



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

ΑΝΑΛΥΣΗ - ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ
ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC) ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΡΙΕΤΤΑ Ι. ΖΟΥΝΤΟΥΡΙΔΟΥ

Επιβλέπων : **ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΧΑΤΖΗΑΡΓΥΡΙΟΥ**
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2006



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

ΑΝΑΛΥΣΗ - ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ
ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC) ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΡΙΕΤΤΑ Ι. ΖΟΥΝΤΟΥΡΙΔΟΥ

Επιβλέπων : **ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΧΑΤΖΗΑΡΓΥΡΙΟΥ**
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή τον Σεπτέμβριο 2006

.....
Ν. ΧΑΤΖΗΑΡΓΥΡΙΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

.....
Σ. ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ
ΛΕΚΤΟΡΑΣ Ε.Μ.Π.

.....
Κ. ΒΟΥΡΝΑΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2006

.....
ΕΡΙΕΤΤΑ Ι. ΖΟΥΝΤΟΥΡΙΔΟΥ

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © ΕΡΙΕΤΤΑ Ι. ΖΟΥΝΤΟΥΡΙΔΟΥ 2006

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των κυψελών καυσίμου, η ανάλυση της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων PEMFC και η προσομοίωση της λειτουργίας της κατά τις αλλαγές του φορτίου που τροφοδοτεί.

Συγκεκριμένα στο 1^ο κεφάλαιο παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου. Ακολουθεί η ιστορική αναδρομή από το 1839 όπου επινοήθηκε η βασική αρχή λειτουργίας από τον sir William Grove, μέχρι σήμερα.

Στο 2^ο κεφάλαιο αναλύονται τα κύρια στοιχεία μίας κυψέλης καυσίμου, δηλαδή ο ηλεκτρολύτης, τα ηλεκτρόδια, το στρώμα διάχυσης αερίων και οι διπολικές πλάκες. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα καύσιμα που χρησιμοποιούν οι κυψέλες καυσίμου και αναλύονται οι ιδιότητες του υδρογόνου, οι τρόποι παραγωγής του, η αποθήκευση και μεταφορά του.

Στο 3^ο κεφάλαιο γίνεται η διάκριση των τύπων κυψελών καυσίμου ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που διαθέτουν. Ακολουθεί ανάλυση κάθε τύπου ξεχωριστά. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στην επίδειξη και εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου ανάλογα τον τύπο, η κατάσταση εμπορευματοποίησης σε διάφορες χώρες και οι μελλοντικές τάσεις.

Στο 4^ο κεφάλαιο γίνεται μια πιο λεπτομερής περιγραφή της λειτουργίας και της δομής της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, αφού αυτός ο τύπος κυψέλης καυσίμου θα χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση. Στη συνέχεια αναφέρονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία της. Επεξηγείται ο τρόπος λειτουργίας της συστοιχίας κυψελών καυσίμου, ακολουθεί η ανάλυση μιας μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με PEMFC και οι τρόποι μείωσης του κόστους της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Τέλος αναφέρονται τα ηλεκτρονικά ισχύος και ο έλεγχος της ροής ισχύος.

Στο 5^ο κεφάλαιο, γίνεται ανάλυση των ηλεκτροχημικών εξισώσεων των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων της κυψέλης καυσίμου και εξάγονται οι σχέσεις με τις οποίες θα κατασκευαστεί το μοντέλο στο Matlab (Simulink). Ακολουθεί η ανάλυση της τάσης εξόδου της συστοιχίας των κυψελών καυσίμου και οι γραφικές παραστάσεις στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας. Τέλος μοντελοποιείται η PEMFC και εξάγονται τα αποτελέσματα.

Στο 6^ο κεφάλαιο υπάρχουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων από την πραγματική κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ, ΥΔΡΟΓΟΝΟ, ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ, ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ, ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΚΥΚΛΩΜΑ

ABSTRACT

The scope of this thesis was the study and the analysis of fuel cells and the modelling of a Proton Exchange Membrane fuel cell (PEMFC).

Specifically the first chapter is reported about the historical review and the basic principals of fuel cells.

In the 2nd chapter we study the structure of fuel cells. The chapter finishes with report in Hydrogen, its production and distribution.

The main purpose of chapter 3, is to distinguish and analyze the types of fuel cells.

In the 4th chapter we study the structure of proton exchange membrane fuel cell. We investigate the way stack works and we present a fuel cell power plant.

In the 5th chapter we analyze the equations of fuel cells. The chapter finishes with the model of proton exchange membrane fuel cell, in Matlab.

In the 6th chapter, there are the results from the operation of a real proton exchange membrane fuel cell.

KEY WORDS

FUEL CELLS, PEMFC, HYDROGEN, DYNAMIC MODEL, DYNAMIC SIMULATION, ELECTRICAL CIRCUIT

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. ΝΙΚΟΛΑΟ ΧΑΤΖΗΑΡΓΥΡΙΟΥ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση που είχα κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπ. διδάκτορα ΝΙΚΟΛΑΟ ΣΟΥΛΤΑΝΗ του οποίου η συμβολή στην ολοκλήρωση της εργασίας ήταν καθοριστική.

Ευχαριστώ επίσης θερμότατα τους κ. ΝΙΚΟΛΑΟ ΛΥΜΠΕΡΟΠΟΥΛΟ , κ ΜΑΝΟ ΖΟΥΛΙΑ , κ. ΕΛΛΗ ΒΕΡΚΑΡΑΚΗ, από το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, για τις πολύ χρήσιμες συμβουλές τους και την βοήθεια που μου παρέιχαν κατά την διεκπεραίωση της διπλωματικής εργασίας, αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσαν να εκπαιδευτώ στην κυψέλη καυσίμου, που εγκατέστησαν.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο και υπ. διδάκτορα ΓΕΩΡΓΙΟ Χ. ΚΙΟΚΕ για την πολύτιμη συμπαράσταση που μου παρέιχε κατά την διάρκεια της φοίτησης μου στο Ε.Μ.Π.

Τέλος οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΑΘΗΝΑ , ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2006
ΕΡΙΕΤΤΑ Ι. ΖΟΥΝΤΟΥΡΙΔΟΥ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	10
1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1.2	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	11
1.3	ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	19
2.1	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΕΣ	19
2.2	ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	23
2.2.1	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	24
2.2.2	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ	26
2.2.3	ΣΤΡΩΜΑ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ	27
2.2.4	ΔΙΠΟΛΙΚΕΣ ΠΛΑΚΕΣ	27
2.3	ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	30
2.3.1	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	30
2.3.2	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	32
2.3.2.1	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ	32
2.3.2.2	ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	34
2.3.2.3	ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ	35
2.3.2.4	ΘΕΡΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	35
2.3.2.5	ΦΥΤΟΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	35
2.3.3	ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	36
2.3.4	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	41
3.1	ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	41
3.2	ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (AFC)	46
3.2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	46
3.2.2	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	46
3.2.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	47
3.2.4	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	48
3.2.5	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	48
3.3	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)	50
3.3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	50
3.3.2	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	50
3.3.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	51
3.3.4	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	52
3.3.5	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	53
3.4	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (DMFC)	55
3.4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	55
3.4.2	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	55

3.4.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	56
3.4.4	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	56
3.4.5	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	57
3.5	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΩΣ (PAFC)	59
3.5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	59
3.5.2	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.....	59
3.5.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	60
3.5.4	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	61
3.5.5	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	62
3.6	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ (SOFC).....	64
3.6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	64
3.6.2	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.....	64
3.6.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	65
3.6.4	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	68
3.6.5	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	69
3.7	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (MCFC).....	71
3.7.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	71
3.7.2	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.....	71
3.7.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	72
3.7.4	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ.....	73
3.7.5	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	73
3.8	ΑΝΑΓΓΕΝΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	76
3.9	ΕΠΙΔΕΙΞΗ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΕΥΜΕΤΟΠΟΙΣΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	76
3.10	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	80

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΙΣΧΥΟΣ ΤΗΣ..... 82

4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	82
4.2	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ.....	82
4.3	ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ.....	8
	4	
4.3.1	ΔΟΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ.....	84
4.3.2	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ.....	85
4.3.3	ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	86
4.4	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	87
4.4	ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	88
4.6	ΜΟΝΑΔΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ PEMFC.....	89
4.7	ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ.....	94
4.8	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΙΣΧΥΟΣ.....	97
4.8.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	97
4.8.2	ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑΣ ΑΝΥΨΩΣΗΣ.....	97
4.8.3	ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΕΑΣ.....	99
4.8.4	ΡΟΗ ΙΣΧΥΟΣ.....	101
4.8.4.1	ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΑΕΡΓΟΥ ΙΣΧΥΟΣ ΜΕΤΑΞΥ ΖΥΓΩΝ.....	103
4.8.4.2	ΕΛΕΓΧΟΣ ΡΟΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΟΝ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΕΑ.....	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC).....	108
5.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	108
5.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ.....	109
5.2.1 ΕΛΕΓΧΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	115
5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΕΞΟΔΟΥ ΤΗΣ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑΣ	117
5.3.1 ΙΔΑΝΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ.....	120
5.3.2 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ.....	121
5.3.2.1 ΠΤΩΣΗ ΤΑΣΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	123
5.3.2.2 ΠΤΩΣΗ ΤΑΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ.....	125
5.3.2.3 ΩΜΙΚΗ ΠΤΩΣΗ ΤΑΣΗΣ.....	126
5.3.2.4 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΔΙΠΛΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ.....	126
5.3.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΑΣΗΣ ΕΞΟΔΟΥ ΤΗΣ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑΣ.....	128
5.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ PEM ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	129
5.4.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	129
5.4.2 ΜΟΝΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.....	130
5.4.3 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΟ SIMULINK ΤΟΥ MATLAB.....	135
5.4.4 ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	143
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	152
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΕΣ PEMFC.....	162
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β. ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ PEMFC 5kW.....	169
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	174

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

1.1 Εισαγωγή

Το πετρέλαιο γίνεται συνεχώς σπανιότερο και η καύση του παράγει ρύπους που μολύνουν το περιβάλλον. Τα αποτελέσματα αυτής της συνεχούς και αυξανόμενης καταστροφής, είναι φανερά στις μέρες μας, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η αύξηση των θανάτων παγκοσμίως, λόγω της ρύπανσης της ατμόσφαιρας.

Με στόχο να ανατραπεί η καταστροφή του περιβάλλοντος, είναι επιθυμητή η αλλαγή της ενεργειακής πολιτικής προς μεθόδους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας περισσότερο οικολογικές, όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, γεωθερμική, ηλιακή ενέργεια). Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, προς το παρόν, χρησιμοποιούνται σε μικρή κλίμακα, καθώς απαιτείται ιδιαίτερο περιβάλλον για την αποτελεσματική τους λειτουργία. Αντίθετα, οι κυψέλες καυσίμου δεν απαιτούν ιδιαίτερο περιβάλλον για την ομαλή τους λειτουργία, παράγουν από ελάχιστους ως μηδενικούς ρύπους και είναι ιδιαίτερα αποδοτικές, τόσο για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος όσο και για την παραγωγή θερμότητας.

Η κυψέλη καυσίμου είναι ηλεκτροχημική συσκευή, η οποία μετατρέπει συνεχώς την χημική ενέργεια του καυσίμου, σε ηλεκτρική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή χρησιμοποιείται σε οχήματα, ηλεκτρονικές συσκευές, κατοικίες και ηλεκτρικά δίκτυα. Η ραγδαία ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου, τις τελευταίες δεκαετίες, οφείλεται στον μεγάλο βαθμό απόδοσης τους και στην εξαιρετικά καθαρή επεξεργασία του καυσίμου.

Η κυψέλη καυσίμου παρομοιάζεται με τον συσσωρευτή αφού περιέχει ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) διαχωρισμένα από έναν ηλεκτρολύτη. Η διαφορά της είναι η συνεχής παροχή της ηλεκτρικής ενέργειας. Το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο, το οποίο είναι συνήθως οξυγόνο, παρέχονται αδιάκοπα στην κυψέλη καυσίμου από εξωτερική πηγή. Στον συσσωρευτή, το καύσιμο και το

οξειδωτικό μέσο περιέχονται στο εσωτερικό του και όταν τα αντιδρώντα καταναλωθούν, ο συσσωρευτής θα πρέπει να αντικατασταθεί ή να επαναφορτιστεί.

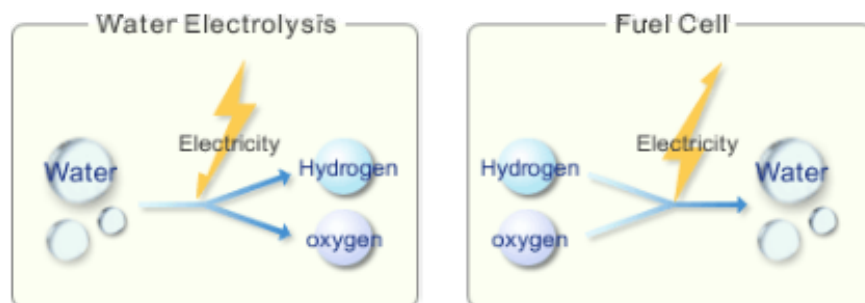
Οι κυψέλες καυσίμου είναι εξώθερμες διατάξεις, παράγοντας θερμότητα ως υποπροϊόν της χημικής αντίδρασης η οποία είναι διαθέσιμη για εφαρμογές συμπαραγωγής.

Η διαφορά της με τις συμβατικές θερμικές μηχανές, είναι ότι η κυψέλη καυσίμου μετατρέπει την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς να μεσολαβεί η μετατροπή της σε μηχανική ενέργεια.

Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια καύσιμα, όπως το υδρογόνο, τους υδρογονάνθρακες και το φυσικό αέριο. Όταν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, το μόνο παραπροϊόν είναι το νερό και η θερμότητα. Το οξειδωτικό μέσο είναι αέριο οξυγόνο ή αέρας.

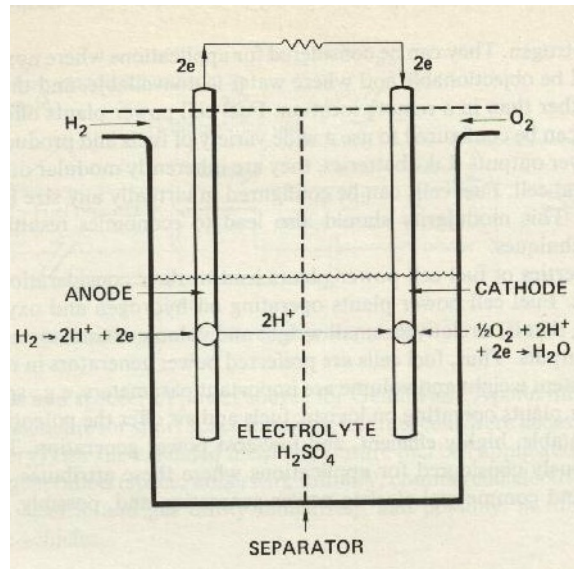
1.2 Αρχή λειτουργίας - περιγραφή

Η βασική αρχή λειτουργίας της, θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι το αντίθετο της ηλεκτρόλυσης. Ηλεκτρόλυση είναι η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, όταν μέσα από αυτό ρέει ηλεκτρικό ρεύμα. Στις κυψέλες καυσίμου, το υδρογόνο "ξαναενώνεται" με το οξυγόνο, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα.



Σχήμα 1.1: Ηλεκτρόλυση – Κυψέλη καυσίμου

Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου βασίζεται στις θεμελιώδεις ηλεκτροχημικές αρχές. Η αρχή λειτουργίας δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 1.2: Αρχή λειτουργίας

Δύο ηλεκτρόδια άνθρακα, με επίστρωση καταλύτη, βρίσκονται μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη (όξινο στην προκειμένη περίπτωση) και διαχωρίζονται από ένα φράγμα αερίων. Το καύσιμο, που εδώ είναι το υδρογόνο, ιονίζεται στην επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου, ενώ ταυτόχρονα το οξειδωτικό μέσο, που είναι το οξυγόνο, ιονίζεται στο άλλο ηλεκτρόδιο. Όταν τα ηλεκτρόδια ενώνονται αγώγιμα, μέσω εξωτερικού κυκλώματος, συμβαίνουν τα εξής:

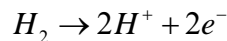
1. Το υδρογόνο διασπάται στην επιφάνεια του καταλύτη του ενός ηλεκτροδίου, σχηματίζοντας κατιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) και ηλεκτρόνια.
2. Τα πρωτόνια μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη (και του φράγματος των αερίων), στην καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην πλευρά του οξυγόνου.

3. Ταυτόχρονα, τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα, στην ίδια καταλυτική επιφάνεια.
4. Το οξυγόνο, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια ενώνονται στην καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου και σχηματίζουν νερό.

Η διαδικασία εξελίσσεται φυσικά και οφείλεται στο γεγονός ότι φορτισμένα σωματίδια κινούνται προς περιοχές χαμηλότερης ηλεκτροχημικής ενέργειας, για τον σχηματισμό πιο σταθερών ενώσεων. Τα φορτισμένα σωματίδια του υδρογόνου και του οξυγόνου κινούνται το ένα προς το άλλο και ενώνονται επειδή τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης έχουν χαμηλότερη ηλεκτροχημική ενέργεια. Η κίνηση αυτών των φορτισμένων σωματιδίων, χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [3].

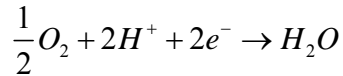
Σ' αυτή την ηλεκτροχημική διαδικασία, η μία πλευρά ονομάζεται άνοδος και η άλλη πλευρά ονομάζεται κάθοδος.

Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, πραγματοποιείται η αντίδραση της οξείδωσης, στην οποία τα άτομα του υδρογόνου διασπώνται σε πρωτόνια και σε ηλεκτρόνια.

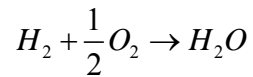


Στη συνέχεια τα ελεύθερα πρωτόνια περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, προς την πλευρά της καθόδου.

Στην κάθοδο ο ατμοσφαιρικός αέρας, δίνει το απαραίτητο οξυγόνο για την αντίδραση αναγωγής. Τα άτομα του οξυγόνου διασπώνται και ενώνονται με τα πρωτόνια που έρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη και με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, σχηματίζοντας νερό.



Η ολική αντίδραση του αέριου υδρογόνου και οξυγόνου, για το σχηματισμό του νερού, είναι:

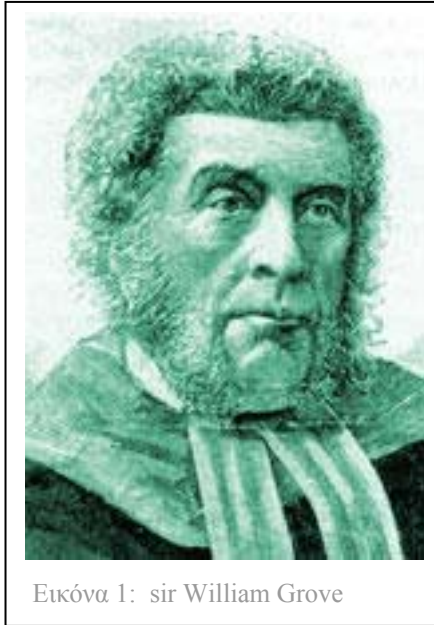


Η τάση που αναπτύσσεται, είναι συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας και των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής. Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η ιδανική τιμή του δυναμικού που αναπτύσσεται είναι 1.23V, για κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν υδρογόνο-οξυγόνο.

Η όλη δραστηριότητα εξελίσσεται φυσικά, αλλά οι πραγματοποιηθείσες αντιδράσεις είναι αργές, περιορίζοντας την ισχύ εξόδου της κυψέλης καυσίμου. Η απόδοση της κυψέλης καυσίμου, περιορίζεται κυρίως από την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, η οποία είναι εκατό φορές πιο αργή από την αντίδραση οξειδωσης του υδρογόνου. Έτσι για την επιτάχυνση των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια χρησιμοποιείται καταλύτης. Ένας κοινός καταλύτης που χρησιμοποιείται στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου είναι η πλατίνα (Pt).

1.3 Ιστορική αναδρομή

Η βασική αρχή της τεχνολογίας Κυψελών Καυσίμου επινοήθηκε το 1839. Ο Γερμανοελβετός Christian Friedrich Schonbein δημοσίευσε το άρθρο του για τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου στο "Philosophical Magazine" τον Ιανουάριο του 1839. Την ίδια περίπου εποχή, ο Άγγλος sir William Grove εργαζόταν πάνω σε μια μέθοδο συνδεσμολογίας του ισχυρού συσσωρευτή πλατίνας-ψευδαργύρου, παράλληλα και σε σειρά.

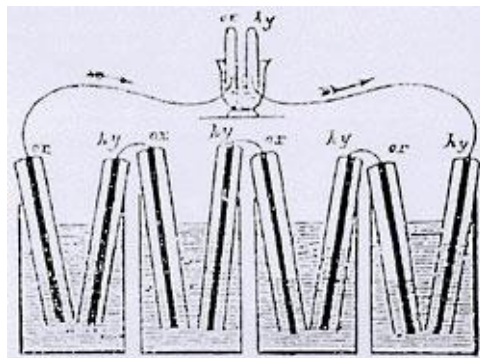


Εικόνα 1: sir William Grove

Στο υστερόγραφο του άρθρου του, ο sir William Grove, είχε υποδείξει την πιθανότητα, η αντίδραση υδρογόνου-οξυγόνου να παράγει ηλεκτρισμό. Πραγματοποίησε την περιγραφή ενός "ηλεκτρολυτικού συσσωρευτή αερίων", ο οποίος με "ψυχρή καύση" του υδρογόνου και του οξυγόνου θα παρήγαγε ηλεκτρικό ρεύμα με θεωρητική απόδοση σχεδόν 100%. Το 1842, ο sir William Grove παρουσίασε την μέθοδο Κυψελών Καυσίμου λεπτομερώς. Ένας από τους πρώτους που αναγνώρισε την σημασία των κυψελών καυσίμου υδρογόνου - οξυγόνου ήταν

ο Westphal το 1880.

Το 1894, ο Ostwald πρότεινε μια διαδικασία συνδυασμού άνθρακα (C) και οξυγόνου (O₂). Η πραγματοποίηση αυτής της ιδέας απέτυχε, εξ' αιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (της τάξης των 1000°C) και των προβλημάτων που δημιουργήθηκαν, όσον αφορά την αντοχή και την ομαλή συμπεριφορά των υλικών σε αυτές τις θερμοκρασίες. Από τότε και μετά, οι ερευνητικές προσπάθειες εστιάστηκαν στην αντίδραση H₂ / O₂, η οποία μπορούσε να ελεγχθεί ευκολότερα.



Εικόνα 2: Η ιστορική πρώτη δομή, τεσσάρων κυψελών καυσίμου

Η τεχνική εξέλιξη των κυψελών καυσίμου ξεκίνησε λίγο μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο όταν ο Francis T. Bacon από το Cambridge στην Αγγλία, κατασκεύασε επιτυχώς μία κυψέλη υψηλής πίεσης. Η πρώτη λειτουργική συσκευή παρουσιάστηκε το 1954. Στη συνέχεια, αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) και κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) αναπτύχθηκαν για τα διαστημικά προγράμματα (Gemini, Apollo, Spacelab). Εκείνη την περίοδο, η NASA χρησιμοποιούσε τις κυψέλες καυσίμου, οι οποίες ήταν κατασκευασμένες από την Pratt & Whitney (USA), για να παρέχουν ηλεκτρικό ρεύμα κατά τη διάρκεια των αποστολών του διαστημόπλοιου Gemini. Το γεγονός αυτό, ενθάρρυνε τους επιστήμονες, με αποτέλεσμα, πλήθος χωρών να ξεκινήσει μία αυξανόμενη δραστηριότητα γύρω από τις κυψέλες καυσίμου, τόσο σε πανεπιστήμια και σε εργαστήρια, όσο και στη βιομηχανία. Αλλά ο αρχικός ενθουσιασμός εξασθένησε σύντομα στην αρχή της δεκαετίας του '70, εξ' αιτίας του υψηλού κόστους. Έτσι οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά και μόνο σε διαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές. Στην συνέχεια το ενδιαφέρον των αμερικάνικων βιομηχανιών αναπτερώθηκε και πάλι με τις χρηματοδοτήσεις για έρευνα από το Τμήμα Ενέργειας (DOE), το Ινστιτούτο Έρευνας Ηλεκτρικής Ενέργειας (EPRI) και το Ινστιτούτο Έρευνας Αερίων (GRI) στη δεκαετία του '70. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εκδηλώθηκε για τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), τις κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) και τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), δηλαδή για τις κυψέλες καυσίμου μέσης και υψηλής θερμοκρασίας. Η εξέλιξη όλων αυτών των τεχνολογιών στόχευε αρχικά στην εφαρμογή σε μονάδες ισχύος, μερικών εκατοντάδων MW.

Την ίδια περίοδο η Ιαπωνία ξεκίνησε ένα νέο ερευνητικό πρόγραμμα, το Moonlight Programme, το οποίο υποστηριζόταν αφειδώς από την κυβέρνηση. Αντίθετα, το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα για την έρευνα των κυψελών καυσίμου είχε περικοπεί στο ελάχιστο.

Όταν η Ευρωπαϊκή ερευνητική δραστηριότητα ξεκίνησε πάλι στα μέσα της δεκαετίας του '80, η Αμερικανική και η Ιαπωνική βιομηχανία είχαν ήδη αναπτύξει τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) για μη κινητές εγκαταστάσεις.

Έτσι, οι έρευνες εστιάστηκαν στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, για να ανταγωνιστούν τις νέες τεχνικές και ιδέες των Η.Π.Α. και της Ιαπωνίας. Το ενδιαφέρον για κινητές μονάδες ενεργοποιείται και πάλι σήμερα αφού η περιβαλλοντική ευαισθησία προωθεί την εισαγωγή στην αγορά αυτοκινούμενων οχημάτων με μηδενικές ή έστω πολύ χαμηλές εκπομπές ρύπων.

Η χρήση στη βιομηχανία οχημάτων, της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου με την εγγενή υψηλή απόδοση, την υψηλή παραγωγή πυκνότητας ρεύματος και τη μηδενική εκπομπή ρύπων, έχει εξελιχθεί σημαντικά την τελευταία δεκαετία και σήμερα αποτελεί ένα σοβαρό ανταγωνιστή στην αγορά οχημάτων μηδενικών εκπομπών ρύπων. Το πρώτο λεωφορείο που χρησιμοποίησε την τεχνολογία κυψελών καυσίμου, ολοκληρώθηκε το 1993 και αρκετά μικρότερα οχήματα κατασκευάζονται στην Ευρώπη και τις Ενωμένες Πολιτείες.

Η ONSI στις Ηνωμένες Πολιτείες έχει ήδη προμηθεύσει σχεδόν 100 μονάδες συμπαραγωγής φωσφορικού οξέος (PAFC) των 200 kW, σε πελάτες της στις Ηνωμένες Πολιτείες και σε όλο τον κόσμο για δοκιμαστικές εφαρμογές. Η διάθεση τους στην αγορά το 1998 ήταν 1.500 \$/kW. Οι κυψέλες MCFC (ERC/MTU, Ansaldo, ECN, MC Power, IHI, Hitachi, MELCO, Tonen, κτλ.) και SOFC (Westinghouse, Siemens, Daimler-Benz, Sulzer, Ceramatec, Statoil, κτλ.) μετεπήδησαν από τα εργαστήρια, στις εμπορικές εφαρμογές μετά το 2000.

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) δεν ερευνηθήκαν σοβαρά πριν το τέλος της δεκαετίας του 70 αρχές '80. Οι έντονες δραστηριότητες, κυρίως από τις εταιρείες Ballard, Siemens, H-Power και διάφορων Αμερικάνικων πανεπιστημίων και ερευνητικών κέντρων, είχαν ως αποτέλεσμα την κατασκευή βελτιωμένων συσκευών MEA (Membrane-Electrode-Assemblies). Έτσι το βάρος και το κόστος των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) μειώθηκε δραστικά και η εφαρμογή τους αυξήθηκε θεαματικά. Αυτό με τη σειρά του, έδωσε κίνητρα σε πολλές κατασκευάστριες εταιρείες αυτοκινήτων και λεωφορείων (Ballard/ New Flyer, Chrysler, Daimler-Benz, Ford, GM, Honda, Man, Neoplan, PSA, Renault, Toyota, Volvo) να θεωρήσουν τις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

(PEMFC) ως ένα εναλλακτικό σύστημα κίνησης των οχημάτων, έναντι των υπαρχόντων μηχανών εσωτερικής καύσης.

Παγκοσμίως, τουλάχιστον 600 εκατομμύρια Euro το χρόνο επενδύονται στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου μόνο και μόνο για την επίτευξη ενός "καθαρότερου" μέλλοντος. Μέχρι το 1999, σε παγκόσμια κλίμακα, είχαν εγκατασταθεί μονάδες συνολικής ισχύος 40.000 kW περίπου, κυρίως ως γεννήτριες ισχύος και θερμότητας, από τις οποίες περίπου το 90% είναι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).

Σήμερα, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την τεχνολογία κυψελών καυσίμου και στην Ευρώπη. Η μονάδα PAFC της US ONSI 200kW, κατέγραψε 349.693 ώρες στην Ευρώπη, με μέγιστη συνεχόμενη λειτουργία 5.729 ώρες και συνολική παραγωγή ηλεκτρικού ενέργειας 54.086 MWh (30 Σεπτεμβρίου 1998). Μερικές από αυτές τις μονάδες ξεπέρασαν την αναμενόμενη διάρκεια ζωής τους στην Ιαπωνία και την Αμερική, κάτι το οποίο αναδεικνύει την υψηλή αξιοπιστία της τεχνολογίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.1 Σύγκριση κυψελών καυσίμου, με θερμικές μηχανές

Όλες οι θερμικές μηχανές, συμπεριλαμβανομένου και των μηχανών εσωτερικής καύσης, περιορίζονται από την απόδοση του κύκλου Carnot. Η θερμική μηχανή δεν μπορεί να μετατρέψει όλη την παραγόμενη θερμική ενέργεια, σε μηχανική ενέργεια. Μέρος της θερμικής ενέργειας απορρίπτεται στο περιβάλλον. Σε μία μηχανή εσωτερικής καύσης, παρέχεται θερμότητα σε υψηλή θερμοκρασία T_1 , μέρος της ενέργειας μετατρέπεται σε μηχανικό έργο και το υπόλοιπο απορρίπτεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία T_2 . Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά θερμοκρασίας, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση.

Σύμφωνα με τους νόμους της θερμοδυναμικής, η θερμική απόδοση της θερμικής μηχανής είναι, ο λόγος του μηχανικού έργου που παράγεται, προς το ποσό της θερμότητας που εισάγεται αρχικά σε θερμοκρασία T_1 [10].

$$n \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

όπου οι θερμοκρασίες T_1, T_2 είναι σε Kelvin.

Οι κυψέλες καυσίμου μετατρέπουν απευθείας την χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς να περιλαμβάνουν το στάδιο της μετατροπής της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια, η οποία εν συνεχεία μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Γι' αυτό το λόγο η απόδοση των κυψελών καυσίμου, μπορεί να υπερβαίνει το όριο του κύκλου Carnot, ακόμα και όταν αυτές λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, π.χ. στους 80°C [10].

Ο θεωρητικός βαθμός απόδοσης των κυψελών καυσίμου είναι [8]:

$$n = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

όπου ΔG : είναι η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs, που ελευθερώνεται κατά την αντίδραση και

ΔH : είναι η μεταβολή της ενθαλπίας

Όταν το παραγόμενο νερό είναι σε υγρή μορφή : $\Delta G = 237.13 \text{kJ/mol}$ και $\Delta H = 238.13 \text{kJ/mol}$

Όταν το παραγόμενο νερό είναι σε αέρια μορφή : $\Delta G = 228.57 \text{kJ/mol}$ και $\Delta H = 241.82 \text{kJ/mol}$

Έτσι ο μέγιστος θεωρητικός βαθμός απόδοσης είναι:

$$n = 83\% \text{ (υγρό)}$$

$$n = 94.5\% \text{ (αέριο)}$$

Στην πράξη ο βαθμός απόδοσης είναι μικρότερος, λόγω της εσωτερικής αντίστασης των κυψελών καυσίμου [8].

Έτσι ο βαθμός απόδοσης είναι [25]:
$$n_{el} = \frac{V_{cell}}{\Delta H / 2F}$$

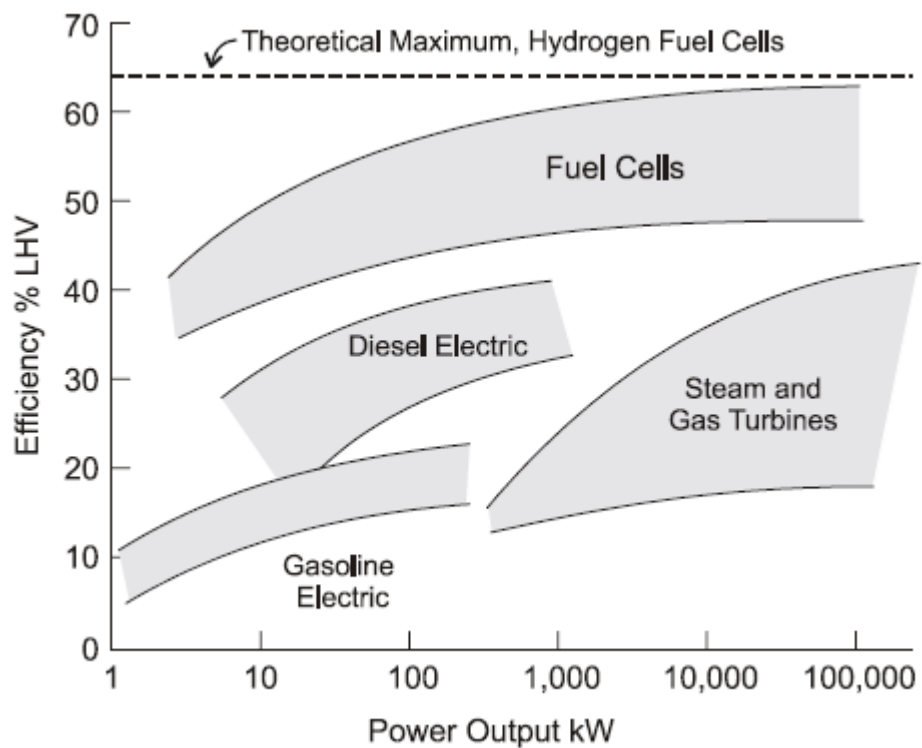
όπου V_{cell} : είναι η τάση της κυψέλης καυσίμου (V)

F: είναι η σταθερά Faraday (Cb/mol)

Παρακάτω φαίνεται ο βαθμός απόδοσης των συμβατικών μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και των κυψελών καυσίμου, σε σχέση με την ισχύ εξόδου [19].

Σύγκριση βαθμών απόδοσης, μονάδων ηλεκτρικής ισχύος

	Ηλεκτρικός (%)	Συμπαγωγή (%)	Συνολικός(%)
Κυψέλη καυσίμου	40-60	20-30	60-80
Μηχανή Diesel	30-40	0	30-40
Αεριοστρόβιλος	25-35	0	25-35
Μηχανή αερίου	25-35	0	25-35



Σχήμα 2.1: Βαθμός απόδοσης διαφόρων πηγών ηλεκτρικής ενέργειας

Η νέα πρόταση στον τομέα ενέργειας

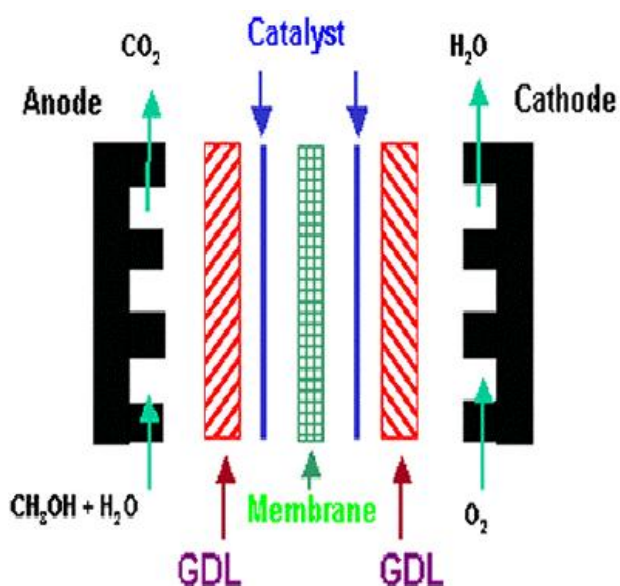
Οι κυψέλες καυσίμου έχουν θεωρηθεί την τελευταία δεκαετία μία από τις πολλά υποσχόμενες νέες τεχνολογίες, για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του πλανήτη. Αντίθετα με τις κοινές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν συμβατικές τεχνολογίες, οι μονάδες κυψελών καυσίμου μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα σε μεγάλο εύρος ισχύος, από μερικά Watt, έως μονάδες των MW.

Η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι εξαιρετικά απλή. Ο ηλεκτρισμός παράγεται χωρίς να απαιτείται η χρήση περιστρεφόμενων μηχανικών μερών και ο βαθμός απόδοσης τους φτάνει σε επίπεδα πολύ μεγαλύτερα από αυτά των μεγάλων συμβατικών μηχανών. Οι κυψέλες καυσίμου είναι αθόρυβες και αποδοτικές, ακόμα και σε μερικά φορτία. Τα πλεονεκτήματά τους είναι σημαντικά για τον περιορισμό της μόλυνσης του περιβάλλοντος και της εξοικονόμησης ενέργειας. Ένας τομέας στον οποίο η εφαρμογή της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου θα επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα, είναι ο Συνδυασμένος Κύκλος Παραγωγής Ενέργειας και Θερμότητας (CHP)

Αντίθετα με τις μηχανές εσωτερικής καύσης και με τους αεροστρόβιλους, που είναι πολύ θορυβώδη και ο βαθμός απόδοσής τους είναι χαμηλός, οι κυψέλες καυσίμου είναι αθόρυβες και μετατρέπουν σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό την χημική ενέργεια σε ηλεκτρισμό. Από την χημική ενέργεια που περιέχει το καύσιμο, η κυψέλη καυσίμου έχει την δυνατότητα να μετατρέψει το 40-60% σε ηλεκτρισμό. Αυτό το στοιχείο αποτελεί σαφή απόδειξη ότι οι κυψέλες καυσίμου είναι πολύ πιο "ελκυστικές" και αποτελεσματικές από τις μηχανές εσωτερικής καύσης και τους αεροστρόβιλους.

2.2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Τα κυριότερα δομικά στοιχεία μίας κυψέλης καυσίμου είναι, ο ηλεκτρολύτης (electrolyte), τα ηλεκτρόδια (electrodes), το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layers) και οι διπολικές πλάκες (Bipolar Plates). Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η δομή της κυψέλης καυσίμου άμεσου μεθανόλης. Ξεκινώντας από το κέντρο προς τα άκρα, ο ηλεκτρολύτης είναι στερεά πολυμερής μεμβράνη. Τα ηλεκτρόδια έχουν καταλυτική επιφάνεια και ακολουθεί το στρώμα διάχυσης αερίων. Η κυψέλη καυσίμου τελειώνει στις διπολικές πλάκες ανόδου και καθόδου, από τις οποίες εισέρχονται και εξέρχονται τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των αντιδράσεων.



Σχήμα 2.2: Δομή κυψέλης καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC)

Η δομή και λειτουργία των επιμέρους αυτών στοιχείων της κυψέλης καυσίμου, αναλύεται ακολούθως.

2.2.1 Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης είναι η καρδιά της κυψέλης καυσίμου. Η βασική του λειτουργία στηρίζεται στην ιδιότητα που έχει να επιτρέπει την μετακίνηση ιόντων στο εσωτερικό του. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να διαθέτει μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα και παράλληλα να εμποδίζει τη διέλευση των ηλεκτρονίων, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες και να διατηρείται η ομαλή λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Εάν ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων, τότε παρουσιάζονται προβλήματα βραχυκύκλωσης, με αποτέλεσμα τη μη ομαλή λειτουργία του στοιχείου. Παράλληλα ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί και σαν διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο οξειδωτικό και το καύσιμο, έτσι ώστε να αποφεύγεται η απευθείας αντίδρασή τους.

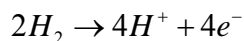
Ο ηλεκτρολύτης προσδιορίζει τις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Έτσι η θερμοκρασία λειτουργίας, εξαρτάται άμεσα από το είδος του ηλεκτρολύτη που αυτή διαθέτει.

Στις κυψέλες καυσίμου που έχουν υγρό ηλεκτρολύτη, όπως ο αλκαλικός και αυτός του φωσφορικού οξέος, η θερμοκρασία λειτουργίας είναι σχετικά χαμηλή (< 250°C). Ο περιορισμός αυτός είναι αναγκαίος, καθώς αν η κυψέλη καυσίμου λειτουργήσει σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο υγρός ηλεκτρολύτης θα αλλοιωθεί λόγω εξάτμισης. Εξαιτίας αυτών των χαμηλών θερμοκρασιών, οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν ακριβούς ηλεκτρολύτες για την επαρκή κατάλυση της αντίδρασης, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους τους.

Αντίθετα όταν ο ηλεκτρολύτης είναι σε στερεά κατάσταση, η θερμοκρασία λειτουργίας ξεπερνάει τους 650°C, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η χρήση ακριβού καταλύτη, αφού σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες οι αντιδράσεις καταλύονται επαρκώς και από λιγότερο δραστικούς καταλύτες, ενώ παράλληλα αυξάνεται η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη [21].

Κατάλληλα για τον ηλεκτρολύτη είναι κάποια αλκαλικά και όξινα διαλύματα και στερεά σώματα.

Στην άνοδο ενός όξινου ηλεκτρολύτη, το υδρογόνο ιονίζεται στο ηλεκτρόδιο, απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και δημιουργώντας πρωτόνια.

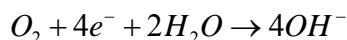


Η αντίδραση απελευθερώνει ενέργεια. Στην κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια, σχηματίζοντας νερό.



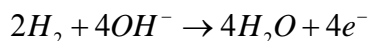
Το οξύ είναι υγρό με ελεύθερα ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια H^+), έτσι ο όξινος ηλεκτρολύτης εκτελεί με επιτυχία το σκοπό του, δηλαδή την μετακίνηση των ιόντων υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο. Ορισμένα πολυμερή, μπορούν επίσης να περιέχουν κινούμενα ιόντα υδρογόνου. Αυτά τα πολυμερή ονομάζονται μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, παίρνοντας το όνομά τους από το ιόν του υδρογόνου ή αλλιώς πρωτόνιο.

Στους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια είναι διαφορετικές. Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την άνοδο και μαζί με το νερό, σχηματίζουν ανιόντα υδροξυλίου.



Τα ανιόντα υδροξυλίου περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη από την κάθοδο στην άνοδο.

Στην άνοδο το υδρογόνο αντιδρά με τα ανιόντα υδροξυλίου απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια και παράγοντας νερό.



Συνοψίζοντας, στον όξινο ηλεκτρολύτη, το μεταφερόμενο ιόν από την άνοδο στην κάθοδο είναι το κατιόν του υδρογόνου και η παραγωγή του νερού γίνεται στην κάθοδο. Στον αλκαλικό ηλεκτρολύτη, το μεταφερόμενο ιόν από την

κάθοδο στην άνοδο είναι το ανιόν υδροξυλίου και το νερό σχηματίζεται στην άνοδο [1].

2.2.2 Ηλεκτρόδια

Η μετατροπή της χημικής ενέργειας που περιέχει το καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια, γίνεται στα ηλεκτρόδια, καθώς από τα άτομα του καυσίμου και του αέρα, αποδεσμεύονται τα ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσα από εξωτερικό κύκλωμα, ενώ τα ιόντα διαπερνάνε τον ηλεκτρολύτη. Επομένως τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη, διαπερατά, από τα αέρια μόρια, τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια, καθώς επίσης πρέπει να είναι καλοί αγωγοί ηλεκτρισμού.

Ο ρυθμός με τον οποίο γίνονται οι αντιδράσεις, σχετίζεται με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η πορώδης κατασκευή τους αυξάνει την ενεργό επιφάνειά τους. Τα μοντέρνα ηλεκτρόδια έχουν τέτοια μικροδομή, που τους δίνει ενεργό επιφάνεια εκατοντάδες ή ακόμα χιλιάδες φορές μεγαλύτερη από τις πραγματικές τους διαστάσεις.

