

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

MICROBIAL FUEL CELLS

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ : ΘΕΟΔΩΡΑ ΧΑΛΚΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Δρ. ΚΟΣΜΑΣ Α. ΚΑΒΒΑΔΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ 2022

Μικροβιακές κυψέλες καυσίμου

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

Α/α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
	Κ.Α. Καββαδίας	Αναπληρωτής Καθηγητής	
	Κ. Μουστρής	Αναπληρωτής Καθηγητής	
	Δ. Ζαφειράκης	Επίκουρος Καθηγητής	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

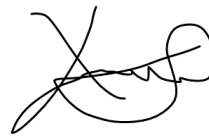
Η κάτωθι υπογεγραμμένη Χάλκου Θεοδώρα του Αντώνιου, με αριθμό μητρώου 51204315 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου»

Η Δηλούσα

Θεοδώρα Χάλκου



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη εξετάζονται ζητήματα που αφορούν τις μικροβιακές κυψέλες καυσίμου. Αρχικά αναλύονται οι απλές κυψέλες καυσίμου οι οποίες αποτελούν έναν τρόπο παραγωγής ενέργειας με υψηλή απόδοση χωρίς ρύπους. Γίνεται αναφορά στον τρόπο λειτουργίας τους και στα μέρη από τα οποία αποτελούνται. Επίσης, καταγράφονται συνοπτικά οι τύποι των κυψελών καυσίμου ενώ παρατίθενται η θερμοδυναμική τους ανάλυση και διάφορες εφαρμογές τους. Το κύριο μέρος της διπλωματικής εργασίας αποτελείται από την ανάλυση των μικροβιακών κυψελών καυσίμου, μιας νέας αρκετά υποσχόμενης τεχνολογίας,. Περιγράφεται λεπτομερώς η λειτουργία τους και δίνεται έμφαση σε εφαρμογές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις οποίες επιπροσθέτως εξετάζεται η εμπορευματοποίησή τους. Στο τελευταίο μέρος παρουσιάζεται η μελέτη ενός μοντέλου μικροβιακής κυψέλης καυσίμου. Πρόκειται για ένα τυπικό MFC, ενός θαλάμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων. Αφού γίνει κατανοητό αυτό το μοντέλο, εφαρμόζεται και γίνονται οι απαραίτητοι υπολογισμοί. Εν κατακλείδι, συνοψίζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα για την χρησιμότητα των μικροβιακών κυψελών καυσίμου.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: κυψέλες καυσίμου, μικροβιακές κυψέλες καυσίμου, υδρογόνο, αρχή λειτουργίας, μοντελοποίηση, εφαρμογές.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρώτα από όλα τον καθηγητή μου κ. Κοσμά Καββαδία που δέχτηκε να με αναλάβει και να υλοποιήσω την διπλωματική μου μετά από αρκετά εμπόδια. Επίσης να ευχαριστήσω τον σύζυγο και την οικογένειά μου για την στήριξη τους.

Η διπλωματική εργασία ξεκίνησε και υλοποιήθηκε κατά το 95 τις εκατό υπό την επίβλεψη και την καθοδήγηση του κύριου Γελεγένη ο οποίος ήταν και ο εξ αρχής υπεύθυνος επιβλέπων καθηγητής. Ωστόσο, λόγω της συνταξιοδότησής του, την συνέχεια και την εξέταση της παρούσας διπλωματικής ανέλαβε ο κύριος Καββαδίας ως επιβλέπων καθηγητής.

ABSTRACT

The present study examines issues related to microbial fuel cells. First, simple fuel cells are analyzed, which are a way to produce energy with high efficiency without pollutants. Reference is made to their mode of operation and the parts of which they consist. Also, the types of fuel cells are briefly recorded while their thermodynamic analysis and their various applications are presented. The main part of the dissertation consists of the analysis of microbial fuel cells, a new and very promising technology. Their operation is described in detail and emphasis is placed on applications that can be used in which their commercialization is additionally examined. The last part presents the study of a microbial fuel cell model. This is a typical MFC, a chamber with a proton exchange membrane. Once this model is understood, the necessary calculations are applied and made. In conclusion, the results and conclusions on the usefulness of microbial fuel cells are summarized.

KEY WORDS: fuel cells, microbial fuel cells, hydrogen, principle of operation, modeling, applications.

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
1. ΙΣΤΟΡΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	13
2. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	15
2.1 ΔΟΜΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	15
2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	19
2.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ – ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	21
3. ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	22
3.1. Κυψέλη καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEFC).....	22
3.2. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC).....	24
3.3. Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).....	26
3.4. Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).....	27
3.5. Κυψέλη στερεού οξειδίου (SOFC).....	29
4.ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	33
4.1Βασικές εξισώσεις.....	33
4.2 Επίδραση των συγκεντρώσεων στο δυναμικό των κυψελών καυσίμου.....	35
4.3 Παράγοντες που μειώνουν την τάση της κυψέλης	36
5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	39
5.1 ΜΕΣΑ ΜΑΖΙΚΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ.....	39
5.2 ΜΙΚΡΕΣ ΦΟΡΗΤΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ (κάμερες, συσκευές ήχου, laptops).....	41
5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΠΑΡΑΓΩΓΗ	42
6. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	43
6.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	43
6.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	45
6.2.1 Διαχείριση λυμάτων	45

6.2.2 Παραγωγή βιοηλεκτρικής ενέργειας	46
6.2.3 Βιοαισθητήρες	46
6.2.4 Παραγωγή βιο-υδρογόνου	47
6.2.5 Άλλες εφαρμογές	47
6.3. Μοντελοποίηση Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου	48
6.3.1. Υπολογιστική μοντελοποίηση για MFC	48
6.3.2. Μοντέλα βασισμένα στο σχεδιασμό MFC.....	48
6.3.3. Μοντέλα με βάση την άνοδο.....	49
6.3.4. Μοντέλα με βάση την κάθοδο.....	50
6.3.5. Μοντελοποίηση βιοφίλμ	50
6.3.6. Μοντέλα βασισμένα σε φυσικά εμπόδια, όπως μεμβράνες / διαχωριστές ιοντικής ανταλλαγής	51
6.4 Εμπορευματοποίηση της MFC.....	56
7. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΜΕΛΕΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ	58
7.1 Περιγραφή μοντέλου	59
7.2 Εφαρμογή μοντέλου – Αποτελέσματα	62
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	70

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 : Sir William Grove	13
Σχήμα 1.2 : Francis Thomas Bacon.....	14
Σχήμα 2. 1: Τα μέρη της κυψέλης καυσίμου	15
Σχήμα 2. 2: Κυψέλη καυσίμου	20
Σχήμα 3. 1 : Κυψέλη καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEFC).....	23
Σχήμα 3. 2 : Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)	25
Σχήμα 3. 3 : Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	26
Σχήμα 3. 4 : Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).....	28
Σχήμα 3. 5 : Κυψέλη στερεού οξειδίου (SOFC).....	30
Σχήμα 5. 1:Αστικό λεωφορείο με κυψέλη καυσίμου	40
Σχήμα 5. 2 : Mercedes – Benz GLC F-CELL	40
Σχήμα 5. 3: Hyundai Nexo (Η Hyundai δίνει μια πρώτη ματιά σε ένα νέο SUV με κυψέλη καυσίμου	40
Σχήμα 5. 4 : Μικρές φορητές συσκευές με κυψέλη καυσίμου	42
Σχήμα 6.1 : Μικροβιακή κυψέλη καυσίμου	44
Σχήμα 7. 1 : Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων των τιμών x_1, x_2, x_3, x_4 σε συνάρτηση με τον χρόνο.	63
Σχήμα 7. 2 : Διάγραμμα απεικόνισης των καμπυλών τάσης V_{mfcc} (V) και του ρεύματος I_{mfcc} (mA) σε συνάρτηση με τον χρόνο	64
Σχήμα 7. 3: Διάγραμμα απεικόνισης των καμπυλών τάσης V_{mfcc} (V) και του ρεύματος I_{mfcc} (mA) σε συνάρτηση με τον χρόνο θεωρώντας αμελητέες τις απώλειες	65
Σχήμα 7. 4 : Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων των τιμών x_1, x_2, x_3, x_4 σε συνάρτηση με τον χρόνο με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος.....	66
Σχήμα 7. 5: Διάγραμμα απεικόνισης των καμπυλών τάσης V_{mfcc} (V) και του ρεύματος I_{mfcc} (mA) σε συνάρτηση με τον χρόνο με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος	66
Σχήμα 7. 6 : Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων των τιμών x_1, x_2, x_3, x_4 σε συνάρτηση με τον χρόνο με αλλαγή του αριθμού αραίωσης D	67
Σχήμα 7. 7 : Διάγραμμα απεικόνισης των καμπυλών τάσης V_{mfcc} (V) και του ρεύματος I_{mfcc} (mA) σε συνάρτηση με τον χρόνο με αλλαγή του αριθμού αραίωσης D.....	68

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3. I : Χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στα διάφορα είδη κυψελών καυσίμου	31
Πίνακας 3. II : Βασικά χαρακτηριστικά των κύριων τύπων κυψελών καυσίμου.....	32
Πίνακας 4. I : Δεδομένα για τις ουσίες του παραδείγματος	34
Πίνακας 7. I : Σταθερές τιμές στην εφαρμογή του μοντέλου.....	62

ΛΙΣΤΑ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

ΔG	Μεταβολή της ενέργειας Gibbs	Kj/mol
ΔH_f	Μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδραση	Kj/mol
η	Απόδοση	
η_1	Αριθμός των ηλεκτρονίων που ελευθερώνονται στην άνοδο	
η_2	Αριθμός των ηλεκτρονίων που δεσμεύονται στην κάθοδο	
Π	Υπέρταση (εξίσωση Tafel)	V
η_{fc}	Απόδοση της κυψέλης καυσίμου	
μ_{max}	Μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών	
$\Sigma \eta_a$	Υπέρταση ανόδου	
$ \Sigma \eta_c $	Υπέρταση καθόδου	
A	Η αναχαιτίση του γραφήματος της λογαριθμικής πυκνότητας ρεύματος έναντι του υπερβολικού δυναμικού (εξίσωση Tafel) (Σχέση 6.1)	
b	Ο συντελεστής Tafel (Σχέση 6.1)	
b	Συντελεστής ενδογενούς διάσπασης (endogenous decay coeffi	1/day
D	Αριθμός αραιώσης	mM/L
E	Ιδανικό δυναμικό του κυττάρου	V
E_{anode}	Δυναμικό στην άνοδο	V
E_{OA}	Ιδανικό δυναμικό της ανόδου	V
$E_{cathode}$	Δυναμικό στην κάθοδο	V
E_{OC}	Ιδανικό δυναμικό της ανόδου	V
E_{cell}	Δυναμικό κυττάρου	V
E_{cell}^0	Πρότυπο (τυπικό) δυναμικό	V
F	Σταθερά Faraday	s · A /mol
I	Ρεύμα	mA
K_S	Συντελεστής μισού κορεσμού	mg/l
N	Αριθμός των ηλεκτρονίων	
p_{O_2}	Μερική πίεση του οξυγόνου	atm
Q	ο λόγος συγκεντρώσεων προϊόντων / αντιδράσεων	
Q_{in}	Θερμότητα εισόδου	kj
q_{max}	Μέγιστος ρυθμός χρήσης του υποστρώματος	
R	Παγκόσμια σταθερά των αερίων	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
S_0	Αρχική συγκέντρωση του κάθε συστατικού στην τροφοδοσία	
T	Θερμοκρασία	K
V_{anode}	Τάση ανόδου	V
$V_{cathode}$	Τάση καθόδου	V

V_{MFC}	Τάση μικροβιακής κυψέλης καυσίμου	V
W_{el}	Ηλεκτρικό έργο	Kj/mol
W_{out}	Αποδιδόμενο έργο	Kj/mol
x_1	Συγκέντρωση του υποστρώματος (οξικό οξύ)	
x_2	Συγκέντρωση της βιομάζας (βακτηριών)	
x_3	Συγκέντρωση σε όξινα ανθρακικά (HCO_3^-)	
x_4	Συγκέντρωση σε υδρογονοϊόντα (H^+)	
\dot{x}_1	Ρυθμός μεταβολής του οξικού οξέος	
\dot{x}_2	Ρυθμός μεταβολής της βιομάζας	
\dot{x}_3	Ρυθμός μεταβολής των (HCO_3^-)	
\dot{x}_4	Ρυθμός μεταβολής των (H^+)	
Z	Αριθμός γραμμομορίων των ηλεκτρονίων	mol

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της διπλωματικής αυτής, είναι η μελέτη των κυψελών καυσίμου, με ένα μεγάλο κομμάτι της μελέτης να αναφέρεται ειδικότερα στις μικροβιακές κυψέλες καυσίμου. Σε μία περίοδο που οι ανάγκες για ενέργεια όλο και μεγαλώνουν πρέπει να βρίσκονται λύσεις με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

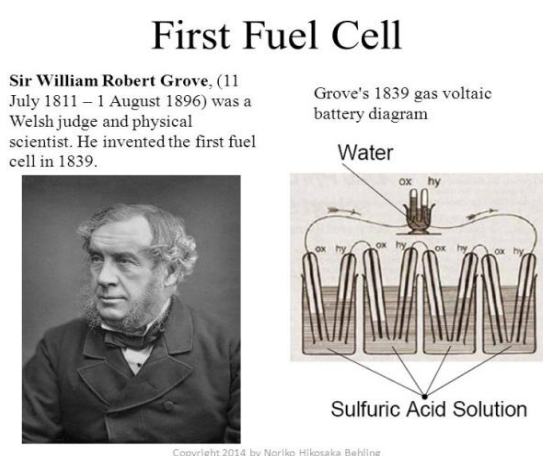
Η κυψέλη καυσίμου είναι μία ηλεκτροχημική συσκευή μετατροπής ενέργειας η οποία μετατρέπει την χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρική, παράγοντας παράλληλα μέσω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, συνεχή ηλεκτρική τάση. Παράγει ενέργεια υψηλής απόδοσης με χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν σημαντική ομοιότητα με τις συσκευές ηλεκτρόλυσης.

Κατά την τελευταία δεκαετία, η τεχνολογία των μικροβιακών κυψελών καυσίμου έχει τραβήξει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας για τη δυνατότητα μετατροπής των οργανικών αποβλήτων απευθείας σε ηλεκτρισμό μέσω μικροβιακών καταλυτών ανόδου και μικροβιακών/ενζυματικών/αβιοτικών καθόδου ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Τα μικροβιακά κύτταρα καυσίμων γνώρισαν σημαντική τεχνολογική ανάπτυξη, σε σημείο να πλησιάσουν την εμπορευματοποίηση. Οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου είναι μια πιθανή οδός προς διερεύνηση, ως μερική λύση για την καταπολέμηση της υπερβολικής εξάρτησης από ηλεκτρική ενέργεια με βάση τα ορυκτά καύσιμα. Οι περιορισμοί έχουν επιβραδύνει την πρόοδο της ανάπτυξης μικροβιακής κυψέλης, συμπεριλαμβανομένης της χαμηλής παραγωγής ενέργειας, των ακριβών υλικών ηλεκτροδίων και της αδυναμίας αύξησης των μικροβιακών κυψελών σε βιομηχανικά σχετικών δυνατοτήτων.

Η εργασία εστιάζει σε 8 κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε ιστορικά στοιχεία από την αρχή της δημιουργίας μιας κυψέλης καυσίμου καθώς και το πώς αναπτύχθηκε η τεχνολογία τους. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση της αρχής λειτουργίας και στα μέρη που αποτελείται η κυψέλη. Στο τρίτο κεφάλαιο δίνονται οι τύποι κυψελών καυσίμου, συνοπτική ανάλυση τους με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του κάθε τύπου. Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται θερμοδυναμική ανάλυση και παραθέτονται οι βασικές εξισώσεις. Αναφέρονται οι επιδράσεις των συγκεντρώσεων στο δυναμικό των κυψελών μέσω της εξίσωσης Nernst και οι παράγοντες που μειώνουν την τάση. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποιες εφαρμογές κυψελών καυσίμου. Το έκτο κεφάλαιο σχετίζεται με τις μικροβιακές κυψέλες καυσίμου, γίνεται ανάλυση της λειτουργίας της και παρουσιάζονται εφαρμογές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικροβιακές κυψέλες καυσίμου. Σε αυτό το κεφάλαιο επίσης υπάρχει η μοντελοποίηση των mfc και η εμπορευματοποίησή τους. Στο έβδομο κεφάλαιο γίνεται η μελέτη ενός μοντέλου μικροβιακών κυψελών, εφαρμόζεται και με την βοήθεια του προγράμματος excel γίνονται υπολογισμοί και καταλήγουν κάποια αποτελέσματα τα οποία αποτυπώνονται πάνω στις καμπύλες των διαγραμμάτων που δίνονται. Τέλος στο όγδοο κεφάλαιο παρατίθενται τα συμπεράσματα

1. ΙΣΤΟΡΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι πρώτες ενέργειες για την ανακάλυψη των κυψελών καυσίμου έγινε από τον Sir William Grove το 1839. Ο Grove ανακάλυψε ότι με τη διάταξη δύο ηλεκτροδίων πλατίνας με το ένα άκρο βυθισμένο σε ένα δοχείο θειικού οξέος και τα άλλα άκρα σφραγισμένα χωριστά σε δοχεία υδρογόνου και οξυγόνου, ρέει σταθερό ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα σφραγισμένα δοχεία κρατούσαν νερό καθώς και τα αέρια, και σημείωσε ότι η στάθμη του νερού αυξήθηκε και στους δύο σωλήνες καθώς ρέει το ρεύμα. Συνδυάζοντας διάφορα σύνολα αυτών των ηλεκτροδίων σε ένα κύκλωμα σειράς, δημιούργησε αυτό που ονόμασε «μπαταρία αερίου» - το πρώτο στοιχείο καυσίμου όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1 (Adams C.).



Σχήμα 1.1 : Sir William Grove (πηγή : <https://slideplayer.com/slide/5909153/>)

Ο Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), ένας από τους πρωτοπόρους στη φυσικό-χημεία, παρείχε ένα σημαντικό μέρος της θεωρητικής κατανόησης των κυψελών καυσίμου. Το 1893, ο Ostwald καθόρισε πειραματικά τους ρόλους πολλών στοιχείων κυψελών καυσίμου.

Το 1889, ο Ludwig Mond και ο βοηθός του Carl Langer, περιέγραψαν τα πειράματά τους με μια μπαταρία με αέριο χρησιμοποιώντας «άνθρακα Mond» που προήλθε από άνθρακα που έφτασε τα 6 amp ανά τετραγωνικό πόδι (μέτρηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου) στα 0,73 βολτ με λεπτά ηλεκτρόδια, διάτρητη πλατίνα. Έτσι και η ονομασία "κυψέλη καυσίμου" δόθηκε από τους Ludwig Mond και Charles Langer το 1889.

Ο Francis Thomas Bacon (1904-1992) ο οποίος απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2, ανέπτυξε τα πρώτα πρακτικά στοιχεία καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου, τα οποία μετατρέπουν τον αέρα και το καύσιμο απευθείας σε ηλεκτρισμό μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών. Άρχισε να ερευνά κυψέλες καυσίμων αλκαλίων ηλεκτρολυτών με πορώδη μεταλλικά ηλεκτρόδια στα τέλη της δεκαετίας του 1930. Ύστερα από επαναλαμβανόμενες προσπάθειες, ανέπτυξε μια συστοιχία κυψελών καυσίμου ονομαστικής ισχύος 6 kW στα τέλη τις δεκαετίας του 1950.

Ωστόσο, η πρώτη ουσιαστική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του διαστημικού προγράμματος Apollo και Gemini των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής στα μέσα και τέλη της δεκαετίας του 60 από την Εθνική Υπηρεσία Αεροναυπηγικής και Διαστήματος της Αμερικής (NASA) μαζί με άλλες εταιρείες, το οποίο συνέβαλε στο να φτάσει ο άνθρωπος στο φεγγάρι το 1968. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η χρήση κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange membrane, PEM) στο διαστημόπλοιο Gemini το 1964, η οποία αναπτύχθηκε από την εταιρία General Electric και η χρήση αλκαλικής κυψέλης (alkaline fuel cell, AFC) κατασκευασμένη από την United Aircraft Corporation στην επανδρωμένη διαστημική αποστολή Apollo για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και πόσιμου νερού στο πλήρωμα (Dr. Colleen Spiegel, 2017).



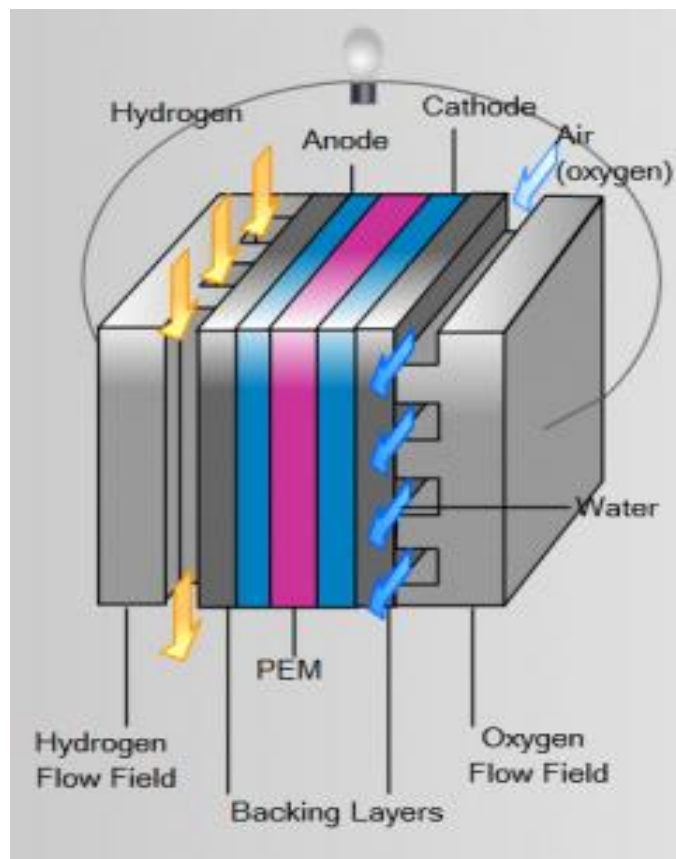
Σχήμα 1.2 : Francis Thomas Bacon (πηγή :https://ethw.org/Bacon%27s_Fuel_Cell)

2. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.1 ΔΟΜΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- Ηλεκτρολύτης
- Ηλεκτρόδια (Άνοδος – Κάθοδος)
- Στρώμα διάχυσης αερίων
- Πλάκες αερίων



Σχήμα 2. 1 : Τα μέρη της κυψέλης καυσίμου (πηγή : <https://www.fuelcellbuses.eu/wiki/fuel-cells-hydrogen-and-fuel-cells/4-components-pem-fuel-cell>)

Τα μέρη που αποτελείται η δομή της κυψέλης καυσίμου αναλύονται ακολούθως.

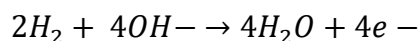
Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί το κύριο τμήμα μιας κυψέλης καυσίμου και η βασική του λειτουργία είναι να επιτρέπει την μετακίνηση των ιόντων στο εσωτερικό του. Αξίζει να σημειωθεί ότι θα πρέπει να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα έτσι ώστε να επιτρέπει μόνο σε ιόντα υδρογόνου H^+ να διέρχονται από αυτόν και όχι σε ηλεκτρόνια. Σε διαφορετική περίπτωση, αν τα ηλεκτρόνια περνούσαν από τον ηλεκτρολύτη, θα παρουσιάζονταν προβλήματα (π.χ. βραχυκύκλωμα) με αποτέλεσμα τη μη ομαλή λειτουργία του στοιχείου. Επίσης, ο ηλεκτρολύτης είναι ουσιαστικά το στοιχείο που καθορίζει τις συνθήκες λειτουργίας καθώς διαχωρίζει το καύσιμο και το οξειδωτικό, έτσι ώστε να αποφεύγεται η απευθείας αντίδραση τους.

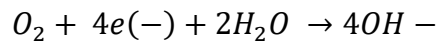
Υπάρχουν είδη ηλεκτρολυτών, ανάλογα με το είδος υπάρχουν και διαφορές όπως για παράδειγμα την θερμοκρασία λειτουργίας. Η θερμοκρασία λειτουργίας παίζει σημαντικό ρόλο για το είδος του καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί. Όταν οι κυψέλες καυσίμου έχουν υγρό ηλεκτρολύτη η θερμοκρασία λειτουργίας είναι χαμηλή περίπου στους $250^{\circ}C$, τέτοιες κυψέλες είναι οι αλκαλικές και του φωσφορικού οξέος. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται καταλύτης σε στερεά κατάσταση η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεγαλύτερη από $650^{\circ}C$. Εάν είχε χρησιμοποιηθεί υγρός καταλύτης σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες θα υπήρχε αλλοίωση του λόγω εξάτμισης. Για αυτόν τον λόγο σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται ακριβότεροι ηλεκτρολύτες, σε αντίθεση με αυτούς που χρησιμοποιούνται στις υψηλότερες θερμοκρασίες αφού οι αντιδράσεις μπορούν να καταλύονται από λιγότερο δραστικούς καταλύτες, ενώ παράλληλα αυξάνεται η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Για τον ηλεκτρολύτη υπάρχουν κάποια αλκαλικά και όξινα διαλύματα καθώς και στερεά σώματα. Στην άνοδο ενός όξινου ηλεκτρολύτη, το υδρογόνο ιονίζεται στο ηλεκτρόδιο απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και δημιουργώντας πρωτόνια. Η αντίδραση αυτή απελευθερώνει ενέργεια. Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια, σχηματίζοντας έτσι νερό .

