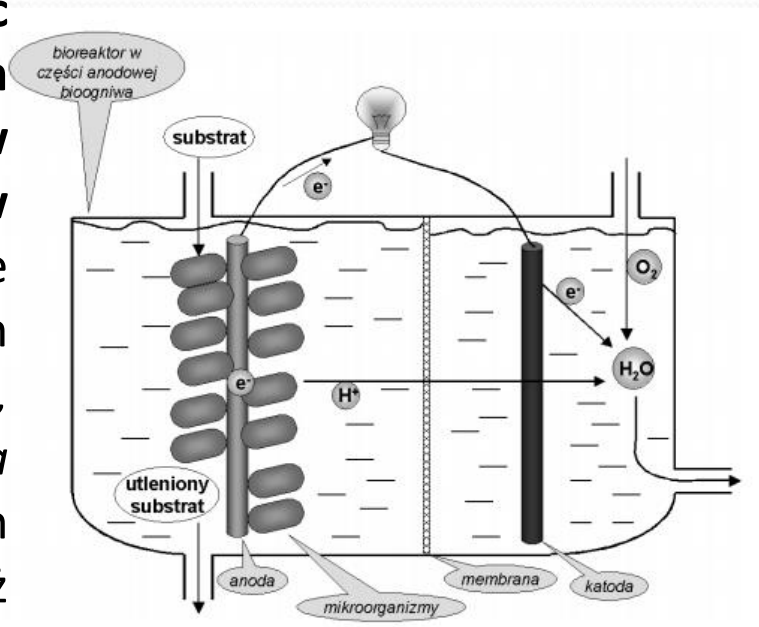
stosuje się związki, które wychwytyują elektrony z wnętrza komórek mikroorganizmów i przekazują je anodzie. Cechą odróżniającą ten typ bioogniwa od poprzednich jest **wykorzystanie jako przenośników elektronów specjalnych niskocząsteczkowych związków łatwo ulegających reakcjom zarówno utleniania jak 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 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) i mangan ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$): z rodzaju *Geobacter*, *Rhodoferrax 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 *Rhodoferrax 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/cm²**, podczas gdy w klasycznych chemicznych ogniwach paliwowych może to być nawet **ponad tysiąc mA/cm²**.

Zasilanie świecących małych urządzeń morskich było w latach sześćdziesiątych 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 *slugbot*, 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.

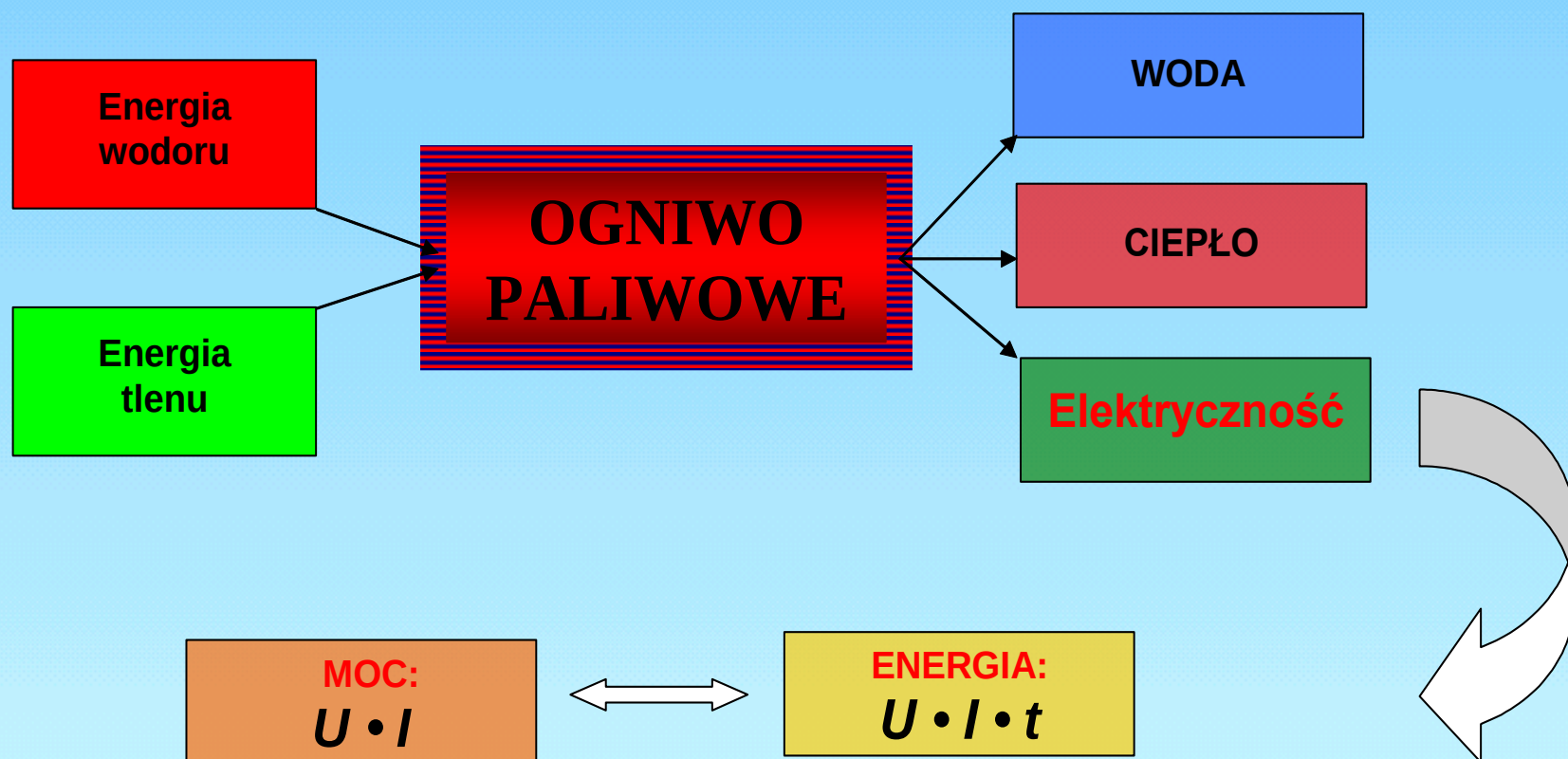
- biosensory **do wykrywania glukozy** (z udziałem *Gluconobacter suboxidans* i *G. industrius*), glicerolu (z udziałem *G. industrius*), etanolu (z udziałem *G. suboxidans* i *Acetobacter aceti*), mleczanów (z udziałem *S. putrefaciens*)
- biosensory **do badania zanieczyszczeń środowiska**, np. określenia 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.

