



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

**Ανάλυση λειτουργίας και ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου
προσομοίωσης κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής
πρωτονίων (PEMFC)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νικόλαος - Ιάσων Σ. Αβραμιώτης - Φαληρέας

Επιβλέπων : Αντώνιος Γ. Κλαδάς
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2010



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

**Ανάλυση λειτουργίας και ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου
προσομοίωσης κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής
πρωτονίων (PEMFC)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νικόλαος - Ιάσων Σ. Αβραμιώτης - Φαληρέας

Επιβλέπων : Αντώνιος Γ. Κλαδάς
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 15^η Ιουλίου 2010.

.....

Αντώνιος Κλαδάς

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Στέφανος Μανιάς

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Σταύρος Παπαθανασίου

Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2010

.....
Νικόλαος - Ιάσων Σ. Αβραμιώτης - Φαληρέας

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

Copyright © Νικόλαος - Ιάσων Σ. Αβραμιώτης - Φαληρέας

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.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι κυψέλες καυσίμου ως εναλλακτική διάταξη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η κυψέλη καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, εξετάστηκαν οι θερμοδυναμικοί νόμοι που διέπουν τη λειτουργία της, καθώς επίσης και οι μηχανισμοί που προκαλούν μεταβολές στην τερματική τάση της. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ανασκόπηση των κυριότερων ισοδύναμων ηλεκτρικών μοντέλων που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, τα οποία επιτρέπουν να αναπαρασταθεί η δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης.

Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι εξισώσεις που αναπαριστούν τους θερμοδυναμικούς νόμους και τους μηχανισμούς πτώσης τάσης και οι οποίες επιτρέπουν να υπολογισθεί η τάση εξόδου της κυψέλης σε συνάρτηση με το φορτίο της. Αυτές ενσωματώνονται στο ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο που έχει προταθεί από τους Larminie – Dicks προκειμένου να αναπτυχθεί ένα νέο δυναμικό μοντέλο της κυψέλης καυσίμου.

Για την πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στο εργαστήριο τόσο σε μόνιμη κατάσταση λειτουργίας όσο και σε δυναμικές μεταβολές σε μια συστοιχία κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ισχύος 500W η οποία χρησιμοποιήθηκε στη διάταξη ηλεκτρικής κίνησης του πρότυπου ερευνητικού οχήματος «Προμηθέας» που αναπτύχθηκε από την αντίστοιχη ομάδα του Εργαστηρίου Ηλεκτρικών Μηχανών και Ηλεκτρονικών ισχύος του ΕΜΠ. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μεταβατικές δοκιμές σε μια συστοιχία κυψελών καυσίμου 5kW, η οποία βρίσκεται στο τμήμα τεχνολογιών ΑΠΕ και Υδρογόνου του Κ.Α.Π.Ε. Από τη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης επιβεβαιώθηκε η ακρίβεια του μοντέλου.

Λέξεις κλειδιά

Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), μεταβατική συμπεριφορά, δυναμική προσομοίωση, ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, μεθοδολογία μοντελοποίησης.

ABSTRACT

The purpose of this thesis is the study of Fuel Cells as alternative electric energy production devices. The analysis focuses on a special type of fuel cell, the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). The thermodynamic phenomena, which are taking place during the fuel cell's operation and the mechanisms of voltage drop are explained and analyzed in depth. In addition, a review of the main equivalent circuit models, found in the literature, enabling to model the dynamic response of the fuel cell, has been undertaken.

Furthermore, the equations representing the thermodynamic laws and describing the respective voltage drop are formulated, in order to evaluate the terminal voltage of the cell under variable operating conditions. These equations, integrated into a Larminie – Dicks topology lumped parameter equivalent circuit, have been implemented in order to develop the proposed dynamic model.

The dynamic model introduced has been validated by experimental results on a fuel cell stack of 500W implemented in the electrical drive supply of the research prototype vehicle "Prometheus", developed by the respective group of the Laboratory of Electrical Machines and Power Electronics of NTUA and also on a fuel cell stack 5kW, which is at the Centre for Renewable Energy Sources and Saving (CRESS). Experimental investigations of the model precision have been undertaken under both steady-state operation and transient behavior of the stack.

Keywords

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), dynamic model, transient response, simulation, lumped parameter electric equivalent circuit, modeling methodology.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Ηλεκτρικής Ισχύος της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του ΕΜΠ, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Α. Κλαδά.

Ευχαριστώ όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας και ιδιαίτερα:

- τον Καθηγητή μου κ. Α. Κλαδά που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με αυτό το πολύ ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα, καθώς και για το αμέριστο ενδιαφέρον, την καθοδήγηση και τη συνεχή υποστήριξη κατά την εκπόνηση της εργασίας,
- τους Καθηγητές μου κκ. Σ. Μανιά και Σ. Παπαθανασίου για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή
- τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Κ. Λάσκαρη για την επιστημονική βοήθεια και συνεργασία του
- τους κκ. Ε. Ζούλια, Προϊστάμενο του Τμήματος Τεχνολογιών Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και Υδρογόνου, και Γ. Τζαμαλή, χημικό μηχανικό ερευνητή, για τη φιλοξενία τους στο χώρο των εργαστηρίων του ΚΑΠΕ και τη βοήθειά τους στην πραγματοποίηση πειραμάτων στις κυνέλες καυσίμου

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου για την συμπαράσταση και υποστήριξή τους.

Πίνακας περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	25
2. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	28
2.1 Ιστορική αναδρομή.....	28
2.2 Αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου	30
2.3 Τύποι κυψελών καυσίμου	32
2.3.1 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC).....	32
2.3.2 Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)	34
2.3.3 Κυψέλη καυσίμου μεθανόλης (DMFC)	35
2.3.4 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	35
2.3.5 Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).....	36
2.3.6 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)	37
2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου	39
3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ MEMBRANΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC) 42	
3.1 Αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM	42
3.2 Δομή της κυψέλης καυσίμου.....	43
3.2.1 Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων.....	44
3.2.2 Ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου	46
3.2.3 Πλάκες ροής αερίων (Flow Field Plate) και διπολική πλάκα (bipolar plate).....	48
3.3 Θερμοδυναμική ανάλυση της κυψέλης.....	50
3.3.1 Απόδοση της κυψέλης	53
3.3.2 Η επίδραση της Θερμοκρασίας	55
3.3.3 Η επίδραση της πίεσης και της συγκέντρωσης των αερίων	55
3.3.4 Εξίσωση Nerst	57
3.4 Μηχανισμοί που προκαλούν πτώση τάσης	57
3.4.1 Απώλειες ενεργοποίησης (activation losses).....	58
3.4.2 Εσωτερικό ρεύμα (internal current) και διάχυση του καυσίμου(fuel crossover)	60
3.4.3 Ωμικές απώλειες (ohmic losses)	61
3.4.4 Απώλειες μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης (mass transport or concentration losses). 63	
3.5 Φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (charge double layer).....	64
3.6 Η χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος της κυψέλης.....	67

3.7	Διαχείριση του νερού και επίδραση της υγρασίας	68
3.7.1	Διαχείριση του νερού.....	68
3.7.2	Υγρασία του αέρα που εισάγεται στην PEMFC	70
4.	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	72
4.1	Μόνιμη κατάσταση λειτουργίας.....	72
4.2	Δυναμική συμπεριφορά.....	74
4.3	Ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα.....	76
4.3.1	Μοντέλο Larminie – Dicks	76
4.3.2	Διάφορα ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα	81
4.4	Προσδιορισμός των εξισώσεων που δίνουν την τερματική τάση της κυψέλης καυσίμου και θα χρησιμοποιηθούν στο δυναμικό μοντέλο	88
4.4.1	Αντιστρεπτή τάση κυψέλης καυσίμου.....	88
4.4.2	Μοντελοποίηση απωλειών ενεργοποίησης	88
4.4.3	Μοντελοποίηση ωμικών απωλειών.....	89
4.4.4	Μοντελοποίηση των απωλειών μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης.....	89
4.4.5	Μοντελοποίηση μερικών πιέσεων υδρογόνου, οξυγόνου και νερού.....	90
5.	ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB/SIMULINK ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ	95
5.1	Υλοποίηση του προτεινόμενου δυναμικού μοντέλου στο Simulink.....	95
5.1.1	Μοντέλο μόνιμης κατάστασης.....	95
5.1.2	Υλοποίηση της δυναμικής συμπεριφοράς.....	98
5.1.3	Ολοκληρωμένο δυναμικό μοντέλο συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.....	99
5.2	Παραμετροποίηση του μοντέλου με βάση τη συστοιχία κυψελών του εργαστηρίου	101
6.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ	104
6.1	Πειραματική διαδικασία.....	104
6.1.1	Χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου.....	104
6.1.2	Πειραματική διάταξη	107
6.2	Πειραματικά αποτελέσματα	110
6.2.1	Μετρήσεις μόνιμης κατάστασης λειτουργίας	110
6.2.2	Μετρήσεις δυναμικής συμπεριφοράς.....	116

6.3	Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα του δυναμικού μοντέλου προσομοίωσης	119
6.3.1	<i>Διαγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραμετροποίηση του δυναμικού μοντέλου.....</i>	<i>119</i>
6.3.2	<i>Σύγκριση του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα στη μόνιμη κατάσταση.....</i>	<i>124</i>
6.3.3	<i>Σύγκριση δυναμικής συμπεριφοράς του μοντέλου προσομοίωσης με τη δυναμική απόκριση της συστοιχίας.....</i>	<i>129</i>
6.4	Αξιολόγηση δυναμικού μοντέλου	134
7.	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΟΥ Κ.Α.Π.Ε ...	135
7.1	Σύστημα κυψελών καυσίμου του Κ.Α.Π.Ε.....	135
7.2	Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης	136
7.2.1	<i>Παραμετροποίηση του δυναμικού μοντέλου.....</i>	<i>136</i>
7.2.2	<i>Σύγκριση των αποτελεσμάτων.....</i>	<i>140</i>
7.2.3	<i>Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.....</i>	<i>144</i>
8.	ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	145
8.1	Σημεία προαγωγής της Επιστήμης	146
8.2	Θέματα για περαιτέρω διερεύνηση	147
9.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	148

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: (a) Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης- το ρεύμα ρέει από την πηγή στον όγκο του νερού και έχουμε παραγωγή O_2 και H_2 . (b) Η αντίστροφη διαδικασία- το O_2 και το H_2 επανασυνδέονται και ρεύμα περνάει μέσα από το αμπερόμετρο.....	28
Σχήμα 2.2: Άποψη ενός κανίστρου του συστήματος κυψελών καυσίμου του Gemini. [SCB+03].....	30
Σχήμα 2.3: Φωτογραφία του συστήματος κυψελών καυσίμου του Apollo μαζί με το σύστημα κυψέλης καυσίμου 1kW που χρησιμοποιήθηκε στην εξερεύνηση της σελήνης. [SCB+03].....	30
Σχήμα 2.4: Δομή και λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.....	31
Σχήμα 2.5: Αλκαλική κυψέλη καυσίμου [TFC].....	33
Σχήμα 2.6: Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων [TFC].....	34
Σχήμα 2.7: Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος [TFC].	35
Σχήμα 2.8: Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων [TFC].	36
Σχήμα 2.9: Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων [TFC].	37
Σχήμα 2.10: Οι τύποι κυψελών καυσίμου και η αναγκαία επεξεργασία του καυσίμου [SH01].	39
Σχήμα 3.1: Παρουσιάζονται η ροή του ρεύματος και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια μιας κυψέλης καυσίμου με όξινο ηλεκτρολύτη [LD03].	43
Σχήμα 3.2: Δομή πολυαιθυλενίου	44
Σχήμα 3.3: Δομή πολύ-τετραφθοροαιθυλενίου.....	44
Σχήμα 3.4: Παράδειγμα δομής θειώδους φθοροαιθυλενίου (perfluorosulphonic acid PTFE)	45
Σχήμα 3.5: Η δομή μεμβρανών από υλικά τύπου Nafion	46
Σχήμα 3.6: Απλοποιημένη ιδανική δομή της ηλεκτροδίου PEM κυψέλης.....	48
Σχήμα 3.7: Παραδείγματα διαφορετικών πλακών ροής αερίων [LD03]	48
Σχήμα 3.8: Δύο διπολικές πλάκες με απλή σχεδίαση	49
Σχήμα 3.9: Συστοιχία κυψελών καυσίμου [Gko09].....	49
Σχήμα 3.10: Οι είσοδοι και οι έξοδοι της κυψέλης καυσίμου	50
Σχήμα 3.11: Το φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστιβάδας σε επαφή p-n	65

Σχήμα 3.12: Το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας στην επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης καυσίμου.....	66
Σχήμα 3.13: Διαχείριση του νερού στο εσωτερικό της κυψέλης.	69
Σχήμα 4.1: Μοντέλο Larminie – Dicks	76
Σχήμα 4.2: Μοντέλο Larminie – Dicks στο Simulink	78
Σχήμα 4.3: Μοντέλο Larminie	81
Σχήμα 4.4: Κύριο μοντέλο Famouri – Gemmen.	82
Σχήμα 4.5: Ισοδύναμο κύκλωμα υγραντήρα του καυσίμου που τροφοδοτεί την κυψέλη	82
Σχήμα 4.6: Ισοδύναμο κύκλωμα για υγραντήρα του αέρα που τροφοδοτεί στην κυψέλη. ..	83
Σχήμα 4.7: Ισοδύναμα κυκλώματα διατήρησης των mole του νερού του υδρογόνου και του οξυγόνου.....	83
Σχήμα 4.8: Μοντέλο Yu – Yuvrajan μόνιμης κατάστασης λειτουργίας.....	84
Σχήμα 4.9: Μοντέλο Yu – Yuvrajan	85
Σχήμα 4.10: Μοντέλο Choi	85
Σχήμα 4.11: Διάγραμμα των Wang, Nehrir, Shaw για τη δημιουργία ενός ηλεκτρικού μοντέλου κυψέλης τύπου PEM.	86
Σχήμα 4.12: Ηλεκτρικό κύκλωμα για το εσωτερικό δυναμικό E της κυψέλης.....	86
Σχήμα 4.13: Ηλεκτρικό κύκλωμα για τις απώλειες ενεργοποίησης.....	87
Σχήμα 4.14: Ηλεκτρικό κύκλωμα για τις ωμικές απώλειες.	87
Σχήμα 4.15: Ηλεκτρικό κύκλωμα για τις απώλειες συγκέντρωσης.	87
Σχήμα 4.16: Ισοδύναμο κύκλωμα θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στο εσωτερικό της PEM κυψέλης	87
Σχήμα 5.1: Block – διάγραμμα που μοντελοποιεί την εξίσωση Nerst συναρτήσει της θερμοκρασία λειτουργίας και τις μερικές πιέσεις των H ₂ , O ₂ , H ₂ O.....	96
Σχήμα 5.2: Block – διάγραμμα που μοντελοποιεί τις απώλειες ενεργοποίησης συναρτήσει του ρεύματος της κυψέλης	96
Σχήμα 5.3: Block – διάγραμμα που υπολογίζει την R _M και την ολική R _{ohmic} της συστοιχίας κυψελών.	97
Σχήμα 5.4: Πτώση τάσης λόγω ωμικών απωλειών	97
Σχήμα 5.5: Block – διάγραμμα που υπολογίζει τις απώλειες συγκέντρωσης.	98

Σχήμα 5.6: Block – διάγραμμα που υλοποιεί τη μεταβατική συμπεριφορά της κυψέλης. ...	99
Σχήμα 5.7: Το ολοκληρωμένο δυναμικό μοντέλο.....	100
Σχήμα 6.1: Η φιάλη μεταλλικών υδριδίων στην οποία αποθηκεύεται το υδρογόνο και ο υποβιβαστής πίεσης.....	107
Σχήμα 6.2: Μετρητής ροής του υδρογόνου σε κανονικά λίτρα ανά λεπτό.	108
Σχήμα 6.3: Ανεμιστήρες για τη ψύξη και την τροφοδοσία του οξυγόνου.	108
Σχήμα 6.4: Η συστοιχία κυψελών καυσίμου, η παροχή υδρογόνου και οι μεταβλητές αντιστάσεις που χρησιμοποιήθηκαν.....	109
Σχήμα 6.5: Ψηφιακός παλμογράφος με τον οποίο έγινε καταγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς.....	109
Σχήμα 6.6: Δομικό διάγραμμα πειράματος.....	110

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Τύποι κυψελών καυσίμου και πληροφορίες σχετικές με τη λειτουργία τους. .	32
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.....	38
Πίνακας 3.1: Η $\Delta\bar{g}_f$ για την αντίδραση $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ σε διάφορες θερμοκρασίες. [LD03]	52
Πίνακας 3.2: Παρουσιάζονται $\Delta\bar{g}_f$ η μέγιστη τάση ανοικτού κυκλώματος και ο μέγιστος βαθμός απόδοσης (HHV) για της κυψέλες υδρογόνου	54
Πίνακας 4.1: Παράμετροι ηλεκτρικού ισοδύναμου Larminie-Dicks	78
Πίνακας 5.1: Παράμετροι του δυναμικού μοντέλου της PEM κυψέλης καυσίμου	103
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά εξεταζόμενης κυψέλης.	105
Πίνακας 6.2: Μετρήσεις σε θερμοκρασία 40 °C	111
Πίνακας 6.3: Μετρήσεις σε θερμοκρασία 45 °C	111
Πίνακας 6.4: Μετρήσεις σε θερμοκρασία 50 °C	112
Πίνακας 7.1: Περιφερειακά συστήματα που περιστοιχίζουν τη συστοιχία Κυψελών καυσίμου του Κ.Α.Π.Ε.	136
Πίνακας 7.2: Οι παράμετροι του μοντέλο προσομοίωσης της συστοιχίας κυψελών του ΚΑΠΕ.....	139

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.1: Τα διαγράμματα του Tafel για αργές και γρήγορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [LD03]	58
Διάγραμμα 3.2: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V μεμονωμένης κυψέλης τύπου PEM.....	68
Διάγραμμα 4.1: I-V χαρακτηριστική καμπύλη σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	73
Διάγραμμα 4.2: I-V χαρακτηριστική καμπύλη για διαφορετικές πιέσεις	73
Διάγραμμα 4.3: Δυναμική μεταβολή του σημείου λειτουργίας	75
Διάγραμμα 4.4: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος του μοντέλου Larminie – Dicks.....	79
Διάγραμμα 4.5: Καμπύλη ισχύος του μοντέλου Larminie – Dicks	79
Διάγραμμα 4.6: Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie – Dicks.....	80
Διάγραμμα 4.7: Απόκριση ισχύος μοντέλου Larminie – Dicks	80
Διάγραμμα 5.1: I-V χαρακτηριστικές καμπύλες για διαφορετική θερμοκρασία.	101
Διάγραμμα 6.1: Βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας σε σχέση με το ρεύμα της κυψέλης [MaN08]	106
Διάγραμμα 6.2: Εύρος θερμοκρασιών για κάθε ρεύμα, τις οποίες η λειτουργία είναι περίπου σταθερή [Man08].	106
Διάγραμμα 6.3: Επίδραση πίεσης εισόδου του υδρογόνου στην τάση εξόδου της κυψέλης [MaN08]	107
Διάγραμμα 6.4: Διάγραμμα τάσης – ρεύματος και ισχύος – ρεύματος στους 40 °C	112
Διάγραμμα 6.5: Διάγραμμα τάσης – ρεύματος και ισχύος – ρεύματος στους 45 °C	113
Διάγραμμα 6.6: Διάγραμμα τάσης – ρεύματος και ισχύος – ρεύματος στους 50 °C	113
Διάγραμμα 6.7: Βαθμός απόδοσης της συστοιχίας σε σχέση με το ρεύμα.	115
Διάγραμμα 6.8: 1 ^η δοκιμή: αύξηση του ρεύματος από 5.5 A στα 13.4 A.....	116
Διάγραμμα 6.9: Δυναμική απόκριση της κυψέλης (1 ^η δοκιμή)	117
Διάγραμμα 6.10: 2 ^η δοκιμή: αύξηση του ρεύματος από 7 A στα 23.5 A.....	117
Διάγραμμα 6.11: Δυναμική απόκριση κυψέλης (2 ^η δοκιμή).....	118
Διάγραμμα 6.12: 3 ^η δοκιμή: αύξηση του ρεύματος από 7 A στα 24 A.....	118
Διάγραμμα 6.13: Δυναμική απόκριση της κυψέλης (3 ^η δοκιμή)	119

Διάγραμμα 6.14: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος σε θερμοκρασία 40 °C - προσομοίωση και πειραματική.....	120
Διάγραμμα 6.15: Σχετικό σφάλμα τάσης ως προς το ρεύμα της κυψέλης σε θερμοκρασία 40°C.....	120
Διάγραμμα 6.16: Προσομοίωση Χαρακτηριστική καμπύλη ισχύος – ρεύματος σε θερμοκρασία 40 °C - προσομοίωση και πειραματική.	121
Διάγραμμα 6.17: Ο βαθμός απόδοσης σε σχέση με το ρεύμα σε θερμοκρασία 40 °C - προσομοίωση.....	121
Διάγραμμα 6.18: Προσομοίωση του ρεύματος της 1 ^{ης} πειραματικής δοκιμής.	122
Διάγραμμα 6.19: Σχετικό σφάλμα του ρεύματος που προσομοιώνεται συναρτήσει του χρόνου (1 ^η πειραματική δοκιμή)	122
Διάγραμμα 6.20: Προσομοίωση δυναμικής απόκρισης (1 ^η πειραματική δοκιμή).....	123
Διάγραμμα 6.21: Σχετικό σφάλμα της δυναμικής απόκρισης για την 1 ^η πειραματική δοκιμή.	123
Διάγραμμα 6.22: Δυναμική απόκριση ισχύος (1 ^η πειραματική δοκιμή).....	124
Διάγραμμα 6.23: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος σε θερμοκρασία 45 °C - προσομοίωση και πειραματική.....	124
Διάγραμμα 6.24: Σχετικό σφάλμα τάσης ως προς το ρεύμα της κυψέλης σε θερμοκρασία 45°C.....	125
Διάγραμμα 6.25: Χαρακτηριστική καμπύλη ισχύος – ρεύματος σε θερμοκρασία 45 °C - προσομοίωση και πειραματική.....	125
Διάγραμμα 6.26: Ο βαθμός απόδοσης σε σχέση με το ρεύμα σε θερμοκρασία 45 °C - προσομοίωση.....	126
Διάγραμμα 6.27: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος σε θερμοκρασία 40 °C - προσομοίωση και πειραματική.....	126
Διάγραμμα 6.28: Σχετικό σφάλμα τάσης ως προς το ρεύμα της κυψέλης σε θερμοκρασία 50°C.....	127
Διάγραμμα 6.29: Χαρακτηριστική καμπύλη ισχύος – ρεύματος σε θερμοκρασία 50 °C - προσομοίωση και πειραματική.....	127
Διάγραμμα 6.30: Ο βαθμός απόδοσης σε σχέση με το ρεύμα σε θερμοκρασία 50 °C - προσομοίωση.....	128

