



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

Ειδικά Κεφάλαια Παραγωγής Ενέργειας

Ενότητα 5(β): Κυψέλες Καυσίμου

Αναπλ. Καθηγητής: Γεώργιος Μαρνέλλος

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ψηφιακά Μαθήματα του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



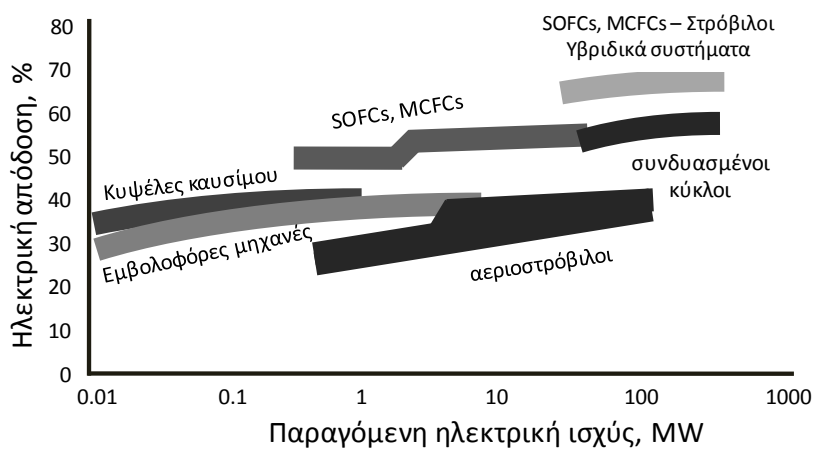
Περιεχόμενα

1.	Κυψέλες Καυσίμου	4
1.1	Εισαγωγή.....	4
1.2	Λειτουργία και απόδοση	7
1.2.1	Πίνακας.....	8
1.2.2	Πυκνότητα ρεύματος	9
1.3	Τύποι κυψελών καυσίμου.....	11
1.3.1	Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM).....	11
1.3.2	Μεμβράνες Nafion.....	13
1.3.3	Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη	14
1.3.3.1	Κυψέλες καυσίμου SOFCs επίπεδης γεωμετρίας	15
1.3.3.2	Δυναμικό λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου SOFC	16
1.3.4	Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων	16
1.3.5	Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος.....	18
1.3.6	Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου.....	19
1.4	Τεχνο-οικονομική αξιολόγηση των κυψελών καυσίμου. Προοπτικές της αγοράς.....	21
1.4.1	Κόστος των κυψελών καυσίμου	21
1.4.1.1	Τεχνολογική πρόοδο και εμπειρία	23
1.4.1.2	Διπολικοί δίσκοι	25
1.4.1.3	Ανταγωνιστικό κόστος των συστημάτων κυψελών καυσίμου.....	26
1.4.1.4	Οι εκτιμήσεις για τα σταθερά συστήματα	27

1. Κυψέλες Καυσίμου

1.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για την μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενη ισχύ, με χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο (Boudghene Stambouli et al, 2002). Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης των 40-55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, ενώ οι υβριδικοί κύκλοι αεριοστρόβιλων - κυψελών καυσίμου είναι δυνατό να υπερβούν το 70% ως προς το LHV (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος (U.S. DOE, 2002; IEA, 2005)

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των καυσίμων άμεσα σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές. Αποτελούνται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα. Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε (Πίνακας 1):

1. Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) (ή κυψέλες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη PEFCs), οι οποίες αποτελούνται από μία πολυμερική μεμβράνη αγωγό ιόντων H^+ , ως ηλεκτρολύτη. Μέσω αυτής της μεμβράνης τα πρωτόνια που παρήχθησαν στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στην κάθοδο τα

πρωτόνια ηλεκτρο-οξειδώνονται προς σχηματισμό νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες.

2. Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), που χρησιμοποιούν κεραμικές μεμβράνες αγωγούς ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη. Το υδρογόνο ηλεκτρο-οξειδώνεται στην άνοδο από τα ανιόντα οξυγόνου, O^{2-} , που προέρχονται από την αναγωγή που λαμβάνει χώρα στην πλευρά της καθόδου, του οξυγόνου της ατμόσφαιρας σε υψηλές θερμοκρασίες.
3. Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), με χρήση τηγμένου ανθρακικού άλατος (σε μήτρες $LiAlO_2$) ως ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει ανιόντα CO_3^{2-} που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγματα O_2/CO_2 . Τα συγκεκριμένα ανιόντα ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 στην άνοδο σε υψηλές θερμοκρασίες.
4. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), με συμπυκνωμένο διάλυμα KOH (σε μήτρες ασβέστου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει ανιόντα OH^- που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγμα O_2/H_2O . Τα ανιόντα OH^- στην συνέχεια ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 (καύσιμο) στην άνοδο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, και
5. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) με συμπυκνωμένο διάλυμα H_3PO_4 (σε μήτρες καρβιδίου του πυριτίου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει κατιόντα H^+ που παράγονται στην άνοδο. Τα πρωτόνια οδεύουν προς την κάθοδο, η οποία εκτίθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα, όπου ηλεκτρο-οξειδώνονται προς παραγωγή νερού σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.

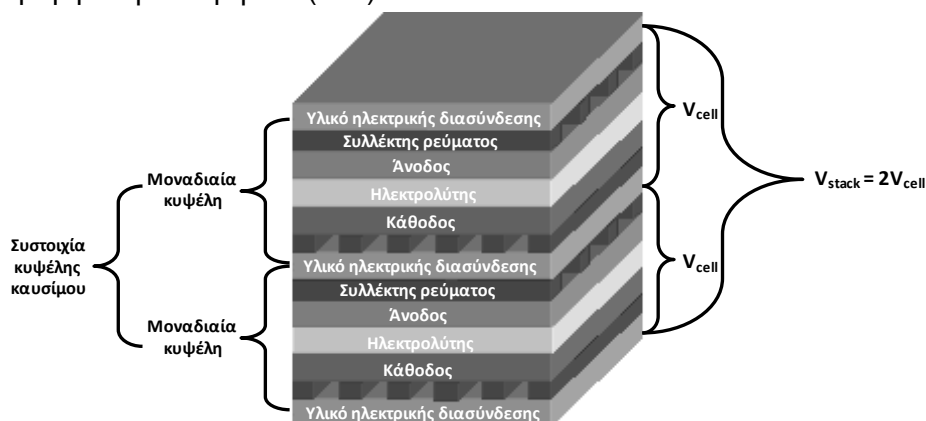
Ανεξάρτητα από το συγκεκριμένο τύπο κυψελών καυσίμου, τα αέρια καύσιμα (συνήθως υδρογόνο) και τα οξειδωτικά αέρια μίγματα (συνήθως ατμοσφαιρικός αέρας) τροφοδοτούνται συνεχώς στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα. Τα αέρια ρεύματα των αντιδρώντων δεν αναμιγνύονται, δεδομένου ότι τα διαχωρίζει ο ηλεκτρολύτης. Η ηλεκτροχημική καύση του υδρογόνου και η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου, πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, το πορώδες των οποίων παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια για αυτές τις αντιδράσεις προκειμένου να ενισχυθούν καθώς επίσης και για να διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων/προϊόντων από/προς τον ηλεκτρολύτη προς/από την αέρια φάση.

	Ανοδική αντίδραση	Ηλεκτρολύτης	Καθοδική αντίδραση
PEFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Πολυμερικές μεμβράνες Αγώγιμο ιόν: H^+	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
SOFC	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Μικτά κεραμικά οξειδία Αγώγιμο ιόν: O^{2-}	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
MCFC	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	Μίγμα τηγμένων ανθρακικών αλάτων Αγώγιμο ιόν: CO_3^{2-} Διάλυμα H_3PO_4	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
PAFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Αγώγιμο ιόν: H^+ Διάλυμα KOH	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
AFC	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Αγώγιμο ιόν: OH^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Πίνακας 1. Τύποι κυψελών καυσίμου

Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν διάφορα διαδοχικά βήματα, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης/εκρόφησης, της επιφανειακής διάχυσης των αντιδρώντων ή των προϊόντων και της μεταφοράς φορτίου προς ή από το ηλεκτρόδιο. Η μεταφορά φορτίου περιορίζεται σε ένα στενό (σχεδόν μονοδιάστατο) όριο τριών φάσεων (trb) μεταξύ της αέριας φάσης, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου-καταλύτη.

Εκτός από τον ρόλο τους ως καταλύτες, τα ηλεκτρόδια συλλέγουν (άνοδος) ή παρέχουν (κάθοδος) ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οπότε θα πρέπει να αποτελούνται από υλικά με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η συνεχής παροχή (ή άντληση) ηλεκτρονίων, είναι απαραίτητη για την εξέλιξη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, έχοντας ως αποτέλεσμα μια σταθερή ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. Συγχρόνως, ο ηλεκτρολύτης, με τη μεταφορά των αντιδρώντων υπό μορφή ιοντικών ειδών, ολοκληρώνει το κύκλωμα των κυψελών καυσίμου. Η ηλεκτρο-καύση του υδρογόνου διατηρεί μια διαφορά στο χημικό δυναμικό του ηλεκτρο-ενεργού είδους (το αγώγιμο ιόν) μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελεί την ωθούσα δύναμη για την ιοντική ροή μέσω του ηλεκτρολύτη, η οποία εκφράζεται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή διαφορετικά με την ηλεκτρεγερτική δύναμή του (emf).



Σχήμα 2. Απεικόνιση της δομής μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας

Ένας συλλέκτης ρεύματος, ολοκληρώνει τη δομή μιας κυψέλης καυσίμου, ο οποίος έρχεται σε επαφή με τα πορώδη ηλεκτρόδια, διευκολύνοντας τη μεταφορά

των ηλεκτρονίων. Στις πραγματικές διατάξεις κυψελών καυσίμου χρησιμοποιούνται αγωγίμες διασυνδέσεις για να ενώσουν ηλεκτρικά τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου, προκειμένου να αυξηθεί η αναπτυσσόμενη τάση, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2 για την κλασική επίπεδη διάταξη συστοιχίας κυψέλης καυσίμου (το καύσιμο και το οξειδωτικό διαρρέουν τα σχηματιζόμενα κανάλια του συλλέκτη ρεύματος με διασταυρούμενη ροή). Αυτές οι αγωγίμες διασυνδέσεις χρησιμεύουν για τον διαχωρισμό των ρευμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού, έτσι ώστε να μην επιτρέπουν τελικά την ανάμιξη και την διέλευση των αερίων μιγμάτων εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, διαμορφώνουν την απαιτούμενη διάταξη για την διάχυση των αντιδρώντων αερίων σε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων (US DOE, 2002; IEA, 2005; Pehnt *et al.*, 2004; Larminie *et al.*, 2003; Srinivasan, 2006; Acres, 2001).

1.2 Λειτουργία και απόδοση

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο (W_{EL}) μιας κυψέλης καυσίμου υπολογίζεται από την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια της συνολικής (συνδυάζοντας την ανοδική και καθοδική αντίδραση) ηλεκτροχημικής αντίδρασης $aA + bB \rightarrow cC + dD$:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (1)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, F είναι η σταθερά του Faraday (96487 Cb/mole) και E το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης ή το δυναμικό σε ισορροπία (emf). Η διαφορά μεταξύ του ΔG και του ΔH είναι ανάλογη της μεταβολής στην εντροπία (ΔS):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

όπου το ΔH αποτελεί το συνολικό θερμικό περιεχόμενο της τροφοδοσίας και $T\Delta S$ είναι το ποσό θερμότητας που παράγεται από μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί αντιστρεπτά. Το αντιστρεπτό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου σε μία θερμοκρασία T υπολογίζεται από το ΔG της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη καυσίμου σε εκείνη την θερμοκρασία. Αν θεωρηθεί ότι:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3)$$

το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό στην ισορροπία γίνεται ίσο με:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (4)$$

Η Εξίσωση (4) αποτελεί την γενική μορφή της εξίσωσης Nernst, όπου το ΔG και το E^0 αναφέρονται στους 298 K. Η ιδανική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου προσδιορίζεται από το δυναμικό που καθορίζεται από την εξίσωση Nernst. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι εξισώσεις Nernst που ποσοτικοποιούν τη συσχέτιση

μεταξύ του ιδανικού πρότυπου δυναμικού (E°) και του ιδανικού δυναμικού σε ισορροπία (E) για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου, μαζί με τις χαρακτηριστικές τιμές των δυναμικών της εξίσωσης Nernst στις αντίστοιχες θερμοκρασίες λειτουργίας τους.