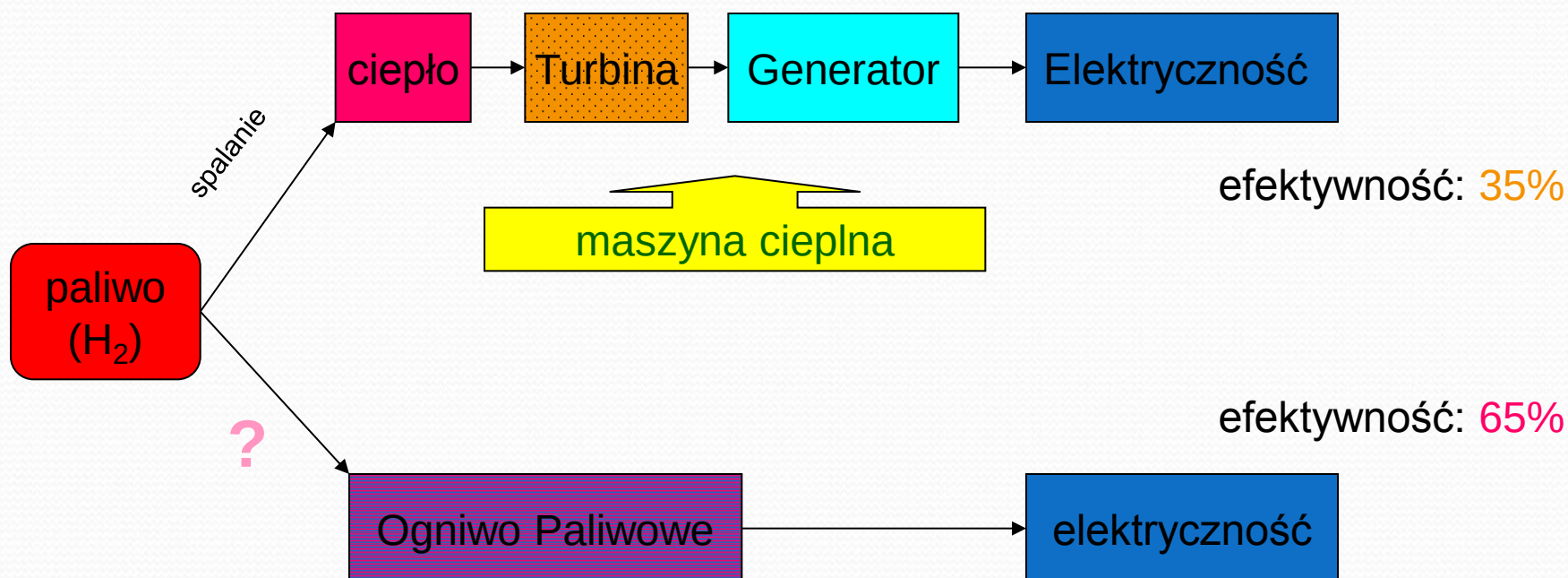


Zamiana energii **chemicznej** w **elektryczną** w ogniwach paliwowych

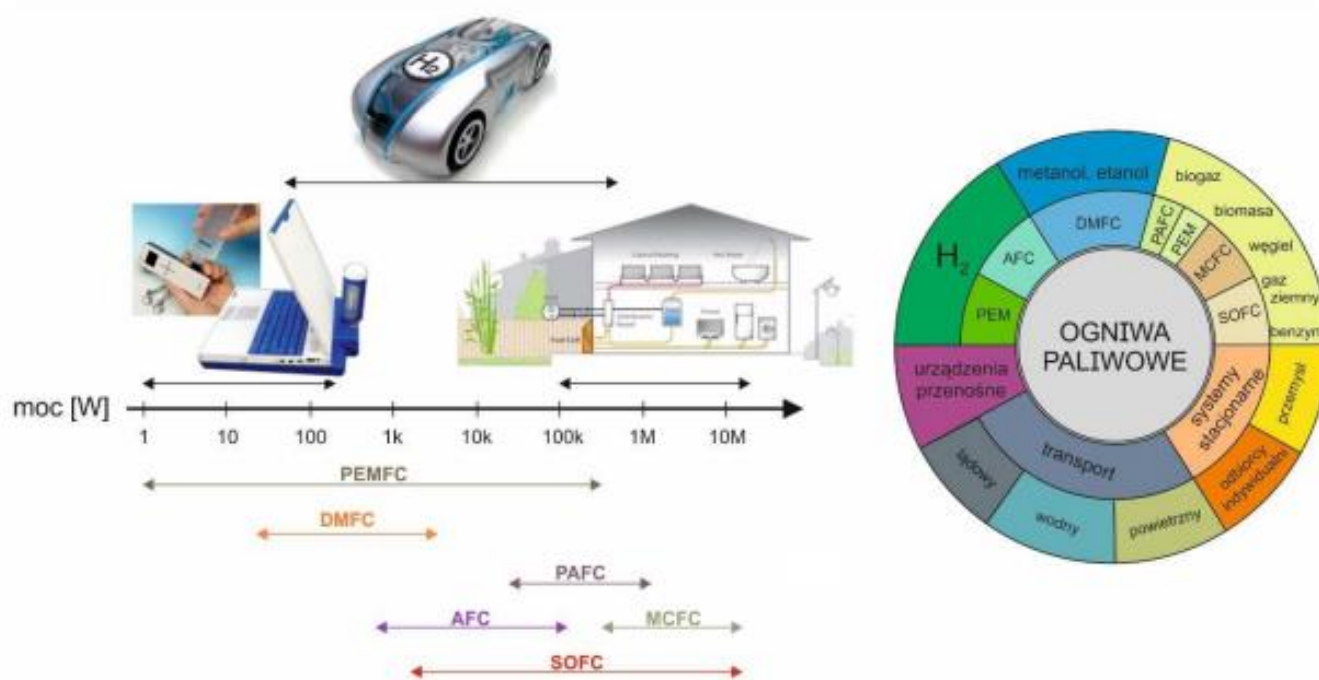


OGNIWA PALIWOWE a KLASYCZNE MASZYNY CIEPLNE

zamiana energii reakcji chemicznej w energię elektryczną:



Zastosowania różnego rodzaju ogniw paliwowych



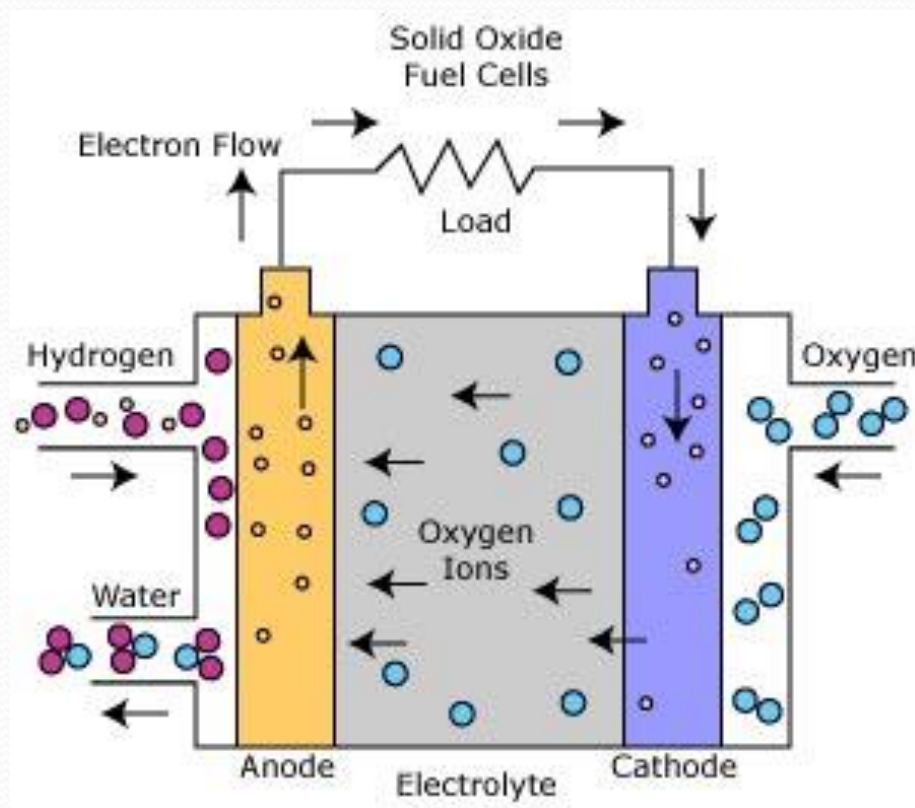
Aktualnie rozwijanych jest wiele ogniw paliwowych:
Ze względu na brak konieczności zastosowania wodoru jako paliwa (ogniwa niskotemperaturowe- poniżej 600°C) największe szanse wdrożenia przemysłowego mają ogniwa wysokotemperaturowe **SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)**.

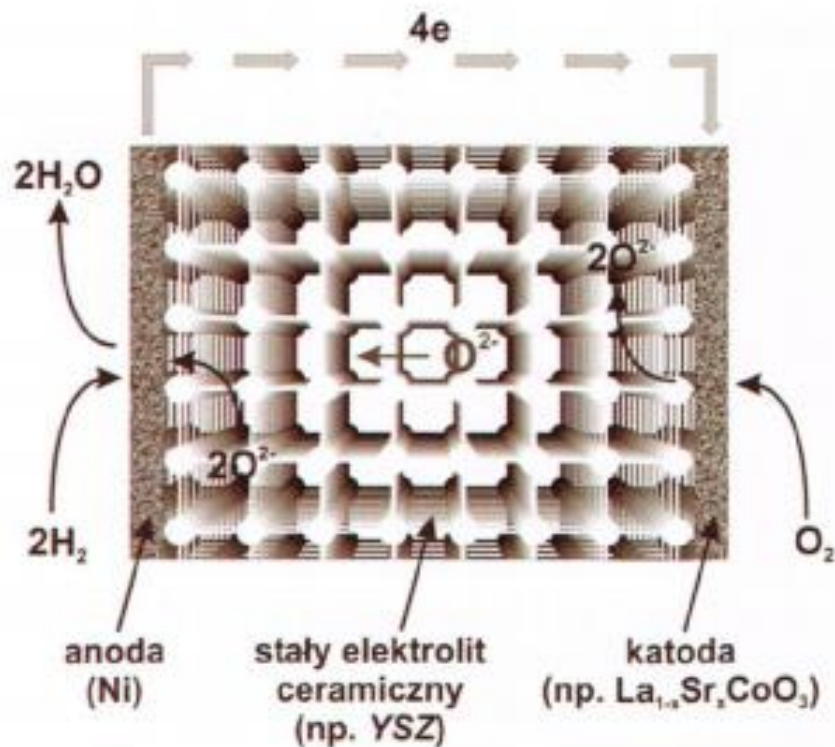
Zastosowania stacjonarne w układach sprzężonych (wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła)- 1-250 KW

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.

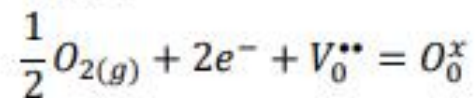
Ogniwo Paliwowe z Elektrolitem Stałym Tlenkowym (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)



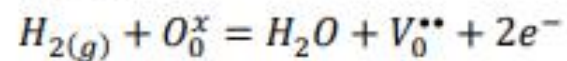


reakcje na elektrodach:

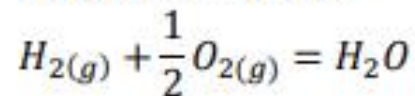
katoda



anoda



reakcja sumaryczna:



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:

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

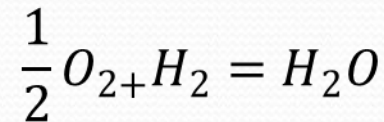
n- liczba moli elektronów

F- stała Faradaya

E_r - napięcie równowagowe (odwracalne) ogniwa

Podstawy termodynamiczne

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



W warunkach standardowych ($p=1$ atm i $T=25^\circ\text{C}$) 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 E_r wodorowo-tlenowego określone jest równaniem Nernsta:

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

p_{H_2} , p_{O_2} , p_{H_2O} – ciśnienia cząstkowe (parcjalne) wodoru, tlenu i pary wodnej, R – stała gazowa, E^0 – 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 E_r** (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 i_0 , 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 ogniwa

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

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

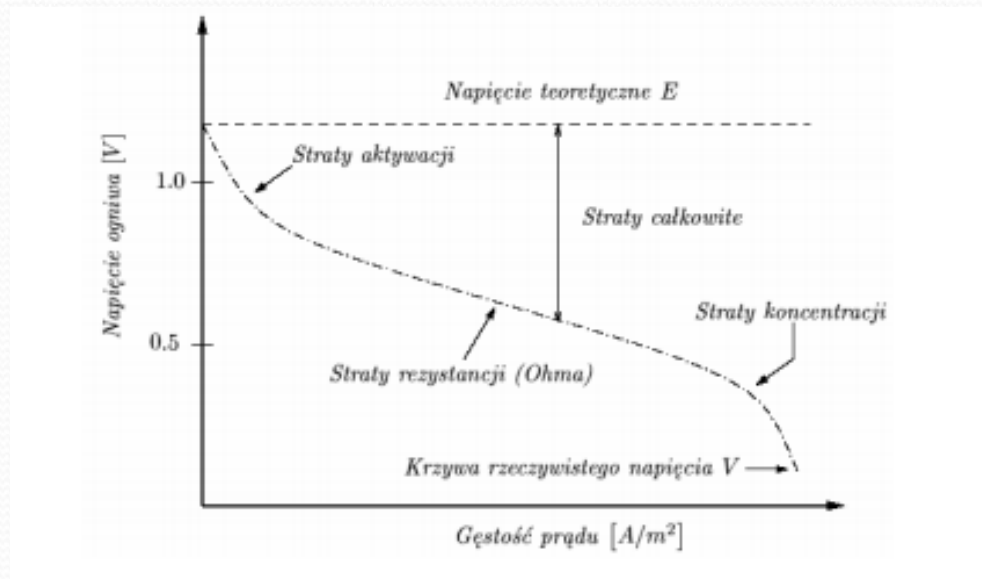
$\eta_{st,a}$, $\eta_{st,k}$ - polaryzacja stężeniowa katody i anody

Co w efekcie daje:

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

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, że 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 ξ_{te}

- 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).