Η ταχύτητα των αντιδράσεων είναι μείζονος σημασίας για την απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση της ταχύτητας γίνεται, εκτός από την αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, είτε με την προσθήκη καταλυτικών επενδύσεων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στην περίπτωση όξινων ηλεκτρολυτών μόνο ευγενή μέταλλα, όπως ο λευκόχρυσος (Pt) και το ρουθίνιο (Ru) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, γιατί λιγότερο πολύτιμα μέταλλα θα αντιμετώπιζαν πρόβλημα διάβρωσης με την πάροδο του χρόνου [1].

Άνοδος

Η άνοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου. Άγει τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τα μόρια του υδρογόνου, έτσι ώστε αυτά να οδηγηθούν στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα.

Κάθοδος

Η κάθοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου. Άγει τα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν από την άνοδο, έτσι ώστε να μπορούν να ξαναενωθούν με τα ιόντα υδρογόνου και το οξυγόνο, για τον σχηματισμό νερού.

2.2.3 Στρώμα διάχυσης αερίων

Το στρώμα διάχυσης των αερίων, μπορεί είτε να αποτελεί μέρος του ηλεκτροδίου, τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου, είτε να είναι ξεχωριστό στρώμα. Ο πρωταρχικός του ρόλος είναι η διάχυση, η ισοκατανομή των αερίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπλέον όμως, δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στον καταλύτη και στην διπολική πλάκα. Επίσης απομακρύνει το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και σχηματίζει ένα προστατευτικό λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του καταλύτη [1].

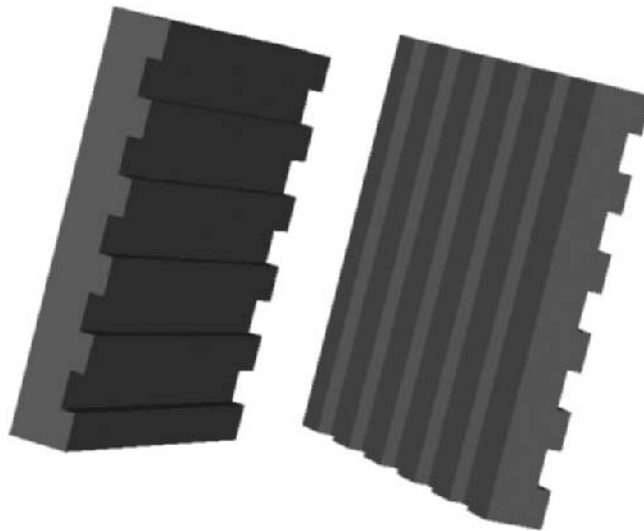
2.2.4 Διπολικές πλάκες

Η τάση μίας κυψέλης καυσίμου, υπό φορτίο είναι αρκετά μικρή, της τάξης του 0.7 Volt. Για να φτάσουμε το επιθυμητό επίπεδο της τάσης, πολλές κυψέλες καυσίμου θα πρέπει να ενωθούν στη σειρά. Η εν σειρά ένωση των κυψελών καυσίμου, δημιουργεί μία συστοιχία κυψελών καυσίμου. Ο πιο απλός τρόπος, είναι η σύνδεση της άκρης της καθόδου της μίας κυψέλης, στην άνοδο της επόμενης κυψέλης.

Το πρόβλημα αυτής της μεθόδου είναι ότι θα πρέπει τα ηλεκτρόνια να διατρέξουν όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μέχρι να φτάσουν στο άκρο της ηλεκτρικής σύνδεσης. Παρόλο που τα ηλεκτρόδια είναι καλοί αγωγοί, όταν η κυψέλη έχει τάση 0.7Volt, ακόμα και η πιο μικρή πτώση τάσης είναι εξαιρετικά σημαντική.

Μια πολύ καλύτερη μέθοδος σύνδεσης των κυψελών είναι η χρήση διπολικών πλακών. Οι πλάκες συνδέουν ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης, με ολόκληρη την επιφάνεια της ανόδου της επόμενης κυψέλης (εξού και ο όρος διπολική) .Την ίδια στιγμή οι διπολικές πλάκες τροφοδοτούν με οξυγόνο την κάθοδο και με καύσιμο την άνοδο. Παρότι τα δύο ηλεκτρόδια πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους, τα αέρια πρέπει να τροφοδοτούνται ξεχωριστά.

Μια διπολική πλάκα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Είναι κατασκευασμένη από αγώγιμα υλικά, όπως ο γραφίτης ή το ανοξείδωτο ατσάλι.



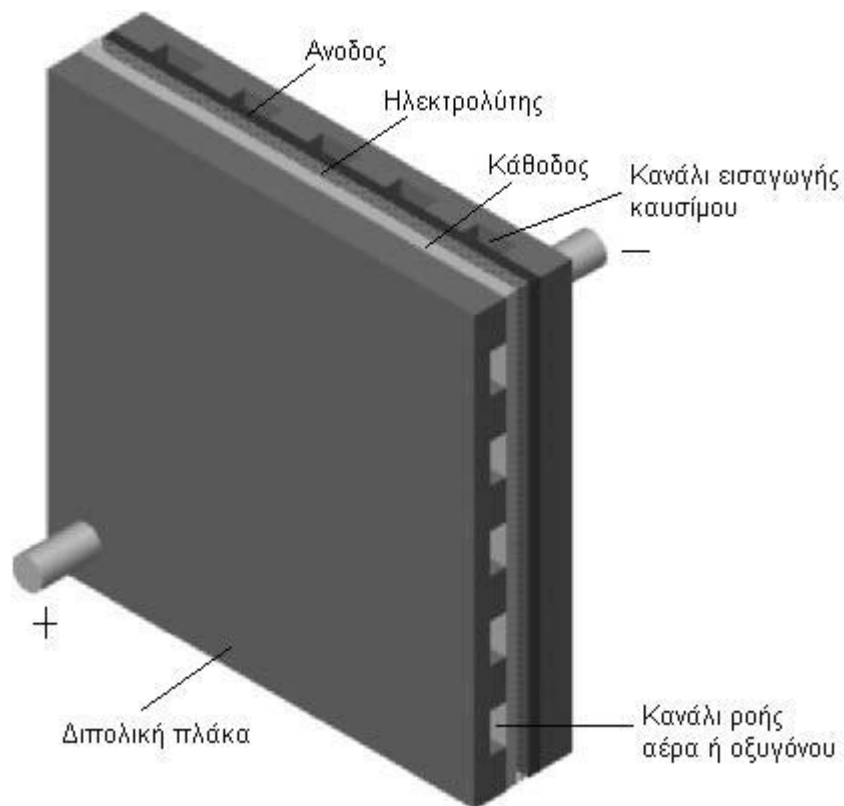
Σχήμα 2.3: Διπολικές πλάκες

Αυτές οι πλάκες έχουν κανάλια έτσι ώστε τα αέρια να ρέουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Τα κατακόρυφα κανάλια είναι για τη ροή του υδρογόνου στην άνοδο, ενώ τα οριζόντια κανάλια είναι για τη ροή του οξυγόνου στην κάθοδο. Είναι επίσης κατασκευασμένες με τρόπο τέτοιο ώστε έχουν αγώγιμη επαφή με την επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου

Το αποτέλεσμα αυτής της σύνδεσης σε σειρά των κυψελών, είναι το ηλεκτρικό ρεύμα να περνά στην ουσία κατευθείαν από τη μία κυψέλη στην άλλη και όχι από την επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου στο άλλο.

Η ιδανική διπολική πλάκα πρέπει να είναι λεπτή, για την ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής αντίστασης και του μεγέθους της κυψέλης. Αυτό όμως περιορίζει τη ροή των αερίων στα κανάλια και είναι δυσκολότερη η εισαγωγή τους μέσα στην κυψέλη.

Στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, ο αέρας που κυκλοφορεί πρέπει απομακρύνει μαζί του και το παραγόμενο νερό. Οι διπολικές πλάκες διαθέτουν επιπλέον κανάλια για την κυκλοφορία του ψυκτικού υγρού [1].



Σχήμα 2.4: Δομή μιας κυψέλης καυσίμου. Οι δύο διπολικές πλάκες, περιέχουν την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη και την κάθοδο.

2.3 ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια καύσιμα, όπως το υδρογόνο, τους υδρογονάνθρακες, βιοκαύσιμα, αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη) και το φυσικό αέριο. Όταν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, το μόνο παραπροϊόν είναι το νερό και η θερμότητα. Το οξειδωτικό μέσο είναι αέριο οξυγόνο ή ατμοσφαιρικός αέρας.

2.3.1 Ιδιότητες του Υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί το 90% του σύμπαντος. Στην γη βρίσκεται κυρίως σε ενώσεις του όπως το νερό και οι υδρογονάνθρακες, ενώ σαν καθαρό στοιχείο υπάρχει μόνο σε ίχνη στην ατμόσφαιρα. Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους, λόγω όμως της χαμηλής πυκνότητάς του, έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου (βλέπε Πίνακα 1), ταιριάζει επομένως σε εφαρμογές όπου το βάρος παρά ο όγκος έχει σημασία.

Πίνακας 1: Σύγκριση ενεργειακών φορέων

Ενεργειακός φορέας	Υδρογόνο	Φ.Α.	LPG (προπάνιο)	Μεθανόλη	Βενζίνη	Μπαταρίες Μολύβδου
Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους (kWh/kg)*	33.3	13.9	12.9	5.6	12.7	0.03
Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου (kWh/l)	0.53	2.6	7.5	4.4	8.7	0.09

Δεν έχει συμπεριληφθεί το βάρος του εξοπλισμού αποθήκευσης του κάθε ενεργειακού φορέα

Το υδρογόνο είναι ένας δευτερογενής ενεργειακός φορέας μια και για την παραγωγή του, την διάσπαση δηλαδή των ενώσεων του, απαιτείται ενέργεια. Ως

εκ τούτου, για να εκτιμηθεί η περιβαλλοντική διάσταση του υδρογόνου, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο πλήρης κύκλος παραγωγής και χρήσης του.

Οι εμπορικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι:

- η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό, κυρίως Φ.Α (κόστος 5\$/GJ).
- η μερική οξειδωση – αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων (13 \$/GJ)
- η ηλεκτρόλυση του νερού (12 \$/GJ)

Για την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα για την παραγωγή της ενέργειας που απαιτείται για τη διαδικασία και εκλύονται συνεπώς αέρια του «θερμοκηπίου». Το πρόβλημα της ρύπανσης παραμένει και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, εφόσον η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Εάν όμως η ηλεκτρική ενέργεια έχει παραχθεί από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, τότε κατά τη παραγωγή του υδρογόνου εκλύονται μηδενικοί ρύποι.

Επί του παρόντος το υδρογόνο έχει κυρίως βιομηχανική χρήση ενώ οι ενεργειακές χρήσεις του υδρογόνου αποτελούν ελάχιστο ποσοστό. Η βιομηχανία αμμωνίας καταναλώνει το 50% του παραγόμενου υδρογόνου και τα διυλιστήρια το 37%. Σημαντικές καταναλώσεις έχει και η βιομηχανία τροφίμων (υδρογόνωση ελαίων). Ο βασικός ενεργειακός χρήστης του υδρογόνου είναι η διαστημική βιομηχανία.

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτικό καύσιμο σε πλήθος (κατάλληλα τροποποιημένων) τεχνολογιών καύσης όπως καταλυτικούς καυστήρες, λέβητες αερίου, αεριοστροβίλους και κινητήρες εσωτερικής καύσης. Η καύση του υδρογόνου παράγει νερό αλλά, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών καύσης, παράγονται και οξειδία του αζώτου.

Το υδρογόνο καίγεται στον αέρα σε πολύ μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων από ότι το μεθάνιο και τα όρια έκρηξης του είναι επίσης μεγαλύτερα, αλλά διαχέεται πιο γρήγορα από το μεθάνιο ή τις βενζίνες. Είναι ελαφρύτερο του αέρα και επομένως ανεβαίνει γρήγορα ψηλά, σε αντίθεση με το προπάνιο και τους ατμούς βενζίνης που παραμένουν στο έδαφος. Κατά

συνέπεια, η χρήση του ενδείκνυται για εξωτερικούς ή καλά αεριζόμενους χώρους. Οι ιδιότητες αυτές του υδρογόνου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2:

Πίνακας 2: Ιδιότητες Υδρογόνου

	Υδρογόνο	Μεθάνιο	Προπάνιο
ΚΘΙ (kWh/Nm³)	3	9.9	25.9
Πυκνότητα (kg/m³)	0.09	0.7	2
Συγκέντρωση για καύση (όγκος %)	4.1 - 72.5	5.1 - 13.5	2.5 - 9.3
Όρια έκρηξης (όγκος %)	13 – 65	6.3 - 14	-
Συντελεστής διάχυσης (cm³/s)	0.61	0.15	-

2.3.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Καθώς όμως το υδρογόνο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση παρά μόνο σε σύνθετη μορφή με άλλα στοιχεία, απαιτείται η κατανάλωση ενέργειας για την εξαγωγή του, πριν διατεθεί κι αυτό με τη σειρά του για παραγωγή ενέργειας. Η παραγωγή του λοιπόν γίνεται κυρίως από το νερό, μέσω της ηλεκτρόλυσης και από τους υδρογονάνθρακες, αναμορφώνοντάς τους ή διασπώντας τους με θερμικές διαδικασίες. Παρακάτω παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου.

2.3.2.1 Ηλεκτρόλυση νερού

Η πιο καθαρή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι η ηλεκτρόλυση νερού, για την οποία φυσικά απαιτείται ηλεκτρική ενέργεια. Αν για το σκοπό αυτό χρησιμοποιηθεί ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ορυκτά καύσιμα, τότε βέβαια το πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος παραμένει. Η χρήση πυρηνικής ενέργειας είναι μια δυνατότητα που όμως εγκαταλείπεται λόγω των κινδύνων των αποβλήτων ή ενδεχόμενων πυρηνικών ατυχημάτων που περιλαμβάνει.

Η πιο «καθαρή» και ασφαλής μέθοδος παραγωγής είναι η ηλεκτρόλυση νερού με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Σε χώρες με άφθονες υδατοπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί υδροηλεκτρική ενέργεια. Το κόστος αυτής της μεθόδου υπολογίζεται στα 12\$/GJ.

Άλλες ανανεώσιμες πηγές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μπορούν να είναι η ηλιακή, αιολική και γεωθερμία. Αυτή η τεχνική μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση της ενέργειας από ΑΠΕ σε μορφή υδρογόνου, το οποίο μπορεί να μετατραπεί ξανά σε ηλεκτρισμό, ιδανικά μέσω κυψελών καυσίμου, σε περιόδους περιορισμένης διαθεσιμότητας της φυσικής πηγής. Η ανάκτηση υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι απόλυτα αβλαβής για το περιβάλλον για τους εξής λόγους:

- (i) το νερό βρίσκεται σε ανεξάντλητες ποσότητες στη γη
- (ii) η παραγωγή του υδρογόνου γίνεται με επίσης ανεξάντλητες πηγές ενέργειας
- (iii) η οξειδωσή του για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (στις κυψέλες καυσίμου) παράγει καθαρό νερό το οποίο μπορεί να ανακυκλωθεί άμεσα

Το κόστος παραγωγής υδρογόνου από ηλιακή ενέργεια είναι αρκετά υψηλό και φτάνει στα 47\$/GJ ή και περισσότερο. Εκτός από τις φωτοβολταϊκές συστοιχίες που απαιτούνται, οι ηλεκτρολυτικές συσκευές είναι επίσης σημαντικό κέντρο κόστους λόγω των μεγάλων αυξομειώσεων του ρεύματος από τη διακύμανση της ηλιοφάνειας. Η χρήση της αιολικής ενέργειας αντιμετωπίζει παρόμοια προβλήματα και το κόστος της ανέρχεται στα 32\$/GJ.

Πέρα από τη συμβατική ηλεκτρόλυση νερού, όπου χρησιμοποιείται ένα μικρο-πορώδες διάφραγμα για το διαχωρισμό των παραγόμενων αερίων (οξυγόνο στην κάθοδο και υδρογόνο στην άνοδο) από το αλκαλικό διάλειμμα, ερευνάται η ηλεκτρόλυση σε υψηλή πίεση ή θερμοκρασία. Κατά την ηλεκτρόλυση σε υψηλή πίεση γίνεται προσπάθεια για τη δυνατότητα σύνδεσης του ηλεκτρολύτη με κυμαινόμενη πηγή ρεύματος που μπορεί να προέρχεται από τη

χρήση αιολικής ή ηλιακής ενέργειας σε αυτόνομο σύστημα. Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης σε υψηλή θερμοκρασία ο στόχος είναι να καλύπτεται μέρος των ενεργειακών αναγκών της μεθόδου από τη θερμότητα η οποία μπορεί να παράγεται από ηλιοθερμικούς συλλέκτες ή απορριπτέα θερμότητα από σταθμούς παραγωγής ενέργειας .

Τέλος, υπάρχει συσκευή ηλεκτρόλυσης όπου φωτοβολταϊκά κύτταρα είναι ταυτόχρονα και ηλεκτρόδια που διασπούν το νερό κάτω από ηλιακή ακτινοβολία. Η μέθοδος αυτή υπόσχεται παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμη πηγή με χαμηλό κόστος αλλά προς το παρόν περιορίζεται από την υψηλή τάση που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού και τη διαβρωτικότητα του αλκαλικού διαλύματος.

2.3.2.2 Αναμόρφωση υδρογονανθράκων

Από τα $4 \times 10^{11} \text{Nm}^3$ υδρογόνου που παράγονται ετησίως στον κόσμο, οι μεγαλύτερες ποσότητες προέρχονται από την αναμόρφωση φυσικού αερίου, βιοαερίου και ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου, με την επίδραση υδρατμών σε θερμοκρασία περίπου 1100°C , παρουσία καταλυτών (συνήθως νικέλιο). Είναι προφανές ότι η εκπομπή CO και CO₂ είναι αναπόφευκτη και το μεν μονοξείδιο είναι δηλητηριώδες, το δε διοξείδιο, αν και αβλαβές για τη χλωρίδα και την πανίδα συμβάλλει σημαντικά στη δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου. Παρά ταύτα, η εξαγωγή του υδρογόνου από το φυσικό αέριο (μεθάνιο), αποσπώντας 4 άτομα υδρογόνου από κάθε άτομο άνθρακα, είναι πολύ καθαρή και αποδοτική, οδηγώντας σε υποτριπλασιασμό των εκπομπών άνθρακα στο περιβάλλον σε σχέση με τη συμβατική χρήση. Η ενέργεια που απαιτείται για την διαδικασία αυτή αντιστοιχεί στο 20-30% του υδρογονάνθρακα που αναμορφώνεται αλλά το κόστος είναι μόνο 5\$/GJ, καθιστώντας αυτή τη μέθοδο την πιο συμφέρουσα οικονομικά.

Ο αναμορφωτής καυσίμου (reformer) είναι η συσκευή παραγωγής υδρογόνου, μέσω αναμόρφωσης υδρογονανθράκων. Το υδρογόνο που παράγεται με τη μέθοδο αυτή είναι χαμηλής καθαρότητας, γεγονός που το κάνει

απαγορευτικό να χρησιμοποιηθεί ως έχει στην κυψέλη καυσίμου. Τα λοιπά στοιχεία που περιέχονται σε αέριο χαμηλής καθαρότητας υδρογόνου, δρουν ως δηλητήριο για την κυψέλη, μειώνοντας το χρόνο ζωής της. Αντίθετα υψηλής καθαρότητας υδρογόνου, της τάξης του 99,95%, διασφαλίζει ότι τα λοιπά στοιχεία που υπάρχουν, δεν δημιουργούν πρόβλημα στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου και καίγονται με ασφάλεια την κάθοδο. Για το λόγο αυτό πρέπει να παρεμβάλλεται συσκευή καθαρισμού, ανάμεσα στον αναμορφωτή και την κυψέλη καυσίμου.

2.3.2.3 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση ή απανθράκωση ανθράκων είναι η παλαιότερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου. Περιλαμβάνει θέρμανση άνθρακα στους 900°C με υδρατμούς και καθαρό οξυγόνο, που το διασπούν σε υγρά, αέρια και στερεά προϊόντα. Το αέριο είναι κυρίως υδρογόνο. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλα ανθρακούχα υλικά όπως η βιομάζα ή τα αστικά απόβλητα. Το κόστος υπολογίζεται στα 13\$/GJ.

2.3.2.4 Θερμική Διάσπαση Υδρογονανθράκων

Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '80. Το φυσικό αέριο και διάφορα κλάσματα του πετρελαίου, με θερμική διάσπαση, δίνουν υδρογόνο και καθαρό άνθρακα στη μορφή σκόνης. Έτσι αποφεύγονται οι εκπομπές μονοξειδίου και διοξειδίου, ενώ η σκόνη άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία ελαστικών ή να αποθηκευθεί στο υπέδαφος. Το κόστος είναι υψηλότερο από αυτό της αναμόρφωσης υδρογονανθράκων και η εφαρμογή είναι ακόμα πολύ περιορισμένη.

2.3.2.5 Φυτοβιολογικές μέθοδοι

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από βιολογικές διαδικασίες. Οι περισσότερες βασίζονται στη φυσική δραστηριότητα των

βακτηρίων και πράσινων φυκιών που έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου. Η χλωροφύλλη απορροφά ηλιακό φως και τα ένζυμα χρησιμοποιούν την ενέργεια για να αποσπασουν το υδρογόνο από το μόριο του νερού. Ενώ αυτή η μέθοδος είναι πολλά υποσχόμενη για τη μακροπρόθεσμη παραγωγή υδρογόνου έχει δυο βασικά μειονεκτήματα: Τη χαμηλή απόδοση (5-6%) μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ενέργεια με τη μορφή υδρογόνου και το γεγονός ότι η δραστηριότητα των ενζύμων εμποδίζεται από την παρουσία οξυγόνου, το δεύτερο παράγωγο από τη διάσπαση του νερού [3]. Η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην επίλυση αυτών των προβλημάτων.

Τέλος γίνονται έρευνες για άλλες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου που βρίσκονται σε διάφορα στάδια ανάπτυξης αλλά δεν εφαρμόζονται ακόμα σε ευρεία κλίμακα. Μερικές από αυτές είναι η θερμική διάσπαση του νερού, που μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση συγκεντρωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού καθώς και η διάσπαση του νερού από μέταλλα, όπως π.χ. σίδηρο.

2.3.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η πυκνότητα του υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες είναι 0,0899g/lit, δηλαδή 14,4 φορές μικρότερη από τον αέρα. Κατά συνέπεια ο συντελεστής διάχυσης είναι 0,61cm³/s καθιστώντας το υδρογόνο ιδιαίτερα πτητικό. Επίσης αντιδρά με διάφορα υλικά όπως π.χ. χάλυβες υψηλής ποιότητας, κάνοντάς τους εύθραυστους ενώ υγροποιείται στους -253°C. Για αυτούς τους λόγους πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις μεθόδους αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου. Θα πρέπει οι λύσεις να είναι οικονομικές, με περιορισμένο όγκο και βάρος και να δοθεί έμφαση σε θέματα ασφάλειας, ειδικά αν πρόκειται να γίνει ευρεία χρήση του στο προσεχές μέλλον και ιδιαίτερα στον τομέα των μεταφορών. Γενικά θεωρείται ότι η αποθήκευση του υδρογόνου είναι η Αχίλλειος πτέρνα του.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος αποθήκευσης υδρογόνου είναι στην αέρια μορφή του, σε δεξαμενές ή κυλίνδρους, υπό πίεση 200-350 bar. Υπάρχει επίσης η δυνατότητα αποθήκευσης μεγάλων ποσοτήτων σε υπόγειες σπηλιές ή εξαντλημένα πηγάδια ορυχείων που περιβάλλονται από πορώδη πετρώματα κεκορεσμένα με νερό, ώστε να αποφεύγονται οι διαρροές.

Στην υγρή μορφή του αποθηκεύεται σε σφαιρικά ντεπόζιτα με διπλά τοιχώματα από χάλυβα ή αλουμίνιο. Μεταξύ των τοιχωμάτων υπάρχει κενό αέρος. Με αυτή τη μέθοδο γίνεται οικονομία χώρου (80% μικρότερος όγκος από αέριο υδρογόνο υπό πίεση) αλλά απαιτείται ενέργεια που ισοδυναμεί με το 40% της ενέργειας που περιέχεται στο υδρογόνο.

Τέλος μπορεί να γίνει αποθήκευση υδρογόνου όπου αυτό είναι ενωμένο με κάποιο υλικό, είτε ως υδρίδιο είτε με προσρόφηση. Με τη μέθοδο αυτή μειώνεται σημαντικά ο όγκος που καταλαμβάνει το υδρογόνο ως αέριο χωρίς να απαιτείται υψηλή πίεση. Το βάρος εξαρτάται από το υλικό που χρησιμοποιείται και συνήθως το καθαρό βάρος είναι το 10% του μεικτού. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται επίσης η αντίδραση του υδρογόνου με άλλα υλικά ενώ αποφεύγεται ο κίνδυνος έκρηξης ή πυρκαγιάς. Τα δοχεία μπορούν να είναι οποιοδήποτε σχήματος με αποτέλεσμα να ευνοείται η χρήση τους στις μεταφορές.

Πίνακας 3: Σύγκριση μεθόδων αποθήκευσης υδρογόνου

Μέθοδος Αποθήκευσης	Περιεκτικότητα H₂ κατά βάρος
Δοχείο πεπιεσμένου αερίου	7,5%
Υδρίδιο κραμάτων μετάλλων	10%
Προσρόφηση σε ίνες άνθρακα	18%

Τα υδρίδια μπορεί να είναι στερεά, υγρά και αέρια. Τα πιο συνηθισμένα που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση υδρογόνου είναι κράματα μετάλλων, όπως τιτάνιου-σιδήρου και λανθανίου-νικελίου. Το υδρογόνο εισάγεται ως αέριο υπό πίεση και για να ελευθερώνεται ως αέριο πάλι με θέρμανση του δοχείου.

Η πιο πρόσφατη μέθοδος αποθήκευσης υδρογόνου είναι αυτή της προσρόφησης σε ίνες άνθρακα. Το κυριότερο πλεονέκτημα σε σχέση με τα

υδρίδια μετάλλων είναι η μείωση του βάρους που μειώνεται σχεδόν στο μισό. Η παραγωγή όμως των ινών είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρα. Στον Πίνακα 3 γίνεται μια σύγκριση των μεθόδων αποθήκευσης υδρογόνου που αναφέρθηκαν με γνώμονα το βάρος.

Ένα από τα κυριότερα προβλήματα που παρουσιάζονται σήμερα για την καθιέρωση του υδρογόνου ως του καταλληλότερου και φιλικότερου προς το περιβάλλον καυσίμου στην αγορά, πέρα από το κόστος παραγωγής του, είναι η έλλειψη υποδομής για την εύκολη παροχή του καυσίμου στους καταναλωτές. Βραχυπρόθεσμα, χρήση υδρογόνου μπορεί να γίνει στη βιομηχανία και τον οικιακό τομέα. Μεσοπρόθεσμα, οι εφαρμογές μπορούν να επεκταθούν στις μεταφορές, αρχικά σε βαρέα οχήματα και τις αστικές συγκοινωνίες και αργότερα στα ιδιωτικής χρήσης αυτοκίνητα. Για να είναι όμως εφικτό αυτό, θα πρέπει να υπάρχει εύκολος, ασφαλής και οικονομικός τρόπος πρόσβασης των καταναλωτών στο καύσιμο. Η μετάβαση, από ένα επί σειράς ετών σύστημα ενέργειας που βασίζεται κυρίως στο πετρέλαιο και τα παράγωγά του, σε ένα που θα γίνεται χρήση υδρογόνου, απαιτεί χρόνο και γενναία, δαπανηρά βήματα από κυβερνήσεις, παραγωγούς και καταναλωτές ενέργειας.

Οι πιθανές λύσεις για τη διανομή καύσιμου υδρογόνου είναι οι ακόλουθες:

- (i) Διανομή σε τόπους ανεφοδιασμού με βυτιοφόρο από κεντρική μονάδα παραγωγής
- (ii) Διανομή σε τόπους ανεφοδιασμού με δίκτυο αγωγών από κεντρική μονάδα παραγωγής
- (iii) Διανομή φυσικού αερίου με δίκτυο αγωγών στους τόπους ανεφοδιασμού όπου θα γίνεται τοπικά η αναμόρφωση σε υδρογόνο
- (iv) Τοπική παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση χρησιμοποιώντας είτε το ηλεκτρικό δίκτυο είτε ΑΠΕ

Η καταλληλότητα της μεθόδου εξαρτάται φυσικά και από το είδος της εφαρμογής. Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα παρουσιάζεται στη χρήση υδρογόνου στις μεταφορές, όπου για να είναι εφικτή η διάδοση των οχημάτων που κινούνται με το νέο καύσιμο θα πρέπει να υπάρχει στους δρόμους μεγάλος αριθμός σταθμών

ανεφοδιασμού. Επίσης, η μετάγγιση του υδρογόνου θα πρέπει να γίνεται απουσία αέρα, με ειδική βαλβίδα για να αποφευχθούν ατυχήματα λόγω της μεγάλης πτητικότητας. Ήδη σε κάποια μέρη του κόσμου (Γερμανία, ΗΠΑ) υπάρχουν κάποιοι σταθμοί ανεφοδιασμού οχημάτων που κινούνται με υδρογόνο που λειτουργούν δοκιμαστικά.

2.3.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Προς το παρόν, ο μεγαλύτερος καταναλωτής υδρογόνου σαν καύσιμο στον κόσμο είναι η NASA που το χρησιμοποιεί για την εκτόξευση διαστημοπλοίων και την προώθησή τους σε τροχιά. Πέρα από αυτή όμως τη χρήση, υπάρχουν και άλλες που με την εξέλιξη της τεχνολογίας γίνονται όλο και πιο κοινές.

Κατά την καύση του υδρογόνου με οξυγόνο, παράγονται εκτός από νερό και οξειδία του αζώτου. Για την μείωση των εκπομπών των οξειδίων αυτών χρησιμοποιούνται καυστήρες με μια επίστρωση καταλυτών. Με τους καταλυτικούς καυστήρες η περιοχή των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται ελέγχεται εύκολα αλλά οι παραγόμενοι υδρατμοί τους κάνουν ακατάλληλους για κάποιες εφαρμογές.

Ένας λέβητας φυσικού αερίου μπορεί εύκολα να μετατραπεί ώστε να χρησιμοποιηθεί με υδρογόνο. Το μόνο που απαιτείται είναι ελάττωση του ανοίγματος του στομίου και ρύθμιση της ταχύτητας της ροής του καύσιμου. Η θερμαντική αξία του υδρογόνου είναι ανά μονάδα βάρους μεγαλύτερη από το φυσικό αέριο ενώ εκμηδενίζονται οι εκπομπές οξειδίων του άνθρακα και υδρογονανθράκων. Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου μπορούν να μειωθούν με τεχνικές βελτιώσεις.

Το υδρογόνο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί όπως οποιοδήποτε άλλο αέριο στους αεριοστροβίλους. Η καύση είναι καθαρή, χωρίς να αφήνει ιζήματα ενώ περιορίζεται η διάβρωση των πτερυγίων. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα

τη δυνατότητα αύξησης της θερμοκρασίας εισόδου του καυσίμου και κατά συνέπεια αυξάνεται η απόδοση του συστήματος.

Με λίγες μετατροπές στο θάλαμο καύσεως το υδρογόνο μπορεί να αντικαταστήσει την κηροζίνη στα αεροπλάνα. Επίσης, με τα κατάλληλα μέτρα ώστε να αποφευχθεί η προανάφλεξη, το υδρογόνο είναι πολύ καλό καύσιμο στους κινητήρες εσωτερικής καύσεως με απόδοση κατά 22% υψηλότερη από τον αντίστοιχο βενζινοκινητήρα.

Οι κυψέλες καυσίμου, αναμένεται να είναι η βέλτιστη τεχνολογία για χρήση υδρογόνου στο προσεχές μέλλον. Η τεχνολογική πρόοδος και μείωση του κόστους, τις έφερε πάλι στο προσκήνιο πριν μερικά χρόνια και ήδη πολλές αυτοκινητοβιομηχανίες εξετάζουν τη χρήση τους στις μεταφορές. Οι κυψέλες καυσίμου εκτελώντας μια διαδικασία αντίστροφη της ηλεκτρόλυσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε πληθώρα εφαρμογών που εκτείνονται από κεντρικές μονάδες παραγωγής ρεύματος σε μινιατούρες που θα αντικαταστήσουν τις μπαταρίες σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές [27].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

3.1 Τύποι κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου διακρίνονται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που διαθέτουν. Έτσι έχουμε :

Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)

Κυψέλες καυσίμου πολυμερών ηλεκτρολυτών (PEFC).

Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC)

Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC),

Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC),

Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)

Ένα άλλος τρόπος διάκρισης είναι η θερμοκρασία λειτουργίας. Χαμηλής θερμοκρασίας είναι οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC). Μεσαίας θερμοκρασίας είναι οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), ενώ υψηλής θερμοκρασίας είναι οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) και οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).

Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, χρησιμοποιούν ως καύσιμο καθαρό υδρογόνο. Η παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και αερίων που περιέχουν θείο (S) στην ροή του καυσίμου, προκαλούν την καταστροφή της ανόδου και υποβάθμιση της λειτουργίας της κυψέλης.

Στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, δηλαδή στερεών οξειδίων (SOFC) και τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC), μια ευρύτερη ποικιλία καυσίμων μπορεί να χρησιμοποιηθεί επειδή, αφ' ενός μεν η χημική διεργασία στο ηλεκτρόδιο είναι εντονότερη, αφ' ετέρου δε η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας μειώνει την ανάγκη ηλεκτροκαταλυτικής δράσης. Επίσης σε αυτές τις κυψέλες, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, η επεξεργασία του καυσίμου μπορεί να γίνει εσωτερικά στην κυψέλη και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας άλλα καύσιμα που περιέχουν υδρογονάνθρακες.

Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC), καθορίζεται από το σημείο τήξεως του ηλεκτρολύτη, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), καθορίζεται από την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

Στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής πίεσης, τα αρχικά φορτία είναι είτε πρωτόνια (θετικό φορτίο), είτε ιόντα υδροξυλίου (αρνητικό φορτίο), ενώ στις κυψέλες υψηλής πίεσης τα αρχικά φορτία είναι ιόντα άνθρακα και όξινα ιόντα.

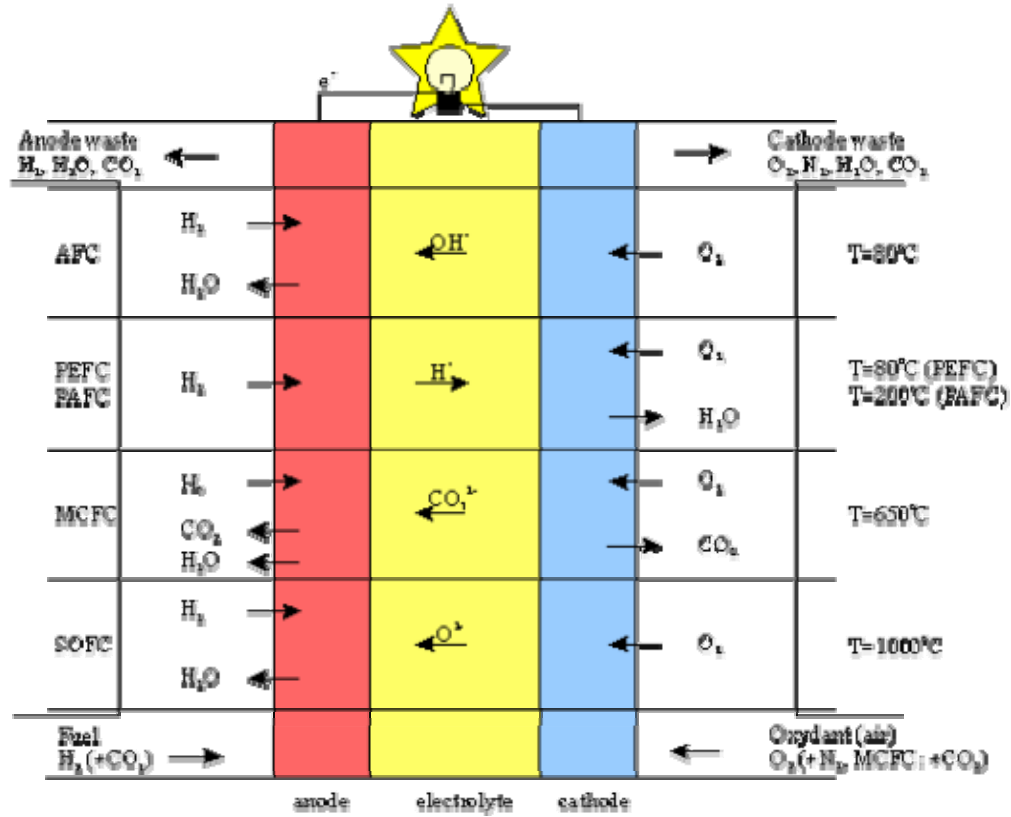
Στον πίνακα 1 φαίνονται τα αντιδρώντα, τα προϊόντα και το μεταφερόμενο ιόν μέσα από τον ηλεκτρολύτη, για διαφόρους τύπους κυψελών καυσίμου.

Πίνακας 1: Συνοπτικός πίνακας των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου.

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΟΔΟΥ	ΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΟ ΙΟΝ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΘΟΔΟΥ
AFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	OH^-	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H^+	$O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	H^+	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H^+	$O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + 2e^-$	CO_3^-	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow CO_3^-$
SOFC	$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + 2e^-$	O^-	$O_2 + e^- \rightarrow 2O^-$

Σημείωση: Στον τύπο AFC, το νερό σχηματίζεται στην άνοδο, αλλά χρειάζεται για την αντίδραση στην κάθοδο. Στον τύπο MCFC, το CO₂ χρειάζεται για την αντίδραση στην κάθοδο και πρέπει να επανακυκλοφορήσει από την άνοδο.

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνεται το καύσιμο στην άνοδο και στην κάθοδο και το μεταφερόμενο ιόν από τον ηλεκτρολύτη, για διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου.



Πίνακας 2

	ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ					
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Υδροξείδιο του καλίου	Πολυμερές	Πολυμερές	Φωσφορικό Οξύ	Μίγμα Ανθρακικών Αλκαλίων	Σταθεροποιημένο ζιρκόνιο
Κατάσταση ηλεκτρολύτη	Υγρός	Στερεός	Στερεός	Ακίνητοποιημένο υγρό	Ακίνητοποιημένο υγρό	Στερεός
Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	60-90	70-100	90	150-220	600-700	650-1000
Ανταλλάξιμο φορτίο	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Άνοδος	Νικέλιο (Ni) ή Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt) ή Ρουθίνιο (Ru)	Λευκόχρυσος (Pt)	Οξείδιο του Νικελίου (NiO) ή του χρωμίου	Στερεός
Κάθοδος	Λευκόχρυσος (Pt) ή οξείδιο του νικελίου	Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt) ή Ρουθίνιο (Ru)	Λευκόχρυσος (Pt)	Οξείδιο του Νικελίου (NiO)	Σταθεροποιημένο ζιρκόνιο
Δομή Κυψέλης		Βασισμένη σε Γραφίτη	Ανοξειδωτο Ατσάλι			Κεραμικό Υλικό
Καταλύτης		Λευκόχρυσος (Pt)		Λευκόχρυσος (Pt)	Νικέλιο	Υπεροξειδία
Θερμότητα από Συμπαράγωγή	Καθόλου	Χαμηλής ποιότητας	Καθόλου	Αποδεκτή για πολλές εφαρμογές	Υψηλή	Υψηλή

Βαθμός Απόδοσης [11]	50-70%	40-50%	25-40%	40-45%	50-60%	50-60%
Καύσιμο	H ₂ . Απαραίτητη η απομάκρυνση του CO ₂ , από τα αέρια της ανόδου και της καθόδου.	H ₂ Αν αυτό προέρχεται από αναμόρφωση, η περιεκτικότητα σε CO να είναι CO<10ppm	Διάλυμα νερού/μεθανόλης	H ₂ Και από αναμόρφωση	H ₂ , CO, φυσικό αέριο	H ₂ , CO, φυσικό αέριο
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος (MW/cm²)		700		200	160	200 (500 υπό ανάπτυξη)
Ισχύς	Μέχρι 20kW	Μέχρι 250kW	<10kW	>50kW	>1MW	>200kW
Εφαρμογές	Μικρές μονάδες. Χρήση σε διαστημικές εφαρμογές.	Οικιακή και εμπορική παραγωγή Συστήματα κίνησης οχημάτων	Φορητές συσκευές	Εμπορική παραγωγή. Μεγάλα οχήματα (λεωφορεία)	Εμπορική και βιομηχανική παραγωγή. Μονάδες μεγάλης ισχύος (MW)	Οικιακή, εμπορική και βιομηχανική παραγωγή (μεγάλη ισχύς).

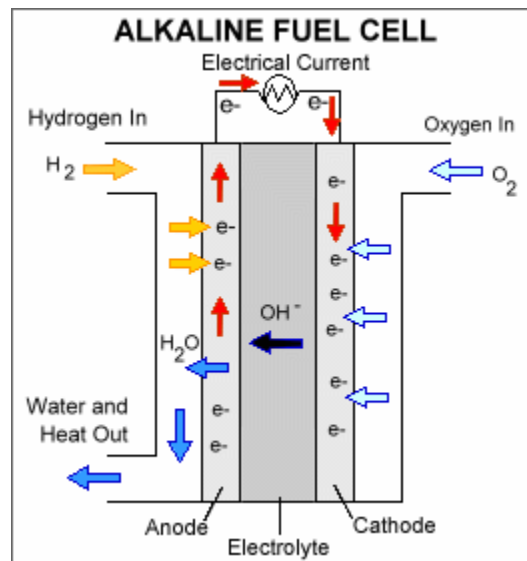
3.2 ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (AFC)

3.2.1 Εισαγωγή

Στην αλκαλική κυψέλη καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης είναι υδροξείδιο του καλίου (KOH), λόγω της υψηλής αγωγιμότητας των ιόντων υδροξυλίου. Η κυψέλη λειτουργεί σε θερμοκρασίες 60-100°C και σε πίεση ατμοσφαιρική. Τυπική πυκνότητα ισχύος είναι 0.2-0.3W/cm². Οι προβλεπόμενες ώρες λειτουργίας της είναι πάνω από 10000 ώρες, ενώ το κόστος της προβλέπεται να είναι 200\$/kW. Το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο. [2]

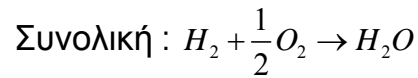
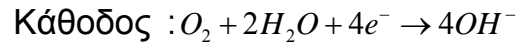
3.2.2 Αρχή λειτουργίας

Η δομή της αλκαλικής κυψέλης καυσίμου (AFC) φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 3.1 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω.



Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την άνοδο και μαζί με το νερό, σχηματίζουν ανιόντα υδροξυλίου. Τα ανιόντα υδροξυλίου περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη από την κάθοδο στην άνοδο. Στην άνοδο το υδρογόνο αντιδρά με τα ανιόντα υδροξυλίου απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια και παράγοντας νερό.

3.2.3 Περιγραφή της κυψέλης καυσίμου

Οι κυψέλες αυτού του τύπου χρησιμοποιούν διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, ως ηλεκτρολύτη και μπορούν να χρησιμοποιήσουν μια ποικιλία πολύτιμων ή μη, μετάλλων ως καταλύτες στην άνοδο και την κάθοδο. Έτσι στην άνοδο ο καταλύτης μπορεί να είναι από νικέλιο (Ni) ή λευκόχρυσο (Pt), ενώ στην κάθοδο ο καταλύτης είναι από λευκόχρυσο (Pt) ή οξειδία του νικελίου.

Μεταξύ των αντιδράσεων στην άνοδο και την κάθοδο, η αντίδραση της καθόδου είναι η πιο αργή, αφού χρειάζεται περισσότερος χρόνος για να πραγματοποιηθεί, από αυτή της ανόδου. Παρόλα αυτά στην αλκαλική κυψέλη καυσίμου, η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, πραγματοποιείται πολύ πιο γρήγορα από ότι στους άλλους τύπους κυψελών, με αποτέλεσμα η τάση λειτουργίας κάθε κυψέλης να φτάνει τα 0.875V, αρκετά υψηλότερη από τις υπόλοιπες κυψέλες καυσίμου.

3.2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αλκαλικών κυψελών καυσίμου (AFC).