Διάγραμμα 6.31:Οι καμπύλες απόδοσης – ρεύμα, για τις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκε η μόνιμη κατάσταση της κυψέλης.	128
Διάγραμμα 6.32: Προσομοίωση του ρεύματος της 2 ^{ης} πειραματικής δοκιμής.....	129
Διάγραμμα 6.33: Σχετικό σφάλμα του ρεύματος που προσομοιώνεται συναρτήσει του χρόνου (2 ^η πειραματική δοκιμή)	129
Διάγραμμα 6.34: Προσομοίωση δυναμικής απόκρισης (2 ^η πειραματική δοκιμή).....	130
Διάγραμμα 6.35: Σχετικό σφάλμα της δυναμικής απόκρισης για την 2 ^η πειραματική δοκιμή.	130
Διάγραμμα 6.36: Δυναμική απόκριση ισχύος (2 ^η πειραματική δοκιμή).....	131
Διάγραμμα 6.37: Προσομοίωση του ρεύματος της 3 ^{ης} πειραματικής δοκιμής.....	131
Διάγραμμα 6.38: Σχετικό σφάλμα του ρεύματος που προσομοιώνεται συναρτήσει του χρόνου (3 ^η πειραματική δοκιμή)	132
Διάγραμμα 6.39: Προσομοίωση δυναμικής απόκρισης (3 ^η πειραματική δοκιμή).....	132
Διάγραμμα 6.40: Σχετικό σφάλμα της δυναμικής απόκρισης για την 3 ^η πειραματική δοκιμή.	133
Διάγραμμα 6.41: Δυναμική απόκριση ισχύος (3 ^η πειραματική δοκιμή).....	133
Διάγραμμα 7.1:Μετρημένο και προσομοιωμένο ρεύμα - 1 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ..	137
Διάγραμμα 7.2: Δυναμική απόκριση της κυψέλης - 1 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ.....	137
Διάγραμμα 7.3: Σχετικό σφάλμα της τάσης -- 1 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ.....	138
Διάγραμμα 7.4: Δυναμική απόκριση ισχύος κυψέλης - 1 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ	138
Διάγραμμα 7.5: Μετρημένο και προσομοιωμένο ρεύμα - 2 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ.	140
Διάγραμμα 7.6: Δυναμική απόκριση της κυψέλης - 2 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ.....	141
Διάγραμμα 7.7: Σχετικό σφάλμα της τάσης -- 2 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ.....	141
Διάγραμμα 7.8 Δυναμική απόκριση ισχύος κυψέλης - 2 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ	142
Διάγραμμα 7.9: Μετρημένο και προσομοιωμένο ρεύμα - 3 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ.	142
Διάγραμμα 7.10: Δυναμική απόκριση της κυψέλης - 3 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ.....	143
Διάγραμμα 7.11: Σχετικό σφάλμα της τάσης -- 3 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ.....	143
Διάγραμμα 7.12 Δυναμική απόκριση ισχύος κυψέλης - 3 ^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ ...	144

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αυξανόμενη ευαισθητοποίηση της παγκόσμιας κοινότητας για την προστασία του περιβάλλοντος και για μια βιώσιμη ανάπτυξη κατέδειξε την ανάγκη αποδέσμευσης από τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό οδήγησε τους επιστήμονες στην μελέτη σύγχρονων εναλλακτικών τρόπων παραγωγής, φιλικών προς το περιβάλλον. Οι κυψέλες καύσιμου είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες πηγές ανανεώσιμης ενέργειας και στηρίζουν τη λειτουργία τους σε απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αυξημένο ενδιαφέρον στον τομέα των κυψελών καυσίμου καθώς αυτές προσφέρουν «καθαρή ενέργεια» με μειωμένες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και του θείου. Συγχρόνως έχουν υψηλή απόδοση, μεγαλύτερη από τους συμβατικούς σταθμούς παραγωγής και λειτουργούν σε πολύ χαμηλά επίπεδα θορύβου. Έχουν ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ σταθερών εφαρμογών, όπως η ηλεκτροδότηση ενός σπιτιού και κινητών εφαρμογών όπως η χρήση σε ηλεκτρικά και υβριδικά αυτοκίνητα.

Συγκριτικά με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου, η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM fuel cell), εμφανίζει τα πλεονεκτήματα της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, της υψηλής πυκνότητας ισχύος, της γρήγορης απόκρισης και της μηδενικής εκπομπής ρύπων αφού τροφοδοτείται με καθαρό υδρογόνο. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για εφαρμογές σε ηλεκτρικά οχήματα, όπως αυτοκίνητα και λεωφορεία.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, που επισημαίνεται στο **κεφάλαιο 1**, είναι η μελέτη και η ανάλυση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Οι επιμέρους στόχοι της εργασίας είναι:

- Η ανάλυση των θερμοδυναμικών και ηλεκτροχημικών φαινομένων που κυριαρχούν κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.
- Η ανάπτυξη ενός δυναμικού μοντέλου προσομοίωσης το οποίο να προβλέπει τη συμπεριφορά της κυψέλης κατά τη μόνιμη και τη μεταβατική κατάσταση λειτουργίας. Ένα τέτοιο μοντέλο αποσκοπεί στην καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας της κυψέλης, στην αξιολόγηση της απόδοσης της και κατ' επέκταση στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας της. Επιπλέον δίνει τη δυνατότητα σύνδεσής του με μοντέλα ηλεκτρονικών ισχύος, κινητήρων και συστημάτων ελέγχου για τη μελέτη ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτροκίνησης
- Η πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου, μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά αποτελέσματα πειραματικής συστοιχίας κυψελών καυσίμου της εταιρίας Ballard Power Systems. Αυτή η συστοιχία κυψελών καυσίμου έχει χρησιμοποιηθεί για την τροφοδοσία του κινητήριου συστήματος του ερευνητικού ηλεκτρικού οχήματος «Προμηθέας», το οποίο κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρικών Μηχανών και Ηλεκτρονικών Ισχύος του ΕΜΠ, προκειμένου να συμμετάσχει στον ευρωπαϊκό διαγωνισμό ShellEcoMarathon 2010.
- Επέκταση του δυναμικού μοντέλου και πειραματική επιβεβαίωσή του μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά αποτελέσματα ενός ολοκληρωμένου συστήματος κυψελών καυσίμου, το οποίο ανήκει στο Τμήμα Τεχνολογιών ΑΠΕ και Υδρογόνου του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας.

Στο **κεφάλαιο 2** περιγράφεται η βασική αρχή λειτουργίας που διέπει τις κυψέλες καυσίμου. Στη συνέχεια γίνεται παρουσίαση των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου που κυκλοφορούν στην αγορά. Τέλος παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης και των μπαταριών.

Στο **κεφάλαιο 3** αναλύεται η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Περιγράφεται η δομή της κυψέλης και παρουσιάζονται λεπτομερώς τα θερμοδυναμικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της. Επιπλέον εξετάζονται ενδελεχώς οι μηχανισμοί που προκαλούν πτώση τάσης κατά τη λειτουργία της.

Στο **κεφάλαιο 4** γίνεται αναφορά στη μεταβατική λειτουργία της κυψέλης. Παρουσιάζονται τα κυριότερα ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα που έχουν προταθεί στη διεθνή βιβλιογραφία και περιγράφουν την δυναμική συμπεριφορά της. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε για να εφαρμοστεί το ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο Larminie – Dicks το οποίο αναπτύσσεται αναλυτικότερα. Στη συνέχεια γίνεται ο προσδιορισμός των εξισώσεων που δίνουν την τερματική τάση της κυψέλης συναρτήσει του ρεύματος και οι οποίες χρησιμοποιούνται στο δυναμικό μοντέλο. Τέλος παρουσιάζεται και ένα δυναμικό μοντέλο που προβλέπει την δυναμική απόκριση ενός συστήματος κυψελών καυσίμου, το οποίο περιλαμβάνει μηχανικά μέρη, λαμβάνοντας υπόψη τις μηχανικές καθυστερήσεις.

Στο **κεφάλαιο 5** υλοποιείται το δυναμικό μοντέλο στο περιβάλλον Matlab/Simulink και γίνεται η παραμετροποίηση του μοντέλου με βάση πειραματικά αποτελέσματα της κυψέλης καυσίμου του εργαστηρίου.

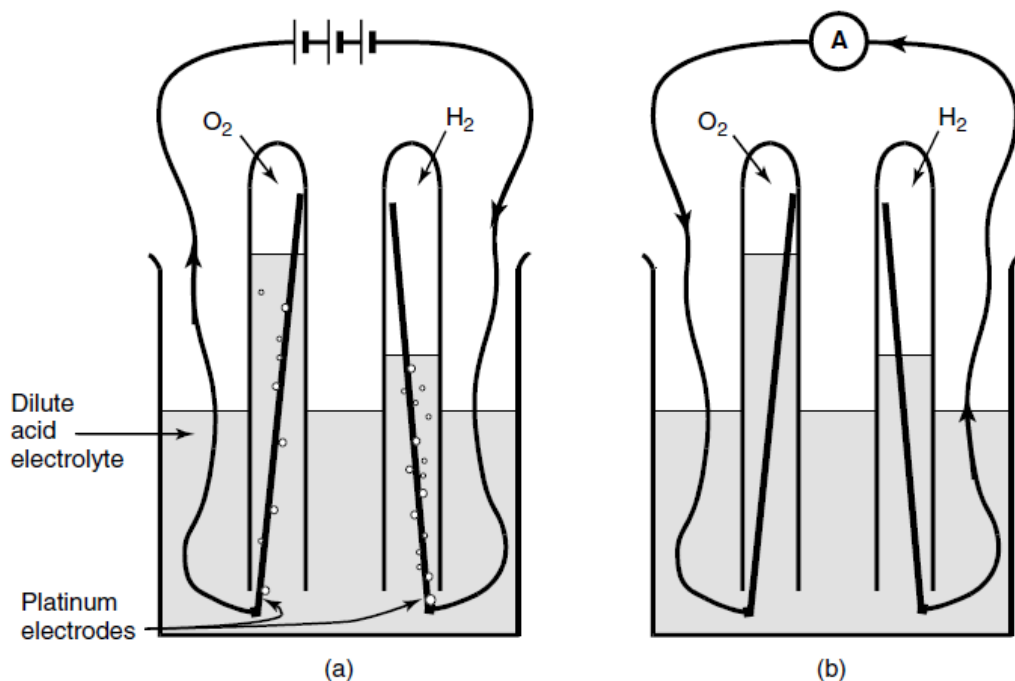
Στο **κεφάλαιο 6** παρουσιάζεται η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ονομαστικής ισχύος 500W, στην οποία διεξήχθησαν τα πειράματα. Περιγράφεται η πειραματική διάταξη και η πειραματική διαδικασία, ενώ παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται η αξιολόγησή τους. Τέλος συγκρίνονται των αποτελέσματα της προσομοίωσης του δυναμικού μοντέλου με τα αντίστοιχα πειραματικά και γίνεται η αξιολόγηση του προτεινόμενου μοντέλου.

Στο **κεφάλαιο 7** παρουσιάζεται η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ονομαστικής ισχύος 5kW του Κ.Α.Π.Ε, στην οποία διεξήχθησαν πειράματα. Στη συνέχεια γίνεται επέκταση του προτεινόμενου μοντέλου και παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα μαζί με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του μοντέλου. Τέλος, με βάση τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, γίνεται η αξιολόγηση του προτεινόμενου μοντέλου.

Στο **κεφάλαιο 8** ανακεφαλαιώνονται τα σημαντικότερα σημεία της διπλωματικής εργασίας και των συμπερασμάτων που εξήχθησαν κατά τη διεκπεραίωσή της.

2. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.1 Ιστορική αναδρομή



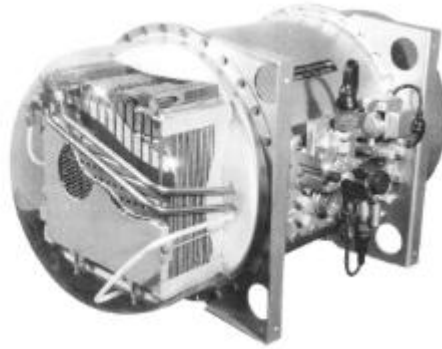
Σχήμα 2.1: (a) Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης- το ρεύμα ρέει από την πηγή στον όγκο του νερού και έχουμε παραγωγή O_2 και H_2 . (b) Η αντίστροφη διαδικασία- το O_2 και το H_2 επανασυνδέονται και ρεύμα περνάει μέσα από το αμπερόμετρο.

Η εποχή της ηλεκτροχημικής μετατροπής ενέργειας ξεκινά με την παρουσίαση της βολταϊκής στήλης από τον A.Volta το 1800. Ο Volta κατασκευάζει αυτήν την πρώτη μπαταρία με εναλλασσόμενα στρώματα από ψευδάργυρο, ασήμι και χαρτόνι ή δέρμα εμποτισμένο με ηλεκτρολύτη. Λίγο αργότερα οι Nicholson και Carlisle μελετούν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης του νερού. Η δουλειά τους είναι σημαντική, διότι για πρώτη

φορά επισημαίνεται η χημική δράση που παράγεται με τη χρήση του ηλεκτρισμού. Τον Δεκέμβριο του 1838, ο Ελβετός επιστήμονας Christian Friedrich Schoenbein παρουσιάζει την ιδέα στην οποία στηρίζονται οι κυψέλες καυσίμου. Η πρώτη, όμως, ολοκληρωμένη κυψέλη καυσίμου παρουσιάστηκε από τον δικηγόρο και επιστήμονα William Grove το 1842 [SCB+03]. Ο Grove, αφού πρώτα ηλεκτρόλυσε το νερό σε υδρογόνο (H) και οξυγόνο (O), αντιστρέφοντας τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, το υδρογόνο και το οξυγόνο επανασυνδέθηκαν και παράχθηκε ηλεκτρικό ρεύμα (Σχήμα 2.1). Η κυψέλη του Grove απαρτιζόταν από δύο ηλεκτρόδια, βυθισμένα σε διάλυμα θεικού οξέος και πλημμυρίζονταν από υδρογόνο και οξυγόνο, ενώ για να επιτευχθεί μεγαλύτερη τάση, ο Grove, ένωσε σε σειρά πολλές συστοιχίες.

Στη συνέχεια ο F.Ostwald ανέπτυξε το θεωρητικό υπόβαθρο για την κατανόηση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου και το 1893, πειραματικά, επεξήγησε την λειτουργία των διαφόρων τμημάτων που την απαρτίζουν. Ακολούθησε ένα διάστημα στο οποίο μελετήθηκαν διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου, τόσο χαμηλής όσο και υψηλής θερμοκρασιακής λειτουργίας [SCB+03]. Έτσι στα τέλη του 1930 ο Francis Bacon αρχίζει να ερευνά κυψέλες καυσίμου με ηλεκτρολύτες αλκαλίων. Στα τέλη του 1941, ο Bacon, καταφέρνει να ενώσει δύο κυψέλες μεταξύ τους, ενώ το 1959 κατασκευάζει μια συστοιχία με περισσότερες από 40 κυψέλες [CHF]. Από το 1950 και μετά παρατηρείται αυξημένο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου, αφού ερευνητικές ομάδες και εταιρίες σε όλο τον κόσμο συνεχίζουν την έρευνα σε αυτόν τον τομέα.

Η πρώτη πραγματική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου είναι η δημιουργία του συστήματος ηλεκτροδότησης του διαστημόπλοιου Gemini το 1964. Αυτό το σύστημα βασίζεται στην PEM κυψέλη καυσίμου που αναπτύχθηκε από την General Electric (W.T. Grubb). Το δεύτερο σύστημα κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιείται σε διαστημικό πρόγραμμα είναι ένα αλκαλικό σύστημα βασισμένο στην κυψέλη του Bacon, που αναπτύχθηκε από την United Aircraft Corporation. [SCB+03]



Σχήμα 2.2: Άποψη ενός κανίστρου του συστήματος κυψελών καυσίμου του Gemini. [SCB+03]

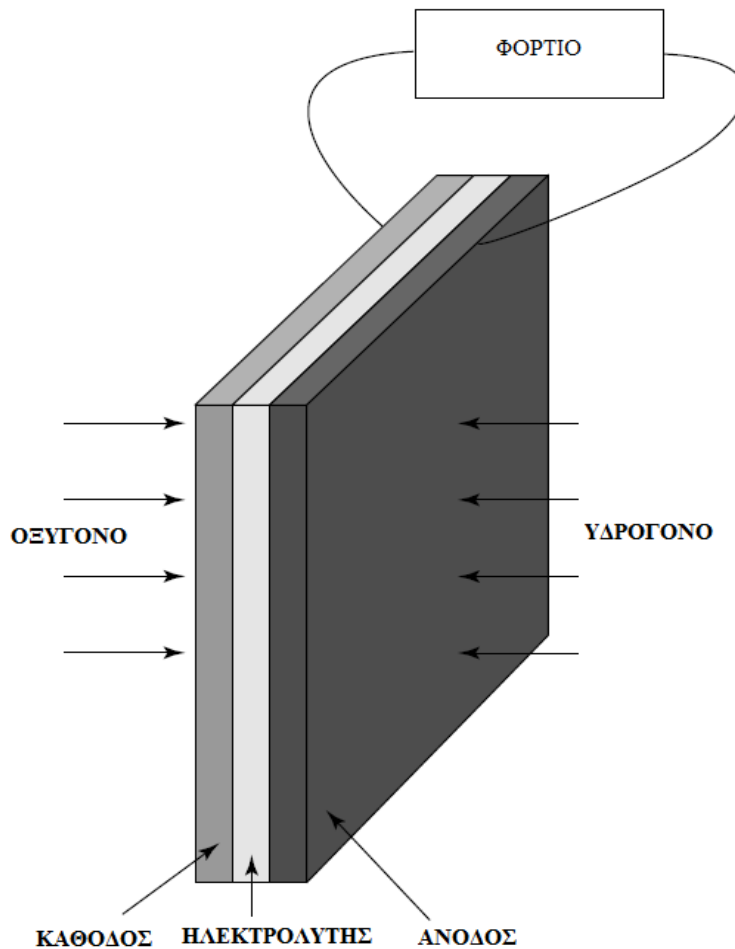


Σχήμα 2.3: Φωτογραφία του συστήματος κυψελών καυσίμου του Apollo μαζί με το σύστημα κυψέλης καυσίμου 1kW που χρησιμοποιήθηκε στην εξερεύνηση της σελήνης. [SCB+03]

2.2 Αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου

Σε μερικές διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι προφανής ποιας μορφής ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Τέτοια παραδείγματα είναι η ανεμογεννήτρια, όπου η κινητική ενέργεια του ανέμου μετατρέπεται σε ηλεκτρική και τα φωτοβολταϊκά συστήματα, στα οποία η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου σε ηλεκτρική. Σε μια κυψέλη καυσίμου αυτό δεν είναι τόσο φανερό. Οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές ηλεκτροχημικής μετατροπής ενέργειας. Ένα καύσιμο, το υδρογόνο, ενώνεται ηλεκτροχημικά με ένα οξειδωτικό, το οξυγόνο, χωρίς καύση. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται μέσα στην κυψέλη οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας και νερού. Για την συνεχή λειτουργία της κυψέλης είναι απαραίτητη η αδιάκοπη παροχή τόσο του καυσίμου όσο και του οξυγόνου.

Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο) και από έναν ηλεκτρολύτη στη μέση (σχήμα 2.4). Το στρώμα της ανόδου και της καθόδου αποτελείται από το στρώμα διάχυσης των αερίων, το οποίο είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη κατανομή των αερίων στην επιφάνεια του καταλύτη, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια επαφής του αερίου με αυτόν. Ο καταλύτης είναι ένα στρώμα από πλατίνα ή παλλάδιο, το οποίο εναποτίθεται πάνω στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη και είναι το στρώμα στην επιφάνεια του οποίου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις της κυψέλης.



Σχήμα 2.4: Δομή και λειτουργία της κυψέλης καυσίμου

2.3 Τύποι κυψελών καυσίμου

Τα δύο βασικότερα τεχνικά προβλήματα που σχετίζονται με τις κυψέλες καυσίμου είναι τα παρακάτω [LD03]:

- Ο αργός ρυθμός αντίδρασης, ο οποίος οδηγά σε μικρά ρεύματα και μικρή ισχύ.
- Το υδρογόνο δεν είναι ένα άμεσα διαθέσιμο καύσιμο.