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

ΔH - entalpia

Sprawność napięciowa ξ_E

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

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

Sprawność faradajowska ϵ_F

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

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

i – rzeczywisty prąd czerpany z ogniwa, i_F – 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 $(H_2)_d - (H_2)_w$ do całkowitej ilości paliwa $(H_2)_d$ 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	spolimerizowany 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	spolimerizowany 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 ciepłej
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 energetyczne - ciepłe, lotnictwo, kosmonautyka
AS-SOFC			600 - 800°C	
MS-SOFC			700 - 900°C	

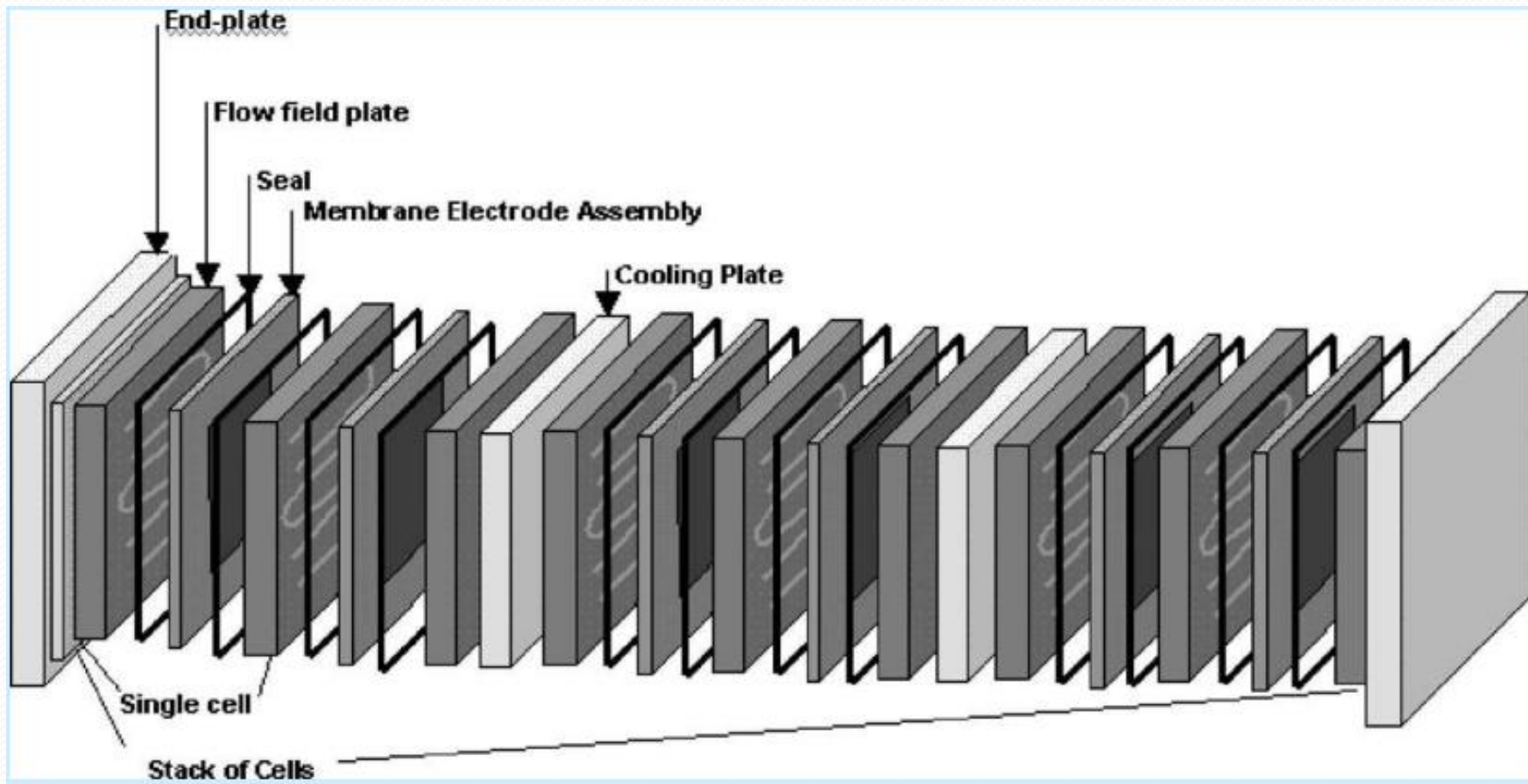
Budowa ogniw paliwowych

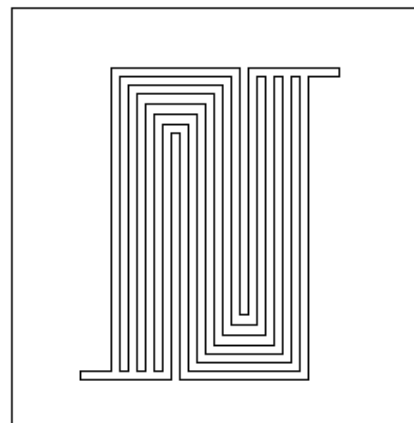
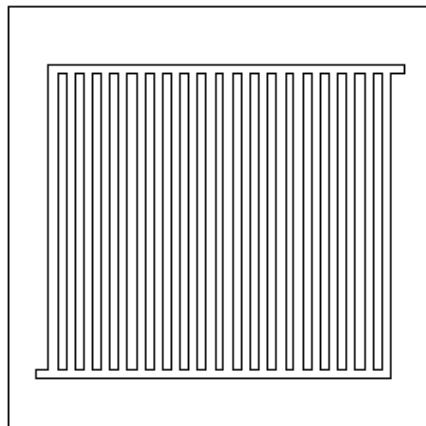
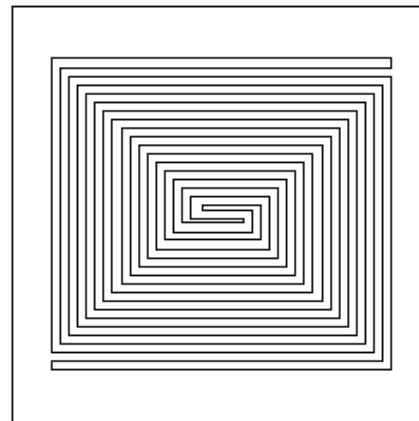
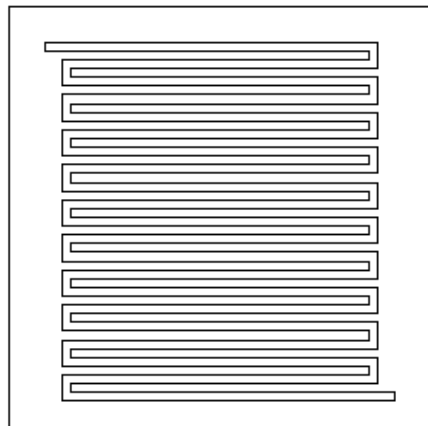
Pojedyncza cela ogniwa paliwowego (fuel cell) wytwarza zbyt mało mocy wyjściowej (do około **1-2W/cm²**), aby sprostać wymogom zasilania nawet niewielkich urządzeń elektrycznych. Z tego powodu ogniwa paliwowe łączy się w większe moduły nazywane **stosami**, których napięcie i moc wyjściowa są odpowiednio 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 okładki 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.