Ένα οξύ είναι ένα ρευστό με ελεύθερα ιόντα υδρογόνου H^+ , που τα εξυπηρετεί ώστε να μετακινηθούν από την άνοδο στην κάθοδο. Ορισμένα πολυμερή μπορούν επίσης να κατασκευαστούν ώστε να περιέχουν κινητά ιόντα υδρογόνου H^+ . Αυτά τα υλικά ονομάζονται μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, καθώς ένα ιόν H^+ είναι επίσης πρωτόνιο. Στην άνοδο, τα ιόντα υδροξειδίου (OH^-) αντιδρούν με το υδρογόνο, απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια και παράγοντας νερό.

Σε μια κυψέλη καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη η συνολική αντίδραση είναι η ίδια, αλλά οι αντιδράσεις σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι διαφορετικές. Η αντίδραση αυτή φαίνεται στην εξίσωση που ακολουθεί:



Στην κάθοδο γίνεται αντίδραση του οξυγόνου με τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από το ηλεκτρόδιο άνοδο και το νερό στον ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας νέα ιόντα υδροξειδίου (OH⁻) σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Συνοψίζοντας, όταν ο ηλεκτρολύτης είναι όξινος τότε το ιόν που μεταφέρεται από την άνοδο στην κάθοδο είναι κατιόν του υδρογόνου και η παραγωγή του νερού γίνεται στην κάθοδο. Αντίθετα όταν ο ηλεκτρολύτης είναι αλκαλικός το ιόν αποτελεί το ανιόν υδροξυλίου και μεταφέρεται από την κάθοδο προς την άνοδο και το νερό σχηματίζεται στην άνοδο.

Ηλεκτρόδια

Στα ηλεκτρόδια μετατρέπεται η χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια, διότι γίνεται διάσπαση του ατόμου του καυσίμου και ελευθερώνονται τα ηλεκτρόνια. Αφού γίνει η διάσπαση τα ιόντα περνούν στον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια πηγαίνουν στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος δημιουργώντας ηλεκτρισμό.

Συνεπώς, τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη ώστε να μπορούν να τα διαπερνούν τα ιόντα, τα αέρια μόρια και τα ηλεκτρόνια ενώ ταυτόχρονα πρέπει να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν στην δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του κυκλώματος. Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο που αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιό της και την κάθοδο που αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου.

Αναλυτικότερα, στην άνοδο το ηλεκτρόδιο έρχεται σε επαφή με το υδρογόνο και έτσι γίνεται η διάσπαση του σε κατιόντα και ηλεκτρόνια τα οποία οδηγούνται στο εξωτερικό κύκλωμα έτσι ώστε να δημιουργηθεί ηλεκτρικό ρεύμα. Τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα φτάνουν στην κάθοδο. Στην κάθοδο αυτά αντιδρούν με το οξυγόνο και τα κατιόντα υδρογόνου που περνούν μέσω της μεμβράνης από την άνοδο στην κάθοδο για την παραγωγή νερού.

Σημαντικό ρόλο παίζει η ταχύτητα που γίνονται οι αντιδράσεις γιατί επηρεάζει την απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση της ταχύτητας επιτυγχάνεται με την αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων ή προσθέτοντας κάποιον καταλύτη στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι ένα σκληρό και πορώδες υλικό που τοποθετείται στην πλευρά των ηλεκτροδίων που βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης και βοηθά ώστε η επιφάνεια του να μπορεί να εκτεθεί στο υδρογόνο και το οξυγόνο, τα οποία απλώνονται ομοιόμορφα εξαιτίας των καναλιών που έχουν χαραγμένα επί των ηλεκτροδίων.

Στρώμα διάχυσης αερίων

Το στρώμα διάχυσης αερίων είναι ένα στρώμα από λεπτό πορώδες υλικό άνθρακα. Είναι σχεδιασμένο με τέτοιο τρόπο για αποτελεσματική διάχυση του κάθε αερίου (καυσίμου ή αέρα) στον καταλύτη, δηλαδή την σωστή κατανομή των αερίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το υλικό κατασκευής διαλέγεται έτσι ώστε το ρεύμα να είναι το μέγιστο που μπορεί να παραχθεί το οποίο εισέρχεται από την άνοδο και εξέρχεται από την κάθοδο.

Λειτουργία του στρώματος διάχυσης αερίων είναι και να διοχετεύει το νερό του προϊόντος μακριά από τα ηλεκτρόδια, ενσωματώνει ένα υδρόφοβο υλικό, όπως πολυτετραφθοροαιθυλένιο ή αλλιώς μικροπορώδες στρώμα. Η λειτουργία του πολυτετραφθοροαιθυλενίου είναι να εμποδίζει το νερό να «συσσωρεύεται» εντός του όγκου πόρων του στρώματος υποστήριξης ώστε το υδρογόνο και το οξυγόνο να μπορούν να διαχέονται στα ηλεκτρόδια, μπορεί ουσιαστικά να βοηθήσει στη ρύθμιση της ισορροπίας του νερού που χρειάζεται και για να κρατηθεί η αγωγιμότητα της μεμβράνης. Το στρώμα παρέχει μηχανική υποστήριξη και αποτελεί μέρος του ηλεκτροδίου, συνεπώς μπορεί να υπάρχει στην άνοδο και στην κάθοδο.

Διπολικές πλάκες

Οι διπολικές πλάκες είναι τοποθετημένες στην εξωτερική πλευρά κάθε στρώματος διάχυσης αερίων και αποτελούν το τελευταίο κατασκευαστικό μέρος της διάταξης. Σε μια κυψέλη καυσίμου οι διπολικές πλάκες πρέπει να κατασκευάζονται από υλικό με καλή αγωγιμότητα. Ένα τέτοιο υλικό αποτελεί ο γραφίτης ή το ανοξείδωτο ατσάλι. Οι διπολικές πλάκες χρησιμεύουν για την παροχή πεδίου ροής αερίων αλλά και σαν συλλέκτης ρεύματος. Οι πλάκες αυτές έχουν κανάλια κομμένα μέσα τους έτσι ώστε τα αέρια να μπορούν να ρέουν πάνω από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Επίσης κατασκευάζονται έτσι ώστε να μπορούν να έχουν καλή ηλεκτρική επαφή με την επιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου. Έχουν κάθετα κανάλια για την τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο και οριζόντια κανάλια για την τροφοδοσία οξυγόνου (ή αέρα) στην κάθοδο. Το αποτέλεσμα είναι το ηλεκτρικό ρεύμα περνά περισσότερο ή λιγότερο ευθεία μέσα από τις κυψέλες και όχι πάνω από την επιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου το ένα μετά το άλλο.

Η τάση μιας κυψέλης καυσίμου είναι αρκετά μικρή, περίπου 0,7 V κατά την άντληση χρήσιμου ρεύματος. Για να παραχθεί μεγαλύτερη τάση θα πρέπει να συνδεθούν περισσότερες κυψέλες σε σειρά. Μια τέτοια συλλογή κυψελών καυσίμου σε σειρά είναι γνωστή ως «στοίβα». Ο πιο προφανής τρόπος για να γίνει αυτό είναι απλά συνδέοντας την άκρη του καθενός άνοδος στην κάθοδο της επόμενης κυψέλης, σε όλη τη γραμμή. Στην μέθοδο όμως υπάρχει ένα αρνητικό που έχει να κάνει με την ροή των ηλεκτρονίων τα οποία πρέπει να ρέουν κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου στο σημείο συλλογής ρεύματος στην άκρη. Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι αρκετά καλοί αγωγοί, αλλά εάν κάθε στοιχείο λειτουργεί μόνο στα 0,7 V περίπου, ακόμη και μια μικρή πτώση τάσης είναι σημαντική. Μια πολύ καλύτερη μέθοδος διασύνδεσης κυψελών είναι η χρήση μιας «διπολικής πλάκας». Αυτό κάνει συνδέσεις σε όλη την επιφάνεια μιας καθόδου και της ανόδου της επόμενης κυψέλης.

Ταυτόχρονα, η διπολική πλάκα χρησιμεύει ως μέσο τροφοδοσίας οξυγόνου στην κάθοδο και καυσίμου αερίου στην άνοδο. Αν και πρέπει να γίνει μια καλή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, οι δύο παροχές αερίου πρέπει να διαχωρίζονται.

Χρησιμοποιώντας διπολικές πλάκες στην σύνδεση των κυψελών καυσίμου επιτυγχάνεται ότι το ηλεκτρικό ρεύμα περνά από τη μια κυψέλη στην άλλη και όχι από την επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου στο άλλο. Ιδανικότερα η διπολική πλάκα πρέπει να κατασκευάζεται όσο γίνεται πιο λεπτή και να μπορεί να γίνεται ελάχιστη η ηλεκτρική αντίσταση και να επιτυγχάνεται μικρή στοίβαξη των κυψελών καυσίμου. Ωστόσο, αυτό καθιστά στενά τα κανάλια για τη ροή αερίου με αποτέλεσμα να γίνεται πιο δύσκολη η εισαγωγή τους μέσα στην κυψέλη.

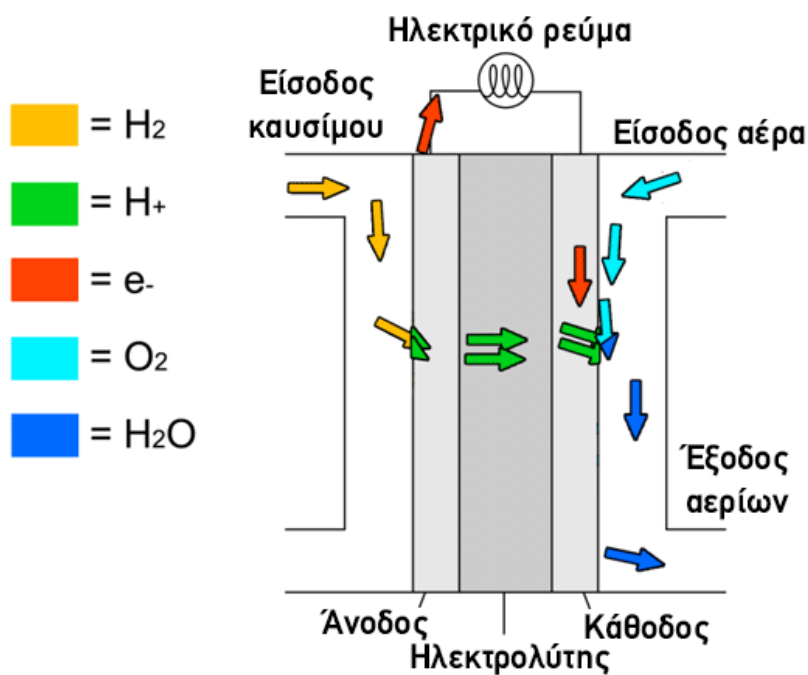
Επιπλέον, στις διπολικές πλάκες πρέπει να υπάρχουν περαιτέρω κανάλια για τη μεταφορά ενός ψυκτικού υγρού, το οποίο χρησιμεύει στην απομάκρυνση θερμότητας από την περιοχή επαφής των διπολικών πλακών όταν αυτές συνδέονται για τον σχηματισμό μιας σειράς κυψελών καυσίμου.

2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Οι κυψέλες καυσίμου είναι υπεύθυνες για την μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου, σε ηλεκτρική ενέργεια και ένα μικρό μέρος της σε θερμότητα. Σε μία κυψέλη η άνοδος (το αρνητικό ηλεκτρόδιο) τροφοδοτείται συνέχεια με καύσιμο (υδρογόνο), ενώ με ένα οξειδωτικό μέσο που συνήθως αυτό είναι οξυγόνο από αέρα τροφοδοτείται η κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) (Σχήμα2.2).

Σε κάθε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια γίνονται διεργασίες. Έχουν και τα δύο ένα στρώμα καταλύτη και επίσης ενώνονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου το υδρογόνο το οποίο ιονίζεται όταν έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη διασπάται και τότε προκύπτουν φορτισμένα ιόντα (πρωτόνια) και τα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την διάσπαση οδηγούνται από το εξωτερικό κύκλωμα στην κάθοδο, τα οποία με αυτήν την κίνηση ευθύνονται και παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα στην κυψέλη καυσίμου.

Τα ιόντα του υδρογόνου (πρωτόνια) μέσω του ηλεκτρολύτη περνούν στην πλευρά της καθόδου. Εκεί υπάρχει ήδη το οξυγόνο, που δίνεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα, και διασπάται. Με αποτέλεσμα να γίνεται μία αντίδραση του διασπασμένου οξυγόνου με τα ηλεκτρόνια που έχουν έρθει μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και τα πρωτόνια. Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός νερού και η παραγωγή θερμότητας. Ο καταλύτης που αναφέρθηκε αποτελείται από ένα στρώμα πλατίνας ή παλλάδιο που τοποθετείται πάνω στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη, ο οποίος με την σειρά του είναι αγωγός μόνο των ιοντικών ειδών.



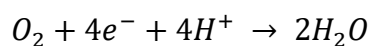
Σχήμα 2. 2 : Κυψέλη καυσίμου (πηγή : <https://tosynergeio.gr/autokinisi/vvridika-ilektrika-oximata/logoi-kinitikotitas-me-kipseles-kavsimumou-pov-deixonoun-to-mellon-tis-kinitikotitas>)

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν την λειτουργία της κυψέλης, συνοψίζονται παρακάτω.

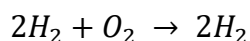
Στην άνοδο όπου γίνεται αντίδραση οξείδωσης, δηλαδή το υδρογόνο διασπάται και όπως φαίνεται και στην εξίσωση προκύπτουν τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια:



Στην κάθοδο προκύπτει η ένωση του οξυγόνου, των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων με αποτέλεσμα να σχηματίζεται νερό:



Ολική αντίδραση:



2.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ – ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Τα θετικά χαρακτηριστικά που προσφέρουν οι μονάδες κυψελών καυσίμου είναι:

- Με μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να μετατραπεί (θεωρητικά) μεγαλύτερο ποσοστό από το 90% του καυσίμου που έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (χωρίς καύση)
- Ένας σταθμός με κυψέλες καυσίμου έχει λιγότερες εκπομπές, και ειδικότερα παράγεται λιγότερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα
- Δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη στο μετατροπέα ενέργειας
- Με την χρησιμοποίηση τέτοιων σταθμών παραγωγής ενέργειας θα υπάρξει βελτίωση της ποιότητας του αέρα
- Αθόρυβες
- Επίδειξη υψηλής διαθεσιμότητας μονάδων χαμηλότερης θερμοκρασίας
- Ικανότητα τοποθέτησης
- Ευελιξία καυσίμου
- Επίδειξη αντοχής/αξιοπιστίας μονάδων χαμηλότερης θερμοκρασίας
- Καλή απόδοση στη λειτουργία φορτίου εκτός σχεδιασμού
- Απομακρυσμένη/χωρίς παρακολούθηση λειτουργία
- Ευελιξία μεγέθους
- Αποτελούν μία πολύ καθαρή πηγή ενέργειας. Διότι οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό

Τα αρνητικά χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου περιλαμβάνουν:

- Η ισχύς είναι πολύ χαμηλή και η κλιμάκωση οδηγεί σε μείωση της ισχύος εξόδου.
- Υψηλό κόστος εισόδου στην αγορά. Χρησιμοποιούνται υλικά όπως η πλατίνα.
- Δεν παρουσιάζεται αντοχή/αξιοπιστία μονάδων υψηλότερης θερμοκρασίας.
- Όλος ο εξοπλισμός που χρειάζεται για τη λειτουργία της, είναι βαρύτερος και πιο ογκώδης σε σχέση με αυτόν των μηχανών εσωτερικής καύσης για να παράγουν την ίδια ποσότητα ενέργειας .

3. ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου κατατάσσονται ανάλογα με το τι είδος ηλεκτρολύτη έχουν. Αυτή η κατάταξη προσδιορίζει το τι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις γίνονται στην κυψέλη, το είδος των καταλυτών που απαιτούνται, τις θερμοκρασίες ανάμεσα στις οποίες λειτουργεί η κυψέλη, το απαιτούμενο καύσιμο και άλλους παράγοντες. Όσα προαναφέρθηκαν επηρεάζουν τις εφαρμογές στις οποίες οι κυψέλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Υπάρχουν αρκετές μορφές κυψελών καυσίμου σε εξέλιξη. Κάθε μία έχει δικά της προτερήματα και μειονεκτήματα. Η πιο απλή κατάταξη των κυψελών καυσίμου γίνεται σε σχέση με το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και έχει ως εξής:

1. κυψέλη καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη (Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC))
2. αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell (AFC))
3. κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC))
4. κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC))
5. κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell (SOFC))

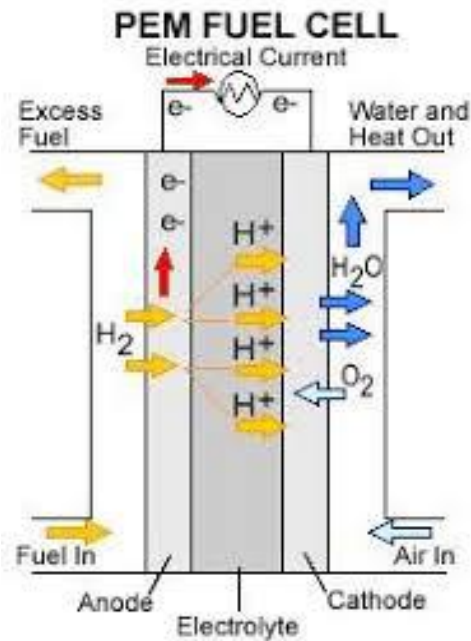
3.1. Κυψέλη καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEFC)

Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης πολυμερούς ηλεκτρολυτών (PEFC) που αλλιώς αναφέρονται ως κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων οι οποίες διαθέτουν υψηλή πυκνότητα ισχύος σε συνδυασμό με το πλεονέκτημα του χαμηλού βάρους και όγκου συγκριτικά με άλλες κυψέλες. Οι κυψέλες καυσίμου PEM χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη το στερεό πολυμερές που είναι ένας εξαιρετικός αγωγός πρωτονίων και πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο, που περιέχουν καταλύτη λευκόχρυσου ή κράματος λευκόχρυσου. Χρησιμοποιούν το οξυγόνο, το υδρογόνο από τον αέρα και το νερό για να δουλέψουν(Σχήμα3.1).

Ωστόσο οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λειτουργεί η κυψέλη καυσίμου πρέπει να είναι τέτοιες ώστε το νερό του υποπροϊόντος να μην εξατμίζεται πιο γρήγορα από τον χρόνο που παράγεται και αυτό γιατί η μεμβράνη που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι ενυδατωμένη. Η διαχείριση του νερού στη μεμβράνη είναι κρίσιμη για την αποτελεσματική απόδοση. Η τροφοδοσία γίνεται κατά κύριο λόγο από δεξαμενές αποθήκευσης και αναμορφωτές. Άλλο ένα χαρακτηριστικό των κυψελών καυσίμου PEM είναι ότι η λειτουργία τους επιτυγχάνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 80°C (176°F). Γι' αυτό και απαιτείται να χρησιμοποιηθεί καταλύτης ευγενών μετάλλων (συνήθως πλατίνα) ένα πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι ο καταλύτης πλατίνας (λευκόχρυσου) είναι εξαιρετικά ευαίσθητος στο μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο παράγεται στο καύσιμο αέριο αν το υδρογόνο προέρχεται

από καύσιμο υδρογονάνθρακα. Για τον λόγο αυτό είναι επιβεβλημένη η επιπρόσθετη χρήση ενός αντιδραστήρα ο οποίος όμως θα επιβαρύνει το κόστος.

Οι συγκεκριμένες κυψέλες καυσίμου βρίσκουν εφαρμογή, εκτός άλλων στις μεταφορές. Ιδανικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ιδιωτικά αυτοκίνητα και ΜΜΜ, λόγω της κατάλληλης αναλογίας ισχύος και βάρους, καθώς και της γρήγορης εκκίνησής τους (Σχήμα3.1).



Σχήμα 3. 1 : Κυψέλη καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEFC) (πηγή : <http://slideplayer.com/slide/5909153/>)

Πλεονεκτήματα:

1. Το PEFC διαθέτει έναν συμπαγή ηλεκτρολύτη που έχει καλή αντίσταση στη μίξη αερίου.
2. Λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες που βοηθά στην ταχύτερη εκκίνηση (λιγότερο χρόνο προθέρμανσης)
3. Καλύτερη αντοχή γιατί με την χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτυγχάνεται λιγότερη φθορά στα εξαρτήματα του συστήματος.
4. Δοκιμές έχουν δείξει ότι είναι ικανές για υψηλές πυκνότητες ρεύματος που μπορεί να φτάσουν και τα 2 kW/cm².
5. Ενδείκνυται για εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται το καθαρό υδρογόνο για καύσιμο.

Μειονεκτήματα:

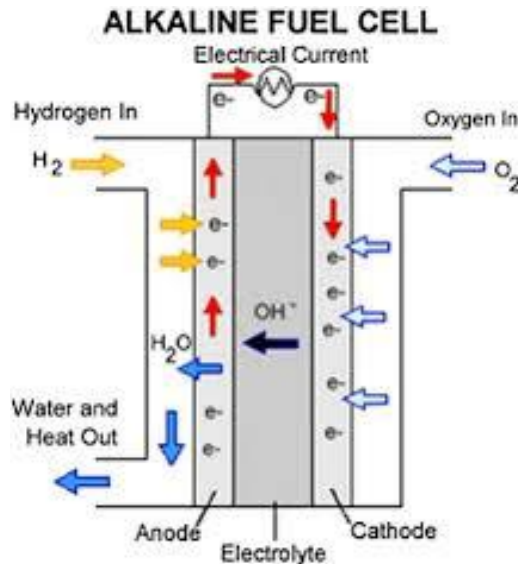
1. Το χαμηλό και στενό εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας καθιστά τη θερμική διαχείριση δύσκολη, (ειδικά σε πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος) και καθιστά δύσκολη τη χρήση της απορριφθείσας θερμότητας για συμπαραγωγή.
2. Η διαχείριση των υδάτων γίνεται δύσκολη, καθώς πρέπει ο ηλεκτρολύτης να έχει επαρκής ενυδάτωση χωρίς να υπάρχει κίνδυνος για ενδεχόμενο πλημμύρας.
3. Αυξάνεται το κόστος του συστήματος λόγω του διαχωρισμού των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων του υδρογόνου.
4. Στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιηθούν υδρογονάνθρακες, θα πρέπει να γίνει επεξεργασία των καυσίμων που επηρεάζει αρνητικά το σύστημα, στην πολυπλοκότητα, την αποδοτικότητα και το κόστος του.

3.2. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)

Μια από τις αρχικές τεχνολογίες κυψελών καυσίμου που τέθηκαν σε εφαρμογή ήταν οι AFC. Μάλιστα ήταν αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό εγχείρημα των ΗΠΑ για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και νερού στο διαστημικό σκάφος. Ηλεκτρολύτης σε αυτές τις κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου και λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία (~250°C). Στην περίπτωση που είναι λιγότερο συμυκνωμένος λειτουργεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία (<120°C). Μια μεγάλη γκάμα μη πολύτιμων μετάλλων μπορεί να παίζει το ρόλο του καταλύτη στην άνοδο και την κάθοδο ενώ προτιμάται το υδρογόνο ως σύνηθες καύσιμο των AFC. Η παραγωγή τους ξεκίνησε το 1960 οπότε και θεωρούνται από τα πρώτα κελία καυσίμου που εμφανίστηκαν. Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναπτυχθεί νέα AFC που χρησιμοποιούν πολυμερή μεμβράνη ως ηλεκτρολύτη. Αυτές οι κυψέλες καυσίμου σχετίζονται στενά με συμβατικές κυψέλες καυσίμου PEM, εκτός του ότι χρησιμοποιούν αλκαλική μεμβράνη αντί για όξινη μεμβράνη. Ο ρυθμός με τον οποίο γίνονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στο κελί είναι η αιτία της υψηλής απόδοσης των AFCs. Έχουν επίσης αποδείξει αποτελεσματικά πάνω από 60% σε διαστημικές εφαρμογές.