Η ανάγκη επίλυσης αυτών των προβλημάτων έχει οδηγήσει στη ανάπτυξη αρκετών διαφορετικών τύπων κυψελών καυσίμου. Αυτοί οι διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου διακρίνονται κυρίως από τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν, ενώ συνήθως υπάρχουν και άλλες σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, όπως στην θερμοκρασία λειτουργίας, στους καταλύτες, στην καθαρότητα των αντιδρώντων και στις επιμέρους χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Αυτή τη στιγμή υπάρχουν έξι κατηγορίες συστημάτων κυψελών καυσίμου, όπου κάθε μία εμφανίζει διαφορετικά πλεονεκτήματα. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου:

Τύπος κυψέλης καυσίμου	Μεταφερόμενο ιόν	Θερμοκρασία λειτουργίας
Alkaline (AFC)	OH^-	50–200°C
Proton exchange membrane (PEMFC)	H^+	30–100°C
Direct methanol (DMFC)	H^+	20–90°C
Phosphoric acid (PAFC)	H^+	~220°C
Molten carbonate (MCFC)	CO_3^{2-}	~650°C
Solid oxide (SOFC)	O^{2-}	500–1000°C

Πίνακας 2.1: Τύποι κυψελών καυσίμου και πληροφορίες σχετικές με τη λειτουργία τους.

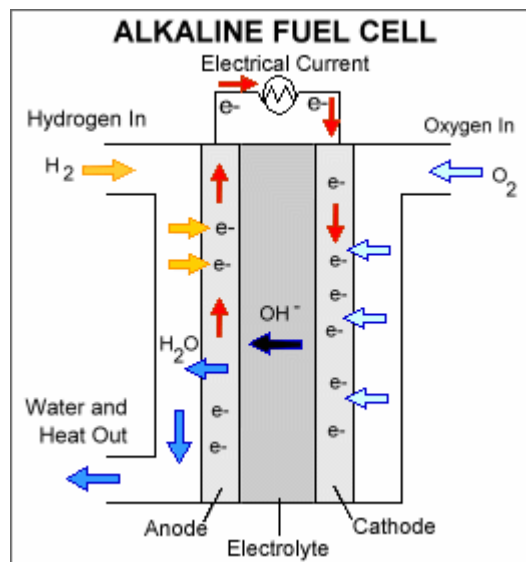
2.3.1 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC)

Η αλκαλική κυψέλη καυσίμου είναι ένας από τους πρώτους τύπους κυψελών καυσίμου που αναπτύχθηκε για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και νερού σε

διαστημόπλοια εν πλω. Ο ηλεκτρολύτης της AFC είναι ένα διάλυμα υδροξειδίου του καλίου στο νερό, ενώ ως καταλύτης, στην άνοδο και στην κάθοδο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μη-πολύτιμα μέταλλα. Οι υψηλής θερμοκρασίας AFC λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 100 °C και 250 °C. Ωστόσο, νεότερες AFC λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες περίπου 23 °C έως 70 °C. Η υψηλή απόδοση των Αλκαλικών κυψελών καυσίμου οφείλεται στο ρυθμό με τον οποίο χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της κυψέλης. Σε διαστημικές εφαρμογές έχουν μετρηθεί αποδόσεις κοντά στο 60%.

Το μειονέκτημα αυτού του τύπου κυψελών καυσίμου είναι ότι εύκολα «δηλητηριάζονται» από το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Στην πραγματικότητα, ακόμη και μικρή ποσότητα του CO₂ στην ατμόσφαιρα μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία της κυψέλης, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την υψηλή καθαρότητα τόσο του υδρογόνου όσο και του οξυγόνου που χρησιμοποιούνται. Αυτή η διαδικασία καθαρισμού είναι δαπανηρή, ενώ επιπλέον, αυτή η ευαισθησία επηρεάζει τη διάρκεια ζωής της κυψέλης (το χρονικό διάστημα μέχρι να αντικατασταθεί) και μπορεί να αυξήσει περαιτέρω το κόστος.

Το μεγαλύτερο εμπόδιο για την εμπορική ανάπτυξη αυτού του τύπου κυψέλης έγκειται στο μικρό χρονικό διάστημα σταθερής λειτουργίας (μπορούν να λειτουργούν για περισσότερο από 8000 ώρες). Για να είναι οικονομικά βιώσιμη σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, χρειάζεται η επίτευξη λειτουργίας άνω των 40.000 ωρών, κάτι που δεν έχει ακόμη επιτευχθεί λόγω προβλημάτων αντοχής υλικών. [TFC]



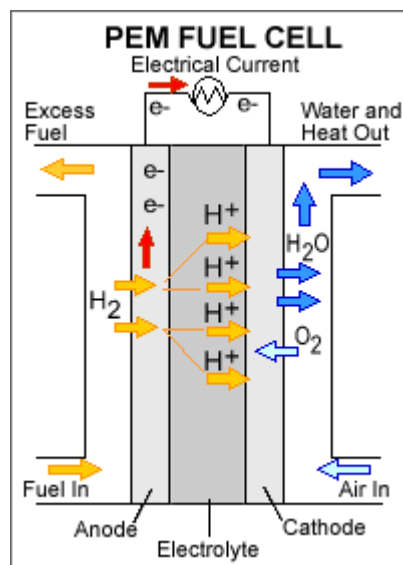
Σχήμα 2.5: Αλκαλική κυψέλη καυσίμου [TFC].

2.3.2 Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)

Οι κυψέλες τύπου PEM χρησιμοποιούν έναν στερεό πολυμερή ηλεκτρολύτη με κινούμενα πρωτόνια και ηλεκτρόδια από πορώδη άνθρακα, τα οποία περιέχουν πλατίνα ως καταλύτη. Χρειάζονται υδρογόνο, οξυγόνο από τον αέρα και νερό για τη λειτουργία τους, ενώ δεν απαιτούν διαβρωτικά υγρά, όπως ορισμένες κυψέλες καυσίμου. Λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 80 °C. Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους επιτρέπει να αρχίσουν γρήγορα (λιγότερο χρόνο προθέρμανσης) και οδηγεί σε λιγότερη φθορά στα συστατικά μέρη του συστήματος, με αποτέλεσμα καλύτερη αντοχή. Απαιτείται, ωστόσο, ένα ευγενές μέταλλο-καταλύτης (συνήθως πλατίνα), ο οποίος αυξάνει το κόστος του συστήματος. Επιπλέον η πλατίνα είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στις εκπομπές CO και γι' αυτό πρέπει να χρησιμοποιείται υδρογόνο υψηλής καθαρότητας.

Οι κυψέλες καυσίμου PEM χρησιμοποιούνται κυρίως για μεταφορικές εφαρμογές και κάποιες σταθερές εφαρμογές. Λόγω του γρήγορου χρόνου εκκίνησης, της μικρής ευαισθησίας στον προσανατολισμό και την πολλή καλή αναλογία $\frac{Ισχύς}{Βαρος}$, είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για χρήση σε επιβατικά οχήματα, όπως τα αυτοκίνητα και τα λεωφορεία. Το σημαντικότερο εμπόδιο στην χρήση τους σε οχήματα είναι δυσκολία στην αποθήκευση του υδρογόνου.

Η λειτουργία των κυψελών αυτού του τύπου θα αναλυθεί λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 2.6: Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων [TFC].

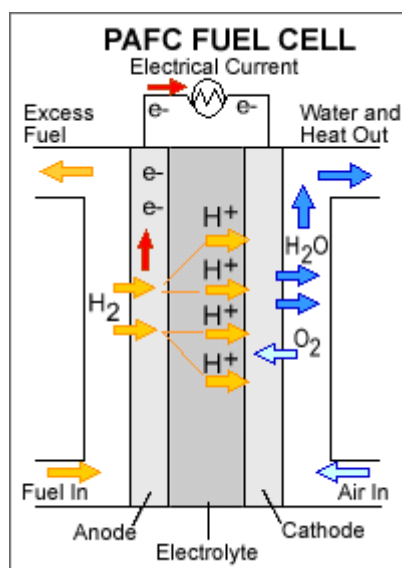
2.3.3 Κυψέλη καυσίμου μεθανόλης (DMFC)

Οι κυψέλες καυσίμου μεθανόλης χρησιμοποιούν ως καύσιμο καθαρή μεθανόλη, η οποία αναμιγνύεται με ατμό και τροφοδοτείται κατευθείαν στην άνοδο, χωρίς να απαιτείται η μετατροπή της σε υδρογόνο. Γι' αυτό το λόγο δεν έχουν πολλά από τα προβλήματα αποθήκευσης που χαρακτηρίζουν άλλες κυψέλες καυσίμου αφού η μεθανόλη έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από το υδρογόνο και μπορεί να αποθηκευτεί ευκολότερα.

2.3.4 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)

Η κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος χρησιμοποιεί υγρό φωσφορικό οξύ ως ηλεκτρολύτη και πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα που περιέχουν καταλύτη πλατίνας. Λειτουργεί σε θερμοκρασία περίπου 200 °C. Θεωρείται η «πρώτη γενιά» των σύγχρονων κυψελών καυσίμου και είναι η πρώτη που χρησιμοποιήθηκε για εμπορικούς σκοπούς. Αυτό το είδος των κυψελών καυσίμου χρησιμοποιείται συνήθως ως σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Η PAFC είναι πιο ανεκτική στις «ακαθαρσίες» ορυκτών καυσίμων που έχουν μετασχηματιστεί σε υδρογόνο από ότι οι τύπου PEM. Έχει απόδοση 85% όταν χρησιμοποιείται για τη συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, αλλά μόνο 37% - 42% κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι λιγότερο αποδοτική από άλλες κυψέλες καυσίμου με το ίδιο βάρος και όγκο και γι' αυτό είναι συνήθως βαριά και μεγάλη.

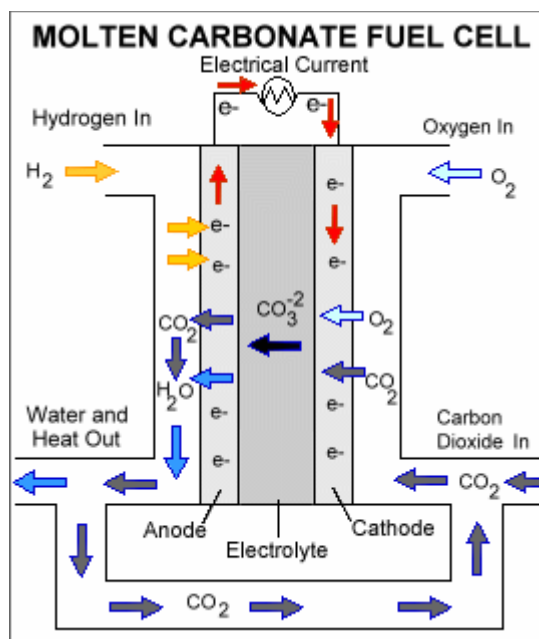


Σχήμα 2.7: Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος [TFC].

2.3.5 Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Η κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων είναι μία υψηλής θερμοκρασίας κυψέλη (λειτουργεί στους 650 °C) που χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη τήγμα ανθρακικού άλατος αλκαλίου, το οποίο συγκρατείται σε κεραμική μήτρα. Η λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μη-πολύτιμων μετάλλων ως καταλύτες στην άνοδο και την κάθοδο και άρα τη μείωση του κόστους.

Η απόδοσή της για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας φθάνει το 60%, ενώ όταν χρησιμοποιείται για συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας φθάνει τα 85%. Άλλα πλεονεκτήματα αυτού του τύπου κυψέλης είναι: α) Η μη-αναγκαιότητα εξωτερικού μετατροπέα καυσίμων υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας σε υδρογόνο, αφού αυτό επιτυγχάνεται, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, εσωτερικά στην κυψέλη, γεγονός που μειώνει το κόστος του συστήματος. β) Δεν «δηλητηριάζεται» από το μονοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ μπορεί να χρησιμοποιήσει αυτά τα οξείδια του άνθρακα ως καύσιμο, καθιστώντας την πιο ελκυστική για τροφοδοσία με αέρια που παρασκευάζονται από άνθρακα. Αυτήν την περίοδο αναπτύσσονται κυψέλες καυσίμου τέτοιου τύπου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, βιομηχανικές και στρατιωτικές εφαρμογές, οι οποίες τροφοδοτούνται με φυσικό αέριο και οξείδια του άνθρακα.[TFC]



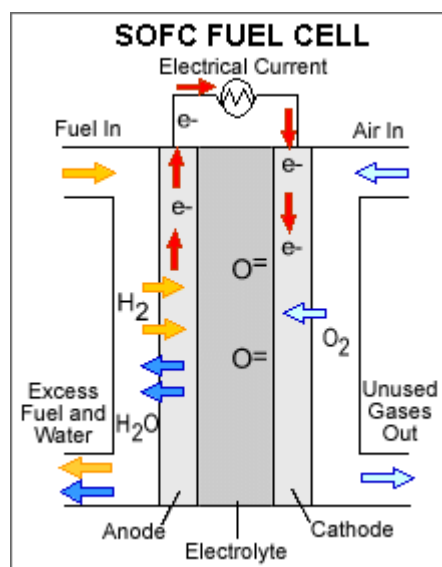
Σχήμα 2.8: Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων [TFC].

2.3.6 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFCs) χρησιμοποιούν ένα σκληρό, μη πορώδες κεραμικό υλικό ως ηλεκτρολύτη. Η απόδοση για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να είναι γύρω στο 50% -60%, ενώ σε εφαρμογές συμπαραγωγής, η συνολική απόδοση φθάνει το 80% -85%. Λειτουργούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες περίπου 1.000 °C. Σε αυτήν την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας εξαλείφεται η ανάγκη για καταλύτη από πολύτιμα μέταλλα, μειώνοντας έτσι το κόστος. Επίσης, όπως και στις κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων, γίνεται εσωτερικός μετασχηματισμός του καυσίμου σε υδρογόνο, οπότε είναι δυνατή η χρήση διαφόρων ειδών καυσίμων, έτσι μειώνεται το κόστος που συνδέεται με την προσθήκη ενός μετατροπέα στο σύστημα.

Οι κυψέλες τύπου SOFC είναι πιο ανθεκτικές στο θείο σε σχέση με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου. Επιπλέον, δεν «δηλητηριάζονται» από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμη και ως καύσιμο. Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει στις SOFC να χρησιμοποιούν τα αέρια που παρασκευάζονται από άνθρακα.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας έχει και μειονεκτήματα. Επιβάλλει αργό ξεκίνημα και απαιτεί σημαντική θερμική προστασία για τη διατήρηση της θερμότητας και για προστασία του προσωπικού που χειρίζεται την κυψέλη, γεγονός που την καθιστά ακατάλληλη για μεταφορά και μικρές φορητές εφαρμογές. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας απαιτούν επίσης ανθεκτικότητα των υλικών. Η ανάπτυξη χαμηλού κόστους υλικών, με μεγάλη αντοχή στις θερμοκρασίες λειτουργίας είναι το ζητούμενο αυτής της τεχνολογίας.

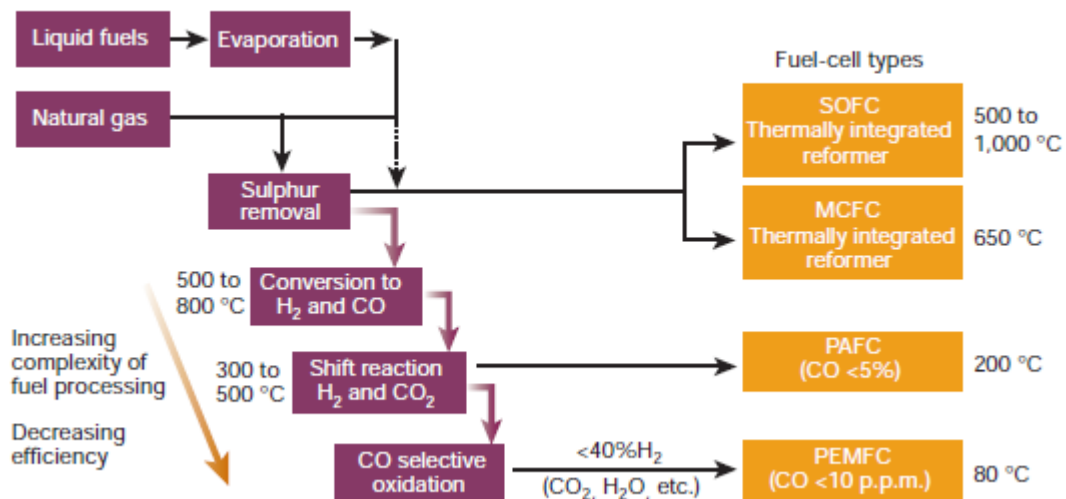


Σχήμα 2.9: Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων [TFC].

2. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Τύπος κυψέλης καυσίμου	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας [°C]	Εφαρμογές	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
PEMFC	Στερεό οργανικό πολυμερές	60-100	Ηλεκτρικές χρήσεις Φορητότητα ενέργειας Μεταφορά	<ul style="list-style-type: none"> ο στερεός ηλεκτρολύτης μειώνει τα προβλήματα διάβρωσης και διαχείρισης χαμηλή θερμοκρασία γρήγορη εκκίνηση 	<ul style="list-style-type: none"> η χαμηλή θερμοκρασία απαιτεί ακριβούς καταλύτες υψηλή ευαισθησία σε ακαθαρσίες καυσίμων
AFC	Διάλυμα υδροξειδίου του καλίου στο νερό	90-100	Στρατιωτικές Διαστημικές	<ul style="list-style-type: none"> γρήγορη αντίδραση καθόδου και άρα υψηλή απόδοση 	<ul style="list-style-type: none"> απαιτείται ακριβή διαδικασία καθαρισμού του CO₂ από το καύσιμο και τον αέρα
PAFC	υγρό φωσφορικό οξύ	175-200	Ηλεκτρικές χρήσεις Μεταφορά	<ul style="list-style-type: none"> μέχρι 85% απόδοση στην συμπαραγωγή μπορεί να χρησιμοποιήσει μη-καθαρό καύσιμο 	<ul style="list-style-type: none"> απαιτεί καταλύτη από πλατίνα χαμηλό ρεύμα και ισχύ μεγάλη αναλογία
MCFC	τήγμα αλκαλικού μετάλλου ανθρακικού άλατος, το οποίο συγκρατείται σε κεραμική μήτρα	600-1000	Ηλεκτρικές χρήσεις	<ul style="list-style-type: none"> υψηλή απόδοση δυνατότητα χρήσεις πολλών διαφορετικών καυσίμων δυνατότητα χρήσεις διαφορετικών καταλυτών 	<ul style="list-style-type: none"> η υψηλή θερμοκρασία ενισχύει τη διάβρωση και την κατάρρευση των εξαρτημάτων της κυψέλης
SOFC	σκληρό, μη πορώδες κεραμικό υλικό	600-1000	Ηλεκτρικές χρήσεις	<ul style="list-style-type: none"> υψηλή απόδοση δυνατότητα χρήσεις πολλών διαφορετικών καυσίμων δυνατότητα χρήσεις διαφορετικών καταλυτών ο στερεός ηλεκτρολύτης μειώνει τα προβλήματα διάβρωσης και διαχείρισης 	<ul style="list-style-type: none"> η υψηλή θερμοκρασία ενισχύει τη διάβρωση και την κατάρρευση των εξαρτημάτων της κυψέλης

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου



Σχήμα 2.10: Οι τύποι κυψελών καυσίμου και η αναγκαία επεξεργασία του καυσίμου [SH01].

2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες διατάξεις παραγωγής ενέργειας όπως είναι οι μηχανές εσωτερικής καύσης και οι μπαταρίες. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης παράγουν μηχανική ενέργεια μέσω της μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμική. Η μετατροπή αυτή γίνεται συνδυάζοντας το καύσιμο με το οξυγόνο σε υψηλή θερμοκρασία (καύση του καυσίμου). Ύστερα η θερμική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται με αρκετές απώλειες λόγω του περιορισμού που επιβάλλει ο κύκλος Carnot¹. Οι μπαταρίες είναι και αυτές διατάξεις ηλεκτροχημικής μετατροπής ενέργειας. Η κύρια διαφορά τους με τις κυψέλες εντοπίζεται στο γεγονός ότι η μπαταρία περιέχει τα αντιδρώντα στο εσωτερικό της και συνεπώς, όταν εκφορτίζεται, πρέπει να αντικατασταθεί ή να φορτιστεί εκ νέου.

Τα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου σε σχέση με της μηχανές εσωτερικής καύσης είναι τα παρακάτω [ABH]:

¹ Ο κύκλος Carnot αποτελείται από δύο ισόθερμες και δύο αδιαβατικές μεταβολές και είναι αντιστρεπτός. Η απόδοση του κύκλου είναι η μέγιστη απόδοση οποιασδήποτε πραγματικής θερμικής μηχανής που εργάζεται ανάμεσα σε δύο θερμοκρασίες.

- Αποτελούν πιο καθαρή πηγή ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν μόνο ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Το υδρογόνο όμως δεν απαντάται μόνο του στη φύση, οπότε πρέπει να παραχθεί. Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται βασικά με τρεις τρόπους: με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, με τη βοήθεια ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η φωτοβολταϊκή, η αιολική, η υδραυλική, η γεωθερμική και η βιομάζα, και τέλος με ηλεκτρόλυση. Επικρατέστερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Ακόμα πάντως και σε αυτή την περίπτωση, που το υδρογόνο παράγεται από ορυκτό καύσιμο, η ρύπανση που προκαλείται είναι αρκετά μικρότερη σε σύγκριση με τις μηχανές που λειτουργούν με ορυκτά καύσιμα, καθώς κατά τη λειτουργία δεν παράγονται οξείδια του αζώτου (NOx), οξείδια του θείου (SOx) και εκπομπές σωματιδίων.
- Έχουν μεγαλύτερη απόδοση. Οι κυψέλες καυσίμου δε λειτουργούν σε θερμοδυναμικό κύκλο, επομένως δεν έχουν το αντίστοιχο αυστηρό όριο για την απόδοση, αλλά ισχύει για αυτές το όριο απόδοσης της χημικής αντίδρασης, το οποίο όμως είναι υψηλότερο. Ακόμα, τα μηχανικά μέρη που χρειάζονται, για παράδειγμα οι αντλίες, έχουν πολύ λιγότερες απώλειες από τα κινούμενα μέρη μιας μηχανής. Τέλος για εφαρμογές συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, η απόδοση κάποιων κυψελών καυσίμου φθάνει το 85-90%.
- Είναι πολύ πιο αθόρυβες, καθώς τα κινούμενα μηχανικά μέρη είναι ελάχιστα.
- Είναι πιο αξιόπιστες, για τον ίδιο λόγο.
- Η συντήρησή τους είναι ευκολότερη.
- Λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Ανταποκρίνονται πιο γρήγορα στις μεταβολές του φορτίου.
- Ευνοούν την κατανεμημένη παραγωγή ενέργειας.

