

Αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου

Ο κυριότερος και ευρέως διαδομένος τύπος κυψέλη καυσίμου είναι ο τύπος PEM με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 10 – 80°C και χρησιμοποιούν υγρά (π.χ. αλκοόλες) ή αέρια (π.χ. H₂) καύσιμα. Το οξειδωτικό μέσο είναι αέριο οξυγόνο ή ατμοσφαιρικός αέρας (20%κ.ο. O₂ σε N₂), δεξιά πλευρά του Σχήματος 1.

Η οξείδωση που λαμβάνει χώρα σε μια ΚΚ είναι η



Η οποία αποτελείται από της ημιαντηδράσεις



Αντιστρεπτή και αδιαβατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου

Το μέγιστο παραγόμενο έργο από μια ισόθερμη και αντιστρεπτή διεργασία είναι ίσο κατά απόλυτη τιμή με την διαφορά της ελεύθερης ενεργείας Gibbs, ΔG , μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων της αντίδρασης. Όταν η ΚΚ δεν διαρρέεται από ρεύμα, τότε το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί είναι

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot U_{rev} \quad (14)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην οξείδωση ($z = 2$, όπως φαίνεται από τις ημιαντιδράσεις παραπάνω), F η σταθερά του Faraday και U_{rev} το θεωρητικό μέγιστο δυναμικό (αντιστρεπτό - reversible).

Θερμο-ουδέτερο δυναμικό ονομάζεται το δυναμικό το οποίο παράγεται κατά την αδιαβατική λειτουργία μιας ΚΚ

$$U_{th} = \frac{\Delta H^o}{zF} \quad (15)$$

όπου η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) εκφράζει το ποσό της θερμότητας που παράγεται υπό σταθερή πίεση.

Το αντιστρεπτό δυναμικό (U_{rev}) εξαρτάται από την θερμοκρασία της κυψέλης και τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου (p_{H_2}), του οξυγόνου (p_{O_2}), και του νερού ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) και δίνεται για πίεση ίση με 1 atm και θερμοκρασίες διαφορετικές των 25°C από την εξίσωση NERNST:

$$U_{rev} = U_{rev}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} \times p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \quad (16)$$

όπου U_{rev}^o το αντιστρεπτό δυναμικό σε πρότυπη θερμοκρασία T και πίεση, και R η σταθερά των αερίων.

Πραγματική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου

Σε πραγματική λειτουργία η κυψέλη καυσίμου παράγει ηλεκτρική ενέργεια και το σύστημα διαρρέεται από ρεύμα. Το παραγόμενο δυναμικό (U) είναι μικρότερο από τον αντιστρεπτό (U_{rev}), και αυτή η διαφορά ονομάζεται υπέρταση (η), εκφράζει γενικά απώλειες, τις οποίες περιγράφονται παρακάτω, και είναι ίση με:

$$\eta = U_{rev} - U \quad (17)$$

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται μια σχηματική καμπύλη δυναμικού – έντασης ρεύματος. Προσέξτε, ότι η απεικόνιση της καμπύλης έγινε σε ένα γράφημα που ο άξονας X αντιπροσωπεύει την ένταση και ο άξονας Y το δυναμικό (η τάση) στην οποία

- (1) διακρίνεται το θερμοουδέτερο δυναμικό (U_{th}) σε σχέση με το αντιστρεπτό δυναμικό (U_{rev}), το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (στο σημείο όπου η ένταση του ρεύματος $I = 0$), και ισχύει ότι $U_{th} > U_{rev}$.
- (2) κατά μήκος της καμπύλης διακρίνονται τρεις περαιτέρω περιοχές :
 - a) Σε υψηλές τιμές του δυναμικού (σε χαμηλές τιμές των εντάσεων) ο ρυθμός των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων είναι αργός, και στην άνοδο καθώς και στην κάθοδο, λόγω αργής μεταφοράς φορτίου. Οι απώλειες αυτές περιγράφονται με τον όρο «*υπέρταση ενεργοποίησης*».
 - b) Τα ηλεκτρόδια, ο ηλεκτρολύτης και οι επαφές ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη αποτελούν συστατικά ενός ηλεκτρικού κυκλώματος και επομένως έχουν μη αμελητέα ωμική αντίσταση. Οι απώλειες αυτές περιγράφονται με τον όρο «*ωμική υπέρταση*».
 - c) Σε χαμηλές τιμές του δυναμικού (ψηλές τιμές των εντάσεων) εμφανίζονται απώλειες οι οποίες περιγράφονται με τον όρο «*υπέρταση συγκέντρωσης*». Οι απώλειες οφείλονται σε αργή μεταφορά μάζας (από την αέρια φάση στις επαφές ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη) και σε αργή διάχυση των αντιδρώντων και προϊόντων προς και από τα ηλεκτρόδια.