Όπως και στις PEM , η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, συνήθως μεταξύ 70-90°C, τους δίνει το πλεονέκτημα της γρήγορης εκκίνησης. Λόγω όμως αυτής της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, είναι ζωτικής σημασίας οι μέθοδοι απομάκρυνσης του νερού και της θερμότητας.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα είναι η ευαισθησία της στο διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι η αλκαλική κυψέλη καυσίμου, δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει ατμοσφαιρικό αέρα, για την παροχή του απαραίτητου οξυγόνου στην κάθοδο. Χρειάζεται ειδικό σύστημα, το οποίο να απομακρύνει το διοξείδιο του άνθρακα από την εισαγωγή του αέρα.

Η χρήση διαβρωτικού ηλεκτρολύτη είναι ένα ακόμα μειονέκτημα. Ο ηλεκτρολύτης διαβρώνει τα υλικά γύρω του, με αποτέλεσμα την μείωση της διάρκειας ζωής της κυψέλης και την αύξηση του κόστους της.

Στην αύξηση του κόστους της συντελεί και η χρήση ακριβού καταλύτη όπως ο λευκόχρυσος. Η χρησιμοποίηση λιγότερο ακριβών καταλυτών όπως ο άνθρακας και ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από οξείδια μετάλλων, είναι υπό διερεύνηση. [16]

3.2.5 Εφαρμογές

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται σε διαστημικές εφαρμογές της Nasa, καθώς επίσης σε στρατιωτικές εφαρμογές. [16]



Σε σχέση με τις PAFC, είναι ελκυστικότερες για χρήση στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Αυτό οφείλεται στη δυνατότητα της χρησιμοποίησης λιγότερο ακριβού καταλύτη, όπως το νικέλιο στην άνοδο και το οξείδιο του νικελίου στην κάθοδο.

Όσο οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου, απαιτούν για την λειτουργία τους καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο, δεν μπορεί να γίνει ευρεία χρήση τους σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Παρακάτω φαίνεται μια φορητή γεννήτρια ισχύος 2.4kW στα 48Vdc. Ο βαθμός απόδοσης υπερβαίνει το 50% και είναι πολύ μεγαλύτερος από τον βαθμό απόδοσης των γεννητριών που λειτουργούν με βενζίνη.



Εικόνα 3.1: AFC ισχύος 2,4kW της Astris

Οι κύριοι κατασκευαστές είναι: Astris, Energy Ventures, Gasjatel GmbH, International Fuel Cell, Zenvco Ltd.

3.3 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

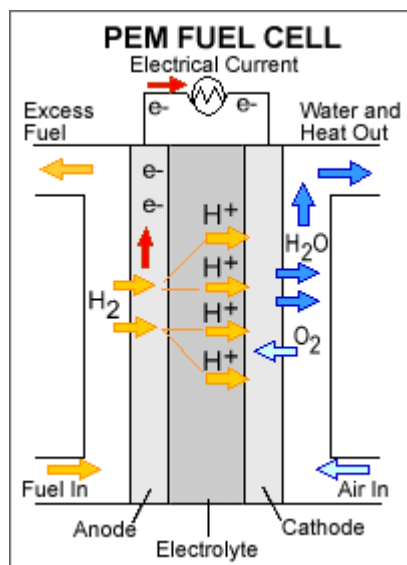
3.3.1 Εισαγωγή

Η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), γνωστή και ως κυψέλη καυσίμου στερεού πολυμερούς (SPFC), χρησιμοποιεί στερεή πολυμερή μεμβράνη ως ηλεκτρολύτη. Η μεμβράνη βρίσκεται μεταξύ δυο πορωδών ηλεκτροδίων, την άνοδο και την κάθοδο, στα οποία ο καταλύτης είναι από λευκόχρυσο.

Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ των 50-100 °C και η πίεση ατμοσφαιρική ή λίγο μεγαλύτερη. Η πυκνότητα ισχύος είναι 0.35-0.6 W/cm². Η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής της είναι περισσότερο από 40000 ώρες και το κόστος της εκτιμάται ότι θα είναι 200\$/kW. Το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, αλλά με τη χρήση εξωτερικού αναμορφωτή καυσίμου, μπορούν να χρησιμοποιήσουν φυσικό αέριο ή βενζίνη. [2]

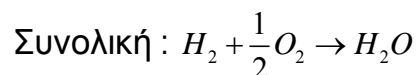
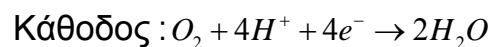
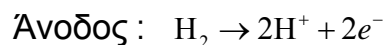
3.3.2 Αρχή λειτουργίας

Η δομή της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 3.2: Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω.



Στην άνοδο το υδρογόνο διασπάται στο ηλεκτρόδιο, σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια κινούνται μέσω της μεμβράνης προς την κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω εξωτερικού αγωγίμου κυκλώματος προς αυτήν. Στην κάθοδο το οξυγόνο ενώνεται με τα πρωτόνια από την άνοδο και με τα ηλεκτρόνια και σχηματίζεται νερό.

3.3.3 Περιγραφή της κυψέλης

Ο πολυμερής ηλεκτρολύτης όπως το Nafion, είναι κατασκευασμένος σαν μια μεμβράνη πάχους περίπου 175μm και έχει την όψη ενός καθαρού χαρτιού περιτυλίγματος από σελοφάν. Όταν έχει την κατάλληλη υγρασία, άγει τα θετικά

ιόντα (πρωτόνια υδρογόνου) και μπλοκάρει τα αρνητικά. Τα αρνητικά ιόντα τότε (ηλεκτρόνια), πρέπει να ακολουθήσουν έναν αγωγίμο δρόμο, για να κλείσουν το κύκλωμα γύρω από το πολυμερές. Ο καταλύτης είναι αναγκαίος για την επιτάχυνση της αντίδρασης οξειδωσης και αναγωγής στα ηλεκτρόδια. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, ο καταλύτης πρέπει να είναι από λευκόχρυσο (Pt).

3.3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)

Πλεονέκτημα της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, είναι η υψηλή πυκνότητα ισχύος. Έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος από όλους τους τύπους κυψελών, με εξαίρεση ίσως την αλκαλική κυψέλη καυσίμου.

Η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη, μειώνει τη διάβρωση που υφίστανται τα υλικά και επιπλέον δεν απαιτείται ειδική διαχείριση των υγρών, που είναι απαραίτητη όταν υπάρχουν υγροί ηλεκτρολύτες.

Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η μικρή θερμοκρασία λειτουργίας. Λόγω αυτού του χαρακτηριστικού, υπάρχει η δυνατότητα της γρήγορης εκκίνησης, κάνοντας τις PEM κατάλληλες για εφαρμογή στα ηλεκτρικά οχήματα.

Ελκυστικό χαρακτηριστικό είναι επίσης η μεγάλη διάρκεια ζωής.

Η χρήση του λευκόχρυσου ως καταλύτη είναι από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, λόγω του μεγάλου κόστους του πολύτιμου μετάλλου. Βέβαια η ποσότητα του λευκόχρυσου που απαιτείται, μειώθηκε ραγδαία την τελευταία δεκαετία, αλλά χρειάζεται περαιτέρω έρευνα έτσι ώστε οι PEM να γίνουν ανταγωνιστικές.

Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η ευαισθησία της κυψέλης καυσίμου στο μονοξείδιο του άνθρακα. Για τη αντιστάθμιση του προβλήματος αυτού, η κατασκευή γίνεται πολυπλοκότερη. [16]

3.3.5 Εφαρμογές

Οι πρώτες εκδοχές της PEM, όπως χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα "Gemini" της Nasa, είχαν διάρκεια ζωής περίπου 500 ωρών, αρκετές για τις ανάγκες των πρώτων αποστολών. Οι συνεχείς έρευνες οδήγησαν το 1967, στην δημιουργία καινούργιας πολυμερούς μεμβράνης που ονομάστηκε Nafion της εταιρείας Dupont. Αυτός η τύπος μεμβράνης καθιερώθηκε και χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα.

Παρόλα αυτά, το πρόβλημα διαχείρισης του νερού που συγκεντρωνόταν στον ηλεκτρολύτη, μείωνε την αξιοπιστία τους. Για το λόγω αυτό η Nasa, στα οχήματα Apollo, τις αντικατέστησε με τις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC). Η General Electric επίσης σταμάτησε την ανάπτυξη τους, λόγω του υψηλότερου κόστους της PEM σε σχέση με άλλους τύπους κυψελών όπως η κυψέλη φωσφορικού οξέος που τότε αναπτυσσόταν.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1980 όμως, υπήρξε αναπτέρωση του ενδιαφέροντος κυρίως λόγω των προσπαθειών της Ballard στον Καναδά και του εθνικού εργαστηρίου του Los Alamos στις Ηνωμένες Πολιτείες.

Έχουν κατασκευαστεί μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με PEMFC, για χρήση στα αυτοκίνητα, σε οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές. Οι μικρότερες μονάδες, είναι κατάλληλες να αντικαταστήσουν τους συσσωρευτές στους φορητούς υπολογιστές. Το εύρος ισχύος τους είναι από μερικά Watt, έως 10kW.

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) αποτελούν τον κύριο υποψήφιο για εφαρμογές σε συστήματα αυτοκίνησης, κυρίως λόγω της ικανότητας τους να εκκινούν κρύες, χωρίς προθέρμανση. Τα τελευταία χρόνια έχουν εμφανιστεί στο προσκήνιο πολλές εφαρμογές των συστημάτων PEMFC σε μονάδες αυτοκίνησης, οι οποίες χρησιμοποιούν κυρίως συστοιχίες της εταιρείας Ballard. Στις 14 Μαΐου 1996 στο Βερολίνο, παρουσιάστηκε το πρώτο όχημα που λειτουργούσε με κυψέλη καυσίμου

μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Το όχημα αυτό κατασκευάστηκε από την Daimler-Benz και ονομάστηκε Neocar II.

Από τότε έχουν κατασκευαστεί αυτοκίνητα και λεωφορεία από όλες τις μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες που χρησιμοποιούν αυτή την τεχνολογία.



Εικόνα 3.2: Επιβατικό όχημα κινούμενο με κυψέλη καυσίμου

Η πρώτη κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ισχύος 7kW για κάλυψη οικιακών αναγκών, εγκαταστάθηκε σε οικία στο Latham στην Νέα Υόρκη από την Plug Power



Εικόνα 3.3: Η πρώτη PEMFC ισχύος 7kW της Plug Power

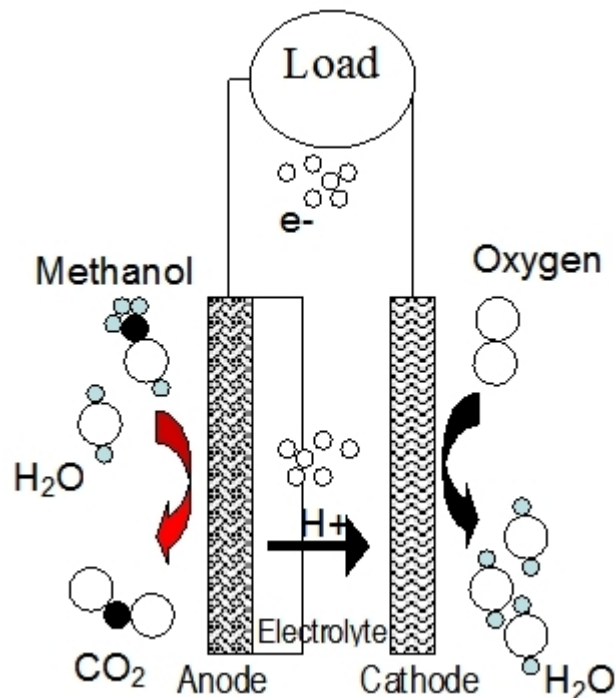
3.4 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (DMFC)

3.4.1 Εισαγωγή

Ο τύπος αυτός είναι νέος σε σχέση με τις υπόλοιπες κυψέλες καυσίμου. Είναι υβρίδιο της PEM, αλλά αντί υδρογόνου, χρησιμοποιεί μεθανόλη ως καύσιμο [16]. Η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι μεταξύ 50-100°C, σε ατμοσφαιρική πίεση και δίνει πυκνότητα ισχύος 0.04-0.23 W/cm². Η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής είναι πάνω από 10000 ώρες και το κόστος της προβλέπεται να είναι 200\$/kW. [2]

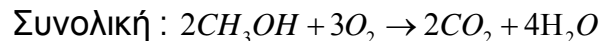
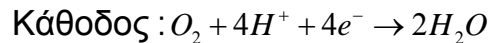
3.4.2 Αρχή λειτουργίας

Η δομή της κυψέλης καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC), είναι:



Σχήμα 3.3: Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω.



Στην άνοδο η μεθανόλη διασπάται και με το νερό, δίνει διοξείδιο του άνθρακα, πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Παρατηρούμε ότι απαιτείται η ύπαρξη νερού στην άνοδο, παρόλο που στην κάθοδο αυτό παράγεται πολύ πιο γρήγορα. Έτσι ενώ το καύσιμο είναι καθαρή μεθανόλη, θα πρέπει να αποθηκεύεται νερό στην κυψέλη και να προστίθεται στη μεθανόλη στην άνοδο. Στην κάθοδο, το οξυγόνο ενώνεται με τα πρωτόνια που έρχονται από την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και παράγεται νερό.

3.4.3 Περιγραφή της κυψέλης

Ο ηλεκτρολύτης είναι μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), έχει όμως μεγαλύτερο πάχος. Ο καταλύτης στην άνοδο είναι διμεταλλικός από λευκόχρυσο και στη κάθοδο λευκόχρυσος. Στην άνοδο, ο καταλύτης από μόνος τους έλκει το υδρογόνο, από το υγρό μεθάνιο [16].

3.4.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου στερεών άμεσης μεθανόλης (DMFC)

Η κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC), έχει παρόμοια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα με την κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Δεν χρειάζεται όμως αναμορφωτή για τη λειτουργία της, γεγονός που μειώνει το κόστος [16].

Η μεθανόλη είναι το απλούστερο οργανικό καύσιμο, το οποίο πολύ οικονομικά και αποδοτικά μπορεί να παραχθεί σε μεγάλη κλίμακα, από καύσιμα όπως το κάρβουνο και το φυσικό αέριο.

Η μεθανόλη είναι υγρό καύσιμο και είναι πολύ εύκολη η αποθήκευση η διανομή της, ιδιαίτερα σε εφαρμογές όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, τομείς όπου το υδρογόνο πάσχει .

Το σημαντικότερο μειονέκτημα οφείλεται στην αργή αντίδραση της ανόδου, όπου η οξειδωση της μεθανόλης, είναι πολυπλοκότερη από αυτή του υδρογόνου και πραγματοποιείται πολύ αργά. Αυτό έχει αποτέλεσμα η ισχύς να είναι πολύ μικρή, σε σχέση με το μέγεθος της κυψέλης.

3.4.5 Εφαρμογές

Η κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης, είναι κατάλληλη για εφαρμογή σε ηλεκτρονικές συσκευές, όπου χρειάζεται μικρή ισχύς και μεγάλη διάρκεια λειτουργίας, όπως τα κινητά τηλέφωνα, τους φορητούς υπολογιστές, τις φωτογραφικές μηχανές. Η αντικατάσταση των μπαταριών λιθίου, είναι ο κύριος στόχος τους, αφού επαναφορτίζονται πολύ πιο γρήγορα, απλά βάζοντας λίγη μεθανόλη, μέσα στη συσκευή.

Για να εφαρμοστεί στον τομέα των ηλεκτρικών οχημάτων, θα πρέπει να αυξηθεί η πυκνότητα ισχύος της και να μειωθεί το κόστος της.

Παρακάτω φαίνεται mp3 player της Toshiba, το οποίο λειτουργεί με κυψέλη καυσίμου άμεσου μεθανόλης.



Εικόνα 3.4: MP3 Player και κινητό της Toshiba, με κυψέλη καυσίμου άμεσου μεθανόλης

Η Toshiba παρουσίασε το 2005, το εικονιζόμενο μοντέλο (δεξιά). Η κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης φορτίζει τη μπαταρία του κινητού, για όση ώρα υπάρχει μεθανόλη στην εσωτερική δεξαμενή.

3.5 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (PAFC)

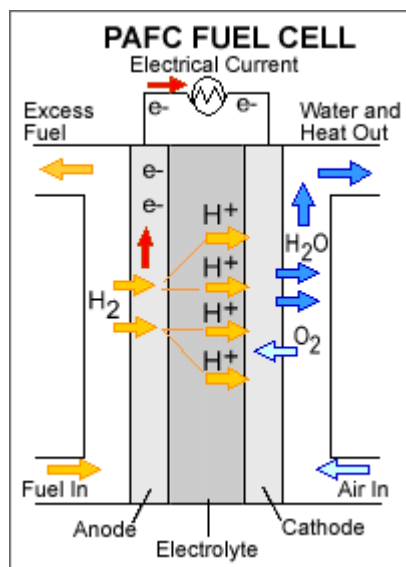
3.5.1 Εισαγωγή

Η κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος, χαρακτηρίζεται από τον ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι αγωγίμος στα ιόντα του υδρογόνου, ενώ ο καταλύτης στην άνοδο και την κάθοδο είναι από λευκόχρυσο ή κράματα λευκόχρυσου.

Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ 150°C και 210°C και η πίεση ατμοσφαιρική ή λίγο μεγαλύτερη. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος είναι 0.2 – 0.25 W/cm², η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής είναι 40 000 ώρες και το κόστος της προβλέπεται να είναι μεγαλύτερο των 1000\$/kW. Το καύσιμο, εκτός από υδρογόνο, μπορεί να είναι φυσικό αέριο ή μεθανόλη σε συνδυασμό με αναμορφωτή καυσίμου [2].

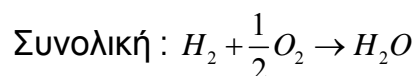
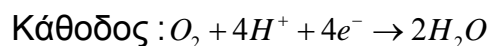
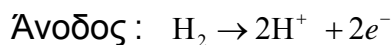
3.5.2 Αρχή λειτουργίας

Η δομή της κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 3.4: Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω.



Η λειτουργία της είναι παρόμοια με την κυψέλη μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

3.5.3 Περιγραφή της κυψέλης

Στην αρχή της εξελίξεις τους, πολλοί διαφορετικοί τύποι οξέων δοκιμάζονταν για ηλεκτρολύτες, όπως το θειικό οξύ, τα υπερχλωρικά οξέα και το φωσφορικό οξύ. Τελικά επικράτησε το φωσφορικό οξύ, κυρίως λόγω της ανοχής της στο CO₂ που βρίσκεται στο καύσιμο και στο οξειδωτικό μέσο. Επιπλέον είναι σταθερό κατά τη λειτουργία της κυψέλης σε υψηλές θερμοκρασίες και έχει μεγάλη αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 150°C,.

Το φωσφορικό οξύ είναι άχρωμο παχύρευστο υγρό. Χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου από το 1980 και έχει σημείο πήξεως στους 42°C. Για την προστασία της κυψέλης καυσίμου από το ψύχος θα πρέπει η θερμοκρασία να διατηρείται πάνω από αυτό το όριο. Το φωσφορικό οξύ πλαισιώνεται από πορώδες ανθρακικό υλικό, το οποίο είναι καλυμμένο με Teflon, που το συγκρατεί, κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων, διευκολύνει την παροχή των αερίων στις επιφάνειες αντίδρασης, αλλά και την διαφυγή τους από τον ηλεκτρολύτη.

Η θερμοκρασία λειτουργίας της PAFC είναι διπλάσια από ότι της PEM. Η υψηλή αυτή θερμοκρασία είναι αναγκαία λόγω του νερού που παράγεται ως παραπροϊόν. Εάν η θερμοκρασία ήταν χαμηλότερη, αυτό θα διαλυόταν στον ηλεκτρολύτη. Έτσι η θερμοκρασία πρέπει να είναι αρκετά υψηλή έτσι ώστε το νερό να εξέρχεται της κυψέλης υπό μορφή ατμού. Η θερμοκρασία δεν μπορεί να είναι υπερβολικά υψηλή καθώς το φωσφορικό οξύ αποσυντίθεται μετά τους 210°C.

3.5.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της PAFC είναι η ανθεκτικότητά της στις ακαθαρσίες που υπάρχουν στο καύσιμο που παράγεται με αναμόρφωση των υδρογονανθράκων. Αυτός ήταν και ο λόγος για τον οποίο επιλέχτηκε η ουσιαστική ανάπτυξη της PAFC, στα πρώτα βήματα. Η ικανότητα λειτουργίας της με "ακάθαρο" καύσιμο, την κάνει φθηνότερη από τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου, καθώς μειώνεται το κόστος του αναμορφωτή .

Το μειωμένο κόστος επεξεργασίας του καυσίμου μειώνει με τη σειρά του το κόστος όλης της μονάδας PAFC και της δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιεί και άλλα καύσιμα, προερχόμενα είτε από τα αέρια των χωματερών (μεθάνιο-CH₄) είτε από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και επεξεργασίας λυμάτων. Σε μια τέτοια περίπτωση χρήσης κάποιου άλλου καυσίμου, η μοναδική αλλαγή που απαιτείται είναι μικρές προσαρμογές στο σύστημα επεξεργασίας και παροχής του καυσίμου.

Ένα δεύτερο πλεονέκτημα είναι ότι η τεχνολογία γύρω από την PAFC είναι η πλέον ώριμη, σε επίπεδο ανάπτυξης και εμπορευματοποίησης. Ο συγκεκριμένος τύπος αναπτύσσεται για περισσότερο από 20 χρόνια. Έτσι, όπως και με τις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου, το κόστος έχει μειωθεί ενώ η απόδοση αυξάνεται.

Η δυνατότητα συμπαραγωγής λόγω της λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες, κάνει την PAFC αποδοτικότερη από τις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών.

Μειονέκτημα της PAFC, όπως και στην PEM, είναι η χρήση του πολύ ακριβού λευκόχρυσου ως καταλύτη, το οποίο αυξάνει το συνολικό κόστος.

Η υψηλή θερμοκρασία είναι ταυτόχρονα και μειονέκτημα, καθώς υπάρχει περίοδος αναμονής, μέχρι η κυψέλη να ζεσταθεί και να λειτουργήσει σωστά.

Η κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος, παράγει σχετικά μικρή πυκνότητα ρεύματος και ισχύος και έχει μεγάλο μέγεθος. Οι κυψέλες αυτές είναι αρκετά μεγάλες και βαριές. Συνεπώς είναι δύσκολη η χρησιμοποίησή τους σε οχήματα και σε κινητές εφαρμογές. [16]

3.5.5 Εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) είναι ο παλαιότερος τύπος κυψελών καυσίμου και οι ρίζες τους εκτείνονται μέχρι την εποχή της σύλληψης της ιδέας παραγωγής ισχύος με την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Τα συστήματα PAFC ανήκουν στις μέσης θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου. Είναι ο πιο εμπορικά ανεπτυγμένος τύπος κυψελών καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, σε κτίρια και μικρές βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, όπως νοσοκομεία, γηροκομεία, ξενοδοχεία, κτίρια επαγγελματικής στέγης, σχολεία, μονάδες παραγωγής ενέργειας κοινωφελούς χαρακτήρα και σε ένα τερματικό αεροδρομίου.

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), έχουν εύρος ισχύος από 50 έως 500kW. Τα μοντέλα παραγωγής, παράγουν συνήθως ισχύ 200kW.

Παρακάτω φαίνεται η μονάδα συμπαραγωγής ενέργειας και θερμότητας (PureCell 200), ισχύος 200kW της εταιρείας United Technology. Η παραγωγή

θερμότητας φτάνει τα 925 Btu/h. Από το 1991, έχουν εγκατασταθεί παγκοσμίως περισσότερες από 257 μονάδες.



Εικόνα 3.5: κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος ισχύος 200kW, της United Technology

Το μεγαλύτερο εργοστάσιο κυψελών καυσίμου φωσφορικού οξέος σε λειτουργία, έχει φτιαχτεί από τις εταιρείες International Fuel Cells Corporation και την Toshiba, για την Tokyo Electric Power Company στην Ιαπωνία, ισχύος 11MW.

Οι έρευνες επικεντρώνονται στην διεσπαρμένη παραγωγή και στη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Οι σημαντικότεροι κατασκευαστές είναι η UTC Fuel Cells (United Technologies Corp) στις Ηνωμένες Πολιτείες και η Fuji Electric, Toshiba Mitsubishi Electric Companies στην Ιαπωνία.

3.6 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ (SOFC)

3.6.1 Εισαγωγή

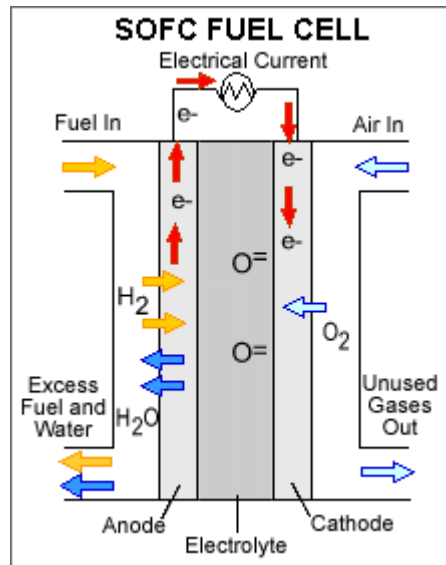
Η κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων, είναι εξ ολοκλήρου στερεή κατασκευή. Ο ηλεκτρολύτης είναι μη πορώδες κεραμικό υλικό, αγώγιμο στα ανιόντα του οξυγόνου, που διέρχονται από το πλέγμα του κρυστάλλου. Για το λόγω αυτό είναι πιο απλή από τα υπόλοιπα συστήματα κυψελών καυσίμου. Ο ηλεκτρολύτης είναι κράμα υττρίας (Y_2O_3) και ζirkονίου, η άνοδος είναι κεραμικό μίγμα νικελίου και ζirkονίου και η κάθοδος είναι μαγγανίτης λανθανίου στρόντιου.

Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ $800^{\circ}C$ και $1100^{\circ}C$ και η πίεση ατμοσφαιρική. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος είναι $0.24 - 0.3 W/cm^2$, η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής είναι 40 000 ώρες και το κόστος εκτιμάται ότι θα ανέρχεται στα 1500\$/kW. [2]

Μπορεί να χρησιμοποιήσει σαν καύσιμο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες και σαν οξειδωτικό μέσο αέρα ή οξυγόνο

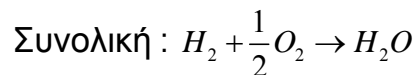
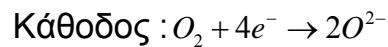
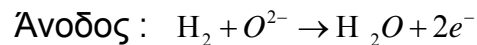
3.6.2 Αρχή λειτουργίας

Η δομή της κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 3.5: Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω.



Μέσα στην κυψέλη, τα ιόντα οξυγόνου που σχηματίζονται στην κάθοδο, μετακινούνται, μέσω του αγωγισμού στα ιόντα, ηλεκτρολύτη, στην διαχωριστική επιφάνεια ηλεκτρολύτη-άνοδου. Εκεί αντιδρούν με το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα που περιέχεται στο καύσιμο, παράγοντας νερό και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ τα ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται από την άνοδο, στην κάθοδο.

3.6.3 Περιγραφή της κυψέλης

Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, δεν είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση πολύτιμων μετάλλων για τον καταλύτη. Όπως

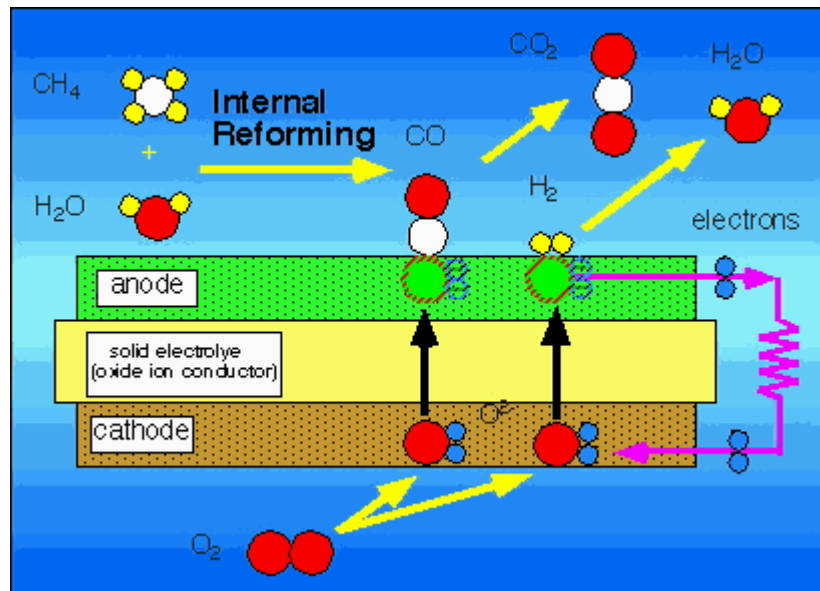
και στην MCFC, το καύσιμο μπορεί να είναι τόσο υδρογόνο, όσο και μονοξείδιο του άνθρακα.

Λειτουργώντας παρόμοια με την MCFC, τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου, μεταφέρονται από την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο. Έτσι το παραγόμενο νερό σχηματίζεται στην άνοδο. Η SOFC αναπτύσσεται από το 1899, όταν ο Nerst πρώτος περιέγραψε το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), σαν αγωγό των ανιόντων του οξυγόνου. Όλες οι SOFC βασίζονται στον ηλεκτρολύτη από ζirkόνιο, με προσθήκη μικρού ποσοστού υπτρίας (Y_2O_3). Σε θερμοκρασίες περί των $800^\circ C$, το ζirkόνιο γίνεται αγωγός των ανιόντων του οξυγόνου. Η τυπική θερμοκρασία λειτουργίας μίας κυψέλης SOFC είναι μεταξύ $800^\circ C$ και $1100^\circ C$. Αυτή είναι και η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας απ όλες τις κυψέλες καυσίμου, με αποτέλεσμα η κατασκευή και η διάρκεια ζωής τους να είναι πρόκληση μα συνάμα και ευκαιρία για τη χρήσης της κυψέλης καυσίμου σε μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.

Στην κάθοδο χρησιμοποιείται μαγγανίτης λανθανίου ποτισμένο με στρόντιο. Η άνοδος είναι κεραμικό μείγμα ζirkονίου (μείγμα ζirkονίου και μετάλλου, συνήθως νικελίου). Η επιλογή του νικελίου γίνεται λόγω της υψηλής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της σταθερότητας του κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων. Η χρησιμοποίηση του νικελίου και ως καταλύτη αναμόρφωσης, σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία, δίνει το πλεονέκτημα της εσωτερικής αναμόρφωσης μέσα στην SOFC, κατευθείαν στην άνοδο.

Λειτουργώντας στους $1000-1100^\circ C$, τα στερεά οξείδια σχηματίζουν ιόντα υδρογόνου, τα οποία άγονται προς τη ροή του καυσίμου, όπου αντιδρούν με το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το υδρογόνο (H_2), ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Αυτή η διαδικασία είναι αντίθετη με το τι συμβαίνει στις άλλες τεχνολογίες κυψελών καυσίμου, στις οποίες το υδρογόνο (H_2) κατευθύνεται προς τα ηλεκτρόδια και μετά προς την πηγή του οξυγόνου (O_2). Αυτή η διαφορά, σε συνδυασμό με τη σταθερότητα των στερεών οξειδίων, επιτρέπει στα συστήματα SOFC να εξαλείψουν την ανάγκη προσθήκης επεξεργαστή καυσίμου και συνεπώς να είναι πιο ευέλικτα από τα συστήματα MCFC, ως προς τον τύπο του

καυσίμου που τροφοδοτούνται. Επιπλέον, τα συστήματα SOFC μπορούν να επιτύχουν ακόμα μεγαλύτερες "πυκνότητες" ισχύος, αφού τα στερεά οξειδία έχουν την δυνατότητα να σχηματίζονται σε μεγάλη ποικιλία μορφών και σχημάτων.



Σχήμα 3.6: Εσωτερική αναμόρφωση κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων

Καθώς οι συμβατικές υψηλής θερμοκρασίας SOFC, λειτουργούν συνήθως μεταξύ 800°C και 1000 °C, οι έρευνες επικεντρώνονται στις μεσαίας θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (IT-SOFC, Intermediate Temperature SOFC). Αυτές λειτουργούν μεταξύ 550°C και 800°C, προσφέροντας ευρύτερη γκάμα υλικών κατασκευής και πιο οικονομική κατασκευή της ίδιας της κυψέλης. Η υψηλής θερμοκρασίας SOFC είναι εξ ολοκλήρου κατασκευασμένη από κεραμικά υλικά, ενώ η IT-SOFC αποτελείται από κεραμικά και μεταλλικά υλικά και χρησιμοποιεί συνδέσεις από ανοξειδωτο αστάλι αντί του πολύ ακριβού κράματος χρωμίου.

Οι βασικοί σχεδιασμοί της SOFC είναι δύο, είτε με βάση τον ηλεκτρολύτη είτε με βάση τα ηλεκτρόδια. Στην πρώτη περίπτωση ο ηλεκτρολύτης είναι μεγάλο εξάρτημα και αποτελεί τη βάση της κατασκευής. Αυτές οι κυψέλες

καυσίμου χρησιμοποιούνται μόνο στις υψηλές θερμοκρασίες, όπου οι συχνά μεγάλες ωμικές απώλειες μπορούν να μειωθούν. Στη δεύτερη περίπτωση, οι κυψέλες κατασκευάζονται με σκοπό τη μείωση των ωμικών απωλειών στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως είναι οι IT-SOFC. Σε αυτές τις κυψέλες ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι το μεγαλύτερο εξάρτημα και στηρίζει την κατασκευή, ενώ ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και να είναι λεπτός. Παραταύτα παρατηρείται ότι παρόλο την μικρή ωμική συνεισφορά, η ωμική αντίσταση των IT-SOFC είναι μεγαλύτερη από αυτή των κυψελών υψηλών θερμοκρασιών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υπέρταση λόγω ενεργοποίησης και συγκέντρωσης, οι οποίες συχνά υπερακοντίζουν την ωμική συνεισφορά. [24]

3.6.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC).

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας δίνει το πλεονέκτημα στην SOFC, έναντι στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου. Η υψηλή θερμοκρασία αυξάνει τον βαθμό απόδοσης της κυψέλης και δίνει τη δυνατότητα της χρησιμοποίησης λιγότερου ακριβού καταλύτη απ' ό,τι οι κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών, αφού με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι χημικοί δεσμοί σπάνε γρηγορότερα.

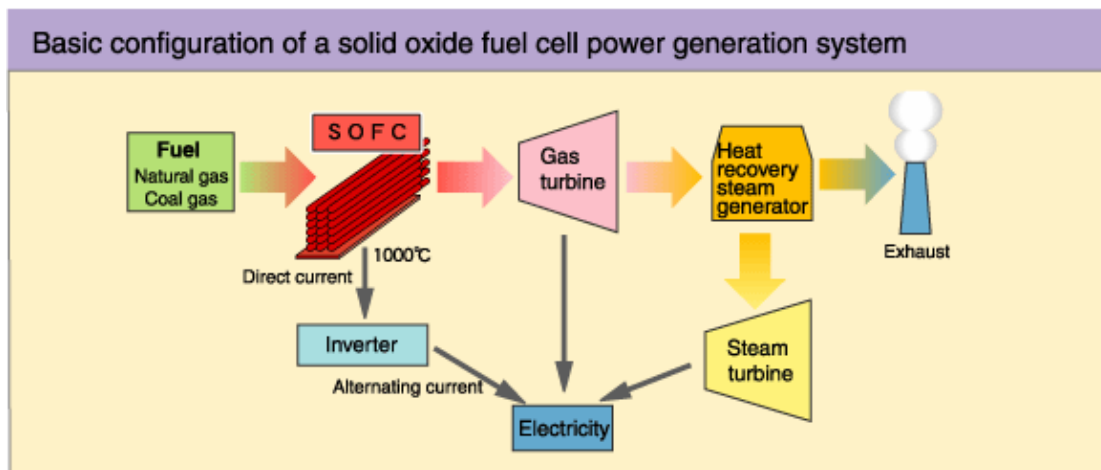
Η μεγάλη θερμοκρασία των SOFC, δίνει το πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης περισσότερων τύπων καυσίμου. Με αυτά τα καύσιμα η αναμόρφωση μπορεί να γίνει στο εσωτερικό της κυψέλης και όχι με τη χρήση ξεχωριστής εξωτερικής συσκευής αναμόρφωσης, μειώνοντας το συνολικό κόστος. Η υψηλή θερμοκρασία χρησιμοποιείται επίσης για συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας, αυξάνοντας το βαθμό απόδοσης του συστήματος.

Με τη χρησιμοποίηση στερεού ηλεκτρολύτη, εκλείπουν τα προβλήματα διάβρωσης και διαχείρισης που έχουν οι υγροί ηλεκτρολύτες. Έτσι το σύστημα γίνεται απλούστερο και πιο οικονομικό.

Η υψηλή θερμοκρασία όμως επιταχύνει τη φθορά των εξαρτημάτων της κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής της κυψέλης. [16]

3.7.5 Εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων, έχουν εύρος ισχύος από 1kW έως 1MW. Οι εφαρμογές τους εστιάζονται, σε μεγάλες μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, δεδομένου ότι οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων έχουν τη μεγαλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας από όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου.



Σχήμα 3.7: Βασικός σχεδιασμός μονάδας συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας (CHP)

Η μεγαλύτερη κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων που έχει κατασκευαστεί, είναι της Siemens, ισχύος 250kW. Ξεκίνησε τη λειτουργία του το 2003 στο Τορόντο του Καναδά, στις εγκαταστάσεις της εταιρείας Kinectrics Inc. Μέχρι το 2004 το σύστημα είχε συμπληρώσει 1100 ώρες λειτουργίας.



Εικόνα 3.6: Μονάδα SOFC 250 kW ,εγκατεστημένη στην εταιρεία Kinectrics, στο Τορόντο του Καναδά

Παρακάτω εικονίζεται το πρώτο σύστημα συμπαραγωγής ισχύος 220kW, αποτελούμενο από κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων ισχύος 200kW και αεριοστρόβιλο ισχύος 20 kW, εγκατεστημένο στο εθνικό Κέντρο Ερευνών για κυψέλες καυσίμου, στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας – Irvine, την άνοιξη του 2002. Λειτουργήσε για 3400 ώρες και είχε απόδοση περίπου 53%.



Εικόνα 3.7: Μονάδα συμπαραγωγής SOFC 220 kW ,εγκατεστημένη στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια.

Η εταιρεία Westinghouse έχει κατασκευάσει στις Ηνωμένες Πολιτείες μονάδες ισχύος 25 kW, ενώ η γερμανική Sulzer αναπτύσσει μονάδες ισχύος 2kW για οικιακή χρήση σε συστήματα συνδυασμένου κύκλου. Επίσης, στην Ευρώπη δοκιμάζεται μία μονάδα ισχύος 100kW, ενώ στην Ιαπωνία δύο άλλες μικρότερες ετοιμάζονται για τη γραμμή παραγωγής.

3.8 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΑΤΟΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (MCFC)

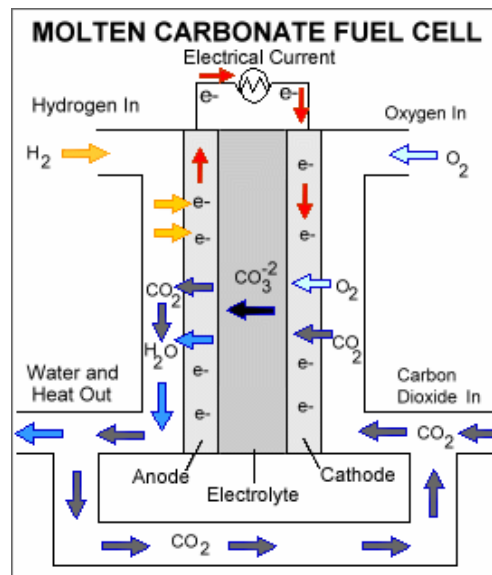
3.7.1 Εισαγωγή

Στις κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων, ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως τήγμα αλκαλικού μετάλλου ανθρακικού άλατος (λιθίου, ποτάσας ή νατρίου) , το οποίο συγκρατείται σε κεραμική μήτρα. Η άνοδος είναι κράμα νικελίου-χρωμίου και η κάθοδος οξείδιο του νικελίου.

Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ 600°C και 700°C και η πίεση ατμοσφαιρική. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος είναι 0.1 – 0.2 W/cm², η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής είναι 40 000 ώρες και το κόστος εκτιμάται ότι θα ανέρχεται στα 1000\$/kW. [2]

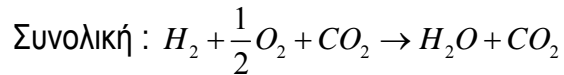
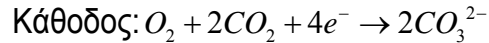
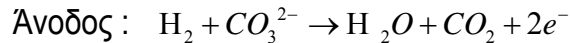
3.7.2 Αρχή λειτουργίας

Η δομή της κυψέλης καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 3.6: Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω.



Στην κάθοδο, το οξυγόνο (O_2) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) του αέρα αντιδρούν μεταξύ τους και παράγουν ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}), τα οποία διαπερνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη της κυψέλης. Αυτά αντιδρούν με το υδρογόνο (H_2) ή το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) στην άνοδο, και παράγεται νερό (H_2O), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ενώ τα ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται από την άνοδο, στην κάθοδο.

Όπως φαίνεται και από τις χημικές αντιδράσεις το διοξείδιο του άνθρακα ανακυκλώνεται από την άνοδο στην κάθοδο. Η μεταφορά γίνεται είτε μέσω της καύσης των καυσαερίων της ανόδου με περίσσεια αέρα, απομακρύνοντας στη συνέχεια το νερό, είτε χρησιμοποιώντας συσκευή ανταλλαγής προϊόντων, για τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια της ανόδου.

3.7.5 Περιγραφή της κυψέλης

Οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC), έχουν το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι για να λειτουργήσουν χρειάζονται οπωσδήποτε το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που περιέχεται στον αέρα. Επειδή λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία μπορούν, όπως και οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), να αναμορφώσουν εσωτερικά τα αέρια όπως το μεθάνιο (CH_4), το οποίο συνδυάζουν με ατμό ($H_2O_{(g)}$) για να σχηματίσουν ένα πλούσιο σε υδρογόνο καύσιμο. Παρ' όλο που η υψηλή θερμοκρασία επιτρέπει την ύπαρξη άνθρακα στην κυψέλη, το θείο (S) μπορεί να την "δηλητηριάσει", ακόμα και σε μικρές ποσότητες.

Το κύριο πρόβλημα με τη λειτουργία και κατασκευή των κυψελών καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) σχετίζεται με τον σχεδιασμό και την κατασκευή των ηλεκτροδίων τους, τα οποία χρησιμοποιούν καταλύτη από νικέλιο. Τα ηλεκτρόδια αυτά πρέπει να είναι ανθεκτικά στο θερμό και οξειδωτικό περιβάλλον του ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι ένα μίγμα αποτελούμενο κατά 68% από ανθρακικό λίθιο (K_2CO_3) και 32% από υδροξείδιο του καλίου (KOH). Ο βαθμός απόδοσης του συστήματος αυτού, όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμένο κύκλο φτάνει το 50%.

3.7.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).

Οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC), έχουν τα ίδια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα λόγω της υψηλής θερμοκρασίας με τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων. [16]

3.7.5 Εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC), χρησιμοποιούνται ως μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 300kW έως 1MW .