Μειονέκτημα για τον συγκεκριμένο τύπο κυψέλης μπορεί να θεωρηθεί η ευαισθησία που παρουσιάζεται στη δηλητηρίαση από το διοξείδιο του άνθρακα. Είναι γεγονός ότι η παρουσία έστω και μικρής ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα στον αέρα μπορεί να μειώσει κατά πολύ την απόδοση και την ανθεκτικότητα των κυττάρων λόγω του ότι σχηματίζονται ανθρακικά. Τα αλκαλικά κύτταρα με υγρούς ηλεκτρολύτες μπορούν να λειτουργήσουν σε λειτουργία ανακυκλοφορίας, η οποία επιτρέπει την αναγέννηση ηλεκτρολυτών για να μειώσει τα αποτελέσματα του σχηματισμού ανθρακικών στον ηλεκτρολύτη, αλλά η λειτουργία ανακυκλοφορίας εισάγει προβλήματα με τα ρεύματα διακλάδωσης. Τα συστήματα υγρών ηλεκτρολυτών φαίνεται να παρουσιάζουν δυσλειτουργίες λόγω της αύξησης της διάβρωσης και των προβλημάτων χειρισμού διαφορετικών πιέσεων. Οι κυψέλες καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης AMFC έχουν την δυνατότητα να αντιμετωπίσουν αυτές τις δυσλειτουργίες έχουν χαμηλότερη ευαισθησία στη δηλητηρίαση από το CO_2 από ό, τι οι AFC υγρών ηλεκτρολυτών. Ωστόσο, το CO_2 εξακολουθεί να επηρεάζει την απόδοση και η

απόδοση και η ανθεκτικότητα των AFC εξακολουθούν να υστερούν εκείνης των PEMFC. Τα AFC εξετάζονται για εφαρμογές σε κλίμακα W έως kW. Οι προκλήσεις για τα AFC περιλαμβάνουν ανοχή στο διοξείδιο του άνθρακα, αγωγιμότητα και ανθεκτικότητα μεμβράνης, λειτουργία υψηλότερης θερμοκρασίας, διαχείριση νερού, πυκνότητα ισχύος και ηλεκτροκατάλυση ανόδου (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3. 2 : Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) (πηγή : <http://slideplayer.com/slide/5909153/>)

Πλεονεκτήματα :

1. Πολύ καλή απόδοση σε υδρογόνο (H_2) και οξυγόνο (O_2)
2. Ευελιξία για την χρησιμοποίηση ηλεκτροκαταλυτών ευρέως φάσματος.

Μειονεκτήματα :

1. Ευαισθησία του ηλεκτρολύτη στο CO_2 απαιτεί τη χρήση πολύ καθαρού H_2 ως καυσίμου.
2. Εάν ο ατμοσφαιρικός αέρας χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό, το CO_2 στον αέρα πρέπει να αφαιρεθεί.
3. Οι εμπορικές εφαρμογές είναι περιορισμένες

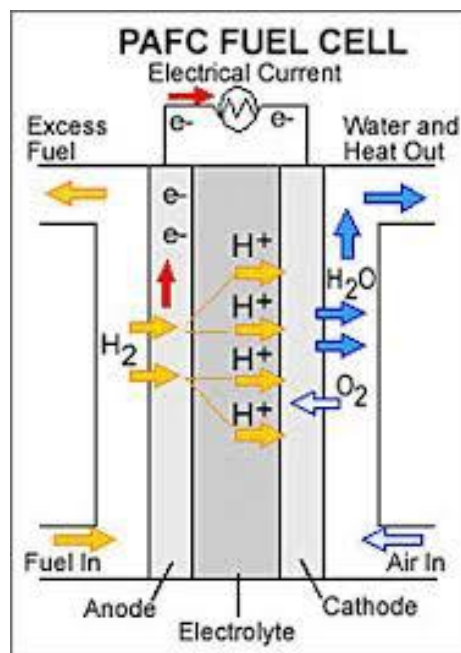
3.3. Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος PAFCs έχουν ως ηλεκτρολύτη, πλήρως υγρό συμπυκνωμένο φωσφορικό οξύ, το οποίο περιέχεται σε μια μήτρα καρβιδίου του πυριτίου (SiC) που συνδέεται με Teflon και πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα που περιέχουν καταλύτη πλατίνας. Η χρήση συμπυκνωμένου οξέος (100 %) ελαχιστοποιεί την πίεση υδρατμών, πράγμα το οποίο διευκολύνει τη διαχείριση του νερού στο κελί. Σε σχέση με τα άλλα κοινά οξέα, το συμπυκνωμένο φωσφορικό οξύ παρουσιάζει σχετικά υψηλή σταθερότητα. Αυτό το χαρακτηριστικό επιτρέπει στο PAFC να λειτουργεί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (από 100 έως 220 ° C) (Σχήμα 3.3).

Το PAFC είναι ο "πρωτοπόρος" των σύγχρονων κυψελών καυσίμου. Αυτός ο τύπος κυψελών είναι από τους πρώτους που βρήκαν εφαρμογή στο εμπόριο, στην σταθερή παραγωγή ενέργειας, καθώς και στην παροχή ενέργειας σε μεγάλα οχήματα όπως πχ τα αστικά λεωφορεία.

Τα PAFC είναι πιο ανθεκτικά στις ακαθαρσίες των ορυκτών καυσίμων που έχουν μεταμορφωθεί σε υδρογόνο σε σχέση με τα κύτταρα PEM τα οποία είναι "ευαίσθητα" στη δηλητηρίαση από το μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτό οφείλεται στο ότι το μονοξείδιο του άνθρακα συνδέεται με τον καταλύτη πλατίνας στην άνοδο, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της κυψέλης καυσίμου.

Η απόδοση του PAFC είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή των μονάδων παραγωγής ενέργειας που βασίζονται στην καύση, οι οποίοι λειτουργούν συνήθως με απόδοση περίπου 33%.



Σχήμα 3. 3 : Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) (πηγή : <http://slideplayer.com/slide/5909153/>)

Πλεονεκτήματα:

1. Δείχνει λιγότερη ευαισθησία στο CO_2 μεταξύ των υπόλοιπων τύπων καυσίμου, καθώς ανέχονται περίπου 1% του CO ως αραιωτικό.
2. Λειτουργεί με χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας για να επιτρέπεται η χρήση δομικών υλικών
3. Η θερμοκρασία λειτουργίας βοηθάει στο σχεδιασμό για θερμική διαχείριση.
4. Με την χρήση των PAFs για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας φτάνουν σε απόδοση και το 85%
5. Η κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος φτάνει ως το 42% απόδοσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
6. Μπορεί να γίνει χρήση της θερμότητας που αποβάλλει σε εφαρμογές συμπαραγωγής (εμπορικές και βιομηχανικές).

Μειονεκτήματα:

1. Απαιτούν ακόμη εκτεταμένη επεξεργασία καυσίμου για την επίτευξη καλής απόδοσης.
2. Λόγω της διαβρωτικής φύσης του φωσφορικού οξέος απαιτείται η χρήση δαπανηρών υλικών.
3. Είναι λιγότερο ισχυρά από άλλες κυψέλες καυσίμου, δεδομένου του ίδιου βάρους και όγκου. Ως αποτέλεσμα, είναι συνήθως μεγάλα και βαριά.
4. Τα PAFC είναι επίσης ακριβά. Απαιτούν πολύ υψηλότερα φορτία καταλύτη πλατίνας σε σχέση με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου, γεγονός που αυξάνει το κόστος.

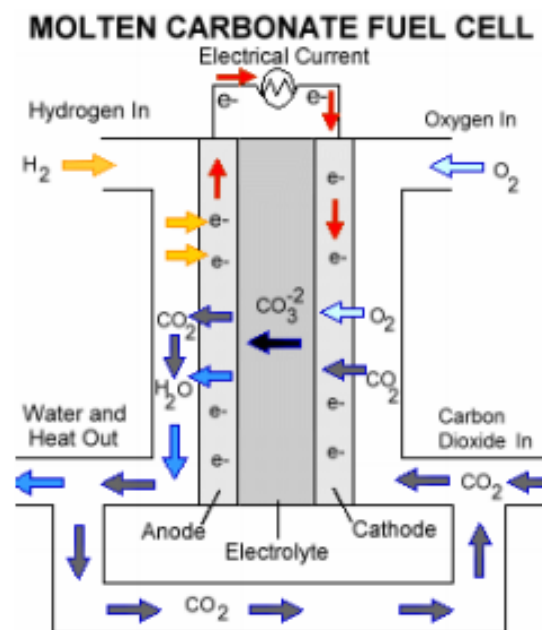
3.4. Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Οι κυψέλες τήγματος ανθρακικού καυσίμου (MCFCs) αναπτύσσονται, προς το παρόν, για εργοστάσια φυσικού αερίου και άνθρακα, για εφαρμογές ηλεκτρικές βιομηχανικές και στρατιωτικές. Τα MCFC έχουν ως ηλεκτρολύτη ένα τετηγμένο μείγμα ανθρακικού άλατος που εναιωρείται σε μια πορώδη, χημικά αδρανή, κεραμική μήτρα οξειδίου λιθίου αλουμινίου και θεωρούνται κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας αφού λειτουργούν στους $650^{\circ}C$ (περίπου $1.200^{\circ}F$). Έτσι μειώνεται και το κόστος τους επειδή, λόγω αυτής της υψηλής θερμοκρασίας, δε χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν ευγενή μέταλλα στη θέση των καταλυτών ανόδου και καθόδου. Μείωση κόστους των MCFC σε σχέση με τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος προσφέρει και η συγκριτικά μεγαλύτερη απόδοσή τους. Οι κυψέλες ανθρακικού καυσίμου, όταν συνδυάζονται με μια τουρμπίνα, μπορούν να επιτύχουν αποτελεσματικότητα που πλησιάζει το 65%, και όταν η απορριπτόμενη θερμότητα συλλαμβάνεται και χρησιμοποιείται, η συνολική απόδοση καυσίμου μπορεί να υπερβαίνει το

85%. Σε αντίθεση με μια εγκατάσταση κυψελών καυσίμου φωσφορικού οξέος που η απόδοση της φτάνει το 37-42%.

Άλλο ένα πλεονέκτημα που προκύπτει από το ότι οι MCFC λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες είναι και η διαδικασία της εσωτερικής αναμόρφωσης της κυψέλης η οποία, επίσης, μειώνει το κόστος. Αυτή διενεργείται όταν το μεθάνιο και οι έτεροι ελαφροί υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε υδρογόνο εντός της κυψέλης.

Προς το παρόν, οι επιστήμονες ερευνούν επιστάμενα υλικά για τα εξαρτήματα των κυψελών τέτοια ώστε να αποφεύγεται, ει δυνατόν, η διάβρωση, καθώς και τον σχεδιασμό τους ώστε να αυξηθεί η διάρκεια ζωής τους σε σχέση με τις υπάρχουσες (διάρκεια ζωής περίπου 5 χρόνια) χωρίς να επηρεάζεται η απόδοσή τους (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3. 4: Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) (πηγή : <http://slideplayer.com/slide/5909153/>)

Πλεονεκτήματα:

1. Υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας 650°C, η οποία επιφέρει πολλά οφέλη όπως ότι δεν απαιτούνται ακριβοί ηλεκτροκαταλύτες.
2. Είναι πιο εύκολα όσον αφορά τα καύσιμα διότι μπορεί να γίνει μετατροπή του CO και των υπόλοιπων υδρογονανθράκων σε υδρογόνο.
3. Σε αντίθεση με τα αλκαλικά, φωσφορικά οξέα και κυψέλες καυσίμου PEM, τα MCFC δεν απαιτούν εξωτερικό αναμορφωτή για τη μετατροπή καυσίμων όπως το φυσικό αέριο και το βιοαέριο σε υδρογόνο.
4. Υψηλή απορριπτόμενη θερμότητα
5. Υψηλή αποδοτικότητα που φτάνει ως και 65%

Μειονεκτήματα:

1. Το κύριο μειονέκτημα της τρέχουσας τεχνολογίας MCFC είναι η ανθεκτικότητα.
2. Απαιτούνται υλικά που είναι πολύ ανθεκτικά σε διάβρωση.
3. Οι υψηλές θερμοκρασίες που λειτουργούν αυτά τα στοιχεία καθώς επίσης ο διαβρωτικός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούνται καταφέρνουν τη διάσπαση των συστατικών, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής των κυττάρων.
4. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες προάγουν επίσης επηρεάζουν τη μηχανική σταθερότητα.
5. Στην κάθοδο απαιτείται παροχή CO_2 (που συνήθως ανακυκλώνεται από την εξάτμιση της ανόδου) για να σχηματιστούν τα ανθρακικά ιόντα, άρα απαιτούνται παραπάνω υποσυστήματα λειτουργίας.

3.5. Κυψέλη στερεού οξειδίου (SOFC)

Στις κυψέλες στερεού οξειδίου καυσίμου (SOFCs) χρησιμοποιείται σκληρή και μη πορώδη κεραμική ένωση ως ηλεκτρολύτη συνήθως σταθεροποιημένο με $Y_2O_3 ZrO_2$.

Τα SOFC είναι περίπου 60% αποδοτικά στη μετατροπή καυσίμων σε ηλεκτρική ενέργεια. Σε εφαρμογές που έχουν σχεδιαστεί για να συλλάβουν και να χρησιμοποιούν την απορριπτόμενη θερμότητα του συστήματος (συμπαραγωγή), η συνολική απόδοση χρήσης καυσίμου θα μπορούσε να φτάσει το 85%. Αποτελεί ένα είδος κυψελών καυσίμου που ταιριάζουν καλύτερα σε σταθερές εφαρμογές, η πιο συχνή εφαρμογή τους είναι σε μεγάλες στατικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής. Επειδή ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός, υπάρχουν δύο είδη αυτών: η επίπεδη, και η σωληνοειδής. Σε εφαρμογές για την συμπαραγωγή ισχύος βιομηχανικές ή εμπορικές προτείνεται η σωληνοειδής. Ο επίπεδος σχεδιασμός χρησιμεύει όταν υπάρχει απλή σειρά ηλεκτρικής σύνδεσης μεταξύ των κυψελών.

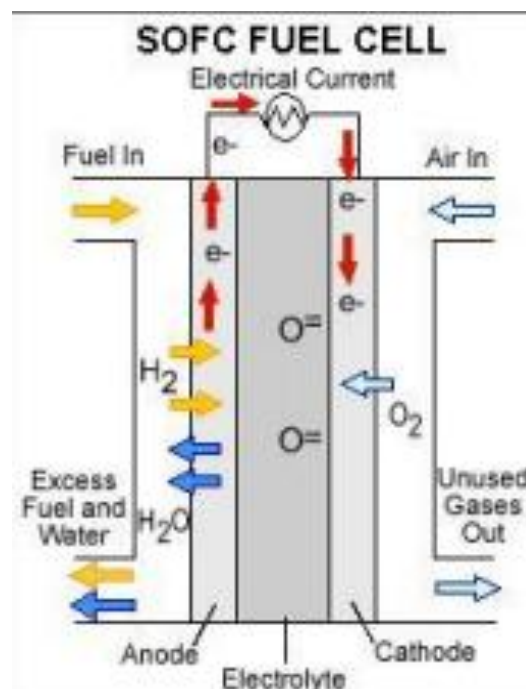
Οι θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFC είναι πολύ υψηλές έως $1.000^{\circ}C$ ($1.830^{\circ}F$). Η λειτουργία υψηλής θερμοκρασίας αφαιρεί την ανάγκη για καταλύτη πολύτιμων μετάλλων, μειώνοντας έτσι το κόστος. Επιτρέπει επίσης στα SOFC να αναμορφώσουν εσωτερικά τα καύσιμα, γεγονός που τα αφήνει να χρησιμοποιούν μια ποικιλία καυσίμων και έτσι μειώνεται το κόστος που αφορά την προσθήκη ενός αναμορφωτή στο σύστημα.

Τα SOFC είναι ο τύπος κυψέλης καυσίμου που είναι πιο ανθεκτικός στο θείο. Μπορούν να ανεχθούν αρκετές τάξεις μεγέθους περισσότερο θείο από άλλους τύπους κυττάρων. Μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο και επιπλέον δεν μπορεί να τους δηλητηριάζει. Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει στα SOFC την χρήση φυσικού αερίου, βιοαερίου και γενικά αέρια από άνθρακα.

Η λειτουργία υψηλής θερμοκρασίας έχει μειονεκτήματα. Καταλήγει σε αργή εκκίνηση και απαιτεί σημαντική θερμική θωράκιση για τη συγκράτηση της θερμότητας και την προστασία

του προσωπικού, κάτι που μπορεί να είναι αποδεκτό για εφαρμογές κοινής ωφέλειας, αλλά όχι για μεταφορά. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας θέτουν επίσης αυστηρές απαιτήσεις αντοχής στα υλικά. Η ανάπτυξη υλικών χαμηλού κόστους με υψηλή αντοχή σε θερμοκρασίες λειτουργίας κυψέλης είναι η βασική τεχνική πρόκληση που αντιμετωπίζει αυτή η τεχνολογία.

Οι επιστήμονες διερευνούν επί του παρόντος τις δυνατότητες ανάπτυξης SOFC που λειτουργούν σε χαμηλότερη θερμοκρασία περίπου στους 700°C που έχουν λιγότερα προβλήματα αντοχής και κοστίζουν λιγότερο. Ωστόσο, τα SOFC χαμηλότερης θερμοκρασίας δεν ταιριάζουν ακόμη με την απόδοση των συστημάτων υψηλότερης θερμοκρασίας, ωστόσο, και τα υλικά στοίβας που θα λειτουργούν σε αυτό το εύρος χαμηλότερης θερμοκρασίας βρίσκονται ακόμη υπό ανάπτυξη (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3. 5: Κυψέλη στερεού οξειδίου (SOFC) (πηγή : <http://slideplayer.com/slide/5909153/>)

Πλεονεκτήματα:

1. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες SOFC έχουν μικρό κόστος.
2. Ο συμπαγής ηλεκτρολύτης επιτρέπει επίσης την ακριβή κατασκευή του τριφασικού ορίου και αποφεύγει την κίνηση ηλεκτρολυτών ή την πλημμύρα στα ηλεκτρόδια.
3. Τα συμβατικά καύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς αναμόρφωση σε τέτοιες θερμοκρασίες

Μειονεκτήματα:

1. Υπάρχει πρόβλημα με την στεγανοποίηση των κυψελών στις διαμορφώσεις της επίπεδης πλάκας.
2. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας θέτει σοβαρούς περιορισμούς στην επιλογή υλικών και οδηγεί σε δύσκολες διαδικασίες κατασκευής.
3. Χρειάζονται πολύ χρόνο για να οδηγηθούν στην θερμοκρασία λειτουργίας

Παρακάτω δίνονται δύο βασικοί πίνακες. Ο Πίνακας 3.Ι αναφέρει τις χημικές αντιδράσεις της ανόδου και της καθόδου για κάθε έναν από τους τύπους κυψελών καυσίμου που έχουν διατυπωθεί παραπάνω. Ο Πίνακας 3.ΙΙ είναι παρουσιάζει τα βασικά χαρακτηριστικά των πέντε τύπων κυψελών καυσίμου.

Πίνακας 3. Ι : Χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στα διάφορα είδη κυψελών καυσίμου

ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΟΔΟΥ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΘΟΔΟΥ
κυψέλες καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEFC)	$H_2 \rightarrow 2H + 2e$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)	$H_2 + 2(OH) \rightarrow 2H_2O + 2e$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH$
κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	$H_2 \rightarrow 2H + 2e$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + 2e$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3$
κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC).	$H^2 + O^2 \rightarrow H_2O + 2e$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Πίνακας 3. II : Βασικά χαρακτηριστικά των κύριων τύπων κυψελών καυσίμου (πηγή : Νικόλαος Αν. Γαλάνης ,2014)

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Ενυδατωμένη μεμβράνη από πολυμερές που επιτρέπει την ανταλλαγή ιόντων	ΚΟΗ σε πίνακα από αμίαντο	Υγρό φωσφορικό οξύ μέσα σε SiC (καρβίδιο του πυριτίου)	Υγρό λειωμένο ανθρακικό άλας σε LiAlO ₂ (οξειδίο του αργιλίου λιθίου)	Κεραμικός
Ηλεκτρόδια	Από άνθρακα	Από στοιχεία μετάπτωσης	Άνθρακας	Νικέλιο + οξειδίο του νικελίου	Κεραμικά (μείγμα με μέταλλο)
Καταλύτης	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Όμοια με ηλεκτρόδια	Όμοια με ηλεκτρόδια
Εσωτερικοί σύνδεσμοι (interconnects)	Από άνθρακα ή μεταλλικοί	Μεταλλικοί	Γραφίτης	Ανοξειδωτος Χάλυβας ή νικέλιο	Νικέλιο, κεραμικοί ή χαλύβδινοι
Θερμοκρασία λειτουργίας	40 – 80 °C	65 - 220°C	205°C	650°C	600-1000°C
Ιόντα	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₂ -	O ²⁻
Εξωτερικός reformer	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα
Εξωτερική μετατροπή CO σε υδρογόνο	Ναι + καθορισμός για απομάκρυνση του CO	Ναι + καθορισμός για απομάκρυνση του CO και CO ₂	Ναι	Όχι	Όχι
Κύρια μέρη κυψέλης	Με βάση άνθρακα	Με βάση άνθρακα	Με βάση γραφίτη	Από ανοξειδωτα υλικά	Κεραμικά
Διαχείριση Νερού	Εξατμιζόμενο	Εξατμιζόμενο	Εξατμιζόμενο	Αέριο	Αέριο
Διαχείριση θερμότητας	Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό	Επεξεργασία καυσίμου + βοήθεια στην κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη	Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό ή παραγωγή ατμού	Επεξεργασία καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση	Επεξεργασία καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση

4.ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

4.1 Βασικές εξισώσεις

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι θερμοδυναμικές σχέσεις που ρυθμίζουν τις κυψέλες καυσίμου και αναλύεται ο τρόπος κατά τον οποίο η απόδοση επηρεάζεται από τις συνθήκες λειτουργίας.

Έχουμε μια μηχανή που μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική χωρίς να εμπεριέχει άλλα στάδια. Η θερμότητα μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια και κατά την δεύτερη μετατροπή σε ηλεκτρική. Αυτός είναι ο λόγος που αναφέρουμε ότι οι κυψέλες καυσίμου δεν έχουν μεγάλες αλλαγές στην θερμοκρασία τους, χαρακτηρίζοντας τις σχεδόν ισοθερμοκρασιακές. Συνεπώς το μεγαλύτερο μέρος της χημικής ενέργειας μετατρέπεται σε ηλεκτρική και ελάχιστο ποσοστό μετατρέπεται σε θερμότητα. Επιπροσθέτως, οι κυψέλες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να διαθέτουν ιδιαίτερα υψηλές αποδόσεις. Στις κυψέλες καυσίμου, δεν υπάρχουν οι περιορισμοί του κύκλου Carnot που αφορούν τη μέγιστη θερμοκρασία όπως γνωρίζουμε για τις υπόλοιπες συμβατικές θερμικές μηχανές. Ας ξεκινήσουμε όμως από την αρχή με την θερμική απόδοση που γνωρίζουμε των μηχανών:

$$\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}} \quad (4.1)$$

όπου:

W : ορίζουμε το καθαρό αποδιδόμενο έργο

Q_{in} : η θερμότητα εισόδου.

Οι κυψέλες καυσίμου όμως, όπως αναφέραμε και παραπάνω δεν διαθέτουν κινητά μέρη. Συνεπώς, διαφέρουν στο ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs ισούται με το μέγιστο έργο. Η μέγιστη ηλεκτρική εργασία (W_{el}) που μπορεί να επιτευχθεί σε μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία δίνεται από την αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG) της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

$$W_{el} = \Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (4.2)$$

όπου

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων

F : η σταθερά Faraday (F=96484.6 Cb/mol)

E : το ιδανικό δυναμικό του κυττάρου (V)

Η θερμότητα εισόδου, είναι η θερμαντική αξία του καυσίμου όπου ισούται με την μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης. Άρα προκύπτει ότι:

$$Q_{in} = -\Delta H_R \quad (4.3)$$

Συνεπώς συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω σχέσεις (4.2)(4.3) καταλήγουμε στον παρακάτω όπου δίνεται ο βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου :

(Khotseng L.,2019)

$$\eta_{fc} = \frac{\Delta GR}{\Delta HR} \quad (4.4)$$

Παρακάτω παρατίθεται αριθμητικό παράδειγμα με ενδεικτικές τιμές.

Οι παρακάτω τιμές είναι για $T = 25^\circ\text{C}$.

Πίνακας 4.1 : Δεδομένα για τις ουσίες του παραδείγματος

ΟΥΣΙΑ	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΔG_f (kJ/mol)	ΔH_f (kJ/mol)
1.H ₂ O (νερό)	Υγρό	237.1	285.8
2.H ₂ O (υδρατμός)	Αέριο	228.6	241.82
3.C ₂ H ₆ (αιθάνιο)	Αέριο	-32	-84.68

Σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση που έχει προαναφερθεί (4.4) θα βρεθούν οι αποδόσεις των ουσιών που βρίσκονται στον πίνακα.