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα 2, και επειδή η μεταβολή της εντροπίας της καύσης του υδρογόνου είναι αρνητική, το αντιστρεπτό δυναμικό μειώνεται με τη θερμοκρασία κατά $0.84 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ (υποθέτοντας ότι το H_2O ως προϊόν της αντίδρασης βρίσκεται σε υγρή φάση). Επιπλέον θα πρέπει να επισημανθεί ότι το πραγματικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου είναι μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο λόγω των μη-αντιστρεπτών απωλειών δυναμικού (ή των υπερτάσεων), οι οποίες προέρχονται είτε από τις πιθανές απαιτήσεις σε δυναμικό προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (υπέρταση ενεργοποίησης, η_{act}), ή/και από τις ωμικές απώλειες (ωμική υπέρταση, η_{ohm}) ή/και από τις απώλειες δυναμικού λόγω μεταφοράς μάζας (διάχυση στην κύρια μάζα του ρευστού και στην επιφάνεια και κύρια μάζα του ηλεκτροδίου) των ειδών που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (υπέρταση συγκέντρωσης, η_{conc}).

1.2.1 Πίνακας

Τύπος	Συνολική αντίδραση	Εξίσωση Nernst	$T, ^\circ\text{C}$	E, V
AFC	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{anod}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cath}}}$	100	1.17
PEFC	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	80	1.17
PAFC			205	1.14
SOFC			1100	0.91
MCFC	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CO}_2}^{\text{anod}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}_2}^{\text{cath}}}$	650	1.03

Πίνακας 2. Εξισώσεις Nernst και ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου

Η υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί την κυριότερη πηγή απωλειών δυναμικού σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, εκφράζοντας ουσιαστικά την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι ανωτέρω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ωμική υπέρταση αυξάνεται γραμμικά με το ρεύμα (δεδομένου ότι η αντίσταση της κυψέλης καυσίμου είναι ουσιαστικά σταθερή σε σταθερή θερμοκρασία) και βαθμιαία επικρατεί έναντι των υπολοίπων υπερτάσεων καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται. Τέλος, οι απώλειες δυναμικού λόγω αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας (διάχυση) υφίστανται σε όλο σχεδόν το εύρος των πυκνοτήτων ρεύματος. Σε υψηλές όμως πυκνότητες ρεύματος αποτελούν την κυρίαρχη πηγή υπερτάσεων καθώς η διάχυση τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν επαρκεί για να παρασχεθούν αρκετά ηλεκτρο-ενεργά είδη στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης/ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Το δυναμικό λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου είναι ίσο με τη διαφορά μεταξύ των δυναμικών της καθόδου και της ανόδου (καθώς αυτά τα δυναμικά μεταβάλλονται λόγω των αντίστοιχων υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης κάθε ηλεκτροδίου) μείον τις ωμικές απώλειες των διάφορων τμημάτων της συστοιχίας:

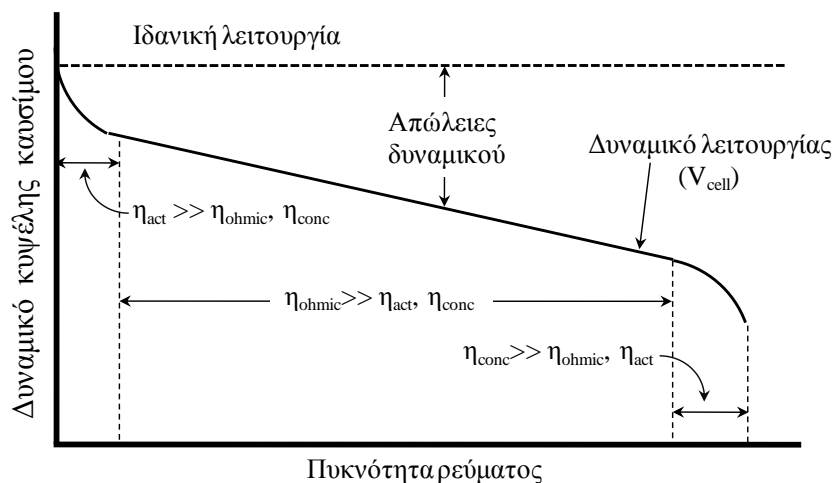
$$V_{\text{cell}} = (E_{\text{cath}} - |\eta_{\text{act}}^{\text{cath}}| - |\eta_{\text{conc}}^{\text{cath}}|) - (E_{\text{anod}} + |\eta_{\text{act}}^{\text{anod}}| + |\eta_{\text{conc}}^{\text{anod}}|) - IR \quad (5)$$

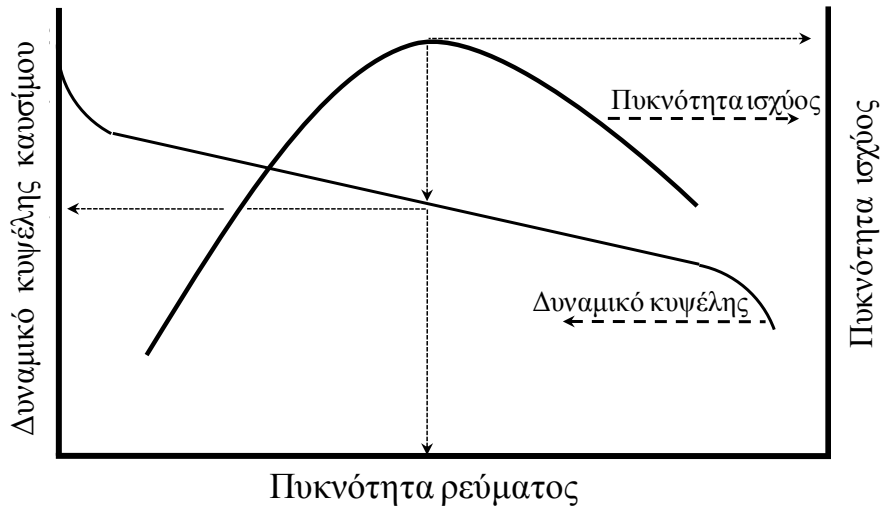
Καθώς μία κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, λόγω των υφιστάμενων υπερτάσεων, το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου μειώνεται. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε κάθε σημείο της καμπύλης $I - V_{\text{cell}}$ του Σχήματος 3α, η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (ισχύς ανά φαινόμενη επιφάνεια ηλεκτροδίου) υπολογίζεται από το γινόμενο του V_{cell} με την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος, συνεπάγεται ότι για να επιτύχουμε υψηλές πυκνότητες ισχύος και κατά συνέπεια αποδόσεις θα πρέπει να ελαττώσουμε σημαντικά τις αντίστοιχες υπερτάσεις που μειώνουν το θεωρητικό δυναμικό. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος τείνει να ελαχιστοποιείται σε χαμηλές και υψηλές πυκνότητες ρεύματος (όταν το ρεύμα και το δυναμικό λειτουργίας προσεγγίζουν το μηδέν, αντίστοιχα) και παρουσιάζει ένα μέγιστο σε ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3β.

Η θερμική απόδοση των κυψελών καυσίμου ορίζεται ως το ποσό της ωφέλιμης ενέργειας που παράγεται κατά την μετατροπή της χημικής ενέργειας των καυσίμων (το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται υπό μορφή θερμότητας κατά τη διάρκεια της πλήρους καύσης των καυσίμων, γνωστής ως ανώτερη θερμογόνο δύναμη). Ιδανικά το ηλεκτρικό έργο που παράγεται σε μία κυψέλη καυσίμου πρέπει να είναι ίσο με την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG , της συνολικής αντίδρασης. Η θεωρητική απόδοση σε πρότυπες συνθήκες και σε αντιστρεπτή λειτουργία είναι ίση με:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G^{\circ}}{\Delta H^{\circ}} = \frac{-nFE^{\circ}}{\Delta H^{\circ}} \quad (6)$$

1.2.2 Πυκνότητα ρεύματος





Σχήμα 3. (α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μίας κυψέλης καυσίμου.
(β) Εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου

$$\eta_{th} = \frac{-nFV_{cell}}{\Delta H^O} = \eta_{ideal} \frac{-nFV_{cell}}{-nFE^O} = \eta_{ideal} \frac{V_{cell}}{E^O} \quad (7)$$

Κατά συνέπεια, η απόδοση μίας πραγματικής κυψέλης καυσίμου μπορεί να εκφραστεί ως προς το λόγο του δυναμικού λειτουργίας και του πρότυπου δυναμικού της κυψέλης καυσίμου.

Μία κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί σε διαφορετικές τιμές πυκνοτήτων ρεύματος. Λογικά μία κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να λειτουργεί στις συνθήκες όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη πυκνότητα ισχύος. Εντούτοις, μειώνοντας την πυκνότητα ρεύματος κάτω από αυτήν την τιμή, το δυναμικό λειτουργίας είναι πιο κοντά στο αντιστρεπτό δυναμικό και η απόδοση αυξάνει. Επιπλέον, η ενεργή επιφάνεια μίας κυψέλης καυσίμου θα πρέπει να αυξηθεί προκειμένου να επιτευχθεί η απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς. Συνεπώς η απαίτηση για επίτευξη υψηλών αποδόσεων αυξάνει το πάγιο κόστος για ένα ορισμένο επίπεδο τιμών πυκνοτήτων ισχύος, μολονότι μειώνονται οι απαιτήσεις σε καύσιμο. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η συνήθης πρακτική που ακολουθείται είναι να λειτουργούν οι κυψέλες καυσίμου προς την αριστερή περιοχή του Σχήματος 3β, σε ένα συγκεκριμένο σημείο όπου τόσο το κόστος λειτουργίας όσο και το πάγιο κόστος ελαχιστοποιούνται.

Η απόδοση σε μία δεδομένη κυψέλη καυσίμου είναι δυνατό να βελτιωθεί ρυθμίζοντας ανάλογα την θερμοκρασία, την πίεση, την σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας, την πυκνότητα ρεύματος ή/και άλλους παραμέτρους που επηρεάζουν το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου και το μέγεθος των υπερτάσεων. Η επιλογή αυτών των παραμέτρων βασίζεται κυρίως στην επιθυμητή παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Επιπλέον, θα πρέπει να καθοριστούν οι απαιτήσεις σε δυναμικό και ρεύμα της συστοιχίας και της μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου σε δεδομένες συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση). Η επίδραση της θερμοκρασίας στο δυναμικό λειτουργίας είναι αρκετά διαφορετική σε σχέση με την αντίστοιχη επίδραση στο αντιστρεπτό δυναμικό. Το αντιστρεπτό δυναμικό μειώνεται με τη θερμοκρασία, ενώ το δυναμικό λειτουργίας αυξάνεται, λόγω της μείωσης των υπερτάσεων (σε

υψηλότερες θερμοκρασίες οι ρυθμοί αντίδρασης και μεταφοράς μάζας επιταχύνονται και στις περισσότερες περιπτώσεις η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη - η κύρια πηγή ωμικών απωλειών - αυξάνεται), με συνέπεια να βελτιώνεται η συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, η αύξηση της πίεσης λειτουργίας αυξάνει τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και συνεπώς τους ρυθμούς της αντίδρασης και της μεταφοράς μάζας, βελτιώνοντας την απόδοση. Όμως θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η πίεση αυξάνει τις απαιτήσεις για ισχύ προκειμένου να συμπιεστούν τα αντιδρώντα, και κατά συνέπεια αυξάνεται ανάλογα και το πάγιο κόστος της διάταξης. Η σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας και η επιτυγχανόμενη μετατροπή των αντιδρώντων επίσης επιδρούν σημαντικά στην απόδοση των κυψελών καυσίμου. Ο παράγοντας χρήσης (utilization factor, U_f) αναφέρεται στο ποσοστό του καυσίμου που καταναλώνεται ηλεκτροχημικά. Στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (PEFCs, AFCs και PAFCs), το U_f υπολογίζεται άμεσα από την κατανάλωση του H_2 , το οποίο είναι το μοναδικό αντιδρών καύσιμο που λαμβάνει μέρος στην ηλεκτροχημική αντίδραση (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Srinivasan, 2006).

1.3 Τύποι κυψελών καυσίμου

Ένας καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή του τύπου της κυψέλης καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί είναι η καθαρότητα του υδρογόνου. Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών απαιτούν καθαρό υδρογόνο, επειδή η απόδοση των αντίστοιχων καταλυτών/ηλεκτροδίων υποβαθμίζεται κατά την παρουσία ξένων προσμίξεων/ακαθαρσιών (π.χ. θειούχων ενώσεων) καθώς και του μονοξειδίου του άνθρακα. Αντίθετα, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας στις κυψέλες καυσίμου SOFCs και MCFCs, οι ηλεκτροκαταλύτες είναι περισσότερο ανθεκτικοί στην παρουσία ξένων προσμίξεων/ακαθαρσιών, ενώ επιπλέον το CO μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο. Οι κυψέλες καυσίμου PEFCs, SOFCs και MCFCs θεωρούνται ιδανικές για σταθερές εφαρμογές. Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM παράγουν υψηλές πυκνότητες ισχύος σε πυκνότητες ρεύματος που προσεγγίζουν τα $4 A/cm^2$, σε αντίθεση με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου όπου με δυσκολία φθάνουν το $1 A/cm^2$. Αυτό το χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα του βάρους, του όγκου και του κόστους, καθιστά αυτόν τον τύπο κυψελών καυσίμου τον ελκυστικότερο τόσο για κινητές όσο και για σταθερές εφαρμογές. Εντούτοις, τόσο τα SOFCs όσο και τα MCFCs θεωρούνται ότι στο άμεσο μέλλον έχουν τις προοπτικές να εδραιωθούν στην συγκεκριμένη αγορά (US DOE, 2002; IEA, 2005; Larminie *et al.*, 2003; Srinivasan, 2006; Hawkes *et al.*, 2005).