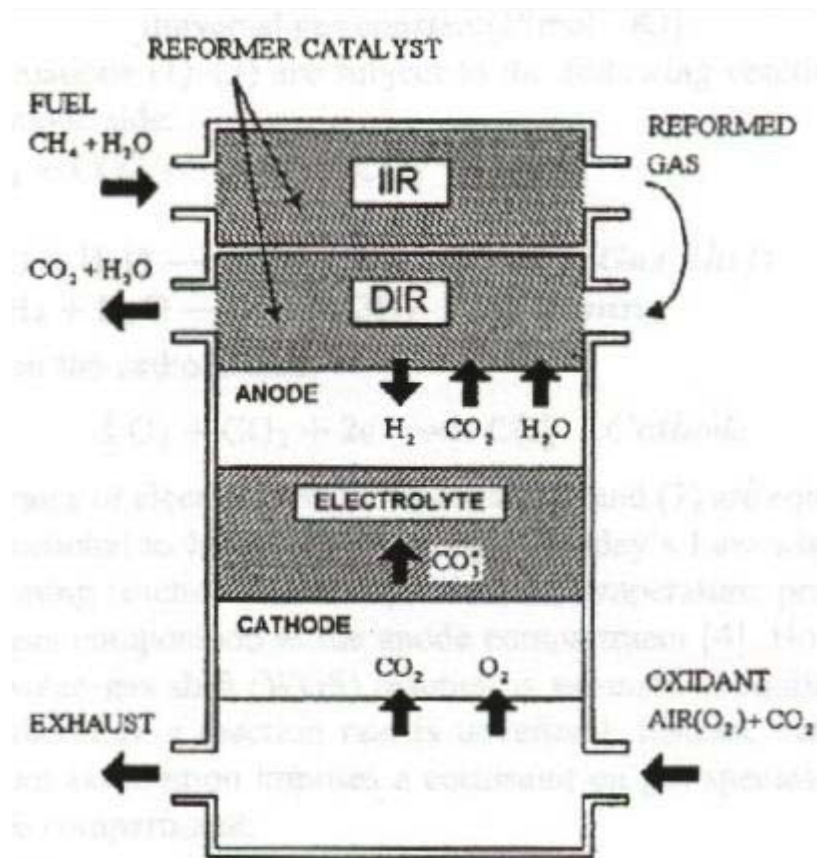
Η μεγαλύτερη μονάδα, ισχύος 2MW, εγκαταστάθηκε στην Santa Clara στην Καλιφόρνια και ξεκίνησε να παράγει ενέργεια τον Απρίλιο του 1996. Η μονάδα η οποία αναπτύχθηκε από την Fuel Cell Energy (FCE), αποτελείται από 16 συστοιχίες κυψελών καυσίμου, κάθε συστοιχία της οποίας παράγει 125kW



Εικόνα 3.8: Μονάδα κυψελών καυσίμου MCFC, αποτελούμενη από 16 συστοιχίες, συνολικής ισχύος 2 MW, στην Santa Clara της Καλιφόρνια.

Στη μονάδα αυτή, το φυσικό αέριο αναμορφώνεται εσωτερικά, μερικώς σε μια εσωτερική μονάδα και μερικώς στις κυψέλες, εξαλείφοντας την ανάγκη των μεγάλων εξωτερικών μονάδων αναμόρφωσης, για την παραγωγή του υδρογόνου.

Ο συνδυασμός αυτός άμεσης (DIR) και έμμεσης (IIR) εσωτερικής αναμόρφωσης του καυσίμου, εικονίζεται παρακάτω.



Σχήμα 3.7: Συνδυασμός άμεσης και έμμεσης εσωτερικής αναμόρφωσης

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται ο συνδυασμός έμμεσης εσωτερικής (IIR) και άμεσης εσωτερικής αναμόρφωσης (DIR), ο οποίος δίνει το πλεονέκτημα καλύτερης θερμικής διαχείρισης. Στο σχέδιο της Fuel Cell Energy, η εσωτερική αναμόρφωση επιτυγχάνεται σε δυο ξεχωριστά στάδια. Στο IIR στάδιο, η μονάδα αναμόρφωσης που περιέχει καταλύτη με βάση το νικέλιο, τοποθετείται κάθε 10 κυψέλες καυσίμου στη συστοιχία. Οι μονάδες αναμόρφωσης, μετατρέπουν περίπου 50-60 % του φυσικού αερίου σε υδρογόνο, πριν την είσοδό του στην άνοδο. Το μερικώς αναμορφωμένο φυσικό αέριο υφίσταται περεταίρω αναμόρφωση στην άνοδο της κυψέλης, η οποία επίσης φέρει καταλύτες αναμόρφωσης. Ο σχεδιασμός αυτός διασφαλίζει όλα τα πλεονεκτήματα της εσωτερικής αναμόρφωσης, περιλαμβάνοντας ολοκληρωτική μετατροπή του

φυσικού αερίου σε υδρογόνο, μείωση της θερμότητας της κυψέλης και απλότητα της κατασκευής [23].

Όμως, το κατασκευαστικό εγχείρημα απέτυχε λόγω της κακής ποιότητας κατασκευής, με αποτέλεσμα την χημική καταστροφή των μισών συστοιχιών της μονάδας. Αφού εντοπίστηκε και διορθώθηκε το πρόβλημα, οι άλλες 8 κυψέλες που απέμειναν, ενεργοποιήθηκαν ξανά και λειτούργησαν έως τον Οκτώβριο του ίδιου έτους.

3.8 Αναγέννηση του συστήματος της κυψέλης καυσίμου

Σε αυτό το σύστημα το νερό αρχικά εισέρχεται στη συσκευή ηλεκτρόλυσης, η οποία δύναται να τροφοδοτείται από ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, όπως ο άνεμος, ο ήλιος, ή ο συνδυασμός τους. Η συσκευή ηλεκτρόλυσης διαχωρίζει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούνται στη κυψέλη καυσίμου. Το νερό που παράγεται από την κυψέλη, ανατροφοδοτείται πίσω στη συσκευή ηλεκτρόλυσης και η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται. Η Nasa καθώς και άλλες εταιρίες σε παγκόσμιο επίπεδο ερευνούν τη λειτουργία του κλειστού αυτού συστήματος.[16]

3.9 Επίδειξη και εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), έχει μπει στην παραγωγή κυρίως για σταθερές μονάδες παραγωγής, ισχύος μέχρι 11MW. Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) και στερεών οξειδίων (SOFC), παρουσίασαν μονάδες παραγωγής ισχύος μέχρι 250kW και 100kW αντίστοιχα, από το τέλος του 1990. Παρόλο που οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) έχουν παρουσιάσει μοντέλα σε λεωφορεία, αυτοκίνητα, μοτοσικλέτες και κινητές μονάδες ισχύος μέχρι 250kW, σε όλο τον κόσμο από την αρχή του 1990, υπάρχουν ακόμη προβλήματα για να μπουν στην

παραγωγή, κυρίως λόγω του υψηλού κατασκευαστικού κόστους τους. Οι PEMFC αναμένεται να βγουν ευρέως στην παραγωγή, σε δέκα με δεκαπέντε χρόνια.

Η Ευρώπη, οι Η.Π.Α., ο Καναδάς και η Ιαπωνία, είναι κυρίαρχοι στις έρευνες, στην ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου. Η Ισλανδία έκανε το τολμηρό βήμα της μετατροπής της σε οικονομία υδρογόνου το 2003. Νομοθετική πράξη για το υδρογόνο, ψηφίστηκε επίσης από τη γερουσία των Η.Π.Α., για την προετοιμασία των Η.Π.Α., στην μελλοντική οικονομία του υδρογόνου. Περισσότερα από ένα δισεκατομμύρια δολάρια θα δαπανηθούν από την αμερικάνικη κυβέρνηση τα επόμενα 5 χρόνια, για την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου και την προετοιμασία της υποδομής των Η.Π.Α., για τη μελλοντική οικονομία του υδρογόνου.

Στον Πίνακα 1, φαίνεται η κατάσταση εμπορευματοποίησης και οι μελλοντικές τάσεις, για διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου. Στον Πίνακα 2, δίνεται η κατάσταση εμπορευματοποίησης και οι μελλοντικές τάσεις στις διάφορες χώρες [11].

Πίνακας 1

Κυψέλη καυσίμου	Κατάσταση εμπορευματοποίησης	Μελλοντικές τάσεις
PAFC	Εμπορικές μονάδες: 50-200kW και 1-11MW Σύνολο: 65MW παγκοσμίως. Κυρίαρχη εταιρεία: United Technologies	Αυξανόμενη τοποθέτηση μονάδων PAFC Διεύρυνση της αγοράς των PAFC
MCFC	Μονάδα επίδειξης στην Καλιφόρνια το 1997: 2MW Ικανότητα παραγωγής 250kW πρωτοτύπων, στα 400MW το 2004 Κυρίαρχη εταιρεία: Fuel Cell Energy Onc.	Αυξανόμενες σταθερές εφαρμογές
SOFC	Μονάδα επίδειξης στην Ολλανδία το 1998: 100kW Κυρίαρχη εταιρεία: Siemens Westinghouse	Αυξανόμενες σταθερές εφαρμογές
PEMFC	Επίδειξη λεωφορείου από την Ballard το 1993 Εμπορική διάθεση λεωφορείων από το 2005 Όλοι οι μεγάλοι κατασκευαστές έχουν πρωτότυπα αυτοκίνητα, κινούμενα από PEM Πρωτότυπα για παραγωγή ισχύος (250kW) και για οικιακές εφαρμογές (1-50kW) Κυρίαρχη εταιρεία: Ballard	Βελτίωση της απόδοσης των PEM, για την λειτουργία στον στόλο των λεωφορείων. Διεύρυνση της αγοράς των PEM

Πίνακας 2

Χώρα	Κατάσταση εμπορευματοποίησης	Μελλοντικές τάσεις
Ευρώπη	PAFC, PEMFC, DMFC για φορητές και κινητές εφαρμογές, SOFC και MCFC, για μονάδες παραγωγής ισχύος	Βελτίωση των εγκαταστάσεων PAFC
Η.Π.Α	Μικρών επιδόσεων αυτοκίνητα Μονάδες ισχύος SOFC, για επίδειξη	Βελτίωση της υποδομής ανεφοδιασμού
Καναδάς	PEMFC για λεωφορεία και αυτοκίνητα	Βελτίωση των PEMFC για τη λειτουργία του στόλου
Ιαπωνία	PEMFC, MCFC και SOFC, για σταθερές και κινητές εφαρμογές	Αύξηση των εγκαταστάσεων PAFC Διεύρυνση της αγοράς των PAFC

3.10 Συμπεράσματα

Σημαντικές είναι οι αλλαγές που συντελούνται στον χώρο της ενέργειας και των μεταφορών. Στο χώρο της ενέργειας προβλέπεται η μετάβαση από την εποχή των μεγάλων ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων στην εποχή της διάσπαρτης, αποκεντρωμένης παραγωγής. Στις μεταφορές υπάρχει η ανάγκη για σημαντικό περιορισμό των εκλυόμενων ρύπων, καθώς και η απεξάρτηση από το πετρέλαιο. Κοινός παρονομαστής στις αλλαγές αυτές είναι το υδρογόνο σαν φορέας ενέργειας και οι κυψέλες καυσίμου σαν μέσο παραγωγής καθαρής ηλεκτρικής ενέργειας από το υδρογόνο.

Στα πλαίσια των επικείμενων αλλαγών, οι ΗΠΑ και η Ιαπωνία έχουν επιδοθεί σε έναν αγώνα δρόμου όσον αφορά την ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής και χρήσης υδρογόνου. Πρόσφατα και η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έδωσε προτεραιότητα στην έρευνα σχετικά με το υδρογόνο και τις κυψέλες καυσίμου. Πολλές αυτοκινητοβιομηχανίες αναπτύσσουν αυτή την στιγμή οχήματα που θα κινούνται με υδρογόνο, ενώ εκτιμάται ότι το 2020 το ένα τρίτο ή το ένα τέταρτο των οχημάτων θα κινείται με υδρογόνο. Σημαντικές είναι και οι αλλαγές που θα πρέπει να συντελεστούν στον χώρο των υποδομών για την μεταφορά και διανομή αυτού του νέου ενεργειακού φορέα.

Ειδικό ενδιαφέρον για το υδρογόνο επιδεικνύουν ορισμένες χώρες με πλούσιο δυναμικό σε ΑΠΕ, με στόχο την απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και μακροπρόθεσμα την εξαγωγή υδρογόνου σε άλλες χώρες. Έτσι, στην Νορβηγία εκπονήθηκε εθνική μελέτη προετοιμασίας για την χρήση του υδρογόνου ως φιλικού προς το περιβάλλον καυσίμου. Αντίστοιχα αναπτύσσονται ειδικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από διάσπαση υδρογονανθράκων. Σε κέντρο της «οικονομίας του υδρογόνου» επιδιώκει να εξελιχθεί η Ισλανδία, όπου στοχεύουν μέχρι το 2020 να απεξαρτηθούν πλήρως από το πετρέλαιο, κάνοντας χρήση υδρογόνου που θα έχει παραχθεί από ηλεκτρόλυση του νερού, με ηλεκτρική ενέργεια από υδροηλεκτρικές μονάδες (χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι τον 21^ο αιώνα, ο OPEC θα αντικατασταθεί από τον HYPEC – Hydrogen Producing Countries).

Σε αυτό το ανταγωνιστικό περιβάλλον, είναι πολύ εύκολο η Ελλάδα να μείνει και πάλι ουραγός και τελικά αποδέκτης τεχνολογιών που θα παράγονται στο εξωτερικό. Και όμως, τμήματα του εξοπλισμού για την παραγωγή (ηλεκτρολυτική μονάδα) και χρήση του υδρογόνου (κυψέλες καυσίμου) θα μπορούσαν να κατασκευαστούν στην Ελλάδα. Επιπλέον, εκτιμάται ότι στην «εποχή του υδρογόνου», η Ελλάδα θα μπορεί να παίξει έναν σημαντικό ρόλο σαν προμηθευτής του καυσίμου αυτού, μια και είναι προικισμένη με πλούσιο δυναμικό ΑΠΕ. Δεν μπορεί βέβαια η Ελλάδα να συγκριθεί με τεχνολογικά εξελιγμένες χώρες όπως την Νορβηγία και την Ισλανδία, αλλά οι νέες τεχνολογίες για το υδρογόνο είναι μία ευκαιρία να μειωθεί η απόσταση που την χωρίζει από τις εξελιγμένες χώρες [27].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

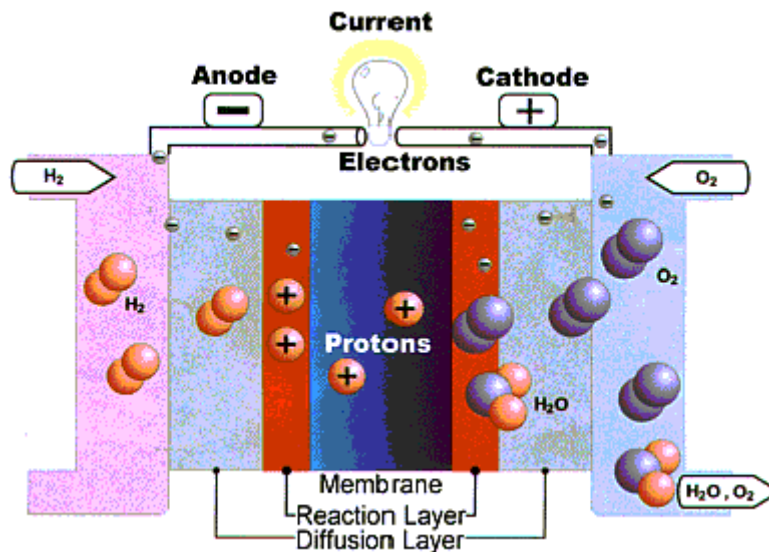
ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

4.1 Εισαγωγή

Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκαν τα κατασκευαστικά στοιχεία των κυψελών καυσίμων και οι διάφοροι τύποι που υπάρχουν. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια πιο λεπτομερής περιγραφή της λειτουργίας και της δομής της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, αφού το εύρος ισχύος της και η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, την καθιστούν κατάλληλη για οικιακές και μικρές βιομηχανικές εφαρμογές και συνεπώς κατάλληλη για χρήση σε μικροδίκτυα χαμηλής τάσης που θα αναπτυχθούν στο μέλλον.

4.2 Λειτουργία

Το σχέδιο και η λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), μπορεί να επεξηγηθεί χαρακτηριστικά παρακάτω.



Σχήμα 4.1. Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τη διπολική πλάκα στην άνοδο, το στρώμα διάχυσης αερίων, το ηλεκτρόδιο της ανόδου, τη μεμβράνη, το ηλεκτρόδιο της καθόδου, το στρώμα διάχυσης αερίων και την διπολική πλάκα στην κάθοδο.

Το υδρογόνο (H_2) ρέει μέσα από το κανάλι της διπολικής πλάκας, στην άνοδο και εισέρχεται στο στρώμα διάχυσης αερίων. Το στρώμα διάχυσης αερίων είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη διασπορά του υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη. Εκεί διασπάται και γίνεται μονατομικό ($H - H$). Ο καταλύτης όμως απελευθερώνει και το ηλεκτρόνιο από το άτομο του υδρογόνου, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πρωτόνια υδρογόνου και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η μεμβράνη επιτρέπει τη διέλευση μόνο των πρωτονίων υδρογόνου και όχι των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια έτσι "εγκλωβίζονται" και αναγκάζονται να περάσουν από εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα.

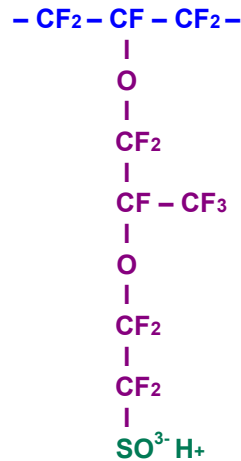
Το οξυγόνο που ρέει από τα κανάλια της διπολικής πλάκας στην κάθοδο, περνάει μέσα από το στρώμα διάχυσης αερίων που υπάρχει και στην κάθοδο και κινείται προς την μεμβράνη. Τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν από την άνοδο στην κάθοδο και ενώνονται με τα ιόντα του υδρογόνου, που πέρασαν διαμέσου της μεμβράνης στην κάθοδο, σχηματίζοντας άτομα υδρογόνου (H). Το μόριο του οξυγόνου (O_2) διασπάται στον καταλύτη της καθόδου σε άτομα οξυγόνου ($O-O$). Στη συνέχεια τα άτομα του υδρογόνου έλκονται προς τα άτομα του οξυγόνου. Η ένωση δύο ατόμων υδρογόνου με ένα άτομο οξυγόνου, σχηματίζει νερό (H_2O).

Το ψυκτικό υγρό ρέει μέσα από τα κανάλια που υπάρχουν ανάμεσα στην εξωτερική πλευρά της διπολικής πλάκας της καθόδου και της διπολικής πλάκας της ανόδου της επόμενης κυψέλης.

4.3 Ανάλυση στοιχείων κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

4.3.1 Δομή ηλεκτρολύτη πολυμερούς μεμβράνης

Η πολυμερής μεμβράνη είναι στερεά κατασκευή, από οργανικό πολυμερές. Η χημική δομή της μεμβράνης Nafion της εταιρείας DuPont, φαίνεται παρακάτω και αποτελείται από τρεις περιοχές:



Σχήμα 4.2. Χημική δομή μεμβράνης Nafion

1. Από ένα κορμό φθορανθράκων, που μοιάζει με τη δομή του Teflon και αποτελείται από μια αλυσίδα εκατοντάδων επαναλαμβανόμενων μονάδων $\text{--CF}_2\text{--CF--CF}_2\text{--}$.
2. Από πλευρικές αλυσίδες $\text{--O--CF}_2\text{--CF--O--CF}_2\text{--CF}_2\text{--}$ που συνδέουν τον κορμό του μορίου με την τρίτη περιοχή.
3. Από συμπλέγματα ιόντων αποτελούμενα από ιόντα θειικού οξέος SO_3^-H^+

Τα ανιόντα SO_3^- είναι μονίμως συνδεδεμένα στην πλευρική αλυσίδα και δεν μπορούν να κινηθούν. Όμως όταν η μεμβράνη ενυδατώνεται

απορροφώντας νερό, τα ιόντα H^+ (πρωτόνια) γίνονται ευκίνητα. Τα κινούμενα πρωτόνια, προσκολλώμενα στα μόρια του νερού μεταπηδούν από ένα SO_3^- σε μια θέση της αλυσίδας, σε ένα άλλο SO_3^- σε κάποια άλλη θέση στην αλυσίδα. Λόγω αυτού του μηχανισμού η ένυδρη μεμβράνη είναι ιδανικός αγωγός των πρωτονίων.

Η θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), περιορίζεται από το γεγονός ότι πρέπει το νερό να διατηρείται σε υγρή μορφή. Η μεμβράνη πρέπει να περιέχει νερό, έτσι ώστε να μεταφέρονται τα πρωτόνια μέσα από αυτήν. Έτσι, η κυψέλη λειτουργεί σε θερμοκρασίες κάτω των $100^{\circ}C$. Η λειτουργία κυψελών σε θερμοκρασίες άνω των 100 βαθμών είναι δυνατή, αρκεί να επικρατούν συνθήκες υψηλής πίεσης, ώστε το νερό να διατηρείται σε υγρή μορφή.

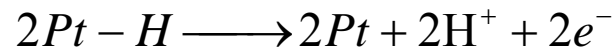
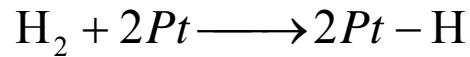
Το κόστος των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σήμερα κυμαίνεται στα $1075 \$/m^2$ το οποίο αναμένεται να μειωθεί. [10]

4.3.2 Καταλύτης

Ο λευκόχρυσος (Pt) είναι ο μόνος καταλύτης ικανός να προσφέρει υψηλούς ρυθμούς αναγωγής του οξυγόνου, στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της PEM, δηλαδή να επιταχύνει την αντίδραση της καθόδου η οποία είναι εκατό φορές αργότερη από την αντίδραση οξειδωσης του υδρογόνου,

Ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται επίσης, λόγω της μοναδικής της ιδιότητας να διασπά τόσο το υδρογόνο, όσο και το οξυγόνο. Ανάμεσα στις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής, μεσολαβεί ένα ενδιάμεσο βήμα, στο οποίο τα άτομα της πλατίνας ενώνονται με τα άτομα του υδρογόνου και του οξυγόνου. Ο δεσμός αυτός είναι τόσο ισχυρός που τραβάει τα άτομα, μα συνάμα αρκετά ασθενής για να απελευθερώνει αποτελεσματικά τα άτομα του υδρογόνου ή του οξυγόνου έτσι ώστε να σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα.

Έτσι η διεργασία που γίνεται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, είναι: τα άτομα του υδρογόνου δεσμεύονται από τον λευκόχρυσο και στη συνέχεια απελευθερώνονται ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια.



Λόγω αυτού του χαρακτηριστικού η πλατίνα, είναι η καλύτερη επιλογή καταλύτη στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). [10]

4.3.3 Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά ηλεκτροδίου-καταλύτη

Τα ηλεκτρόδια είναι πορώδη και σε αυτά υπάρχει το στρώμα του καταλύτη, δηλαδή ο λευκόχρυσος. Ο λευκόχρυσος όμως, είναι ένα πολύ ακριβό και δυσεύρετο στοιχείο και για αυτό το λόγο τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται από πορώδη άνθρακα, στον οποίο γίνεται ομοιόμορφη διασπορά μορίων λευκόχρυσου, τα οποία προσκολλώνται στα άτομα του άνθρακα. Με αυτό τον τρόπο μεγιστοποιείται η συνολική επιφάνεια επαφής των αντιδρώντων σωμάτων με τον καταλύτη. Η διαδικασία αυτή έχει σκοπό τη μείωση του κόστους των ηλεκτροδίων, αυξάνοντας παράλληλα την αποτελεσματικότητά τους.

Τα αέρια αντιδρώντα (υδρογόνο και οξυγόνο), διαχέονται μέσα από τους πόρους του ηλεκτροδίου και έτσι έρχονται σε επαφή με τον καταλύτη. Η μεγάλη διασπορά των μορίων του λευκόχρυσου αυξάνει δραματικά τη συνολική επιφάνεια του, ακόμα και όταν η ποσότητα λευκόχρυσου που χρησιμοποιείται είναι μικρή. Το αποτέλεσμα είναι να αυξάνει σημαντικά η ταχύτητα της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο [1].

4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία της κυψέλης καυσίμου

Υγρασία

Η διαχείριση του παραγόμενου νερού είναι ζωτικής σημασίας για την αποδοτική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Παρόλο που το νερό είναι προϊόν των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου και μεταφέρεται έξω από αυτή κατά τη διάρκεια λειτουργίας της, πρέπει τόσο το υδρογόνο όσο και ο αέρας που εισάγονται να υγροποιούνται. Η υγρασία των αερίων θα πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά. Ακόμα και η ύπαρξη ελάχιστου νερού, μειώνει την αγωγιμότητα της μεμβράνης στα ιόντα υδρογόνου και προκαλεί τη μείωση του ρεύματος της κυψέλης.

Ροή αέρα

Εάν η ροή του αέρα που περνάει από την κάθοδο είναι πολύ αργή, ο αέρας δεν μπορεί να μεταφέρει όλο το παραγόμενο στην κάθοδο νερό, έξω από την κυψέλη καυσίμου και η κάθοδος πλημμυρίζει. Τότε η απόδοση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται καθώς δεν μπορεί αρκετό οξυγόνο να εισχωρήσει μέσα από το πλεονάζον νερό και να φτάσει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου.

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να κυμαίνεται σε κάποια πλαίσια. Αν η θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου μειωθεί πολύ, τότε μειώνεται η απόδοση της κυψέλης. Αν αντίθετα η θερμοκρασία ξεπεράσει το ανώτατο όριο λειτουργίας της κυψέλης, τότε θα αφυδατωθεί η μεμβράνη, λόγω εξάτμισης του νερού, οπότε η κυψέλη θα καταστραφεί.

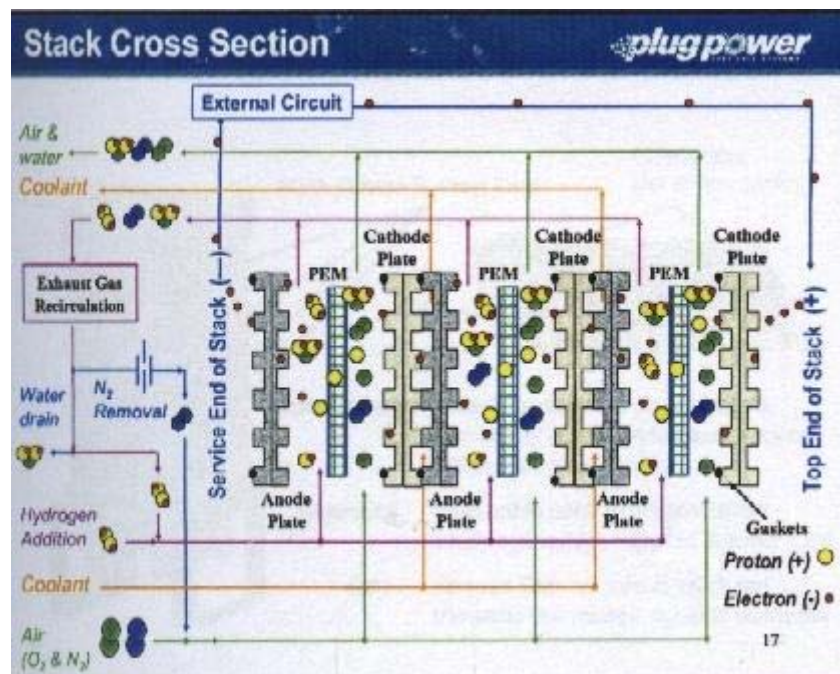
Πίεση

Η πίεση του υδρογόνου θα πρέπει να ελέγχεται. Αν η πίεση είναι πολύ μικρή, τότε μειώνεται η απόδοση της κυψέλης, ενώ αν η πίεση γίνει πολύ μεγάλη τότε τίθεται θέμα δομικής αντοχής της.

4.5 Συστοιχία

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η εν σειρά σύνδεση των κυψελών καυσίμου, δημιουργεί μια συστοιχία. Η παραγόμενη τάση εξαρτάται από τον αριθμό των εν σειρά κυψελών, ενώ το ρεύμα εξαρτάται από το εμβαδό των ηλεκτροδίων, των κυψελών καυσίμου.

Στο παρακάτω σχήμα, φαίνεται μία συστοιχία αποτελούμενη από τρεις κυψέλες καυσίμου.



Σχήμα 4.3. Συστοιχία τριών κυψελών καυσίμου.

Παρουσιάζεται με την άδεια της Plugpower

Παρατηρούμε ότι η διπολική πλάκα, έχει κανάλια και από τις δύο πλευρές. Το υδρογόνο εισέρχεται στα κανάλια της διπολικής πλάκας ανόδου κάθε κυψέλης καυσίμου και το οξυγόνο στα κανάλια της διπολικής πλάκας καθόδου κάθε κυψέλης καυσίμου. Το τέλος κάθε κυψέλης που είναι η διπολική πλάκα καθόδου, εφάπτεται με την αρχή της επόμενης κυψέλης που είναι η διπολική πλάκα ανόδου. Ανάμεσα στις δύο αυτές πλάκες, δηλαδή ανάμεσα στις κυψέλες κυκλοφορεί στα κανάλια το ψυκτικό υγρό.

Σε κάθε κυψέλη αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και στην κάθοδο, περί τα 0.7Volt υπό φορτίο. Τοποθετώντας σε σειρά κυψέλες καυσίμου, παίρνουμε την επιθυμητή τάση της συστοιχίας.

Τα ηλεκτρόνια που διασπώνται από το υδρογόνο στην άνοδο, δεν ρέουν προς την κάθοδο, αφού δεν υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα που να συνδέει την άνοδο με την κάθοδο της κάθε κυψέλης. Έτσι κινούνται προς τα πίσω, στην αγωγή για τα ηλεκτρόνια, διπολική πλάκα της ανόδου, περνάνε στην επίσης αγωγή διπολική πλάκα της καθόδου της προηγούμενης κυψέλης, όπου ενώνονται με τα πρωτόνια και σχηματίζεται νερό.

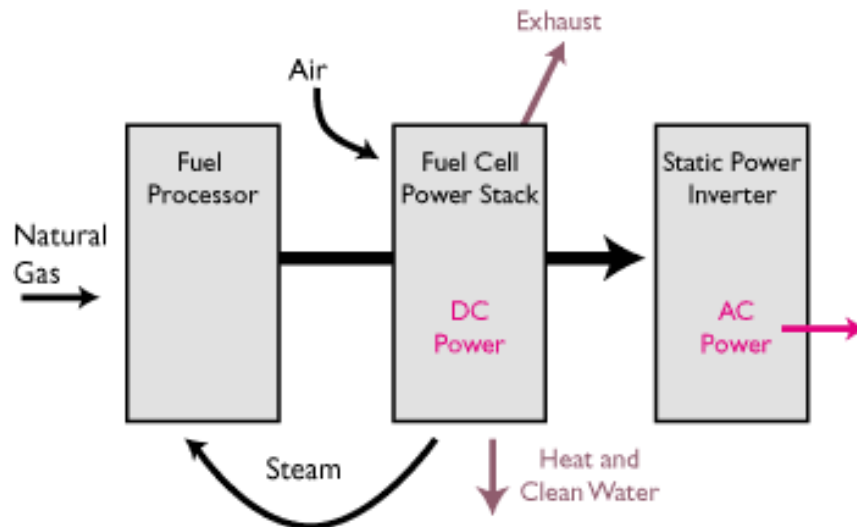
Ροή ηλεκτρονίων μέσα από εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα υπάρχει, ανάμεσα στην άνοδο της πρώτης κυψέλης και στην κάθοδο της τελευταίας κυψέλης. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων εξαρτάται από τις αντιδράσεις μέσα στην κυψέλη. Άρα όσο μεγαλύτερη είναι η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψέλης καυσίμου, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ηλεκτρικό ρεύμα.

4.6 Μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με PEMFC

Η κυψέλη καυσίμου μετατρέπει την χημική ενέργεια των υδρογονανθράκων (του υδρογόνου) απευθείας σε συνεχές ρεύμα και τάση. Μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κυψέλες καυσίμου αποτελείται, από τρία βασικά μέρη:

- Μονάδα επεξεργασίας καυσίμου (αναμορφωτής). Είναι μονάδα που μετατρέπει καύσιμα όπως το φυσικό αέριο, σε υδρογόνο

- Τη μονάδα ισχύος: Περιλαμβάνει μία ή περισσότερες συστοιχίες κυψελών καυσίμου.
- Ηλεκτρονικά ισχύος τα οποία περιλαμβάνουν, τον μετατροπέα ανύψωσης και τον αντιστροφέα. Ο μετατροπέας ανύψωσης, συνήθως περιλαμβάνεται στην κυψέλη καυσίμου.



Σχήμα 4.4. Μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κυψέλες καυσίμου

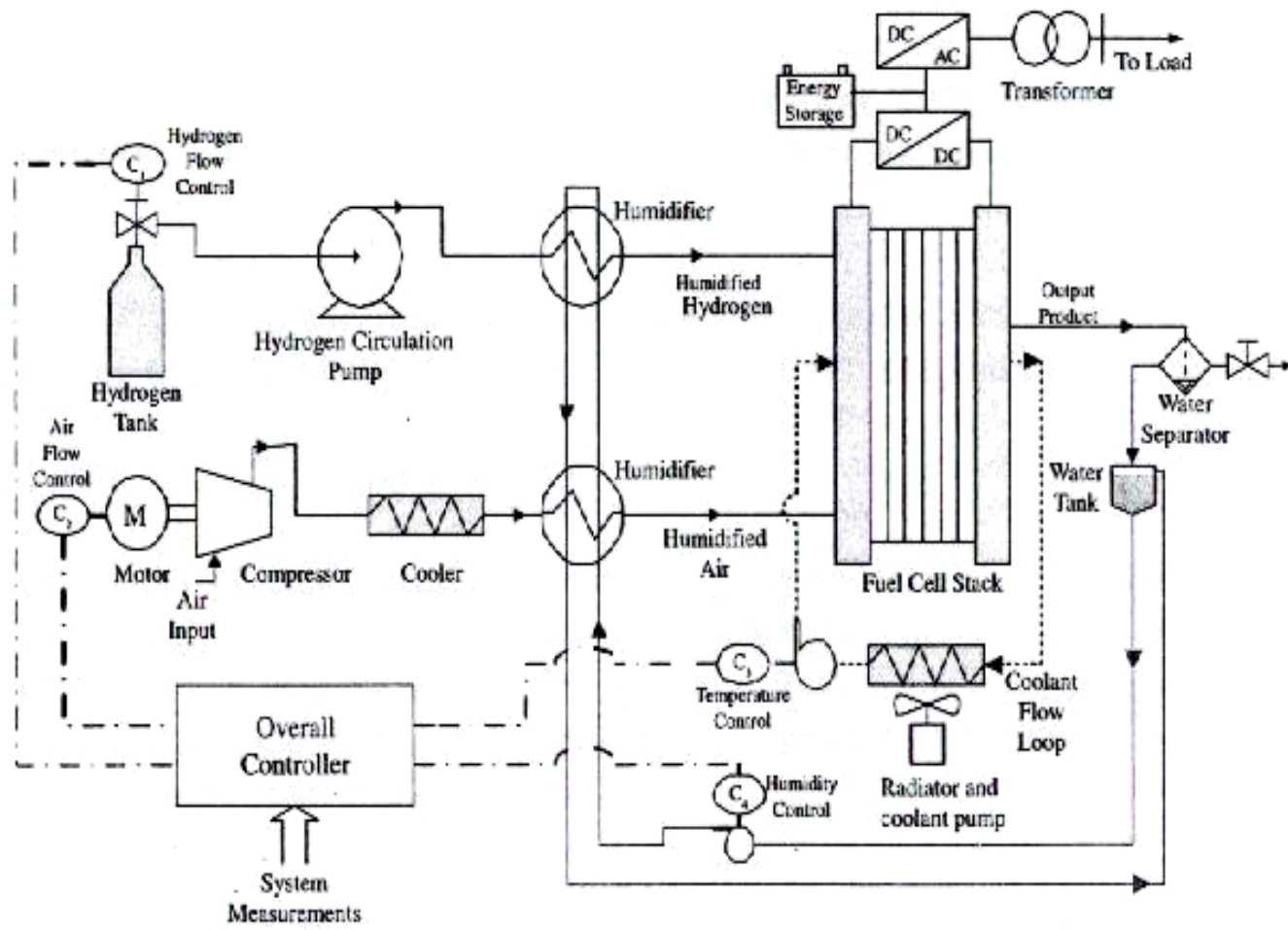
Για να είναι βέλτιστη η απόδοση της κυψέλης καυσίμου και να προσαρμόζεται στις μεταβολές του φορτίου, θα πρέπει η χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος, να παραμένει σε συγκεκριμένο επίπεδο. Αυτό επιτυγχάνεται, ελέγχοντας παραμέτρους όπως, το ρυθμό ροής των αντιδρώντων, την συνολική πίεση, τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων, τη θερμοκρασία και την υγρασία της μεμβράνης.

Για τον έλεγχο των παραπάνω παραμέτρων χρησιμοποιούνται διάφορα βοηθητικά εξαρτήματα, όπως ανεμιστήρες για το ψυκτικό υγρό, αντλίες για την κυκλοφορία του υδρογόνου, υγραντήρες για τα αντιδρώντα, κ.α. Τα εξαρτήματα που σχετίζονται με τους μετατροπείς ισχύος και τον έλεγχο του συστήματος, περιλαμβάνουν μετατροπέα ανύψωσης και αντιστροφέα, ελεγκτή του συστήματος και μπαταρίες ή υπερπυκνωτές. Ο αριθμός των βοηθητικών

εξαρτημάτων και ο τύπος τους διαφέρει από μονάδα σε μονάδα, ανάλογά με την εφαρμογή [12].

Το διάγραμμα μιας μονάδας PEM, φαίνεται στο σχήμα και δείχνει τα βοηθητικά εξαρτήματα, μαζί με τα σήματα εισόδου και εξόδου [12].

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, περιλαμβάνει εκτός από την συστοιχία, βοηθητικά εξαρτήματα, όπως συμπιεστές, αντλίες, υγραντήρα, ψυκτικά και ηλεκτρονικά για τον ελεγκτή [12].



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα λειτουργίας μονάδας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κυψέλη καυσίμου

Περιγραφή του διαγράμματος

Ξεκινώντας από το σημείο εισαγωγής του αέρα, υπάρχει κινητήρας ο οποίος κινεί τον συμπιεστή. Ο αέρας στη συνέχεια ψύχεται και περνάει μέσα από τον υγραντήρα, όπου αποκτάει την απαραίτητη υγρασία. Ο υγροποιημένος αέρας τότε εισέρχεται στην είσοδο της καθόδου της συστοιχίας των κυψελών καυσίμου.

Παράλληλα το υδρογόνο που υπάρχει αποθηκευμένο σε δεξαμενή, εισέρχεται στο κύκλωμα, με συγκεκριμένη πίεση που ρυθμίζεται κατάλληλα από τη βάνα ρυθμίσεως πίεσης. Στη συνέχεια περνάει μέσα από τον υγραντήρα, για να υγρανθεί και οδηγείται στην είσοδο της ανόδου της συστοιχίας των κυψελών καυσίμου.

Από την έξοδο της ανόδου και της καθόδου εξέρχονται τα προϊόντα των αντιδράσεων. Από αυτά διαχωρίζεται το νερό, το οποίο συγκρατείται σε δεξαμενή. Το νερό αυτό, μέσω αντλίας κυκλοφορεί στο σύστημα του υγραντήρα και χρησιμοποιείται για την ύγρανση του υδρογόνου και του αέρα.

Στο σύστημα ψύξης, το ψυκτικό υγρό με τη βοήθεια αντλίας, κυκλοφορεί εισέρχεται στη συστοιχία, στην έξοδο μπαίνει στο ψυγείο όπου ψύχεται από ανεμιστήρα και ξαναμπαίνει στην συστοιχία. Στο ίδιο κύκλωμα υπάρχει η δυνατότητα θέρμανσης του ψυκτικού, ένα οι συνθήκες λειτουργίας της μονάδας είναι πολύ ψυχρές.

Η συστοιχία δίνει συνεχή τάση και ρεύμα. Ακολουθεί ο μετατροπέας ανύψωσης, ο οποίος ανεβάζει το επίπεδο της συνεχούς τάσης στο επιθυμητό και επίσης τροφοδοτεί τα βοηθητικά εξαρτήματα. Στην έξοδο του μετατροπέα, συνδέονται οι μπαταρίες, ενώ ακολουθεί αντιστροφέας, για την τροφοδοσία εναλλασσόμενων φορτίων ή την σύνδεση στο δίκτυο.

Στο κύκλωμα υπάρχουν αισθητήρες που ελέγχουν την παροχή του υδρογόνου και του οξυγόνου, το κύκλωμα του υγραντήρα και τη θερμοκρασία του ψυκτικού άρα και της συστοιχίας. Τα σήματα ελέγχου, οδηγούνται στον κεντρικό επεξεργαστή. Έτσι αν παραδείγματος χάρη, ανέβει η θερμοκρασία του ψυκτικού, ο επεξεργαστής θα δώσει εντολή, στον κινητήρα του ανεμιστήρα στο κύκλωμα

του ψυκτικού, να αυξήσει τις στροφές του ανεμιστήρα. Σε πιο σοβαρές περιπτώσεις, ο επεξεργαστής σταματάει τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

Κατά την κανονική λειτουργία της συστοιχίας, η δυσλειτουργία των εξαρτημάτων, όπως οι συμπιεστές, οι ανεμιστήρες, οι αντλίες, οι κινητήρες, οι αισθητήρες θερμοκρασίας και υγρασίας, οι ηλεκτρονόμοι και λοιπά ηλεκτρονικά, μπορεί να προκαλέσουν μείωση της απόδοσης ή ακόμα και βλάβη στη μονάδα, όπως ανάφλεξη διαρρέοντος υδρογόνου, κόπωση υλικών, φθορά, ξήρανση της μεμβράνης, υπερθέρμανση και πάγωμα του νερού στα κανάλια. Για παράδειγμα, η ανεπαρκής κυκλοφορία ψυκτικού, λόγω βλάβης της αντλίας του ψυκτικού, οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, με αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης εξόδου και έτσι της ονομαστικής ισχύος εξόδου της συστοιχίας. Άλλες βλάβες, μπορεί να προκαλέσουν μείωση της ονομαστικής ισχύος εξόδου ή διακοπή της λειτουργίας του συστήματος [12].

Η PEM είναι αρκετά ευαίσθητη στην υγρασία των αντιδρώντων αερίων. Οποιαδήποτε πλεονάζον νερό (υγρό), που μπορεί να περάσει από τον υγραντήρα στην κυψέλη, μειώνει την απόδοση της και πιθανόν προκαλεί βλάβη στην συστοιχία. Από την άλλη, η PEM που λειτουργεί χωρίς σύστημα ύγρανσης παρουσιάζει 40% πτώση της ισχύος της. Η μείωση της απόδοσης, οφείλεται κυρίως στην αύξηση της εσωτερικής αντίστασης, αποτέλεσμα της ξήρανσης της μεμβράνης.

Στην PEM, η ροή του υδρογόνου πρέπει να είναι συνεχής, για να διατηρεί την ισχύ εξόδου, στο επιθυμητό επίπεδο.

4.7 Τρόποι μείωσης κόστους

Η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, είναι στιβαρή κατασκευή, αθόρυβη, καθαρή και αποδοτική. Το κόστος της όμως είναι υψηλό και έτσι ο πρωταρχικός στόχος των ερευνών είναι η μείωση του κόστους, ξεκινώντας από τα πιο σημαντικά, του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων, της συστοιχίας, του αναμορφωτή καυσίμου, της μονάδας ηλεκτρονικών ισχύος και του συστήματος παροχής αέρα.

Μείωση του κόστους της Μembrάνης

Η μείωση του κόστους της μεμβράνης μπορεί να επιτευχθεί, χρησιμοποιώντας μη φθοριομένους πολυμερείς ηλεκτρολύτες, με βάση ένα φθηνότερο σουλφονικού πολυμερές. Η σουλφούρωση των πολυαιθερικών κετονών και του πολυστυρενίου, παράγει υψηλής αγωγιμότητας πολυμερή χωρίς φθόριο. Η εισαγωγή μικρών σουλφονικών ομάδων, στην απόληξη των πλευρικών αλυσίδων, αυξάνει την θερμική σταθερότητα. Έχει γίνει εκτεταμένη μελέτη για την παραγωγή οικονομικότερων μεμβρανών, που θα αντικαταστήσουν τις μεμβράνες Nafion της εταιρείας DuPont, εισάγοντας στυρένιο και σουλφονικά οξέα μέσω ακτινοβόλησης, στις ήδη υπάρχουσες μεμβράνες του εμπορίου, όπως οι PTSE, FEP, PFA.