1. H₂O (νερό)

$$\eta_{fc} = \frac{\Delta GR}{\Delta HR} \text{ (kJ/mol/kJ/mol)} = -237.1 / -285.8 = 0.8296 \quad \text{Σωστό, γιατί η αντίδραση σχηματισμού του νερού αποδίδει και τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου}$$

2. H₂O (υδρατμός)

$$\eta_{fc} = \frac{\Delta GR}{\Delta HR} \text{ (kJ/mol/kJ/mol)} = -228,6 / -241,82 = 0,9453$$

3. C₂H₆(αιθάνιο)

$$\eta_{fc} = \frac{\Delta GR}{\Delta HR} \text{ (kJ/mol/kJ/mol)} = -32 / -84,68 = 0,3778$$

4.2 Επίδραση των συγκεντρώσεων στο δυναμικό των κυψελών καυσίμου

Η εξίσωση Nernst συσχετίζει το δυναμικό των κυττάρων ισορροπίας επίσης ονομάζεται και δυναμικό Nernst επιτρέπει τον προσδιορισμό του δυναμικού των κυττάρων σε μη τυπικές συνθήκες. Συνδέει το μετρούμενο κυτταρικό δυναμικό με το πηλίκο αντίδρασης και επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό των σταθερών ισορροπίας. Επίσης προέρχεται από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs (που έχει αναφερθεί και παραπάνω τύπος (4.2)) υπό τυπικές συνθήκες.

Η εξίσωση Nernst, μας δίνει μια σχέση μεταξύ του ιδανικού προτύπου δυναμικού (E^0), της αντίδρασης και του ιδανικού δυναμικού (E) και μπορεί να γραφτεί:

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (4.5)$$

Όπου :

E_{cell} : δυναμικό κυττάρου (V)

E_{cell}^0 : το πρότυπο(τυπικό) δυναμικό (V)

R : σταθερά αερίου, που είναι 8,31 (volt-coulomb) / (mol-K)

T : θερμοκρασία (K)

z : αριθμός γραμμομορίων των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση (mol)

F : σταθερά Faraday, 96485 coulombs / mol

Q : λόγος συγκεντρώσεων προϊόντων/αντιδρώντων, που είναι η έκφραση ισορροπίας με αρχικές συγκεντρώσεις αντί για συγκεντρώσεις ισορροπίας.

Εάν θέλουμε μπορεί να γραφτεί και με την χρήση δεκαδικού λογαρίθμου \log_{10} και η εξίσωση θα πάρει την παρακάτω μορφή:

$$E = E_o - 2.303 \frac{RT}{nF} \log_{10} Q$$

Συνεχίζοντας την ανάλυση και αντικαθιστώντας τις δεδομένες τιμές δηλαδή την τυπική θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$, τον όρο $2.303RTF$ ισούται με $0,0592 \text{ V}$ με βάση τα παραπάνω η εξίσωση μπορεί να ξαναγραφεί:

$$E = E_o - 0.0592 \frac{V}{n} \log_{10} Q$$

Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι το ηλεκτρικό δυναμικό ενός στοιχείου εξαρτάται από το πηλίκο αντίδρασης Q της αντίδρασης. Καθώς προχωρά η οξειδοαναγωγική αντίδραση, τα αντιδρώντα καταναλώνονται και έτσι μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων. Αντίθετα, η συγκέντρωση προϊόντων αυξάνεται λόγω της αύξησης του σχηματισμού προϊόντων. Καθώς αυτό συμβαίνει, το δυναμικό των κυττάρων μειώνεται σταδιακά έως ότου η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία, στην οποία $\Delta G=0$. Στην ισορροπία, το πηλίκο αντίδρασης $Q = K_{eq}$. Επίσης σε ισορροπία, $\Delta G = 0$ και $\Delta G = -nFE$, έτσι $E = 0$.

Επομένως, αντικαθιστώντας το $Q = K_{eq}$ (σταθερά ισορροπίας) και το $E = 0$ στην εξίσωση Nernst, έχουμε:

$$0 = E_o - \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

όπου :

$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Εν κατακλείδι αντικαθιστώντας στην σχέση προκύπτει:

$$0 = E_o - (0.0592V/n) \cdot \log_{10} K_{eq}$$

$$\text{Άρα : } \log K_{eq} = \frac{nE_o}{0.0592} (V)$$

Παρατηρείται ότι η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι η σταθερά ισορροπίας K_{eq} είναι ανάλογη με το τυπικό δυναμικό της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, όταν:

$K > 1$, $E_o > 0$, η αντίδραση ευνοεί το σχηματισμό προϊόντων.

$K < 1$, $E_o < 0$, η αντίδραση ευνοεί το σχηματισμό των αντιδρώντων.

4.3 Παράγοντες που μειώνουν την τάση της κυψέλης

Στην πραγματικότητα, μια κυψέλη καυσίμου παράγει πάντα χαμηλή τάση λειτουργίας σε σύγκριση με την ηλεκτροκινητική δύναμη κυττάρων (E_{thermo}) που είναι το θερμοδυναμικά προβλεπόμενο δυναμικό. Η διαφορά ανάμεσα στη μετρούμενη τάση κυττάρου και στην κυψέλη emf (electromotive force) αναφέρεται ως υπέρταση και ισούται με το άθροισμα των υπερβολικών δυνατοτήτων της ανόδου και της καθόδου συν την ωμική απώλεια του συστήματος

$$E_{cell} = E_{emf} - (\Sigma \eta_a + |\Sigma \eta_c| + I \cdot R \cdot \Omega) \quad (4.6)$$

όπου

$\Sigma\eta$ και $|\Sigma\eta_c|$ είναι η υπέρταση ανόδου και καθόδου αντίστοιχα

$I \cdot R \cdot \Omega$ είναι το άθροισμα όλων των ωμικών απωλειών οι οποίες είναι ανάλογες με το παραγόμενο ρεύμα (I) και την ωμική αντίσταση του συστήματος ($R\Omega$)

Η μέγιστη εφικτή τάση κυψέλης (emf) είναι θεωρητικά της τάξης των 1,1 V. Ωστόσο, η μετρούμενη τάση κυψέλης είναι σημαντικά χαμηλότερη λόγω ενός αριθμού απωλειών. Σε ανοιχτό κύκλωμα, όταν δεν ρέει ρεύμα, η μέγιστη τάση κυψέλης που έχει επιτευχθεί μέχρι στιγμής είναι 0,80 V. Κατά την τρέχουσα παραγωγή, οι τάσεις που επιτεύχθηκαν μέχρι τώρα παραμένουν κάτω από 0,62 V. Γενικά, η διαφορά μεταξύ της μετρούμενης τάσης κυττάρου και της κυψέλης emf (electromotive force) αναφέρεται ως υπέρταση και είναι το άθροισμα των υπερβολικών δυνατοτήτων της ανόδου και της καθόδου, και η ωμική απώλεια του συστήματος.

Αυτές οι απώλειες τάσης συμβαίνουν λόγω αργής κινητικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης, ανάπτυξης ιοντικών και ηλεκτρονικών αντιστάσεων και περιορισμών μαζικής μεταφοράς. Τα υπερδύναμα των ηλεκτροδίων εξαρτώνται γενικά από το ρεύμα, το οποίο μπορεί να αναπαρασταθεί σε μια καμπύλη πόλωσης και μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να ταξινομηθεί κατά προσέγγιση ως εξής:

Η υπέρταση των ηλεκτροδίων εξαρτάται γενικά από:

(i) ωμικές απώλειες

(ii) απώλειες ενεργοποίησης.

(iii) βακτηριακές μεταβολικές απώλειες (αναφέρονται παρακάτω στο κεφάλαιο 7)

(iiii) απώλειες μαζικής μεταφοράς ή απώλειες συγκέντρωσης

Ωμικές απώλειες (Ohmic Losses)

Οι ωμικές απώλειες (ή ωμική πόλωση) σε μια κυψέλη περιλαμβάνουν τόσο την αντίσταση στη ροή των ιόντων και τους ανοδικούς και καθοδικούς ηλεκτρολύτες όσο και την αντίσταση στη ροή των ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτροδίων και των διασυνδέσεων. Μπορούμε να μειώσουμε τις ωμικές απώλειες ελαχιστοποιώντας την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, χρησιμοποιώντας μια μεμβράνη με χαμηλή αντίσταση, ελέγχοντας διεξοδικά όλες τις επαφές και αυξάνοντας την αγωγιμότητα του διαλύματος στο μέγιστο ανεκτό από τα βακτήρια.

Απώλειες ενεργοποίησης (Activation Losses)

Λόγω του ότι απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης για μια αντίδραση οξειδωσης/αναγωγής, οι

απώλειες ενεργοποίησης (ή πόλωση ενεργοποίησης) πραγματοποιούνται κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ή προς μια ένωση που αντιδρά πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτή η ένωση, υπάρχει στην βακτηριακή επιφάνεια σαν μεσολαβητής του διαλύματος ή σαν τον τελικό δέκτη των ηλεκτρονίων που αντιδρά στην κάθοδο. Οι απώλειες ενεργοποίησης συχνά δείχνουν μια ισχυρή αύξηση σε χαμηλά ρεύματα και αυξάνονται σταθερά όταν αυξάνεται η τρέχουσα πυκνότητα. Χαμηλές απώλειες ενεργοποίησης μπορούν να επιτευχθούν αυξάνοντας την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, βελτιώνοντας την κατάλυση του ηλεκτροδίου, αυξάνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας, και μέσω της δημιουργίας ενός εμπλουτισμένου βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο/ ηλεκτρόδια.

Απώλειες συγκέντρωσης (Concentration Losses)

Οι απώλειες συγκέντρωσης (ή πόλωση συγκέντρωσης) πραγματοποιούνται καθώς ο ρυθμός μαζικής μεταφοράς ενός είδους προς ή από το ηλεκτρόδιο περιορίζει την τρέχουσα παραγωγή. Οι απώλειες συγκέντρωσης συμβαίνουν κυρίως σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος λόγω περιορισμένης μεταφοράς μάζας χημικών ειδών μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στην άνοδο, οι απώλειες συγκέντρωσης προκαλούνται είτε από μια περιορισμένη απόρριψη οξειδωμένων ειδών από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου είτε από μια περιορισμένη παροχή μειωμένων ειδών προς το ηλεκτρόδιο. Αυτό αυξάνει την αναλογία μεταξύ του οξειδωμένου και του μειωμένου είδους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου που μπορεί να παράγει μια αύξηση στο δυναμικό του ηλεκτροδίου. Στην πλευρά της καθόδου, υπάρχει η δυνατότητα να προκύψει το αντίστροφο, προκαλώντας πτώση του δυναμικού της καθόδου. Σε κακώς αναμεμιγμένα συστήματα μπορεί επίσης να προκύψουν βαθμίδες διάχυσης στο υγρό. Οι περιορισμοί μαζικής μεταφοράς στο υγρό μπορούν να περιορίσουν τη ροή υποστρώματος στο βιοφίλμ, το οποίο είναι ένας ξεχωριστός τύπος απώλειας συγκέντρωσης. Με την καταγραφή των καμπυλών πόλωσης, η έναρξη των απωλειών συγκέντρωσης μπορεί να προσδιοριστεί όπως περιγράφεται παρακάτω (Logan B.E, 2017).

5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Με το πέρασμα των χρόνων οι ανάγκες για παραγωγή ενέργειας όλο και αυξάνονται. Σε συνδυασμό με την αύξηση των περιβαλλοντικών ρύπων που δημιουργούνται οδήγησε τους επιστήμονες στην αναζήτηση άλλων μορφών ενέργειας κατά βάση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που είναι φιλικό για το περιβάλλον. Οι κυψέλες καυσίμου θα μπορούσε να είναι μία από αυτές τις επιλογές καθώς διαθέτει πολλά θετικά χαρακτηριστικά. Ενδεικτικά θα μπορούσε να αναφερθεί πως δεν παράγουν ρύπους καθώς χρησιμοποιούν ως καύσιμο κυρίως το υδρογόνο (H_2). Θεωρούνται μια εύκολη λύση διότι έχουν πολλή καλή απόδοση και μεγαλύτερη συγκριτικά από αυτή των μηχανών εσωτερικής καύσης. Σημαντικό θετικό στοιχείο των κυψελών καυσίμου που δεν πρέπει να παραληφθεί μπορεί να γίνει χρήση τους για την συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Οι εφαρμογές κυψελών καυσίμου διακρίθηκαν ως: εφαρμογές με αξιοπιστία υψηλής ισχύος (τηλεπικοινωνίες, εγκαταστάσεις παραγωγής υψηλής τεχνολογίας, επεξεργασία δεδομένων και τηλεφωνικά κέντρα), εφαρμογές με ελαχιστοποίηση ή εξάλειψη εκπομπών (αστικές περιοχές, βιομηχανικές εγκαταστάσεις, αεροδρόμια, οχήματα), εφαρμογές για περιοχές με περιορισμένη πρόσβαση σε δίκτυο κοινής ωφέλειας (φορητές εφαρμογές και απομακρυσμένες περιοχές) και εφαρμογές για διαχείριση βιολογικών αποβλήτων (μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων).

5.1 ΜΕΣΑ ΜΑΖΙΚΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Πρακτικά οι κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να προσφέρουν λύσεις στην μετακίνηση πχ στα μέσα μαζικής μεταφοράς και στα αυτοκίνητα. Ήδη έχουν κατασκευαστεί αρκετά οχήματα από αυτοκινητοβιομηχανίες που επεξεργάζονται κυψέλες καυσίμου και μελλοντικά υπόσχονται την μαζικότερη παραγωγή τους (Σχήμα 5.2, 5.3). Για να γίνει πιο κατανοητό ουσιαστικά οι κυψέλες καυσίμου τροφοδοτούν τον ηλεκτρικό κινητήρα παράγοντας ηλεκτρική ισχύς δηλαδή σε ένα ηλεκτρικό όχημα, οι στήλες των μπαταριών έχουν αντικατασταθεί με τις κυψέλες. Κάποια από αυτά τα οχήματα τροφοδοτούνται μόνο από κυψέλες υδρογόνου αλλά μπορούν να λειτουργήσουν και με μπαταρίες. Αρκετές αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν ασχοληθεί δημιουργώντας αυτοκίνητα καινοτόμα που υπόσχονται μηδενικές εκπομπές ρύπων, με συνδυασμό κυψελών καυσίμου και μπαταριών και με μικρό χρόνο ανεφοδιασμού. Με τα λεωφορεία κυψελών καυσίμου προσφέρεται μία αισθητή βελτίωση στην ποιότητα του αέρα στις πόλεις και ένα σύστημα μεταφορών χωρίς την ανάγκη ορυκτών καυσίμων (Σχήμα 5.1). Ως εκ τούτου, γίνεται πλέον ανάγκη η προώθηση των κυψελών καυσίμου σε τεχνολογικούς τομείς και συγκεκριμένα στα οχήματα. Η σωστή απόδοση τους, οι ελάχιστες έως και μηδενικές εκπομπές ρύπων και η αθόρυβη λειτουργία τους είναι μερικοί από τους λόγους που το επιβάλλουν. Όμως για την εφαρμογή τους απαιτούνται νέες υποδομές, τεχνική υποστήριξη και αρκετές προδιαγραφές που έχουν να κάνουν και με το καύσιμο που θα χρησιμοποιηθεί. Στις εικόνες εκτός από λεωφορείο φαίνεται και αυτοκίνητο από ενδεικτικά μία αυτοκινητοβιομηχανία.



Σχήμα 5. 1: Αστικό λεωφορείο με κυψέλη καυσίμου

(πηγή : http://www.cres.gr/energy_saving/metafores/katharotera_oximata_kypselon_kaysimou.htm)



Σχήμα 5. 2 : Mercedes – Benz GLC F-CELL (πηγή: <https://www.mercedes-benz.gr/passengercars/mercedes-benz-cars/electromobility/f-cell/f-cell>)



Σχήμα 5. 3: Hyundai Nexo (Η Hyundai δίνει μια πρώτη ματιά σε ένα νέο SUV με κυψέλη καυσίμου (πηγή: <https://www.hyundai.com/eu/models/nexo.html> / https://www.motorauthority.com/news/1114588_hyundai-gives-first-look-at-new-fuel-cell-powered-suv)

5.2 ΜΙΚΡΕΣ ΦΟΡΗΤΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ (κάμερες, συσκευές ήχου, laptops)

Η αυξανόμενη ζήτηση για ποιότητα, πυκνότητα και χρονική απόδοση του τροφοδοτικού είναι η κύρια κινητήρια δύναμη της φορητής αγοράς παραγωγής ενέργειας, η οποία περιλαμβάνει έναν αυξανόμενο αριθμό νέων προϊόντων (κασέτες και μίνι δίσκους, φορητούς υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα). Σε αυτήν την αγορά υπάρχει πάντα ανταγωνισμός μεταξύ των διαφόρων τεχνολογιών, επειδή τα προϊόντα πρέπει να είναι μικρότερα, φθηνότερα και ελαφρύτερα, με αυξανόμενο αριθμό λειτουργιών. Επιπλέον, τα πεδία των τηλεπικοινωνιών, των υπολογιστών, του Διαδικτύου και των κοινωνικών δικτύων έχουν καταστεί ουσιαστικά για τον άνθρωπο, και αυτό συνεπάγεται την ανάγκη για μια πλήρως αξιόπιστη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Για όλους αυτούς τους λόγους οι κυψέλες καυσίμου είναι ιδιαίτερα κατάλληλες ως φορητά συστήματα ισχύος λόγω του γεγονότος ότι έχουν καλές δυνατότητες από άποψη ενεργειακής πυκνότητας, αντοχής, απλού σχεδιασμού και χαμηλού κόστους. Μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργήσει όσο το καύσιμο τροφοδοτείται στη συσκευή και αυτό μπορεί εύκολα να γίνει από μια πολύ μικρή και ελαφριά δεξαμενή. Η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα των κυψελών καυσίμου τις καθιστούν ισχυρούς υποψήφιους για μελλοντικά φορητά προσωπικά ηλεκτρονικά είδη. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παροχή ισχύος ως πρωτεύον ή σύστημα υποστήριξης για τηλεπικοινωνιακούς κόμβους μεταγωγής, πύργους μετάδοσης, λήψη ή άλλες ηλεκτρονικές συσκευές που μπορούν να επωφεληθούν από την ισχύ DC που παρέχεται από μια κυψέλη καυσίμου. Άλλες ταχέως αναπτυσσόμενες αγορές στον φορητό τομέα περιλαμβάνουν φορητούς φορτιστές μπαταριών εκτός από μικροσκοπικές επιδείξεις και εκπαιδευτικά τηλεχειριστήρια (RC) οχήματα, παιχνίδια και gadget (Σχήμα 5.4).

Τα συστήματα κυψελών καυσίμου πρέπει να είναι αρκετά αξιόπιστα ώστε να παρέχουν συνεχώς ισχύ όπως τα κεντρικά ηλεκτρικά δίκτυα, πρέπει να έχουν διάρκεια ζωής ίση με την υπάρχουσα οικιακή και εμπορική λέβητα και γεννήτριες και πρέπει να είναι ανταγωνιστικά όσον αφορά την ισχύ που παρέχεται καθώς και η ζέστη.

Τα σταθερά συστήματα κυψελών καυσίμου τις τελευταίες δεκαετίες κατάφεραν να ανταποκριθούν στις προσδοκίες όσον αφορά την αξιοπιστία και την ανθεκτικότητα, αν και ορισμένοι ερευνητές ενδέχεται να μην συμφωνούν στο σύνολό τους. Η πιο δύσκολη περιοχή σε αυτόν τον τομέα σχετίζεται με το κόστος, αν και ο κόσμος γενικά σημειώνει κάποια πρόοδο για να τον καταστήσει φθηνότερο και προσιτό. Το μέγεθος και η ωριμότητα των μονάδων απεικονίζει το κόστος σημειώνοντας ότι οι μικρότερες μονάδες είναι ακριβότερες από τις μεγαλύτερες μονάδες με βάση το κόστος/kWe, ενώ το φθηνότερο από την άποψη του κόστους ανά kWe που εγκαθίστανται είναι οι μεγαλύτερες μονάδες κυψελών καυσίμου.



Σχήμα 5. 4 : Μικρές φορητές συσκευές με κυψέλη καυσίμου (πηγή: <http://slideplayer.com/slide/5909153>)

5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΠΑΡΑΓΩΓΗ

Οι κυψέλες καυσίμου λόγω της κατασκευής τους και των χαρακτηριστικών που διαθέτουν πληρούν τις απαιτήσεις που χρειάζεται για μία σταθερή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Μερικές από τις απαιτήσεις αυτές είναι ότι οι κυψέλες καυσίμου διαθέτουν υψηλή ηλεκτρική απόδοση, μεγάλη διάρκεια ζωής και χαμηλό κόστος συντήρησης. Υπάρχουν άμεσα διαθέσιμα καύσιμα όπως φυσικό αέριο, πετρέλαιο, άνθρακας, καύσιμα βιομάζας ή υγραέριο. Επίσης πολύ σημαντικό αποτελεί το γεγονός ότι έχουν χαμηλές εκπομπές περιβαλλοντικών ρύπων, για παράδειγμα, CO , SO_2 , NO_x πτητικές οργανικές ενώσεις, σωματίδια και αέρια θερμοκηπίου όπως το CO_2 . Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές, ώστε να καλύπτουν με πηγή παραγωγής αγωγή ηλεκτρικής ενέργειας δίκτυα σε απομακρυσμένες περιοχές ή ακόμη να λειτουργούν παράλληλα με το δίκτυο και να χρησιμοποιούνται σε ώρες που η ζήτηση για περισσότερο ρεύμα είναι υψηλές (ώρες αιχμής) και σε στιγμές που μπορεί να υπάρξει κάποια βλάβη.

Αρκετοί τύποι κυψελών καυσίμου είναι σε θέση να πληρούν τα περισσότερα από αυτά τα κριτήρια, επομένως η επιλογή της κυψέλης καυσίμου εξαρτάται από τον συγκεκριμένο τύπο σταθερής εφαρμογής. Τα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου για εφαρμογές σταθερής ισχύος έναντι άλλων τύπων μετατροπής ενέργειας είναι (α) οι υψηλές ηλεκτρικές τους αποδόσεις σε πλήρες φορτίο και ακόμη υψηλότερες αποδόσεις σε μερικό φορτίο. (β) πρακτικά οι ίδιες τιμές απόδοσης σε όλα τα επίπεδα ισχύος (1 kWe έως 1 MWe) και (γ) συντελεστής υψηλής χωρητικότητας.

Η μεγαλύτερη κυψέλη καυσίμου (fuel cell) στην Ελλάδα, που παράγει ηλεκτρική ισχύς 5kW χρησιμοποιώντας ως καύσιμο το καθαρό υδρογόνο, έχει εγκατασταθεί και λειτουργήσει το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ), στο αιολικό του πάρκο στην Κερατέα Αττικής (<https://www.ekt.gr/el/news/10082>)

6. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

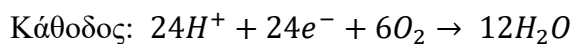
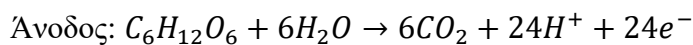
6.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

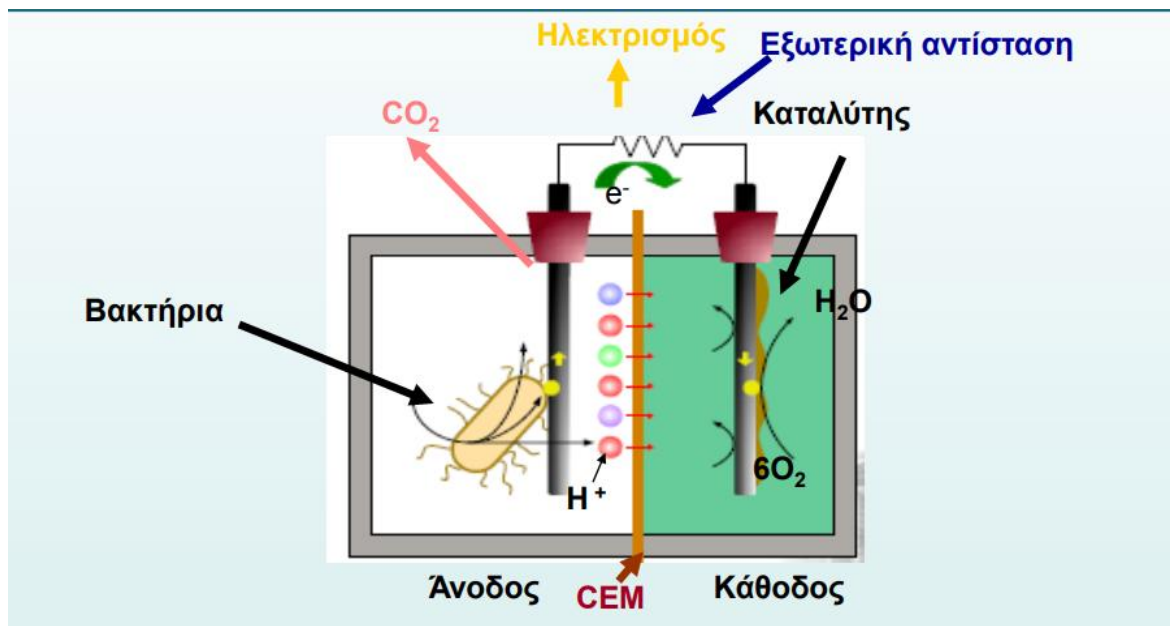
Μια μικροβιακή κυψέλη καυσίμου (microbial fuel cell, MFC) μετατρέπει και αυτή όπως οι απλές κυψέλες καυσίμου την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική χρησιμοποιώντας όμως καταλύτικες αντιδράσεις μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων υλικών και την παραγωγή ρεύματος. Ο βασικός σχεδιασμός MFC αποτελείται από μια άνοδο δηλαδή το αρνητικό ηλεκτρόδιο, μια κάθοδο που είναι το θετικό ηλεκτρόδιο και μια μεμβράνη που ονομάζεται μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange membrane, PEM) γιατί σκοπός της είναι να ανταλλάσσει πρωτόνια και συνδέεται με ένα αγώγιμο υλικό που αποτελείται από μία αντίσταση ή λειτουργούν υπό φορτίο (Σχήμα 6.1).