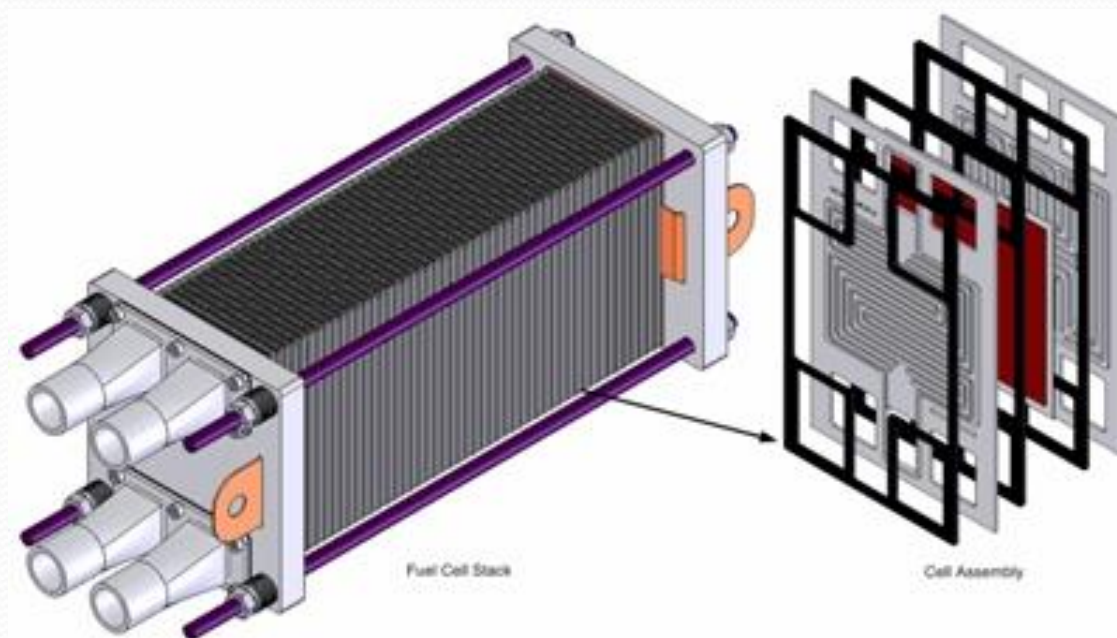
Budowa ogniw paliwowych





Przykładowe kształty kanalików wycinanych w płytkach bipolarnych.

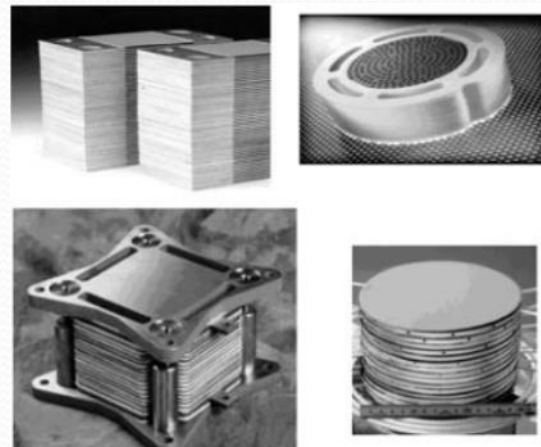
Ogniwa paliwowe- stos



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

Konstrukcje stosów

Stosy płaskie



Stosy rurowe



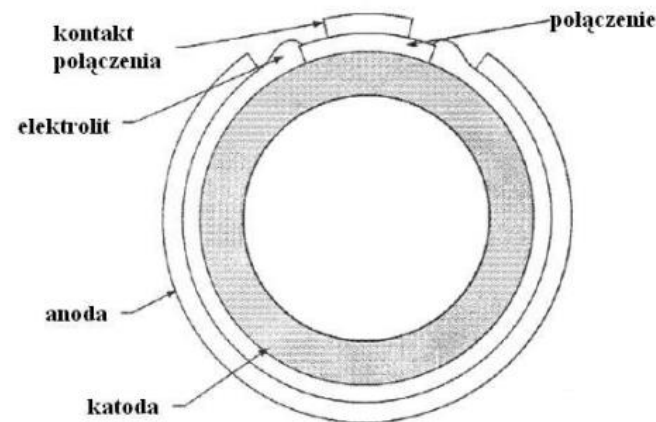
Stosy rurowe

Zalety:

Odizolowane paliwo od utleniacza,
brak konieczności wysokotemp.uszczeltek (rury
jednostronnie zamknięte)

Wady:

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



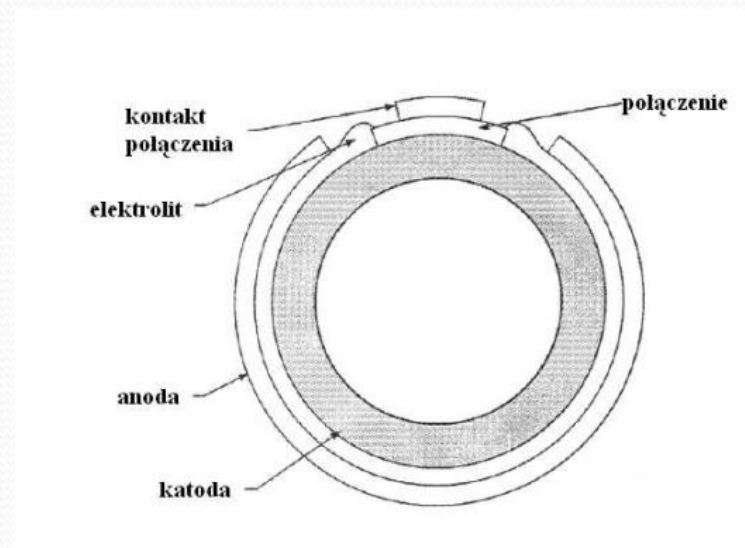
*Schemat przekroju poprzecznego
ogniw firmy Siemens Westinhouse*