Άνυδρη Μembrάνη

Οι μεμβράνες πρέπει να είναι άνυδρες, έτσι ώστε να έχουν καλή ιοντική αγωγιμότητα. Γι' αυτό το λόγο η PEMFC, απαιτεί τη χρήση συστήματος διαχείρισης του νερού, το οποίο αποτελείται από υγραντήρες του αέρα και του υδρογόνου και σύστημα ανάκτησης του νερού. Η πολυπλοκότητα του συστήματος μπορεί να μειωθεί, με την ανάπτυξη άνυδρων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι δεν χρειάζονται ύγρανση. Αυτό θα επιτρέψει τη λειτουργία της PEM, σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες των 100°C, αυξάνοντας την απόδοση. Η υψηλότερη θερμοκρασία, ελαττώνει την ποσότητα του λευκόχρυσου που απαιτείται, μειώνοντας περαιτέρω το κόστος. Πολυμερή οξέων – βάσεων, όπου το ισχυρό οξύ ενώνεται με πολυμερή βάση, έχουν καλή ιοντική αγωγιμότητα, χωρίς την ανάγκη ύπαρξης υγρασίας. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν τα βασικά πολυμερή όπως το PEO, PVA (πολυβινυλοαλκοόλη), PAAM (πολυακρυλαμίδια), PVP (πολυβινυλοπυρολιδόνες), PEI, PBI, σε συνδυασμό με σουλφουρικό, φωσφορικό και άλλα οξέα. Επίσης το νερό στα σουλφονικά πολυμερή, μπορεί να αντικατασταθεί από λιγότερο πτητικά ιοντικά υγρά, όπως οι ετεροκυκλικές αμίνες όπως το ημιδαζόλιο. Παρόλα αυτά η απόδοση αυτών των άνυδρων μεμβρανών είναι ακόμα πολύ μικρότερη από τις μεμβράνες Nafion.

Ηλεκτρόδια μικρής περιεκτικότητας σε λευκόχρυσο

Η μείωση της ποσότητας του λευκόχρυσου που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια, είναι ο κύριος σκοπός των ερευνών. Έχει βρεθεί ότι ηλεκτρόδια μικρής περιεκτικότητας σε λευκόχρυσο, σε συνεργασία με το στρώμα διάχυσης αερίων, λειτουργεί πολύ καλύτερα, απ' ό,τι χωρίς αυτό. Στις μέρες μας αναπτύσσονται στρώματα διάχυσης αερίων κατασκευασμένα από νανοσωλήνες άνθρακα. Η εξάλειψη του λευκόχρυσου από τα ηλεκτρόδια θα μειώσει δραματικά το κόστος των PEM. Ο λευκόχρυσος μπορεί να αντικατασταθεί από μεταλλικά οξειδία όπως μίγματα αγώγιμων οξειδίων, ένυδρα, άμορφα FePO_x , αλλά οι έρευνες έχουν πολύ δρόμο να διανύσουν ακόμα.

Ηλεκτροκαταλύτες ανεκτικοί στο CO

Εφόσον ο λευκόχρυσος είναι ο καλύτερος καταλύτης, η μικρή του ανεκτικότητα στο CO, έχει βελτιωθεί με τη χρήση κραμάτων όπως το κράμα λευκόχρυσου – ρουθηνίου (Pt-Ru) και μολυβδαίνιου - ρηνίου (Mo-Re). Η οξειδωση του CO, που σε αντίθετη περίπτωση θα παρέμενε ισχυρά απορροφημένη στον λευκόχρυσο, τώρα καταλύεται από στοιχεία οξυγόνου ή υδροξυλίου και απορροφάτε από το γειτονικό ρουθίνιο. Διμεταλλικά μείγματα όπως ο λευκόχρυσος - Βισμούθιο (Pt-Bi), μπορεί να έχουν πιο κανονική και θερμοδυναμική σταθερότητα αλλά οι έρευνες δεν έχουν ακόμη επεκταθεί στον τομέα αυτό.

Υλικά διπολικών πλακών

Το κόστος των διπολικών πλακών μπορεί να μειωθεί, αντικαθιστώντας τις πλάκες από γραφίτη, με σύνθετες πλάκες από μείγματα αγώγιμων και μη αγώγιμων πολυμερών σκονών. Ο μη πορώδης γραφίτης είναι το συνηθέστερο υλικό κατασκευής διπολικών πλακών, αλλά η κατασκευή είναι ακριβή, καθώς απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα επεξεργασίας του στις μηχανές CNC. Έχουν χρησιμοποιηθεί μεταλλικές διπολικές πλάκες αλλά η διάρκεια ζωής είναι

μικρή, αφού αποσυντίθενται στο υψηλά όξινο περιβάλλον. Μία λύση στο πρόβλημα αυτό μπορεί να είναι η επικάλυψη των διπολικών πλακών. Η κάλυψη αυτή όμως έχει τη τάση να σπάει λόγω του ανόμοιου συντελεστή διαστολής του μετάλλου και του καλύμματος. Μια παραλλαγή των μεταλλικών διπολικών πλακών, είναι οι πορώδεις διπολικές πλάκες, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν και σαν διπολικές πλάκες και σαν στρώμα διάχυσης αερίων. Οι συνθέσεις πολυμερών μετάλλου - άνθρακα, είναι καλύτερα και σαν υλικά και σαν κόστος κατασκευής. Τα καταλληλότερα πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά, όπως το πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο και οι ρητίνες, όπως ο βινυλεστέρας .[11]

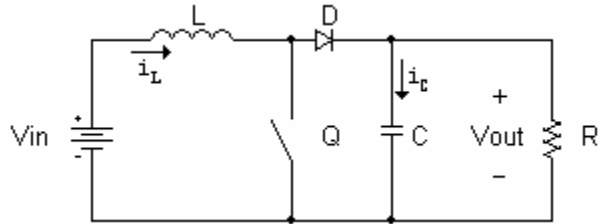
4.8 Ηλεκτρονικά Ισχύος

4.8.1 Γενικά

Η κυψέλη καυσίμου παράγει συνεχές ρεύμα και τάση. Για την τροφοδότηση εναλλασσόμενων φορτίων ή για τη σύνδεση της κυψέλης καυσίμου στο δίκτυο, απαιτείται η παρεμβολή συστημάτων ηλεκτρονικών ισχύος. Στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου, τοποθετείται μετατροπέας ανύψωσης, για να αυξήσει και να σταθεροποιήσει τη συνεχή τάση εξόδου της κυψέλης καυσίμου, στην επιθυμητή τιμή. Στην έξοδο του μετατροπέα, συνδέεται ο αντιστροφέας, για τη μετατροπή της συνεχούς τάσης, σε εναλλασσόμενη.

4.8.2 Μετατροπέας ανύψωσης

Ο μετατροπέας ανύψωσης (step-up ή boost converter) είναι διάταξη ηλεκτρονικών ισχύος, η οποία λαμβάνει σαν είσοδο συνεχή τάση και δίνει στην έξοδό της επίσης συνεχή τάση. Είναι δηλαδή με ένας dc/dc μετατροπέας. Ο μετατροπέας αυτός δίνει στην έξοδό του υψηλότερη τάση από αυτή της εισόδου. Η ελάχιστη τάση εξόδου ισούται με την τάση εισόδου. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται μια τυπική διάταξη μετατροπέα ανύψωσης.



Σχήμα 6.1 Μετατροπέας ανύψωσης

Το Q είναι ημιαγωγικός διακόπτης και μπορεί να είναι MOSFET, τρανζίστορ, GTOs, IGBTs, θυρίστορ, ανάλογα με την απαιτούμενη ισχύ εξόδου του μετατροπέα.

Οι μετατροπείς συνεχούς τάσης, βρίσκουν εφαρμογές στις εξής περιοχές :

- Συστήματα ελέγχου ταχύτητας κινητήρων συνεχούς ρεύματος.
- Συστήματα ηλεκτρικής τροφοδοσίας τηλεπικοινωνιών και διαστημικών συστημάτων.
- Παλμοτροφοδοτικά ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών κυκλωμάτων υψηλής συχνότητας και απόδοσης. [6]

Η τάση εξόδου της συστοιχίας κυψελών καυσίμου, είναι χαμηλή και συνεχώς μεταβαλλόμενη. Έτσι χρησιμοποιείται ο μετατροπέας ανύψωσης, ο οποίος ανυψώνει τη συνεχή τάση και τη σταθεροποιεί στην επιθυμητή τιμή. Από την έξοδο του μετατροπέα τροφοδοτούνται όλα τα βοηθητικά εξαρτήματα και η μονάδα ελέγχου της κυψέλης καυσίμου, συνδέονται οι μπαταρίες και τέλος ο αντιστροφέας.

Ο μετατροπέας ανύψωσης, περιλαμβάνεται στη μοντελοποίηση της κυψέλης καυσίμου, σαν έλεγχος του ρεύματος εξόδου από την συστοιχία έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η βέλτιστη λειτουργία για δεδομένη ροή καυσίμου, όπως έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 5.2

4.8.3 Αντιστροφέας

Ο αντιστροφέας είναι διάταξη ηλεκτρονικών ισχύος, που έχει την ιδιότητα να μετατρέπει μία πηγή συνεχούς τάσης ή ρεύματος σε εναλλασσόμενη μεταβλητού πλάτους και συχνότητας

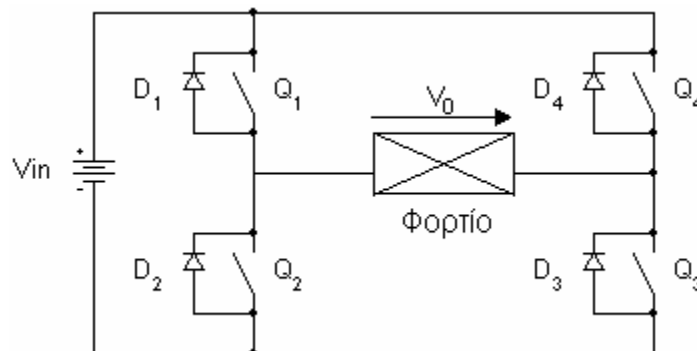
Ο αντιστροφέας χρησιμοποιείται σε όλο και περισσότερες εφαρμογές ηλεκτρικής ενέργειας, κυρίως λόγω της ευελιξίας που παρέχει στον έλεγχο των παραμέτρων της εναλλασσόμενης τάσης εξόδου.

Οι αντιστροφείς έχουν εφαρμογές στις εξής περιοχές:

- Συστήματα ελέγχου ταχύτητας εναλλασσόμενων ηλεκτρικών κινητήρων.
- Συστήματα μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας.
- Συστήματα ελέγχου τάσης εξόδου αιολικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας.
- Συστήματα ελέγχου θερμοκρασίας με επαγωγή
- Συστήματα ήπιων μορφών ενέργειας
- Συστήματα αδιάλειπτης παροχής ισχύος (UPS)

Οι αντιστροφείς δίνουν στην έξοδο μονοφασική ή τριφασική τάση.

Παρακάτω φαίνεται ένας μονοφασικός αντιστροφέας, συνδεσμολογίας γέφυρας.



Σχήμα 6.2: Μονοφασικός αντιστροφέας, συνδεσμολογίας γέφυρας

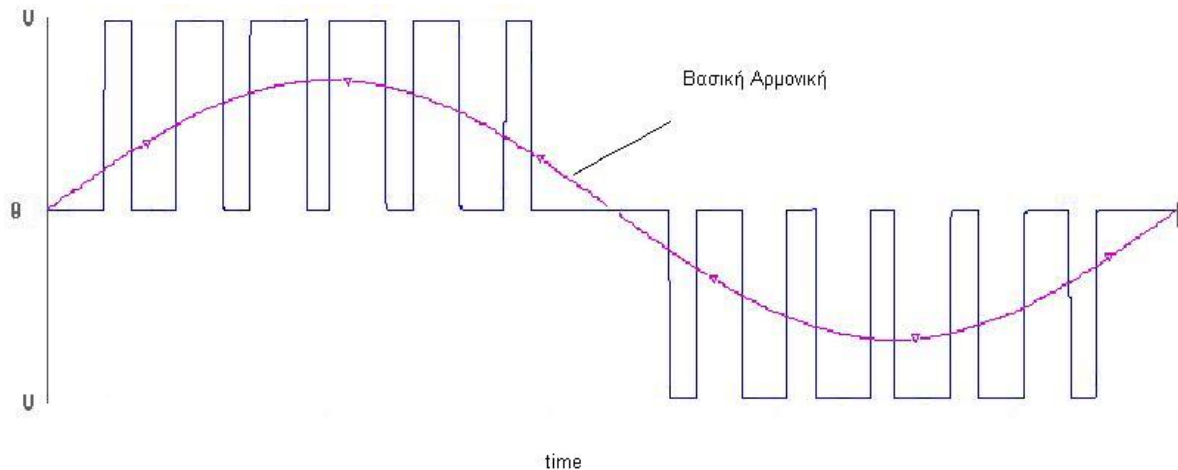
Ως διακόπτες χρησιμοποιούνται ημιαγωγικά στοιχεία, όπως MOSFET, τρανζίστορ, GTOs, IGBTs, θυρίστορ, ανάλογα με τις απαιτήσεις σε διακοπτική συχνότητα και ισχύ.

Η εναλλασσόμενη τάση που παράγεται από τον αντιστροφέα αποτελείται από τη βασική αρμονική (50Hz) και τις ανώτερες αρμονικές (150Hz και άνω). Το πρόβλημα που υπάρχει είναι ότι η ισχύς των ανώτερων αρμονικών παραμένει πολύ μεγάλη σε σχέση με την ισχύ της βασικής αρμονικής στα 50 Hz, με αποτέλεσμα να είναι πολύ δύσκολη η κατασκευή χαμηλοπερατού φίλτρου που να αποκόπτει τις συχνότητες πάνω από 150Hz, ενώ να επιτρέπει τη διέλευση στη συχνότητα των 50Hz.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται αντιστροφείς, με ημιτονοειδή διαμόρφωση εύρους παλμών SPWM.

Η τεχνική SPWM παράγει στην έξοδό της μια κυματομορφή τάσης που αποτελείται από περισσότερους από έναν παλμούς ανά ημιπερίοδο. Οι παλμοί αυτοί έχουν πλάτος ίσο με την τιμή της τάσης εισόδου. Η διάρκεια των παλμών στην αρχή της ημιπεριόδου είναι μικρή, ενώ αυξάνει προοδευτικά μέχρι το μέσο της ημιπεριόδου και από το μέσο, μέχρι το τέλος της ημιπεριόδου το πλάτος των παλμών μειώνεται.

Η τεχνική αυτή έχει σκοπό να μετατοπίσει τις παράσιτες αρμονικές σε υψηλότερες συχνότητες, έτσι ώστε να είναι πιο μεγάλη η απόστασή τους από της βασική αρμονική και να είναι πιο εύκολο να κατασκευαστεί ένα φίλτρο που να επιτρέπει τη διέλευση μόνο της βασικής αρμονικής. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η τάση εξόδου του αντιστροφέα SWPM για 6 παλμούς ανά ημιπερίοδο.



Σχήμα 6.3: Τάση εξόδου αντιστροφέα SPWM

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το φάσμα της SPWM είναι ο συντελεστής διαμόρφωσης (M_f ή m) και η ανοιγμένη συχνότητα φορέα (F_{nc}).

Η βασική αρμονική της τάσης εξόδου έχει πλάτος

$$V_{inv,1} = V_{fc} \cdot m$$

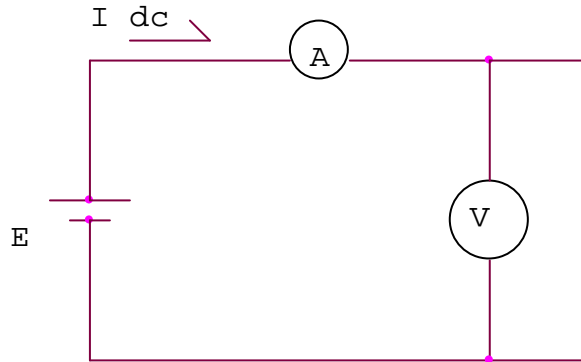
όπου V_{fc} είναι η συνεχής τάση εισόδου του αντιστροφέα, δηλαδή η τάση εξόδου από την κυψέλη καυσίμου. [6]

Η τάξη και το πλάτος των ανώτερων αρμονικών καθορίζεται από το συντελεστή διαμόρφωσης και την ανοιγμένη συχνότητα φορέα, όμως στην συγκεκριμένη μελέτη δεν θα μας απασχολήσουν.

4.8.4 Ροή ισχύος

Στα προβλήματα ροής ισχύος, είναι σημαντική η σχέση μεταξύ της ενεργού ισχύος (P), της άεργου ισχύος (Q) και της τάσης του ζυγού (V_t) ή της παραγόμενης τάσης (E). Το ερώτημα που τίθεται, σχετίζεται με την κατεύθυνση της ροής ισχύος και συγκεκριμένα είναι, εάν η ισχύς παράγεται ή καταναλώνεται.

Στα κυκλώματα συνεχούς ρεύματος, η παραγωγή ή η κατανάλωση ισχύος από το κύκλωμα, είναι προφανής. Ας θεωρήσουμε το κύκλωμα παρακάτω, όπου κυκλοφορεί συνεχές ρεύμα I_{dc} . [5]



Σχήμα 6.4: Κύκλωμα συνεχούς ρεύματος

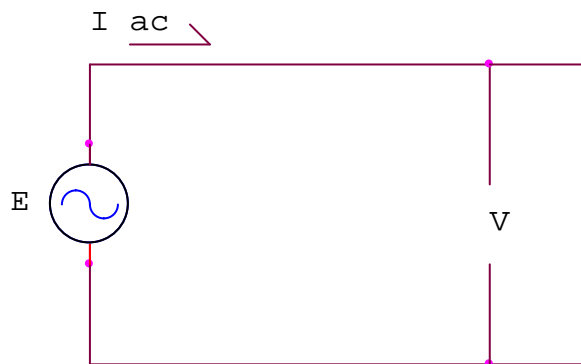
Εάν το ρεύμα και η τάση είναι θετικά μεγέθη, τότε η πηγή παράγει ενέργεια.

$$P = V \cdot I_{dc}$$

Εάν το ρεύμα είναι αρνητικό, τότε η πηγή απορροφάει ενέργεια.

$$P = V \cdot (-I_{dc})$$

Στην περίπτωση του εναλλασσόμενου ρεύματος, όπως φαίνεται στο παρακάτω κύκλωμα:



Σχήμα 6.5: Κύκλωμα εναλλασσόμενου ρεύματος

Το ρεύμα είναι $I_{ac} = I_{ac} \angle -\theta$

Το διανυσματικό διάγραμμα του ρεύματος με την τάση είναι:



Η ισχύς είναι: $S = V \cdot I_{ac}^* = P + jQ = |V| \cdot |I| \cdot \cos \theta + j|V| \cdot |I| \cdot \sin \theta$

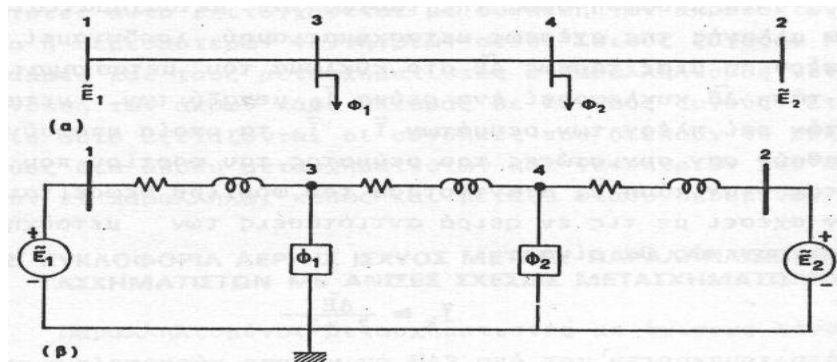
όπου θ , η γωνία ανάμεσα στην τάση και το ρεύμα.

Εάν η ενεργός ισχύς $P = |V| \cdot |I| \cdot \cos \theta$ είναι θετική, τότε η πηγή παράγει ενεργό ισχύ, ενώ αν είναι αρνητική καταναλώνει ενεργό ισχύ.

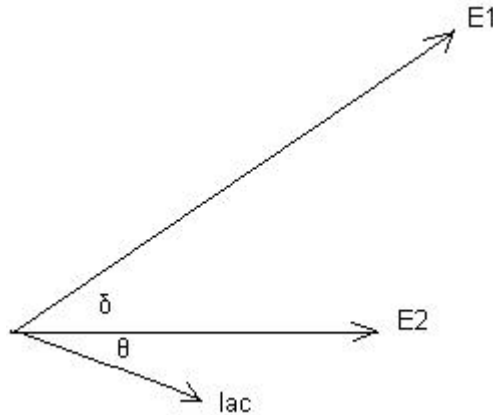
Ομοίως αν η άεργος ισχύς $Q = |V| \cdot |I| \cdot \sin \theta$ είναι αρνητική, τότε η πηγή παράγει άεργο ισχύ, ενώ εάν είναι θετική απορροφά άεργο ισχύ. [5]

4.8.4.1 Κυκλοφορία ενεργού και άεργου ισχύος μεταξύ ζυγών

Στο παρακάτω κύκλωμα, παριστάνονται δύο παραλληλισμένοι ζυγοί με τάσεις E_1 και E_2 αντίστοιχα. Μεταξύ των ζυγών υπάρχουν γραμμές από τις οποίες τροφοδοτούνται φορτία [4].



Αν θεωρήσουμε γωνία αναφοράς, την γωνία της τάσης της πηγής 2 $E_2 \angle 0$, τότε η τάση της πηγής 1, θα είναι $E_1 \angle \delta$. Το ρεύμα είναι $I_{ac} = I_{ac} \angle -\theta$



Όταν υπάρχει διαφορά στα μέτρα ή στις γωνίες των τάσεων, δύο διασυνδεδεμένων ζυγών, προκαλείται κυκλοφορία ισχύος μεταξύ τους. Συγκεκριμένα:

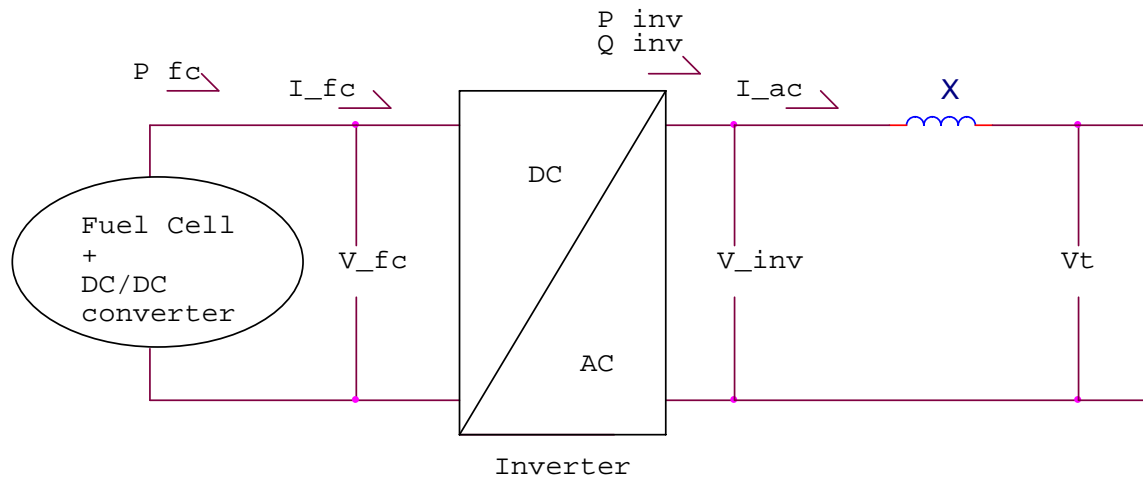
Όταν τα μέτρα των δύο τάσεων είναι διαφορετικά μεταξύ τους, τότε υπάρχει κυκλοφορία άεργου ισχύος στο κύκλωμα. Η άεργος ισχύς κυκλοφορεί από την πηγή με τη μεγαλύτερη τάση κατά μέτρο, προς την πηγή με τη μικρότερη κατά μέτρο τάση.

Όταν οι γωνίες των δύο τάσεων είναι διαφορετικές, τότε υπάρχει κυκλοφορία ενεργού ισχύος στο κύκλωμα. Η ενεργός ισχύς κυκλοφορεί από την πηγή με τη μεγαλύτερη γωνία, προς την πηγή με τη μικρότερη γωνία.[4]

Έτσι ο έλεγχος της ροής ισχύος στο κύκλωμα, είναι στην ουσία, έλεγχος του μέτρου και της γωνίας της τάσης, στη συγκεκριμένη περίπτωση, εξόδου του αντιστροφέα.

4.8.4.2 Έλεγχος ροής ισχύος στον αντιστροφέα

Στο σχήμα φαίνεται η σύνδεση της κυψέλης καυσίμου και του αντιστροφέα.



Σχήμα 6.7: Σχηματικό διάγραμμα σύνδεσης κυψέλης καυσίμου και αντιστροφέα

Ο έλεγχος της ροής ισχύος στο κύκλωμα, πραγματοποιείται στον αντιστροφέα. Όπως είδαμε στον αντιστροφέα, το πλάτος της εναλλασσόμενης τάσης είναι:

$$V_{inv} = V_{fc} \cdot m \quad (1)$$

Από την παραπάνω εξίσωση είναι φανερό, ότι ελέγχοντας τον συντελεστή διαμόρφωσης m , ελέγχουμε το πλάτος της εναλλασσόμενης τάσης και έτσι τη ροή της άεργου ισχύος στο κύκλωμα.

Στις σύγχρονες γεννήτριες, η ποσότητα του εισερχόμενου στην τουρμπίνα ατμού, ελέγχει την γωνία ισχύος δ , η οποία με τη σειρά της ελέγχει την ενεργό ισχύ εξόδου από τη γεννήτρια. Στις σύγχρονες μηχανές, η γωνία ισχύος δεν μετρείται, αλλά η ρύθμιση της επιτυγχάνεται, ακολουθώντας τις μεταβολές του ατμού εισόδου και της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα. Στη κυψέλη καυσίμου, δεν υπάρχει έλεγχος της ταχύτητας αλλά υπάρχει παραπλήσια σχέση

μεταξύ της γωνίας της τάσης εξόδου του αντιστροφέα και της ροής του υδρογόνου [14].

Θεωρώντας τον αντιστροφέα ιδανικό, η ισχύς εξόδου της κυψέλης καυσίμου, είναι ίση με την ισχύ εξόδου του αντιστροφέα:

$$P_{inv} = P_{dc} = V_{fc} \cdot I_{fc} \quad (2)$$

Η ενεργός ισχύς εξόδου από τον αντιστροφέα όμως είναι:

$$P_{inv} = \frac{V_t \cdot m \cdot V_{fc} \cdot \sin \delta}{X} \quad (3)$$

Σύμφωνα με τις ηλεκτροχημικές σχέσεις, η σχέση μεταξύ του ρεύματος της συστοιχίας και της ροής εισόδου του υδρογόνου, είναι:

$$q_{H_2} = \frac{N_o}{2F \cdot u_{f_opt}} I_{fc} \quad (4)$$

Αντικαθιστώντας το ρεύμα από την εξίσωση 16, στην εξίσωση 15, έχουμε:

$$P_{inv} = \frac{2F \cdot u_{f_opt}}{N_o} q_{H_2} \cdot V_{fc} \quad (5)$$

Εξισώνοντας την εξίσωση αυτή, με την 13, παίρνουμε τη σχέση μεταξύ του ημιτόνου της γωνίας ισχύος και της παροχής του υδρογόνου:

$$\frac{V_t \cdot m \cdot V_{fc} \cdot \sin \delta}{X} = \frac{2F \cdot u_{f_opt}}{N_o} q_{H_2} \cdot V_{fc} \Rightarrow \sin \delta = \frac{2F \cdot u_{f_opt} \cdot X}{mV_t N_o} q_{H_2}$$

Και για μικρές γωνίες ισχύος, είναι $\sin \delta \approx \delta$:

$$\delta = \frac{2F \cdot u_{f=opt} \cdot X}{mV_t N_o} q_{H2} \quad (6)$$

Η κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί αυτόνομα, τροφοδοτώντας φορτίο ή μπορεί να είναι διασυνδεδεμένη στο δίκτυο.

Όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί αυτόνομα, ο έλεγχος του συντελεστή διαμόρφωσης m , γίνεται έτσι ώστε η τάση στα άκρα του φορτίου, να είναι η επιθυμητή. Στη διασυνδεδεμένη λειτουργία, ο συντελεστής διαμόρφωσης m καθορίζει την άεργο ισχύ που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου. Αντίστοιχα όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί αυτόνομα, ο έλεγχος μεταβάλλει την γωνία ισχύος δ , σύμφωνα με την εξίσωση (6), ανάλογα με την παροχή του υδρογόνου, ενώ στη διασυνδεδεμένη λειτουργία η γωνία ισχύος δ διατηρείται σε σταθερή τιμή, η οποία εξαρτάται από τη ποσότητα της ενεργού ισχύος που παράγεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

5.1 Γενικά

Επιλέχθηκε να μοντελοποιηθεί κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ισχύος 5kW, γιατί χρησιμοποιείται σε μικρές οικιακές και τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές, όπου η ισχύς των 5kW είναι αρκετή. Επίσης το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, τοποθέτησε στο χώρο του, εμπορική μονάδα PEMFC ισχύος 5kW, της εταιρείας PlugPower, Όπως προαναφέραμε, η PEM κυψέλη καυσίμου, λειτουργεί με υδρογόνο και οξυγόνο. Τα δύο αυτά αντιδρώντα πρέπει να υγραίνονται πριν μπουν στη συστοιχία. Η θερμότητα που παράγεται μέσα στη κυψέλη καυσίμου, θα πρέπει να απομακρύνεται φυσικά ή με τη βοήθεια ψυκτικού συστήματος. Το προϊόν δηλαδή το νερό, πρέπει επίσης να απομακρύνεται, έτσι ώστε να αποφευχθεί η πλημμύρα της μεμβράνης. Για τους λόγους αυτούς μια τυπική κυψέλη καυσίμου αποτελείται από μεγάλο αριθμό βοηθητικών εξαρτημάτων, όπως, δεξαμενή αποθήκευσης του υδρογόνου, φίλτρα αέρα, συμπιεστές, υγραντήρες, ρυθμιστές πίεσης, βαλβίδες εκτόνωσης, εναλλάκτες θερμότητας, δεξαμενή νερού, αντλίες κ.α.

Για την διατήρηση της απλότητας της ανάλυσης και τη μείωση του χρόνου προσομοίωσης, η λεπτομερής μοντελοποίηση των παραπάνω εξαρτημάτων αποφεύγεται [7]. Επίσης επειδή ο χρόνος απόκρισης των ηλεκτρονικών ισχύος είναι πολύ μικρός, μικρότερος των 10msec, δεν είναι απαραίτητη η μοντελοποίηση τους στο αργό δυναμικό μοντέλο της κυψέλης καυσίμου [15]. Υποθέτουμε ότι η θερμοκρασία της συστοιχίας είναι ρυθμισμένη περίπου στους 70°C, με τη χρήση ανεξάρτητου συστήματος ψύξης.[7]

Η PEM κυψέλη καυσίμου, είναι ισχύος 5kW και η συστοιχία αποτελείται από 88 κυψέλες καυσίμου.

5.2 Ανάλυση ηλεκτροχημικών εξισώσεων

Στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου εισέρχεται το αέριο υδρογόνο, ενώ στην κάθοδο εισέρχεται ο αέρας και παράγεται το νερό.

Κάθε αέριο εξετάζεται ξεχωριστά και εφαρμόζεται η εξίσωση των ιδανικών αερίων. [7],[17]

$$p_g \cdot V = n_g \cdot R \cdot T \quad (7)$$

όπου V_a (V_c): είναι ο όγκος της ανόδου ή της καθόδου αντίστοιχα

g : είναι ο δείκτης του εκάστοτε αερίου (H_2, O_2, H_2O)

n_g : είναι ο αριθμός των mole του αερίου στο κανάλι της ανόδου ή της καθόδου

R : είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (1 atm/ kmol K)

T : είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K).

Απομονώνοντας την πίεση και παραγωγίζοντας στο χρόνο, η εξίσωση (1), γίνεται:

$$\frac{d}{dt} p_g = \frac{RT}{V} q_g \quad (8)$$

όπου q_g : αντιπροσωπεύει την ροή του αερίου (kmol/sec) είναι η παράγωγος του n_g στο χρόνο.

Η συνολική μοριακή ροή του αερίου αποτελείται, από την ροή εισόδου, την ροή που λαμβάνει μέρος στην αντίδραση και τη ροή εξόδου. Έτσι έχουμε:

$$\frac{d}{dt} p_g = \frac{RT}{V} (q_g^{in} - q_g^{out} - q_g^r) \quad (9)$$

όπου q_g^{in} : είναι η ροή εισόδου (kmol/sec)

q_g^{out} : είναι η ροή εξόδου (kmol/sec)

q_g^r : είναι η ροή του αερίου που αντιδρά (kmol/sec). [17]

Στη μόνιμη κατάσταση είναι $\frac{d}{dt} p_g = 0$ και η (9) γίνεται:

$$q_g^{in} - q_g^{out} = q_g^r \quad (10)$$

Ο νόμος του Faraday, δίνει : $q_g^r = \pm \frac{N_o \cdot I}{n \cdot F}$ (11)

όπου N_o : είναι ο αριθμός των εν σειρά κυψελών

F : είναι η σταθερά Faraday (Cb/kmol)

I : είναι το ρεύμα της συστοιχίας (A)

n : είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε mole του αντιδρώντος που διασπάται στην αντίδραση. Στην PEMFC $n=2$ [7], [13]

Αν θέσουμε $K_r = \frac{N_o}{4F}$, η εξίσωση (11), γίνεται για το υδρογόνο, το οξυγόνο και το νερό, αντίστοιχα [13]:

$$q_{H_2}^r = 2 \cdot q_{O_2}^r = -q_{H_2O}^r = 2 \cdot K_r \cdot I \quad (12)$$

Η εξίσωση (9) λοιπόν, για τον υπολογισμό της μερικής πίεσεως του υδρογόνου, γράφεται [17]:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2} = \frac{RT}{V_{an}} (q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^{out} - 2 \cdot Kr \cdot I) \quad (13)$$

Η μοριακή ροή οποιουδήποτε αερίου, διάμεσου μιας βαλβίδας, είναι ανάλογη της μερικής πίεσης μέσα στο κανάλι. Αυτό φαίνεται από τις παρακάτω σχέσεις [17]:

$$\frac{q_{H_2}}{p_{H_2}} = \frac{k_a}{\sqrt{M_{H_2}}} = k_{H_2} \quad \text{και} \quad \frac{q_{H_2O}}{p_{H_2O}} = \frac{k_a}{\sqrt{M_{H_2O}}} = k_{H_2O} \quad (14)$$

όπου q_{H_2} , q_{H_2O} : είναι η μοριακή ροή του υδρογόνου και του νερού, διαμέσω της βαλβίδας ανόδου (kmol/sec)

p_{H_2} , p_{H_2O} : είναι η μερική πίεση του υδρογόνου και του νερού (atm)

k_{H_2} , k_{H_2O} : είναι η μοριακή σταθερά της βαλβίδας, για το υδρογόνο και το νερό (kmol/ s·atm)

k_a : είναι η σταθερά της βαλβίδας ανόδου ($\sqrt{(\text{kmol} \cdot \text{kg}) / (\text{s} \cdot \text{atm})}$)

M_{H_2} , M_{H_2O} : είναι η μοριακή μάζα του υδρογόνου και του νερού (kg/kmol).

Αντικαθιστώντας τη ροή εξόδου από την εξίσωση (14), στην εξίσωση (13), έχουμε:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2} = \frac{RT}{V_a} (q_{H_2}^{in} - k_{H_2} \cdot p_{H_2} - 2 \cdot k_r \cdot I) \quad (15)$$

Συνεχίζοντας, παίρνουμε τον μετασχηματισμό Laplace και απομονώνουμε την μερική πίεση του υδρογόνου.

$$s \cdot p_{H_2} = \frac{RT}{V_a} (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot k_r \cdot I) - \frac{RT}{V_a} k_{H_2} \cdot p_{H_2} \Rightarrow$$

$$p_{H_2} = \frac{\frac{RT}{V_a} (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot k_r \cdot I)}{s + \frac{RT}{V_a} k_{H_2}}$$

Θέτουμε όπου $\frac{RT}{V_a} k_{H_2} = \frac{1}{\tau_{H_2}}$, όπου τ_{H_2} (sec), είναι σταθερά χρόνου

του συστήματος, που σχετίζεται με τη ροή του υδρογόνου.

$$p_{H_2} = \frac{1}{1 + \tau_{H_2} \cdot s} (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot k_r \cdot I) \quad (16)$$

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, για όλα τα αντιδρώντα και προϊόντα [17].

Η εξίσωση (9) για τον υπολογισμό της μερικής πίεσεως του οξυγόνου, γράφεται:

$$\frac{d}{dt} p_{O_2} = \frac{RT}{V_c} (q_{O_2}^{in} - q_{O_2}^{out} - Kr \cdot I) \quad (17)$$

Η εξίσωση (17), λόγω της (14) γίνεται:

$$\frac{d}{dt} p_{O_2} = \frac{RT}{V_C} (q_{O_2}^{in} - k_{O_2} \cdot p_{O_2} - k_r \cdot I) \Rightarrow$$

$$s \cdot p_{O_2} = \frac{RT}{V_C} (q_{O_2}^{in} - k_r \cdot I) - \frac{RT}{V_C} k_{O_2} \cdot p_{O_2} \Rightarrow$$

$$p_{O_2} = \frac{\frac{RT}{V_C}}{s + \frac{RT}{V_C} k_{O_2}} (q_{O_2}^{in} - k_r \cdot I)$$

Θέτουμε όπου $\frac{RT}{V_C} k_{O_2} = \frac{1}{\tau_{O_2}}$, όπου τ_{O_2} (sec), είναι σταθερά χρόνου

του συστήματος, που σχετίζεται με τη ροή του οξυγόνου.

$$p_{O_2} = \frac{1}{1 + \tau_{O_2} \cdot s} (q_{O_2}^{in} - k_r \cdot I) \quad (18)$$

Η οποία δίνει τη μερική πίεση του οξυγόνου.

Η εξίσωση (9) για τον υπολογισμό της μερικής πίεσεως του νερού, γράφεται:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2O} = \frac{RT}{V_C} (-q_{H_2O}^{out} + 2 \cdot Kr \cdot I) \quad (19)$$

Αντικαθιστώντας τη ροή εξόδου από την εξίσωση (14), στην εξίσωση (19), έχουμε:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2O} = \frac{RT}{V_C} (-k_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + 2 \cdot k_r \cdot I)$$

Συνεχίζοντας, παίρνουμε τον μετασχηματισμό Laplace και απομονώνουμε την μερική πίεση του νερού.

$$s \cdot p_{H_2O} = \frac{RT}{V_C} 2 \cdot k_r \cdot I - \frac{RT}{V_C} k_{H_2O} \cdot p_{H_2O} \Rightarrow$$

$$p_{H_2O} = \frac{\frac{RT}{V_C}}{s + \frac{RT}{V_C} k_{H_2O}} 2 \cdot k_r \cdot I$$

Θέτουμε όπου $\frac{RT}{V_C} k_{H_2O} = \frac{1}{\tau_{H_2O}}$, όπου τ_{H_2O} (sec), είναι σταθερά

χρόνου του συστήματος, που σχετίζεται με τη ροή του νερού. [17]

$$p_{H_2O} = \frac{1}{1 + \tau_{H_2O} \cdot s} 2 \cdot k_r \cdot I \quad (20)$$

Η στοιχειομετρική αναλογία του υδρογόνου προς το οξυγόνο είναι 2 προς 1. Όμως στην κυψέλη καυσίμου εισέρχεται πάντα πλεονάζον οξυγόνο, για να αντιδράσει πιο ολοκληρωμένα με το υδρογόνο. Έτσι η ροή εισόδου του οξυγόνου, είναι ανάλογη με τη ροή εισόδου του υδρογόνου. Ο λόγος της ροής του υδρογόνου προς τη ροή του οξυγόνου είναι r_{H_O} και η σχέση που τις συνδέει[15],[17]:

$$\frac{q_{H_2}^{in}}{q_{O_2}^{in}} = r_{H_O} \Rightarrow q_{O_2}^{in} = \frac{1}{r_{H_O}} q_{H_2}^{in} \quad (21)$$

5.2.1 Έλεγχος λειτουργίας κυψέλης καυσίμου

Ο έλεγχος του συστήματος της κυψέλης καυσίμου, γίνεται ακολουθώντας μία από τις παρακάτω επιλογές [18]:

- Λειτουργία στο σημείο μέγιστης ισχύος, για δεδομένη ροή καυσίμου. Παρόλο που αυτή η πρακτική μειώνει το αρχικό κόστος, μειώνει επίσης την τάση εξόδου της συστοιχίας και έτσι την θερμοδυναμική απόδοση. Συνεπώς αυξάνεται το κόστος λειτουργίας της συστοιχίας.
- Λειτουργία στη μέγιστη απόδοση, για δεδομένη ροή καυσίμου. Η μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση επιτυγχάνεται όταν η τάση εξόδου είναι υψηλή και έτσι η πυκνότητα ισχύος χαμηλή. Γι αυτό το λόγο, ο συγκεκριμένος έλεγχος επιτυγχάνει χαμηλότερο λειτουργικό κόστος, αλλά μεγαλύτερο αρχικό κόστος για να επιτευχθεί η επιθυμητή ισχύς εξόδου.
- Λειτουργία στο σημείο βέλτιστου συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου ($u_{f_opt} = 0.85$), τον οποίο έλεγχο επιλέγουμε για την μοντελοποίηση [18].

Ο συντελεστής χρησιμοποίησης u_f , είναι ο λόγος της ροής του υδρογόνου που αντιδράει στην κυψέλη, προς τη ροή εισόδου του υδρογόνου [15].

$$u_f = \frac{q_{H_2}^r}{q_{H_2}^{in}} \quad (22)$$

Η ροή του υδρογόνου, συνδέεται με το ρεύμα της συστοιχίας, από τη σχέση (11) :

$$q_{H_2}^r = \frac{No \cdot I}{2 \cdot F} = 2 \cdot K_r \cdot I \quad (23)$$

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις, έχουμε:

$$u_f = \frac{No \cdot I}{2 \cdot F} \frac{1}{q_{H2}^{in}} \Rightarrow q_{H2}^{in} = \frac{No \cdot I}{2 \cdot F \cdot u_f} = \frac{2 \cdot k_r}{u_f} I \quad (24)$$

ή

$$I = \frac{2 \cdot F \cdot u_f}{No} q_{H2}^{in} \Rightarrow I = \frac{u_f}{2 \cdot k_r} q_{H2}^{in} \quad (25)$$

Για την προστασία της συστοιχίας, ο συντελεστής χρησιμοποίησης της κυψέλης πρέπει περιορίζεται, αλλιώς θα υπάρξουν οι παρακάτω καταστάσεις [18]:

➤ Υποχρησιμοποίηση καυσίμου

Η τάση της κυψέλης θα αυξηθεί απότομα. Γι αυτό το ρεύμα της κυψέλης δεν επιτρέπεται να πέσει πιο κάτω από το κατώτατο ρεύμα της συστοιχίας.

➤ Υπερχρησιμοποίηση καυσίμου

Έλλειψη καυσίμου και μόνιμες βλάβες στις κυψέλες. Γι αυτό το ρεύμα της κυψέλης καυσίμου, δεν επιτρέπεται να ξεπεράσει το ανώτατο όριο του ρεύματος της συστοιχίας.

➤ Υπόταση

Υπάρχει μια κατώτατη τιμή της τάσης (0,5 Volt), κάτω από την οποία η τάση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται απότομα με την αύξηση του ρεύματος.

Τυπικό εύρος του συντελεστή χρησιμοποίησης είναι: $0.8 \leq u_f \leq 0.9$

Για τους παραπάνω λόγους, το ρεύμα περιορίζεται στα εξής όρια [18]:

$$\frac{u_{f_min}}{2 \cdot k_r} q_{H2}^{in} \leq I \leq \frac{u_{f_max}}{2 \cdot k_r} q_{H2}^{in} \quad (26)$$

Όπου $u_{f_min} = 0.8$ και $u_{f_max} = 0.9$

Ο βέλτιστος συντελεστής χρησιμοποίησης υδρογόνου είναι $u_{f_opt} = 0.85$

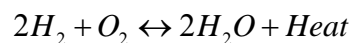
Έτσι από τη (24), έχουμε:
$$q_{H2}^{in} = \frac{No}{2 \cdot F \cdot u_{f_opt}} I = \frac{2 \cdot k_r}{u_{f_opt}} I_{stack} \quad (27)$$

Από την παραπάνω εξίσωση ελέγχουμε στον αναμορφωτή, την παροχή εισόδου του υδρογόνου.

Από την εξίσωση (26) φαίνεται ότι το πρόβλημα ελέγχου της κυψέλης καυσίμου, μεταφράζεται σε έλεγχο του ρεύματος εξόδου από την συστοιχία, ο οποίος πραγματοποιείται στον μετατροπέα ανύψωσης, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η βέλτιστη λειτουργία για δεδομένη ροή καυσίμου [18].