1.3.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

Μια χαρακτηριστική διάταξη κυψέλης καυσίμου PEM περιλαμβάνει την πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, στις αντίθετες πλευρές της οποίας έχουν εναποτεθεί δύο πορώδη ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα (ηλεκτρόδια). Δύο αγωγίμοι και πορώδεις συλλέκτες ρεύματος τοποθετούνται στα ηλεκτρόδια σε επαφή

με τους δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, οι οποίοι διαμορφώνουν τα κανάλια ροής των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων αποτελείται από πολυτετραφθοροαιθυλένιο στο οποίο συνδέονται ομάδες σουλφονικών οξέων. Αυτά τα υλικά είναι ηλεκτρικοί μονωτές, στους οποίους η ιοντική μεταφορά εξαρτάται από το δεσμευμένο και ελεύθερο νερό που υφίσταται στην πολυμερική δομή. Η πολυμερική μεμβράνη Nafion[®], η οποία παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από την εταιρεία DuPont, είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιημένο υλικό ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κυψέλες καυσίμου PEMFCs. Οι μεμβράνες Nafion[®] διακρίνονται για την υψηλή θερμική σταθερότητα και χημική αντοχή ως προς το Cl₂, το H₂ και το O₂ σε θερμοκρασίες μέχρι 125 °C (Wilkinson *et al*, 1997; Ralph, 1997), και η διάρκεια λειτουργίας τους έχει αποδειχθεί και επιβεβαιωθεί για περισσότερες από 50000 h λειτουργίας. Πρόσφατα, η έρευνα έχει εστιαστεί στους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες που βασίζονται στην πολυβενζιμενταζόλη (PBI) (Ma *et al*, 2004), οι οποίοι μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 160°C και ουσιαστικά να αντιπαρέλθουν τη δηλητηρίαση που οφείλεται στην παρουσία του CO (Ernst *et al*, 2000; Hogarth *et al*, 2005 Zhang *et al*, 2006; Collier *et al*, 2006; Smith *et al*, 2005). Το ηλεκτρόδιο/καταλύτης, τόσο στην περίπτωση της ανόδου όσο και της καθόδου, βρίσκεται σε επαφή με την πολυμερική μεμβράνη και αποτελείται από μικρής κοκκομετρίας διασπαρμένα σωματίδια Λευκόχρυσου. Για την παρασκευή ηλεκτροδίων επιθυμητής μορφολογίας και αρχιτεκτονικής χρησιμοποιείται και ένα υλικό διασύνδεσης (binder) (Yu *et al*, 2007; Bezerra *et al*, 2007; Wee *et al*, 2006; Wang, 2005; Antolini, 2007; Zhang *et al*, 2006). Ο βαθμός συνεκτικότητας της μεμβράνης με το ηλεκτρόδιο αποτελεί τον κρίσιμότερο παράγοντα για την επίτευξη υψηλών τιμών πρωτονιακής αγωγιμότητας. Το υλικό διασύνδεσης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του ηλεκτροδίου σταθεροποιεί τα καταλυτικά σωματίδια του Λευκόχρυσου στη δομή του ηλεκτροδίου και είναι δυνατό να είναι είτε υδρόφοβο (συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο) είτε υδρόφιλο (συνήθως υπερφθοροθειικό οξύ). Με την χρήση καινοτόμων τεχνολογιών έχουν επιτευχθεί σημαντικές βελτιστοποιήσεις στην απόδοση των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα για την ίδια παραγωγή πυκνότητας ισχύος να απαιτείται μικρότερη ποσότητα Λευκόχρυσου, γεγονός που συμβάλει ουσιαστικά στην ελάττωση του συνολικού κόστους. Η ποσότητα του Λευκόχρυσου έχει μειωθεί σε 1.0 mg Pt/cm² της μεμβράνης (συνολικά στην άνοδο και την κάθοδο) – από 2.0–4.0 mg Pt/cm² (US DOE, 2002; IEA, 2005; Larminie *et al.*, 2003; Srinivasan, 2006; Haile , 2003; Sopian *et al.*, 2006; Costamagna *et al.*, 2001; Mehta *et al.*, 2003).

Η μεμβράνη Nafion[®] τοποθετείται μεταξύ δύο πορωδών και αγωγίμων υφασμάτων άνθρακα (carbon cloth), τα οποία στηρίζουν τη μεμβράνη, διαχέουν τα αέρια αντιδρώντα και προϊόντα και συλλέγουν ή παρέχουν τα ηλεκτρόνια. Αυτό το στρώμα περιλαμβάνει ένα υδρόφοβο υλικό (συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο) για να αποτρέψει αφενός την κατακράτηση του νερού μέσα στους πόρους και αφετέρου για να διευκολύνει την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού στην κάθοδο, ιδιαίτερα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Οι συλλέκτες ρεύματος που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή του ρεύματος, τη επίτευξη στεγανότητας, τη διάχυση των αερίων τροφοδοσίας και τη διαχείριση της θερμότητας, βρίσκονται σε πολύ καλή επαφή με τους δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, οι οποίοι επίσης αποτελούνται από άνθρακα. Τα κανάλια ροής των αντιδρώντων, των προϊόντων ή/και του ψυκτικού (αν απαιτείται) χαράσσονται και στις δύο πλευρές

αυτών των δίσκων. Στα περισσότερα συστήματα PEFCs, η ψύξη πραγματοποιείται από την κυκλοφορία του νερού μέσω κατάλληλων σπείρων ψύξης που υφίστανται στην συστοιχία, έτσι ώστε η πτώση θερμοκρασίας σε ολόκληρη την κυψέλη καυσίμου να είναι μικρότερη από 10 °C (Hermann *et al.*, 2005; Tawfik *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2005).

1.3.2 Μεμβράνες Nafion

Λόγω των μεμβρανών Nafion[®], οι κυψέλες καυσίμου PEFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 60-80°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες το CO χημειοροφάται έντονα στο Λευκόχρυσο, υποβαθμίζοντας την καταλυτική του ενεργότητα, μειώνοντας την συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Αυτή η αρνητική επίδραση θεωρείται αναστρέψιμη για συγκεντρώσεις CO χαμηλότερες από 50 ppm CO (η διεργασία αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων συμπεριλαμβανομένου και της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου παράγει αέρια μίγματα που περιέχουν περισσότερο από 10000 ppm CO (Cheng, 2007). Αν και το H₂ θεωρείται ως το ιδανικότερο καύσιμο για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου PEFC, στα συνδυασμένα συστήματα PEFC-αναμορφωτή αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις του CO μπορούν να μειωθούν σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα χρησιμοποιώντας την διεργασία της εκλεκτικής οξειδωσης (μια διεργασία που οξειδώνει εκλεκτικά το CO έναντι του υδρογόνου σε αέρια μίγματα πλούσια σε H₂). Πρόσφατα, η έρευνα στα PEFC έχει εστιαστεί στην αύξηση των θερμοκρασιών λειτουργίας άνω των 160 °C χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτες PBI (Ma *et al.*, 2004; US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Srinivasan, 2006). Σε αυτές τις θερμοκρασίες όχι μόνο αντιμετωπίζεται επιτυχώς η δηλητηρίαση από το CO, αλλά επειδή η μεμβράνη PBI απαιτεί χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό για να λειτουργήσει, απλοποιούνται και τα θέματα που σχετίζονται με την διαχείριση του νερού (Ernst, 2000).

Με δυναμικά λειτουργίας της τάξης των 0.7–0.75 V, η μέγιστη απόδοση των PEFCs μπορεί να φτάσει μέχρι και 64%. Στις σημερινές εφαρμογές, ορισμένες απώλειες λόγω των υπερτάσεων και η χρήση επιπλέον βοηθητικού εξοπλισμού είναι δυνατό να μειώσουν περαιτέρω την απόδοση (US DOE, 2002; Gasteiger, 2005). Η σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται ότι για επίτευξη ισχύος 5 kW_e σε κυψέλες καυσίμου PEMFC, το δυναμικό λειτουργίας κυμαίνεται από 0.5-0.76 V/μοναδιαία κυψέλη για πυκνότητες ρεύματος 0.55-1 A/cm² και πυκνότητες ισχύος 0.22-0.57 W_e/cm² (Staffell, 2007b). Η θερμοκρασία λειτουργίας επηρεάζει σημαντικά την απόδοση (μείωση της ωμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη και αντιστάσεις στην μεταφορά μάζας), έχοντας ως αποτέλεσμα ένα κέρδος σε δυναμικό 1.1–2.5 mV/°C (US DOE, 2002). Η βελτίωση της απόδοσης της κυψέλης μέσω της θερμοκρασίας, εντούτοις, περιορίζεται από ζητήματα που αφορούν τη διαχείριση του νερού. Ο στόχος της διάρκειας ζωής για σταθερές εφαρμογές είναι 40000–60000 ώρες ή 5-8 έτη (Knights *et al.*, 2004). Αυτή η διάρκεια εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες λειτουργίας, όπως η εξωτερική θερμοκρασία - στο ξεκίνημα, η υπερβολική ή ανεπαρκής ενυδάτωση και την καθαρότητα του καυσίμου. Οι κύριοι τομείς της ανάπτυξης στον τομέα των κυψελών καυσίμου PEMFC αφορούν στην ανάπτυξη νέων μεθόδων παρασκευής βελτιωμένων μεμβρανών και ηλεκτροδίων με στόχο την

περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης και την επακόλουθη μείωση του συνολικού κόστους (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Srinivasan, 2006).

1.3.3 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

Το οξειδίο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με 8-9% οξειδίο του υτρίου (Yttria Stabilized Zirconia - YSZ) είναι ο πλέον συνήθης στερεός ηλεκτρολύτης για κυψέλες καυσίμου SOFCs επειδή παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (αριθμός μεταφοράς O^{2-} κοντά στη μονάδα) σε ένα ευρύ φάσμα μερικών πιέσεων οξυγόνου (1 έως 10^{-20} ατμόσφαιρες). Η YSZ εμφανίζει επίσης ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (900-1000 °C). Για το λόγο αυτό, για την κατασκευή της συνολικής διάταξης της συστοιχίας SOFCs απαιτούνται ακριβή κράματα που να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, αυξάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο αισθητά το κόστος. Αυτό το συγκεκριμένο κόστος θα ήταν δυνατό να μειωθεί εάν ελαττωνόταν η απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας στους 600-800 °C, επιτρέποντας τη χρήση λιγότερο ακριβών υλικών, όπως π.χ. ο ανοξείδωτος χάλυβας. Για να μειωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας, πρέπει είτε να βελτιωθεί η αγωγιμότητα της YSZ παρασκευάζοντας λεπτότερους στερεούς ηλεκτρολύτες, είτε να αναπτυχθούν και να εξεταστούν εναλλακτικά υλικά ως στερεοί ηλεκτρολύτες (π.χ. οξειδίο του ζirkονίου ενισχυμένο με οξειδίο του σκανδίου, SDZ, οξειδίο του δημητρίου ενισχυμένο με οξειδίο του γαδολινίου, GDC) που θα επιτυγχάνουν υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για να μειωθεί η αντίσταση του ηλεκτρολύτη, η έρευνα έχει επικεντρωθεί κυρίως στη μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη από 150 μm σε λιγότερο από 20 μm, χρησιμοποιώντας διάφορες εναλλακτικές τεχνικές και μεθόδους (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Srinivasan, 2006; Haile, 2003).