Τα πλεονεκτήματα έναντι των μπαταριών είναι τα ακόλουθα [Mex06]:

- Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ενέργεια όσο τροφοδοτούνται με υδρογόνο και οξυγόνο. Αντίθετα οι μπαταρίες χρειάζονται φόρτιση.
- Τα συστήματα κυψελών υδρογόνου είναι ελαφρύτερα από αντίστοιχα συστήματα με μπαταρίες.
- Οι κυψέλες υδρογόνου είναι πιο αξιόπιστες, χρειάζονται λιγότερο τακτικά συντήρηση και έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

Τα μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου συνοψίζονται ακολούθως [Gko09]:

- Το κόστος των κυψελών καυσίμου είναι ακόμα πολύ μεγάλο.
- Η παραγωγή, η μεταφορά, η διανομή και η αποθήκευση του υδρογόνου παρουσιάζουν πολλές δυσκολίες. Ακόμα, η δημιουργία των κατάλληλων υποδομών για το δίκτυο μεταφοράς και διανομής του υδρογόνου απαιτεί τεράστια κεφάλαια.
- Συνυπολογίζοντας όλο τον εξοπλισμό που χρειάζονται για τη λειτουργία τους, τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι βαρύτερα και πιο ογκώδη από μηχανές εσωτερικής καύσης, που είναι ικανές να παράγουν αντίστοιχη ποσότητα ενέργειας

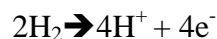
3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων. Χαρακτηριστικό αυτής της κυψέλης είναι ότι ο στερεός πολυμερής ηλεκτρολύτης της λειτουργεί σε χαμηλή θερμοκρασία και αυτό δίνει στην PEMFC το πλεονέκτημα της γρήγορης εκκίνησης. Επιπλέον η λεπτή συνδεσμολογία μεμβράνης – ηλεκτροδίου επιτρέπει τη δημιουργία συμπαγών κυψελών καυσίμου, ενώ άλλα πλεονεκτήματα είναι η μη – ύπαρξη επικίνδυνων διαβρωτικών υγρών και ότι η κυψέλη μπορεί να λειτουργήσει σε κάθε προσανατολισμό. Τα παραπάνω καταδεικνύουν ότι οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM είναι κατάλληλες για φορητές εφαρμογές και για εφαρμογές ηλεκτροκίνησης [Cra06].

3.1 Αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM

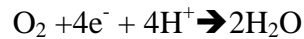
Σε κάθε κυψέλη καυσίμου λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδοαναγωγής στα ηλεκτρόδιά της. Στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως καύσιμο και το οξυγόνο σαν οξειδωτικό. Για να γίνει καλύτερα κατανοητό πως η αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος πρέπει να μελετηθούν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο:

Στην άνοδο μιας κυψέλης καυσίμου λαμβάνει χώρα ο ιονισμός του αερίου υδρογόνου, απελευθερώνονται ηλεκτρόνια και δημιουργούνται θετικά ιόντα υδρογόνου (H^+):



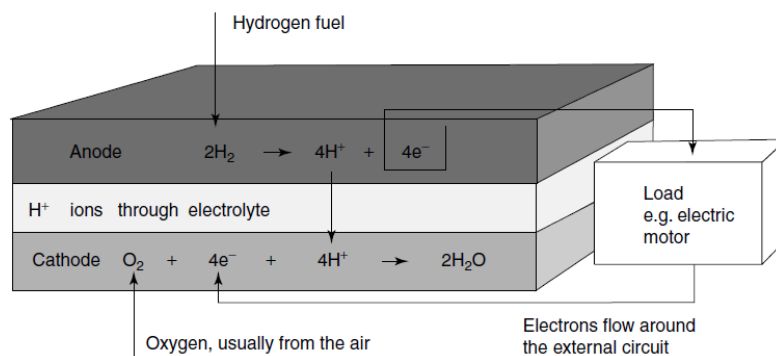
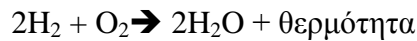
3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από το ηλεκτρόδιο και με τα θετικά ιόντα υδρογόνου και σχηματίζεται νερό.



Για να είναι δυνατή η συνεχής πραγματοποίηση των δύο αντιδράσεων, πρέπει τα παραγόμενα στην άνοδο ηλεκτρόνια να περάσουν, μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος, στην κάθοδο. Ταυτόχρονα πρέπει να περάσουν και τα δημιουργημένα H^+ , μέσω ενός ηλεκτρολύτη, στην κάθοδο. Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες τύπου PEM είναι μια μεμβράνη από πολυμερές (μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων σημαίνει proton exchange membrane, PEM), η οποία επιτρέπει τη διέλευση των διαθέσιμων H^+ , ενώ δεν επιτρέπει την διέλευση των ηλεκτρονίων διότι τότε αυτά θα περνάνε μέσα από αυτόν και όχι από το ηλεκτρικό κύκλωμα.

Η συνολική αντίδραση παρουσιάζεται ακολούθως:



Σχήμα 3.1: Παρουσιάζονται η ροή του ρεύματος και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια μιας κυψέλης καυσίμου με όξινο ηλεκτρολύτη [LD03].

3.2 Δομή της κυψέλης καυσίμου

Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τα παρακάτω δομικά στοιχεία:

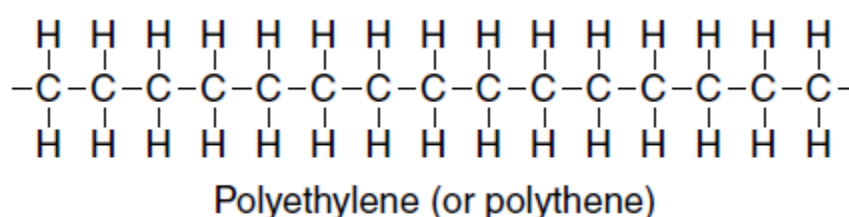
- Τον ηλεκτρολύτη, δηλαδή τη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων
- Τα ηλεκτρόδια στην άνοδο και στην κάθοδο, τα οποία αποτελούνται από τον καταλύτη και το στρώμα διάχυσης των αερίων (Gas Diffusion Layer)
- Τις πλάκες ροής αερίων (Flow Field Plate) και διπολική πλάκα (bipolar plates)

3.2.1 Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων

Ο στερεός ηλεκτρολύτης από πολυμερές είναι το κυριότερο χαρακτηριστικό της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM. Ο ηλεκτρολύτης είναι μια λεπτή μεμβράνη με πάχος από 50 μέχρι 175 μm [MaN08]. Η μεμβράνη κατασκευάζεται συχνά από θειώδη φθοροπολυμερή, συνήθως φθοροαιθυλένιο. Το πιο διαδεδομένο πολυμερές που χρησιμοποιείται σήμερα είναι το Nafion της εταιρίας Dupont.

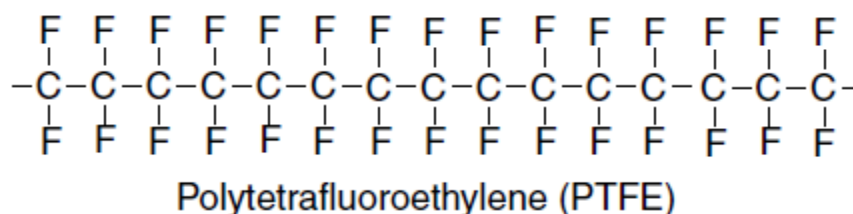
Η κατασκευή του ηλεκτρολύτη απαιτεί τα ακόλουθα βήματα [LD03]:

- Αρχικά κατασκευάζεται το πολυμερές πολυαιθυλένιο



Σχήμα 3.2: Δομή πολυαιθυλενίου

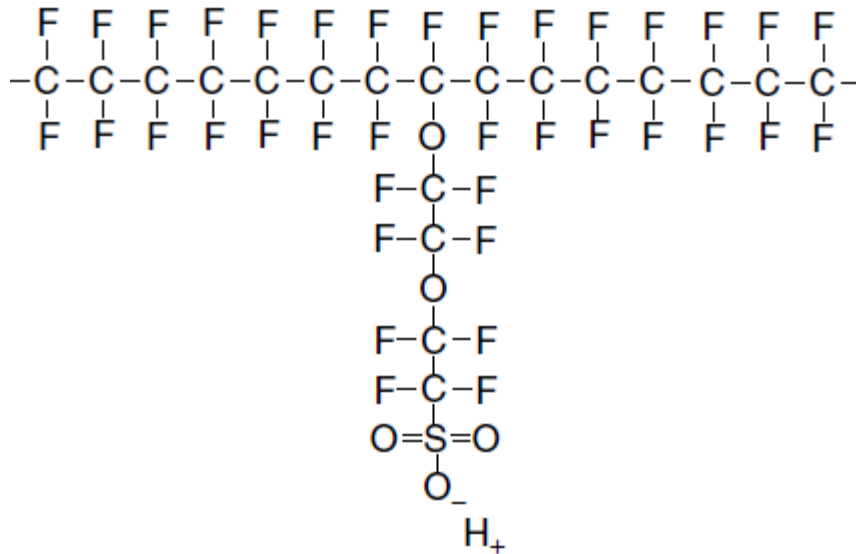
- Το πολυαιθυλένιο τροποποιείται, αντικαθιστώντας το υδρογόνο με φθόριο. Το πολυμερές που κατασκευάζεται ονομάζεται πολύ-τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο είναι γνωστό με την εμπορική ονομασία Teflon.



Σχήμα 3.3: Δομή πολύ-τετραφθοροαιθυλενίου

Οι ισχυροί δεσμοί μεταξύ του φθορίου και του άνθρακα προσδίδουν ανθεκτικότητα και αντοχή σε χημική προσβολή. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα είναι το ότι το PTFE είναι ιδιαίτερα υδρόφοβο και γι' αυτό χρησιμοποιείται για να οδηγεί το παραγόμενο νερό έξω από τα ηλεκτρόδια.

- Το τελικό στάδιο είναι η προσθήκη μιας πλευρικής αλυσίδας η οποία τελειώνει με ένα μόριο θειώδους οξέος. Ένα παράδειγμα τέτοιας προσθήκης παρουσιάζεται στην επόμενη εικόνα.



Σχήμα 3.4: Παράδειγμα δομής θειώδους φθοροαιθυλενίου (perfluorosulphonic acid PTFE)

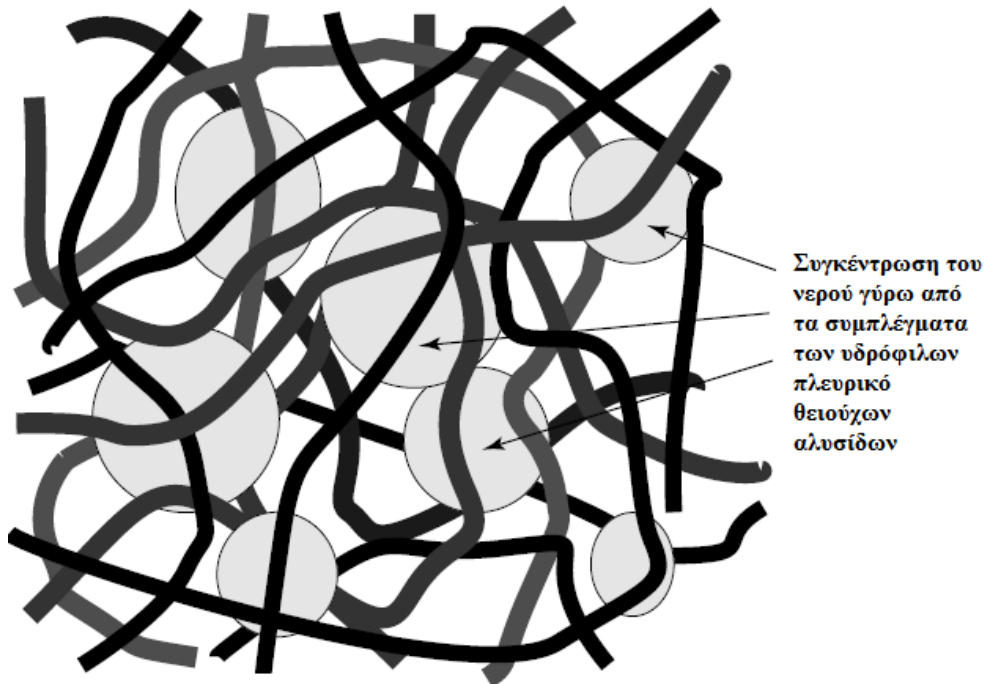
Τα μόρια της πλευρικής αλυσίδας τείνουν να δημιουργούν συμπλέγματα μέσα στη δομή του υλικού. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μόρια του θειώδους οξέος συνδέονται με ιοντικούς δεσμούς οπότε στην ουσία το τέλος της πλευρικής αλυσίδας είναι ένα SO_3^- . Τα θετικά ιόντα H^+ και τα αρνητικά ιόντα SO_3^- τείνουν να έλκονται ισχυρά μεταξύ τους. Επιπλέον, το θειώδες οξύ είναι ιδιαίτερα υδρόφιλο, έτσι στο Nafion δημιουργούνται υδρόφιλες περιοχές μέσα σε ένα υδρόφοβο περιβάλλον. Αυτές οι υδρόφιλες περιοχές γύρω από τα συμπλέγματα των πρόσθετων αλυσίδων απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού (αυξάνουν το βάρος του υλικού μέχρι και 50%) και έτσι μέσα σε αυτές τα H^+ είναι «χαλαρά» συνδεδεμένα με τα SO_3^- και μπορούν να κινούνται εύκολα. Το τελικό υλικό έχει διαφορετικές περιοχές: περιοχές αραιού οξέος μέσα σε ισχυρή υδρόφοβη δομή (σχήμα 3.5).

Σε έναν καλά ενυδατωμένο ηλεκτρολύτη αντιστοιχούν περίπου 20 μόρια νερού για κάθε ανιόν SO_3^- πλευρικής αλυσίδας. Αυτή η αναλογία έχει ως αποτέλεσμα αγωγιμότητα της μεμβράνης ίση με περίπου $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε νερό, πέφτει και η αγωγιμότητα περίπου γραμμικά.

Συνοψίζοντας τα σημαντικά χαρακτηριστικά του Nafion και των άλλων θειωδών φθοροπολυμερών για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου είναι τα παρακάτω:

- Είναι ανθεκτικά σε χημικές προσβολές
- Έχουν μηχανική αντοχή και γι' αυτό κατασκευάζονται σε πολύ λεπτά film (50 μm).
- Είναι όξινα
- Μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού

- Εάν είναι καλά ενυδατωμένα, τα πρωτόνια υδρογόνου μπορούν να κινούνται ελεύθερα μέσα στο υλικό.



Σχήμα 3.5: Η δομή μεμβρανών από υλικά τύπου Nafion

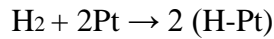
3.2.2 Ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου

Τα ηλεκτρόδια μαζί με τη μεμβράνη αποτελούν την MEA (Membrane Electrode Assembly). Πρέπει να παρουσιάζουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη επιφάνεια σύνδεσης με τον ηλεκτρολύτη και καλές ιδιότητες μεταφοράς αερίων και ιόντων. Η πορώδης μορφή τους επιτρέπει την εύκολη πρόσβαση των αερίων αντιδρώντων στην επιφάνεια όπου διεξάγεται η αντίδραση, δηλαδή η οξείδωση και η αναγωγή [LD03]. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από τον καταλύτη και το στρώμα διάχυσης αερίων.

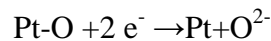
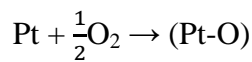
3.2.2.1 Καταλύτης

Ο καταλληλότερος καταλύτης τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο, είναι η πλατίνα (Pt), καθώς έχει υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα, σταθερότητα και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Χρησιμοποιείται για να επιταχύνει το ρυθμό των αντιδράσεων

καθώς αυτές πραγματοποιούνται σε πολύ αργούς ρυθμούς στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης. Επιπλέον συνεισφέρει στην αύξηση του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο, αφού η αντίδραση της καθόδου είναι περίπου 100 φορές πιο αργή από την οξείδωση του υδρογόνου στην άνοδο. Η πλατίνα συμμετέχει στην αντίδραση της ανόδου ως εξής: το υδρογόνο αντιδρά με την πλατίνα και στην συνέχεια διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην κάθοδο η αναγωγή του οξυγόνου γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο:



Στην πραγματικότητα ο μηχανισμός είναι αρκετά πιο περίπλοκος και σύμφωνα με την βιβλιογραφία περιλαμβάνει και ενδιάμεσα στάδια [HKZ91], [DT75], [KR55], [Spi08].

Το υψηλό κόστος της πλατίνας καθιστά επιτακτική την ανάγκη για μείωση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας. Γι' αυτό τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται από πορώδη άνθρακα. Ο καταλύτης διαμορφώνεται σε μικρά σωματίδια, τα οποία είναι τοποθετημένα στην επιφάνεια μεγαλύτερων σωματιδίων πολύ λεπτής σκόνης άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο η πλατίνα είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένη στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και έτσι έρχεται σε επαφή με τα αντιδρώντα αέρια σε μέγιστο βαθμό.

3.2.2.2 Το στρώμα διάχυσης των αερίων

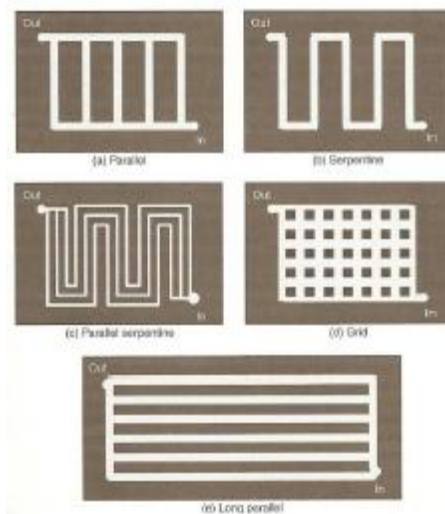
Η κύρια λειτουργία αυτού του στρώματος είναι η ομοιόμορφη διάχυση των αερίων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Επιπλέον σχηματίζει ηλεκτρική ένωση μεταξύ του (υποστηριζόμενου από άνθρακα) καταλύτη και της διπολικής πλάκας, μεταφέρει το παραγόμενο νερό μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και τέλος σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα πάνω από το πολύ λεπτό (30 μm) στρώμα του καταλύτη. Αποτελείται συνήθως από ανθρακούχο χαρτί (carbon paper) ή ανθρακούχο πανί (carbon cloth) πάχους 0.2 – 0.5 mm, καθώς αυτά είναι πορώδη, υδρόφοβα, ηλεκτρικά αγωγά και δεν είναι διαβρωτικά [LD03].



Σχήμα 3.6: Απλοποιημένη ιδανική δομή της ηλεκτροδίου PEM κυψέλης

3.2.3 Πλάκες ροής αερίων (Flow Field Plate) και διπολική πλάκα (bipolar plate)

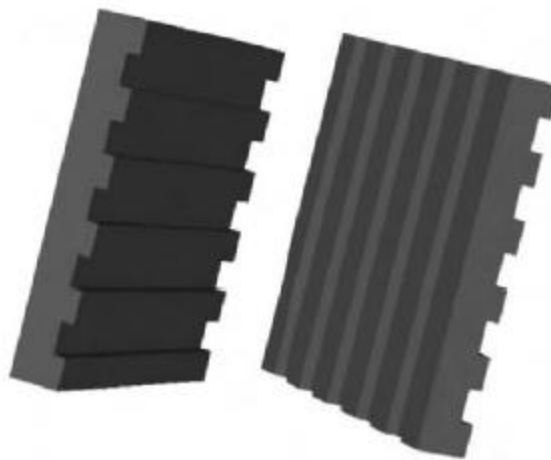
Οι πλάκες ροής αερίων διοχετεύουν το οξυγόνο και το υδρογόνο στις δύο πλευρές της ΜΕΑ. Κάθε πλάκα ροής αερίου περιέχει αύλακες από τις οποίες περνάει το αέριο και έρχεται σε επαφή με την ΜΕΑ. Ο σχεδιασμός αυτών των αυλακών γίνεται με στόχο την μέγιστη επαφή του αερίου με την ΜΕΑ. Έτσι ποικίλες εφαρμογές επιβάλλουν διαφορετικούς σχεδιασμούς. Το συγκεκριμένο σχήμα των αυλακών των αερίων είναι κρίσιμο για την ομοιόμορφη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τη σταθερή απόδοση της κυψέλης και τη σωστή διαχείριση του παραγόμενου (ως αποτέλεσμα της αντίδρασης) νερού.