5.3 Ανάλυση της τάσης εξόδου της συστοιχίας

Στην PEM κυψέλη καυσίμου το υδρογόνο από την άνοδο και το οξυγόνο από την κάθοδο, συνδυάζονται για την παραγωγή νερού και θερμότητας, όπως φαίνεται στην εξίσωση:



Όταν πραγματοποιείται μια αντίδραση, μειώνεται η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, γνωστή ως ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η οποία εκφράζεται μέσω της σχέσης [10]:

$$\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ} \Rightarrow E^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{-n \cdot F} \quad (28)$$

όπου n : είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που σχετίζονται με την στοιχειομετρική αντίδραση.

F : είναι η σταθερά Faraday

E° : είναι το σταθερό δυναμικό (ιδανικό δυναμικό) (V), σε κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm)

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της μεταβολής της ενθαλπίας και της εντροπίας του συστήματος.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (29)$$

όπου ΔH : είναι η μεταβολή της ενθαλπίας (J)

ΔS : είναι η μεταβολή της εντροπίας (J/K)

T : είναι η θερμοκρασία (K)

Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (1 atm, 25°C), η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του υδρογόνου με το οξυγόνο, είναι [10]:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \cdot \Delta S = -285,8J - (298K)(-163,2J / K) = -237,2J \quad (30)$$

Η αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλεί μείωση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs. Αντίθετα η ενθαλπία και εντροπία του συστήματος μεταβάλλονται ελάχιστα και για τους υπολογισμούς μπορούν να θεωρηθούν σταθερές.

Έτσι η τάση ανοικτοκυκλώσεως της κυψέλης καυσίμου, σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (ιδανικό ή σταθερό δυναμικό), είναι:

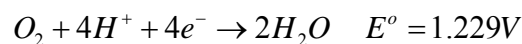
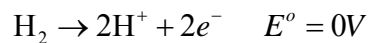
$$(28) \Rightarrow E^{\circ} = \frac{-237,2J}{-2 \cdot 96,487J/V} \Rightarrow E^{\circ} = 1,229V \quad (31)$$

Ένας δεύτερος τρόπος υπολογισμού του σταθερού δυναμικού είναι κατευθείαν από πίνακες, ανάλογα με τα στοιχεία που αντιδρούν μεταξύ τους [3] :

Το σταθερό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου, καθορίζεται από τα στοιχεία που αντιδρούν πάνω στα ηλεκτρόδια και είναι:

$$\text{Δυναμικό κυψέλης} = \text{Δυναμικό στην άνοδο} + \text{Δυναμικό στην κάθοδο}$$

Έτσι για την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ έχουμε:



$$\text{Άρα } E^{\circ} = 0 + 1.229 = 1.229V$$

Όταν η κυψέλη δεν λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, τότε το δυναμικό ανοικτοκυκλώματος δίνεται από τον τύπο του Nerst και είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και των μερικών πιέσεων του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού [7],[13].

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}}\right) \quad (32)$$

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (1 atm/ kmol °K)

T είναι η θερμοκρασία της κυψέλης (°K)

F είναι η σταθερά Faraday (C/kmol)

p_{H_2} , p_{O_2} , p_{H_2O} , είναι οι μερικές πιέσεις του υδρογόνου, οξυγόνου και νερού αντίστοιχα (atm)

E_0 είναι το δυναμικό αναφοράς και η σχέση του με το ιδανικό δυναμικό και την θερμοκρασία είναι [13],[7]:

$$E_0 = E^o - 0.85 \cdot 10^{-3}(T - 298) \quad (33)$$

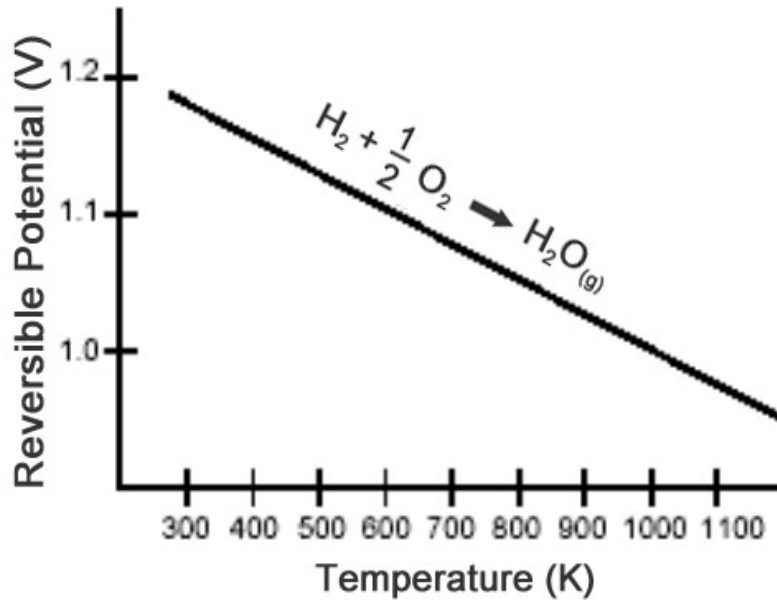
Ο τύπος για $E^o=1.229V$ και $T=343^{\circ}K$ ($70^{\circ}C$), δίνει δυναμικό αναφοράς:
 $E_0=0.84V$

Το δυναμικό αυτό μειώνεται ακόμη περισσότερο, εάν στην κυψέλη καυσίμου εισέρχεται ατμοσφαιρικός αέρας αντί οξυγόνου και τα αντιδρώντα είναιί ένυδρα αντί για ξηρά αέρια.

Για την PEM κυψέλη καυσίμου ένα τυπικό δυναμικό αναφοράς είναι $E_0=0.7V$.

5.3.1 Ιδανική λειτουργία

Η τάση ανοικτοκυκλώματος (E^o) της κυψέλης καυσίμου, μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με τους τύπους (28) και (29).



Σχήμα 5.1: Μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με τη θερμοκρασία, για παραγόμενο νερό σε αέρια μορφή

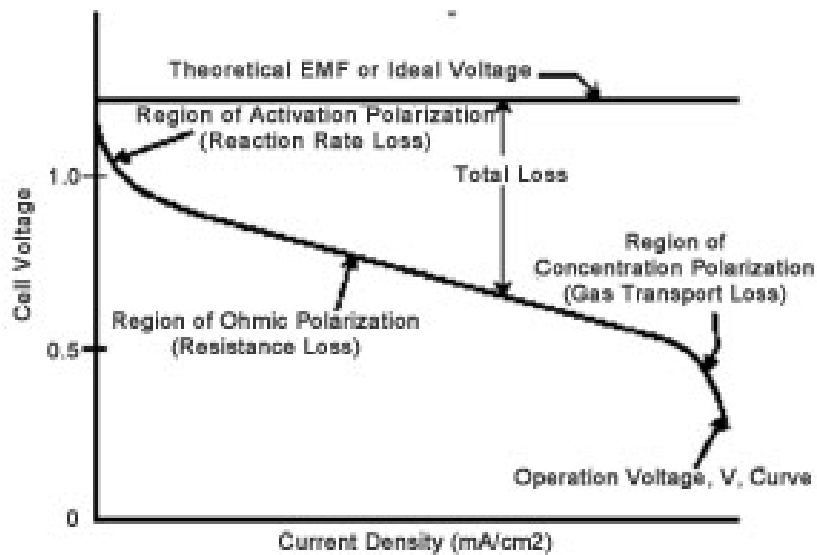
Η ιδανική αυτή τάση (E^0) που αναπτύσσεται στα άκρα της κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο και οξυγόνο, σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι 1.229V, εάν το παραγόμενο νερό είναι σε υγρή μορφή ή 1.18V εάν είναι αέριο. Η διαφορά των δύο τάσεων αντιπροσωπεύει την λανθάνουσα θερμότητα του ατμοποιημένου νερού, σε κανονικές συνθήκες [40].

5.3.2 Πραγματική λειτουργία

Όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί υπό φορτίο, η τάση ανοικτοκυκλώματος E , μειώνεται. Η συνολική πτώση τάσης οφείλεται, στην πτώση τάσης λόγω ενεργοποίησης V_{act} , στην πτώση τάσης συγκέντρωσης V_{conc} και στην ωμική πτώση τάσης V_{ohm} . Η τάση εξόδου της κυψέλης καυσίμου V_{cell} , υπολογίζεται ως εξής [7]:

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (34)$$

Η I-V χαρακτηριστική, γνωστή ως καμπύλη πόλωσης, χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου. Η συμπεριφορά της κυψέλης είναι μη γραμμική και εξαρτάται από παράγοντες όπως η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία της κυψέλης, η υγρασία της μεμβράνης και οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων. Η τάση της κυψέλης μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος.



Σχήμα 5.2: Μεταβολή της τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου συναρτήση του ρεύματος εξόδου

Από τη γραφική παράσταση παρατηρούμε ότι για μηδενικό ρεύμα, η τάση είναι η ιδανική τάση ανοικτοκυκλώματος E^0 . Στις μικρές πυκνότητες ρεύματος, κυρίαρχη είναι η πτώση τάσης ενεργοποίησης και γι αυτό η τάση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται απότομα. Ακολουθεί γραμμική μείωση της τάσης, λόγω της ωμικής πτώσης τάσης. Για μεγάλες πυκνότητες ρεύματος κυρίαρχη είναι η πτώση τάσης συγκέντρωσης, όπου η τάση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται ραγδαία με την αύξηση του ρεύματος. Οι πτώσεις τάσης περιγράφονται στη συνέχεια.

Όπως φαίνεται από την χαρακτηριστική καμπύλη, κάθε κυψέλη καυσίμου έχει ένα κατώτατο όριο τάσης περί τα 0.5V, κάτω από την οποία η κυψέλη υποφέρει από έλλειψη καυσίμου και καταστρέφεται.

Στη μόνιμη λειτουργία η PEM κυψέλη καυσίμου λειτουργεί στη γραμμική περιοχή.

5.3.2.1 Πτώση τάσης ενεργοποίησης

Η πτώση τάσης ενεργοποίησης, οφείλεται στην αργή ταχύτητα μερικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μέσα στην κυψέλη καυσίμου. Η πιο αργή αντίδραση καθορίζει και την ταχύτητα ολόκληρου του συστήματος [28].

Στην άνοδο, το καύσιμο υδρογόνο εισέρχεται στην επιφάνεια αντίδρασης και διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια που παράγονται κατ' αυτό τον τρόπο, σχηματίζουν δεσμούς στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ τα ηλεκτρόνια παραμένουν κοντά στα πρωτόνια περιμένοντας να δημιουργήσουν καινούργιους δεσμούς με νέα μόρια καυσίμου που θα εισέλθουν στον καταλύτη, κατά την ίδια ακριβώς διαδικασία. Η ποσότητα της ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί για να σπάσει ο δεσμός με το πρωτόνιο, καθορίζει αν το ηλεκτρόνιο θα μπορέσει να ξαναδημιουργήσει δεσμό ή θα παραμείνει μόνο του. Τα ηλεκτρόνια διαφεύγουν μέσω της διπολικής πλάκας, ενώ τα ιόντα διαχέονται μέσα στον ηλεκτρολύτη.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και στην κάθοδο. Το εισερχόμενο οξυγόνο διασπάται στα συστατικά του μέσα στον καταλύτη, ο οποίος συσσωρεύει ηλεκτρόνια, ιόντα και άτομα οξυγόνου για να σχηματίσει νερό, το οποίο συλλέγεται από το ηλεκτρόδιο, διοχετεύεται στο κανάλι αερίων και κατόπιν αφαιρείται από την κυψέλη καυσίμου.

Η απαιτούμενη ενέργεια για να σχηματιστεί ή να διαλυθεί ένας χημικός δεσμός, προέρχεται από την διαθέσιμη ενέργεια του καυσίμου. Οπότε, υπάρχει απώλεια ενέργειας, με αποτέλεσμα η ενέργεια που τελικά παράγεται στην

κυψέλη καυσίμου, να είναι μικρότερη από αυτή που θεωρητικά θα μπορούσε να παραχθεί.

Η αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων μειώνει την πτώση τάσης ενεργοποίησης, καθώς απαιτείται μικρότερη ενέργεια για την διάσπαση των δεσμών. Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας και η χρήση καταλύτη, μειώνουν την πτώση τάσης ενεργοποίησης [1].

Η πτώση τάσης ενεργοποίησης δίνεται από την εξίσωση Tafel [13],[1]:

$$V_{act} = \frac{RT}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln\left(\frac{I}{I_o}\right)$$

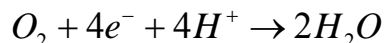
όπου n : είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε mole του αντιδρώντος που διασπάται στην αντίδραση. Στην PEMFC $n=2$

α : είναι σταθερά της εξίσωσης Tafel (V/K)

I : είναι το ρεύμα της συστοιχίας (A)

I_o : είναι το ρεύμα ανταλλαγής (A) και είναι το εξής:

Η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι:



Όταν το ρεύμα της κυψέλης καυσίμου είναι μηδενικό υποθέτουμε ότι δεν υπάρχει καμία δραστηριότητα στο ηλεκτρόδιο και ότι αυτή η αντίδραση δεν πραγματοποιείται. Στην πραγματικότητα όμως η αντίδραση πραγματοποιείται συνεχώς και προς τις δύο κατευθύνσεις.



Έτσι υπάρχει μία συνεχής ροή ηλεκτρονίων προς και από τον ηλεκτρολύτη. Αυτό το ρεύμα ονομάζεται ρεύμα ανταλλαγής. Είναι εμφανές ότι αν

η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι περισσότερο ενεργή και το ρεύμα ρέει περισσότερο προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση. Στην ουσία οδηγούμε το ήδη υπάρχον ρεύμα προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση, παρά το δημιουργούμε.

Το ρεύμα ανταλλαγής είναι εξαιρετικά σημαντικό για τον έλεγχο της απόδοσης του ηλεκτροδίου και την μείωση της πτώσης τάσης ενεργοποίησης και θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο, ειδικά στην κάθοδο.

Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- Αύξηση της θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου
- Χρησιμοποίηση αποτελεσματικότερων καταλυτών
- Κατασκευάζοντας τραχύτερα ηλεκτρόδια, αυξάνοντας έτσι την πραγματική επιφάνεια τους.
- Αυξάνοντας την πίεση

Τυπική τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής για χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, οι οποίες τροφοδοτούνται με υδρογόνο και ατμοσφαιρικό αέρα είναι $I_0=0.1\text{mA/cm}^2$ [1].

5.3.2.2 Πτώση τάσης συγκέντρωσης

Η μείωση της συγκέντρωσης κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, οφείλεται κυρίως στη δυσκολία μεταφοράς των αέριων καυσίμων στις επιφάνειες αντίδρασης, το οποίο προκαλεί πτώση της τάσης στην κυψέλη καυσίμου. Αυτό συμβαίνει στις μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, επειδή το σχηματιζόμενο νερό και η υπερβολική υγραποίηση μπλοκάρουν τις επιφάνειες αντίδρασης. Η πτώση τάσης επηρεάζεται ακόμα από τη φυσική αντίσταση μεταφοράς των αερίων.

Η πτώση τάσης συγκέντρωσης μπορεί να μειωθεί, αυξάνοντας την πίεση του εισερχόμενου αέρα που απομακρύνει το νερό εκτός κυψέλης.

Η πτώση τάσης συγκέντρωσης δίνεται από τον τύπο [13],[1]:

$$V_{conc} = -\frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{limit}}\right)$$

όπου I_{limit} : είναι η μέγιστη τιμή του ρεύματος (A) και αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό παροχής καυσίμου στην κυψέλη.

Το ρεύμα δεν μπορεί να ξεπεράσει την τιμή αυτή, καθώς το καύσιμο δεν μπορεί να τροφοδοτηθεί στην κυψέλη με μεγαλύτερο ρυθμό. [1]

5.3.2.3 Ωμική πτώση τάσης

Η ωμική αντίσταση της PEM κυψέλης οφείλεται στην αντίσταση της πολυμερούς μεμβράνης, την αντίσταση μεταξύ της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων και την αντίσταση των ηλεκτροδίων.[1]

Η ωμική πτώση τάσης, είναι γραμμική συνάρτηση του ρεύματος.

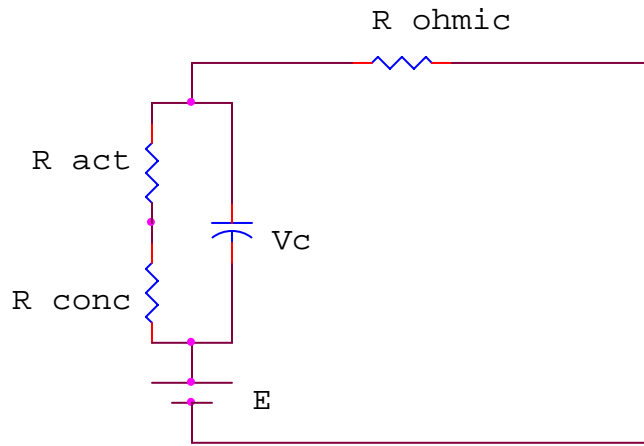
$$V_R = I_{fc} \cdot r_{fc}$$

5.3.2.4 Φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος

Στην κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, τα δύο ηλεκτρόδια χωρίζονται από τη στερεή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη διέλευση των ιόντων υδρογόνου, αλλά εμποδίζει τη ροή των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσα από εξωτερικό κύκλωμα από την άνοδο και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της καθόδου, όπου και συναντούν τα πρωτόνια. Συνεπώς σχηματίζονται δύο αντίθετης πολικότητας φορτισμένα στρώματα, στο όριο μεταξύ του πορώδους ηλεκτροδίου της καθόδου και της μεμβράνης. Τα στρώματα αυτά

γνωστά και ως διπλό ηλεκτροχημικό στρώμα, αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια και συμπεριφέρονται σαν υπερπυκνωτές [13].

Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψέλης καυσίμου, με βάση τα παραπάνω, είναι:



Σχήμα 5.3: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα κυψέλης καυσίμου

Η τάση στα άκρα του πυκνωτή είναι [13]:

$$V_c = (I - C \frac{dV_c}{dt}) \cdot (R_{act} + R_{conc})$$

Η ωμική πτώση τάσης είναι γραμμική συνάρτηση του ρεύματος για συγκεκριμένη θερμοκρασία και είναι η κύρια πτώση τάσης, εκτός από την περιοχή των μικρών αρχικών ρευμάτων όπου υπάρχει η πτώση τάσης ενεργοποίησης και των μεγάλων ρευμάτων όπου κυρίαρχη είναι η πτώση τάσης συγκέντρωσης [13].

Στις απότομες μεταβολές του ρεύματος, η τάση μεταβάλλεται ακαριαία λόγω της πτώσης τάσης πάνω στην ωμική αντίσταση, αλλά οδεύει προς την τελική της τιμή αρκετά αργά και σταθερά, λόγω του πυκνωτή, ο οποίος εξομαλύνει την πτώση τάσης πάνω στην ωμική αντίσταση [1].

5.3.3 Υπολογισμός τάσης εξόδου της συστοιχίας

Όπως είδαμε η τάση εξόδου της συστοιχίας, υπό φορτίο δίνεται από τη σχέση (34):

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc}$$

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η μεταβατική κατάσταση λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Έτσι πτώση τάσης ενεργοποίησης και συγκέντρωσης μπορούν να αμεληθούν, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ωμική πτώση τάσης [26].

$$V_{ohm} = I \cdot r_{fc} \quad (35)$$

όπου r_{fc} είναι η αντίσταση της κυψέλης καυσίμου (Ω)

Έτσι, η τάση εξόδου της κυψέλης καυσίμου είναι:

$$V_{cell} = E - V_{ohm} \Rightarrow V_{cell} = E - I \cdot r_{fc} \quad (36)$$

Επειδή όλες οι κυψέλες είναι σε σειρά, η τάση της συστοιχίας είναι η τάση της κυψέλης καυσίμου, επί των αριθμό των κυψελών.

$$V_{stack} = V_{cell} \cdot N_0 \quad (37)$$

$$\Rightarrow V_{stack} = N_0 \left(E_o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) - R_{fc} \cdot I \quad (38)$$

όπου R_{fc} είναι η αντίσταση της συστοιχίας των κυψελών (Ω)

Η τάση εξόδου, εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το ρεύμα και τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού. Έτσι επηρεάζεται άμεσα

από τον ρυθμό ροής των αντιδρώντων στην άνοδο και στην κάθοδο και την υγρασία τους. Για την αποτελεσματική λειτουργία και την αποφυγή της χημικής αποικοδόμησης της συστοιχίας, πρέπει η πίεση στο εσωτερικό της να περιορίζεται.

Η PEM γενικά λειτουργεί βέλτιστα σε θερμοκρασίες μεταξύ 70-80°C, μερική πίεση αντιδρώντων 3-6atm, και υγρασία μεμβράνης ~100%. [7]

5.4 Μοντελοποίηση της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

5.4.1 Παράμετροι του μοντέλου της κυψέλης καυσίμου

Στις κυψέλες καυσίμου, ο ηλεκτρικός χρόνος απόκρισης των ηλεκτρονικών ισχύος είναι γρήγορος και σχετίζεται με την ταχύτητα με την οποία οι χημικές αντιδράσεις είναι ικανές να αποκαταστήσουν το ρεύμα που τραβάει το φορτίο. Στο μοντέλο, ο χρόνος απόκρισης του μετατροπέα ανύψωσης είναι της τάξης των 0.8sec.

Αντίθετα ο χημικός χρόνος απόκρισης του αναμορφωτή καυσίμου είναι συνήθως αργός και σχετίζεται με το χρόνο που απαιτείται για την αλλαγή των παραμέτρων των χημικών αντιδράσεων, μετά από μία αλλαγή της ροής των αντιδρώντων. Στο μοντέλο, ο χρόνος απόκρισης του αναμορφωτή είναι της τάξης των 5sec [15].

Οι παράμετροι του μοντέλου καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα [15].

Πίνακας 1

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ			
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑΣ	T	343	K
ΣΤΑΘΕΡΑ FARADAY	F	96484600	Cb/kmol
ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΣΤΑΘΕΡΑ ΑΕΡΙΩΝ	R	8314.47	J/kmol·K
ΤΑΣΗ ΑΝΟΙΚΤΟΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ	Eo	0.6	V
ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΥΨΕΛΩΝ	No	88	
ΣΤΑΘΕΡΑ	kr=No/4F	$2.2801 \cdot 10^{-7}$	Kmol/sec·A
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗΣ	Uf	0.85	
ΣΤΑΘΕΡΑ ΒΑΛΒΙΔΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	kH2	$4.22 \cdot 10^{-5}$	Kmol/sec·atm
ΣΤΑΘΕΡΑ ΒΑΛΒΙΔΑΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	kO2	$2.11 \cdot 10^{-5}$	Kmol/sec·atm
ΣΤΑΘΕΡΑ ΒΑΛΒΙΔΑΣ ΝΕΡΟΥ	kH2O	$7.716 \cdot 10^{-6}$	Kmol/sec·atm
ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΡΟΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	tH2	3.37	sec
ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΡΟΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	tO2	6.74	sec
ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΡΟΝΟΥ ΝΕΡΟΥ	tH2O	18.418	sec
ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΜΟΡΦΩΤΗ	t_{ref}	5	sec
ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΡΟΝΟΥ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΑ	t_e	0.8	sec
ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΥΣΤΟΙΧΕΙΑΣ	R_{stack}	0.04	Ω
ΛΟΓΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΠΡΟΣ ΟΞΥΓΟΝΟ	rH_O	1.168	

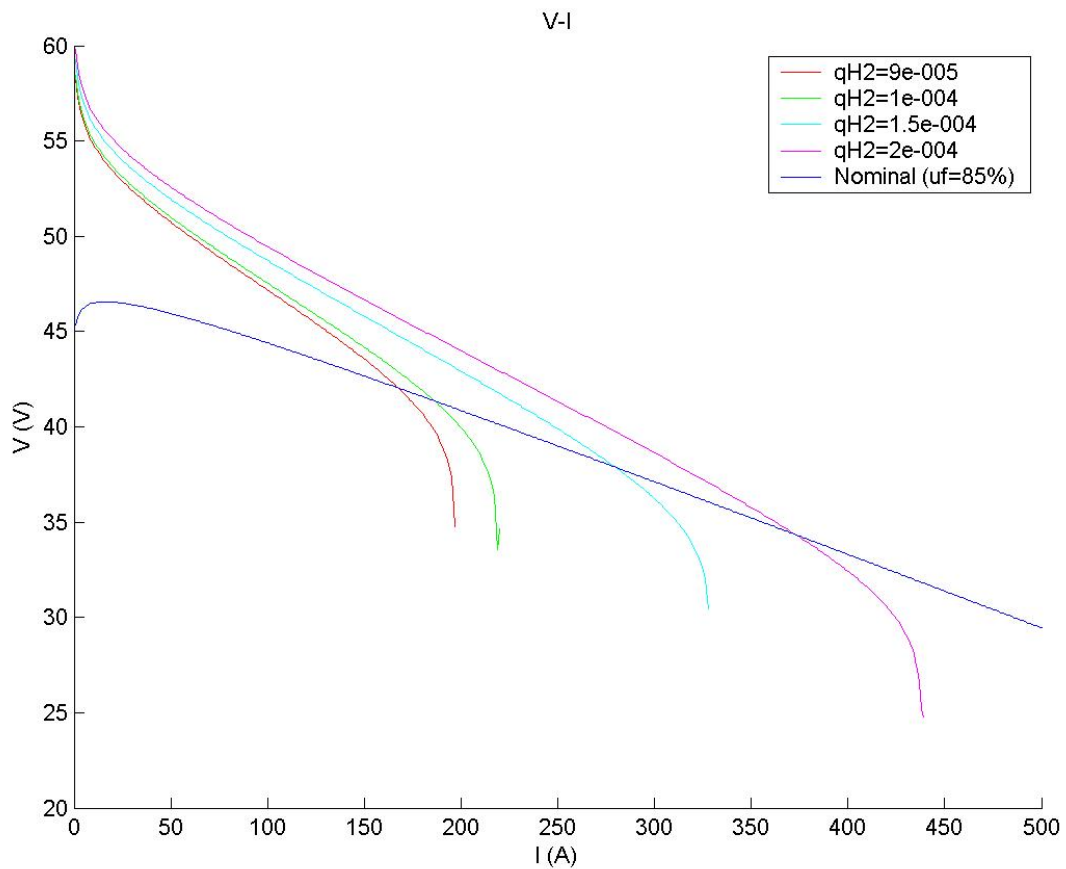
5.4.2 Μόνιμη κατάσταση λειτουργίας

Με βάση τις παραμέτρους της κυψέλης καυσίμου και τις ηλεκτροχημικές εξισώσεις που αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, προκύπτουν οι ακόλουθες γραφικές παραστάσεις για τη μόνιμη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

Οι γραφικές παραστάσεις δίνονται για διάφορες παροχές υδρογόνου αλλά και για ονομαστική παροχή, η οποία προκύπτει για τον βέλτιστο συντελεστή χρησιμοποίησης $u_f = 85\%$ (Παρ. 5.2.1). Οι γραφικές παραστάσεις πραγματοποιήθηκαν στο Matlab.

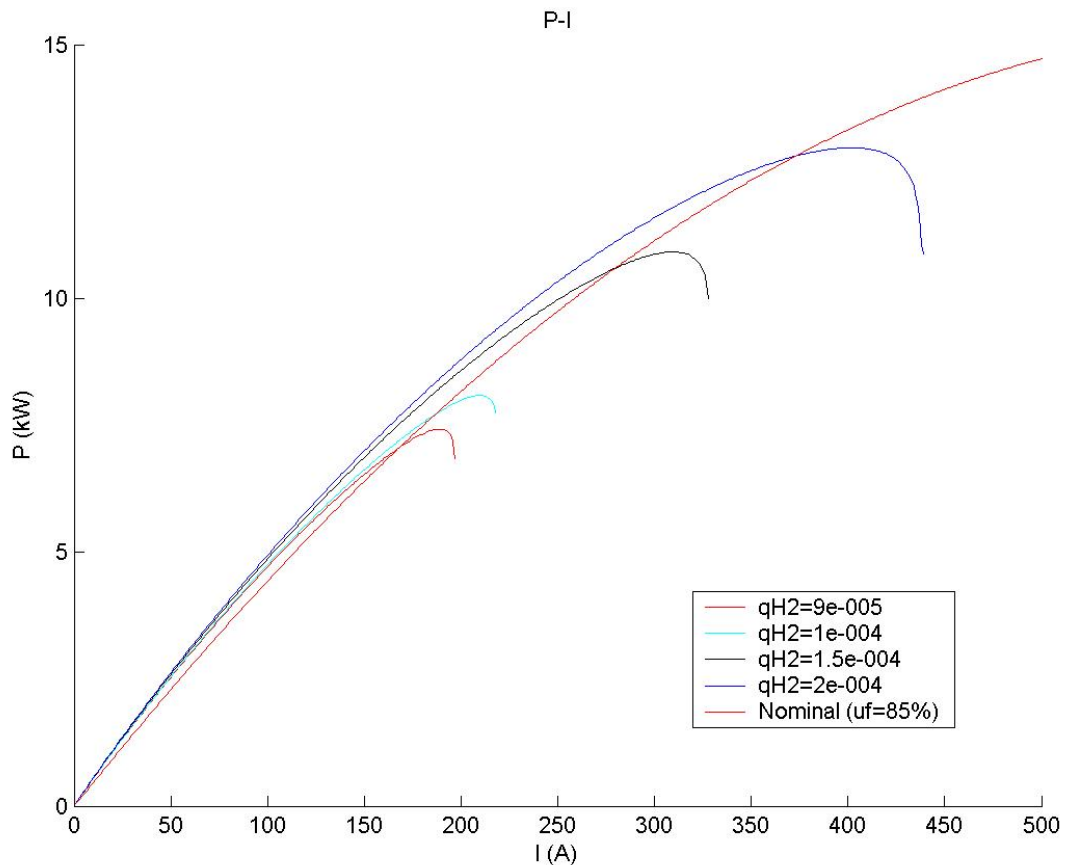
Μόνιμη κατάσταση

Χαρακτηριστική Τάσης – Ρεύματος



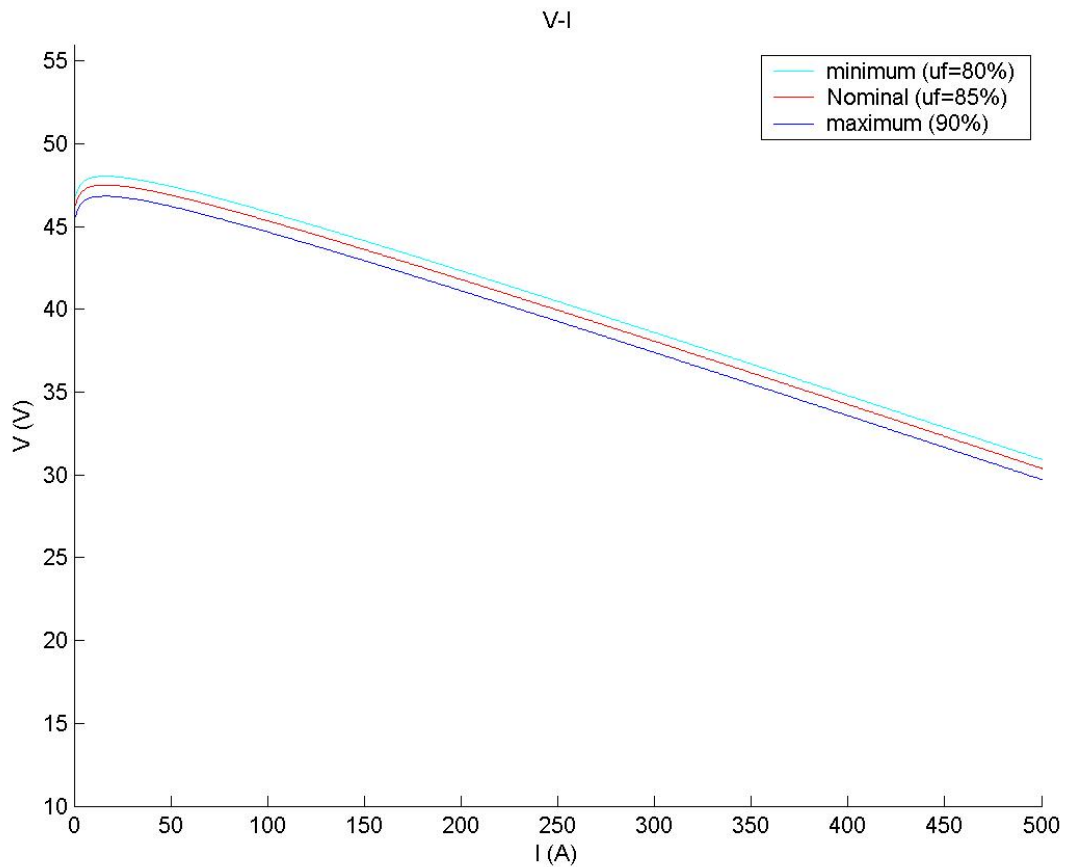
Από τις γραφικές παραστάσεις φαίνεται ότι η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου για τον βέλτιστο συντελεστή χρησιμοποίησης $u_f = 85\%$ (Παρ. 5.2.1), είναι πιο ομαλή, καθώς η τάση μειώνεται λιγότερο απότομα, με την αύξηση του ρεύματος.

Καμπύλη Ισχύος – Ρεύματος



Καθώς αυξάνεται το ρεύμα, αυξάνεται και η ισχύς της κυψέλης καυσίμου. Από ένα σημείο και μετά παρατηρούμε ραγδαία μείωση της ισχύος παρόλη την αύξηση του ρεύματος. Η περιοχή αυτή ονομάζεται ζώνη συγκέντρωσης και χαρακτηριστικό της είναι η μείωση της ισχύος της κυψέλης καυσίμου, λόγω της μεγάλης πτώσης τάσης συγκέντρωσης. Η κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να λειτουργεί στο αριστερό τμήμα της ζώνης συγκέντρωσης.

Χαρακτηριστικές Τάσης-Ρεύματος



Οι παραπάνω χαρακτηριστικές τάσης-ρεύματος προκύπτουν για συντελεστή χρησιμοποίησης 0.8, 0.85 και 0.9 (παρ. 5.2.1).

Η βέλτιστη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, παρατηρείται για συντελεστή χρησιμοποίησης $u_f = 85\%$. [17]

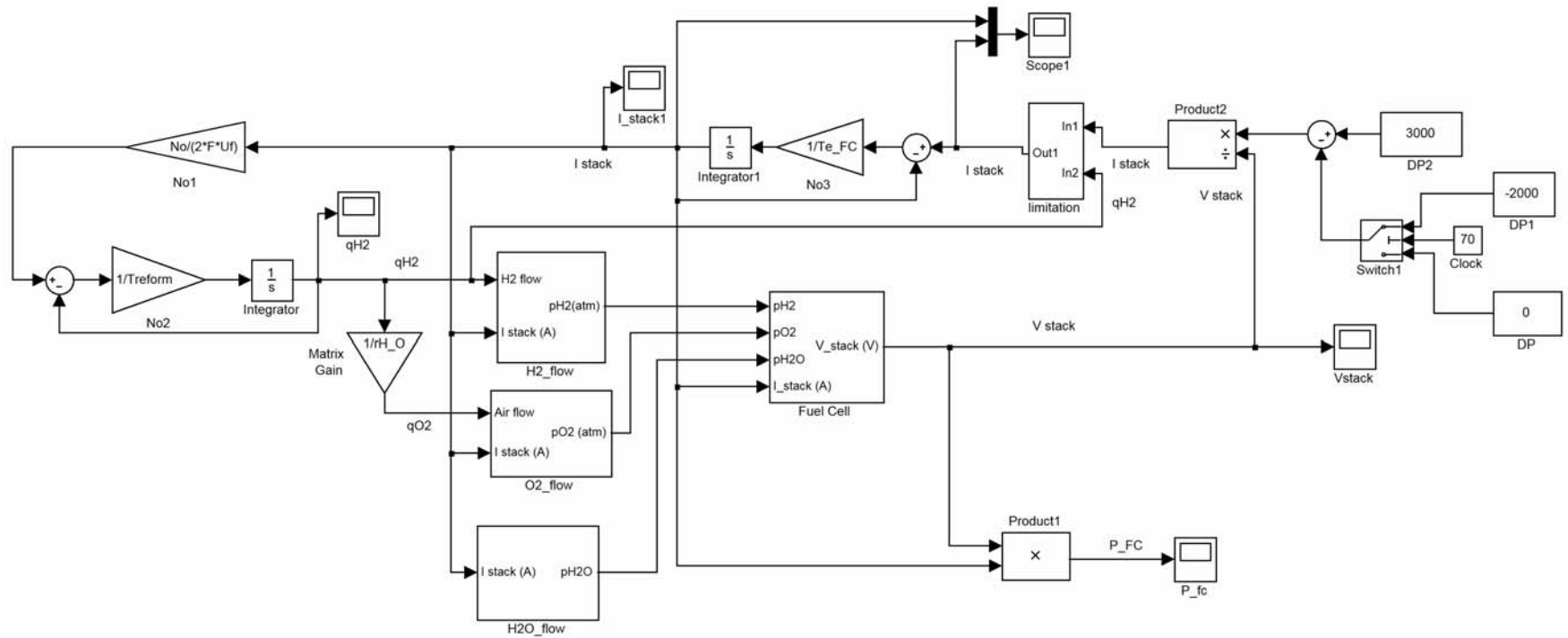
5.4.3 Μοντελοποίηση κυψέλης καυσίμου στο Simulink του Matlab

Η δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου, όπως περιγράφεται από τις εξισώσεις των προηγούμενων κεφαλαίων, μοντελοποιήθηκε στο Simulink του Matlab.

Στην πρώτη σελίδα που ακολουθεί, ξεκινώντας από αριστερά έχει μοντελοποιηθεί ο αναμορφωτής καυσίμου. Ακολούθως υπάρχουν οι ροές του υδρογόνου στο μπλοκ H_2_flow , του οξυγόνου στο μπλοκ O_2_flow και του νερού στο μπλοκ H_2O_flow οι οποίες έχουν μοντελοποιηθεί σύμφωνα με την ανάλυση των ηλεκτροχημικών εξισώσεων που έγινε. Στη συνέχεια στο μπλοκ fuel Cell, μοντελοποιείται η κυψέλη καυσίμου. Στο μπλοκ Limitation περιορίζεται το ρεύμα εξόδου από τη συστοιχία.

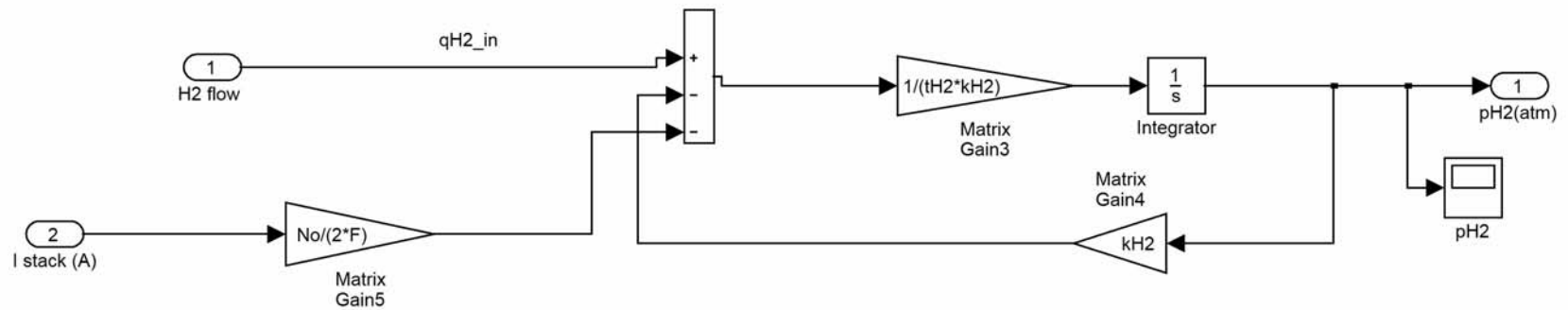
Στις επόμενες σελίδες δίνεται η μοντελοποίηση των επιμέρους στοιχείων.