Stosy rurowe

Wytwarzanie:

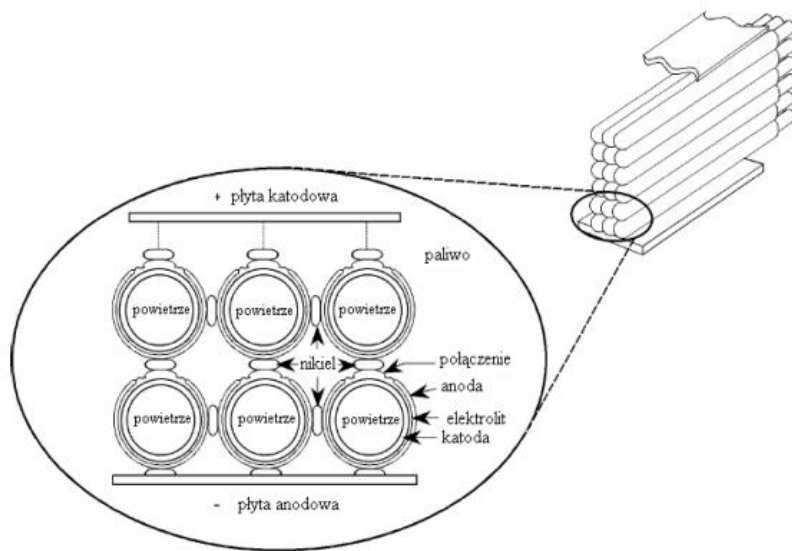
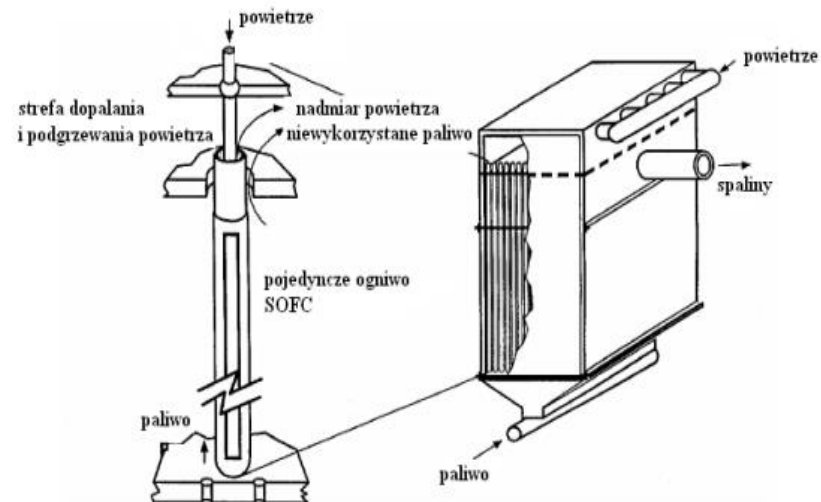
Katoda wytwarzana jest przez wytłaczanie a następnie spiekanie. Następnie nakładany jest **elektrolit** metodą EVD (Electrochemical Vapor Depositon).

Następnie nakładana jest **anoda** z zawiesiny.



*Schemat przekroju poprzecznego
ogniw firmy Siemens Westinhouse*

Stosy rurowe



Stosy płaskie

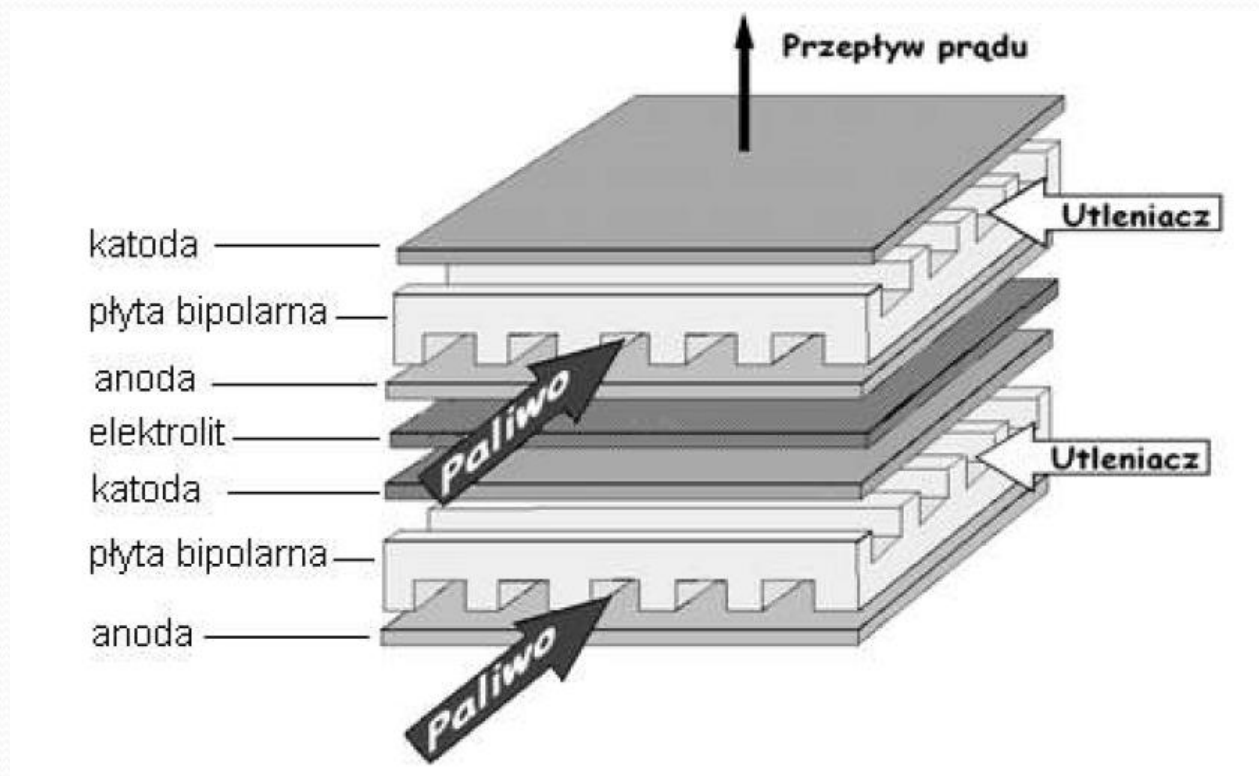
- Wytwarzane tanimi, znanymi technikami ceramicznymi takimi jak:
odlewanie folii, sitodruk i osadzanie plazmowe.
- Pozwalają osiągać bardzo duże moce z jednostki powierzchni- do 2 W/cm^2
- Cienkie- pozwalają na uzyskiwanie dużych mocy z małych objętości- 1 kW/dcm^3
- Łatwość automatyzacji procesu produkcji