Σε ένα MFC, η βακτηριακή κοινότητα που υπάρχει στο διαμέρισμα των ανόδων χρησιμοποιεί οργανικά υποστρώματα ως καύσιμα για την παραγωγή ηλεκτρονίων και πρωτονίων μέσω βιολογικών διεργασιών. Στην άνοδο εισάγονται τα βακτήρια τα οποία αποικοδομούν το καύσιμο, το οποίο για τις MFC έχει την μορφή σακχάρων και παράγουν ηλεκτρόνια (που διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος φτάνουν στην κάθοδο), καθώς και πρωτόνια.

Τα πρωτόνια που παράγονται διαχέονται μέσω της PEM στην κάθοδο και στη συνέχεια έρχονται σε επαφή με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια για να σχηματίσουν νερό. Το διαμέρισμα ανόδου διατηρείται συνήθως υπό αναερόβιες συνθήκες καθώς το οξυγόνο αναστέλλει την παραγωγή ηλεκτρισμού ενώ η κάθοδος εκτίθεται σε οξυγόνο (Logan, 2008, Rahimnejad Mostafa, 2009). Η αντίδραση ηλεκτροδίου είναι η διάσπαση του βιοαποικοδομήσιμου υποστρώματος σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό μαζί με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιεί οξικό ως υπόστρωμα.

Χημεία της MFC: με γλυκόζη ως παράδειγμα.





Σχήμα 6.1 : Μικροβιακή κυψέλη καυσίμου (πηγή : "Τάσεις και προοπτικές αξιοποίησης αποβλήτων και βιομάζας ", Μάθημα Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου) (<https://courses.chemeng.ntua.gr/download/3550>)

Επιπλέον παράγοντες που μειώνουν την τάση του κυττάρου για τις μικροβιακές κυψέλες καυσίμου.

Η μεγαλύτερη τάση MFC (emf) είναι θεωρητικά περίπου 1,1 V. Ωστόσο, η μετρούμενη τάση MFC είναι σημαντικά χαμηλότερη λόγω ενός αριθμού απωλειών. Σε ανοιχτό κύκλωμα, όταν δεν ρέει ρεύμα, η μέγιστη τάση MFC που έχει επιτευχθεί μέχρι στιγμής είναι 0,80 V . Κατά την τρέχουσα παραγωγή, οι τάσεις που επιτεύχθηκαν μέχρι τώρα παραμένουν κάτω από 0,62 V.

Βακτηριακές μεταβολικές απώλειες (Bacterial Metabolic Losses)

Για την παραγωγή μεταβολικής ενέργειας, τα βακτήρια μεταφέρουν ηλεκτρόνια από ένα υπόστρωμα με χαμηλό δυναμικό μέσω της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων στον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων (όπως οξυγόνο ή νιτρικά). Σε μια μικροβιακή κυψέλη, η άνοδος είναι ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων και το δυναμικό της επηρεάζει το κέρδος ενέργειας των βακτηρίων.

Όσο υψηλότερη είναι η διαφορά μεταξύ του δυναμικού οξειδοαναγωγής στο υπόστρωμα και του δυναμικού στην άνοδο, τόσο υψηλότερο είναι το πιθανό κέρδος μεταβολικής ενέργειας για τα βακτήρια, αλλά τόσο χαμηλότερη είναι η μέγιστη εφικτή τάση MFC. Για να μεγιστοποιηθεί η τάση στην MFC, επομένως, το δυναμικό στην άνοδο θα πρέπει να διατηρείται όσο γίνεται χαμηλότερο (αρνητικότερο). Ωστόσο, εάν το δυναμικό ανόδου γίνει πολύ χαμηλό, η μεταφορά ηλεκτρονίων θα αναστέλλεται και η ζύμωση του υποστρώματος μπορεί να παρέχει μεγαλύτερη ενέργεια στους μικροοργανισμούς. Η περίπτωση ενός χαμηλού δυναμικού ανόδου και ο πιθανός αντίκτυπός του στη σταθερότητα της παραγωγής

ηλεκτρικής ενέργειας, παραμένει αντικείμενο έρευνας (Logan B.E, 2017).

Σε συνέχεια από τα παραπάνω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα παραθέτονται μερικά ακόμη πλεονεκτήματα πιο συγκεκριμένα για τις μικροβιακές κυψέλες καυσίμου.

- Παραγωγή άμεσα ηλεκτρικής ενέργειας από οργανική ύλη.
- Άμεση μετατροπή της ενέργειας του υποστρώματος (substrate) σε ηλεκτρική.
- Οι MFC διαθέτουν σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, καθώς μπορούν να εφαρμοστούν στην επεξεργασία λυμάτων.
- Η τεχνολογία των MFC εξαρτάται λιγότερο σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (δηλαδή ηλιακή και αιολική) από τη γεωγραφική θέση και τις εποχιακές αλλαγές.

6.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

6.2.1 Διαχείριση λυμάτων

Τα λύματα λυμάτων από βιομηχανικές, δημοτικές και άλλες πηγές ενεργούν ως πρωταρχική πηγή συλλογής ενέργειας και ταυτόχρονα αποδεικνύεται ότι είναι ένα κατάλληλο υπόστρωμα για βιοαποκατάσταση. Η τεχνολογία μικροβίων καυσίμων αποδεικνύεται η ιδανική λύση στο μακροχρόνιο ζήτημα της διαχείρισης λυμάτων. Οι βασικές παράμετροι στις οποίες λειτουργεί η αποδοτικότητα της τεχνολογίας MFC είναι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος και οι αποδόσεις Coulombic. Το μέγιστο των πυκνοτήτων ισχύος που λαμβάνονται ως αποτέλεσμα της χρήσης καθαρών υποστρωμάτων όπως οξικό, γλυκόζη και σακχαρόζη με τεχνολογία MFC είναι πάντα υψηλότερη (494 mW/m^2) σε σύγκριση με ένα σύνθετο υποστρώμα όπως λυμάτων (146 mW/m^2) (Feng et al. 2008). Τα λύματα από διάφορες πηγές έχουν δοκιμαστεί χρησιμοποιώντας MFCs για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που περιλαμβάνουν οικιακά λύματα (Liu et al. 2004), λύματα χοίρων λύματα συσκευασίας κρέατος (Logan 2006), λύματα επεξεργασίας τροφίμων απόβλητα αντιδραστήρα ζύμωσης υδρογόνου (Logan 2005) και λύματα ζυθοποιίας (Feng et al. 2008). Σε σύγκριση με τα καθαρά υποστρώματα, σύνθετα οργανικά υποστρώματα όπως υπολείμματα λυμάτων από διαφορετικές πηγές μπορεί να προκαλέσουν πιθανά προβλήματα που παρεμποδίζουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας όπως τοξικότητα λόγω υψηλής συγκέντρωσης αμμωνίας ή λόγω παραγωγής πτητικών οξέων κατά την υδρόλυση και τη ζύμωση υποστρώματος. Χρησιμοποιώντας σύνθετα οργανικά υποστρώματα υπάρχει κίνδυνος μόλυνσης των μικροοργανισμών δημιουργώντας ένα στρώμα αυτών των βακτηρίων μαζί με των καθαρών στην επιφάνεια της ανόδου που οδηγεί σε αλλοίωση της απόδοσης.

6.2.2 Παραγωγή βιοηλεκτρικής ενέργειας

Το κύριο χαρακτηριστικό μιας MFC είναι η χρήση οργανικών υποστρωμάτων υδατανθράκων από βιομάζα που λαμβάνονται από γεωργικά, βιομηχανικά και δημοτικά απόβλητα για την παραγωγή βιοηλεκτρικής ενέργειας. Τα MFC συνεπάγονται ένα ακόμη πρόσθετο πλεονέκτημα της άμεσης μετατροπής των μορίων καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς την παραγωγή θερμότητας, αποφεύγεται ο κύκλος Carnot που περιορίζει την απόδοση για μετατροπή θερμικής ενέργειας, επιτρέποντας έτσι την επίτευξη υψηλότερης απόδοσης μετατροπής (>70%) (Du et al. 2007). Αν και οι MFC δεν είναι επί του παρόντος μια οικονομική μέθοδος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, τα τελευταία χρόνια έχουν αποδειχθεί ότι είναι μια προοδευτική λύση τα MFC στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ισχείς εξόδου 10-50 και 250-500 mW/m² έχουν επιτευχθεί χρησιμοποιώντας υποστρώματα όπως οικιακών λυμάτων και γλυκόζη, αντίστοιχα (Logan, 2004). Επομένως, αυτή η τεχνολογία MFC μπορεί να εφαρμοστεί ως πιθανή αξιοποίηση βιώσιμης πηγής ενέργειας. Η τεχνολογία MFC μπορεί επίσης να εφαρμοστεί σε μια ιδέα της Βιο-μπαταρίας η οποία μπορεί να επαναφορτίσει συσκευές που απαιτούν μικρή τάση. Διαφορετικές τροποποιήσεις έχουν ενσωματωθεί στον πρωτογενή και βασικό σχεδιασμό ενός MFC παρέχοντας έτσι μια βάση για περαιτέρω κατασκευή νέων ιδεών και εφαρμογών.

6.2.3 Βιοαισθητήρες

Τα MFC μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως, εκτός από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την επεξεργασία των λυμάτων στην χρήση τους στον τομέα των βιοαισθητήρων για την ανίχνευση της στάθμης ρύπων πολλών λυμάτων. Η τεχνολογία MFC μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο μέτρησης της βιολογικής ζήτησης οξυγόνου διαφορετικών λυμάτων επεξεργασίας, εμφανίζεται ως μια απλούστερη εναλλακτική μέθοδος, λιγότερο χρονοβόρα και με υψηλότερη αναπαραγωγικότητα και ακρίβεια. Αυτή η ικανότητα των MFC οφείλεται στην αναλογική σχέση μεταξύ της απόδοσης Coulombic με τη βιολογική αντοχή των λυμάτων. Δίνουν την δυνατότητα στις μικροβιακές κυψέλες καυσίμου να εφαρμοστούν ως αισθητήρες σε αναλύσεις ρύπανσης μέσω της μέτρησης του βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου (biological oxygen demand–BOD). Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα, η γρήγορη απόκριση (ταχεία παρακολούθηση), η μακροπρόθεσμη λειτουργική σταθερότητα και η ελάχιστη συντήρηση είναι τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα ενός βιοαισθητήρα BOD που βασίζεται σε MFC σε σύγκριση με τους συμβατικούς. Όμως ένα μειονέκτημα στην εφαρμογή αυτή είναι ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται από μια MFC ώστε να καταναλωθεί όλο το διαθέσιμο υπόστρωμα σε περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων BOD. Αντίθετα στις περιπτώσεις των λυμάτων με χαμηλή οργανική φόρτιση, μπορεί να εφαρμοστεί γραμμική σχέση μεταξύ της τάσης του παραγόμενου ρεύματος και της συγκέντρωσης BOD αντί της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Συνεπώς, ο βιοαισθητήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό, σε πραγματικό χρόνο, του BOD επιφανειακών υδάτων, απορροών διαφόρων διεργασιών ή αραιωμένων δειγμάτων από λύματα υψηλών συγκεντρώσεων.

6.2.4 Παραγωγή βιο-υδρογόνου

Συνήθως σε MFC τα βακτήρια δρουν ως καταλύτες και οξειδώνουν τα υποστρώματα που υπάρχουν στον θάλαμο της ανόδου παράγοντας έτσι ηλεκτρόνια και πρωτόνια που μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω του σύρματος (εξωτερικά) και μέσω του PEM, αντίστοιχα. Αμφότερες συνδυάζονται για να σχηματίσουν νερό, εξαλείφοντας έτσι τις πιθανότητες παραγωγής υδρογόνου. Ο τελικός δέκτης ηλεκτρονίων για τα βακτήρια στο ανοδικό διαμέρισμα κατά την οξείδωση του υποστρώματος μπορεί είτε να είναι το ηλεκτρόδιο που οδηγεί στην παραγωγή ισχύος ή να παράγει μειωμένους μεταβολίτες όπως μεθάνιο ή αέριο υδρογόνο (Rabaey, Boon, Siciliano et al. [2004](#)). Η εξωτερική εφαρμογή δυναμικού σε ένα MFC είχε ως αποτέλεσμα την υπέρβαση του θερμοδυναμικού φραγμού για το σχηματισμό υδρογόνου στην κάθοδο με το συνδυασμό ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Αυτό παρέχει μια πιθανή τροποποίηση στο MFC που λειτουργεί ως κατευθύνσεις προς παραγωγή βιο-υδρογόνου.

6.2.5 Άλλες εφαρμογές

Η παραγωγή της τεχνολογίας βιοηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιείται για τις διάφορες εφαρμογές της, τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο. Η τεχνολογία MFC που χρησιμοποιεί μικρόβια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συνεπάγεται υποβάθμιση διαφόρων υποστρωμάτων που μπορούν να εφαρμοστούν σε βιομηχανικό επίπεδο σε συνδυασμό με την παραγωγή βιοκαυσίμων. Διαφορετικοί οργανισμοί όπως τα μικρο-φύκια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε MFC για την επεξεργασία λυμάτων λόγω της ικανότητάς τους να αποικοδομούν οργανικούς και ανόργανους ρύπους που υπάρχουν στο νερό. Το ανοδικό διαμέρισμα που υπάρχει στο MFC είναι η περιοχή κατοίκησης για τα μικρόβια μαζί με τη διαδικασία αποδόμησης. Αρκετές βελτιώσεις στην άνοδο, μπορούν σίγουρα να ενισχύσουν την αποδοτικότητα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση υλικών άνθρακα ή γραφίτη, τις διαστάσεις τους (λόγω της αύξησης της επιφάνειας), τη χαμηλή αντίσταση και επίσης τη σχεδίαση του διαμερίσματος.

Τα τελευταία χρόνια, η μικροβιακή κυψέλη καυσίμου έχει αναδυθεί ως μία από τις πιο δημοφιλείς τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων που παρέχουν καθαρό νερό και πράσινη ενέργεια. Τα MFC είναι βιοηλεκτροχημικές συσκευές όπου τα οργανικά απόβλητα αποικοδομούνται σε μικρότερα μόρια, απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια παράγοντας έτσι ηλεκτρισμό. Μπορούν να μετατρέψουν άμεσα τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω βιοηλεκτροχημικών αντιδράσεων χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς ή ενζυματική κατάλυση. Οι MFC έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα παραδοσιακά στοιχεία καυσίμου. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα οργανικών ή ανόργανων υλικών όπως οργανικά απόβλητα και ιζήματα εδάφους ως πηγή παραγωγής καυσίμων με τη βοήθεια του μικροοργανισμού ως βιοκαταλύτη. Με τέτοιες συσκευές μπορεί να επιτευχθεί υψηλή απόδοση μετατροπής λόγω της άμεσης ή μονοβάθμιας μετατροπής της ενέργειας υποστρώματος σε ηλεκτρική ενέργεια. Σε αντίθεση με ένα συμβατικό στοιχείο καυσίμου, τα MFC μπορούν να λειτουργούν σε φυσική θερμοκρασία και πίεση.

6.3. Μοντελοποίηση Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου

Μερικές από τις κοινές παραδοχές που χρησιμοποιούνται για διάφορα μοντέλα είναι:

- (i) Σε κατάλληλες συνθήκες ανάμιξης, το υπόστρωμα/εισροή θεωρείται ομοιόμορφα αναμεμιγμένο και η βαθμίδα συγκέντρωσης υποστρώματος στην μήτρα ηλεκτροδίου-βιοφίλμ παραμελείται.
- (ii) Η ομοιογένεια στα διαλύματα των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου υποτίθεται σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας του MFC (Luo et al., 2016).
- (iii) Παραμελείται παραγωγή αερίου (CO_2 , CH_4 και άλλα δευτερεύοντα αέρια) και μεταφορά σε ανοδικούς ή καθοδικούς θαλάμους.
- (iv) Ένας μη περιοριστικός ρυθμός αντίδρασης θεωρείται στον καθοδικό θάλαμο (Luo et al., 2016).
- (v) Το pH, η θερμοκρασία και οι άλλες συνθήκες λειτουργίας υποτίθεται ότι ελέγχονται πλήρως προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η επίδρασή τους μικροπεριβάλλον του MFC.
- (vi) Οι περισσότερες από τις προσεγγίσεις μοντελοποίησης αναπτύσσονται με βάση ένα ζήτημα (π.χ. ηλεκτροχημικό/βιολογικό) διατηρώντας παράλληλα άλλες παραμέτρους σταθερές / ελεγχόμενες.
- (vii) Τα μαθηματικά μοντέλα επιλέγονται με βάση τη συμπεριφορά μικροβιακών ειδών σε οριακές συνθήκες (Luo et al., 2016).
- (viii) Μια μη περιοριστική ροή ανιόντων και κατιόντων στο βιοφίλμ διατηρεί την ηλεκτρονεκτικότητα (Luo et al., 2016).

6.3.1. Υπολογιστική μοντελοποίηση για MFC

Ο κύριος στόχος του κεφαλαίου είναι η επισκόπηση της πρόσφατης ανάπτυξης μηχανολογικών βασισμένων, πολλαπλών ειδών μοντέλων MFC για να διερευνηθούν διάφορα βιοηλεκτροχημικά φαινόμενα. Επικεντρώνεται επίσης στην αλληλεπίδραση ηλεκτρο-βιοβιοφίλμ στο μικροπεριβάλλον και στην επικύρωση των υποθέσεων που προέρχονται από πειραματικά δεδομένα. Για τέτοιο υπολογιστικό σκοπό, χρησιμοποιούνται διάφορα εμπειρικά και αριθμητικά υπολογιστικά εργαλεία, όπως λογισμικό COMSOL, μοντέλα μαύρου κουτιού, ηλεκτροχημικά μοντέλα, στατιστικές μέθοδοι και γλώσσες προγραμματισμού όπως C / C ++, MATLAB, Python για να κάνουν μια απλούστερη μορφή ενός σύνθετου συστήματος. Το μαθηματικό μοντέλο, οι στρατηγικές ελέγχου και βελτιστοποίησής επιλέγονται με αναφορά σε συγκεκριμένες εφαρμογές και λειτουργικές απαιτήσεις. Οι οριακές συνθήκες είναι σημαντικά κριτήρια επιλογής καθώς τα μικροβιακά είδη αναστέλλονται σε υψηλότερη συγκέντρωση πάνω από τη βέλτιστη δόση των περισσότερων λειτουργικών παραμέτρων.

6.3.2. Μοντέλα βασισμένα στο σχεδιασμό MFC

Η κακή καθοδική κινητική είναι ένας από τους σημαντικότερους περιοριστικούς παράγοντες που ευθύνονται για τη χαμηλή πυκνότητα ισχύος στην τεχνολογία MFC. Για την αντιμετώπιση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου προς τον όγκο του θαλάμου της ανόδου, η

αύξηση του λόγου από 0,15 σε 0,75 cm^2/cm^3 οδήγησε σε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος από 0,58 σε 2,42 A/m^2 με μείωση του ρυθμού αφαίρεσης της ζήτησης χημικού οξυγόνου (chemical oxygen demand, COD) από 1,08 έως 0,59 g. COD /L.day σε MFC διπλού θαλάμου (Penteado et al., 2018). Αυτή η μελέτη αποκάλυψε ότι η αναλογία εμβαδού επιφανείας ηλεκτροδίου προς θάλαμο ανόδου έδειξε άμεση σχέση με την παραγωγή ισχύος και αντίστροφη συσχέτιση με την αφαίρεση COD σε MFC. Όπως στην περίπτωση ενός ιζήματος MFC, ενός τύπου MFC για τη συλλογή μικρών ποσοτήτων ηλεκτρικού ρεύματος ενώ οξειδώνεται η οργανική ύλη που υπάρχει στα ιζήματα, θα πρέπει να προτιμάται μεγαλύτερη επιφάνεια ανόδου από μια περιοχή καθόδου λόγω της διάχυσης ιόντων μέσω του ιζήματος διεπαφή νερού. Ο λόγος εμβαδού επιφανείας ανόδου προς κάθοδο 1 έως 1,33 βρέθηκε να είναι ο βέλτιστος για την αντιμετώπιση των απωλειών διάχυσης στο ιζήματα MFC. Τέτοια πειραματικά αποτελέσματα ανέπτυξαν εμπειρική συσχέτιση μεταξύ μεγέθους ηλεκτροδίου (ή όγκου) και παραγωγής ισχύος MFC.

Ένα MFC με μονό θάλαμο ανόδου χωρητικότητας 2L μπορεί να είναι αρκετό για την παραγωγή ρεύματος 750mA για την εξέταση των ηλεκτροχημικών περιορισμών ώστε να διασφαλιστεί η μέγιστη αύξηση των ηλεκτρογόνων στο ανοδικό βιοφίλμ. Το βέλτιστο μέγεθος του ανοδικού θαλάμου καθορίστηκε με βάση την προσέγγιση Butler-Volmer, τους περιορισμούς μεταφοράς φορτίου και την περιορισμένη πυκνότητα ρεύματος από την ανάλυση Tafel και την τρέχουσα παραγωγή από MFC με ηλεκτρόδια πλατίνας. Οι Gadkari και άλλοι (2019) πρότειναν ένα μοντέλο 2-D βασισμένο σε απόσταση ηλεκτροδίων, συγκέντρωση υποστρώματος και περιοχή ηλεκτροδίου για την αξιολόγηση της απόδοσης ενός MFC. Αυτό το 2-D μοντέλο βασίστηκε σε ιοντικό και ισοζύγιο φορτίου, κινητική μεταφοράς φορτίου, ισορροπία μάζας στο MFC και επιλύθηκε χρησιμοποιώντας μερικό διαφορικό διαλύτη εξισώσεων σε πλήρως συνδεδεμένη προσέγγιση μη γραμμικής λύσης. Τα αριθμητικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μείωση της απόστασης του ηλεκτροδίου και η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης υποστρώματος είχε θετική επίδραση στην ανάκτηση ενέργειας από μια καθοδική αέρα MFC. Ωστόσο, η μείωση του μεγέθους της ανόδου δεν επηρεάζει την απόδοση ενός MFC μέχρι τη μείωση του μεγέθους του υλικού της βούρτσας από ίνες γραφίτη κατά 60%. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους περιορισμούς, προτείνονται μικρές διαστάσεις MFC με αρθρωτά σχέδια και στοιβαξη ηλεκτροδίων για κλιμάκωση εφαρμογών κατά την κατασκευή μεγάλου μεγέθους ανοδικού θαλάμου.

6.3.3. Μοντέλα με βάση την άνοδο

Η διάχυση του υποστρώματος και ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων στον ανοδικό θάλαμο μπορούν να μοντελοποιηθούν μέσω διαφόρων εμπειρικών εξισώσεων. Ανέπτυξαν ένα μοντέλο σταθερής κατάστασης 1-D που συνδέει τον σχηματισμό, τη φόρτιση και τη μεταφορά μάζας του βιοφίλμ για να προβλέψει το προφίλ θερμοκρασίας και το πάχος του βιοφίλμ σε έναν ανοδικό θάλαμο ενός MFC. Οι ανοδικές αντιδράσεις σε ένα MFC μπορούν να απλοποιηθούν με την κινητική του Monod, τον Νόμο του Faraday, την εξίσωση Nernst, την έκφραση Butler-Volmer, την εξίσωση Tafel σύμφωνα με την ισορροπία φορτίου και μάζας, τις απώλειες τάσης καθώς και την τρέχουσα παραγωγή μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Με βάση τη μεταφορά ηλεκτρονίων το μοντέλο 1-D με βάση τη δυναμική αγωγιμότητα έδειξε ότι η αγωγιμότητα του βιοφίλμ είναι ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες για την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (Marcus et al., 2007). Αυτό το μοντέλο

ανέλυσε την εξάρτηση της ανοδικής κινητικής από τη συγκέντρωση του υποστρώματος, τις τοπικές πιθανές τιμές, την ιοντική κλίση και την αγωγιμότητα του βιοφίλμ.