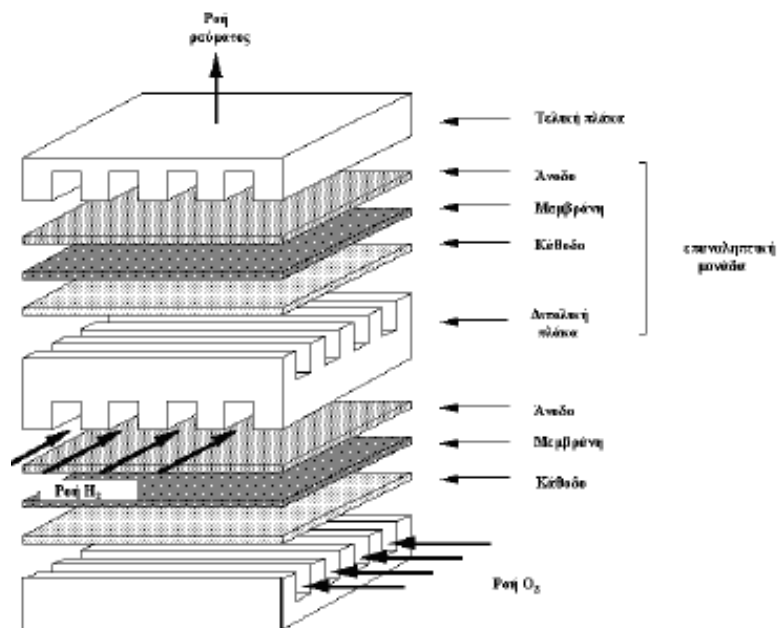
Σχήμα 3.7: Παραδείγματα διαφορετικών πλακών ροής αερίων [LD03]

3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Η τάση που δημιουργεί μία συγκεκριμένη κυψέλη καυσίμου είναι μικρή γι' αυτό είναι αναγκαίο να ενώνονται σε σειρά με άλλες κυψέλες, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την λειτουργική τάση [LD03]. Επομένως είναι αναγκαίο οι πλάκες να έχουν και από τις δύο πλευρές τους χαραγμένα κανάλια. Επιπλέον, κάθε πλάκα πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγίμη έτσι ώστε το ρεύμα που δημιουργείται κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση να μπορεί να ρέει από τη μία κυψέλη στην επόμενη και τελικά να φθάνει τις μεταλλικές πλάκες από τις οποίες λαμβάνεται η ισχύς της συστοιχίας κυψελών. Το υλικό που προτιμάται είναι ο γραφίτης στον οποίο σχεδιάζονται οι αύλακες των αερίων. Ο γραφίτης έχει άριστη αγωγιμότητα και σχετικά χαμηλό κόστος.



Σχήμα 3.8: Δύο διπολικές πλάκες με απλή σχεδίαση

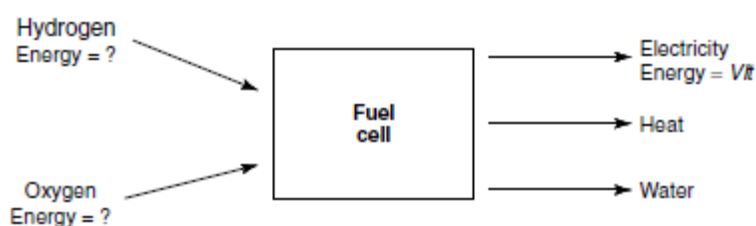
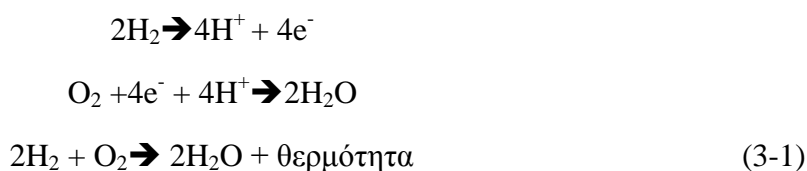


Σχήμα 3.9: Συστοιχία κυψελών καυσίμου [Gko09].

3.3 Θερμοδυναμική ανάλυση της κυψέλης

Για να μελετηθεί η λειτουργία και η απόδοση της κυψέλης καυσίμου είναι αναγκαία η ανάλυση των θερμοδυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της. Η θερμοδυναμική ανάλυση δίνει τη θεωρητική αναμενόμενη τιμή της τάσης εξόδου της κυψέλης, καθώς και την εξάρτηση της από τη θερμοκρασία και τις πιέσεις των αντιδρώντων αερίων και του παραγόμενου νερού.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κυψέλη είναι συσκευή ηλεκτροχημικής μετατροπής ενέργειας. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κυψέλη είναι η οξείδωση του υδρογόνου και η αναγωγή του οξυγόνου με τελικό αποτέλεσμα την παραγωγή νερού, ηλεκτρικής ενέργειας και την έκλυση θερμότητας:



Σχήμα 3.10: Οι είσοδοι και οι εξοδοι της κυψέλης καυσίμου

Σε μια πρώτη προσέγγιση, μπορεί να ειπωθεί ότι η χημική ενέργεια του υδρογόνου και του οξυγόνου μετατρέπεται σε χημική ενέργεια του νερού, ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Όμως ο ορισμός της χημικής ενέργειας δεν μπορεί να δοθεί εύκολα, καθώς χρησιμοποιούνται διάφοροι όροι όπως ενθαλπία, συνάρτηση Helmholtz, ελεύθερη ενέργεια Gibbs, εξέργεια και άλλοι.

Στις κυψέλες καυσίμου η μεταβολή της ενθαλπίας της χημικής εξίσωσης (3-1) ισοδυναμεί με την παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια και την εκλυόμενη θερμότητα. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια ισούται με την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G). Ως ελεύθερη ενέργεια Gibbs ορίζεται «η διαθέσιμη ενέργεια για την παραγωγή εξωτερικού έργου, αμελώντας το έργο που καταναλώνεται από της αλλαγές της πίεσης ή / και του όγκο» [LD03]. Στην κυψέλη καυσίμου εξωτερικό έργο είναι η κίνηση των

ηλεκτρονίων σε ένα εξωτερικό κύκλωμα, χωρίς να αξιοποιείται κανένα έργο μεταβολής του όγκου μεταξύ της εισόδου και της εξόδου. Η παραγόμενη θερμότητα ισούται με το γινόμενο της θερμοκρασίας της κυψέλης με την μεταβολή της εντροπίας. Έτσι σύμφωνα με τα παραπάνω ισχύει:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Το σημείο μηδενικής ενέργειας μιας χημικής αντίδρασης, ορίζεται από την αντίδραση καθαρών στοιχείων στην κανονική κατάσταση, υπό πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (0.1Μρα, 25⁰C). Ο όρος «ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού»(G_f) χρησιμοποιείται όταν υιοθετείται η παραπάνω σύμβαση. Έτσι σε μια κυψέλη υδρογόνου η οποία λειτουργεί σε πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού της εισόδου είναι μηδενική.

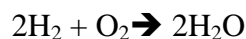
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σχηματισμού (ΔG_f) έχει σημασία. Σε μια κυψέλη, ως μεταβολή ορίζεται η διαφορά μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σχηματισμού των προϊόντων και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σχηματισμού των αντιδρώντων:

$$\Delta G_f = G_f \text{ προϊόντων} - G_f \text{ αντιδρώντων}$$

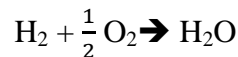
Για να πραγματοποιούνται ευκολότερα οι συγκρίσεις χρησιμοποιούνται η ειδικές ποσότητες «ανά mole», οπότε η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_f \text{ προϊόντων} - \bar{g}_f \text{ αντιδρώντων}$$

Η συνολική αντίδραση της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, η οποία έχει ήδη αναφερθεί είναι:



Η οποία είναι ισοδύναμη με



Από την παραπάνω χημική αντίδραση προκύπτει ότι το προϊόν είναι 1 mole H_2O ενώ τα αντιδρώντα 1 mole H_2 και $\frac{1}{2}$ mole O_2 . Επομένως:

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{g}_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} (\bar{g}_f)_{\text{O}_2} \quad (3-2)$$

Όμως η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται σε σχέση με τη θερμοκρασία και την κατάσταση (υγρή ή αέρια), της φαίνεται και στον πίνακα 3.1.

3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Κατά την περαιτέρω ανάλυση θα χρησιμοποιηθούν οι ακόλουθες σταθερές:

$$\text{στοιχειώδες φορτίο ηλεκτρονίου } e = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{σταθερά Avogadro } N_A = 6.02214199 \cdot 10^{23}$$

$$\text{σταθερά Faraday } F = e \cdot N_A = 96485.3415 \text{ C}$$

Form of water product	Temperature (°C)	$\Delta \bar{g}_f$ (kJ mol ⁻¹)
Liquid	25	-237.2
Liquid	80	-228.2
Gas	80	-226.1
Gas	100	-225.2
Gas	200	-220.4
Gas	400	-210.3
Gas	600	-199.6
Gas	800	-188.6
Gas	1000	-177.4

Πίνακας 3.1: Η $\Delta \bar{g}_f$ για την αντίδραση $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ σε διάφορες θερμοκρασίες. [LD03]

Από τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη λειτουργία της PEM κυψέλης (3-1) είναι φανερό ότι για κάθε 1 mole H_2O που παράγεται δύο ηλεκτρόνια περνάνε μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα. Επομένως για κάθε 1 mole υδρογόνου που χρησιμοποιείται, $2 \cdot N_A$ ηλεκτρόνια περνάνε από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα. Έτσι το συνολικό φορτίο που ρέει είναι:

$$-2 \cdot N_A \cdot e = -2 \cdot F \text{ Coulombs}$$

Το ηλεκτρικό έργο που καταναλώνεται για την κίνηση των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα είναι:

$$\text{Ηλεκτρικό έργο} = \text{φορτίο} \cdot \text{Τάση} = -2 \cdot F \cdot E \text{ joules}$$

όπου E η τάση της κυψέλης καυσίμου.

Εάν το σύστημα δεν έχει απώλειες, δηλαδή είναι αντιστρεπτό, το παραπάνω ηλεκτρικό έργο θα ισούται με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού που απελευθερώνεται $\Delta \bar{g}_f$.

Επομένως:

$$\Delta \bar{g}_f = -2 \cdot F \cdot E_{rev} \leftrightarrow$$

$$E_{rev} = -\frac{\Delta \bar{g}_f}{2 \cdot F} \quad (3-3)$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει την **αντιστρεπτή τάση ανοικτού κυκλώματος** της κυψέλης καυσίμου.

3.3.1 Απόδοση της κυψέλης

Ο καλός βαθμός απόδοσης της κυψέλης καυσίμου είναι ένα από τα πλεονεκτήματά της έναντι των θερμικών συστημάτων, της οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Ο ορισμός της της απόδοσης της κυψέλης δεν είναι τόσο εύκολος. Μια πρώτη προσέγγιση, είναι ο λόγος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προς την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σχηματισμού:

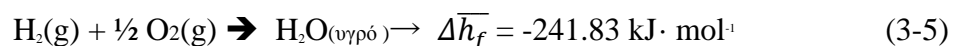
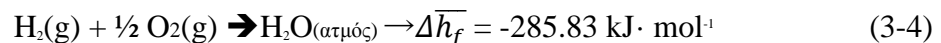
$$\frac{\text{παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια}}{\text{μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs σχηματισμού}}$$

Ωστόσο αυτή η προσέγγιση δεν είναι χρηστική, καθώς αφενός η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μεταβάλλεται με της αλλαγές της θερμοκρασίας και της πίεσης και αφετέρου σε οποιοσδήποτε συνθήκες το όριο της απόδοσης είναι 100%.

Μια δεύτερη προσέγγιση είναι ο λόγος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας ανά mole υδρογόνου προς την μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού:

$$\frac{\text{παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια ανά mole υδρογόνου}}{-\Delta \bar{h}_f}$$

Ανάλογα με την κατάσταση του παραγόμενου νερού, είναι διαφορετική η μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού:



Η διαφορά στις παραπάνω τιμές είναι η μοριακή ενθαλπία εξαέρωσης του νερού, $44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Η μεγαλύτερη τιμή είναι η υψηλότερη θερμογόνος δύναμη του υδρογόνου (Higher Heating Value, HHV) και η μικρότερη τιμή είναι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του υδρογόνου (Lower Heating Value, LHV). Έτσι, θα πρέπει να δηλώνεται αν ο βαθμός απόδοσης υπολογίζεται με βάση την HHV ή την LHV.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο μέγιστος βαθμός απόδοσης της κυψέλης είναι:

3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

$$\frac{\Delta\bar{g}_f}{\Delta\bar{h}_f} \cdot 100\% \quad (3-6)$$

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται $\Delta\bar{g}_f$, η μέγιστη τάση ανοικτού κυκλώματος και ο μέγιστος βαθμός απόδοσης για της κυψέλες υδρογόνου:

Κατάσταση παραγόμενου H_2O	Θερμοκρασία $^{\circ}C$	$\Delta\bar{g}_f$ $kJ \cdot mol^{-1}$	Μέγιστη τάση V	Μέγιστη απόδοση
Υγρή	25	-237.2	1.23	83
Υγρή	80	-228.2	1.18	80
Αέρια	100	-225.2	1.17	79
Αέρια	200	-220.4	1.14	77
Αέρια	400	-210.3	1.09	74
Αέρια	600	-199.6	1.04	70
Αέρια	800	-188.6	0.98	66
Αέρια	1000	-177.4	0.92	62

Πίνακας 3.2: Παρουσιάζονται $\Delta\bar{g}_f$, η μέγιστη τάση ανοικτού κυκλώματος και ο μέγιστος βαθμός απόδοσης (HHV) για της κυψέλες υδρογόνου

Εάν όλη η μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού, $\Delta\bar{h}_f$, μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια, τότε η τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψέλης θα ισούται:

$$E = -\frac{\Delta\bar{h}_f}{2 \cdot F} = 1.48V \text{ (HHV)} \text{ ή } 1.25V \text{ (LHV)} \quad (3-7)$$

Η απόδοση της κυψέλης μπορεί να οριστεί και ως ο λόγος της πραγματικής τάσης της αυτές της τιμές:

$$\eta = \frac{V_{fc}}{1.24} \cdot 100\% \text{ (με αναφορά την LHV)} \quad (3-8)$$

3.3.1.1 Συντελεστής χρησιμοποίησης

Στην πραγματικότητα, μια κυψέλη δεν καταναλώνει όλο το καύσιμο με το οποίο τροφοδοτείται και γι' αυτό ένα ποσοστό του καυσίμου διαφεύγει χωρίς να αντιδράσει με το οξυγόνο. Έτσι ορίζεται ο συντελεστής χρησιμοποίησης ως:

$$\mu_f = \frac{\text{μάζα του καυσίμου που αντιδρά}}{\text{μάζα του καυσίμου που εισέρχεται στην κυψέλη}} = \frac{m_{H_2}^{react}}{m_{H_2}}$$

Οπότε ο τελικός βαθμός απόδοσης είναι:

$$n = \mu_f \cdot \frac{V_c}{1.24} \cdot 100\% \quad (3-9)$$

3.3.2 Η επίδραση της Θερμοκρασίας

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για σταθερή πίεση, η μεταβολή της αντιστρεπτής τάσης ανοιχτού κυκλώματος σε σχέση με την θερμοκρασία είναι [AAD+08], [Hau07]:

$$\frac{\partial E_{rev}}{\partial T} = -\frac{1}{2 \cdot F} \cdot \frac{d\Delta G_f}{dT} = \frac{1}{2 \cdot F} \cdot \frac{d(T \cdot \Delta S)}{dT} = \frac{\Delta S}{2 \cdot F} \quad (3-10)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση, η αντιστρεπτή τάση ανοικτού κυκλώματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία είναι:

$$E_{rev,T} = E_{rev,T_0} + (T_{op} - T_0) \cdot \frac{\Delta S}{2 \cdot F} \quad (3-11)$$

όπου T_{op} είναι η θερμοκρασία λειτουργίας και

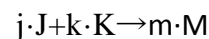
T_0 είναι η πρότυπη θερμοκρασία 25 °C.

Δεδομένου ότι η μεταβολή της εντροπίας ΔS είναι αρνητική, η αντιστρεπτή τάση της κυψέλης θα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως επειδή οι απώλειες της τάσης, οι οποίες θα μελετηθούν παρακάτω, μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, στην πράξη, η τάση της κυψέλης καυσίμου είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερη θερμοκρασία.

3.3.3 Η επίδραση της πίεσης και της συγκέντρωσης των αερίων

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού μεταβάλλεται σε σχέση με την πίεση και την συγκέντρωση των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η επίδραση εξηγείται παρακάτω [Hau07], [LD03]:

Θεωρώντας μια γενική αντίδραση:



3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

όπου j moles του J αντιδρούν με k moles του K και παράγουν m moles του M . Κάθε αντιδρών και προϊόν έχει μια συναφή ενεργότητα (activity) a . Οι ενεργότητες των αντιδρώντων συμβολίζονται a_j και a_k , ενώ του προϊόντος a_m . Για τα αέρια τα οποία συμπεριφέρονται σαν ιδανικά ισχύει ότι:

$$a = \frac{P}{P^0}$$

όπου P είναι η μερική πίεση του αερίου και P^0 είναι η πρότυπη πίεση 0.1 Μρα ή 1 bar.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ισχύουν για το H_2 , O_2 και το H_2O τα ακόλουθα:

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}$$

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0}$$

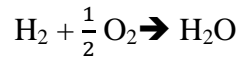
$$a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0}$$

όπου $P_{H_2O}^0 = P_{H_2}^0 = P_{O_2}^0 = 1 \text{ bar}$

Οι ενεργότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων μεταβάλλουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού μιας αντίδρασης:

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_j^j \cdot a_k^k}{a_m^m}\right)$$

Οπότε για την αντίδραση της PEM κυψέλης ισχύει:



$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}}\right) \leftrightarrow$$

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} \cdot \frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{O_2}^0}}{\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}}\right) \leftrightarrow$$

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}\right) \quad (3-12)$$

Οπότε για σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας, η αντιστρεπτή τάση ανοικτού κυκλώματος είναι:

$$E_{rev,p} = E_{rev,p_0} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}\right) \quad (3-11)$$

3.3.4 Εξίσωση Nerst

Για τον υπολογισμό της αντιστρεπτής τάσης ανοικτού κυκλώματος της κυψέλης χρησιμοποιείται συχνά η εξίσωση Nerst. Η εξίσωση αυτή δίνει την **αντιστρεπτή τάση ανοικτού κυκλώματος** σε μια θερμοκρασία λειτουργίας σε συγκεκριμένες μερικές πιέσεις υδρογόνου, οξυγόνου και νερού, βασίζεται στην αρχή διατήρησης της ενέργειας, και εξάγεται από την έως τώρα θερμοδυναμική ανάλυση:

$$E_{Nerst} = E_{rev}^0 + (T_{op} - T_0) \cdot \frac{\Delta S^0}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T_{op}}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}\right) \quad (3-13)$$

όπου: E_{rev}^0 είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος σε πρότυπες συνθήκες (25 °C, 0.1 Mpa),

T_{op} είναι η θερμοκρασία λειτουργίας,

$T_0=25$ °C,

ΔS^0 είναι η μεταβολή της εντροπίας της αντίδρασης σε πρότυπη θερμοκρασία,

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων,

F είναι η σταθερά του Faraday και

$P_{H_2}, P_{O_2}, P_{H_2O}$ είναι οι της πιέσεις του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού.

$$E_{rev}^0 = 1.229 \text{ V}$$

$$T_0 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$$

$$\Delta S^0 = -163.15 \text{ mol} \cdot \text{K}$$

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C}$$

3.4 Μηχανισμοί που προκαλούν πτώση τάσης

Κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου η θεωρητική τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος που προκύπτει από την εξίσωση (3-13) δεν προσεγγίζεται από την πραγματική

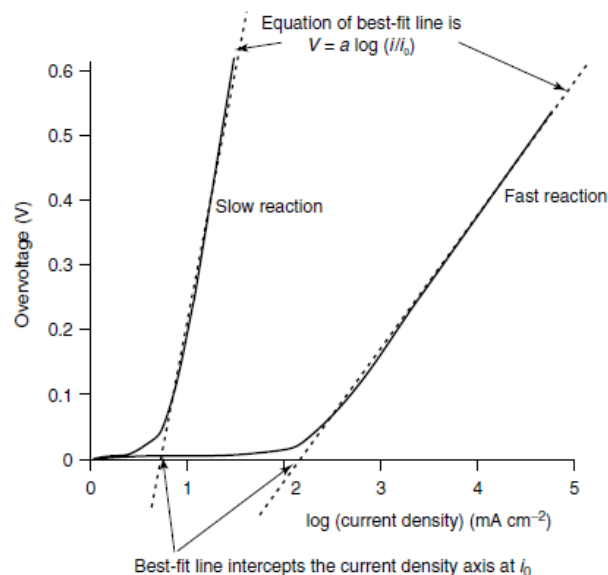
τερματική τάση ακόμα και στην περίπτωση του ανοιχτού κυκλώματος. Αυτό οφείλεται στους παρακάτω τέσσερις μηχανισμούς:

1. Απώλειες ενεργοποίησης (activation losses)
2. Εσωτερικό ρεύμα και διάβαση των αντιδρώντων (fuel crossover)
3. Ωμικές απώλειες (ohmic losses)
4. Απώλειες μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης (mass transport or concentration losses)

3.4.1 Απώλειες ενεργοποίησης (activation losses)

Οι απώλειες ενεργοποίησης οφείλονται στην αργή ταχύτητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η συγκέντρωση των φορέων (πρωτόνια και ηλεκτρόνια) στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη δημιουργούν ένα «κινητικό φράγμα», το οποίο καθυστερεί της χημικές αντιδράσεις. Γι' αυτό το λόγο ένα μέρος της τάσης που παράγεται χάνεται στην προσπάθεια να πραγματοποιηθούν οι χημικές αντιδράσεις που θα μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια.

Το 1905 ο Tafel παρατήρησε ότι η υπέρταση στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ακολουθεί το ίδιο πρότυπο για μια μεγάλη ομάδα ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αυτό το γενικό πρότυπο παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 3.1: Τα διαγράμματα του Tafel για αργές και γρήγορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [LD03]

3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ MEMBRANΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει από την εξίσωση του Tafel, η οποία δίνει τις τιμές της υπέρτασης [LD03]:

$$V_{act} = A \cdot \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (3-14)$$

η εξίσωση ισχύει για $j > j_0$.

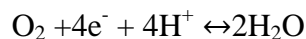
Η σταθερά A είναι μεγαλύτερη για αργή ηλεκτροχημική αντίδραση, ενώ το j_0 (ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, exchange current density) είναι μεγαλύτερο για γρηγορότερες αντιδράσεις.