Stosy płaskie

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

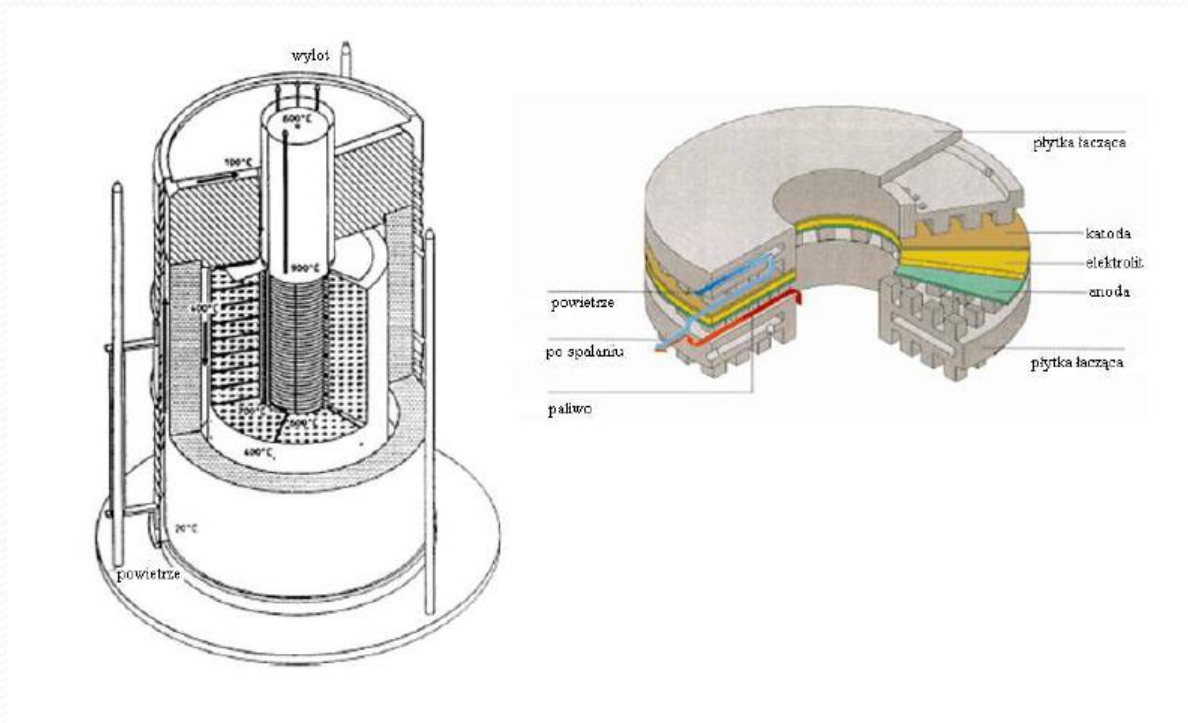
- Ogniwa na saporcie **elektrolitowym** (electrolyte supported cell- ESC)
- Ogniwa na saporcie **anodowym** (anode supported cell- ASC)
- Ogniwa na saporcie **katodowym** (cathode supported cell- CSC)
- Ogniwa z interkonektorem- metalowym łącznikiem celek (metal supported cell).

Stosy płaskkie



Stałotlenkowe ogniwo płaskie, Delphi Corporation

Stosy płaskkie



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 parcyjnych tlenu i temperatur.

-Typy materiałów elektrolitowych:

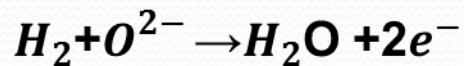
- 1.oparte na ZrO_2 (cyrkon stabilizowany itrem)
- 2.oparte na CeO_2 (ditlenek ceru – fluoryty)
- 3.oparte na Bi_2O_3 (brak zastosowania w dużych T)
- 4.oparte na $LaGaO_3$ (galan lantanu –perowskit)

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

Elektrody

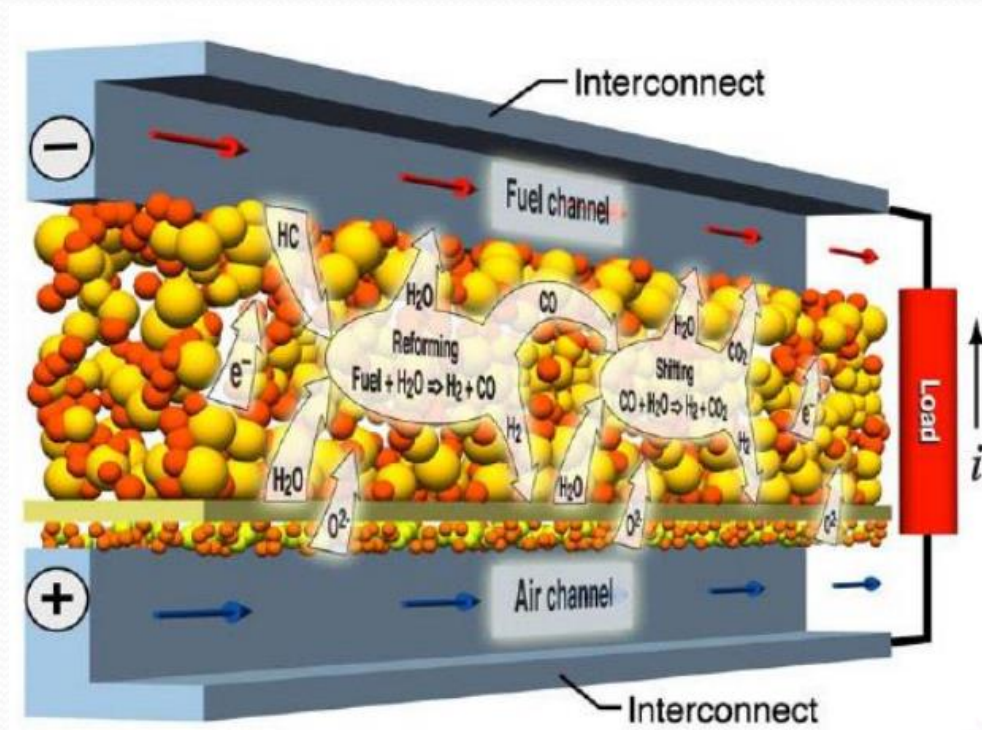
Elektrody zbudowane są z materiałów charakteryzujących się właściwościami elektrolitycznymi względem odpowiednich reakcji półówkowych oraz takimi parametrami jak: **odpowiednie rozwinięcie powierzchni, właściwości absorpcyjne, trwałość chemiczna w warunkach pracy, stosunkowo niska cena**. Ogniwa paliowe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