6.3.4. Μοντέλα με βάση την κάθοδο

Για την ελαχιστοποίηση των καθοδικών υπερβολικών απωλειών, διάφοροι καταλύτες και χημικά ηλεκτρόδια της καθόδου με υψηλό δυναμικό οξειδίου αναγωγής χρησιμοποιούνται σε ένα MFC. Ένα μοντέλο πόλωσης αναπτύχθηκε με βάση την εξίσωση Butler-Volmer για τον υπολογισμό των απωλειών τάσης σε ένα MFC με βάση την ενζυματική και ηλεκτροχημική κινητική. Αυτό το μοντέλο προσομοίωσης παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον περιορισμό φυσικών, χημικών και καθοδικών ηλεκτροχημικών περιορισμών για μισά κελιά σε μια καθοδική αέρα MFC. Η εξίσωση τροποποιείται σε περαιτέρω εξίσωση του Tafel για τον υπολογισμό απωλειών τάσης (η) ως :

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (6.1)$$

όπου

- b είναι ο συντελεστής Tafel
- A είναι η αναχαίτιση του γραφήματος της λογαριθμικής πυκνότητας ρεύματος έναντι του υπερβολικού δυναμικού
- I είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (Hernandez-Flores et al., 2015).

6.3.5. Μοντελοποίηση βιοφίλμ

Τα μοντέλα που βασίζονται σε βιοφίλμ είναι σημαντικά για την κατανόηση του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων από βακτήρια σε ηλεκτρόδιο σε συνδεδεμένο βιοφίλμ καθώς και σε ανασταλτική ανάπτυξη. Τα περισσότερα μοντέλα βιοφίλμ βασίζονται στην κινητική του Monod, συμπεριλαμβανομένης της κινητικής ανάπτυξης και του μεταβολισμού για την αποσύνθεση. Η τρέχουσα παραγωγή από ένα MFC μπορεί να ποσοτικοποιηθεί ως προς τον ρυθμό του βακτηριακού μεταβολισμού και τη συγκέντρωση του υποστρώματος (Jayasinghe and Mahadevan, 2010). Η κινητική Monod ταιριάζει καλύτερα για χαμηλότερη συγκέντρωση υποστρώματος στην περιοχή 0-100 mg/L όταν τροφοδοτείται με οξικό ως οργανική πηγή άνθρακα σε μια κάθοδο αέρα MFC (Franzetti et al., 2017). Ο ρυθμός μεταβολής στη συγκέντρωση υποστρώματος και βιομάζας μπορεί να υπολογιστεί από την Monod Kinetics.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (6.2)$$

όπου

- μ_{max} και μ είναι ο μέγιστος και ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μικροοργανισμών

- S είναι συγκέντρωση υποστρώματος.
- Ks είναι συντελεστής μισού κορεσμού (Thamizh Suganya et al., 2020)

Πρόσφατα, οι Gadakari κι άλλοι (2019) ανέπτυξαν γρήγορη σύγκλιση μαθηματικό μοντέλο για το μεταβολισμό του βιοφίλμ σε μια άνοδο και την επίδραση της συγκέντρωσης του υποστρώματος, διατηρώντας παράλληλα την κάθοδο ως μη περιοριστικό παράγοντα. Ένα τέτοιο μοντέλο μπορεί να είναι χρήσιμο για τον υπολογισμό της τρέχουσας γενιάς από ένα MFC χρησιμοποιώντας εξισώσεις μεταφοράς χρεώσεων και το νόμο του Ohm. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους Gatti and Milocco (2017) παρέχει το Faradaic και χωρητικό ρεύμα από το οποίο μπορεί να επιτευχθεί σημαντική επίδραση της χωρητικότητας διπλού στρώματος κατά το μεταβατικό στάδιο του βακτηριακού βιοφίλμ. Είναι ένα απλό μοντέλο βασισμένο σε βιοφίλμ που παρουσιάζεται με βάση την ηλεκτροχημική περιγραφή των διαδικασιών φόρτισης μεταφοράς και διάχυσης. Περαιτέρω, οι Picioreanu κι άλλοι (2007) μελέτησαν το υπολογιστικό μοντέλο 3-D με βάση το βιοφίλμ, το οποίο αποκάλυψε ότι η τοπική πυκνότητα ρεύματος ήταν πιο έντονη για ομοιόμορφο πάχος ηλεκτρογενών ανοδικών βιοφίλμ. Ωστόσο, τα μοντέλα 2-D και 3-D δεν θα είναι κατάλληλα για διερεύνηση της επίδρασης του ετερογενούς βιοφίλμ στην απόδοση της MFC που αναπτύσσει ανοδικό βιοφίλμ πολλαπλών ειδών σε σύνθετα λύματα (Picioreanu et al., 2007).

6.3.6. Μοντέλα βασισμένα σε φυσικά εμπόδια, όπως μεμβράνες / διαχωριστές ιοντικής ανταλλαγής

Μια μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων (cation exchange membrane, CEM) είναι υπεύθυνη για τη διατήρηση της ισορροπίας pH μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού θαλάμου ενός MFC. Ο αριθμός μεταφοράς χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας, της πυκνότητας και του ρυθμού μεταφοράς ιοντικών ειδών μέσω φυσικών φραγμών, όπως η μεμβράνη μεταξύ των δύο θαλάμων. Ένα μαθηματικό μοντέλο που βασίζεται στη μεταφορά που προκαλείται από την οσμωτική ροή στο MFC βρέθηκε να είναι ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την απομάκρυνση βορίου (B) λόγω της ηλεκτρομετανάστευσης και της μεταφοράς ειδών μέσω κλίσης συγκέντρωσης (Ping et al., 2016). Νωρίτερα, οι Harnisch και άλλοι (2009) ανέπτυξαν ένα αριθμητικό μοντέλο βασισμένο στην προσομοίωση του μηχανισμού μεταφοράς ιόντων σε μια μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων για την τρέχουσα γενιά. Τα αποτελέσματα του μοντέλου έδειξαν ότι η εφαρμογή του CEM μεταξύ των ηλεκτρολυτών και στους δύο θαλάμους οδηγεί σε έναν πιο έντονο διαχωρισμό της ισορροπίας του pH μεταξύ των ανοδικών και των καθοδικών θαλάμων και αυξημένη αντίσταση στη μεμβράνη.

Συνθήκες Λειτουργίας

Οι συνθήκες λειτουργίας όπως ο ρυθμός φόρτωσης COD, το pH, η αγωγιμότητα, ο χρόνος υδραυλικής συγκράτησης (hydraulic retention time, HRT) και η θερμοκρασία επηρεάζουν την απόδοση ενός MFC (Shankar et al., 2013; Gadkari et al., 2020). Σε ένα διπλό θάλαμο MFC, η συγκέντρωση COD 2,2-2,4 g/L και HRT των 22-25 ωρών βρέθηκε να είναι η

βέλτιστη για την επίτευξη της βέλτιστης αφαίρεσης οργανικής ύλης και ανάκτησης ενέργειας (Behera and Ghangrekar, 2017). Πρόσφατα, οι Tang et al. (2020) πρότεινε τη θεωρία του θεωρήματος Pi του Μπάκιγγαμ για ανάλυση διαστάσεων μεταβλητών χωρίς διάσταση σε ένα MFC. Τέτοιο θεώρημα χρησιμοποιείται συνήθως στη μηχανική ρευστών για ανάλυση διαστάσεων κατασκευάζοντας ομάδες μεταβλητών χωρίς διάσταση από πειραματικά αποτελέσματα. Ένα τέτοιο πολυδιάστατο θεώρημα είναι χρήσιμο για την κατανόηση της σχέσης των ιδιοτήτων του ηλεκτροδίου, του τρόπου τροφοδοσίας του υποστρώματος και του μικροσκοπικού σχεδιασμού για την απόδοση ενός MFC. Η εξαρτημένη μεταβλητή (δηλαδή πτώση πίεσης) και ανεξάρτητες μεταβλητές (π.χ. διάμετρος κυκλικού σωλήνα, μήκος ροής, ταχύτητα ροής, ιξώδες ρευστού) διαμορφώθηκαν για ανάλυση διαστάσεων χρησιμοποιώντας τον αριθμό Reynolds, τον αριθμό Mach, τον αριθμό Froude, τον αριθμό Weber στη μελέτη Pi Theorem του Buckingham MFC (Tang et al., 2020).

Προηγουμένως, οι Sun και άλλοι (2017) ανέπτυξαν ένα μοντέλο στατιστικής βαθμονόμησης προκειμένου να βελτιστοποιήσει τις συνθήκες λειτουργίας ενός MFC για να πάρει υψηλότερη απόδοση ισχύος. Οι συνθήκες λειτουργίας όπως ο ρυθμός ροής ανοδικού υποστρώματος 3,47 mL/min, η οργανική συγκέντρωση 0,71 g/L και ο ρυθμός ροής άντλησης καθολικών 14,74 mL/min βρέθηκαν να είναι βέλτιστοι προκειμένου να επιτευχθεί το μέγιστο ρεύμα στα 39,2 mA σωληνοειδές MFC με χρήση τέτοιου αισιόδοξου μοντέλου. Το 2016, ανέπτυξαν ένα μη παραμετρικό μοντέλο παλινδρόμησης Gaussian που βασίζεται σε δεδομένα για να δημιουργήσει την περίπλοκη μη γραμμική σχέση μεταξύ των συνθηκών λειτουργίας και της ανάκτησης ενέργειας από MFC. Με βάση την προσέγγιση διαστάσεων ανάλυσης, η πυκνότητα ισχύος χωρίς διαστάσεις ενός MFC εκφράζεται ως μη γραμμική συνάρτηση των παραμέτρων λειτουργίας εισόδου, δηλαδή εξωτερική αντίσταση, συγκέντρωση COD, αγωγιμότητα διαλύματος και προβλεπόμενη επιφάνεια της ανόδου (Gadkari and Sadhukhan, 2020).

Προηγμένα μοντέλα προσομοίωσης

Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποίησαν προηγμένα υπολογιστικά εργαλεία όπως πακέτα δυναμικής ρευστότητας (computation fluid dynamics, CFD), Fluent, GAMBIT, COMSOL, SimuLink για την εκτίμηση της επίδρασης των συνθηκών λειτουργίας στην απόδοση ενός MFC. Οι Torrents και άλλοι (2010) παρουσίασαν ένα μοντέλο 1-D που περιγράφει εν μέρει την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του βακτηρίου *Shewanella oneidensis* σε ένα MFC που καταναλώνει γαλακτικό νάτριο ως υπόστρωμα. Ανέπτυξαν ένα ηλεκτροχημικό μοντέλο βασισμένο στην κατανάλωση γαλακτικών και τη μαζική μεταφορά σε έναν ανοδικό θάλαμο ενός MFC. Η διάταξη διαχωριστή ηλεκτροδίων (separator electrode assembly, SEA) ή οι διαμορφώσεις ηλεκτροδίων σε στενή απόσταση χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης MFC πολλαπλών ηλεκτροδίων όσον αφορά την παραγωγή ισχύος και την επεξεργασία οικιακών λυμάτων. Ένα μοντέλο 2-D που εξαρτάται από το χρόνο Poisson-Nernst-Planck αναπτύχθηκε για πειραματική προσομοίωση χρησιμοποιώντας λογισμικό COMSOL Multi-Physics. Η υπολογιστική δυναμική του ρευστού και η ισορροπία μάζας και φορτίου Nernst – Planck με διάχυση, ηλεκτρομετανάστευση και μεταφορά στο ανοδικό βιοφίλμ συγχωνεύθηκαν για να προσδιοριστεί η κατανομή του προφίλ χωρικού pH και της διακριτότητας διαλυτών.

Ηλεκτροχημικά μοντέλα

Το ηλεκτροχημικό μοντέλο αποτελεί βασικό στοιχείο για την εκτίμηση της τάσης εξόδου ενός MFC υπό δεδομένες συνθήκες λειτουργίας με βάση διάφορες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και μια εμπειρική προσέγγιση. Διαφορετικές απώλειες τάσης όπως ωμικές, ενεργοποίησης, και βακτηριακές μοντελοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μια καμπύλη πόλωσης MFC υπό διακύμανση του pH, της θερμοκρασίας, της HRT χρησιμοποιώντας μια βελτιστοποίηση γενετικού αλγορίθμου (Kadivarian and Karamzadeh, 2019). Το μοντέλο προσομοίωσης πόλωσης έδειξε το απόλυτο σχετικό σφάλμα < 9% με συντελεστή προσδιορισμού > 0,87 στο αποδεκτό εύρος και ως εκ τούτου μπορεί να είναι κατάλληλο για την εκτίμηση μιας ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός MFC (Kadivarian and Karamzadeh, 2019). Ένα μοντέλο πόλωσης που αναπτύχθηκε για επεξεργασία λυμάτων επεξεργασίας τσιπς πατάτας MFC έδειξε καλό συντελεστή προσδιορισμού 0,99, 0,92 και 0,92 για την πυκνότητα ρεύματος, την πυκνότητα ισχύος και την τάση, αντίστοιχα, λαμβάνοντας υπόψη διάφορες ηλεκτροχημικές υπερδυναμικές απώλειες (Radeef and Ismail, 2019).

Κατά τη διάρκεια μιας φασματοσκοπικής ανάλυσης ηλεκτροχημικής αντίστασης (electrochemical impedance spectroscopic, EIS), διάφορες αντιστάσεις που συμβάλλουν στη συνολική εσωτερική αντίσταση ενός MFC μπορούν να μοντελοποιηθούν μέσω ενός απλού προσομοιωμένου ηλεκτρικού κυκλώματος.

Μια τέτοια ανάλυση είναι χρήσιμη για να προσδιοριστεί η παραγωγή ενέργειας από ένα MFC καθώς και για τη συμβολή των διαφορετικών αντιστάσεων στη συνολική εσωτερική αντίσταση (Sindhujia et al., 2016; Yang and Yang, 2020). Με βάση την ανάλυση απόκρισης συχνότητας, η σύνδεση διαμορφωμένου πλάτους παλμού της λειτουργίας εξωτερικής αντίστασης μιας λειτουργίας MFC αύξησε τη μέση ισχύ εξόδου κατά 22–43% σε συχνότητες λειτουργίας πάνω από 100 Hz σε σύγκριση με ένα MFC με σταθερή εξωτερική αντίσταση. Παρομοίως, οι Park και άλλοι (2017) επικύρωσαν πειραματικά ένα μοντέλο που βασίζεται σε ένα ισοδύναμο κύκλωμα προκειμένου να κατανοήσει την ανοδική ροή ηλεκτρονίων, την αποθήκευση ηλεκτρικού φορτίου και τα δυναμικά χαρακτηριστικά τόσο της τάσης εξόδου όσο και του ρεύματος σε ένα MFC.

Υδροδυναμικά μοντέλα

Η ροή ρευστού και η κατανομή του υποστρώματος καθώς και η υδροδυναμική ροής είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ενός MFC. Η σωστή κατανομή ροής μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ελικοειδούς σχεδίασης γεωμετρίας ανόδου (μικρής, μεσαίας και μεγάλης) διατομής ελικοειδούς καναλιού ροής. Το ηλεκτρόδιο άνθρακα μικρού ελικοειδούς καναλιού ροής βρέθηκε ότι είναι πιο αποτελεσματικό λόγω της υψηλότερης ικανότητας σχηματισμού βακτηριακού βιοφίλμ σε σύγκριση με άλλο σχεδιασμό. Η γεωμετρία της ανοδικής ροής σε αυτή τη μελέτη μοντελοποιήθηκε χρησιμοποιώντας λογισμικό PhoenixTM CFD που βασίζεται σε εξισώσεις μεταφοράς, ειδικό ρυθμό διάχυσης ροής και τυρβώδη κινητική ενέργεια των ρυθμών ροής (Michie et al., 2014). Το σχέδιο ροής του υποστρώματος σε σχήμα S σε ανοδικό θάλαμο πολλαπλών στοιβαγμένων MFC επέτρεπε την ομοιόμορφη κατανομή του υποστρώματος κατά μήκος του βάθους ενός MFC (Jadhav et al., 2020). Επίσης, ο εξαγωνικός σχεδιασμός θαλάμου ενός MFC με λειτουργία ανοδικής ροής υποστρώματος σε κάθε θάλαμο υπερνικά την καθίζηση της βιομάζας λάσπης στον

πυθμένα του ανοδικού θαλάμου και έτσι επιτρέπει τη σωστή ανάμειξη του υποστρώματος σε ένα MFC με διάταξη ηλεκτροδίων πολλαπλών στοιβών.

Για την κατανόηση της επίδρασης της υδροδυναμικής ρευστών, της κατανομής χρόνου παραμονής και της συμπεριφοράς ροής στην απόδοση του MFC, έχουν αναπτυχθεί σε βιοηλεκτροχημικά συστήματα πολλά μοντέλα προσομοίωσης υπολογιστικής δυναμικής ρευστών (computational fluid dynamics, CFD) και εξισώσεων ροής ρευστού. Προηγουμένως, οι Zhao κι άλλοι (2016) ανέπτυξαν ένα μοντέλο βασισμένο στην υπολογιστική ρευστοδυναμική CFD χρησιμοποιώντας εξίσωση πολλαπλής τάξης Butler-Volmer προκειμένου να αντιμετωπίσει τη μεταφορά μάζας με συναγωγή και διάχυση. Αυτό το μοντέλο έδειξε ότι οι καλύτερες συνθήκες ανάμειξης και η ποσοτική συμβολή από το πεδίο ροής βελτίωσαν την κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη και την παραγωγή ισχύος από ένα MFC ελαχιστοποιώντας τις απώλειες μεταφοράς μάζας. Η μοντελοποίηση δυναμικής ρευστών πλαισιώθηκε χρησιμοποιώντας το νόμο Navier - Stroke για τη διερεύνηση της ροής ρευστού και της συγκέντρωσης ηλεκτρολυτών σε ένα MFC.

Ένα υπολογιστικό πλαίσιο-μέθοδος πλέγματος Boltzmann (lattice Boltzmann method, LBM) χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση αντιδραστικών ροών μέσω πορωδών μέσων μικρο και νανο κλίμακας σε ένα MFC. Το ολοκληρωμένο μοντέλο μαθηματικής προσομοίωσης με πολλαπλά είδη, πολλαπλές προοπτικές υλοποιήθηκε σε πλατφόρμα MATLAB οι εξισώσεις του, που επιλύθηκαν με έναν αριθμητικό λύτη, επέτρεψαν την αναπαραγωγή της δυναμικής ανάπτυξης των μικροοργανισμών, της αποικοδόμησης της οργανικής ύλης, της παραγωγής ρεύματος και μεθανίου μέσα σε ένα MFC.

Άλλα μοντέλα

Οι περισσότεροι από τους ερευνητές χρησιμοποίησαν το σχέδιο πειράματος (design of experiment, DOE) για να αναπτύξουν τη σχέση μεταξύ των διαφόρων συνθηκών λειτουργίας και της ισχύος εξόδου ενός MFC. Διαφορετικές μέθοδοι DOE όπως παραγοντικός σχεδιασμός, μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης, σχεδιασμός Plackett – Burman, Κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός, Σχεδίαση Box–Behnken, μέθοδος Taguchi, μικτή σχεδίαση και άλλες συνδυασμένες προσεγγίσεις χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο και τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων των μελετών που σχετίζονται με το MFC (Raychaudhuri και Behera, 2020).

Πρόσφατα, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο βασισμένο στην κινητική και τη μεταφορά μάζας με τη βοήθεια μη γραμμικής διαφορικής εξίσωσης χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της μεθόδου της διαταραχής της ομοιοτυπίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το προφίλ συγκέντρωσης μειώνεται με την αύξηση των τιμών των παραμέτρων όπως η συγκέντρωση του μεσολαβητή και του υποστρώματος.

Οι Kubannek και Krewer (2019) πρότειναν δυναμικό φυσικό μοντέλο για ένα MFC προκειμένου να αναπτυχθεί η σχέση μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος, του σχηματισμού βιοφίλμ και της συγκέντρωσης του υποστρώματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το πείραμα συγκέντρωσης-παλμού είναι ένα κατάλληλο εργαλείο για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του μοντέλου όταν είναι διαθέσιμες περιορισμένες πειραματικές χωρητικότητες για ένα MFC λόγω δυναμικής συμπεριφοράς των παραμέτρων λειτουργίας. Τα μαθηματικά μοντέλα, συμπεριλαμβανομένων των μηχανικών μοντέλων και των στατιστικών μοντέλων, είναι

ισχυρά εργαλεία για την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραμέτρων σε ένα MFC και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων λειτουργίας (Luo et al., 2016).

Μοντέλο μαύρο κουτί

Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα του συστήματος, οι περισσότερες ηλεκτροχημικές διεργασίες και αντιδράσεις μπορούν να μοντελοποιηθούν μέσω διαφόρων μοντέλων μαύρων κουτιών, όπως το τεχνητό νευρωνικό δίκτυο (neural network, ANN), το προσαρμοστικό σύστημα νευρο-ασαφών συμπερασμάτων (neuro-fuzzy inference system, ANFIS), η μέθοδος Taguchi, η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης (response surface methodology, RSM), μεταξύ των οποίων υπολοίποι. Στις περισσότερες από τις μελέτες MFC, η συμπεριφορά πόλωσης έχει προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας μια τεχνική ANN με τροφοδοσία προς τα εμπρός-πίσω-διάδοση δικτύου. Ο συντελεστής συσχέτισης 0,996 αντιπροσώπευε υψηλότερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων μεταξύ πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών μιας καμπύλης πόλωσης (Tsompanas και άλλοι, 2019). Ομοίως, το ANN μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της μαθηματικής σχέσης μεταξύ των χαρακτηριστικών των λυμάτων, των βιοφίλμ και της απόδοσης του αντιδραστήρα επικυρώνοντας τα αποτελέσματα 33 μονάδων MFC. Τα σφάλματα που προέκυψαν από ένα τέτοιο μοντέλο στη μέτρηση της πυκνότητας ισχύος, της απόδοσης Coulombic (Coulombic efficiency, CE) και της αφαίρεσης COD ήταν 16%, 1,7% και 4,07% αντίστοιχα. Ομοίως, τέτοια μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της παραγωγής τάσης από MFC με διακυμάνσεις στις συνθήκες λειτουργίας.

Νωρίτερα, οι Τσομπανάς κ.ά. (2017) ανέπτυξαν μοντέλο βασισμένο στο κυψελοειδές μη γραμμικό δίκτυο (cellular non-linear network, CNN) για τη μελέτη αντίδρασης-διάχυσης, βιοχημικών και ηλεκτροχημικών αντιδράσεων καθώς και του βακτηριακού μεταβολισμού σε βιοφίλμ ενός MFC. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το βιοφίλμ πολλών ειδών που περιλαμβάνει μη και ηλεκτρενεργά βακτήρια για να απεικονίσει τον πιθανό ανταγωνισμό στο κοινό υπόστρωμα για τον μεταβολισμό. Από τις τρεις τεχνικές τεχνητής νοημοσύνης (artificial intelligence, AI), ο γενετικός προγραμματισμός πολλαπλών γονιδίων (multi-gene genetic programming, MGGP) έδειξε καλύτερη ικανότητα παραγωγής τάσης από τις μεθόδους μοντελοποίησης υποστηρικτικών διανυσμάτων (support vector regression, SVR) και ANN για ανάλυση τάσης με λιγότερο υπολογιστικό χρόνο (Garg et al., 2014).

Οι συνθήκες λειτουργίας όπως ο ρυθμός φόρτισης, η αρχική συγκέντρωση COD, το pH και ο χρόνος ήταν περίπου 1:1, 26,7 mg/L, 7,21 και 15,50 ημέρες αντίστοιχα και μπορούν να βελτιστοποιηθούν χρησιμοποιώντας την τεχνική RSM και τον σχεδιασμό BoxBehnken σε MFC. Συνθήκες λειτουργίας όπως καταλύτης Pt, αερισμός καθόδου σε βέλτιστη κατάσταση 0,35 mg/cm² και 121,62 mL/min θα μπορούσαν να παράγουν πυκνότητα ισχύος 57,06 mW/m² μαζί με αφαίρεση COD 92,7% σε MFC χρησιμοποιώντας RSM σε συνδυασμό με κεντρικό σύνθετο σχέδιο. Από την άλλη πλευρά, ο σχεδιασμός BoxBehnken εφαρμόστηκε για τη βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας, του ανοδικού pH και της εξωτερικής αντίστασης σε ένα MFC και πέτυχε πυκνότητα ισχύος 0,88 W/m³ έναντι εξωτερικής αντίστασης 1 kΩ.

Η πειραματική μέθοδος Taguchi χρησιμοποιήθηκε για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας και των παραμέτρων σχεδιασμού όσον αφορά τη λήψη μέγιστης πυκνότητας ισχύος και την αφαίρεση οργανικής ύλης. Τα πειράματα μπορούν να σχεδιαστούν

χρησιμοποιώντας την ορθογώνια διάταξη Taguchi, λαμβάνοντας υπόψη τη σχεδίαση και τις συνθήκες λειτουργίας ως παράγοντες με δύο/τρία επίπεδα με τη βοήθεια του κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού. Η απόδοση του MFC θα μπορούσε να διέπεται από παράγοντες γνωστούς ως ελεγχόμενο (σήμα) ή μη ελεγχόμενο (θόρυβος), δηλαδή αναλογία S/N. Τα αποτελέσματα βελτιστοποίησης που λαμβάνονται με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αναλυθούν στατιστικά χρησιμοποιώντας την τεχνική ανάλυσης διακύμανσης (analysis of variance, ANOVA) και το λογισμικό MINITAB.