Τα ανοδικά ηλεκτρόδια των κυψελών καυσίμου SOFC παρασκευάζονται από σύνθετα κονιοποιημένα μίγματα κεραμικών υλικών στερεών ηλεκτρολυτών, όπως οι YSZ, GDC ή SDC και οξειδίου του νικελίου (κεραμομεταλλικά μίγματα). Το οξειδίο του νικελίου ανάγεται στην μεταλλική του μορφή πριν από τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η δομή του στερεού ηλεκτρολύτη παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση των σωματιδίων του μετάλλου (Ni), ενώ ταυτόχρονα καθιστά το ηλεκτρόδιο θερμικά συμβατό με τον στερεό ηλεκτρολύτη. Τα ανοδικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές SOFCs αποτελούνται από νικέλιο σε ποσοστό περίπου 40%, μετά την αναγωγή του νικελίου. Η δομή της ανόδου παρασκευάζεται συνήθως με ένα πορώδες 20-40% (ειδική επιφάνεια 5-20 m²/g) για να διευκολύνεται η διάχυση των αντιδρώντων και προϊόντων χημικών ειδών. Όσον αφορά στην κάθοδο, ως ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται συνήθως το μικτό οξειδίο τύπου περοβσκίτη Λανθανίου, Στροντίου, Μαγνησίου (LSM), το οποίο έχει παρεμφερή συντελεστή θερμικής διαστολής με τη YSZ και εμφανίζει ικανοποιητική απόδοση σε θερμοκρασίες άνω των 800 °C. Για λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουν προταθεί στην βιβλιογραφία μία ευρεία γκάμα περοβσκιτικών υλικών που θα ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια καθόδου (π.χ. περοβσκιτικά οξειδία Λανθανίου-Στροντίου-Σιδήρου (LSF), Λανθανίου-Στροντίου-Κοβαλτίου-Σιδήρου (LSCF), Λανθανίου-Στροντίου-Μαγνησίου-Σιδήρου (LSMF) κ.α.) (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2007; Fergus, 2006; Athanasiou *et al.*, 2007).

Οι ηλεκτρικές διασυνδέσεις (συνήθως οξείδιο του Χρωμίου ενισχυμένο με οξείδιο του Λανθανίου) που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την διασύνδεση των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου σε μία συστοιχία SOFC θα πρέπει να είναι χημικά και μορφολογικά σταθερές τόσο σε οξειδωτικές όσο και σε αναγωγικές συνθήκες, ενώ θα πρέπει ο συντελεστής θερμικής διαστολής να είναι παρεμφερής με τα υπόλοιπα υλικά που απαρτίζουν την κυψέλη καυσίμου. Το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί για την στεγανότητα των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου τόσο μεταξύ τους όσο και με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον θα πρέπει επίσης να διαθέτει παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής με τα υπόλοιπα υλικά και χημική συμβατότητα με τα υπόλοιπα τμήματα της συστοιχίας και των αέριων μιγμάτων. Επιπλέον θα πρέπει να είναι ηλεκτρικά μονωμένο για να αποτραπεί οποιαδήποτε πιθανότητα βραχυκυκλώματος (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003).

1.3.3.1 Κυψέλες καυσίμου SOFCs επίπεδης γεωμετρίας

Οι κυψέλες καυσίμου SOFCs επίπεδης γεωμετρίας (planar SOFCs) αποτελούνται από επίπεδα, πολύ λεπτά κεραμικά δισκία, επιτρέποντας την επίτευξη εξαιρετικά υψηλών πυκνοτήτων ισχύος σε θερμοκρασίες των 800 °C ή και σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι κυψέλες καυσίμου SOFCs επίπεδης γεωμετρίας μπορούν να είναι υποστηριγμένες είτε στο ηλεκτρόδιο είτε στον ηλεκτρολύτη. Οι υποστηριγμένες στον στερεό ηλεκτρολύτη κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν μεμβράνες YSZ πάχους περίπου 100 μm, όπου η συνεισφορά τους στην συνολική ωμική αντίσταση του συστήματος εξακολουθεί να είναι ιδιαίτερα σημαντική ακόμα και στην θερμοκρασία των 900 °C. Στις υποστηριγμένες στο ηλεκτρόδιο κυψέλες καυσίμου, το υπόστρωμα μπορεί να είναι είτε η άνοδος είτε η κάθοδος. Σε αυτές τις διατάξεις, ο στερεός ηλεκτρολύτης έχει πάχος 5-30 μm, ενώ το πάχος του ηλεκτροδίου μπορεί να είναι μεταξύ 250 μm - 2 mm. Στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου υποστηριγμένων στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, οι συντελεστές θερμικής διαστολής του ηλεκτρολύτη YSZ και του περοβσκίτη LSM είναι παρόμοιοι και συνεπώς δεν υπάρχει κανένας περιορισμός όσον αφορά στην παρασκευή πολύ λεπτών υμενίων στερεού ηλεκτρολύτη. Αντίθετα στις περιπτώσεις των υποστηριγμένων στην άνοδο κυψελών καυσίμου, όπου ο συντελεστής θερμικής διαστολής των κεραμομεταλλικών μιγμάτων Ni-YSZ είναι μεγαλύτερος από αυτόν του ηλεκτρολύτη YSZ, το λεπτότερο πάχος ηλεκτρολύτη που μπορεί να παρασκευαστεί δεν δύναται να είναι μικρότερο των 30 μm (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003).

Οι κυψέλες καυσίμου SOFCs κυλινδρικής γεωμετρίας έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούν ιδιαίτερες διατάξεις για την στεγανοποίηση των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου, επιτρέποντας την λειτουργία σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες και κατά συνέπεια την επίτευξη υψηλών πυκνοτήτων ισχύος. Ο κλειστός από τη μία πλευρά σωλήνας του στερεού ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται υποστηριγμένος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, κατασκευάζεται αρχικά με εξώθηση (extrusion) και στη συνέχεια με πυροσυσσωμάτωση σε υψηλή θερμοκρασία. Το υλικό ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου τοποθετείται στο σωλήνα της καθόδου ως ένα λεπτό υμένιο πριν από την εναπόθεση του στερεού ηλεκτρολύτη. Με χρήση συμβατικών τεχνικών όπως η ηλεκτροχημική εναπόθεση ατμών (EVD), η επίστρωση ταινίας (tape casting) ή άλλες καινοτόμες τεχνικές

επεξεργασίας και διαμόρφωσης κεραμικών είναι δυνατό να παρασκευαστούν σωλήνες στερεού ηλεκτρολύτη με πάχος περίπου 40μm. Το υλικό της ανόδου στην συνέχεια εναποτίθεται με χρήση κατάλληλων αιωρημάτων και τεχνικών (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003).

1.3.3.2 Δυναμικό λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου SOFC

Το δυναμικό λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου SOFC μειώνεται γραμμικά με την πυκνότητα ρεύματος, από έναν ενδεικτικό συντελεστή 0.73 mV/mA/cm² στους 1000 °C και για τα συνήθη υλικά και πάχη αυτών των υλικών. Οι απώλειες δυναμικού στις κυψέλες καυσίμου SOFCs οφείλονται πρώτιστα στις ωμικές απώλειες (45, 18, 12 και 25% από την κάθοδο, την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη, και το υλικό ηλεκτρικής διασύνδεσης, αντίστοιχα). Η απώλεια δυναμικού επίσης εξαρτάται ισχυρά και από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Η απόδοση βελτιώνεται με τη χρήση καθαρού O₂ παρά του αέρα ως οξειδωτικό μίγμα, από το οποίο συμπεραίνεται ότι η υπέρταση συγκέντρωσης είναι σημαντική κατά τη διάρκεια της αναγωγής του O₂ του αέρα στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Αν και τόσο το H₂ όσο και το CO μπορούν να θεωρηθούν ως καύσιμα, το θεωρητικό δυναμικό για το H₂ υπερβαίνει αυτό του CO σε θερμοκρασίες πάνω από 800 °C. Συνεπώς, αύξηση του περιεχόμενου H₂ στο μίγμα τροφοδοσίας συνεπάγεται υψηλότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και κατά συνέπεια υψηλότερες αποδόσεις. Επιπλέον, χαμηλές συγκεντρώσεις H₂ ή/και CO αυξάνουν την υπέρταση συγκέντρωσης, και κατ' αυτό τον τρόπο το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου μειώνεται με την αξιοποίηση του καυσίμου. Ο παράγοντας χρήσης του καυσίμου και του οξειδωτικού είναι συνήθως της τάξης του 85 και 25%, αντίστοιχα. Τα τυπικά χαρακτηριστικά λειτουργίας των μικρής κλίμακας (μέχρι 5 kW_e) κυψελών καυσίμου SOFCs κυμαίνονται μεταξύ 0.6-0.79 V, στα 0.2-0.8 A/cm² στους 750-800 °C, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος της τάξης των 0.16-0.55 W/cm². Όταν οι συγκεκριμένες διατάξεις συνδυάζονται με αεριοστροβίλους, αναμένεται να επιτυγχάνονται ηλεκτρικές αποδόσεις της τάξης των 60–70% ενώ η απόδοση συμπαραγωγής είναι δυνατό να κυμανθεί μεταξύ 80–85%. Η ανθεκτικότητα των κυψελών καυσίμου SOFCs εξαρτάται από την επιλεγόμενη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας. Σε εργαστηριακές ή/και πιλοτικές δοκιμές έχει επιτευχθεί διάρκεια ζωής μέχρι 8 ετών σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Όμως περισσότεροι από 50 on/off κύκλοι μπορούν να προκαλέσουν ανεπανόρθωτη ζημία στα συστήματα SOFCs λόγω των επικείμενων θερμικών εντάσεων (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Staffell, 2007c; Williams *et al.*, 2004; Bujalski *et al.*, 2007; Zink *et al.*, 2007).

1.3.4 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων

Οι κυψέλες καυσίμου MCFCs τηγμένων ανθρακικών αλάτων μπορούν να λειτουργούν αποτελεσματικά με μίγματα καυσίμων που περιέχουν CO₂, δηλαδή με μίγματα που μπορούν να προέρχονται είτε από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων είτε από την αεριοποίηση του άνθρακα/λιγνίτη και της βιομάζας, μολονότι η ανάγκη για CO₂ στην κάθοδο απαιτεί είτε τη μεταφορά του από την έξοδο της ανόδου (συνήθης πρακτική) είτε την παραγωγή του από την καύση των

απαερίων της ανόδου. Ο ηλεκτρολύτης των κυψελών καυσίμου MCFCs αποτελεί έναν συνδυασμό αλκαλικών ανθρακικών αλάτων, που διατηρούνται σε μια κεραμική μήτρα από LiAlO_2 . Η μήτρα του ηλεκτρολύτη μπορεί να είναι είτε α - ή γ - LiAlO_2 . Οι κυψέλες καυσίμου MCFCs τηγμένων ανθρακικών αλάτων λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 600-700°C, όπου τα ανθρακικά άλατα σχηματίζουν ένα τηγμένο άλας, το οποίο είναι αγωγός ιόντων CO_3^{2-} . Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη επιδρά σημαντικά στην απόδοση και την αντοχή των κυψελών καυσίμου MCFCs, καθώς ευθύνεται για το μεγαλύτερο ποσοστό (>70%) των ωμικών απωλειών στην κυψέλη καυσίμου. Το Li_2CO_3 παρουσιάζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από το Na_2CO_3 και το K_2CO_3 , εντούτοις, η διαλυτότητα και η διαχυτότητα του αερίου μίγματος είναι σχετικά χαμηλή. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι μίγματα ανθρακικών αλάτων καλίου/λίθιου ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ – 62:38 mol %) για λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση και ανθρακικά άλατα νατρίου/λίθιου ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ - 52:48 έως 60:40 mol %), για λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Yuh *et al.*, 2002; Haile, 2003; Farooque *et al.*, 2006).

Οι προηγμένοι άνοδοι Ni περιέχουν Cr για να εξαλείψουν το πρόβλημα της συσσωμάτωσης. Εντούτοις, οι διμεταλλικοί άνοδοι Ni-Cr παρουσιάζουν ευαισθησία σε μηχανικές καταπονήσεις, ενώ το χρώμιο μπορεί να διαβρωθεί από το Li που υφίσταται στον ηλεκτρολύτη και να καταναλώσει το συγκεκριμένο ανθρακικό άλας. Βάσει των παραπάνω οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιαστεί στην μείωση του ποσοστού του Cr από το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Οι τεχνολογικά προηγμένες κάθοδοι αποτελούνται από lithiated-NiO. Η διάλυση της καθόδου πιθανώς είναι ο κυριότερος παράγοντας που περιορίζει τη διάρκεια ζωής των κυψελών καυσίμου MCFCs, ιδιαίτερα σε συνθήκες λειτουργίας υπό πίεση. Οι διπολικοί δίσκοι αποτελούνται από τον διαχωριστή, τους συλλέκτες ρεύματος και το υλικό στεγανοποίησης. Οι διπολικοί δίσκοι κατασκευάζονται συνήθως από λεπτά φύλλα κράματος ανοξειδωτού χάλυβα που επικαλύπτεται από τη μια πλευρά με επίστρωση Ni, υμένιο το οποίο παραμένει σταθερό και αναλλοίωτο στο αναγωγικό περιβάλλον της ανόδου (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Yuh *et al.*, 2002).