Για μια κυψέλη υδρογόνου η σταθερά A δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [Mcd76]:

$$A = \frac{R \cdot T}{2 \cdot \alpha \cdot F} \quad (3-15)$$

Η σταθερά α ονομάζεται συντελεστής μεταφοράς φορτίου και είναι το ποσοστό της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής ενέργειας που αξιοποιείται για την αλλαγή του ρυθμού μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η τιμή της σχετίζεται με την αντίδραση και το υλικό του ηλεκτροδίου και κυμαίνεται από 0 έως 1. Για το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου έχει τιμή περίπου 0.5, ενώ για το ηλεκτρόδιο του οξυγόνου είναι μεταξύ 0.1 και 0.5 για τα διάφορα υλικά.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, j_0 , μπορεί να εξηγηθεί ως ακολούθως: θεωρητικά για μηδενικό ρεύμα δεν συντελείται η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο. Στην πράξη όμως αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται συνεχώς, ενώ συγχρόνως λαμβάνει χώρα και η αντίστροφη αντίδραση με τον ίδιο ρυθμό. Έτσι υπάρχει η ακόλουθη ισορροπία:



Υπάρχει δηλαδή μια συνεχής ροή ηλεκτρονίων από και προς τον ηλεκτρολύτη. Αυτή η ροή των ηλεκτρονίων είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.

Οι απώλειες ενεργοποίησης της ανόδου είναι πολύ μικρότερες από αυτές της καθόδου στις κυψέλες τύπου PEM και για αυτό μπορούν να αμεληθούν.

Πυκνότητα ρεύματος j_0 είναι σημαντική για την απόδοση των ηλεκτροδίων της κυψέλης και για αυτό πρέπει η τιμή της να είναι όσο μεγαλύτερη γίνεται. Η παρακάτω εξίσωση (εξίσωση Butler-Vollmer) προκύπτει από την εξίσωση του Tafel και δίνει το ρεύμα αντί για την τάση:

$$j = j_0 \cdot \exp \left(\frac{2 \cdot \alpha \cdot F \cdot \Delta V_{act}}{R \cdot T} \right) \quad (3-16)$$

Για την μείωση των απωλειών ενεργοποίησης πρέπει να αυξηθεί το j_0 . Αυτό επιτυγχάνεται με τους παρακάτω τρόπους:

- Αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης
- Η χρήση πιο αποτελεσματικών καταλυτών – καταλληλότερων υλικών
- Αύξηση της τραχύτητας των ηλεκτροδίων (αυξάνεται η πραγματική επιφάνεια των ηλεκτροδίων)
- Αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων
- Αύξηση της πίεσης

Συνοψίζοντας οι απώλειες ενεργοποίησης είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός πτώσης τάσης για της κυψέλες τύπου PEM και δίνονται από τον τύπο (3-14):

$$V_{act} = A \cdot \ln \left(\frac{j}{j_0} \right)$$

3.4.2 Εσωτερικό ρεύμα (internal current) και διάχυση του καυσίμου(fuel crossover)

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω ο ηλεκτρολύτης επιλέγεται με βάση την καλή ιοντική αγωγιμότητα. Παρόλα αυτά ένα μικρό ποσοστό των ηλεκτρονίων θα περάσει μέσω αυτού στην κάθοδο. Αυτό το μικρό ρεύμα ονομάζεται εσωτερικό ρεύμα.

Ένα άλλο πιο σημαντικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου στην πράξη είναι η διάχυση ενός ποσοστού του καυσίμου από την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο. Εκεί, λόγω του καταλύτη αντιδρά άμεσα με το οξυγόνο και δεν παράγει ρεύμα για την κυψέλη. Αυτό το μικρό ποσοστό του καυσίμου που χάνεται μέσω του ηλεκτρολύτη ονομάζεται διάχυση του καυσίμου (fuel crossover).

Τα παραπάνω φαινόμενα είναι ισοδύναμα, αφού το πέρασμα του μορίου υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο, όπου αντιδρά και χάνεται ισοδυναμεί με την διαφυγή, δύο ηλεκτρονίων μέσω του ηλεκτρολύτη εσωτερικά και όχι μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα. Έτσι στη συνέχεια γίνεται θεώρηση μόνο του εσωτερικού ρεύματος καθώς η διάβαση του καυσίμου θεωρείται ισοδύναμη με εσωτερικό ρεύμα

Η ροή του καυσίμου και των ηλεκτρονίων είναι της τάξης μερικών $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, γι' αυτό επιφέρει σχετικά πολύ μικρές απώλειες ενέργειας. Όμως στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου τύπου PEM, οι οποίες όπως έχει αναφερθεί παραπάνω λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (≤ 100 °C) επιφέρει σημαντική πτώση τάσης κατά την ανοιχτοκύκλωση. Η τάση ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης είναι τουλάχιστον 0.2 V χαμηλότερη από την

θεωρητική τιμή. Για παράδειγμα για εσωτερικό ρεύμα ίσο με $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ η τάση ανοιχτού κυκλώματος θα ήταν 0.97V [LD03].

Εάν j_n είναι η τιμή της εσωτερικής πυκνότητας ρεύματος, τότε θεωρώντας τις απώλειες ενεργοποίησης και την εσωτερική πυκνότητα ρεύματος η τερματική τάση εξόδου της κυψέλης τύπου PEM είναι:

$$V_{FC} = E_{Nerst} - A \cdot \ln \left(\frac{j+j_n}{j_0} \right) \quad (3-17)$$

όπου: j είναι η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης,

j_0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (exchange current density) και

E_{Nerst} η αντιστρεπτή τάση ανοιχτού κυκλώματος.

3.4.3 Ωμικές απώλειες (ohmic losses)

Οι ωμικές απώλειες οφείλονται στην ηλεκτρική αντίσταση των ηλεκτροδίων και των διπολικών πλακών, καθώς και στην αντίσταση της ροής των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Η πτώση τάσης σε αυτήν την περίπτωση είναι ανάλογη του ρεύματος της κυψέλης:

$$V_{ohmic} = i \cdot R_{ohmic} = i \cdot (R_M + R_E) \quad (3-18)$$

Η αντίσταση R_E είναι η αντίσταση των επαφών μεταξύ της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων και μεταξύ των ηλεκτροδίων και των διπολικών πλακών. Παραμένει σταθερή αφότου κατασκευαστεί η κυψέλη [JLW+09].

Σε της κυψέλες καυσίμου η αντίσταση οφείλεται κυρίως στην αντίσταση στην ροή των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη. Οπότε σε μια τέτοια περίπτωση η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$V_{ohmic} = i \cdot R_M \quad (3-19)$$

Η ισοδύναμη αντίσταση μεμβράνης R_M εκφράζεται από τον ακόλουθο τύπο [AAD+08], [JLW+09]:

$$R_M = \int_0^{l_{mem}} \frac{dx}{A_{mem} \cdot \sigma_{T_{op}}} = \frac{l_{mem}}{A_{mem} \cdot \sigma_{T_{op}}} = \frac{l_{mem} \cdot \Gamma_M}{A_{mem}} \quad (3-20)$$

Όπου: $\sigma_{T_{op}}$ είναι η αγωγιμότητα της μεμβράνης στη θερμοκρασία λειτουργίας T_{op} (Ω^{-1}),

A_{mem} είναι η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης (m^2),

l_{mem} είναι το πάχος της μεμβράνης (m) και

r_M είναι η ειδική αντίσταση της μεμβράνης.

Η αντίσταση της μεμβράνης εξαρτάται από την υγρασία και από τη θερμοκρασία της, καθώς η αγωγιμότητά της δίνεται συναρτήσει της περιεκτικότητάς της σε νερό, λ και της θερμοκρασίας [KPM+10], [LD03]. Έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι που δίνουν την αγωγιμότητα ή την ειδική αντίσταση μεμβρανών τύπου Nafion συναρτήσει της περιεκτικότητας τους σε νερό και της θερμοκρασίας τους. Ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθοι δύο τύποι:

Οι [MAH+00] και [JLW+09] προτείνουν:

$$r_M = \frac{181.6 \left[1 + 0.03 \left(\frac{i}{A} \right) + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{i}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[\lambda - 0.634 - 3 \left(\frac{i}{A} \right) \right] \exp \left(4.18 \left[\frac{T-303}{T} \right] \right)}$$

Οι [KPM+10] προτείνουν:

$$\sigma_{mem} = (b_1 - \lambda \cdot b_2) \cdot e^{b_3 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)}$$

Επιπλέον, προκύπτει από τη σχέση (3-20) ότι η αντίσταση είναι ανάλογη του πάχους της μεμβράνης και αντιστρόφως ανάλογη της επιφάνειας της μεμβράνης. Για τη μείωση των ωμικών απωλειών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας από τους παρακάτω τρεις τρόπους:

- Η μείωση του πάχους της μεμβράνης μειώνει την ωμική απώλεια τάσεως. Όμως αυτό μπορεί να έχει δυσμενείς συνέπειες για όλη την κυψέλη, καθώς ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι αρκετά παχύς ώστε να μπορούν να στηριχθούν σε αυτόν τα ηλεκτρόδια. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να έχει τέτοιο πάχος ώστε να μην έρχονται σε επαφή τα δύο ηλεκτρόδια [LD03]. Λόγω των περιορισμών αυτών το πάχος των μεμβρανών, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα, δεν μπορεί να μειωθεί περαιτέρω των 10-100 μ m.
- Η χρήση των ηλεκτροδίων με την υψηλότερη δυνατή αγωγιμότητα.
- Καλός σχεδιασμός και χρήση των κατάλληλων υλικών για τις διπολικές πλάκες.

3.4.4 Απώλειες μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης (mass transport or concentration losses)

Το οξυγόνο τροφοδοτείται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου υπό τη μορφή αέρα. Γι' αυτό κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, καθώς το οξυγόνο εξάγεται, υπάρχει μια μικρή μείωση της συγκέντρωσης του στην περιοχή του ηλεκτροδίου. Η μείωση της συγκέντρωσης εξαρτάται από το ρεύμα το οποίο λαμβάνεται από την κυψέλη και από φυσικής πλευράς σχετίζεται με το πόσο καλά μπορεί να κυκλοφορεί ο αέρας στην κάθοδο και πόσο γρήγορα το οξυγόνο αναπληρώνεται. Η αλλαγή στην συγκέντρωση προκαλεί μείωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου.

Ομοίως στην άνοδο υπάρχει μια μικρή πτώση της μερικής πίεσης του υδρογόνου ως αποτέλεσμα του ρεύματος που λαμβάνεται από την κυψέλη. Η μείωση της πίεσης εξηγείται από το γεγονός ότι υπάρχει μια ροή υδρογόνου προς τους αγωγούς και σωλήνες εφοδιασμού και αυτή η ροή θα έχει ως αποτέλεσμα την πτώση της πίεσης λόγω της αντίστασής της στην ροή. Η πτώση της πίεσης εξαρτάται από το ρεύμα που παίρνεται από την κυψέλη και ως εκ τούτου από την κατανάλωση του υδρογόνου, και από τα φυσικά χαρακτηριστικά του συστήματος τροφοδοσίας του υδρογόνου.

Τα παραπάνω φαινόμενα είναι πιο έντονα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Η μείωση των πιέσεων των αερίων οδηγεί σε μια πτώση τάσης. Ωστόσο δεν υπάρχει μέχρι τώρα κάποιος αναλυτικός τύπος, ο οποίος να μοντελοποιεί την αλλαγή στην τάση της κυψέλης για όλες τις περιπτώσεις. Μια προσέγγιση είναι η ακόλουθη:

Ορίζεται μια πυκνότητα ρεύματος περιορισμού j_l στην οποία το καύσιμο καταναλώνεται με ρυθμό ίσο με το μέγιστο ρυθμό τροφοδότησής του. Η πυκνότητα ρεύματος j δεν μπορεί να αυξηθεί πέρα από αυτήν την τιμή καθώς το υδρογόνο δεν μπορεί να τροφοδοτηθεί με μεγαλύτερο ρυθμό. Σε αυτήν την πυκνότητα ρεύματος (j_l) η πίεση θα έχει μόλις φθάσει το μηδέν. Εάν P_1 είναι η πίεση όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν και υποθεθεί ότι η πίεση μειώνεται γραμμικά μέχρι το μηδέν στην πυκνότητα ρεύματος j_l , τότε η πίεση P_2 σε οποιαδήποτε πυκνότητα ρεύματος j δίνεται από τον τύπο:

$$P_2 = P_1 \cdot \left(1 - \frac{j}{j_l}\right) \quad (3-21)$$

Η πτώση τάσης που οφείλεται στην αλλαγή της πίεσης του υδρογόνου δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\Delta V = \frac{R \cdot T_{op}}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (3-22)$$

Συνδυάζοντας της (3-21) και (3-22) λαμβάνεται η πτώση τάσης που οφείλεται της απώλειες μεταφοράς μάζας του υδρογόνου:

$$V_{\text{concH}_2} = -\frac{R \cdot T_{\text{op}}}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_l}\right) \quad (3-23)$$

Για το οξυγόνο η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$V_{\text{concO}_2} = -\frac{R \cdot T_{\text{op}}}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_l}\right) \quad (3-24)$$

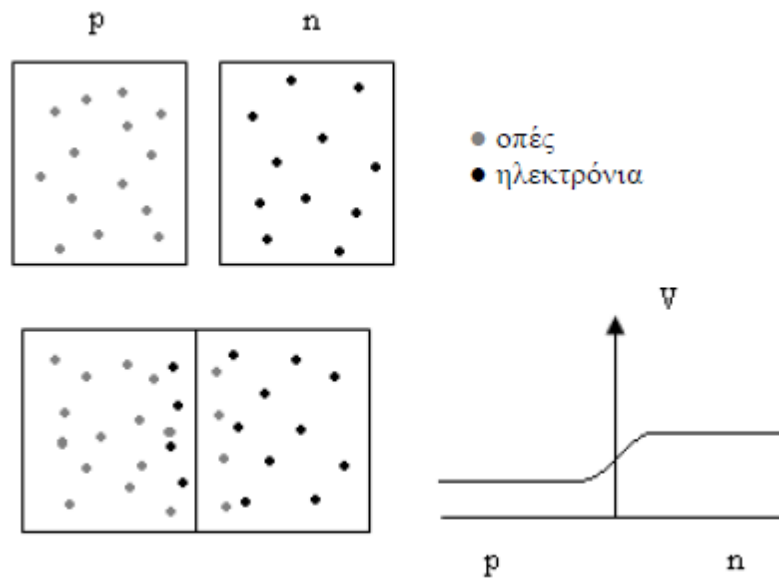
Γενικά η εξίσωση για της απώλειες μεταφοράς μάζας είναι:

$$V_{\text{conc}} = -B \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_l}\right) \quad (3-25)$$

όπου B είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την θερμοκρασία λειτουργίας και τον τύπο του αερίου.

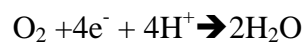
3.5 Φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (charge double layer)

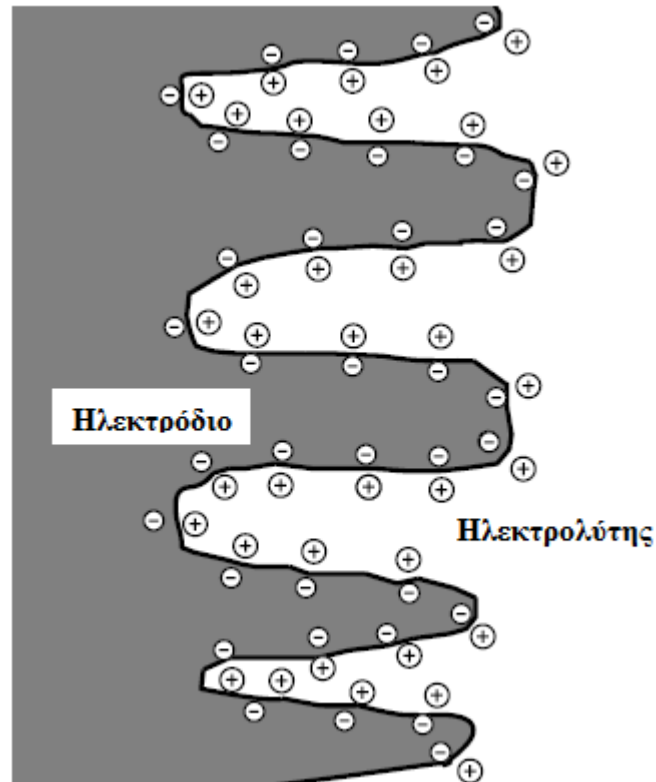
Το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας προκύπτει όταν δύο διαφορετικά υλικά έρχονται σε επαφή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η δίοδος p-n. Καθώς έρχονται σε επαφή τα δύο υλικά πραγματοποιείται διάχυση οπών προς την περιοχή τύπου n και ροή ηλεκτρονίων προς την περιοχή τύπου p, σε όλη την επιφάνεια της επαφής. Από την παραπάνω ροή των φορτίων δημιουργείται μία επιφάνεια, ένα στρώμα διπλής στρώσης αρνητικού και θετικού φορτίου, γεγονός που δημιουργεί μία διαφορά δυναμικού στην περιοχή μετάβασης των δύο περιοχών. Στη θέση ισορροπίας, η διαφορά δυναμικού αποτρέπει την ροή άλλων φορτίων. Αυτό το φαινόμενο χαρακτηρίζει την δυναμική συμπεριφορά ημιαγωγών και παρουσιάζει μη γραμμική συμπεριφορά.



Σχήμα 3.11: Το φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστιβάδας σε επαφή p-n

Το φαινόμενο του διπλού στρώματος σχηματίζεται και στα ηλεκτροχημικά συστήματα, στην επιφάνεια επαφής του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Δημιουργείται εξαιτίας των φαινομένων διάχυσης των αερίων, των αντιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια και των ιόντων στον ηλεκτρολύτη και της ως αποτέλεσμα των εφαρμοζόμενων τάσεων. Στο σχήμα 3.12 παρουσιάζεται το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας το οποίο μπορεί να συμβεί στην κάθοδο μιας κυψέλης καυσίμου. Τα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τα πρωτόνια του υδρογόνου H^+ έλκονται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Αυτά τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα, μαζί με το οξυγόνο που τροφοδοτείται στην κάθοδο, συμμετέχουν στην χημική αντίδραση της καθόδου:





Σχήμα 3.12: Το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας στην επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης καυσίμου.

Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων σε αυτήν την περιοχή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο στρωμάτων αντίθετης πολικότητας (διπλό ηλεκτροχημικό στρώμα). Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η αντίδραση εξαρτάται από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων και των ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Όσα περισσότερα είναι τα φορτία τόσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα. Ωστόσο η οποιαδήποτε συγκέντρωση φορτίων προκαλεί την παραγωγή ηλεκτρικής τάσης. Η τάση σε αυτήν την περίπτωση είναι η τάση ενεργοποίησης, οπότε το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας εξηγεί τις απώλειες ενεργοποίησης. Επιπλέον γίνεται εμφανές ότι αφού για να λάβει χώρα η αντίδραση της καθόδου είναι απαραίτητη η ύπαρξη του φαινομένου, όσο μεγαλύτερο ρεύμα ζητείται τόσο περισσότερο φορτίο είναι απαραίτητο και ως συνέπεια αυτού θα είναι μεγαλύτερη η πτώση τάσης της κυψέλης.

Το διπλό ηλεκτροχημικό στρώμα κοντά και πάνω στην επαφή του ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη αποθηκεύει ηλεκτρικό φορτίο και ενέργεια, οπότε συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρικός πυκνωτής. Εάν αλλάξει το ρεύμα χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα για να διασκορπιστεί ή να συγκεντρωθεί επιπλέον φορτίο. Γι' αυτό η πτώση τάση λόγω ενεργοποίησης δεν ακολουθεί αμέσως το ρεύμα της π.χ. στην περίπτωση ωμικών απωλειών

αλλά μετά από κάποια χρονική καθυστέρηση. Αυτό επιδρά στη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καθώς κάθε απότομη αλλαγή του ρεύματος της κυψέλης ακολουθεί πρώτα μια άμεση αλλαγή της τάσης λειτουργίας λόγω της εσωτερικής αντίστασης και μια ομαλή και αργή μεταβολή μέχρι την τιμή της ισορροπίας. Η χωρητικότητα του πυκνωτή δίνεται από τον τύπο:

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d}$$

όπου: ε η ηλεκτρική επιτρεπτότητα

A η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων

d είναι η απόσταση των πλακών

Επειδή συνήθως η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι αρκετά μεγάλη ενώ η απόσταση μεταξύ των πλακών είναι συνήθως μερικά nanometer, η χωρητικότητα του πυκνωτή παίρνει σχετικά μεγάλες τιμές.

3.6 Η χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος της κυψέλης

Η χαρακτηριστική τάσης ρεύματος της κυψέλης χωρίζεται σε τρεις περιοχές. Της χαμηλές πυκνότητες ρεύματος κυριαρχούν οι απώλειες ενεργοποίησης, οι οποίες οδηγούν σε απότομη μη γραμμική πτώση τάσεως. Η δεύτερη περιοχή είναι για πυκνότητες ρεύματος μεταξύ 150-600 A/cm² όπου επικρατούν οι ωμικές απώλειες και αποτελεί το γραμμικό τμήμα της χαρακτηριστικής. Η Τρίτη περιοχή είναι για πυκνότητες ρεύματος από 600 A/cm² και πάνω, όπου επικρατούν οι απώλειες συγκέντρωσης. Οι απώλειες συγκέντρωσης προκαλούν μη γραμμική πτώση τάσης καθώς προσεγγίζεται το όριο της πυκνότητας ρεύματος. Πρέπει να τονιστεί ότι και οι τρεις μηχανισμοί πτώσης τάσης λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα σε όλο το φάσμα της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης.