Το σύστημα ασαφών παρεμβολών παρέχει την κατάλληλη πλατφόρμα για βελτιστοποίηση των μεταβλητών και αποδείχθηκε καλύτερο υποκατάστατο της μη γραμμικής προσέγγισης παλινδρόμησης πολλαπλών μεταβλητών. Οι Ram'ón-Fern'andez et al. (2019) ανέπτυξαν μη γραμμική συμπεριφορά τριών μεταβλητών όπως το πάχος της κεραμικής μεμβράνης, η περιοχή ανόδου και η εξωτερική αντίσταση στην επίδρασή της στην έξοδο ισχύος από ένα MFC χρησιμοποιώντας σύστημα ασαφών παρεμβολών. Η σχέση δεύτερης τάξης που αναπτύσσεται μεταξύ των μεταβλητών εισόδου και εξόδου είναι ως εξής:

$$\text{Ισχύς} = - 143,7 + (0,693 * \text{Αντίσταση}) + 1,595 * \text{Περιοχή ανόδου} + 0,000388 * \text{Αντίσταση}^2$$

Πρόσφατα, οι Yewale και άλλοι (2020) ανέπτυξαν και επικύρωσαν μαθηματικό δυναμικό μοντέλο με βάση τη θερμοκρασία, ενσωματώνοντας με μοντέλο διάχυσης βάσει ισχύος για συνεχή MFC χρησιμοποιώντας μεθόδους μηχανικής εκμάθησης. Τα σταθμισμένα κριτήρια εναλλαγής μοντέλου έδειξαν την καλύτερη απόδοση μεταξύ των άλλων εργαλείων μηχανικής μάθησης και έτσι μπορούν να βρεθούν αποτελεσματικές στρατηγικές για την απλοποίηση του περίπλοκου συστήματος MFC χρησιμοποιώντας υπολογιστικά μοντέλα που βασίζονται σε έλεγχο.

6.4 Εμπορευματοποίηση της MFC

Η επιτυχία οποιασδήποτε τεχνολογίας εξαρτάται από την εμπορευματοποίησή της όταν διατίθεται στην αγορά σε τεράστιες ποσότητες και χρησιμοποιείται από μεγάλο αριθμό ανθρώπων. Δεδομένου ότι η MFC ασχολείται με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιώντας απορρίμματα, η εμπορευματοποίησή της θα προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα όπως αναφέρθηκαν και νωρίτερα. Ενδεικτικά:

1. Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας χαμηλού κόστους από απορρίμματα.
2. Η ηλεκτρική ενέργεια θα παράγεται όλο το χρόνο, καθώς τα απόβλητα και τα ξενοβιοτικά είναι άμεσα διαθέσιμα.
3. Οι άνθρωποι θα μπορούσαν να παράγουν ηλεκτρισμό στα σπίτια τους.
4. Αυτή η τεχνολογία θα είναι χρήσιμη για τους ανθρώπους που ζουν σε φτωχές χώρες, όπως η Αφρική, όπου δεν απαιτείται τεράστια υποδομή για σύνολο μονάδων παραγωγής ενέργειας.
5. Η MFC θα οδηγήσει στον καθαρισμό των αποβλήτων και των ξενοβιοτικών.

Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική μέθοδος για βιομεσολάβηση.

Η εξέλιξη της τεχνολογίας MFC απαιτεί ταυτόχρονη ανάπτυξη αποτελεσματικών υλικών, επιλογή και σύνθεση κατάλληλου βιοφίλμ, αναγνώριση κατάλληλων και οικονομικών προϊόντων MFC, επιλογή αποτελεσματικής τροφοδοσίας και ανάπτυξη βέλτιστων διαδικασιών λειτουργίας. Φαίνεται ότι μια τεχνολογία τόσο μαζικά χρήσιμη όσο τα MFCs θα αποτελούσε μια εικονική ευκαιρία εμπορίας. Ωστόσο, πρέπει να αντιμετωπιστούν ορισμένες σημαντικές προκλήσεις προτού οι MFC εκπληρώσουν τις δυνατότητές τους σε μια παγκόσμια αγορά. Γενικά η εμπορευματοποίηση οποιασδήποτε νέας τεχνολογίας έχει τρεις προκλήσεις: κόστος, αποδοτικότητα και αποδοχή από τους τελικούς χρήστες.

Με βάση αυτά τα γεγονότα, τα πιο σημαντικά εμπόδια στην επιτυχή αύξηση και εμπορευματοποίηση των MFC είναι το κόστος, η χαμηλή παραγωγή ισχύος, οι περιορισμοί/απώλειες και η σταθερότητα. Υπάρχουν πολλές αναφορές για κλιμάκωση της MFC από λίγα ml έως αρκετές χιλιάδες λίτρα. Τα αποτελέσματα των μελετών έδειξαν ότι ένα σημαντικό μειονέκτημα στην εμπορευματοποίηση του MFC είναι ότι η κλιμάκωση προκαλεί μειωμένη απόδοση ισχύος. Η πυκνότητα ισχύος που λαμβάνεται με τα απόβλητα είναι πολύ χαμηλή σε σύγκριση με τις καθαρές πηγές άνθρακα όπως η γλυκόζη. Αυτό εμποδίζει την εφαρμογή του στη διαχείριση αποβλήτων και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για καθημερινή χρήση. Αυτές οι μελέτες έχουν δείξει ότι ο παράγοντας που επηρεάζει την έξοδο ισχύος στο MFC κατά τη διάρκεια της κλιμάκωσης είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Καθώς το μέγεθος των ηλεκτροδίων αυξάνεται κατά τη διάρκεια της κλιμάκωσης, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων δεν αυξάνεται στον ίδιο βαθμό επειδή θα κάνει το MFC πιο ογκώδες. Σε αυτόν τον λόγο οφείλεται ότι η παραγωγή ισχύος μειώνεται.

Ένας άλλος παράγοντας που εμποδίζει την κλιμάκωσή του είναι το κόστος των ηλεκτροδίων. Θα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό. Ωστόσο, στην πραγματικότητα, τα ηλεκτρόδια είναι πολύ δαπανηρά επειδή δεν παράγονται βιομηχανικά και επίσης το υλικό με το οποίο κατασκευάζονται είναι πολύ δαπανηρό. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στο MFC συνήθως αποτελούνται από νάιλον που θεωρείται ακριβό υλικό. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι το υπόστρωμα.

Σε εργαστηριακές συνθήκες, όταν το MFC λειτουργεί σε καθαρά υποστρώματα, η ισχύς είναι πολύ υψηλή, αλλά όταν λειτουργεί σε απόβλητα υλικά, η ισχύς της μειώνεται δραματικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί δεν είναι σε θέση να μεταβολίζουν τα απόβλητα τόσο αποτελεσματικά όσο οι καθαρές πηγές άνθρακα.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, πραγματοποιήθηκαν πολλές εργαστηριακές εργασίες για την αύξηση της απόδοσης ισχύος και τη μείωση του κόστους υλικού. Ωστόσο, έχουν γίνει μόνο λίγες μελέτες για την υπέρβαση άλλων εμποδίων για την αύξηση/εμπορευματοποίηση.

7. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΜΕΛΕΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

Υπάρχουν πολλοί τύποι αντιδραστήρων MFC, χρησιμοποιώντας μια ποικιλία υλικών αλλά όλοι έχουν τις ίδιες αρχές λειτουργίας. Λειτουργούν υπό διαφορετικές συνθήκες για να αυξήσουν την απόδοση, την ισχύ εξόδου και να μειώσουν το συνολικό κόστος.

- MFC δύο θαλάμων: Πρόκειται για σχεδιασμό ο οποίος απαρτίζεται από δύο θαλάμους ενώ μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων διαχωρίζει την άνοδο από την κάθοδο. Αυτός ο σχεδιασμός χρησιμοποιείται κυρίως για ερευνητικούς σκοπούς ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της πολυπλοκότητας του σχεδιασμού τους, της μεγάλης εσωτερικής αντίστασης καθώς και της απώλειας που οφείλεται στα ηλεκτρόδια, αποδίδουν γενικώς χαμηλή ισχύ εξόδου.

- Μονός θάλαμος MFC: Αυτός ο σχεδιασμός διαθέτει μόνο έναν θάλαμο στον οποίο εμπεριέχεται και η άνοδος η κάθοδος όπου και σε αυτή την περίπτωση διαχωρίζονται από μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων. Όσο πιο κοντά βρίσκεται η άνοδος στην κάθοδο τόσο μειώνεται η εσωτερική αντίσταση, αποφεύγοντας τη χρήση καθολίτη (catholyte, το τμήμα ενός ηλεκτρολύτη κοντά σε μία κάθοδο), το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ισχύος. Σε σύγκριση με το MFC δύο θαλάμων, παράγει μεγαλύτερη ισχύ και είναι πιο αποδοτικό λόγω του απλού και οικονομικού του σχεδιασμού.

- Ανοδική ροή MFC: Το MFC σε σχήμα κυλίνδρου διαθέτει την άνοδο και την κάθοδο που χωρίζονται από στρώματα υαλοβάμβακα και γυάλινες χάντρες. Η τροφοδοσία εισάγεται από το κάτω μέρος της ανόδου που περνά προς τα πάνω από την κάθοδο και εξέρχεται από την κορυφή. Λόγω του φράγματος διάχυσης μεταξύ των ηλεκτρονίων δημιουργείται κλίση ώστε να υπάρχει σωστή λειτουργία των MFC. Αυτός ο σχεδιασμός δεν έχει φυσικό διαχωρισμό με αποτέλεσμα μην υπάρχει κανένα πρόβλημα που να αφορά με τη μεταφορά πρωτονίων συνεπώς είναι ελκυστικό για την επεξεργασία λυμάτων.

- Στοιβαγμένο MFC: Σε αυτόν τον σχεδιασμό, συνδέονται πολλά MFC μονής κυψέλης μεταξύ τους παράλληλα ή και σε σειρά έτσι ώστε να επιτύχουν υψηλή απόδοση ρεύματος. Στην παράλληλη σύνδεση, η παραγωγή ενέργειας είναι μεγαλύτερη καθώς επιτυγχάνεται υψηλότερος ρυθμός ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε σχέση με τη σύνδεση σε σειρά με δεδομένο ότι λειτουργούν με ίση ογκομετρική ροή αλλά από την άλλη, αυξάνεται η πιθανότητα βραχυκυκλώματος (Sengodom P., Hays D., 2012).

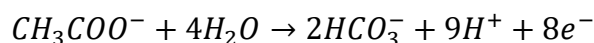
7.1 Περιγραφή μοντέλου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη ενός μοντέλου MFC, δηλαδή η ηλεκτροχημική δυναμική που το διέπουν, και η αποτύπωση του σε γραφικές παραστάσεις. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι από το επιστημονικό άρθρο "Microbial Fuel Cells: Control-oriented Modeling and Experimental Validation" (A.Abul, J.Zhang, R. Steidl, G.Reguera and X. Tan ,2016)

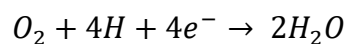
Για ένα τυπικό MFC ενός θαλάμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το οξικό οξύ στην θέση του υποστρώματος και το *G. sulfurucens* ως το βακτήριο. Υπάρχουν δύο ημι-χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν σε ένα MFC, στην άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα. Αφού τα βακτήρια μεταβολίζουν το υπόστρωμα, στην περίπτωση αυτή οξικό, μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται με την αναπνοή τους στο περίβλημα των δύο μεμβρανών και στον δέκτη ηλεκτρονίων, στην περίπτωση αυτή την άνοδο MFC. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) από το μέσο και σχηματίζουν υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Τα φορτία ηλεκτρονίων στην άνοδο δημιουργούν τη δυναμική διαφορά δυναμικού μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Μόλις ολοκληρωθεί το κύκλωμα με μια αντίσταση, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην κάθοδο και μειώνουν το οξυγόνο από τον αέρα.

Υπό τυπικές συνθήκες ($T = 298,15$ [K], $P = 1,0$ [atm], $M_s = 1,0$ [M]), όπου το T είναι η θερμοκρασία, το P είναι η ατμόσφαιρα και το M_s είναι η χημική συγκέντρωση για το υγρό, όλα βασίζονται σχετικά με τη σύμβαση της International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), το δυναμικό των κυττάρων μπορεί να υπολογιστεί με τη διαφορά μεταξύ των τυπικών ηλεκτροκινητικών δυνάμεων της καθόδου και της ανόδου στο σύστημα MFC.

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στο παραπάνω θεωρούμενο MFC μπορούν να αναλυθούν ως προς τις δύο αντιδράσεις που εμφανίζονται στην άνοδο και την κάθοδο. Η οξείδωση του οξικού οξέως στο διαμέρισμα ανόδου μπορεί να αναπαρασταθεί ως



λαμβάνοντας υπόψη ότι στην πλευρά της καθόδου



Το Δυναμικό της ανόδου είναι:

$$E_{anode} = E_{OA} - \frac{RT}{\eta_1 F} \ln(Q_{anode}) \quad (7.1)$$

Όπου:

$E_{OA} = 0,187$ V είναι το ιδανικό δυναμικό της ανόδου.

$R = 8,31446$ J · K⁻¹ · mol⁻¹ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

$T = 298,15 \text{ K}$ είναι η απόλυτη θερμοκρασία του MFC .

$\eta_1 = 8$ ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ελευθερώνονται στην άνοδο.

$F = \eta$ σταθερά Faraday $96485 \text{ s} \cdot \text{A} / \text{mol}$

$$Q_{anode} = \frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2[H^+]^9} : \text{ο λόγος συγκεντρώσεων προϊόντων/αντιδράσεων} \quad (7.2)$$

Ανάλογη σχέση χρησιμοποιείται και για την κάθοδο :

$$E_{cathode} = E_{OC} - \frac{RT}{\eta_2 F} \ln(Q_{cathode}) \quad (7.3)$$

Όπου:

$E_{OC} = 1.229 \text{ V}$ είναι το ιδανικό δυναμικό της ανόδου.

$\eta_2 = 4$ ο αριθμός των ηλεκτρονίων που δεσμεύονται στην κάθοδο.

$$Q_{cathode} = \frac{1}{p_{O_2}[H^+]^4} \quad (7.4)$$

Όπου : $p_{O_2} = 0,2$ η μερική πίεση του οξυγόνου.

Το δυναμικό του MFC μπορεί ακολούθως να υπολογισθεί από την διαφορά $E_{MFC} = E_{cathode} - E_{anode}$ (7.5)

Τα παραπάνω μπορούν να μοντελοποιηθούν εισάγοντας τις εξής μεταβλητές

$$\dot{x}_1 = q_{max} \frac{x_1}{K_s + x_1} \cdot x_2 + D(S_o - x_1) \quad (7.6)$$

$$\dot{x}_2 = \left(\mu_{max} \frac{x_1}{K_s + x_1} - b - D \right) x_2 \quad (7.7)$$

$$\dot{x}_3 = 2 \left(q_{max} \frac{x_1}{K_s + x_1} x_2 + D(S_o - x_1) \right) \quad (7.8)$$

$$\dot{x}_4 = 9 \left(q_{max} \frac{x_1}{K_s + x_1} x_2 + D(S_o - x_1) \right) \quad (7.9)$$

Όπου

x_1 : η συγκέντρωση του υποστρώματος, είναι η πρώτη ύλη που καταναλώνεται. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το οξικό οξύ.

x_2 : η συγκέντρωση της βιομάζας, δηλαδή των βακτηριών. Τα βακτήρια είναι εκείνα που καταναλώνουν την πρώτη ύλη, δηλαδή το οξικό οξύ με αποτέλεσμα να αυξάνονται σε αντίθεση με την συγκέντρωση του υποστρώματος που μειώνεται.

x_3 : η συγκέντρωση σε όξινα ανθρακικά (HCO_3^-), η οποία όπως φαίνεται από την εξίσωση (7.8) αυξάνονται κατά 2mmol

x_4 : η συγκέντρωση σε υδρογονοϊόντα (H^+), όπου και αυτά από την εξίσωση (7.9) φαίνεται ότι αυξάνονται κατά 9mmol.

\dot{x}_1 : ο ρυθμός μεταβολής του οξικού οξέος που ισούται με $\frac{dx_1}{dt}$

\dot{x}_2 : ο ρυθμός μεταβολής της βιομάζας που ισούται με $\frac{dx_2}{dt}$

\dot{x}_3 : ο ρυθμός μεταβολής των (HCO_3^-) που ισούται με $\frac{dx_3}{dt}$

\dot{x}_4 : ο ρυθμός μεταβολής των (H^+) που ισούται με $\frac{dx_4}{dt}$

D : είναι ο ρυθμός αραιώσης που ισούται με $u = \frac{\dot{V}}{V_{mfc}}$ όπου το \dot{V} αποτελεί την ροή που παίρνει στην κυψέλη και το V_{mfc} την τάση που έχει η κυψέλη.

S_0 : είναι η αρχική συγκέντρωση του κάθε συστατικού στην τροφοδοσία.

K_S : ο συντελεστής μισού κορεσμού

q_{max} : είναι ο μέγιστος ρυθμός χρήσης του υποστρώματος

μ_{max} : όπως έχει αναφερθεί και στην παράγραφο 6.3.5 είναι ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών.

b: συντελεστής ενδογενούς διάσπασης (endogenous decay coefficient)

$$V_{anode} = E_{OA} - \frac{RT}{\eta_1 F} \ln\left(\frac{x_1}{x_3^2 x_4^4}\right) - E_{losses a} \quad (7.10)$$

$$V_{cathode} = E_{OC} - \frac{RT}{\eta_2 F} \ln\left(\frac{1}{0.2x_4}\right) - E_{losses c} \quad (7.11)$$

Η τάση ανοιχτού κυκλώματος MFC είναι :

$$V_{MFC} = V_{cathode} - V_{anode} \quad (7.12)$$

7.2 Εφαρμογή μοντέλου – Αποτελέσματα

Πίνακας 7.1 : Σταθερές τιμές στην εφαρμογή του μοντέλου

Σταθερές τιμές		
Qmax	3,6	1/day
Ks	0,54	mg/l
μmax	0,4	1/day
b	0,084	1/day
S1	1	V
S3	0	V
S4	0	V
D	1	mM/L
Dt	0,03	Day
R	8,31446	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
T	298,15	K
n 1	8	
n 2	2	
F	96485	s · A / mol
A	0,5	
N	2	

Στον παραπάνω πίνακα δίνονται αρχικές τιμές για τα στοιχεία των εξισώσεων που έχουν δοθεί. Με την βοήθεια αυτών τιμών γίνεται ο υπολογισμός της τάσης, του ρεύματος καθώς και του δυναμικού της μικροβιακής κυψέλης καυσίμου. Αυτοί οι υπολογισμοί θα γίνουν για κάποιο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ώστε στην συνέχεια να απεικονιστούν οι καμπύλες τους στα αντίστοιχα διαγράμματα εν συναρτήσει του χρόνου για να σχολιασθούν και να γίνουν κατανοητές τυχόν μεταβολές και διαφορετικές περιπτώσεις.

Για τον υπολογισμό αυτών των τιμών χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα excel όπου αρχικά δόθηκαν οι τιμές του παραπάνω πίνακα. Επίσης δόθηκαν αρχικές τιμές στα x1 ,x2 ,x3 ,x4. Παίρνοντας την πρώτη τιμή του x1 για t=0 1/day υπολογίζω το \dot{x}_1 από την εξίσωση (7.6), για το x1 αντίστοιχα για t= 0.03 1/day (ανα ημέρα) υπολογίζεται από τον τύπο : $x_{1_{\nu\epsilon\omicron}} = x_{1_{\pi\rho\iota\nu}} + \dot{x}_1 \cdot \Delta t$. Ανάλογη διαδικασία γίνεται και για τον υπολογισμό όλων των x και \dot{x} .

Στην συνέχεια υπολογίζεται η τάση στην άνοδο και την κάθοδο της μικροβιακής κυψέλης καυσίμου όπως φαίνεται από τις εξισώσεις (7.10)(7.11). Για τον υπολογισμό των τάσεων χρησιμοποιούνται οι σταθερές F και R, οι τιμές που έχουν δοθεί εξ αρχής για τα η1, η2 και η θερμοκρασία της κυψέλης T.

Όμως σημαντικό ρόλο παίζουν το ιδανικό δυναμικό ανόδου και καθόδου αντίστοιχα καθώς επίσης και οι απώλειες. Για τον υπολογισμό των απωλειών έχει χρησιμοποιηθεί ενδεικτικά ο γενικός τύπος των απωλειών συγκέντρωσης:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{anF} \ln(i)$$

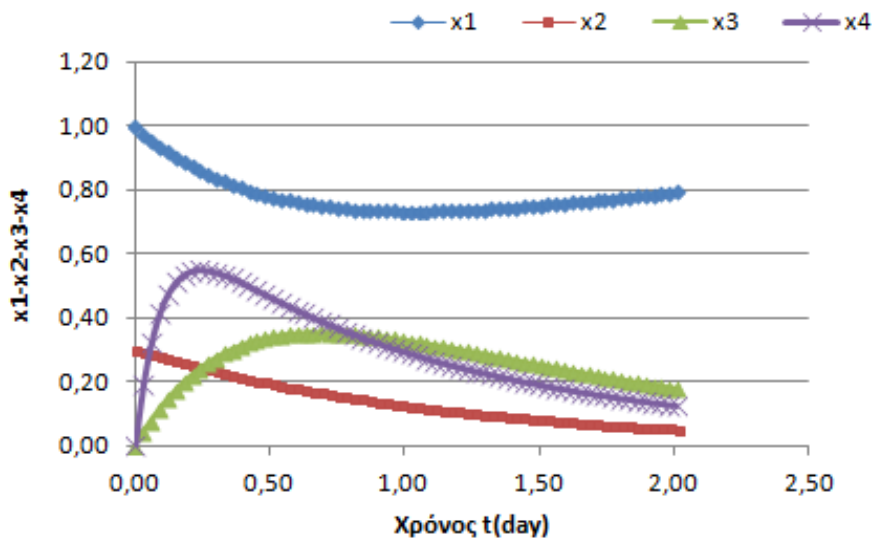
όπου :

a : σταθερά μεταφοράς ηλεκτρονίων της αντίδρασης

Θέτω a = 0,5 και n= 2

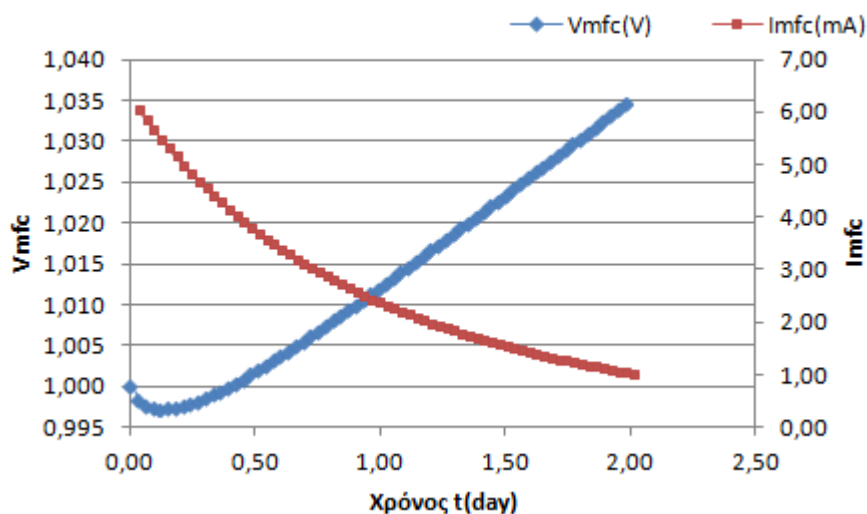
Για τον λόγο ότι οι απώλειες υπολογίζονται μια φορά και όχι ξεχωριστά για άνοδο και κάθοδο στο excel αφαιρέθηκαν στην τελική σχέση της τάσης. Η τάση της μικροβιακής κυψέλης καυσίμου υπολογίζεται από την εξίσωση (7.12).

Αφού έχουν γίνει όλοι οι παραπάνω υπολογισμοί που αναφέρονται αναλυτικά καταλήγουμε σε ένα πίνακα στο excel με τα αποτελέσματα για το χρονικό διάστημα που έχει οριστεί. Τα οποία για να γίνουν κατανοητά παρουσιάζονται μέσα από διαγράμματα.



Σχήμα 7. 1 : Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων των τιμών x1,x2,x3,x4 σε συνάρτηση με τον χρόνο

Παρατηρείται ότι σε αυτό το διάγραμμα των x, οι καμπύλες των x3, x4 αυξάνονται κάτι που είναι αναμενόμενο διότι το x3 είναι διπλάσιο του x1 και το x4 είναι εννεαπλάσιο. Ενώ το x1 τείνει να μειώνεται, διότι είναι η ύλη που καταναλώνεται.