Για να επιτευχθεί ικανοποιητική αγωγιμότητα απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Οι περισσότερες συστοιχίες κυψελών καυσίμου MCFCs λειτουργούν στους 650 °C, έτσι ώστε να επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις και να αυξάνεται η διάρκεια ζωής της συστοιχίας. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 650 °C αυξάνονται οι απώλειες του ηλεκτρολύτη, λόγω της εξάτμισης του και της έντονης διάβρωσης των υλικών. Το δυναμικό των κυψελών καυσίμου MCFCs ποικίλλει ανάλογα με τη σύσταση των αερίων μιγμάτων τροφοδοσίας. Αυξάνοντας την μετατροπή των αντιδρώντων μειώνεται γενικά η απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Τυπικά επιλέγεται ένας παράγοντας χρήσης του καυσίμου της τάξης του 75 έως 85%. Η ηλεκτροχημική αντίδραση στην κάθοδο περιλαμβάνει την κατανάλωση δύο moles CO_2 για κάθε mol O_2 , και αυτή η αναλογία παρέχει τη βέλτιστη απόδοση της καθόδου (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Yuh *et al.*, 2002).

Η σταθερότητα των κυψελών καυσίμου MCFCs αποτελεί ένα κρίσιμο ζήτημα το οποίο θα πρέπει να αντιμετωπιστεί για την επιτυχή εμπορευματοποίηση των συγκεκριμένων διατάξεων. Ως στόχος θεωρείται ότι η υποβάθμιση του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 15 mV/a για διάρκεια λειτουργίας 5 ετών. Οι σημερινές διατάξεις MCFCs εμφανίζουν μια μέση υποβάθμιση του δυναμικού τους λειτουργίας των 40 mV/a. Σε πλήρη λειτουργία, μία κυψέλη καυσίμου

MCFC μπορεί να επιτύχει απόδοση μέχρι 55%, η οποία μειώνεται σε μικρά φορτία. Οι συμβατικές κυψέλες καυσίμου MCFCs τηγμένων ανθρακικών αλάτων λειτουργούν σε ένα εύρος 100-200 mA/cm² και σε δυναμικό 750-900 mV/μοναδιαία κυψέλη, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος μεγαλύτερες από 150 mW/cm². (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Yuh *et al.*, 2002).

1.3.5 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος

Οι κυψέλες καυσίμου PAFCs φωσφορικού οξέος αποτελούν την πρώτη ουσιαστικά τεχνολογία κυψελών καυσίμου που εμπορευματοποιήθηκε. Η συγκεκριμένη κατηγορία κυψελών καυσίμου αντιπροσώπευε σχεδόν το 40% των εγκατεστημένων μονάδων κυψελών καυσίμου το 2004 (Sammes *et al.*, 2004). Η δυναμικότητα των περισσότερων επιδεικτικών μονάδων PAFCs κυμαινόταν μεταξύ 50-200 kW, αλλά πρέπει να επισημανθεί ότι έχουν κατασκευαστεί τόσο μεγαλύτερες μονάδες (1-10 MW) όσο και μικρότερα συστήματα PAFCs (1-10 kW) (Ghouse *et al.*, 2000 Yang *et al.*, 2002). Η διάρκεια ζωής των κυψελών καυσίμου PAFCs έχει αποδειχθεί ότι προσεγγίζει τα 5 έτη, στα οποία η υποβάθμιση της απόδοσης του δεν ξεπερνά το 5%. Η τεχνολογία παρασκευής των ηλεκτροδίων/ηλεκτρολυτών φωσφορικού οξέος που χρησιμοποιούνται στα PAFCs θεωρείται ότι βρίσκεται σε στάδιο ωρίμανσης. Εντούτοις, απαιτείται περαιτέρω αύξηση στην πυκνότητα ισχύος και μείωση του κόστους, ώστε να είναι από οικονομικής απόψεως ανταγωνιστικές (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003; Haile, 2003).

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου PAFCs αποτελείται από ένα πυκνό (μέχρι και 100%) διάλυμα H₃PO₄ το οποίο τοποθετείται σε μήτρα από καρβίδιο του πυριτίου. Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης είναι αγωγός πρωτονίων. Η σχετική σταθερότητα του πυκνού διαλύματος H₃PO₄ είναι υψηλή, επιτρέποντας στις κυψέλες καυσίμου PAFCs να λειτουργούν σε θερμοκρασίες μέχρι τους 220°C. Τα συμβατικά συστήματα PAFCs λειτουργούν μεταξύ 150 και 220°C, επειδή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αγωγιμότητα του διαλύματος H₃PO₄ είναι χαμηλή. Επιπλέον σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι πιθανή η δηλητηρίαση του ανοδικού ηλεκτροδίου (Pt) από το μονοξείδιο του άνθρακα, όπως σημειώθηκε και στην περίπτωση των PEMFCs. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελείται από Λευκόχρυσο, Pt, ο οποίος υποστηρίζεται σε άνθρακα (carbon black). Η περιεκτικότητα σε Pt είναι περίπου ίση με 0.1 mg/cm² στην περίπτωση του ανοδικού ηλεκτροδίου και 0.50 mg Pt/cm² στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Επίσης, ως καθοδικά ηλεκτρόδια έχουν εξεταστεί μέταλλα μετάπτωσης (π.χ. σίδηρος, κοβάλτιο), οργανικά μακροκυκλικά μόρια (τετραμεθοξυφαινολοπορφυρίνες, φθαλοκυανίδια, κ.α.) και κράματα Pt με μέταλλα μετάπτωσης, όπως τα Ti, Cr, V και Zr. Τα ηλεκτρόδια εκτός του ηλεκτροκαταλύτη περιέχουν και 30-50% κ.β. πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο αποτελεί υλικό σύνδεσης (binder) που χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση και διατήρηση της δομής του ηλεκτροδίου. Οι διπολικοί δίσκοι διαχωρίζουν τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου και τις συνδέουν ηλεκτρικά, διαμορφώνοντας ταυτόχρονα τα απαραίτητα κανάλια διάχυσης των αερίων μιγμάτων (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003).

Μια από τις σημαντικότερες αιτίες υποβάθμισης της απόδοσης των κυψελών καυσίμου PAFCs, είναι η πλημμύριση και ξήρανση των ηλεκτροδίων λόγω της

μετακίνησης του H_3PO_4 μεταξύ της μήτρας και των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια του κύκλου πλήρωσης της κυψέλης καυσίμου. Η χημειορόφηση του μονοξειδίου του άνθρακα επηρεάζει τα ηλεκτρόδια Pt που δρουν και ως οι καταλύτες των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Τόσο η θερμοκρασία όσο και η συγκέντρωση του CO επιδρούν σημαντικά σε αυτό το φαινόμενο, ενώ τόσο το H_2S όσο και το COS μειώνουν δραματικά την ενεργότητα των χρησιμοποιούμενων καταλυτικών συστημάτων. Η αύξηση της πίεσης ενισχύει την απόδοση των κυψελών καυσίμου PAFCs, λόγω της χαμηλότερης υπέρτασης συγκέντρωσης στην κάθοδο και κατά συνέπεια της αύξησης του αντιστρεπτού δυναμικού της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση στη θερμοκρασία έχει επίσης ευεργετική επίδραση στην απόδοση (0.55-1.15 mV/oC), επειδή μειώνονται συνολικά οι υπερτάσεις ενώ ταυτόχρονα η κινητική της αναγωγής του οξυγόνου βελτιώνεται (US DOE, 2002; Larminie et al., 2003).

Το δυναμικό που είναι δυνατό να επιτευχθεί στις κυψέλες καυσίμου PAFCs μειώνεται λόγω των ωμικών αντιστάσεων και των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης, οι οποίες αυξάνονται με την πυκνότητα ρεύματος κατά έναν παράγοντα 0.45-0.75 mV/mA/cm², για ατμοσφαιρική πίεση, και 0.4-0.5 mV/mA/cm², για λειτουργία σε υψηλές πιέσεις (μέχρι 8 bar). Το μεγαλύτερο ποσοστό της υπέρτασης οφείλεται στην κάθοδο και είναι μεγαλύτερο χρησιμοποιώντας αέρα (560 mV σε 300 mA/cm²) αντί για καθαρό οξυγόνο (480 mV σε 300 mA/cm²). Η υπέρταση λόγω της ανόδου είναι πολύ χαμηλή (-4 mV/100 mA/cm²) χρησιμοποιώντας καθαρό H_2 ως καύσιμο. Οι ωμικές απώλειες είναι επίσης σχετικά μικρές, οι οποίες ανέρχονται περίπου σε 12 mV για 100 mA/cm² πυκνότητα ρεύματος. Οι κυψέλες καυσίμου PAFCs φωσφορικού οξέος λειτουργούν συνήθως σε πυκνότητες ρεύματος μεταξύ 100-450 mA/cm² και σε δυναμικά 600-800 mV/μοναδιαία κυψέλη, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος 100-330 mW/cm², και ηλεκτρικές αποδόσεις 40-55% ως προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, HHV. Ένας από τους κυριότερους τομείς, στους οποίους εστιάζεται η έρευνα στα PAFCs αφορά στην επέκταση της ωφέλιμης ζωής τους σε περισσότερες από 40000 h συνεχούς λειτουργίας χωρίς να υποβαθμίζεται η απόδοσή τους (US DOE, 2002; Larminie et al., 2003; Staffell et al., 2007).

1.3.6 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου AFCs ήταν η πρώτη τεχνολογία κυψελών καυσίμου που εφαρμόστηκε στην πράξη και συγκεκριμένα στις διαστημικές αποστολές της NASA από τις αρχές της δεκαετίας του '60 (US DOE, 2002). Το κυριότερο πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου AFCs είναι η ταχεία κινητική των αντιδράσεων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων δυναμικών και κατά συνέπεια υψηλότερων αποδόσεων σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου (Gouirec et al, 2004). Εντούτοις, αυτά τα πλεονεκτήματα εξαλείφονται όταν οι AFCs τροφοδοτούνται με καύσιμο φυσικό αέριο (Staffell et al, 2007). Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται αποτελείται από πυκνό (85 wt%) διάλυμα KOH στις υψηλών θερμοκρασιών κυψέλες καυσίμου AFCs (~250°C), ή από αραιό (35-50 wt%) διάλυμα KOH στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (< 120 °C). Το διάλυμα KOH διατηρείται και αυτό, όπως στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, σε μια μήτρα αμιάντου. Το CO αποτελεί και στην

συγκεκριμένη περίπτωση δηλητήριο, ενώ επιπλέον το CO₂ αντιδρά με KOH παράγοντας K₂CO₃. Συνεπώς ακόμη και οι μικροποσότητες του περιβαλλοντικού CO₂ μπορούν να αποβούν καταστρεπτικές για την απόδοση και την διάρκεια ζωής της κυψέλης καυσίμου. Η περιορισμένη διάρκεια ζωής, η οποία οφείλεται κυρίως στην παρουσία ατμοσφαιρικού CO₂ και το κόστος απομάκρυνσης του CO₂ τόσο στον αέρα όσο και στα καύσιμα, δικαιολογούν τις περιορισμένες εφαρμογές των κυψελών καυσίμου AFCs (US DOE, 2002; Staffell *et al.*, 2007; Price Waterhouse Coopers, 2006; Worldwide Fuel Cell Industry Survey, 2006). Εντούτοις, το κόστος των AFCs μπορεί να μειωθεί σημαντικά, ιδιαίτερα στην περίπτωση που μειωθεί το κόστος και βελτιστοποιηθούν οι μέθοδοι παρασκευής των υλικών, από τα οποία απαρτίζεται (Staffell *et al.*, 2007; McLean *et al.*, 2001; Gülzow *et al.*, 2004).

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου AFCs αποτελείται από ένα υδατικό διάλυμα KOH, συγκέντρωσης 6-12 N. Ο ηλεκτρολύτης με 35% περιεκτικότητα σε KOH (περίπτωση χαμηλών θερμοκρασιών AFCs) ανατροφοδοτείται συνήθως από μια δεξαμενή που τοποθετείται στην πλευρά της ανόδου. Η μήτρα του ηλεκτρολύτη, η οποία αποτελείται από αμίαντο, ουσιαστικά λειτουργεί και ως διαχωριστής των αερίων μιγμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού. Επίσης όμως για τη μήτρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο διαχωριστής των μιγμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού (μήτρα ηλεκτρολύτη) των AFCs που είναι συνήθως αμίαντος, αλλά χρησιμοποιούνται επίσης τιτανικό κάλιο, φωσφορική δημητρία ή ζirkονία. Στις περισσότερες περιπτώσεις ως ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα σε υψηλές περιεκτικότητες (δηλ. 80% Pt - 20% Pd). Επίσης, στοχεύοντας στην περαιτέρω μείωση του κόστους έχουν δοκιμαστεί ως ηλεκτροκαταλύτες και μη ευγενή μέταλλα, όπως Ni και Ag με ιδιαίτερα υψηλή ειδική επιφάνεια καθώς και μικτά οξειδία τύπου σπινελίου και περοβσκίτη. Οι περιεκτικότητες σε ευγενή μέταλλα είναι της τάξης των 5 g/m². Ο ηλεκτροκαταλύτης είναι διεσπαρμένος σε πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα. Μια τυπική διάταξη AFC επίσης περιλαμβάνει τους συλλέκτες ρεύματος από νικέλιο καθώς και τους διπολικούς δίσκους, οι οποίοι αποτελούνται από μαγνήσιο με επίστρωση χρυσού (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003).