Μοντελοποίηση PEMFC στο Simulink του Matlab

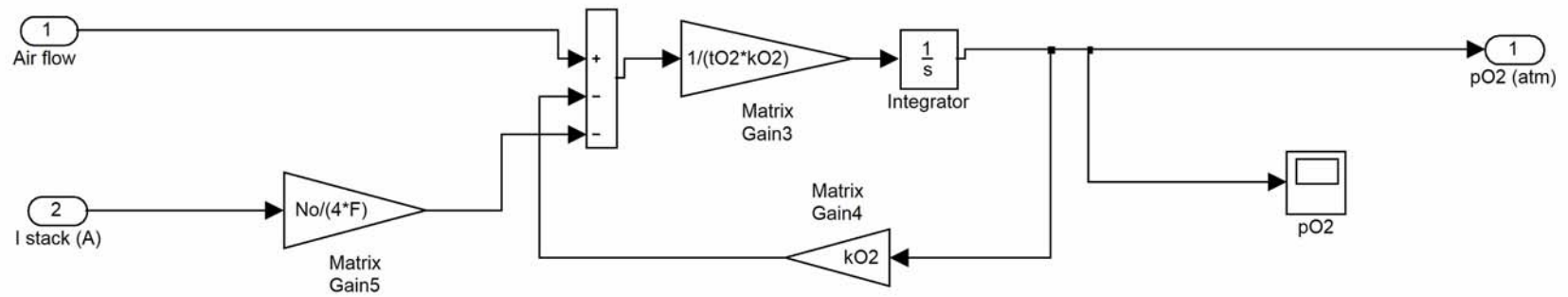


Μοντελοποίηση επιμέρους στοιχείων

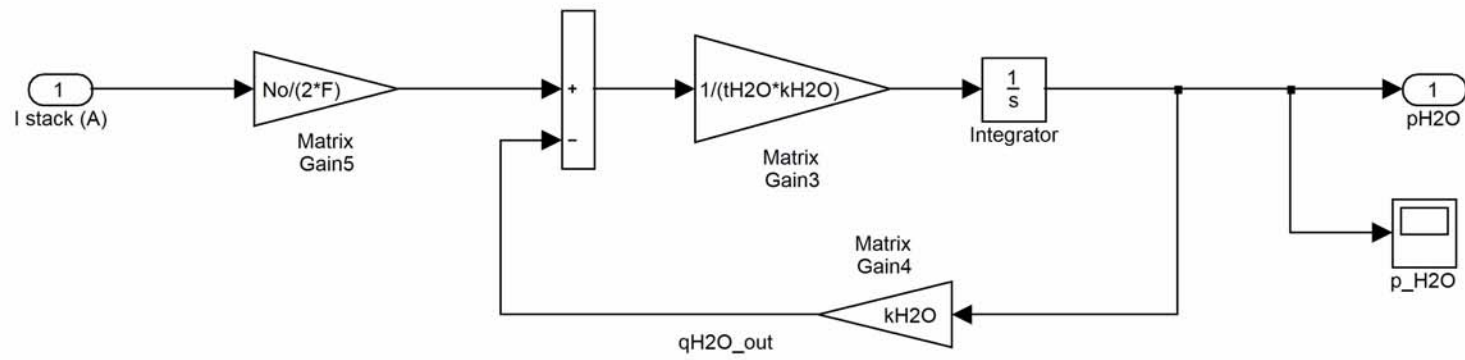
Ροή υδρογόνου, εντός του μπλοκ H₂ flow



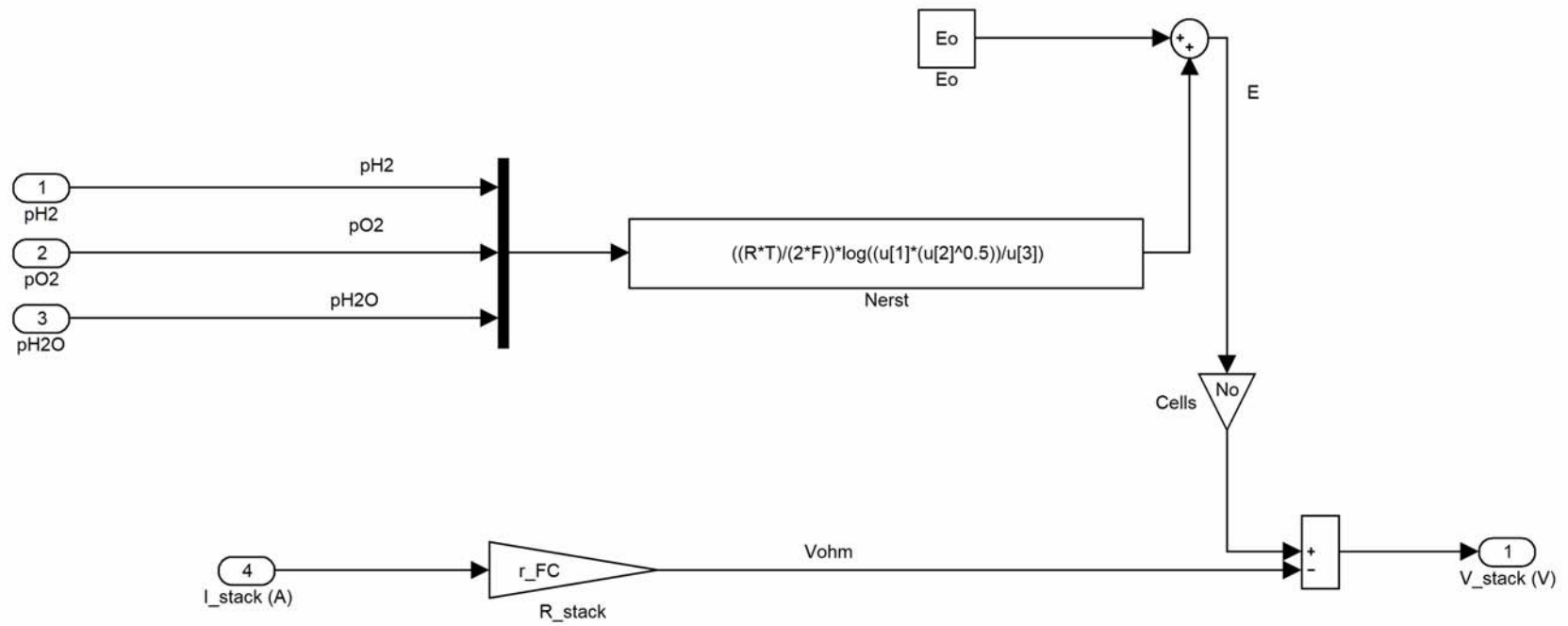
Ροή οξυγόνου, εντός του μπλοκ O₂ flow



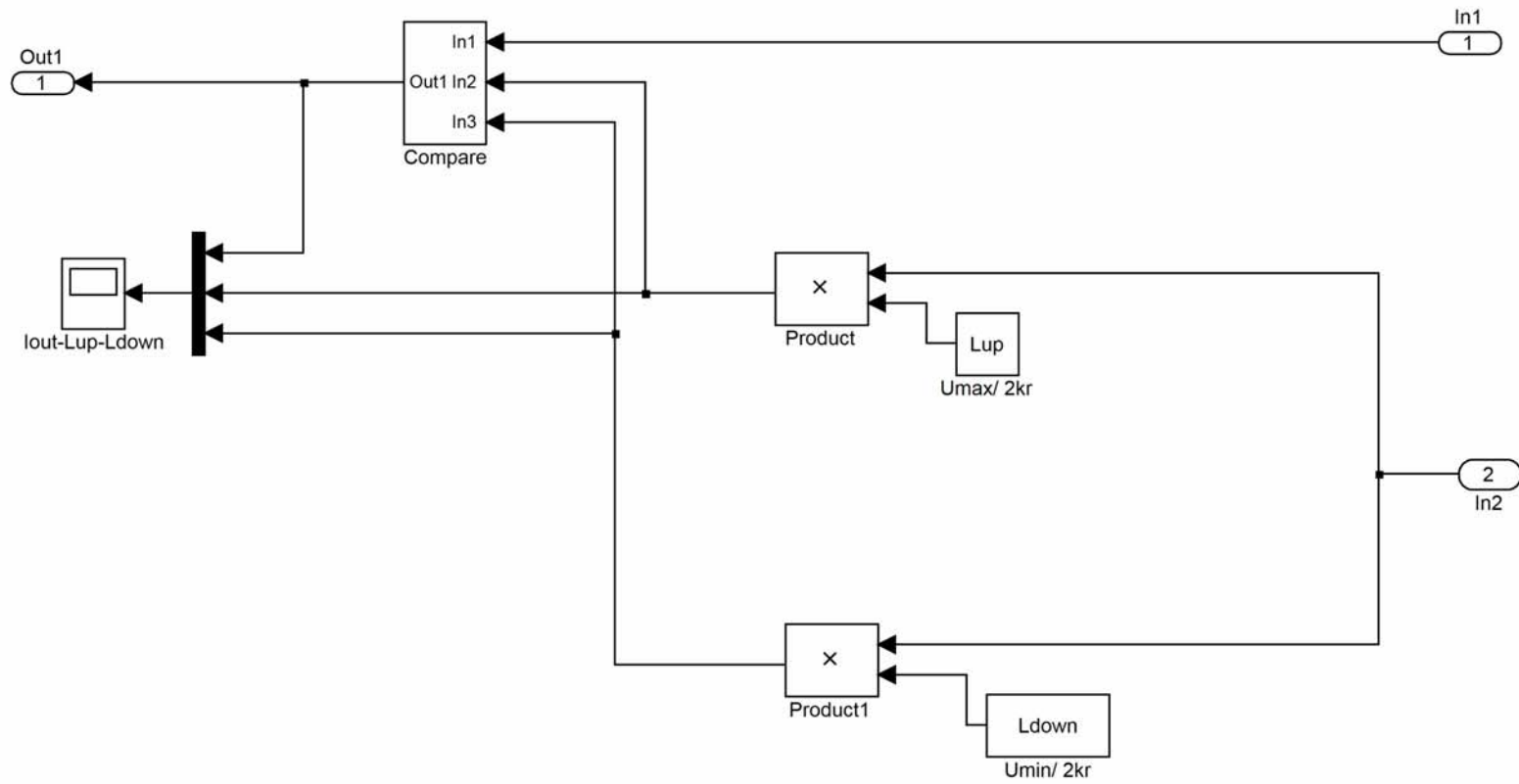
Ροή νερού, εντός του μπλοκ H₂O flow



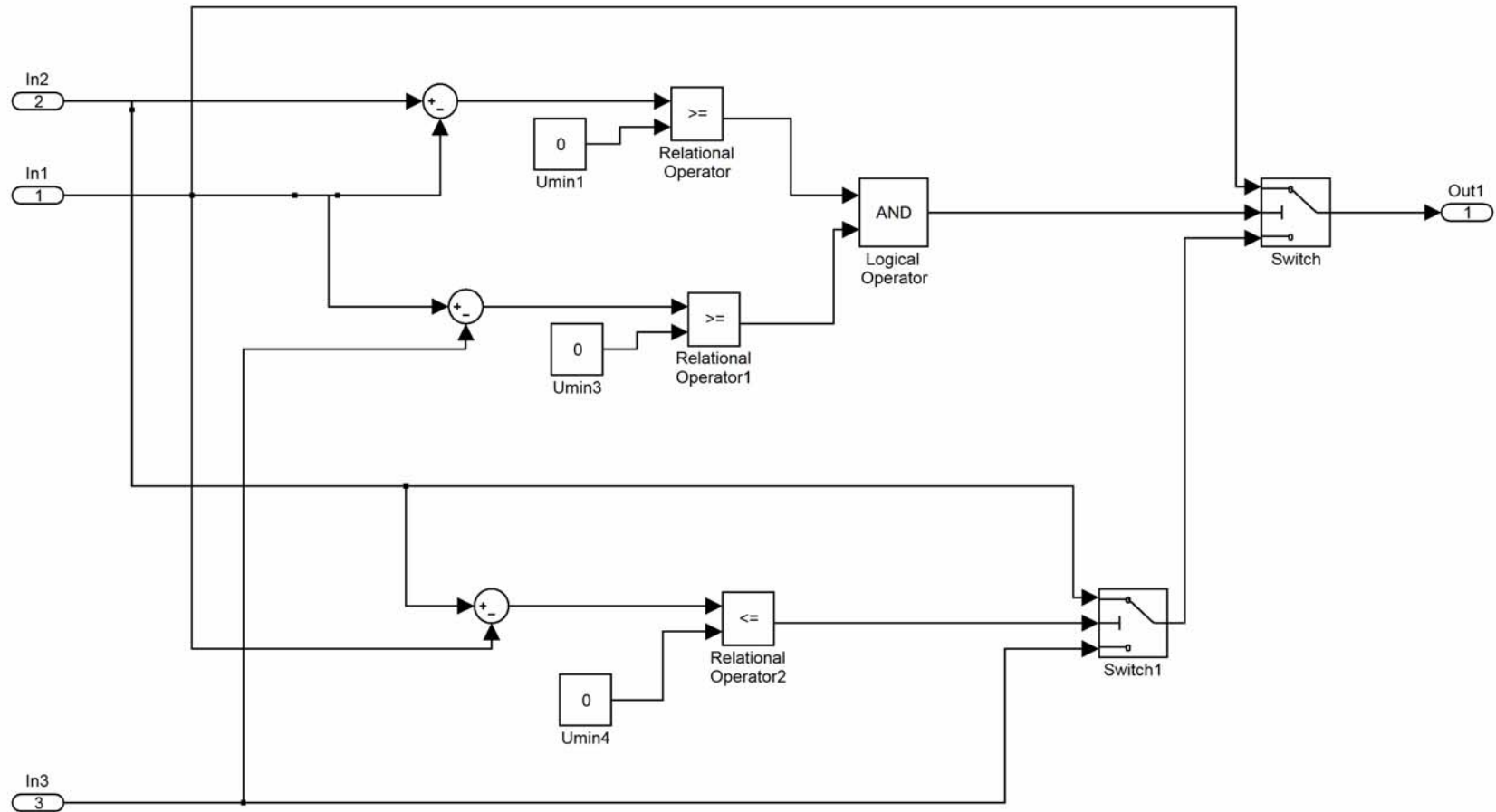
Κυψέλη καυσίμου, εντός του μπλοκ Fuel cell



Περιορισμός ρεύματος, εντός του μπλοκ limitation



Συγκριτής, εντός του μπλοκ Compare

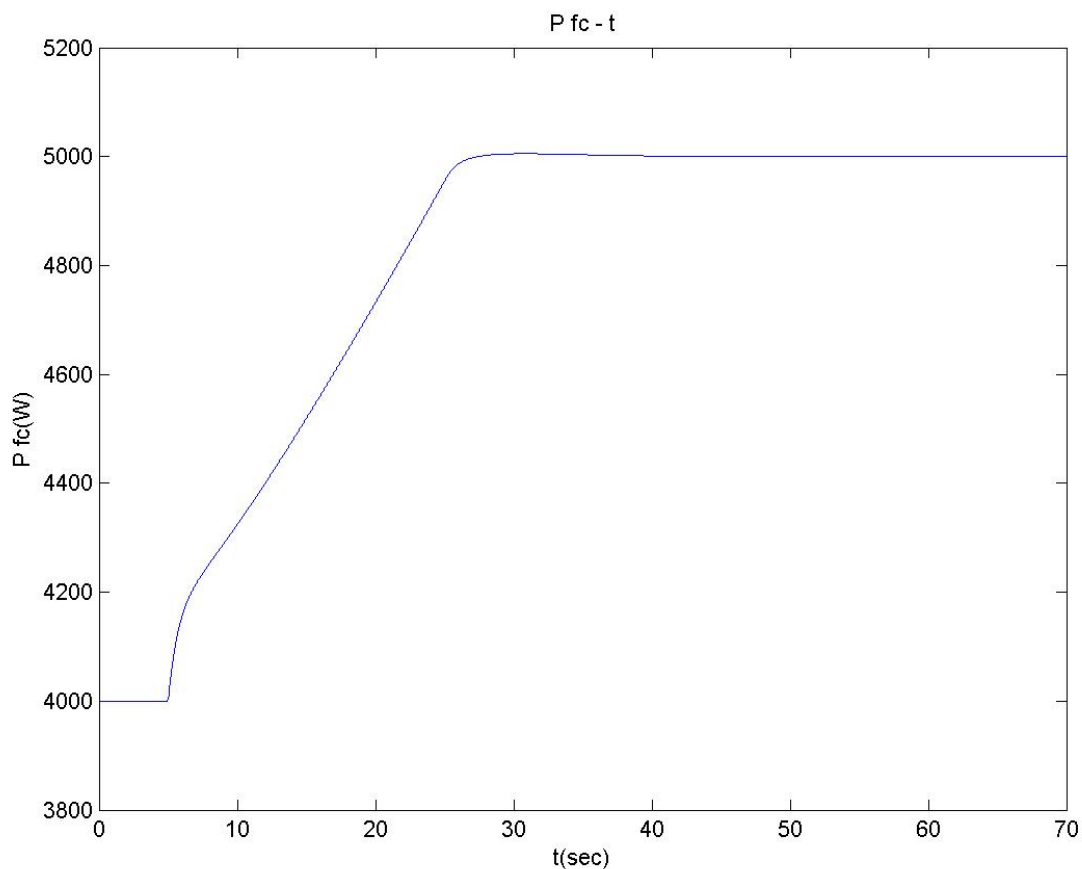


5.4.4 Μεταβατική κατάσταση

Αποτελέσματα προσομοίωσης

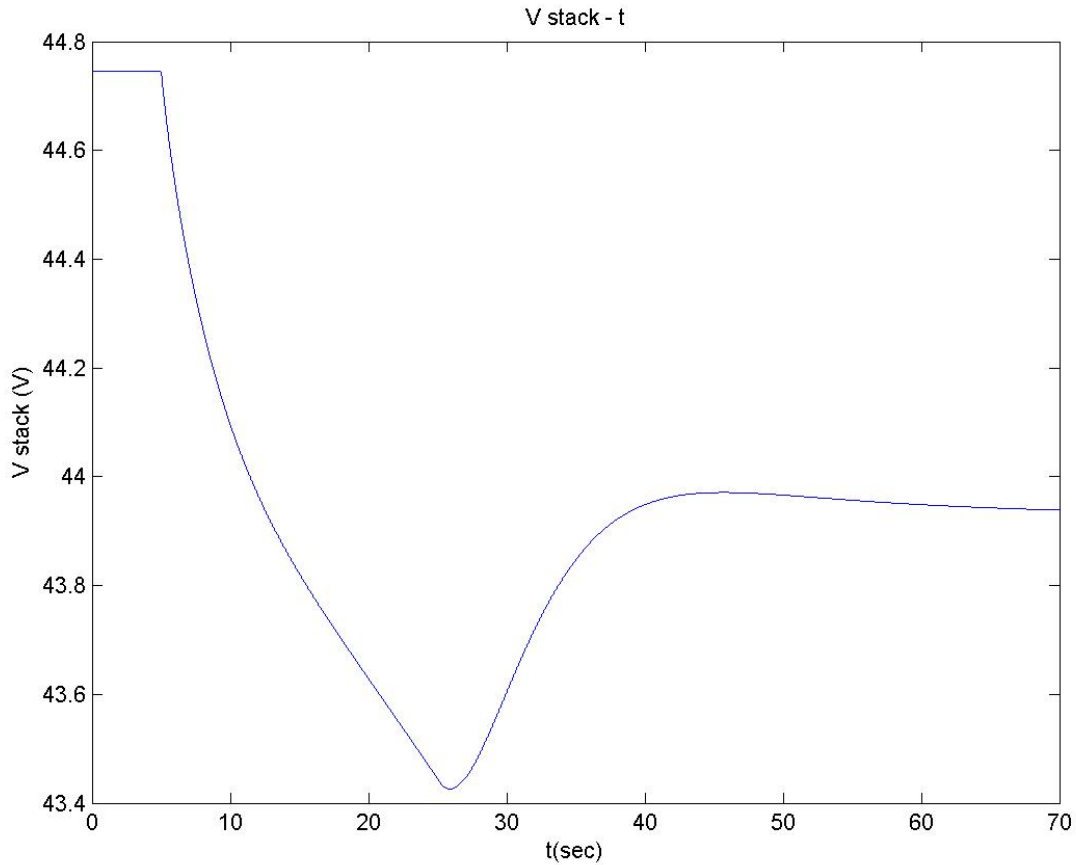
Θεωρούμε ότι η κυψέλη καυσίμου βρίσκεται στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας σε ισχύ 4kW, όπου οι πιέσεις των αντιδρώντων και προϊόντων έχουν αποκατασταθεί στην τελική τους τιμή. Εξετάζουμε την μεταβατική κατάσταση της κυψέλης καυσίμου, προκαλώντας αύξηση του φορτίου κατά 1kW. Ακολουθούν τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

Μεταβολή της ισχύος



Από τη γραφική παράσταση φαίνεται ότι η ισχύς αρχικά αυξάνει γρήγορα λόγω της μικρής ηλεκτρικής σταθεράς χρόνου του μετατροπέα ανόρθωσης t_{el} , στη συνέχεια όμως αυξάνεται αργά λόγω της μεγάλης χημικής σταθεράς χρόνου του αναμορφωτή καυσίμου t_{ref} .

Μεταβολή της τάσης εξόδου της συστοιχίας

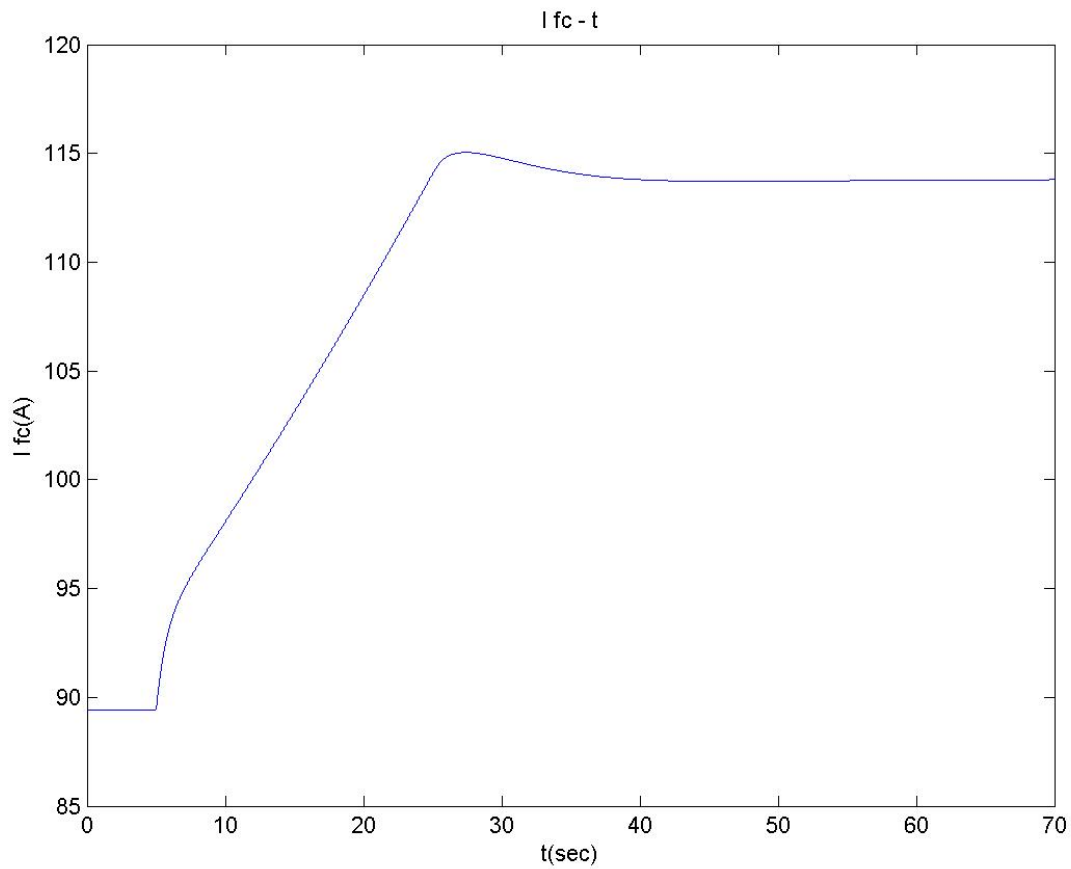


Καθώς αυξάνεται το ρεύμα που πρέπει να παράγει η κυψέλη καυσίμου για να τροφοδοτήσει το αυξανόμενο φορτίο, η τάση μειώνεται λόγω της ωμικής πτώσης τάσης

$$(V_{stack} = N_o (E_o + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{P_{H2} \cdot P_{O2}^{0.5}}{P_{H2O}}) - Rfc \cdot I)$$
 και στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι να

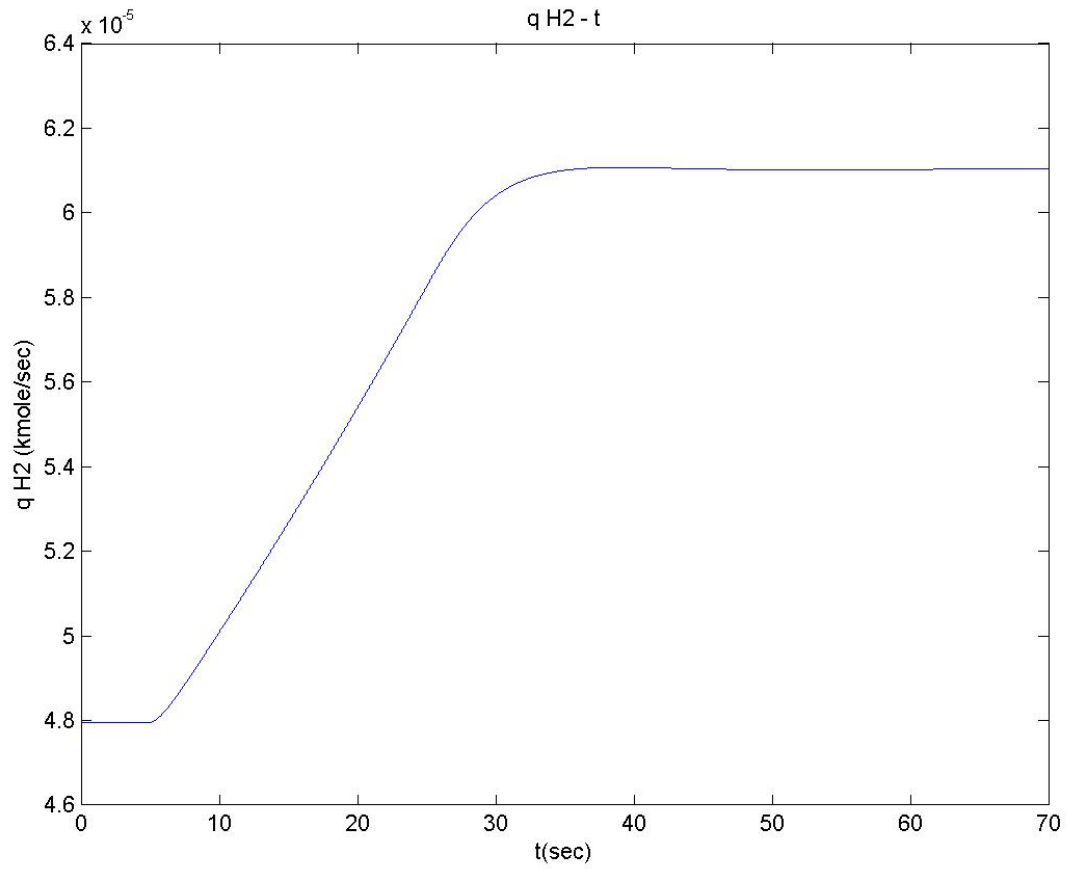
σταθεροποιηθεί. Η καθυστέρηση της τάσης να φτάσει την τελική τιμή, οφείλεται στην αργή μεταβολή της ροής του υδρογόνου και του οξυγόνου μέσα στην κυψέλη καυσίμου, για την κάλυψη της αυξανόμενης ζήτησης.

Μεταβολή του ρεύματος εξόδου από τον μετατροπέα ανύψωσης



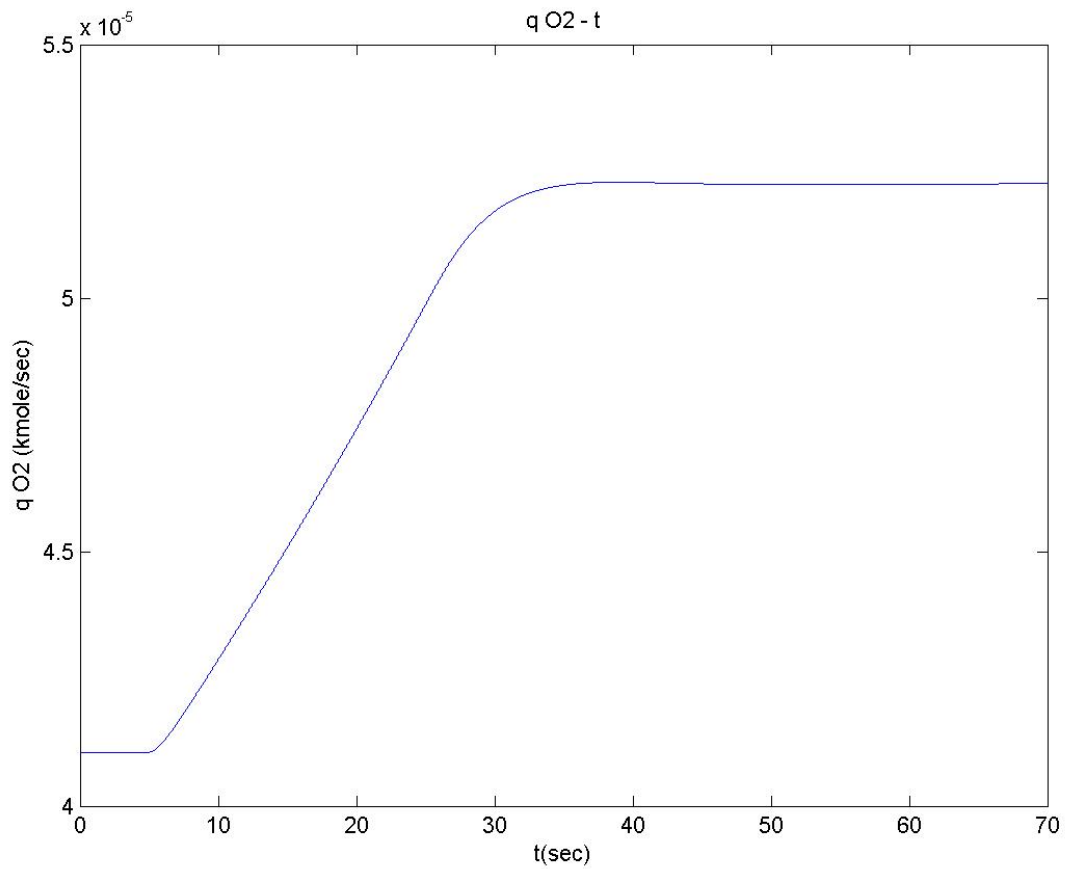
Αρχικά το ρεύμα αυξάνεται γρήγορα. Στη συνέχεια όμως λόγω του περιορισμού που υπόκειται στον μετατροπέα ανύψωσης, περιορίζεται από το ανώτατο όριο και ακολουθεί την αύξησή του.

Μεταβολή της ροής εισόδου του υδρογόνου



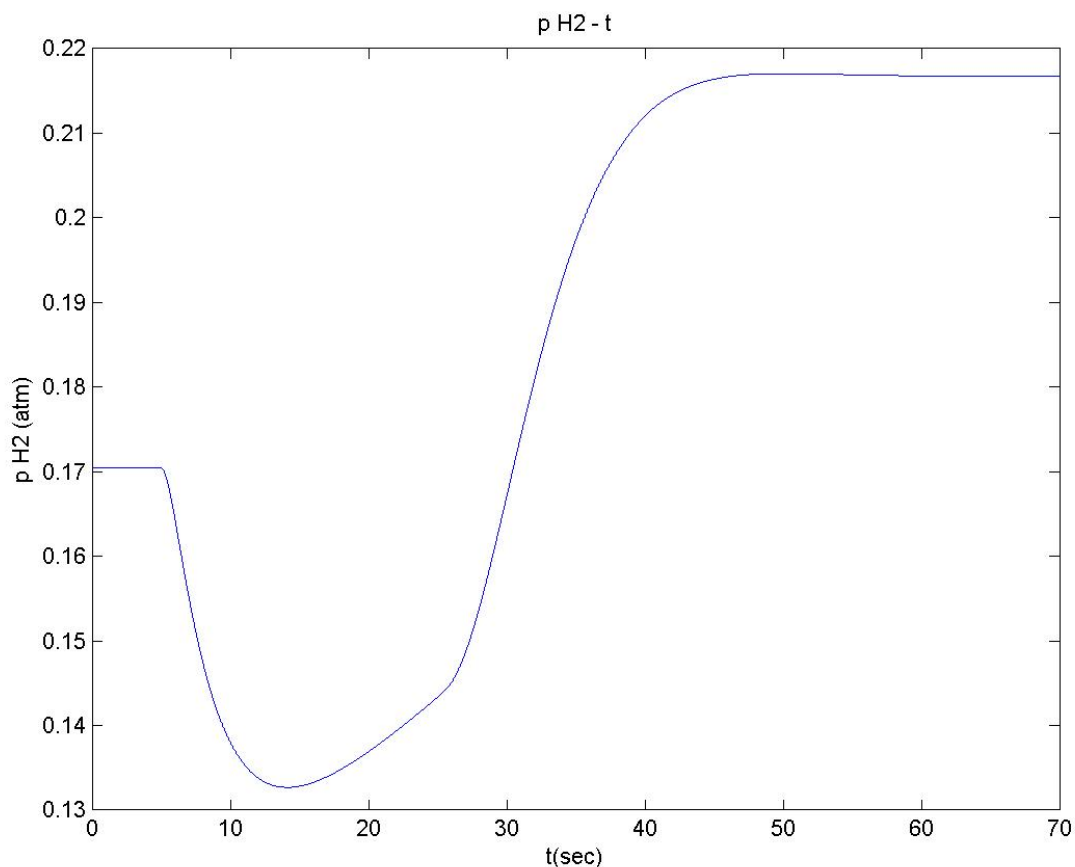
Από τη γραφική παράσταση φαίνεται η αργή αύξηση της ροής του υδρογόνου, λόγω της μεγάλης χρονικής καθυστέρησης του αναμορφωτή καυσίμου.

Μεταβολή της ροής εισόδου του οξυγόνου



Από τη γραφική παράσταση φαίνεται η αργή αύξηση της ροής του οξυγόνου, για την τροφοδοσία της κυψέλης καυσίμου.

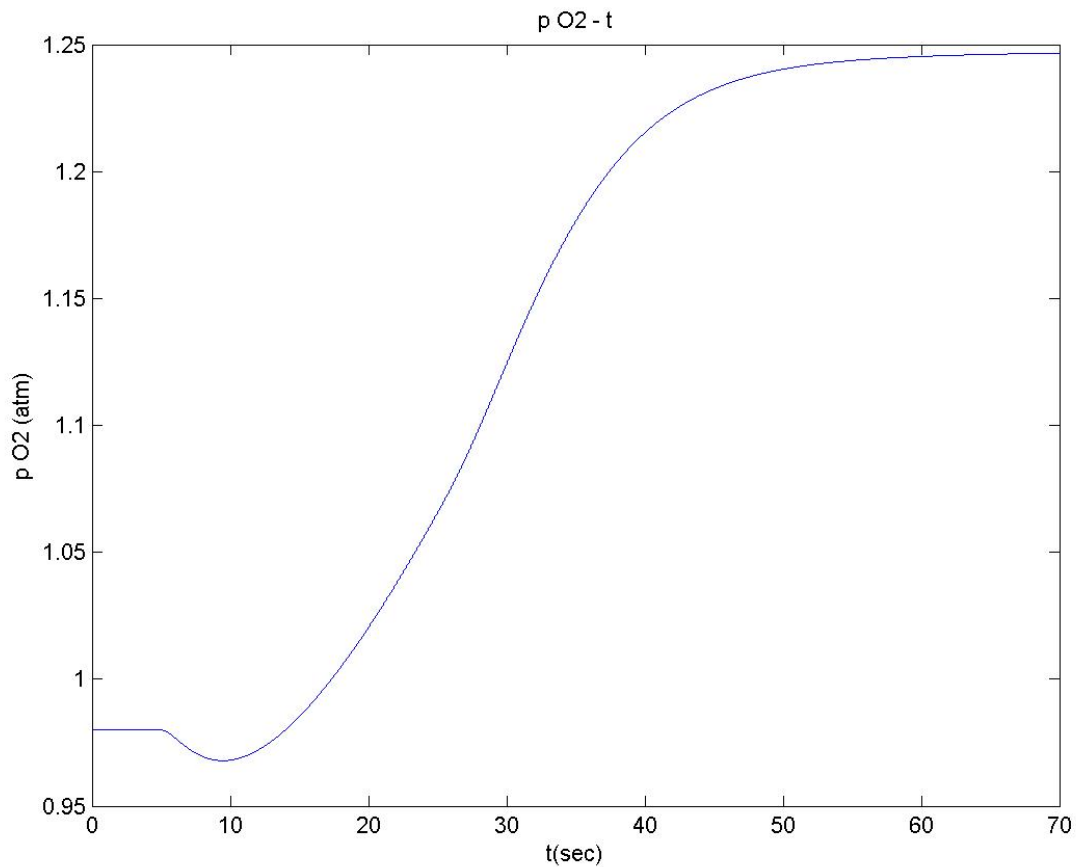
Μεταβολή της μερικής πίεσης του υδρογόνου



Αρχικά η μερική πίεση του υδρογόνου μειώνεται λόγω της διπλάσιας αύξησης του ρεύματος, στη συνέχεια όμως αυξάνεται αργά, ακολουθώντας την αργή αύξηση της ροής του υδρογόνου.

$$p_{H_2} = \frac{1}{1 + \tau_{H_2} \cdot s} (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot k_r \cdot I)$$

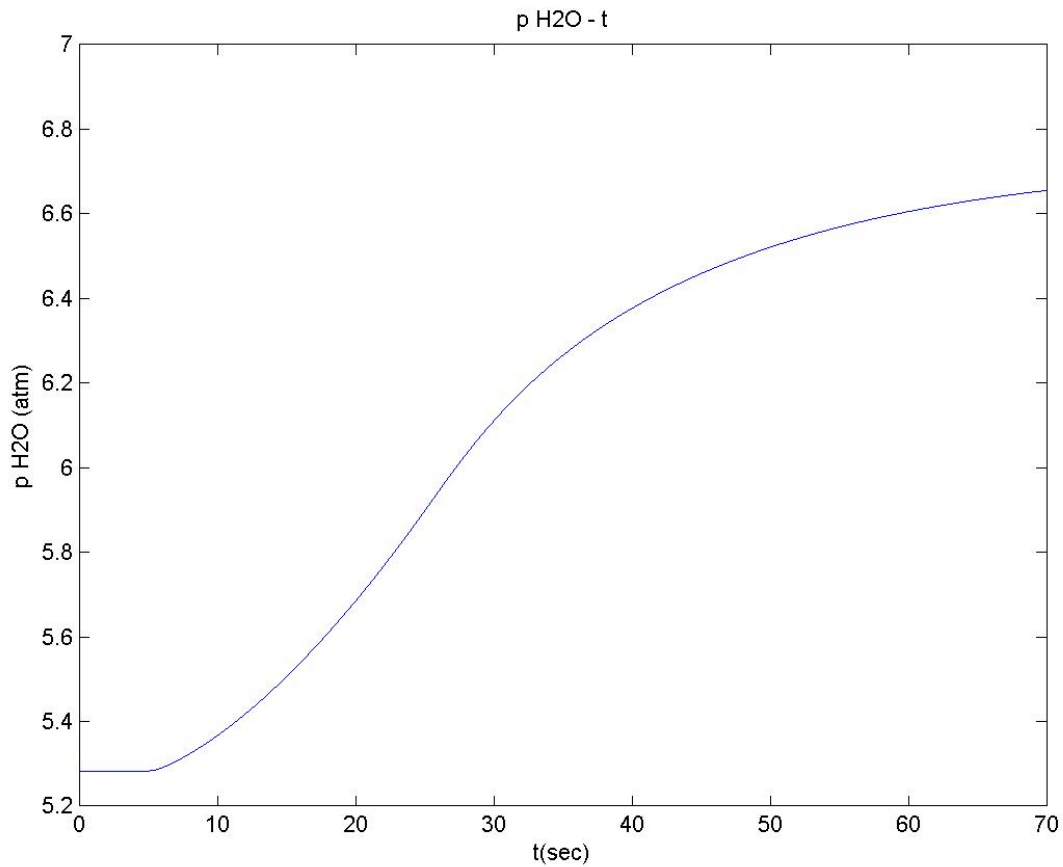
Μεταβολή της μερικής πίεσης του οξυγόνου



Αρχικά η μερική πίεση του οξυγόνου μειώνεται λόγω της αύξησης του ρεύματος, λιγότερο απότομα όμως από τη μεταβολή του υδρογόνου και στη συνέχεια αυξάνεται αργά, ακολουθώντας την αύξηση της ροής του οξυγόνου.

$$p_{O_2} = \frac{1}{1 + \tau_{O_2} \cdot s} \frac{k_{O_2}}{k_{O_2}} (q_{O_2}^{in} - k_r \cdot I)$$

Μεταβολή της μερικής πίεσης του νερού



Όπως φαίνεται από τη γραφική παράσταση, η μερική πίεση του νερού αυξάνεται με την αύξηση του ρεύματος.

$$p_{H_2O} = \frac{1}{1 + \tau_{H_2O} \cdot s} 2 \cdot k_r \cdot I$$

Συμπέρασμα

Από τις γραφικές παραστάσεις φαίνεται η μεγάλη χρονική καθυστέρηση της κυψέλης καυσίμου να ανταποκριθεί στην αλλαγή του φορτίου. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη του αναμορφωτή, χαρακτηριστικό του οποίου είναι η αργή μεταβολή της ποσότητας του υδρογόνου που παράγει και με το οποίο τροφοδοτείται η κυψέλη καυσίμου.

Για τον λόγο αυτό στην πράξη, ανάμεσα στον αναμορφωτή και την κυψέλη καυσίμου, τοποθετείται δεξαμενή αποθήκευσης υδρογόνου, έτσι ώστε από εκεί, να αντλείται άμεσα από την κυψέλη καυσίμου, το απαραίτητο υδρογόνο.

Οι εμπορικές κυψέλες καυσίμου, διαθέτουν συσσωρευτές συνδεδεμένους παράλληλα με την έξοδο του μετατροπέα ανύψωσης. Οι συσσωρευτές παρέχουν ενέργεια για μικρές χρονικές περιόδους, όταν η κυψέλη καυσίμου δεν μπορεί να ανταποκριθεί, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια μεταβατικών καταστάσεων[14].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

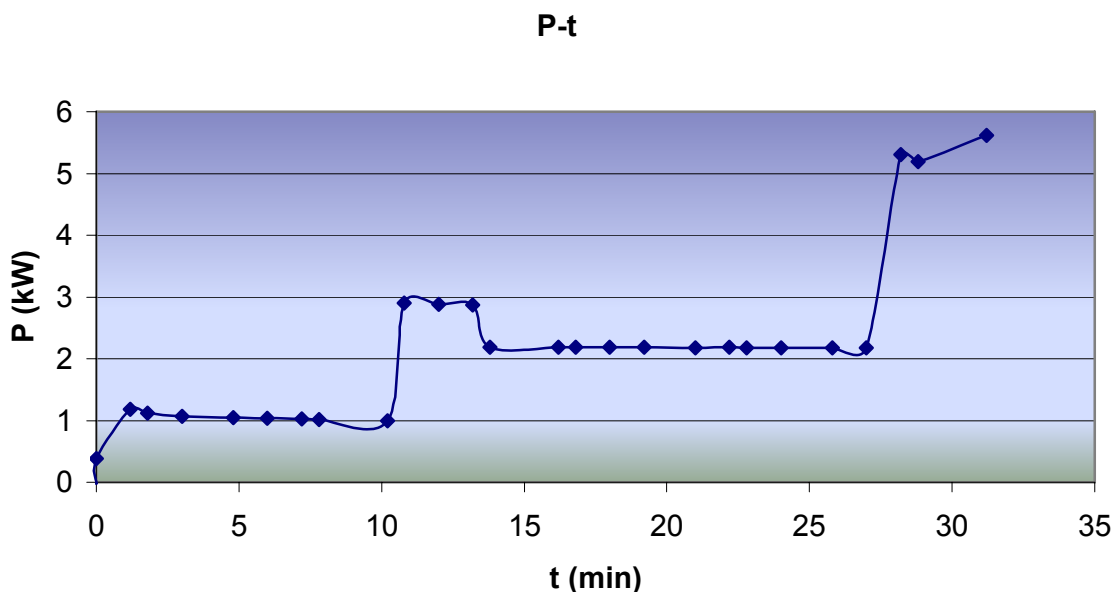
Στο εργαστήριο τεχνολογίας ΑΠΕ και υδρογόνου, του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, τοποθετήθηκε η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), Gencore 5B48 (Παράρτημα Β) της εταιρείας Plug Power, ισχύος 5kW. Το μοντέλο αυτό λειτουργεί ως μονάδα υποστήριξης σε τηλεπικοινωνιακούς σταθμούς, σε υποσταθμούς ή σαν Ups.

Η κυψέλη καύσιμου τροφοδοτείται από φιάλη υδρογόνου, ενώ το οξυγόνο παρέχεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Για την ομαλή της λειτουργία αποτελείται από έναν μεγάλο αριθμό βοηθητικών εξαρτημάτων, η ισχύς τροφοδοσίας των οποίων κυμαίνεται από 600W μέχρι 1kW.

Την χρονική στιγμή $t=0$, μπαίνει σε λειτουργία η κυψέλη καυσίμου. Μετά από 10.2min μπαίνει το πρώτο φορτίο, ένα θερμαντικό ισχύος 1,6kW. Στο 27 λεπτό μπαίνει και το δεύτερο φορτίο, ένα αερόθερμο ισχύος 2,5kW.

Από μετρήσεις, προέκυψαν οι ακόλουθες γραφικές παραστάσεις:

Ισχύς εξόδου κυψέλης καυσίμου

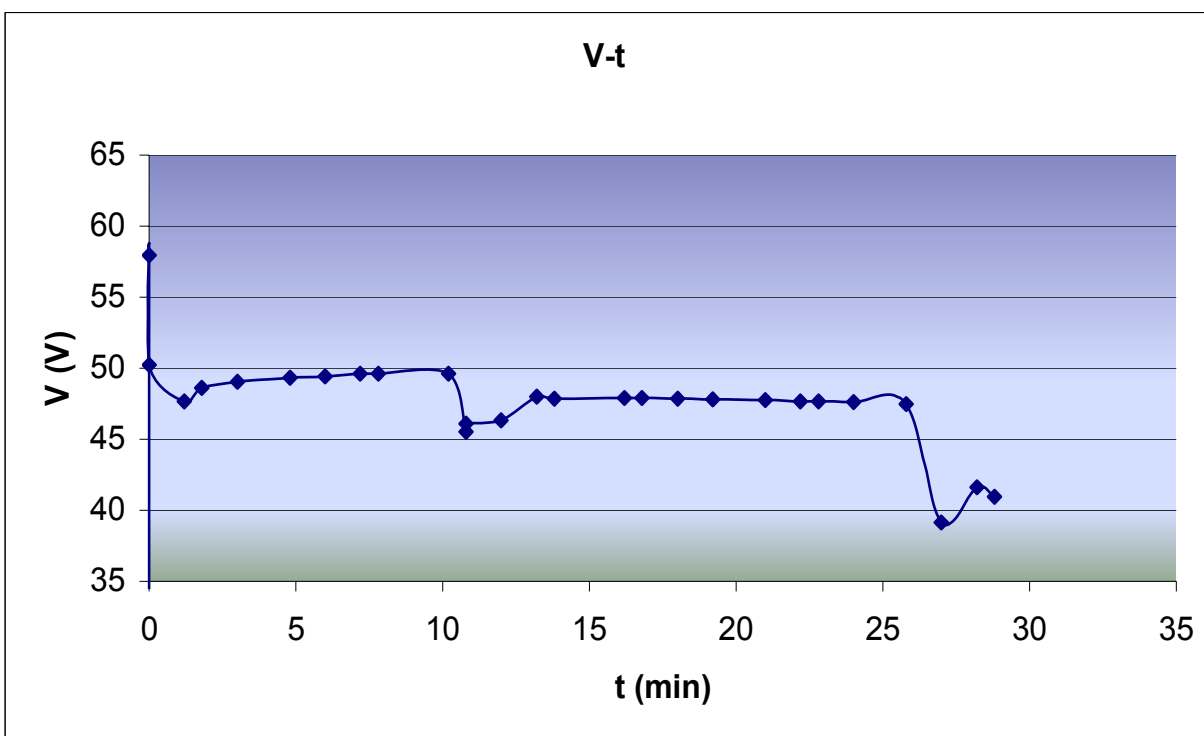


Την χρονική στιγμή $t=0$, μπαίνει σε λειτουργία η κυψέλη καυσίμου. Η ισχύς της αυξάνεται μέχρι να φτάσει το 1kW. Η ισχύς αυτή χρειάζεται για την τροφοδοσία των βοηθητικών εξαρτημάτων της κυψέλης καυσίμου.