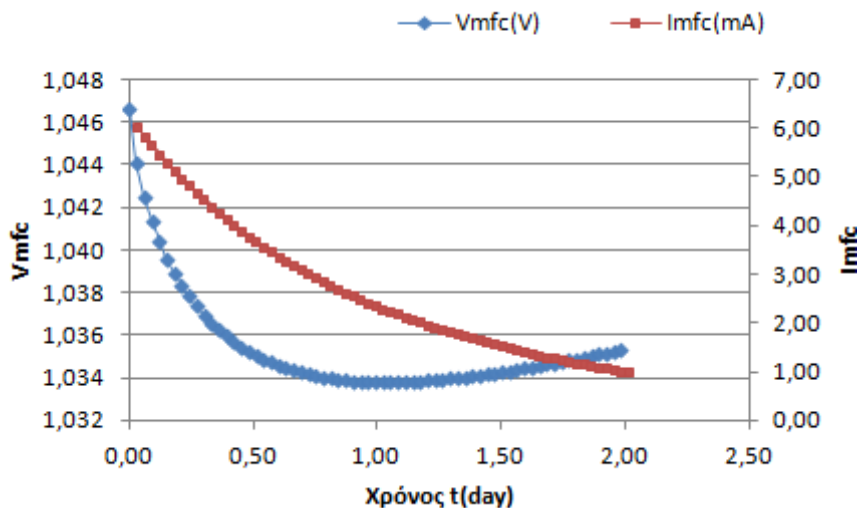


Σχήμα 7. 2 : Διάγραμμα απεικόνισης των καμπυλών τάσης V_{mfc} (V) και του ρεύματος I_{mfc} (mA) σε συνάρτηση με τον χρόνο

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 2 η τάση V_{mfc} αυξάνεται σε αντίθεση με το ρεύμα I_{mfc} το οποίο μειώνεται. Αυτό οφείλεται στις απώλειες, διότι στην εξίσωση που έχει χρησιμοποιηθεί επηρεάζονται από το ρεύμα. Πιο αναλυτικά παρατηρείται ότι το ρεύμα μειώνεται ενώ φαίνεται ότι όσο το I_{mfc} έχει τις μέγιστες τιμές του η τάση πέφτει και μετά όσο μειώνεται η τάση αυξάνεται, ουσιαστικά είναι αντιστρόφως ανάλογα.

Περίπτωση αμελητέων απωλειών

Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται νέος υπολογισμός των τιμών για την τάση της μικροβιακής κυψέλης καυσίμου θεωρώντας τις απώλειες αμελητέες. Αυτό έχει ως σκοπό να γίνει νέα απεικόνιση της καμπύλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για να δούμε τυχόν αλλαγές και να σχολιαστούν.

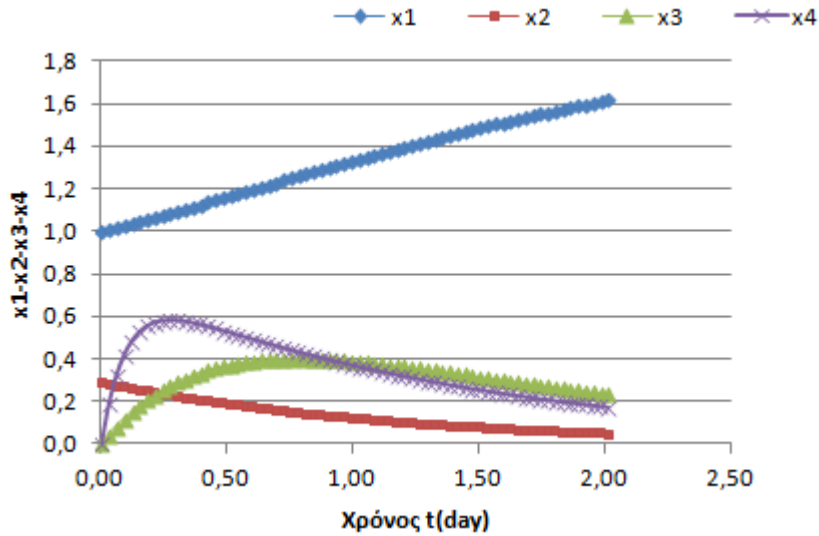


Σχήμα 7. 3: Διάγραμμα απεικόνισης των καμπυλών τάσης Vmfc (V) και του ρεύματος Imfc (mA) σε συνάρτηση με τον χρόνο θεωρώντας αμελητέες τις απώλειες

Παρατηρείται εμφανώς αλλαγή του διαγράμματος στην Vmfc σε σχέση με το διάγραμμα της 1^{ης} περίπτωσης. Στο διάγραμμα αυτό φανερώνεται η τάση ξεκινώντας από την μέγιστη τιμή της να τείνει να ελαττώνεται με παρόμοιο ρυθμό όπως αυτόν του ρεύματος. Αυτό οφείλεται στο ότι η τάση της κυψέλης δεν επηρεάζεται από τις απώλειες. Για να γίνει πιο κατανοητό φαίνεται από τον τύπο των απωλειών $\eta_{act} = \frac{RT}{anF} \ln(i)$ όπως έχει γραφτεί και παραπάνω ότι οι απώλειες επηρεάζονται από το ρεύμα. Συνεπώς στην περίπτωση αυτή η τάση μειώνεται.

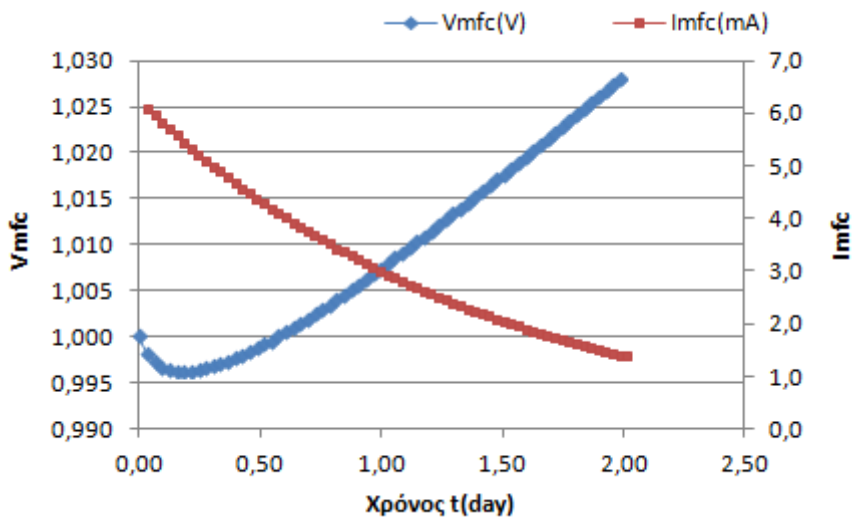
Περίπτωση αύξησης της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος

3^η περίπτωση : Σε αυτή την δοκιμή γίνεται η αλλαγή του αριθμού της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος από S1= 1 σε S1 = 2. Το παρακάτω διάγραμμα είναι το αποτέλεσμα.



Σχήμα 7. 4 : Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων των τιμών x_1, x_2, x_3, x_4 σε συνάρτηση με τον χρόνο με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η καμπύλη του x_1 δηλαδή το οξικό οξύ αυξάνεται. Όμως δεν θα αυξάνεται συνέχεια η καμπύλη, τείνει στην τιμή της τροφοδοσίας.

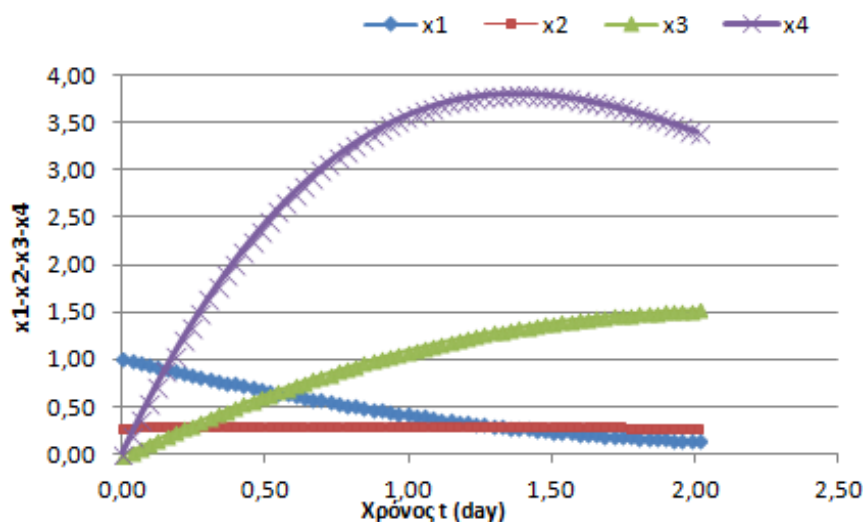


Σχήμα 7. 5: Διάγραμμα απεικόνισης των καμπυλών τάσης V_{mfc} (V) και του ρεύματος I_{mfc} (mA) σε συνάρτηση με τον χρόνο με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος

Διάγραμμα τάσης V_{mf} ρεύματος I_{mf} μετά την δοκιμή που έχει γίνει στο S1 και υπάρχει και σε αυτό μια μικρή αλλαγή. Φαίνεται ότι η τάση με το ρεύμα ότι είναι αντιστρόφως ανάλογες τιμές όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Ουσιαστική αλλαγή είναι ότι η τάση μετά την μικρή πτώση όπως φαίνεται αυξάνεται πιο γρήγορα σε σχέση με την πρώτη περίπτωση. Σε αντίθεση με το ρεύμα που ενώ στην αρχή έδειχνε να έχει μία μικρή άνοδο βλέπουμε ότι μετά η πτώση είναι σχεδόν κατακόρυφη.

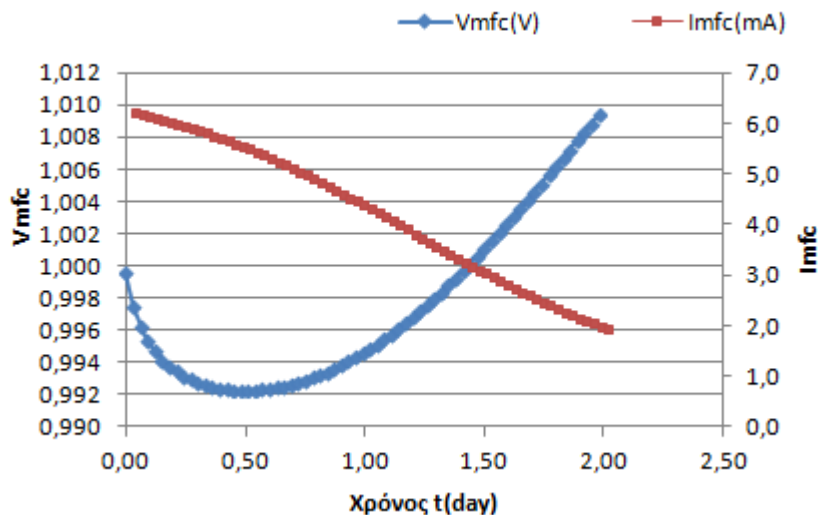
Περίπτωση μείωσης του αριθμού αραίωσης

4^η περίπτωση: Σε αυτή την περίπτωση γίνεται αλλαγή του αριθμού D ο οποίος είναι ο αριθμός αραίωσης. Οπότε έγινε από $D=1$ μειώθηκε σε $D=0.1$. Το παρακάτω διάγραμμα είναι το αποτέλεσμα.



Σχήμα 7. 6 : Διάγραμμα απεικόνισης των συγκεντρώσεων των τιμών x_1, x_2, x_3, x_4 σε συνάρτηση με τον χρόνο με αλλαγή του αριθμού αραίωσης D

Παρατηρείται αλλαγή του διαγράμματος σε σχέση με το αρχικό. Η καμπύλη του x_4 έχει αυξηθεί πολύ περισσότερο από τις υπόλοιπες καμπύλες. Αυτό συμβαίνει διότι η μεταβολή του x_4 είναι εννεαπλάσια σε σχέση με την μεταβολή του x_1 . Κάτι που φανερώνεται και από την σχέση (7.9). Σε αντίθεση με το x_1 το οποίο τείνει να μηδενιστεί.



Σχήμα 7. 7 : Διάγραμμα απεικόνισης των καμπυλών τάσης V_{mfc} (V) και του ρεύματος I_{mfc} (mA) σε συνάρτηση με τον χρόνο με αλλαγή του αριθμού αραιώσης D

Σε αυτό το διάγραμμα τάσης και ρεύματος παρατηρείται μία κατακόρυφη πτωτική καμπύλη για το ρεύμα. Στην περίπτωση όμως της τάσης φανερώνεται μία ενδιαφέρουσα καμπύλη καθώς στην αρχή δίνει την εντύπωση μείωσης της τάσης αλλά τελικά στο μισό του χρόνου έχουμε κατακόρυφη αύξηση της. Κάτι που είναι απόλυτα λογικό καθώς έχει αναφερθεί και παραπάνω ότι το ρεύμα είναι αντιστρόφως ανάλογο της τάσης.

Με βάση τα δεδομένα και τις τιμές που υπολογίστηκαν στο παραπάνω μοντέλο έγινε υπολογισμός της ενέργειας που παράγεται καθώς και της απόδοσης της κυψέλης.

Η ενέργεια που παράγεται υπολογίστηκε από τον τύπο: $E = \sum (V \cdot I) \cdot dt = 0.1320 \text{ Wh}$

Η απόδοση της κυψέλης καυσίμου από τον τύπο:

$n = \frac{\text{η ενέργεια που παράγεται}}{\text{την ενέργεια τροφοδοσίας}}$.

Δηλαδή την θερμότητα δύναμη του οξικού οξέος.

$n = 15.49$

Κατά τη μοντελοποίηση έγιναν κάποιες απαραίτητες παραδοχές, ώστε να μειωθεί η πολυπλοκότητα του μοντέλου.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι κυψέλες καυσίμου είναι από τις πιο κατάλληλες επιλογές για την παραγωγή ενέργειας. Τα χαρακτηριστικά της όπως είναι, η αυξημένη απόδοση, η υψηλή πυκνότητα ρεύματος, η λειτουργία χωρίς θόρυβο, η δυνατότητα χρησιμοποίησης μιας μεγάλης ποικιλίας καυσίμων και οι μηδενικοί ρύποι που εκπέμπουν όταν χρησιμοποιείται καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο, είναι αυτά που την θέτουν από τις πρώτες στις έρευνες των επιστημών για ακόμη μια μορφή ενέργειας.

Οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου είναι μια υπερσύγχρονη τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από μεταβολισμό μικροοργανισμών, είναι επίσης μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από οργανικές ουσίες, ειδικά από οργανικά απόβλητα διαφορετικής προέλευσης. Μπορεί να παράγει ενέργεια από απόβλητα, χωρίς την εισροή εξωτερικής/πρόσθετης ενέργειας, και αυτό καθιστά τα MFC κατάλληλα για απομακρυσμένη πρόσβαση μέσω ρομποτικής ή απομακρυσμένης παραγωγής ενέργειας. Τα μικρόβια είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι, συγκεκριμένοι και ακριβείς «αισθητήρες» του περιβάλλοντός τους και το MFC είναι μία από τις ελάχιστες τεχνολογίες που μπορούν να αιχμαλωτίσουν άμεσα τη μικροβιακή απόκριση και το μεταβολισμό και να το παράγουν ως αναλογικό ηλεκτρικό σήμα. Αυτό δίνει στην τεχνολογία εγγενή ικανότητα ανίχνευσης, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε περιβάλλον, συμβατή με τα μικρόβια της επιλογής.

Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία εμπόδισαν να καταστεί πιο εφαρμόσιμο όταν πρόκειται για πρακτικές εφαρμογές. Το κύριο μειονέκτημα της τεχνολογίας MFC είναι η χαμηλή πυκνότητα ισχύος. Προτεραιότητα στις έρευνες για την καλύτερευση της τεχνολογίας αυτής είναι η μείωση του κόστους. Επίσης θα πρέπει να γίνουν ενέργειες για την αύξηση της ωφέλιμης ζωής της.

Μια λύση για να μειωθεί σημαντικά το κόστος θα μπορούσε να είναι η μαζική παραγωγή. Η κλιμάκωση των MFC για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και για τη βελτίωση της συνολικής απόδοσης της τεχνολογίας MFC θα βοηθήσει στην επεξεργασία λυμάτων, η οποία υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες. Το σίγουρο είναι ότι οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου είναι ένας νέος τρόπος για την παραγωγή ενέργειας που όμως ακόμα βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο η έρευνα και πρέπει να γίνουν ακόμα αρκετά βήματα για να μπει ενεργά στην βιομηχανία .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γαλανής Ν.,2014, Πίνακας "Βασικά χαρακτηριστικά των κύριων τύπων κυψελών καυσίμου", Διπλωματική εργασία, Αποδοτικότητα κυψέλης καυσίμου τηγμένων καρβιδίων.

Γεωργουλός Ρ.,2020, Διπλωματική εργασία, Ανάλυση και προσομοίωση της λειτουργίας κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) για εφαρμογή σε υβριδικό όχημα.

Ζουντουρίδου Ε.,2006, Διπλωματική εργασία , Ανάλυση – Λειτουργία κυψελών καυσίμου και προσομοίωση λειτουργίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι χημικές αντιδράσεις της κυψέλης καυσίμου : https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B7_%CE%BA%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85

Στυλιανού Χρ.,2017, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Λειτουργική Απόκριση Κυψέλης Καυσίμου

Τσοτουλίδης Σ., Σαφάκας Α. , 2010 , «Καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω Κυψελών Καυσίμου – Εφαρμογές»

A.Abul, J.Zhang, R. Steidl, G.Reguera and X. Tan ,2016, Microbial Fuel Cells: Control-oriented Modeling and Experimental Validation

Adams C., History of fuel cells : <http://fuelcells101.weebly.com/history-of-the-fuel-cell.html>

Du Z, Li H, Gu T. 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy.

Franzetti, A., Daghigho, M., Parenti, P., Truppi, T., Bestetti, G., Trasatti, S.P., Cristiani, P., 2017. Monod kinetics degradation of low concentration residual organics in membraneless microbial fuel cells.

EG&G Technical Services, Inc, 2004, Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)

Feng Y, Wang X, Logan BE, Lee H. 2008. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells.

Gadkari, S., Shemfe, M., Sadhukhan, J., 2019b. Microbial fuel cells: a fast converging dynamic model for assessing system performance based on bioanode kinetics

Garg, A., Vijayaraghavan, V., Mahapatra, S.S., Tai, K., Wong, C.H., 2014. Performance evaluation of microbial fuel cell by artificial intelligence methods.

Gatti, M.N., Milocco, R.H., 2017. A biofilm model of microbial fuel cells for engineering applications.

Greenlane, Nernst Εξίσωση για υπολογισμούς Ηλεκτροχημείας, 2019, Ιστοσελίδα(πηγή : <https://www.greelane.com/el/%ce%b5%cf%80%ce%b9%cf%83%cf%84%ce%ae%ce%bc%ce%b7-%cf%84%ce%b5%cf%87%ce%bd%ce%bf%ce%bb%ce%bf%ce%b3%ce%af%ce%b1-%ce%bc%ce%b1%ce%b8%ce%b7%ce%bc%ce%b1%cf%84%ce%b9%ce%ba%ce%ac/%ce%b5%cf%80%ce%b9%cf%83%cf%84%ce%ae%ce%bc%ce%b7/nernst-equation-electrochemistry-equations-606454/>)

Harnisch, F., Warmbier, R., Schneider, R., Schröder, U., 2009. Modeling the ion transfer and polarization of ion exchange membranes in bioelectrochemical systems.

Hernández-Flores, G., Poggi-Varaldo, H.M., Solorza-Feria, O., Noyola, M.P., RomeroCastan˜on, T., Rinderknecht-Seijas, N., 2015. Tafel equation based model for the performance of a microbial fuel cell. Int. J. Hydrogen Energy 4048, 17421–17432.

Hikosaka N. B. , 2014, Finding solutions to the fuel cell dilemma. (πηγή: <http://slideplayer.com/slide/5909153>)

Jadhay D., Carmona- Martinez A. , Chendake A., Pandit S., Pantf D, 2021, Modeling and optimization strategies towards performance enhancement of microbial fuel cells

Jayasinghe, N., Mahadevan, R., 2010. Metabolic modeling of spatial heterogeneity of biofilms in microbial fuel cells.

Kadivarian, M., Karamzadeh, M., 2019. Electrochemical modeling of microbial fuel cells performance at different operating and structural conditions.

Khotseng L., (2019). Fuel Cell Thermodynamics: (πηγή : <https://www.intechopen.com/books/thermodynamics-and-energy-engineering/fuel-cell-thermodynamics>)

Kubannek, F., Krewer, U., 2019. Modeling and parameter identification for a biofilm in a microbial fuel cell. Chem. Ing. Tech. 916, 856–864.

Liu H, Ramnarayanan R, Logan BE. 2004. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell.

Logan BE. 2004. Peer reviewed: extracting hydrogen and energy from renewable resources.

Logan, B. E.; Regan, J. M. Microbial fuel cells - challenges and applications

Logan B.E , Hamelers B., Rozendal R , Schröder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K. ,2017, Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology

Luo S., Sun, H., Ping, Q., Jin R., He Z., 2016. A review of modeling bioelectrochemical systems: engineering and statistical aspects.

Marcus, A.K., Torres, C.I., Rittmann, B.E., 2007. Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell.

Michie, I.S., Kim, J.R., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., Premier, G.C., 2014. The influence of anodic helical design on fluid flow and bioelectrochemical performance. *Bioresour. Technol.* 165, 13–20

Ortiz- Rivera E. , Reyes – Hernandez A., Febo R. , Rey A. Febo (2007), Understanding the history of fuel cells

Park, J.D., Roane, T.M., Ren, Z.J., Alaraj, M., 2017. Dynamic modeling of a microbial fuel cell considering anodic electron flow and electrical charge storage

Penteado, E.D., Fernandez-Marchante, C.M., Zaiat, M., Gonzalez, E.R., Rodrigo, M.A., 2018. Optimization of the performance of a microbial fuel cell using the ratio electrode-surface area/anode-compartment volume.

Picioreanu, C., Head, I.M., Katuri, K.P., van Loosdrecht, M.C., Scott, K., 2007. A computational model for biofilm-based microbial fuel cells.

Ping, Q., Abu-Reesh, I.M., He, Z., 2016. Mathematical modeling based evaluation and simulation of boron removal in bioelectrochemical systems.

Radeef, A.Y., Ismail, Z.Z., 2019. Polarization model of microbial fuel cell for treatment of actual potato chips processing wastewater associated with power generation. *J. Electroanal. Chem.* 836, 176–181.

Ram´on-Fern´andez, A.D., Salar-García, M.J., Ruiz-Fern´andez, D., Greenman, J., Ieropoulos, I., 2019. Modelling the energy harvesting from ceramic-based microbial fuel cells by using a fuzzy logic approach..

Raychaudhuri, A., Behera, M., 2020. Review of the process optimization in microbial fuel cell using design of experiment methodology. *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste* 243, 04020013.

Santi A., Antonela (2020) Καθαρή ενέργεια από λύματα: (<https://www.eib.org/en/stories/microbial-fuel-cell?lang=el#>)

Santoro C., Arbizzani C., Erable B., Ieropoulos I., 2017, , Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review

Sengodom P., Hays D., 2012, Microbial Fuel Cells, Department of Soil and Crop Sciences, Texas A&M University, College Station, Texas

Sindhuja, M., Kumar, N.S., Sudha, V., Harinipriya, S., 2016. Equivalent circuit modeling of microbial fuel cells using impedance spectroscopy.

Shankar, R., Mondal, P., Chand, S., 2013. Modelling and simulation of double chamber microbial fuel cell: cell voltage, power density and temperature variation with process parameters..

Spiegel C. , 2017, History of fuel cell ,(πηγη: <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/history-of-fuel-cells>)

Tang, R.C.O., Jang, J.H., Lan, T.H., Wu, J.C., Yan, W.M., Sangeetha, T., Wang, C.T., Ong, H.C., Ong, Z.C., 2020. Review on design factors of microbial fuel cells

Thamizh Suganya, S., Balaganesan, P., Rajendran, L., 2020. Mathematical modeling of bioelectrochemical wastewater treatment using microbial fuel cells.

Torrents, A., Godino, N., Del Campo, F.J., Muñoz, F. X., Mas, J. 2010. Influence of pH and carbonate buffering on the performance of a lactate microbial fuel cell. In: COMSOL Conference.

Trapero J., Horcajada L., Linares J., Lobato J., 2017, Is microbial fuel cell technology ready? An economic answer towards industrial commercialization

Tsompanas, M.A., You, J., Wallis, L., Greenman, J., Ieropoulos, I., 2019. Artificial neural network simulating microbial fuel cells with different membrane materials and electrode configurations.

Vipin C.K , Prasun K., 2017, Microbial Applications Vol.1 Bioremediation and Bioenergy

Yewale, A., Methekar, R., Agrawal, S., 2020. Multiple model-based control of multi variable continuous microbial fuel cell (CMFC) using machine learning approaches.

Zhao, L., Li, J., Battaglia, F., He, Z., 2016. Computational investigation of the flow field contribution to improve electricity generation in granular activated carbon-assisted microbial fuel cells. J. Power Sour. 333, 83–87.