Στην άνοδο ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε καθαρό H₂ ή αμμωνία υπό τη μορφή των προϊόντων διάσπασής της, δηλαδή μίγμα με 25% N₂, 75% H₂ και μικρές ποσότητες NH₃. Λόγω του υψηλού ποσοστού διάχυσης του υδρογόνου, στην περίπτωση της τροφοδοσίας με NH₃, το δυναμικό της κυψέλης μειώνεται σε μικρό βαθμό σε μέσες πυκνότητες ρεύματος. Ο καθαρισμός του αερίου από τα ανθρακούχα υπολείμματα θεωρείται απαραίτητος στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο το H₂ (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003).

Το δυναμικό λειτουργίας των αλκαλικών κυψελών καυσίμου AFC κυμαίνεται μεταξύ 0.6-0.85 V σε πυκνότητες ρεύματος 100-250 mA/cm², όπου επιτυγχάνονται πυκνότητες ισχύος της τάξεως των 60-180 mW/cm². Η εταιρεία UTC fuel cells έχει κατασκευάσει κυψέλες καυσίμου AFCs, οι οποίες επιτυγχάνουν πυκνότητα ισχύος ίση με 3.4 W/cm² σε δυναμικό 0.8V και για πυκνότητα ρεύματος 4.3 A/cm² (Staffell *et al.*, 2007; McLean *et al.*, 2001; Staffell, 2007a). Οι κυψέλες καυσίμου AFCs δεν έχουν εμπορευματοποιηθεί έως σήμερα, γεγονός που αποδίδεται στα προβλήματα που σχετίζονται με τη διάρκεια ζωής και την υποβάθμιση της απόδοσης λόγω της παρουσίας του CO₂ (McLean *et al.*, 2001; Gülzow *et al.*, 2004). Ο βαθμός υποβάθμισης κυμαίνεται μεταξύ 160-200 mV/a και η διάρκεια ζωής μεταξύ 4000-10000 ώρες λειτουργίας (περίπου μισό με ένα έτος) (Staffell *et al.*, 2007; Staffell, 2007a). Εντούτοις, η μέση διάρκεια ζωής της συστοιχίας δεν υπερβαίνει τις 4000 h.

Για την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου AFCs σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και λαμβάνοντας υπόψη τα σχετιζόμενα οικονομικά μεγέθη, θα πρέπει η διάρκεια ζωής των συγκεκριμένων διατάξεων να υπερβεί τις 40000 h (US DOE, 2002; Larminie *et al.*, 2003).

1.4 Τεχνο-οικονομική αξιολόγηση των κυψελών καυσίμου. Προοπτικές της αγοράς

Όπως για κάθε νέο προϊόν, τόσο η δαπάνη για την αγορά όσο και το λειτουργικό κόστος των κυψελών καυσίμου αποτελούν σημαντικούς παραμέτρους που σχετίζονται άμεσα με την εμπορευματοποίηση τους. Το συνολικό κόστος μπορεί να διαχωριστεί στο κόστος του καυσίμου και σε άλλες λειτουργικές δαπάνες καθώς και στην αρχική πάγια επένδυση. Το βασικό ποσοστό του αρχικού κόστους καταλαμβάνεται ουσιαστικά από το κόστος κατασκευής, το οποίο σχετίζεται άμεσα με τον όγκο παραγωγής και κατά συνέπεια με την εισαγωγή οικονομιών κλίμακας (Lipman *et al.*, 2004; Hawkes *et al.*, 2005; Alanne *et al.*, 2006; Williams *et al.*, 2004).

1.4.1 Κόστος των κυψελών καυσίμου

Το κόστος κατασκευής μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου τύπου PEM περιλαμβάνει το κόστος της μεμβράνης, των ηλεκτροδίων, του καταλύτη λευκόχρυσου, των διπολικών δίσκων, των περιφερειακών υλικών και της συναρμολόγησης της διάταξης (μικρό ποσοστό του συνολικού κόστους). Μια εκτίμηση για το συνολικό κόστος των διατάξεων κυψελών καυσίμου PEMFC (έτος αναφοράς 2004), παρουσιάζεται στον πίνακα 3.

	€/m ²	€/kW _e	Ποσοστό (%)
Μεμβράνη	357	179	14
Ηλεκτρόδια	1016	509	39
Διπολικοί δίσκοι	1179	589	45
Λευκόχρυσος	34	17	1
Περιφερειακά	11	6	0
Διάταξη		6	0
Σύνολο		1304	100

Πίνακας 3: Κατανομή του κόστους κατασκευής των PEMFC (Tsuchiya, 2004)

Στην περίπτωση των συστοιχιών κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, εν αντιθέσει με τις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, το κόστος των ηλεκτροδίων είναι σχετικά χαμηλό αφού δεν απαιτείται η χρήση πολύτιμων μετάλλων, οι δαπάνες όμως για την κατασκευή της συστοιχίας, λόγω της αυξημένης πολυπλοκότητας, είναι περισσότερες. Συνεπώς διαπιστώνεται ότι η κατασκευή αυτής

καθ' αυτής της συστοιχίας αποτελεί περίπου το ένα τρίτο του συνολικού κόστους κατασκευής ενός συστήματος κυψελών καυσίμου. Επίσης ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού κόστους οφείλεται στην προ-επεξεργασία του καυσίμου (αναμόρφωση, καθαρισμός κ.λπ.), στις διαδικασίες ελέγχου και αυτοματοποίησης των μονάδων και στην διαχείριση της παραγόμενης ισχύος. Για τα μικρής κλίμακας συστήματα SOFC, το κόστος της συστοιχίας αποτελεί το 40–45% του συνολικού κόστους. Αυτή η κατανομή του κόστους κατασκευής θα μπορούσε να ισχύει σε ικανοποιητικό βαθμό για συστήματα PEMFC. Στην περίπτωση όμως των συστοιχιών κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών η θερμική μόνωση του συστήματος είναι δυνατό να συνεισφέρει σημαντικά στο συνολικό κόστος, ειδικά για χαμηλές τιμές παραγόμενης ισχύος (US DOE, 2002).

Μικρά συστήματα λίγων kW_e ίσως να μη λειτουργούν ικανοποιητικά σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Ενώ αυτό το γεγονός απλοποιεί το σχεδιασμό και μειώνει το κόστος για τους συμπιεστές και τους αποσυμπιεστές πιθανώς να επιδρά αρνητικά στην τελική παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Τα διαθέσιμα σήμερα συστήματα κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών παράγουν περίπου 250 kW_e (για αυτά τα συστήματα, η προσθήκη ενός αεριοστρόβιλου μπορεί να αυξήσει την ηλεκτρική απόδοση μέχρι και 60%). Ο πίνακας 4 περιλαμβάνει την ανάλυση του κόστους των κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών για χρήση σε σταθερές εφαρμογές (IEA, 2005; Blesl *et al.*, 2004; Alanne *et al.*, 2006). Σήμερα, το κόστος κατασκευής των κυψελών καυσίμου τύπου PEM αναφέρεται να ποικίλει ανάλογα με την κλίμακα, την παραγόμενη ισχύ και τις απαιτήσεις για το σύστημα αναμόρφωσης του καυσίμου. Η λιανική τιμή για μία κυψέλη καυσίμου PEMFC κυμαίνεται μεταξύ 3000 – 6000 \$/kW (Cotrell *et al.*, 2003; Fuel Cells, 2000).

	-	SOFC	-	MCFC
	€/kW _e	ποσοστό, %	€/ kW _e	ποσοστό, %
Συστοιχία κυψέλης καυσίμου	4714	42	4661	50
Λέβητας	4672	41	2146	23
Λειτουργικό σύστημα	1231	11	820	9
Αναμορφωτής	52	0	544	6
Εναλλάκτης θερμότητας	274	2	286	3
Καυστήρας	109	1	258	3
Παροχή αέρα	118	1	31	0
Μετατροπέας	151	1	88	1
Σκελετός (frame)	0	0	500	5
Σύνολο	11319	-	9334	-

Πίνακας 4: Εκτιμήσεις του κόστους της παραγόμενης ισχύος σε κυψέλες καυσίμου SOFC και MCFC (Blesl *et al.*, 2004)

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω κόστη και την δυσκολία για την εκτίμηση των πιθανών περιθωρίων κέρδους από τις εταιρείες καθώς και τις δαπάνες που θα

πρέπει να πραγματοποιηθούν για την έρευνα και ανάπτυξη αυτών των συστημάτων, οι λιανικές τιμές των μικρότερων συστημάτων (μέχρι 5 kW) κυμαίνονται μεταξύ 10000 και 50000 €/kW_e, ενώ των μεγαλύτερων υπολογίζονται μεταξύ 5000 και 18000 €/kW_e (Pehnt *et al.*, 2004).

1.4.1.1 Τεχνολογική πρόοδο και εμπειρία

Για την μείωση του κόστους κατασκευής των κυψελών καυσίμου και κατά συνέπεια των λιανικών τιμών πώλησης αυτών των συστημάτων, ένα σημαντικό σημείο που θα επηρεάσει τις παραπάνω τιμές είναι εάν τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται οι κυψέλες καυσίμου παράγονται σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές διεργασίες. Το 2000 υπολογίστηκε ένα κόστος παραγωγής γύρω στα 100 €/kW_e για μια ετήσια παραγωγή 500000 PEMFC (Bar-On *et al.*, 2002). Το 2005, η εταιρεία Ballard υποστήριξε ότι το κόστος κατασκευής των PEMFC θα μπορούσε να μειωθεί σε 75 €/kW_e, ακόμη και με το σημερινό status της τεχνολογίας, συμπεριλαμβανομένου και των υλικών, ενώ στοχεύει να το μειώσει ακόμα περαιτέρω σε 20 €/kW_e μέχρι το 2010 (IEA, 2005; Ballard, 2005). Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου τύπου PEM χρησιμοποιούν μεμβράνες Nafion[®] πάχους από 50 έως 175 μm, το οποίο αντιστοιχεί σε ένα κόστος 450 €/m² ή σε 110–250 €/kW_e. Οι μεμβράνες αυτές είναι πιθανό να βελτιωθούν σημαντικά μέσα στην ερχόμενη δεκαετία οδηγώντας σε σημαντικές μειώσεις στο κόστος κατασκευής κατά 10-20 φορές (IEA, 2005).

	€/m ²	€/kW	ποσοστό, %
Μεμβράνη	36	9 – 12	16 – 25
Ηλεκτρόδια	69 – 107	17 – 36	48 – 49
Διπολικόι δίσκοι	25 – 65	6 – 21	17 – 29
Λευκόχρυσος (καταλύτης)	6	1 – 2	3 – 4
Περιφερειακά	3	1	1 – 2
Διάταξη		1	2 – 4
Σύνολο		36 – 74	100

Πίνακας 5: Εκτιμήσεις του μελλοντικού κόστους κατασκευής των συστοιχιών PEMFC για παραγωγική ικανότητα 250000 MW_e/a (Tsuchiya, 2004)

Το κόστος των ηλεκτροδίων εξαρτάται επίσης από την τεχνολογία, τα υλικά και τον όγκο παραγωγής. Η αυτοματοποιημένη παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα μπορεί να μειώσει το σχετικό κόστος ακόμη και σε 100 €/m² (IEA, 2005).

	SOFC (200 kW)		MCFC (300 kW)	
	€/kW _e	μερίδιο, %	€/kW _e	μερίδιο, %
Συστοιχία κυψέλης καυσίμου	396	33	418	35
Λέβητας	382	32	311	26
Λειτουργικό σύστημα	104	9	119	10
Αναμορφωτής	52	4	44	4
Εναλλάκτης θερμότητας	66	6	60	5
Καυστήρας	38	3	47	4
Παροχή αέρα	38	3	9	1
Μετατροπέας	66	6	69	6
Σκελετός (frame)	42	4	101	9
Σύνολο	1184		1179	

Πίνακας 6: Εκτίμηση κόστους κατασκευής συστημάτων SOFC και MCFC (Blesl *et al.*, 2004)

Τα σημερινά συστήματα PEMFC που λειτουργούν στους 80°C απαιτούν 5 g/m² ποσότητα λευκόχρυσου τόσο για το ανοδικό όσο και για το καθοδικό ηλεκτρόδιο ή 10 g/m² στο σύνολο (5 g Pt/kW_e για πυκνότητες ισχύος περίπου 2 kW_e/m²). Οι νέες μεμβράνες, που λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C, αναμένεται να μειώσουν την απαιτούμενη ποσότητα λευκόχρυσου σε περίπου 0.2 g/kW_e. Η ποσότητα λευκόχρυσου της ανόδου μπορεί εύκολα να μειωθεί χωρίς να επηρεαστεί η απόδοση. Εντούτοις, η μείωση του λευκόχρυσου στην κάθοδο σε 2–4 g/m² οδηγεί σε απώλειες της απόδοσης από 2–4% (Gasteiger *et al.*, 2005).