Θεωρούμε έτσι ότι η υπέρταση η αποτελείται από την υπέρταση ενεργοποίησης (η_{act}), την ωμική υπέρταση (η_{Ω}) και την υπέρταση συγκέντρωσης (η_{conc}):

$$\eta = \eta_{act} + \eta_o + \eta_{conc} \quad (18)$$



Σχήμα 4: Σχηματική καμπύλη δυναμικού – έντασης ρεύματος μιας κυψέλης καυσίμου.

- Για μια κυψέλη καυσίμου PEM, η *υπέρταση ενεργοποίησης* (η_{act}) προκαλεί σημαντικές απώλειες εξαιτίας της χαμηλής λειτουργικής θερμοκρασίας (25 – 80°C). Προκειμένου να αποφευχθούν αυτές οι απώλειες, πρέπει να αυξάνεται η ηλεκτρολυτική ενεργότητα της ανόδου καθώς και της καθόδου.
- Προκειμένου να μειωθεί η τιμή της *ωμικής υπέρτασης* (η_o), είναι απαραίτητη η χρήση πολύ αγωγίμου ηλεκτρολύτη μικρού πάχους καθώς και η χρήση πολύ αγωγίμων ηλεκτροδίων τα οποία να έχουν καλή μηχανική και ηλεκτρική συνοχή με τον ηλεκτρολύτη.
- Η *υπέρταση συγκέντρωσης* (η_{conc}) προκαλεί σημαντικές απώλειες εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας για μια κυψέλη καυσίμου PEM. Γενικά, σε χαμηλές θερμοκρασίες οι τιμές της αέριας και της επιφανειακής διαχυτότητας είναι μικρότερες. Η χρήση πορωδών ηλεκτροδίων, που διευκολύνουν διάχυση των αντιδρώντων και προϊόντων προς και από τα ηλεκτρόδια, είναι απαραίτητη.

Ενεργειακή απόδοση της κυψέλης καυσίμου, $\varepsilon_{KK-\varepsilon}$

Η θερμοδυναμική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου εκφράζεται ως λόγος του παραγόμενου έργου W προς την συνολικά διαθέσιμη ενέργεια (θερμική ενέργεια του καυσίμου), $-\Delta H^\circ$:

$$\varepsilon_{th} = \frac{W}{-\Delta H^\circ} = \frac{U}{U_{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H^\circ} \cdot \frac{U}{U_{rev}} \quad (18)$$

Η ιδανική (ή αντιστρεπτή) απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου ορίζεται ως λόγος της θεωρητικής ενέργειας που μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική, ΔG , προς τη συνολική διαθέσιμη ενέργεια, ΔH :

$$\varepsilon_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{U_{rev}}{U_{th}} \quad (19)$$

Η ηλεκτροχημική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου εκφράζει τον λόγο του παραγόμενου έργου προς τη θεωρητικά μέγιστη ενέργεια που μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική (η οποία είναι ίση με ΔG):

$$\varepsilon_{KK-\varepsilon} = \frac{W}{-\Delta G} = \frac{U}{U_{rev}} \quad (20)$$

Η ηλεκτροχημική απόδοση είναι ίση με 100% όταν η κυψέλη δεν διαρρέεται από ρεύμα και ισχύει $U = U_{rev}$.

Φαρανταϊκή απόδοση της κυψέλης καυσίμου

Χρησιμοποιώντας τον δεύτερο νόμο του *Faraday* και την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, μπορεί να εξαχθεί μια εξίσωση που συνδέει την ποσότητα του καταναλισκόμενου αερίου στην κυψέλη και του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Δείτε αναλυτικά την ενότητα «3.3.4 Φαρανταϊκή απόδοση του ηλεκτρολυτικού κελιού, ε_{HK-F} »

Η Φαρανταϊκή απόδοση της κυψέλης καυσίμου είναι ο λόγος ανάμεσα στη θεωρητικά υπολογιζόμενη ποσότητα αερίου προς την πραγματικά καταναλισκόμενη ποσότητα αερίου.

Οπότε, η Φαρανταϊκή απόδοση προκύπτει από τις εξισώσεις (9) – (11)

$$\varepsilon_{KK-F} = \frac{V_{H_2}(\text{θεωρητικού})}{V_{H_2}(\text{πραγματικού})} \quad (21)$$

Η ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώνεται στην πραγματικότητα είναι μεγαλύτερη από την θεωρητική που υπολογίζετε. Μπορείτε να σκεφτείτε το γιατί;