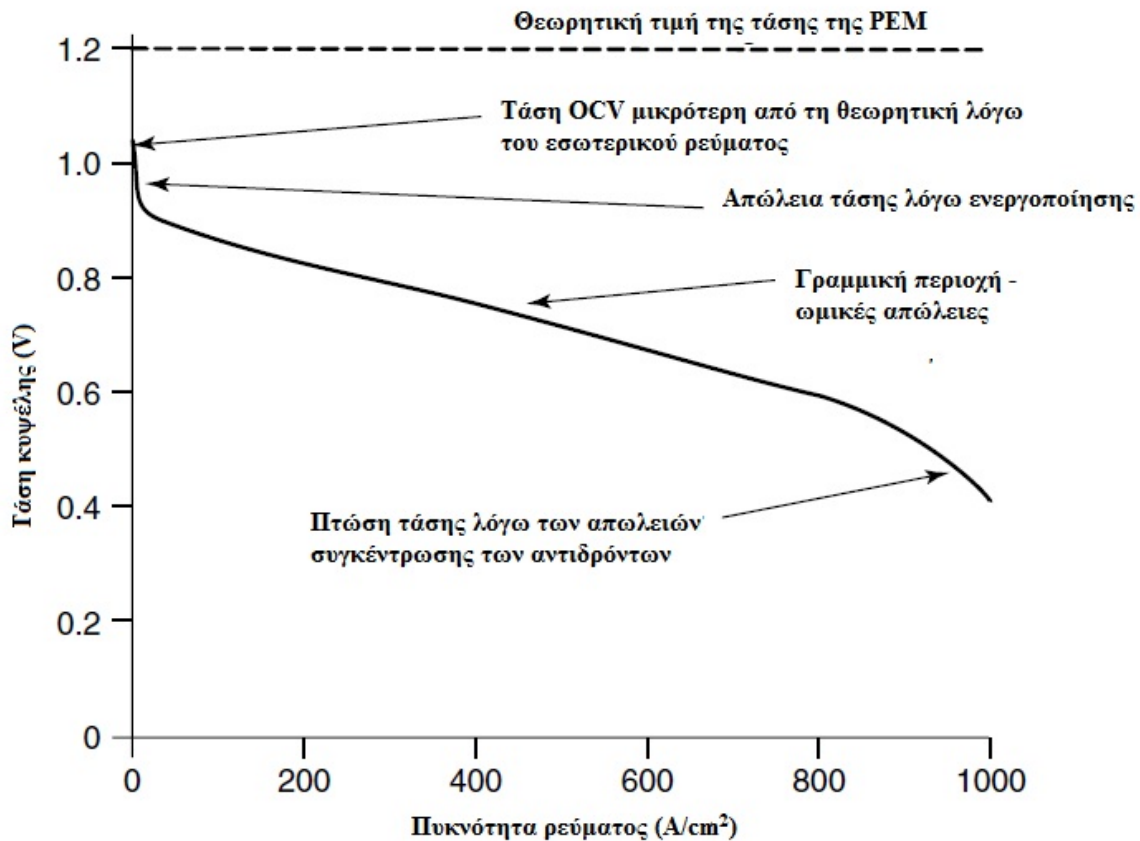
Σύμφωνα με τα παραπάνω υπολογίζεται η εξίσωση που δίνει την τάση λειτουργίας της κυψέλης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος:

$$V_{fc} = E_{Nerst} - V_{ohm} - V_{act} - V_{conc} \quad (3-26)$$

$$V_{fc} = E_{Nerst} - jR_{ohmic} - \frac{R \cdot T_{op}}{2 \cdot \alpha \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) - \frac{R \cdot T_{op}}{n \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_l}\right) \quad (3-27)$$

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος μιας μεμονωμένης κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Παράλληλα

αποτυπώνονται και οι μηχανισμοί που προκαλούν πτώση τάσεως καθώς και το φάσμα στο οποίο παρουσιάζονται:



Διάγραμμα 3.2: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V μεμονωμένης κυψέλης τύπου PEM.

Πρέπει να τονισθεί ότι όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, η αντιστρεπτή τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψέλης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων έχει μικρότερη τιμή από τη θεωρητική εξαιτίας των απωλειών που προκαλεί το εσωτερικό ρεύμα.

3.7 Διαχείριση του νερού και επίδραση της υγρασίας

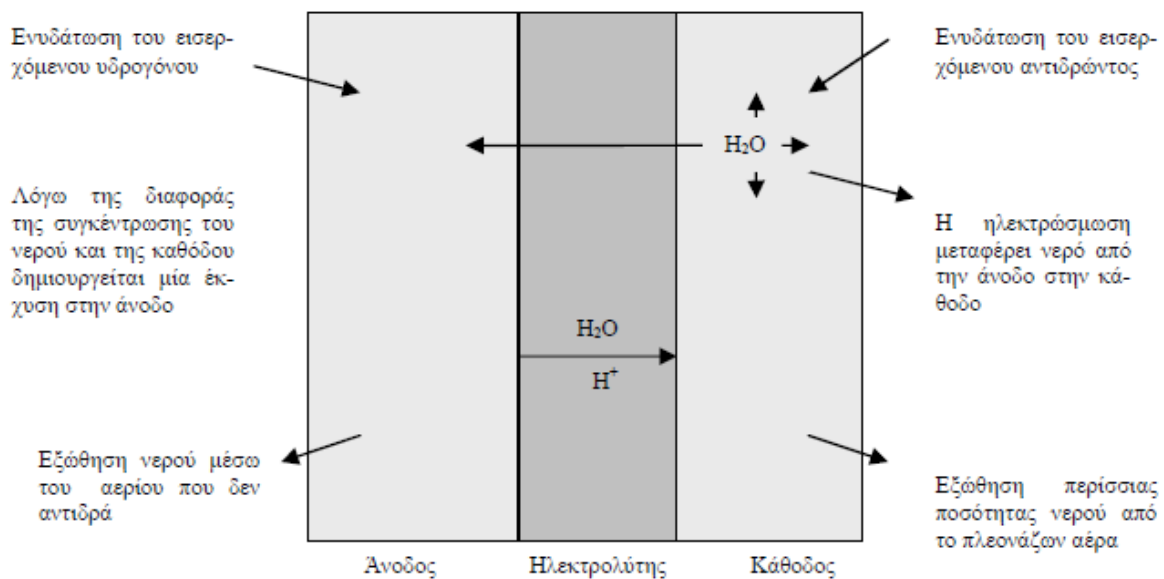
3.7.1 Διαχείριση του νερού

Από την περιγραφή της μεμβράνης στην ενότητα 3.2.1 είναι φανερό η ανάγκη επαρκούς ποσότητας νερού στον ηλεκτρολύτη. Η ιοντική αγωγιμότητα είναι ευθέως ανάλογη της περιεκτικότητας σε νερό. Ωστόσο η υπερβολική ποσότητα νερού μπορεί να προκαλέσει πλημμύρισμα των ηλεκτροδίων με συνέπεια το μπλοκάρισμα των πόρων των ηλεκτροδίων

3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ MEMBRANΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

και του στρώματος διάχυσης των αερίων. Αυτό οδηγεί στην απενεργοποίηση των ενεργών περιοχών στον καταλύτη που είναι υπεύθυνες για την ηλεκτροχημική μετατροπή και επομένως στην μείωση της αποδοτικότητας της κυψέλης. Συνεπώς γίνεται αναγκαία η μελέτη και η διαχείριση του νερού μέσα στην κυψέλη ώστε μία εξισορρόπηση των φαινομένων να οδηγήσει στην βέλτιστη κατάσταση λειτουργίας.

Όπως έχει επισημανθεί και στην ενότητα που περιγράφει την αρχή λειτουργίας της κυψέλης, ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης του υδρογόνου και του οξυγόνου, είναι το νερό που παράγεται στην κάθοδο της κυψέλης. Στην ιδανική περίπτωση θα επαρκούσε αυτό το παραγόμενο νερό για την ενυδάτωση του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων ενώ το πλεονάζον νερό θα εξωθούνταν με την βοήθεια του νερού που θα εισέρχονταν. Η αύξηση της συγκέντρωσης του νερού στην κάθοδο (στην ουσία πρόκειται για την διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ καθόδου και ανόδου) δημιουργεί μία έκχυση νερού στην πλευρά της ανόδου. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι κινήσεις των μορίων του νερού.



Σχήμα 3.13: Διαχείριση του νερού στο εσωτερικό της κυψέλης.

Δυστυχώς τα παραπάνω επιτυγχάνονται δύσκολα με απαραίτητη προϋπόθεση μια πολύ καλή σχεδίαση της διαχείρισης νερού. Συνήθως, κατά τη λειτουργία της κυψέλης λαμβάνει χώρα το ηλεκτροσμοωτικό φαινόμενο: καθώς τα πρωτόνια του υδρογόνου μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο και φέρνουν μαζί της μόρια νερού. Αυτό επιφέρει, ιδιαίτερα στα υψηλά ρεύματα, το στέγνωμα της πλευράς της ανόδου του ηλεκτρολύτη ακόμα και αν η

κυψέλη ενυδατώνεται καλά. Επιπλέον πρόβλημα δημιουργεί η λειτουργία της κυψέλης σε θερμοκρασίες άνω των 60 °C καθώς στεγνώνει τα ηλεκτρόδια με μεγαλύτερο ρυθμό από αυτόν που παράγεται το νερό στην έξοδο. Τέλος η ισορροπία του νερού στον ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι σωστή σε όλη την κυψέλη και όχι να υπάρχουν τμήματα πιο υγρά ή πιο στεγνά. Τα παραπάνω προβλήματα λύνονται συνήθως με ενυδάτωση του αέρα ή/και του υδρογόνου πριν εισέλθουν στην κυψέλη [LD03].

3.7.2 Υγρασία του αέρα που εισάγεται στην PEMFC

Η υγρασία του αέρα ο οποίος εισάγεται στην κυψέλη πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά. Ο αέρας πρέπει να είναι αρκετά ξηρός έτσι ώστε να εξατμίζεται το παραγόμενο νερό, αλλά όχι τόσο ώστε να μην διατηρείται η υψηλή περιεκτικότητα νερού στον ηλεκτρολύτη. Πρέπει να είναι πάνω από 80% για να αποτρέπει την υπερβολική ξηρότητα και κάτω από 100% για να μην συγκεντρώνεται υγρό νερό στα ηλεκτρόδια. Η υγρασία του αέρα μπορεί να υπολογιστεί με την ακόλουθη διαδικασία:

Η μερική πίεση της αερίου της μίγματος είναι ανάλογο με τον αριθμό των μορίων του αερίου στο μίγμα. Στην έξοδο μιας κυψέλης τύπου PEM ισχύει:

$$\frac{P_w}{P_{\text{exit}}} = \frac{\text{αριθμός μορίων νερού}}{\text{συνολικός αριθμός μορίων}} \leftrightarrow$$

$$\frac{P_w}{P_{\text{exit}}} = \frac{n_w}{n_w + n_{O_2} + n_{\text{rest}}} \quad (3-28)$$

όπου: n_w είναι ο αριθμός των moles του νερού που φεύγουν από την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,

n_{O_2} είναι ο αριθμός των moles του οξυγόνου που φεύγουν από την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,

n_{rest} είναι ο αριθμός των moles των υπολοίπων αερίων που φεύγουν από την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,

P_w είναι η πίεση στην οποία εξατμίζεται το νερό και

P_{exit} είναι η συνολική πίεση του αέρα στην έξοδο της κυψέλης.

Για το n_w ισχύει:

$$n_w = \frac{P_e}{2 \cdot V_{fc} \cdot F}$$

Ενώ για το $n_{\dot{O}_2}$:

$$n_{\dot{O}_2} = (\lambda - 1) \frac{P_e}{4 \cdot V_{fc} \cdot F}$$

όπου λ είναι η στοιχειομετρία του αέρα.

Η ροή εξόδου των υπολοίπων αερίων είναι ίδια με την ροή εισόδου της αφού αυτά απλά περνάνε μέσα από την κυψέλη. Αυτά τα αέρια αποτελούν το 79% του αέρα οπότε η ροή είναι μεγαλύτερη από του οξυγόνου κατά $\frac{0.79}{0.21}=3.76$:

$$n_{rest} = 3.76 \cdot \lambda \cdot \frac{P_e}{4 \cdot V_{fc} \cdot F}$$

Αντικαθιστώντας της ροές στην εξίσωση (3-28) δίνεται η πίεση στην οποία εξατμίζεται το νερό, η οποία εξαρτάται από την στοιχειομετρία του αέρα και την πίεση εξόδου του αέρα:

$$P_w = \frac{0.420 \cdot P_{exit}}{\lambda + 0.210} \quad (3-29)$$

Η σχετική υγρασία δίνεται από τον τύπο:

$$\varphi = \frac{P_w}{P_{sat}} \quad (3-30)$$

όπου: P_{sat} είναι η πίεση κορεσμένου ατμού του νερού και

P_w είναι η μερική πίεση εξάτμισης του νερού.

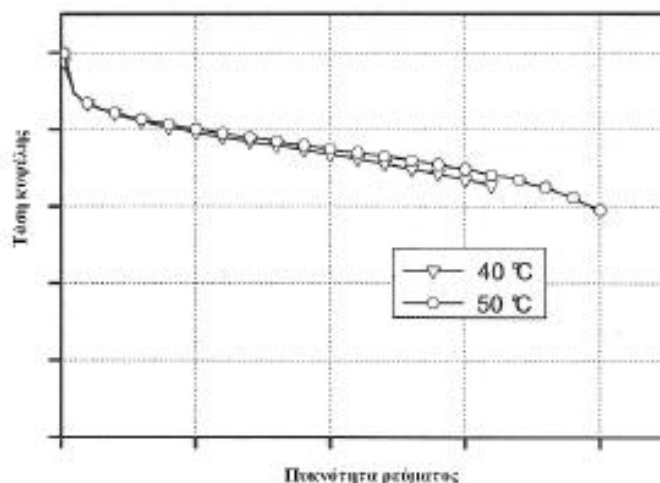
4. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η μοντελοποίηση της κυψέλης καυσίμου βοηθά στην καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας της, στην αξιολόγηση της απόδοσης της και κατ' επέκταση στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας της. Επιπλέον ένα τέτοιο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα ενσωμάτωσης της κυψέλης καυσίμου με μοντέλα ηλεκτρονικών ισχύος, κινητήρων και συστημάτων ελέγχου για τη μελέτη ολοκληρωμένων συστημάτων σταθερών εφαρμογών και εφαρμογών ηλεκτροκίνησης. Η μοντελοποίηση της κυψέλης συνίσταται στην σωστή προσομοίωση της μόνιμης κατάστασης, δηλαδή της χαρακτηριστικής καμπύλης τάσης – ρεύματος, καθώς και της μεταβατικής της συμπεριφοράς.

4.1 Μόνιμη κατάσταση λειτουργίας

Στο κεφάλαιο 3 αναλύονται οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα στην κυψέλη και παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος, η οποία προκύπτει από την εξίσωση (3-27). Όπως φαίνεται και από την (3-27), η τερματική τάση της κυψέλης εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος, από την πίεση και από τη θερμοκρασία.

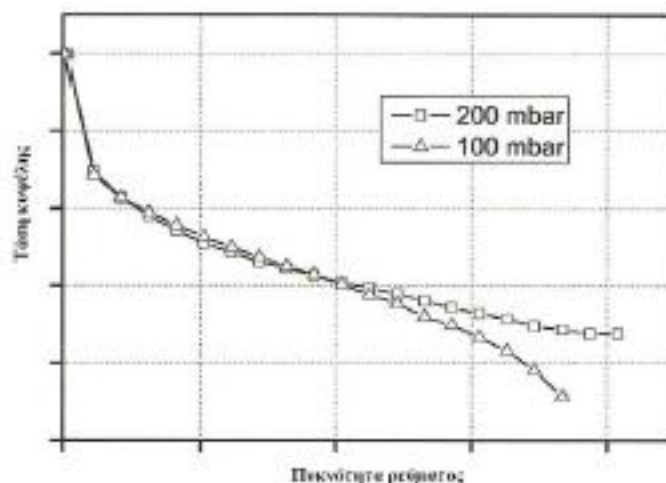
Η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αντιστρεπτής τάσης ανοικτού κυκλώματος. Παράλληλα όμως, μειώνονται οι απώλειες αφού η αντίσταση μεμβράνης ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συνεπώς η I-V χαρακτηριστική καμπύλη για αυξημένη θερμοκρασία βρίσκεται υψηλότερα από ότι στην περίπτωση χαμηλότερης θερμοκρασίας όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.1:



Διάγραμμα 4.1: I-V χαρακτηριστική καμπύλη σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Ένα πρόβλημα που προκύπτει από τη λειτουργία της κυψέλης σε υψηλές θερμοκρασίες είναι η ελάττωση της υγρασίας της μεμβράνης. Η υψηλή θερμοκρασία αφυδατώνει την μεμβράνη, με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασής της και επομένως την αύξηση της πτώσης τάσης. Το φαινόμενο αυτό περιορίζεται καθώς υγρασιάζεται ο αέρας που εισέρχεται από την πλευρά της καθόδου. Έτσι συνήθως σε μια συστοιχία κυψελών η αντίσταση της μεμβράνης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η επίδραση της πίεσης στην χαρακτηριστική καμπύλη I-V παρουσιάζεται, για διαφορετικές συνθήκες πίεσης, στο διάγραμμα 4.2:



Διάγραμμα 4.2: I-V χαρακτηριστική καμπύλη για διαφορετικές πιέσεις

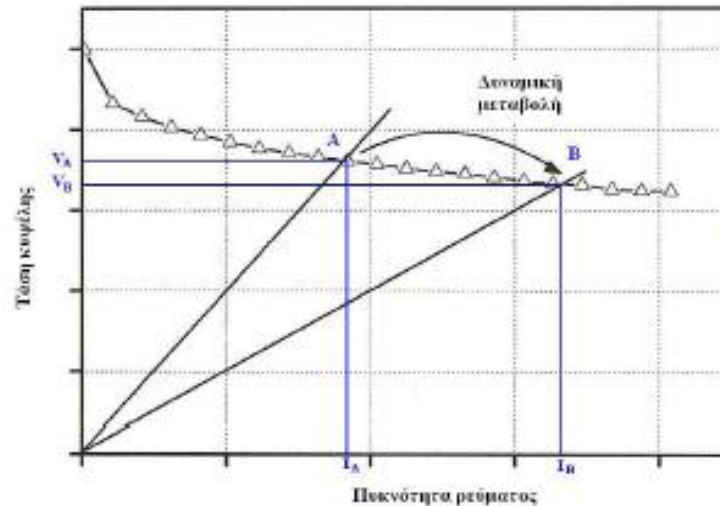
Η αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη λειτουργία της κυψέλης, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα. Αυτό οφείλεται στην καλύτερη μεταφορά των αερίων στα ηλεκτρόδια.

4.2 Δυναμική συμπεριφορά

Σε πολλές εφαρμογές, όπως π.χ. αυτές της ηλεκτροκίνησης στις οποίες οι κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων πρωταγωνιστούν λόγω της χαμηλής θερμοκρασιακής της λειτουργίας, η απαιτούμενη ισχύς μεταβάλλεται ραγδαία. Συνεπώς είναι πολύ σημαντική η λεπτομερής μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς της κυψέλης. Όπως είναι φυσικό, μια ακαριαία μεταβολή της απαιτούμενης ισχύος φορτίου πρέπει να συνοδεύεται από αντίστοιχη μεταβολή της ισχύος τροφοδοσίας. Ακραίες μεταβολές του φορτίου μπορεί να οδηγήσουν σε κακή λειτουργία της κυψέλης ή, στη χειρότερη περίπτωση, σε διακοπή της λειτουργίας του συστήματος. Ένα τέτοιο ενδεχόμενο είναι επικίνδυνο όχι μόνο για την κυψέλη καυσίμου αλλά και για το φορτίο που τροφοδοτεί, όπως επίσης και για τα βοηθητικά συστήματα, καθώς τα ηλεκτρονικά στοιχεία που συνήθως συνοδεύουν την κυψέλη (DC-DC μετατροπέας, inverter) μπορεί να καταστραφούν. Γι' αυτό η λεπτομερής μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς βοηθά στη σωστή σχεδίαση βοηθητικών πηγών ισχύος, όπως υπερπυκνωτές και μπαταρίες, η ενσωμάτωση των οποίων στο σύστημα έχει ως σκοπό την εύρυθμη προσαρμογή τυχόν ακραίων μεταβολών φορτίου.

Η χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος απεικονίζει την δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης με τις μεταβολές του φορτίου με καθυστέρηση. Αυτό συμβαίνει γιατί η απεικόνιση της μεταβολής στη καμπύλη γίνεται αφότου έχει πραγματοποιηθεί η μετάβαση από τη μία λειτουργική κατάσταση στην επόμενη.

Η δυναμική συμπεριφορά μιας κυψέλης καυσίμου χαρακτηρίζεται από την μεταβολή του φορτίου και συνεπώς από τη μεταβολή του ρεύματος. Η μεταβολή του φορτίου έχει ως συνέπεια τη μετάθεση της χαρακτηριστικής καμπύλης τάσεως – ρεύματος της κυψέλης. Το διάγραμμα 4.3 αναπαριστά τη μεταβολή του σημείου λειτουργίας (από το σημείο Α στο σημείο Β) πάνω στη χαρακτηριστική καμπύλη, που οφείλεται στη μεταβολή φορτίου. Συγκεκριμένα καθώς μεταβάλλεται το φορτίο (μείωση φορτίου) παρατηρείται αύξηση του ρεύματος της κυψέλης και ταυτόχρονη μείωση της τάσεως.



Διάγραμμα 4.3: Δυναμική μεταβολή του σημείου λειτουργίας

Στην παρούσα διπλωματική εξετάζεται κυρίως η βραχυχρόνια δυναμική απόκριση της κυψέλης καυσίμου. Αυτή σχετίζεται με ηλεκτροχημικά φαινόμενα (φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστιβάδας) στο εσωτερικό της κυψέλης που καθυστερούν την απόκρισή της στις απότομες μεταβολές του φορτίου. Η καθυστέρηση αυτή είναι της τάξεως μερικών εκατοντάδων millisecond.