Τη χρονική στιγμή $t=10.2$ min, εισάγεται το φορτίο ονομαστικής ισχύος 1.6kW. Ταυτόχρονα αυξάνεται ο αριθμός των στροφών της αντλίας προσρόφησης αέρα (Cathode Air Blower), με αποτέλεσμα η ισχύς εξόδου της κυψέλης καυσίμου να φτάνει τα 2,9kW. Η ταχύτητα της αντλίας προσρόφησης αέρα, είναι συνάρτηση της ισχύος της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση των στροφών, συνεπάγεται την εισαγωγή περισσότερου οξυγόνου στην κυψέλη καυσίμου. Η ισχύς της κυψέλης καυσίμου παραμένει σταθερή για 3 λεπτά και στη συνέχεια μειώνεται για να σταθεροποιηθεί στην ισχύ των 2.19kW, περίπου 600W μεγαλύτερη από την ισχύ του φορτίου που τροφοδοτεί.

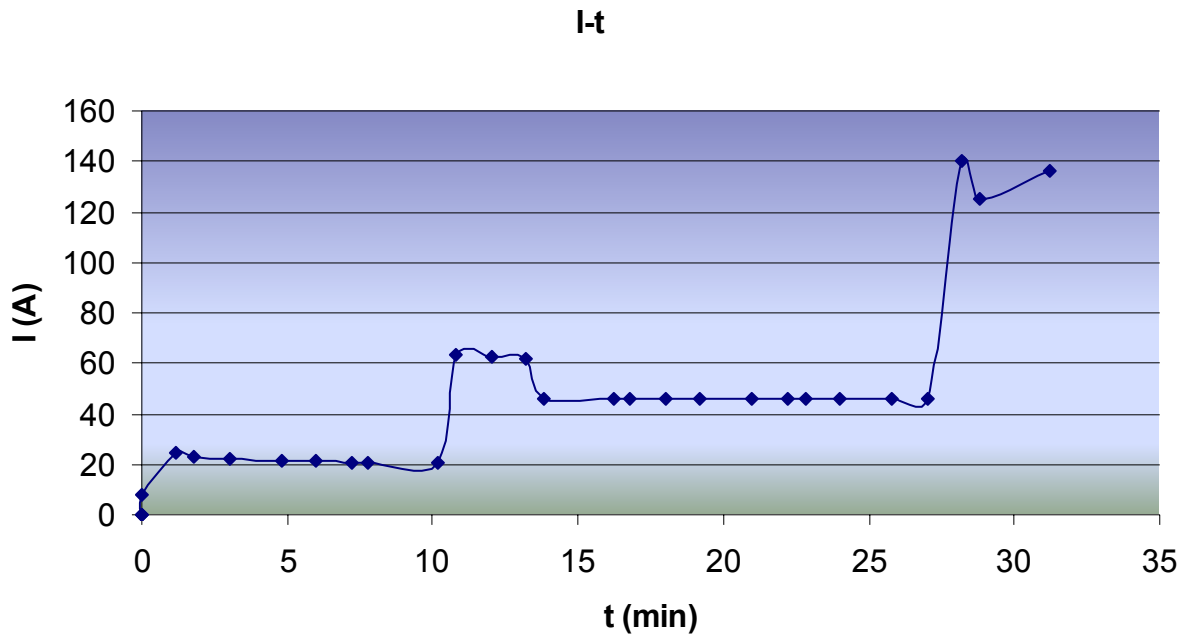
Τη χρονική στιγμή $t=27$ min, εισάγεται επιπλέον φορτίο ονομαστικής ισχύος 2.5kW, κάνοντας έτσι το συνολικό φορτίο 4.1kW. Η ισχύς της κυψέλης καυσίμου αυξάνεται από τα 2.19kW μέχρι τα 5.31kW. Μετά από 5.4min και σε ισχύ 5.62kW η κυψέλη καυσίμου σταματάει τη λειτουργία της.

Τάση εξόδου κυψέλης καυσίμου

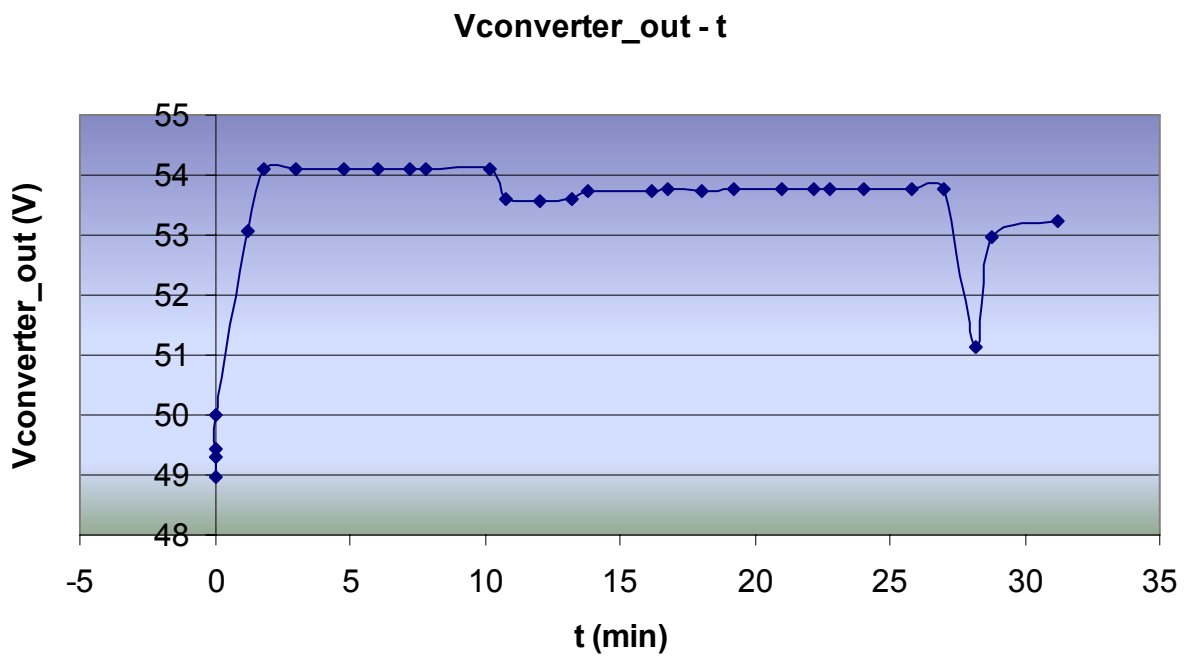


Για $t=0$, η τάση στα άκρα της κυψέλης καυσίμου, αυξάνεται ραγδαία μέχρι την τάση ανοικτοκυκλώσεως. Στη συνέχεια η τάση ελαττώνεται, καθώς τίθενται σε λειτουργία τα βοηθητικά εξαρτήματα της κυψέλης καυσίμου. Στη γραφική παράσταση φαίνονται οι δύο βυθίσεις της τάσης, τις χρονικές στιγμές εισαγωγής των δύο φορτιών.

Ρεύμα εξόδου κυψέλης καυσίμου

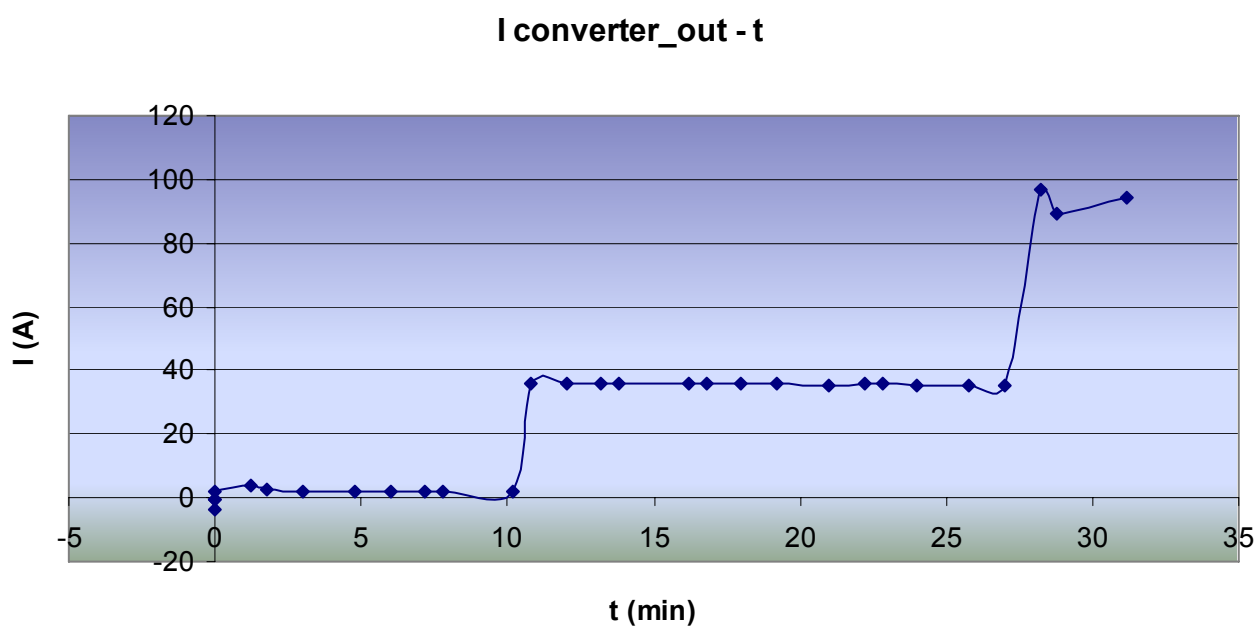


Τάση εξόδου από τον μετατροπέα ανύψωσης

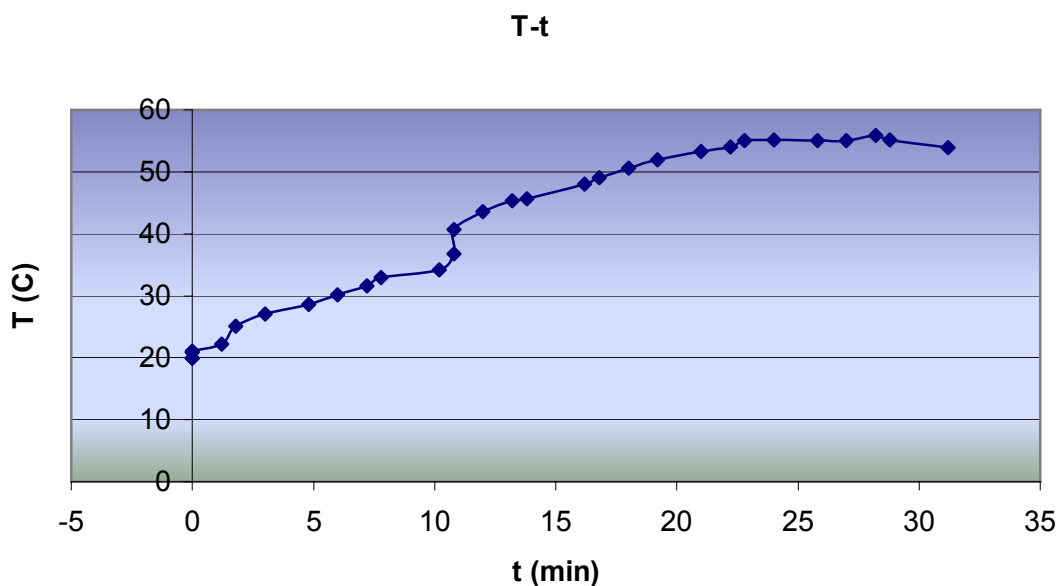


Από τη γραφική παράσταση φαίνεται η ανύψωση και σταθεροποίηση της συνεχούς τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου, στην επιθυμητή τιμή των 54 Volt. Στο 10,2^ο και 27^ο λεπτό, όπου εισάγονται τα φορτία, παρατηρούμε και πάλι πτώση της τάσης, αλλά η πτώση αυτή είναι αρκετά μικρότερη από την πτώση της τάσης πριν των μετατροπέα ανύψωσης.

Ρεύμα εξόδου από τον μετατροπέα ανύψωσης



Θερμοκρασία κυψέλης καυσίμου

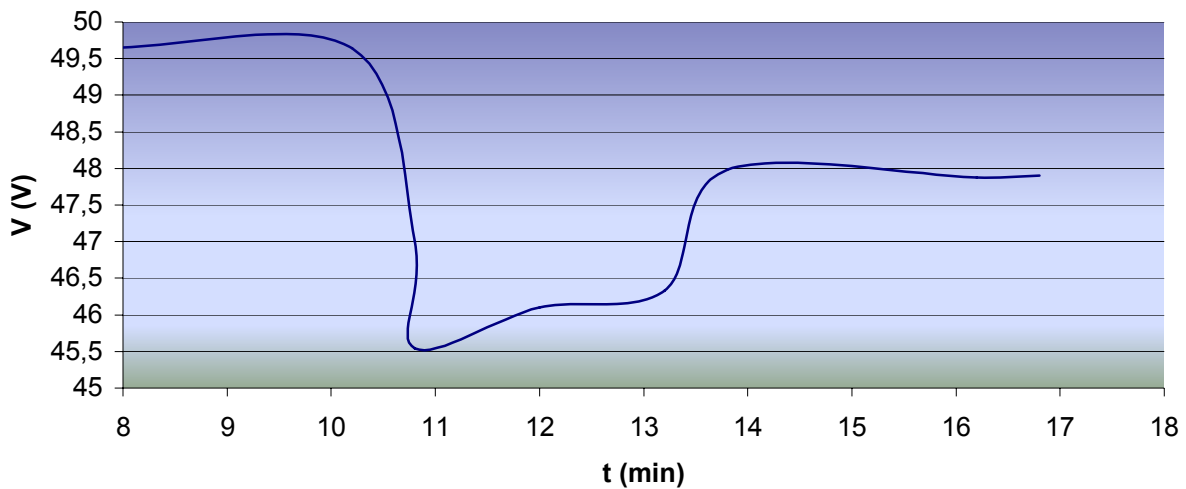


Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί βέλτιστα όταν η θερμοκρασία της είναι 55°C. Από την εκκίνηση της και μετά η κυψέλη καυσίμου θερμαίνεται, μέχρι να φτάσει τη θερμοκρασία λειτουργίας της, στην οποία έχει και μέγιστη απόδοση. Όταν ξεπεράσει αυτή τη θερμοκρασία, μπαίνει σε λειτουργία ο ανεμιστήρας που ψύχει το ψυκτικό υγρό.

Παρακάτω φαίνονται οι γραφικές παραστάσεις της τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου, οι οποίες προέκυψαν, απομονώνοντας από τη γραφική παράσταση της τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου, τις στιγμές εισαγωγής των δύο φορτίων,

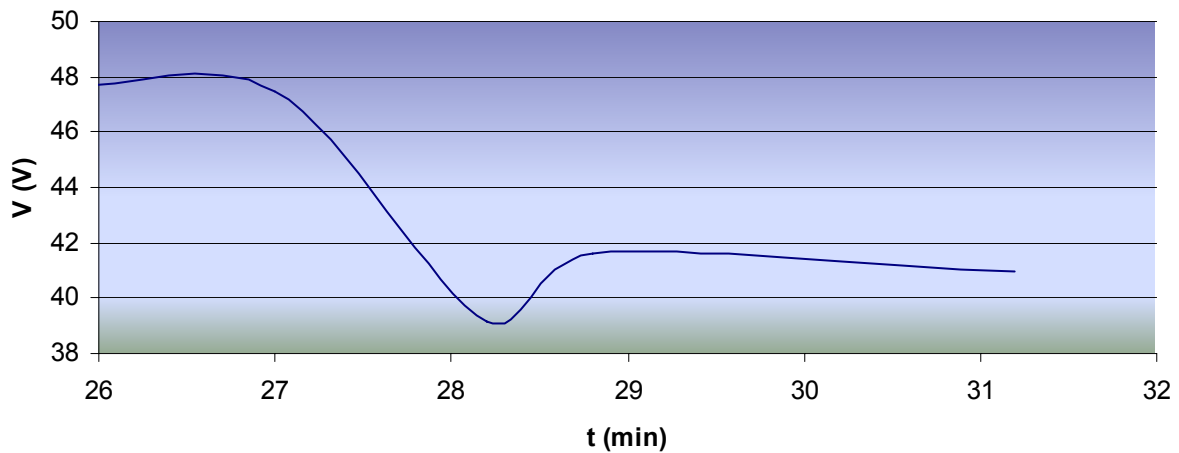
Πρώτο φορτίο 1.6kW

V-t

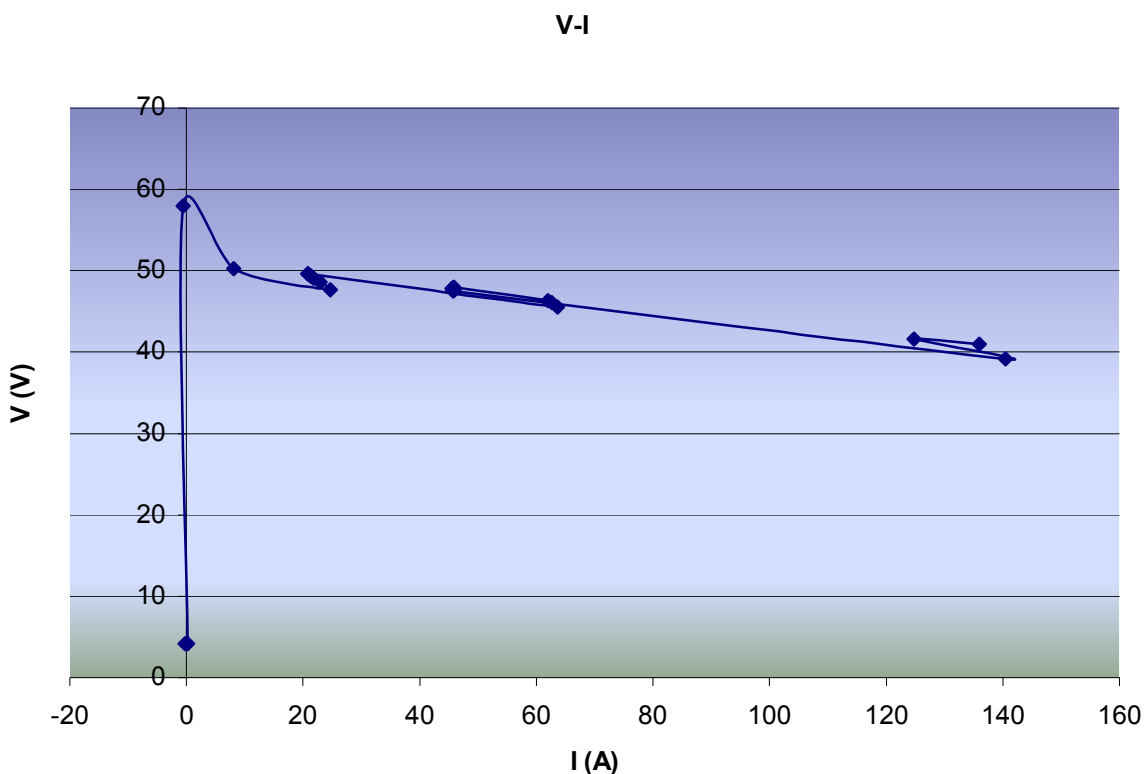


Δεύτερο φορτίο, επιπλέον 2.5kW

V-t



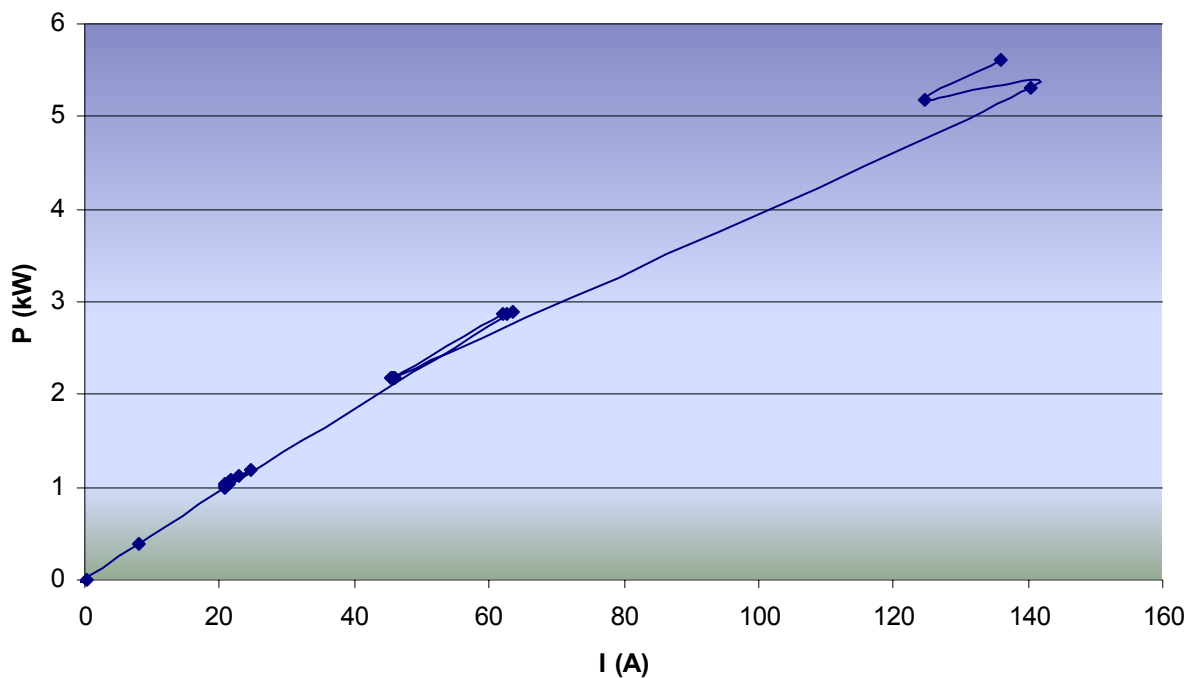
Γραφική παράσταση Τάσης-Ρεύματος



Από τη γραφική παράσταση παρατηρούμε ότι αρχικά, η τάση εξόδου της κυψέλης καυσίμου αυξάνεται και γίνεται ίση με την τάση ανοικτοκυκλώσεως. Στη συνέχεια για μικρές τιμές του ρεύματος, μειώνεται ραγδαία λόγω της πτώσης τάσης ενεργοποίησης. Ακολουθεί γραμμική μείωση της τάσης εξόδου συναρτήσει του ρεύματος εξόδου, όπου κυρίαρχη είναι η ωμική πτώση τάσης. Οι αυξομειώσεις του ρεύματος οφείλονται στο φορτίο (αερόθερμο), του οποίου ο θερμοστάτης, ιδιαίτερα ευαίσθητος, ανοιγόκλεινε συνεχώς.

Γραφική παράσταση Ισχύος –Ρεύματος

P-I



Από τη γραφική παράσταση παρατηρούμε την αύξηση της ισχύος καθώς αυξάνεται το ρεύμα. Οι αυξομειώσεις του ρεύματος οφείλονται στο φορτίο (αερόθερμο), του οποίου ο θερμοστάτης, ιδιαίτερα ευαίσθητος, ανοιγόκλεινε συνεχώς.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Κατασκευαστές PEMFC

Οι κυριότεροι κατασκευαστές κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων είναι:

Axane Fuel Cell Systems

Τοποθεσία:

διαδικτυακός τόπος : <http://www.axane.fr>

Μία από τις μεγαλύτερες Ευρωπαϊκές εταιρείες, παράγει PEM για:

κινητές εφαρμογές από 500W έως 10kW

ακίνητες εφαρμογές πάνω από 10kW

μικρά υβριδικά αυτοκίνητα από 5 kW έως 20 kW

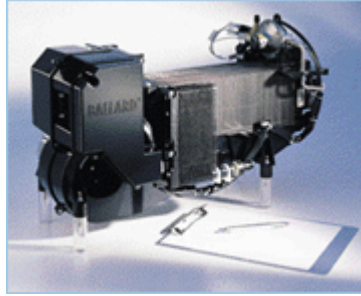
Ballard Power Systems

Τοποθεσία: Βανκούβερ, Καναδάς

διαδικτυακός τόπος : <http://www.ballard.com>

Η Ballard Power Systems Inc. ιδρύθηκε το 1979 με την ονομασία Ballard Research Inc., με σκοπό την έρευνα και ανάπτυξη των μπαταριών λιθίου. Το 1983, η Ballard ξεκίνησε την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Το διάστημα 1989 με 1992, εμφανίστηκαν τα πρώτα ευνοϊκά σημάδια, αυτής της τεχνολογίας και από το 1992 μέχρι το 1994, δημιουργήθηκαν πρωτότυπα συστήματα μικρής και μεγάλης κλίμακας, για την επίδειξη της τεχνολογίας. Αυτά τα συστήματα εξελίχθηκαν στα τελικά εμπορικά προϊόντα, αποδεικνύοντας την πρακτικότητα των κυψελών καυσίμου της Ballard.

Το πρώτο εμπορικό προϊόν, ήταν το Nexa το 2001, για κινητές εφαρμογές, ισχύος μέχρι 1,2W



Σήμερα η Ballard είναι η κυρίαρχη εταιρεία στον τομέα της ανάπτυξης και κατασκευής PEM κυψελών καυσίμου.

Η πρώτη μεγάλη συνεργασία της Ballard ήταν ένα τετραετές συμβόλαιο με την εταιρεία Daimler Chrysler, το 1993. Το Δεκέμβριο του 1997 οι δύο εταιρείες ανακοίνωσαν την διεύρυνση της συνεργασίας τους, περιλαμβάνοντας την εταιρεία Ford Motor Company, μία από τις μεγαλύτερες αυτοκινητοβιομηχανίες και πρωτοπόρο στα ηλεκτρικά οχήματα και στην τεχνολογία τρένων.

Σήμερα η Daimler Chrysler, η Ford και η Honda έχουν παρουσιάσει οχήματα που λειτουργούν με PEM

Στόχος της Ballard είναι η εμπορική ανάπτυξη συστοιχιών κυψελών καυσίμου για τα αυτοκίνητα μέχρι το 2010, με τα εξής χαρακτηριστικά:

Διάρκεια ζωής: 2100 ώρες που αντιστοιχούν σε 100000 km

Εκκίνηση σε συνθήκες ψύχους: σε 90sec στους -25°C

Πυκνότητα ισχύος : 1,470 W/lit

Κόστος : 73\$/kW

Τον Ιανουάριο του 2003, η θυγατρική Ebara Ballard, παρουσίασε την πρώτη, μη εμπορική σταθερή μονάδα PEM παραγωγής ενέργειας και θερμότητας, ισχύος 1kW για την Ιαπωνική οικιακή αγορά. Η Ebara Ballard συνεργάζεται με την μεγαλύτερη εταιρεία φυσικού αερίου στην Ιαπωνία, την Tokyo Gas, καθώς επίσης και με την Nirron Oil, τη μεγαλύτερη πετρελαϊκή εταιρεία, για την παραγωγή συστήματος συμπαραγωγής, τροφοδοτούμενο με κηροζίνη.

Τον Φεβρουάριο του 2005, η Tokyo Gas ξεκίνησε την εμπορευματοποίηση και η Nippon Oil θα ξεκινήσει την παραγωγή μονάδων συμπαραγωγής κυψελών καυσίμου το 2006.

Στη φωτογραφία φαίνεται η μονάδα της Tokyo Gas. Είναι κατασκευασμένη από την Ebara Ballard και περιλαμβάνει κυψέλη καυσίμου της Ballard, αντλίες και ανεμιστήρες της Ebara, έναν αναμορφωτή τεχνολογίας της Tokyo Gas και δεξαμενή αποθήκευσης ζεστού νερού. Η γεννήτρια έχει βαθμό απόδοσης 92% και εγκαταστάθηκε στην οικία του πρωθυπουργού της Ιαπωνίας τον Απρίλιο του 2005.



Σήμερα 36 λεωφορεία κινούμενα με κυψέλες καυσίμου της Ballard, λειτουργούν στους δρόμους της Ευρώπης, Αυστραλίας, Κίνας και στις Ηνωμένες Πολιτείες. Στην φωτογραφία φαίνεται το Mercedes-Benz Citaro, στο Λονδίνο (ένα από τα 33 λεωφορεία της Daimler Chrysler)

Από το Ιανουάριο του 2004, τα λεωφορεία κινούμενα από την Ballard, έχουν διανύσει παραπάνω από 2.2 εκατομμύρια km.



DE NORA s.p.a.

Τοποθεσία: Μιλάνο, Ιταλία

διαδικτυακός τόπος : <http://www.denora.it>, <http://www.nuvera.com>

Ο όμιλος De Nora, ιδρύθηκε το 1923 και οι δραστηριότητες του περιλαμβάνουν την κατασκευή εργοστασίων παραγωγής χλωρίνης και καυστικής σόδας και είναι ο μεγαλύτερος πάροχος ηλεκτροδίων για την βιομηχανία. Η εταιρεία Nuvera Fuel Cells Inc., δημιουργήθηκε για την ανάπτυξη PEM κυψελών καυσίμου, για σταθερές οικιακές μονάδες και εμπορικές εφαρμογές, καθώς επίσης για τα οχήματα και τις μεταφορές.

Η 5kW PEMFC της εταιρεία, έχει την ονομασία PowerFlow. Είναι σχεδιασμένη για χρήση στα οχήματα και για πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών.

Element 1 Power Systems Inc.

Τοποθεσία: Καλιφόρνια, Ηνωμένες Πολιτείες.

διαδικτυακός τόπος : <http://e1ps.tripod.com/E1PSwebsite>

Hydrogenics corp.

Τοποθεσία: Οντάριο, Καναδάς

διαδικτυακός τόπος : <http://www.hydrogenics.com>

Η εταιρεία ασχολείται με την παραγωγή υδρογόνου και την κατασκευή PEMFC.

IdaTech

Τοποθεσία: Όρεγκον, Η.Π.Α

διαδικτυακός τόπος : <http://www.idatech.com>

Ιδρύθηκε το 1996 με την ονομασία Northwest Power Systems, IdaTech,LLC. Είναι από τις μεγαλύτερες εταιρείες ανάπτυξης αναμορφωτών καυσίμου και κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Οι αναμορφωτές καυσίμου της εταιρείας μετατρέπουν μεγάλο εύρος καυσίμων, όπως το μεθάνιο, το αιθάνιο, το diesel, το φυσικό αέριο και τα βιοκαύσιμα, σε υδρογόνο υψηλής καθαρότητας.

Η PEM κυψέλη καυσίμου ElectraGen_3, τροφοδοτεί φορτίο μέχρι 3kW, ενώ η το μοντέλο ElectraGen_5, τροφοδοτεί φορτίο μέχρι 5 kW ή μέχρι 15 kW, όταν τα συστήματα παραλληλιστούν. Λειτουργούν ως μονάδες υποστήριξης.

Για μη διασυνδεδεμένα συστήματα υπάρχει το μοντέλο IdaTech FCS1200, ισχύος 1,2kW. Είναι συνδυασμός κυψέλης καυσίμου και φωτοβολταϊκού.

Intelligent Energy

Τοποθεσία: Λονδίνο, Μεγάλη Βρετανία

διαδικτυακός τόπος : <http://www.intelligent-energy.com>

Η εταιρεία ασχολείται με την ανάπτυξη PEM κυψελών καυσίμου και τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου. Οι δραστηριότητές της έχουν φάσμα από κινητές και σταθερές εφαρμογές, μέχρι τον τομέα της αυτοκίνησης και της αεροναυπηγικής. Έχει κατασκευάσει PEM, ισχύος από 50W έως 75 kW.

IRD Fuel Cells A/S

Τοποθεσία: Svendborg, Δανία

διαδικτυακός τόπος : <http://www.ird.dk>

Είναι ανεξάρτητη υψηλής τεχνολογίας εταιρεία, αφοσιωμένη στην έρευνα, στην ανάπτυξη και την παραγωγή κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και αμέσου μεθανόλης (DMFC).

Οι DMFC έχουν ισχύ 100W έως 1kW, οι PEM από 1 kW έως 3 kW, ενώ έχουν αναπτυχθεί συστήματα μεγαλύτερα των 5 kW.

NedStack

Τοποθεσία: Arnhem, Ολλανδία

διαδικτυακός τόπος : <http://www.nedstack.com>

Η NedStack ιδρύθηκε το 1998, συνεχίζοντας το έργο στις κυψέλες καυσίμου, της φαρμακευτικής και χημικής εταιρείας AkzoNobel. Η AkzoNobel ασχολούνταν με τις PEM κυψέλες καυσίμου από το 1989.

Οι PEM που κατασκευάζει είναι, για:

Οικιακές σταθερές εφαρμογές από 500W έως 5kW

Εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές και εφαρμογές οχημάτων από 5 kW έως 20 kW.

Μονάδες ισχύος μέχρι 5kW

Για κινητές εφαρμογές DMFC, των 100W 12V dc.

Palcan

Τοποθεσία: British Columbia, Καναδάς

διαδικτυακός τόπος : <http://www.palcan.com>

PlugPower

Τοποθεσία: Νέα Υόρκη, Η.Π.Α

διαδικτυακός τόπος : <http://www.plugpower.com>

Ιδρύθηκε το 1997 και ήταν η πρώτη εταιρεία που παρουσίασε κυψέλη καυσίμου που μετέτρεπε την βενζίνη σε ηλεκτρισμό. Το μοντέλο GenCore 5kW, λειτουργεί ως μονάδα υποστήριξης σε τηλεπικοινωνιακούς σταθμούς, υποσταθμούς ή σαν Ups , ενώ το μοντέλο GenSys είναι κύρια μονάδα παραγωγής ενέργειας.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Τεχνικά χαρακτηριστικά PEMFC 5kW



GenCore®

PRODUCT CHARACTERISTICS		5B48	5U120
Performance	Rated Net Output ¹	0 to 5,000 W	0 to 5,000 W
	Adjustable Voltage	46 to 56 Vdc (48)	125.9 to +136.2 Vdc (120)
	Operating Voltage Range	42 to 60 Vdc	125.9 to +139.8 Vdc
	Operating Current Range (net)	0 to 109 Amps	0 to 39.9 Amps
Fuel	Gaseous Hydrogen	99.95% Dry	99.95% Dry
	Supply Pressure	80 +/- 16 psig (5.5 +/- 1.1 bar)	80 +/- 16 psig (5.5 +/- 1.1 bar)
	Fuel Consumption	40 standard liters per minute at 3,000W	40 standard liters per minute at 3,000W
		75 standard liters per minute at 5,000W	75 standard liters per minute at 5,000W
Operation	Ambient Temperature	-40°C to 46°C	-40°C to 46°C
	Relative Humidity	0% to 95% Non condensing	0% to 95% Non condensing
	Altitude	-197 ft to 6000 ft (-60 m to 1829 m)	-197 ft to 6000 ft (-60 m to 1829 m)
Physical ²	Dimensions	44" H x 26" W x 24" D (112 cm x 66 cm x 61 cm)	44" H x 26" W x 24" D (112 cm x 66 cm x 61 cm)
	Weight	500 Lbs (227 kg)	500 Lbs (227 kg)
Safety	Certification	FCC Class A	FCC Class A
Emissions	Water	Maximum 1.75 Liters per hour	Maximum 1.75 Liters per hour
	CO, CO ₂ , NO _x , SO ₂	<1ppm	<1ppm
	Audible Noise	60 dBA @ 1m	60 dBA @ 1m
Sensors ³	Gas Hazard Detection	Included	Included
Control	Microprocessor	Included	Included
	2 LED Panel	Included	Included
	Low Fuel Alarm	Included	Included
	Communications ⁴	RS-232C	RS-232C
		Digital Form C Contacts	Digital Form C Contacts

¹ Output rated from -40°C to 42°C. From 42°C to 46°C, output decreases 2.5% per degree Celsius. Above 1000 feet (305 meters), an additional de-rating of 1.5% per 305 meters applies.

² Excludes fuel storage.

³ Optional sensors are available to detect Pad shear, water intrusion and tampering.

⁴ Optional communications include MODEM.



NedStack 5 kWe - A200

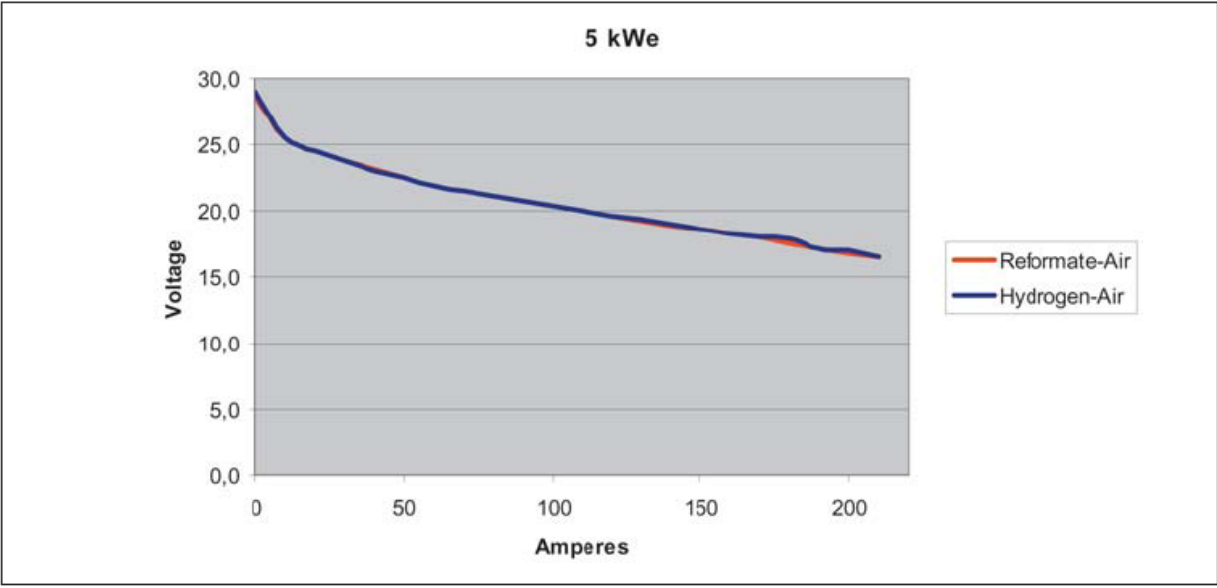
General

Liquid cooled PEM fuel cell stack with 30 cells, active area 200 cm², designed for stationary and automotive operation.

Specifications	Value	Unit
<ul style="list-style-type: none"> • Electrical <ul style="list-style-type: none"> - Power - Current¹ - Voltage¹ (stack) - Voltage¹ (cell) • Mechanical <ul style="list-style-type: none"> - Weight - Size • Fuel <ul style="list-style-type: none"> - Dry hydrogen or - Humidified hydrogen or - Reformate • Oxidant <ul style="list-style-type: none"> - Filtered and humidified or - Filtered and dry air or oxygen • Operating conditions <ul style="list-style-type: none"> - Temperature - Relative humidity - Pressure (atmospheric) • Operating lifetime² 	<p style="text-align: center;">5 278 18 0,6 14 180*250*220 0 - 80 0 - 100 ΔP 50 - 80 > 5000</p>	<p style="text-align: center;">kWe A V V kg mm °C % RH mbar hours</p>

¹ performance at rated power

² depending on operating conditions





PowerFlow™

DC Power Output	2.5 to 5.0 kW and Idle
DC Power Type	Regulated 36 or 48 VDC, other options available on request
Transient Response	Instantaneous
DC Generation Efficiency	52 percent*
Volume	80 liters**
Fuel	Hydrogen (Grade UHP)
Exhaust Emissions	None
Operating Temperature	-20°C to 35°C
Controls Protocol	Open CAN (DeviceNet)
Noise	66 dBA @ 1 m

* At beginning of life, average over industrial truck drive cycle.

** Without thermal management and power conditioning.

Βιβλιογραφία

- [1] James Larminie, Andrew Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Wiley, 2003
- [2] C.C.Chan, K.T Chau, "Modern Electric Vehicle Technology", Oxford 2001
- [3] D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel cells", McGraw-Hill
- [4] Β.Κ. Παπαδιά, "Ανάλυση Συστήματος Ηλεκτρικής Ενέργειας", Τόμος Ι, Ε.Μ.Π. 1985
- [5] Ο.Ι. Elgerd, "Electric Energy Systems Theory: An introduction", McGraw-Hill 1971
- [6] Σ. Μανιάς, "Ηλεκτρονικά Ισχύος", Συμεών 2000
- [7] M.J. Khan, M.T. Iqbal, "Dynamic Modelling and Simulation of a Fuel Cell Generator", Fuel Cells from fundamentals to systems, 1/2005, Wiley-Vch
- [8] M.A. Laughton, "Fuel cells", Power engineering journal, February 2002
- [9] David Hart, "Hydrogen Power, The commercial future of the ultimate fuel", Financial Times Energy (1997)
- [10] Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz, "Fuel Cells – Green Power", Los Alamos National Laboratory
- [11] K. Sopian, W Ramli Wan Daud, "Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells", Renewable Energy 31 (2006) 719-727
- [12] M. Tanrioven, M.S. Alam, " ", Renewable Energy 31 (2006) 915-933

- [13] C.Wang, M.H. Nehrir, S.R. Shaw, "Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits", IEEE transactions on energy conversion, Vol.20, No 2, June 2005
- [14] M.Y.El-Sharkh, A.Rahman, M.S. Alam, A.A. Sakla, P.C. Byrne, T.Thomas, "Analysis of Active and Reactive Power Control of a Stand-Alone PEM Fuel Cell Power Plant", IEEE transactions on power systems, Vol.19, No 4, November 2004
- [15] Y. Zhu, K. Tomsovic, "Development of models for analyzing the load-following performance of microturbines and fuel cells", Electric Power Systems Research 62 (2002) 1-11
- [16] J.A. Smith, M.H. Nehrir, V. Gerez, S.R. Shaw, "A Broad Look at the Workings, Types and Applications of Fuel Cells" Proceedings, IEEE 2002, Power Engineering Society Summer Meeting, Chicago, IL, July 2002
- [17] J. Padulles, G.W. Ault, J.R. McDonald, "An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation", Journal of power sources 86(2000) 495-500
- [18] D. Georgakis, S. Papathanassiou, "Modeling of grid-connected fuel cell plant", School of Electrical and Computer engineering, National Technical University of Athens
- [19] K.W.E. Cheng, D. Sutanto, Y.L. Ho, K.K. Law, "Exploring the Power Conditioning Systems for Fuel Cells", IEEE 2001
- [20] Α. Ζαχαρίου, Ν. Λυμπερόπουλος, "Τεχνολογία και εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου", Δελτίο Π.Σ.Δ.Μ.-Η., Ιανουάριος 2001

[21] Π. Τσιακάρης, Π. Κίνης, Γ. Δημουλάς, “Ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου”, Περισκόπιο της επιστήμης 1998 (213-223)

[22] Cheng K.W.E., Sutanto D, Ho Y.L, Law K.K, “ Exploring the Power Conditioning Systems for fuel cell”, Department of Electrical Engineering, Hong Kong Polytechnic University, IEEE 2001

[23] M.D. Lukas, K.Y.Lee, H.Ghezel-Ayagh, “An Explicit Dynamic Model for Direct Reforming Carbonate Fuel Cell Stack”, IEEE transactions on energy conversion, Vol.16, No 3, November 2001

[24] P.Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, “Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. II. Model-based dynamic performance and control”, Journal of Power Sources, 2005

[25] W.Friede, S. Rael, B. Davat, “Mathematical Model and Characterization of the Transient Behavior of a PEM Fuel Cell”, IEEE Transactions on Power Electronics, Vol.19, No 5, September 2004

[26] S. Stevandić, J.J. Jiang, “Standalone, Reduced-order Model and Control of a Grid-connected Fuel Cell Power Plant”, IEEE 2003

[27] Α. Ζαχαρίου, Ν. Λυμπερόπουλος, “Το υδρογόνο σαν ενεργειακός φορέας”

[28] R. Cipollone, C. Villante, “An Integrated Mathematical Model of PEM Fuel Cells Propulsion Systems for Automotive Applications”, Fuel Cells: Technology Alternative Fuels and Fuel Processing, SAE International, June 2003

- [29] www.eere.energy.gov
- [30] www.fuelcells.org
- [31] www.ballard.com
- [32] www.powergeneration.siemens.com/en/fuelcells
- [33] http://ec.europa.eu/research/energy/nn/nn_rt/nn_rt_fc/article_1137_en.htm
- [34] www.dpreview.com/news/0406/04062401toshibafuel.asp
- [35] www.fuelcelltoday.com
- [36] <http://members.aol.com/fuelcells/1.htm>
- [37] [www.ornl.gov/fossil/ NewFiles](http://www.ornl.gov/fossil/NewFiles)
- [38] <http://www.initiative-brennstoffzelle.de/en/live/start/8.html>
- [39] <http://www.jhfc.jp/e/fcv/genri.html>
- [40] http://www.princetonappliedresearch.com/products/markets/fuel_cell.cfm