Anoda



Wymagania:

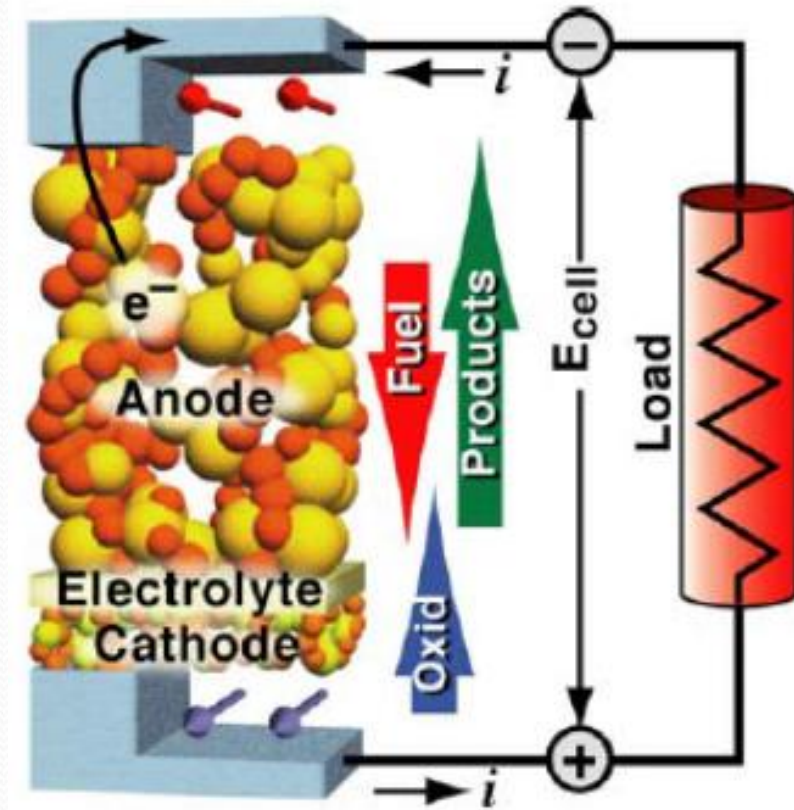
- Stabilność chemiczna w atmosferze redukcyjnej,
- Aktywność katalityczna względem reakcji utleniania wodoru,
- Wysokie przewodnictwo elektronowe i jonowe,
- Chemiczna i fizyczna kompatybilność z materiałem elektrolitowym



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

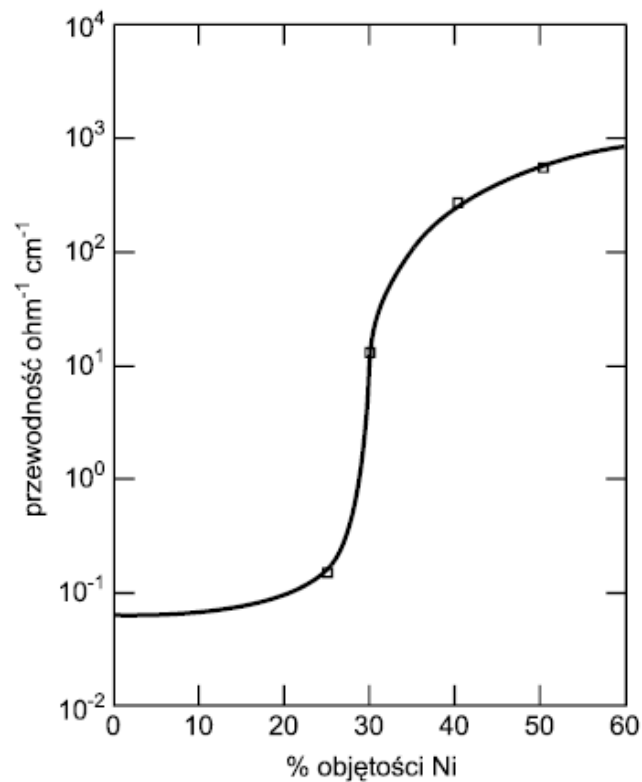
Anoda

Anoda, zazwyczaj oparta jest na ceramice niklowej lub kobaltowej (Co-ZrO_2 , Ni/YSZ , Ni/CeO_2), jest przewodnikiem jonowo-elektronowym. Przewodnictwo jonowe związane jest z wakancjami tlenowymi YSZ lub w CeO_2 , a przewodnictwo elektronowe wynika z przewodzącej ścieżki perkolacyjnej.



Anoda cermetowa

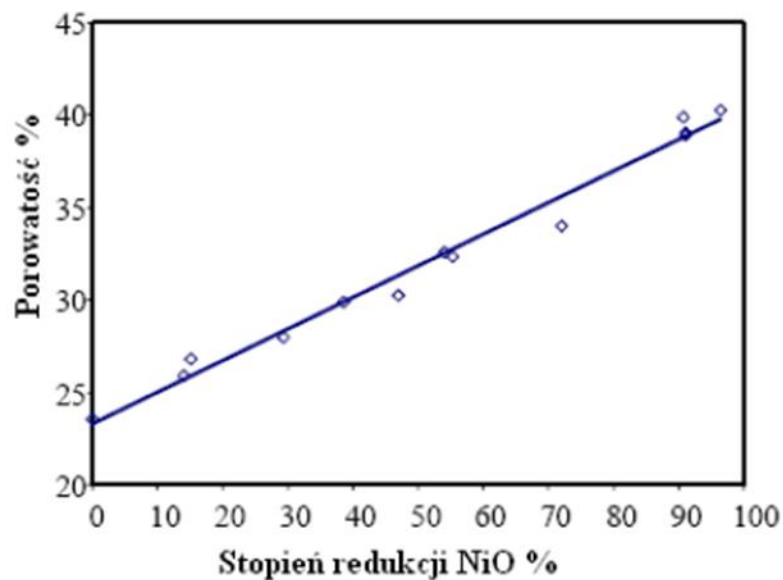
Odpowiednia zawartość
materiału elektrolitowego i
niklu.



Zależność przewodności od zawartości składników cementu

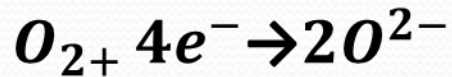
Anoda cermetowa

Odpowiednia porowatość



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

Katoda



Rolę katody mogą pełnić tlenki $La_{1-x}Sr_xMO_{3-d}$, $M=Mn, Fe, Co, Ni$, 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 M^{3+}/M^{4+} 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,

ŹRÓDŁO 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:

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

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 parcjale wodoru, pary wodnej i tlenu.