Η βελτίωση που έχει επιτευχθεί στα μέσα διάχυσης καθώς και η ανάπτυξη νέων καινοτόμων δομών ηλεκτροδίων μπορούν να αυξήσουν την πυκνότητα ισχύος και να μειώσουν αναλόγως την απαιτούμενη ποσότητα του λευκόχρυσου. Οι νέες τεχνολογίες παρασκευής ηλεκτροδίων που οδηγούν σε μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες μπορούν επίσης να μειώσουν την ποσότητα του λευκόχρυσου, ενώ η χρήση ενός νέου περισσότερο ενεργού πολύ-μεταλλικού ηλεκτροδίου Pt-Co-Cr φαίνεται ότι δύναται να αυξήσει την ενεργότητα και κατά συνέπεια την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (De Castro *et al.*, 2004). Ένα πιθανό εμπόδιο για την πλήρη ανάπτυξη της αγοράς όσον αφορά στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM, έγκειται στην περιορισμένη παγκόσμια παραγωγική ικανότητα του λευκόχρυσου, η οποία σήμερα προσεγγίζει τους 200 t ετησίως. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος πιθανές λύσεις θα αποτελούσαν η ανακύκλωση του λευκόχρυσου ή η χρήση άλλων πολύτιμων μετάλλων (π.χ. παλλάδιο, ρουθίνιο) χωρίς όμως να φαίνεται να είναι αρκετές για να ικανοποιήσουν την ενδεχόμενη ζήτηση. Κατά συνέπεια, οι νέοι ενεργοί καταλύτες - που δεν περιέχουν Pt - ή οι υψηλής θερμοκρασίας μεμβράνες είναι σημαντικοί όχι μόνο για τη μείωση του κόστους κατασκευής αλλά και για την διασφάλιση της επιτυχούς εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμου PEMFC.

1.4.1.2 Διπολικοί δίσκοι

Οι διπολικοί δίσκοι κατασκευάζονται από κονιορτοποιημένο γραφίτη ή ανοξειδωτο χάλυβα με επίστρωση χρυσού. Ερευνητικές προσπάθειες στοχεύουν να αντικαταστήσουν αυτά τα υλικά με πολυμερή ή χαμηλού κόστους κράματα χάλυβα, τα οποία θα επιτρέψουν τη χρήση χαμηλού κόστους τεχνικών παραγωγής. Ακόμη και σήμερα, οι διπολικοί δίσκοι μπορούν να παραχθούν με κόστος της τάξης των 200 €/kW, εάν ο όγκος παραγωγής αυξηθεί σε 10000 τμχ/χρόνο και ακόμη λιγότερο από 20 €/kW για παραγωγική ικανότητα 1 εκατομμυρίου τεμαχίων/χρόνο, δηλ. 10–30 €/kW_e για πυκνότητες ισχύος της τάξης των 2–6 kW_e/m² (IEA, 2005).

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, είναι εφικτό το κόστος των συστοιχιών κυψελών καυσίμου τύπου PEM να μειωθεί και κάτω από 70 €/kW_e στο εγγύς μέλλον, ενώ ένα προβλεπόμενο κόστος 40 €/kW_e μπορεί να είναι εφικτό, υποθέτοντας μια αύξηση της πυκνότητας ισχύος σε 4 kW_e/m² με χρήση φτηνότερων ηλεκτροδίων και διπολικών δίσκων. Εντούτοις, υπολογίζεται ότι η μείωση του κόστους σε αυτά τα χαμηλά επίπεδα δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί χωρίς σημαντικές βελτιώσεις στις υφιστάμενες τεχνολογίες. Συνεπώς απαιτείται αφενός η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών παραγωγής για τις μεμβράνες, τα ηλεκτρόδια και τους διπολικούς δίσκους καθώς και η χρησιμοποίηση νέων φτηνότερων υλικών. Εάν πραγματοποιηθούν τα παραπάνω τότε είναι δυνατόν να επιτευχθούν ακόμα υψηλότερες πυκνότητες ισχύος και αποδόσεις καθώς και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (IEA, 2005). Επιπλέον, υπάρχει μια κρίσιμη ισορροπία μεταξύ των υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος και των υψηλότερων αποδόσεων, και ανάλογα με το κόστος επένδυσης και το κόστος καυσίμου υπάρχει μια βέλτιστη πυκνότητα ισχύος για να ελαχιστοποιηθεί το κόστος ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας. Οι σημερινές κυψέλες επιτυγχάνουν 0.3–0.6 A/cm² σε 0.6–0.7 V, με την πυκνότητα ισχύος να κυμαίνεται από 1.8–4.2 kW_e/m² (2 kW_e/m² κατά μέσο όρο). Εντούτοις, τα 3 kW_e/m² είναι δυνατό να επιτευχθούν με ελάχιστες βελτιώσεις και τεχνολογικές παρεμβάσεις, ενώ τιμές της τάξης των 4–6 kW_e/m² θα απαιτούσαν νέα βελτιωμένα υλικά τόσο για τις μεμβράνες όσο και για τα ηλεκτρόδια.

Όμως η αποκτηθείσα εμπειρία λόγω των υψηλότερων όγκων παραγωγής μπορεί να αποτελέσει τον σημαντικότερο παράγοντα για την μείωση του κόστους των συστημάτων κυψελών καυσίμου. Μία ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων της εμπειρίας, και για έναν μέσο παράγοντα μάθησης ίσο με 0.8, προβλέπει μείωση του κόστους των συστημάτων κυψελών καυσίμου - για τιμή εισόδου στην αγορά της τάξης των 15000 €/kW_e για 20 MW_e αθροιστική παραγωγή ισχύος - ακόμη και κάτω από 2000 €/kW_e σε ένα αθροιστικό ρυθμό παραγωγής πάνω από 10000 MW_e (Mahadevan *et al.*, 2007; Pehnt *et al.*, 2004). Ειδικά για τα συστήματα SOFC που τροφοδοτούνται από φυσικό αέριο, υποθέτοντας μια ετήσια παραγωγή 500000 μονάδων, το κόστος αναμένεται να κυμανθεί από 725 έως 1400 €/kW_e ανάλογα με το μέγεθος του προς χρήση συστήματος (IEA, 2005).

	Συμβατικός	SOFC 2010	SOFC 2030
Ειδική επένδυση, €/kW	1000	5000	1000
Ηλεκτρική ισχύς, kW _e	200	200	200
Θερμική ισχύς, kW _{th}	326	244	164
Ηλεκτρική απόδοση, %	38	45	55
Συνολική απόδοση (ηλεκτρική + θερμική), %	90	85	90
Συντήρηση, €/kWh	1.5	2.5	0.5

Πίνακας 7: Σύγκριση συμβατικού συστήματος SOFC και υβριδικών συστημάτων SOFC-CHP (IEA, 2005)

1.4.1.3 Ανταγωνιστικό κόστος των συστημάτων κυψελών καυσίμου

Το κόστος στο οποίο οι κυψέλες καυσίμου θα γίνουν ανταγωνιστικές ως προς τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας καθορίζεται από τα αντίστοιχα κόστη αυτών των ανταγωνιστικών τεχνολογιών. Λόγω των υψηλότερων αποδόσεων τους, οι κυψέλες καυσίμου δύνανται να παραμείνουν κατά 20–30% ακριβότερες σε σχέση με άλλα συστήματα παραγωγής ισχύος και αυτή η διαφορά τείνει να αυξάνεται για τα μικρότερα συστήματα κυψελών καυσίμου. Ειδικά για μικρές εφαρμογές (μέχρι 5 kW), οι υψηλές τιμές της οικιακής ηλεκτρικής ενέργειας προβλέπεται να οδηγήσουν σε ένα κόστος κυψελών καυσίμου μέχρι και 2000 €/kW_e (Pehnt *et al.*, 2004; Hawkes *et al.*, 2005).

	PEMFC	SOFC	PAFC	AFC
Δυναμικό λειτουργίας, V	0.59 – 0.73	0.63 – 0.75	0.64 – 0.72	0.64 – 0.82
Πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας, A/cm ²	0.40 – 0.90	0.32 – 0.67	0.16 – 0.31	0.09 – 0.24
Πυκνότητα ισχύος, W/cm ²	0.27 – 0.56	0.22 – 0.46	0.11 – 0.21	0.06 – 0.18
Απόδοση συστοιχίας, % HHV	36.5 – 50.0	42.0 – 64.5	40.5 – 54.5	42.5 – 49.5
Απόδοση συστήματος, % HHV	23.0 – 31.5	27.0 – 41.5	26.0 – 35.0	27.0 – 32.0
Συνολική απόδοση, % HHV	63.5 – 81.5	67.0 – 71.0	74.0 – 87.0	~ 87.0
Διάρκεια ζωής, kh	7 – 21	15 – 59	30 – 53	4 – 8
Διάρκεια ζωής, χρόνια	0.7 – 2.4	1.7 – 6.7	3.5 – 6.1	0.5 – 0.9
Απενεργοποίηση, mV/χρόνο	13.1 – 74.5	28.0 – 73.6	14.9 – 39.4	78.8 – 254.0
Απενεργοποίηση, %/χρόνο	2 – 11	4 – 10	2 – 6	11 – 35
Κόστος συστοιχίας, €/kW _e	300 – 900	200 – 600		150 – 600
Κόστος συστήματος, €/kW _e	530 – 1130	680 – 1080	2500 – 5000	375 – 825
Λιανική τιμή, €/kW (στόχος)	220 – 440	510 – 970	660 – 1100	120 – 230

Πίνακας 8: Αποδόσεις και κόστη κυψελών καυσίμου τύπου PEM, SOFC, PAFC και AFC, μέχρι 5 kW (Staffell *et al.*, 2007)

Το σημερινό τεχνολογικό επίπεδο των μικρών μονάδων (0.5-5 kW_e) κυψελών καυσίμου τύπου PEM, SOFC, AFC και PAFC, για σταθερές εφαρμογές απεικονίζεται στον πίνακα 8. Η απόδοση των συστημάτων αναφέρεται στις ηλεκτρικές απώλειες του συστήματος των κυψελών καυσίμου (ανεμιστήρες, αντλίες, έλεγχος) και της

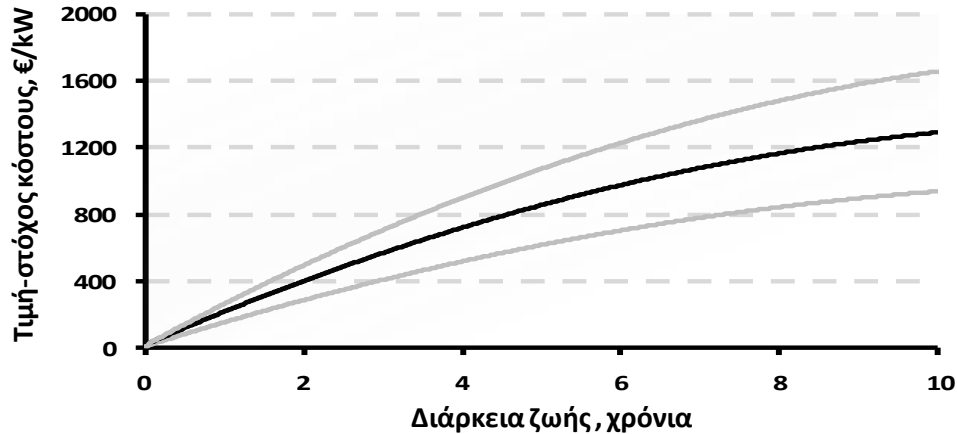
μονάδας διαχείρισης της παραγόμενης ισχύος (μετασχηματιστής, μετατροπέας), ενώ η συνολική απόδοση αναφέρεται στη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και θερμότητας. Οι εκτιμήσεις για το κόστος αναφέρονται σε συνθήκες μαζικής παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου σύμφωνα με την σημερινή τεχνολογία αιχμής, ενώ οι τρέχουσες λιανικές τιμές των συστημάτων επίδειξης κυψελών καυσίμου αναφέρονται να κυμαίνονται σε ένα εύρος μεταξύ των 10000–100000 €/kW_e (Staffell *et al.*, 2007).

Η χρήση και οι κύκλοι on/off ενός συστήματος CHP επηρεάζουν το πιθανό όφελος. Επιπλέον, οι υψηλότερες συνολικές αποδόσεις οδηγούν σε ελάχιστη κατανάλωση καυσίμου, ενώ οι μεγαλύτεροι χρόνοι ζωής σε χαμηλότερα ετήσια κόστη κεφαλαίου.

Συγκρίνοντας το εκτιμώμενο κόστος παραγωγής για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές με το κόστος που πρέπει να διακρίνει τις κυψέλες καυσίμου ώστε να καθίστανται ανταγωνιστικές σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές μετατροπής ενέργειας, μπορεί να προσδιοριστούν οι προοπτικές ανάπτυξης της σχετικής αγοράς για κάθε τύπο κυψελών καυσίμου. Κατά συνέπεια, σύμφωνα με την εργασία των Staffell *et al.* (2007) οι κυψέλες καυσίμου PAFCs και AFCs, σε όλες τις περιπτώσεις, αναμένεται να κοστίζουν περισσότερο σε σχέση με την τιμή-στόχο (ανταγωνιστική), ενώ για τις κυψέλες καυσίμου PEMFCs και SOFCs υπάρχει επικάλυψη μεταξύ του εκτιμώμενου κόστους κατασκευής και του κόστους που θα πρέπει να έχουν για να θεωρούνται ανταγωνιστικές. Επιπλέον, η κατ' εκτίμηση διάρκεια ζωής των AFCs και PEMFCs βρέθηκε να είναι μικρότερη σε σύγκριση με την εκτιμώμενη περίοδο απόσβεσης τους. Οι κυψέλες καυσίμου PEMFCs (εναλλακτικά PEM, PEFC ή SPFC) έχουν διαφημιστεί αρκετά και θεωρούνται υπεύθυνες για την αύξηση του ενδιαφέροντος που έχει σημειωθεί για την αγορά των κυψελών καυσίμου κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας. Συνεπώς, μεγάλο μέρος της ερευνητικής και εμπορικής δραστηριότητας παγκοσμίως στρέφεται τώρα στην τεχνολογία των PEMFC (Price Waterhouse Coopers, 2007), δίνοντας τη δυνατότητα να πραγματοποιηθούν οι διαρθρωτικές αλλαγές που απαιτούνται για να κερδίσουν οι κυψέλες καυσίμου το προσδοκώμενο μερίδιο αγοράς.

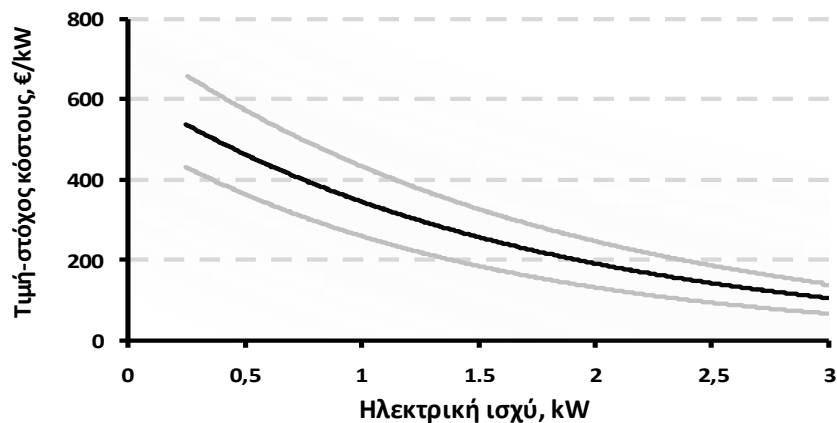
1.4.1.4 Οι εκτιμήσεις για τα σταθερά συστήματα

Οι εκτιμήσεις για τα σταθερά συστήματα είναι πιο συντηρητικές εξαιτίας των διαφορετικών σχεδιαστικών κριτηρίων. Πολλά από τα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου PEMFCs είναι καταλληλότερα για κινητές εφαρμογές: π.χ. η υψηλή πυκνότητα ισχύος, η μηχανική ανθεκτικότητα και η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας. Εντούτοις, η εφαρμογή τους στην αγορά της αποκεντρωμένης συμπαραγωγής (CHP) αυξάνει το ενδιαφέρον μεταξύ των κατασκευαστών, καθώς κανένα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά γνωρίσματα δεν θεωρείται μειονέκτημα για τις σταθερές εφαρμογές και η συνολική απόδοση εμφανίζεται να είναι παρόμοια με τις άλλες κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (Staffell *et al.*, 2007).



Σχήμα 4: Επίδραση της διάρκειας ζωής των κυψελών καυσίμου στο κόστος τους για την ανταγωνιστική εμπορευματοποίηση τους (Staffell *et al.*, 2007).

Η διάρκεια ζωής ενός συστήματος (Σχήμα 4) και η ζήτηση σε ισχύ (ή η ονομαστική παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος - Σχήμα 5) βρέθηκαν να επιδρούν σημαντικά στη τιμή-στόχο. Τα αποτελέσματα των Kendall *et al.* επισημαίνουν την ιδιαίτερη αβεβαιότητα στην διαμόρφωση της τελικής τιμής για μία κυψέλη καυσίμου με συμπαραγωγή (CHP), η οποία αναμένεται να κυμαίνεται σε ένα εύρος μεταξύ 300–700 €/kW (Kendall *et al.*, 2003). Οι διακυμάνσεις στις ηλεκτρικές και συνολικές αποδόσεις μεταξύ των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου, βρέθηκαν να έχουν μικρή σημασία στην τελική τιμή. Όπως λοιπόν διαπιστώνεται οι κυψέλες καυσίμου PEFC και SOFC έχουν τη δυνατότητα να εκπληρώσουν την τιμή-στόχο, την τιμή δηλαδή για την οποία αυτές οι τεχνολογίες θα είναι ανταγωνιστικές σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές μετατροπής ενέργειας. Εντούτοις, είναι κρίσιμο, να προχωρήσουμε σε μεγάλους όγκους παραγωγής (Staffell *et al.*, 2007). Οι υψηλές θερμοκρασίας μεμβράνες, σήμερα, αναμένονται να λειτουργούν για λιγότερες από 20000 ώρες και να παρουσιάζουν ένα γενικό εγκατεστημένο κόστος συστημάτων κυψελών καυσίμου λιγότερο από \$1500/kW για το αρχικό στάδιο εμπορευματοποίησης τους (μέχρι το 2008) και τελικά \$400/kW για τις μεγάλες αγορές (μέχρι το 2010) (Pehnt *et al.*, 2004).

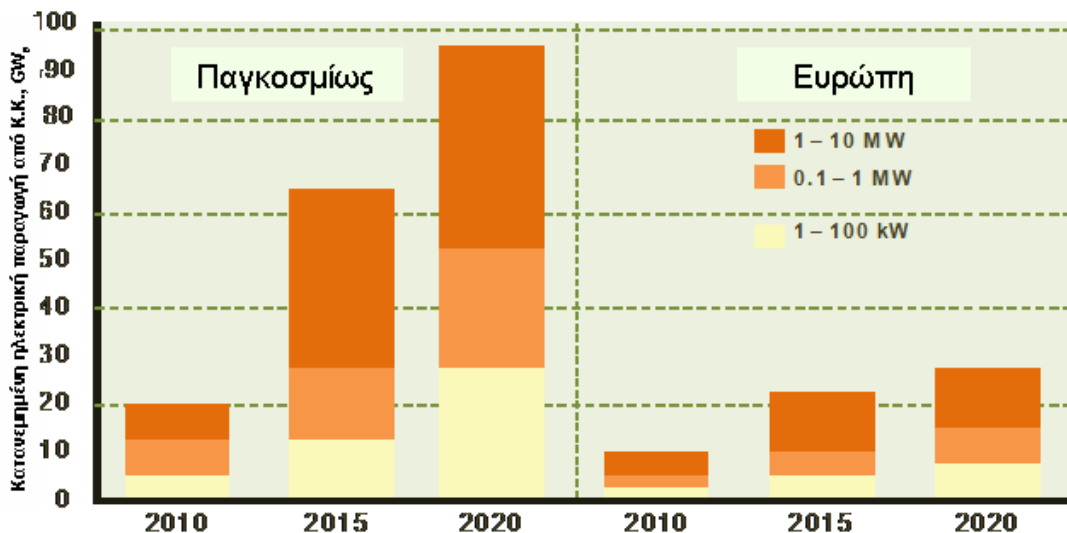


Σχήμα 5: Επίδραση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος των κυψελών καυσίμου στην τελική τιμή-στόχο για την ανταγωνιστική εμπορευματοποίηση τους (Staffell *et al.*, 2007).

1.4.1.5 Ανάπτυξη της αγοράς των κυψελών καυσίμου

Το κόστος κατασκευής των κυψελών καυσίμου και οι σχετικές λιανικές τιμές αναμένεται να επηρεαστούν έντονα από τους εγκαταστημένους όγκους παραγωγής και την αντίστοιχη τεχνογνωσία. Οι όγκοι παραγωγής θα επηρεαστούν από τον ρυθμό εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμου, ο οποίος με την σειρά του θα εξαρτάται από την ανταγωνιστικότητα των τελικών τιμών σε σχέση με το κόστος των συμβατικών μηχανών μετατροπής ενέργειας (Pehnt *et al.*, 2004).

Η εμπορευματοποίηση μιας νέας τεχνολογίας αποτελεί μια σημαντική πρόκληση και μια αβέβαιη διαδικασία. Ο αναδυόμενος βιομηχανικός κλάδος των κυψελών καυσίμου στην πορεία αναβάθμισής του από τις αρχικές δραστηριότητες έρευνας και ανάπτυξης στην παραγωγή, στο μάρκετινγκ και στις πωλήσεις, βιώνει πολυάριθμες αβεβαιότητες όσον αφορά τόσο σε τεχνολογικά θέματα όσο και στην ίδια την φύση της αγοράς. Η φάση της προ-εμπορευματοποίησης μιας νέας τεχνολογίας είναι άκρως ενδιαφέρουσα και συναρπαστική. Μεταξύ των άλλων, η αντίστοιχη βιομηχανία καλείται να διαχειριστεί τις μεγάλες περιόδους απόσβεσης και μία ποικιλία στις διάφορες επενδυτικές επιλογές που ανοίγονται. Η διαδικασία ανάπτυξης της αγοράς των κυψελών καυσίμου είναι αρκετά πιθανό ότι περνά μέσω μιας αρχικής ρευστής φάσης, που χαρακτηρίζεται από έναν υψηλό βαθμό αβεβαιότητας σχετικά με τα ζητήματα που αφορούν στις εναλλακτικές τεχνολογικές λύσεις που θα γίνουν αποδεκτές τελικά από τις αγορές ή σε πόσα έτη από τώρα θα είναι έτοιμες προς χρήση αυτές οι νέες τεχνολογίες (Price Waterhouse Coopers, 2006; Worldwide Fuel Cell Industry Survey, 2006; Hellmana *et al.*, 2007).



Σχήμα 6: Πρόβλεψη του UNEP 2002 για την κατανομημένη ηλεκτρικής παραγωγή ισχύος από κυψέλες καυσίμου (UNEP, 2002)

Σε αυτή τη φάση, απαιτούνται εκτενείς επενδύσεις τόσο σε έρευνα και ανάπτυξη όσο και για τη βαθμιαία ανάπτυξη της παραγωγικής ικανότητας (οικονομίες κλίμακας). Εντούτοις, η αγορά για τα προϊόντα κυψελών καυσίμου είναι σχεδόν ανύπαρκτη μέχρι σήμερα. Η έρευνα του οίκου PriceWaterhouse Cooper, αναφέρει ότι καμία από τις αντίστοιχες επιχειρήσεις δεν ήταν κερδοφόρα το 2005 και ότι η

χρηματοοικονομική απόδοση αντισταθμίζει τις δαπάνες που απαιτούνται για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της εφαρμοζόμενης τεχνολογίας πριν το τελικό στάδιο εισόδου στην αγορά. Κατά συνέπεια, η βιομηχανία των κυψελών καυσίμου εμφανίζεται ακόμα να μην είναι αυτοσυντηρούμενη. Η απόσβεση της επένδυσης αναμένεται να πάρει χρόνο. Οι εταιρείες κυψελών καυσίμου αντιμετωπίζουν μεγάλες περιόδους απόσβεσης και εξαρτώνται από τα επιδοτούμενα προγράμματα, τη χρηματοδότηση της επιχείρησης, τις επενδύσεις σε έρευνα και ανάπτυξη. Εντούτοις, η βιομηχανία των κυψελών καυσίμου εμφανίζει σημαντική πρόοδο τόσο στην τεχνολογία όσο και στις πωλήσεις στις νέες αγορές, εμφανίζοντας θετικές προοπτικές σε ένα φαινομενικά μη-υγιή βιομηχανικό κλάδο (Hellmana *et al.*, 2007). Η επιτυχής εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου αναμένεται να απαιτήσει ένα ουσιαστικό ποσό επένδυσης και στην περίπτωση μιας νεοσύστατης εταιρείας αυτό σημαίνει συχνά συγκέντρωση κεφαλαίων περισσότερο από μία φορά λαμβάνοντας υπόψη ότι η επιχείρηση θα αναπτύσσει το προϊόν της και ταυτόχρονα θα επεκτείνει το εργατικό δυναμικό της (Doran *et al.*, 2003).