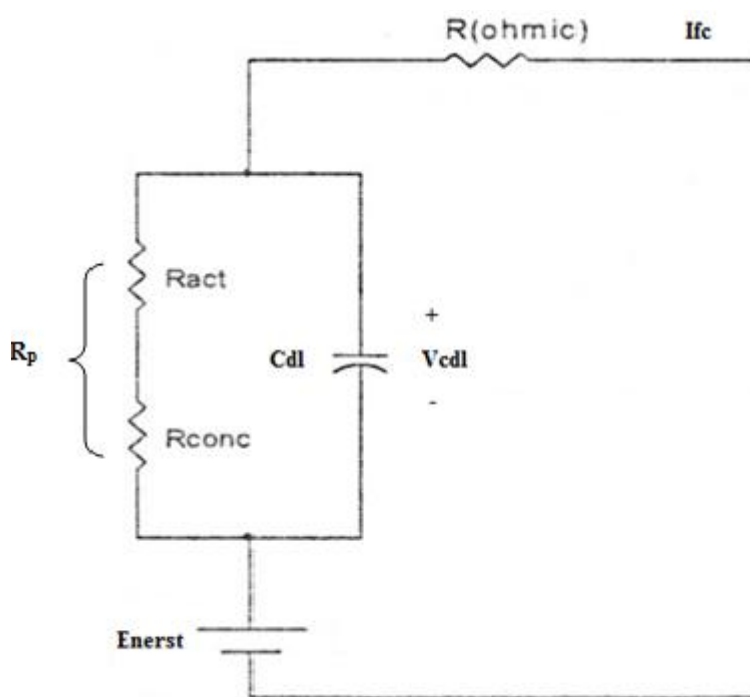
Η μακρόχρονη δυναμική απόκριση της κυψέλης σχετίζεται με τα μηχανικά μέρη τα οποία συνήθως συνοδεύουν μια συστοιχία κυψελών (επεξεργαστής καυσίμου, συμπιεστές και αντλίες που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία της κυψέλης με υδρογόνο και οξυγόνο) καθώς και με το ισοζύγιο των μαζών των στοιχείων που αντιδρούν στο εσωτερικό της κυψέλης. Η καθυστέρηση που προκαλείται στην απόκριση της κυψέλης από τις παραπάνω αιτίες κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως μερικά λεπτά. Η περίπτωση αυτή εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική και ενσωματώνεται στο προτεινόμενο δυναμικό μοντέλο, κατά την προσομοίωση της κυψέλης καυσίμου του Κ.Α.Π.Ε., καθώς αυτή έχει τέτοια βοηθητικά συστήματα. Αντίθετα η κυψέλη καυσίμου που μελετήθηκε στο εργαστήριο δεν περιστοιχίζεται από τέτοια μέρη. Η τροφοδοσία του υδρογόνου γινόταν απευθείας από τη φιάλη υδρογόνου (μέσω υποβιβαστών πίεσης) και του οξυγόνου μέσω του αέρα. Γι' αυτό το λόγο θεωρείται ότι οι πιέσεις των αντιδρώντων και του παραγόμενου νερού κατά τη διάρκεια των δοκιμών ήταν σταθερές και είχαν επίδραση στην τερματική τάση της κυψέλης μέσω των απωλειών μεταφοράς μάζας (ή συγκέντρωσης) [CFC+04], [JLW+09]

4.3 Ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, τα οποία μοντελοποιούν τη δυναμική συμπεριφορά της. Η μοντελοποίηση αυτή παρέχει πληροφορίες για τη συμπεριφορά της κυψέλης ως πηγή τάσεως καθώς συνδέεται με ηλεκτρικά συστήματα, όπως τα ηλεκτρονικά ισχύος. Η χρησιμότητα των ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων έγκειται στο γεγονός ότι επιτρέπουν την προσομοίωση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς του συστήματος.

4.3.1 Μοντέλο Larminie – Dicks

Ένα μοντέλο που παρουσιάζει την δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων συναρτήσει των μηχανισμών απωλειών και το φαινόμενο ηλεκτρική διπλοστιβάδας είναι το ακόλουθο ηλεκτρικό ισοδύναμο [LD03], [LKP+08]:



Σχήμα 4.1: Μοντέλο Larminie – Dicks

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.1 η κυψέλη καυσίμου προσομοιώνεται με ένα κύκλωμα RC. Κατ' αρχήν, η τάση E_{Nerst} είναι αυτή που προκύπτει από την εξίσωση του

Nerst (3-13). Η αντίσταση R_{ohmic} μοντελοποιεί τις ωμικές απώλειες της κυψέλης, συνεπώς μια μεταβολή του ρεύματος οδηγεί σε ακαριαία μεταβολή της πτώσης τάσης σε αυτήν την αντίσταση. Η αντίσταση R_{act} μοντελοποιεί τις απώλειες που οφείλονται στους μηχανισμούς ενεργοποίησης ενώ η R_{conc} τις απώλειες που οφείλονται στη μείωση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Ο πυκνωτής C_{dl} μοντελοποιεί το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου οι πτώσεις τάσεων λόγω ενεργοποίησης και λόγω μείωσης συγκεντρώσεων δεν ακολουθούν άμεσα μια ενδεχόμενη αλλαγή στην τιμή του ρεύματος, αλλά μετά από κάποια χρονική καθυστέρηση.

Σύμφωνα με τα παραπάνω σε μια απότομη αλλαγή του ρεύματος, η τάση λειτουργίας της κυψέλης παρουσιάζει μια άμεση αλλαγή λόγω της εσωτερικής αντίστασης, αλλά μεταβάλλεται αρκετά αργά στην τελική τιμή ισορροπίας της. Ο χρόνος που χρειάζεται για να μεταβεί η τάση της κυψέλης στη νέα της τιμή εξαρτάται από την χωρητικότητα του πυκνωτή που χρησιμοποιείται στο παραπάνω κύκλωμα. Η σταθερά χρόνου του κυκλώματος δίνεται από τη σχέση:

$$\tau = C_{dl} \cdot (R_{act} + R_{conc}) = C_{dl} \cdot R_p \quad (4-1)$$

Από το σχήμα 4.1 μπορεί να βρεθεί η τάση του πυκνωτή:

$$V_{Cdl} = I_{fc} - C_{dl} \cdot \frac{dV_{Cdl}}{dt} \cdot (R_{act} + R_{conc}) \rightarrow$$

$$\frac{dV_{Cdl}}{dt} = \frac{1}{C_{dl}} \cdot \left(I_{fc} - \frac{V_{Cdl}}{(R_{act} + R_{conc})} \right) \quad (4-2)$$

Η τερματική τάση εξόδου με την μεταβολή του ρεύματος του φορτίου σύμφωνα με το μοντέλο Larminie – Dicks δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$V_{fc} = E_{nerst} - V_{Cdl} - R_{ohmic} \cdot I_{fc} \quad (4-3)$$

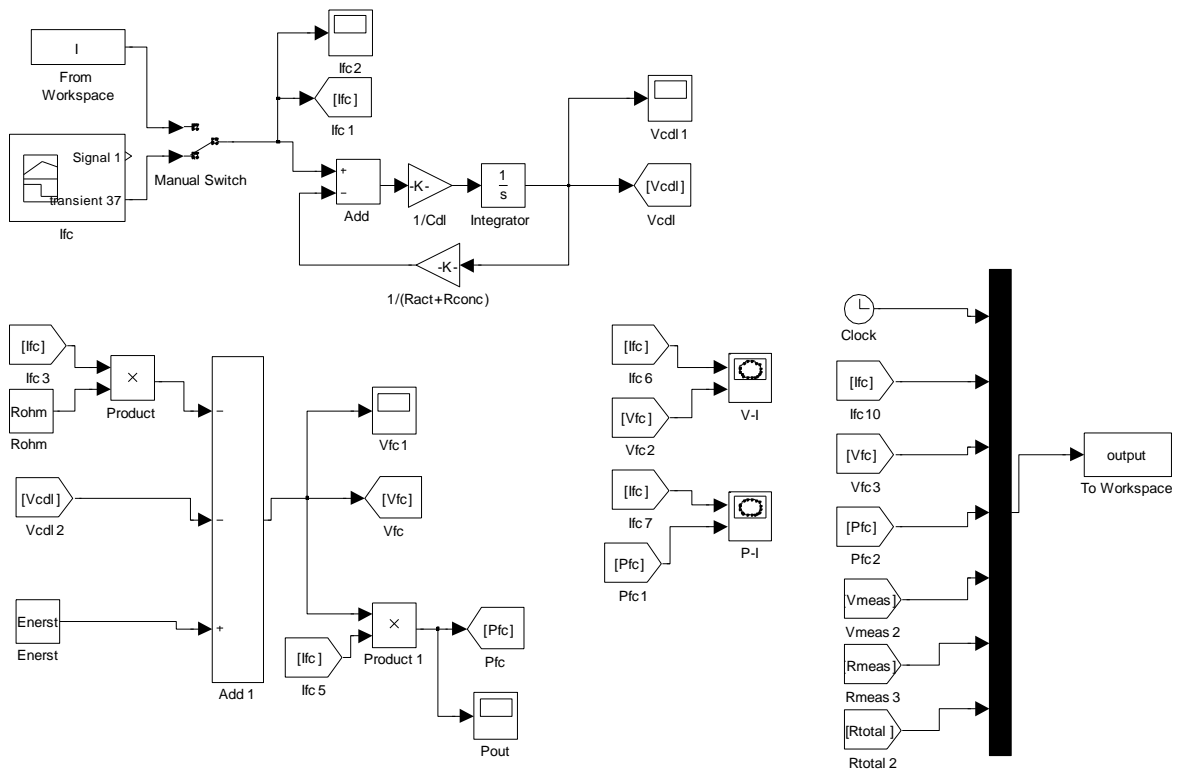
Ακολουθεί η προσομοίωση του μοντέλου με το λογισμικό Matlab/Simulink. Γίνεται προσαρμογή των παραμέτρων έτσι ώστε να προσεγγιστεί η δυναμική απόκριση της κυψέλης που εξετάστηκε στο πείραμα και παρουσιάζονται η χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος και η καμπύλη ισχύος στη μόνιμη κατάσταση και η μεταβατική απόκριση του μοντέλου.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι παράμετροι το ηλεκτρικού ισοδύναμου κυκλώματος Larminie – Dicks:

Παράμετρος	Τιμή
E_{Nerst}	19.4 V
R_p	0.15 Ω
R_{ohmic}	0.37 Ω
C_{dl}	1 F

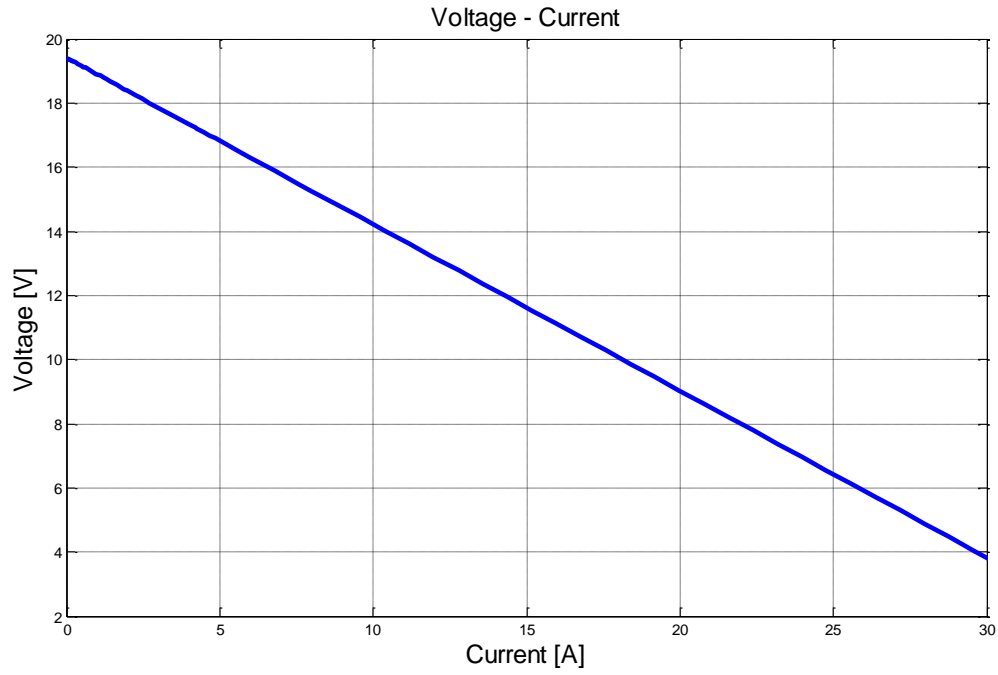
Πίνακας 4.1: Παράμετροι ηλεκτρικού ισοδύναμου Larminie-Dicks

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται το μοντέλο που υλοποιείται στο Simulink του Matlab:

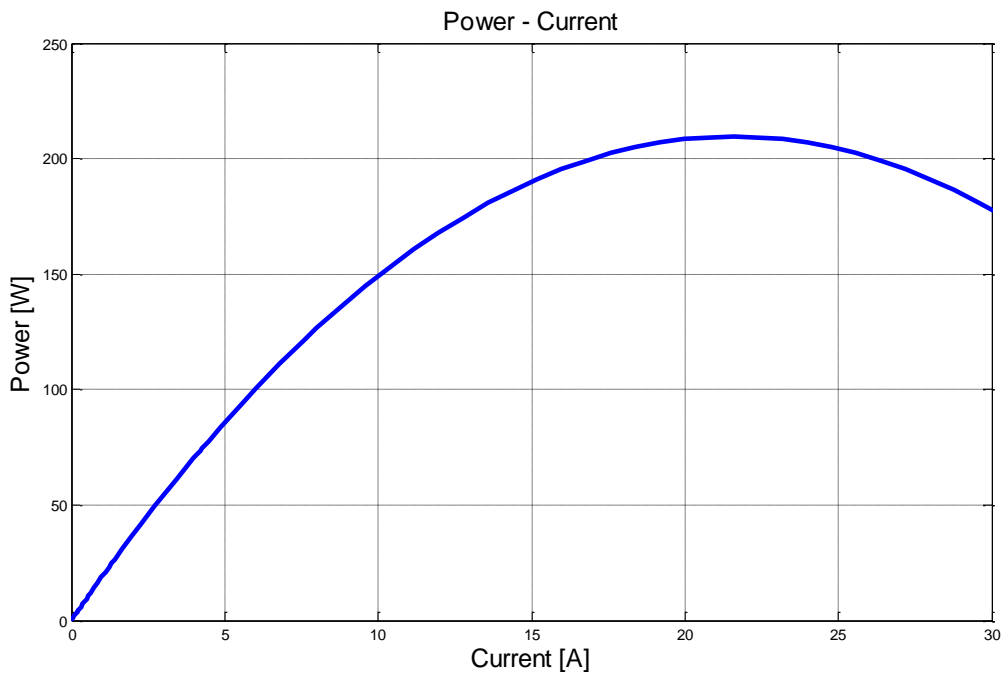


Σχήμα 4.2: Μοντέλο Larminie – Dicks στο Simulink

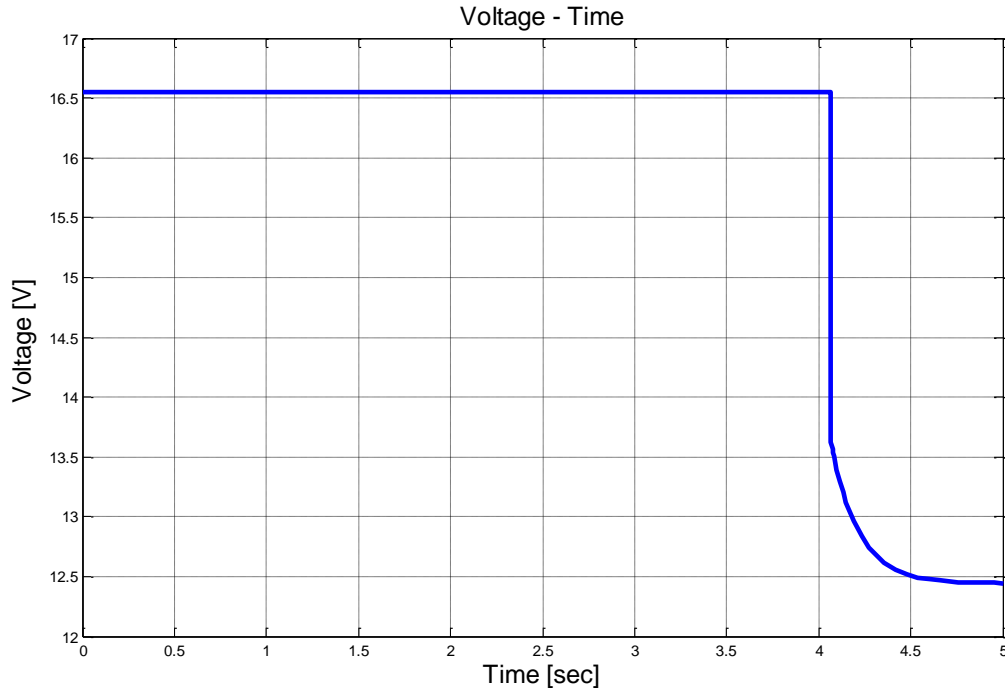
Στα επόμενα διαγράμματα απεικονίζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για τη μόνιμη και για τη μεταβατική κατάσταση:



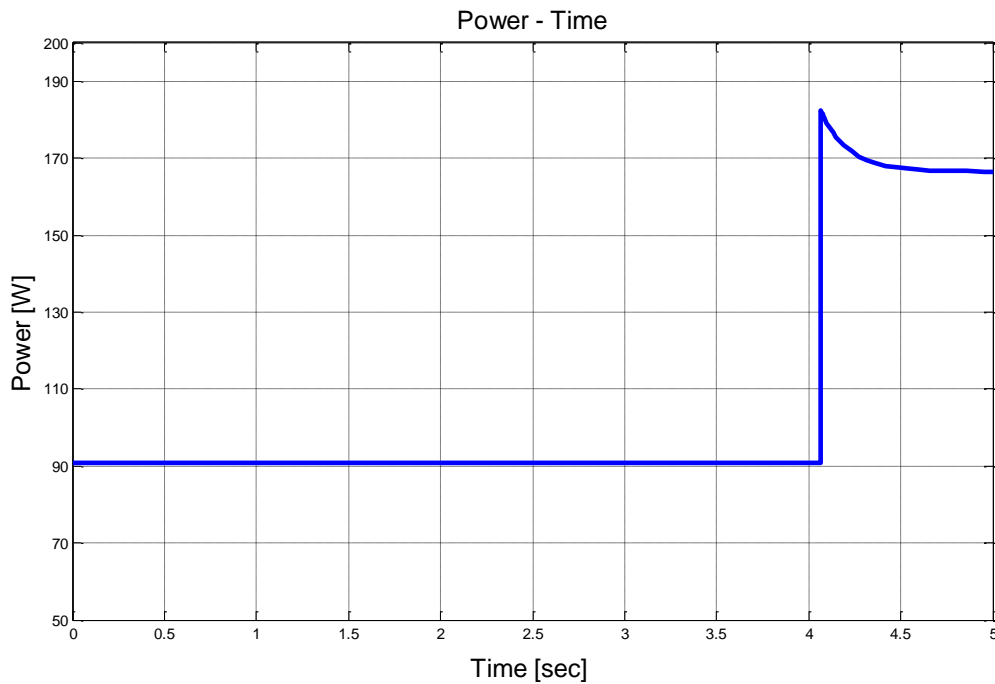
Διάγραμμα 4.4: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος του μοντέλου Larminie – Dicks



Διάγραμμα 4.5: Καμπύλη ισχύος του μοντέλου Larminie – Dicks



Διάγραμμα 4.6: Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie – Dicks



Διάγραμμα 4.7: Απόκριση ισχύος μοντέλου Larminie – Dicks

Γίνεται φανερό από τα παραπάνω διαγράμματα ότι το μοντέλο δεν προσομοιώνει σωστά την απόκριση της κυψέλης στη μόνιμη κατάσταση. Αυτό οφείλεται στο ότι δεν προσομοιώνονται οι απώλειες ενεργοποίησης και οι απώλειες μεταφοράς μάζας. Στην ενότητα 4.4 παρουσιάζονται εξισώσεις, οι οποίες μπορούν να μοντελοποιήσουν τις

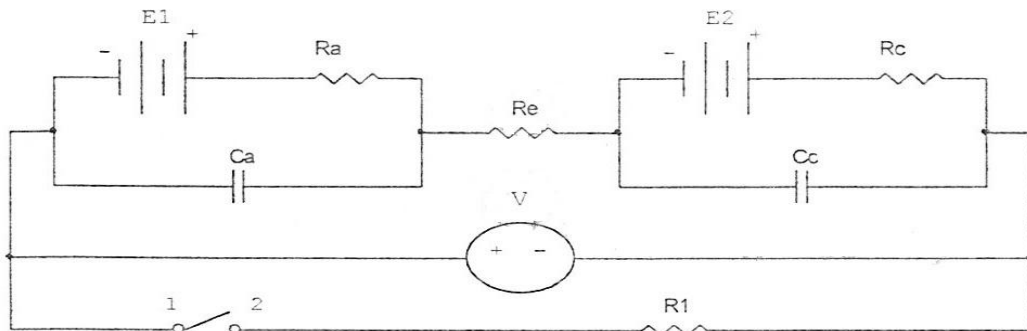
απώλειες ενεργοποιήσεις, τις ωμικές απώλειες, τις απώλειες μεταφοράς μάζας και την εξίσωση Nerst.

Στην παρούσα Διπλωματική εργασία, χρησιμοποιείται το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα των Larminie – Dicks για τη προσομοίωση της δυναμικής συμπεριφοράς της κυψέλης. Η επιλογή αυτή γίνεται διότι το μοντέλο προσομοιώνει την δυναμική συμπεριφορά μιας κυψέλης καυσίμου χωρίς να αποκλίνει σημαντικά από τις πραγματικές τιμές, ενώ παράλληλα χρησιμοποιεί απλές ηλεκτρικές παραμέτρους και είναι εύκολη η παραμετροποίηση τους. Το συγκεκριμένο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα αναφέρεται ευρέως και στην βιβλιογραφία [AAD+08], [Gko09], [JLW+09], [PAK+07], [PS06], [Zou06] κ.α..

4.3.2 Διάφορα ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά αρκετών ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων.

4.3.2.1 Μοντέλο Larminie



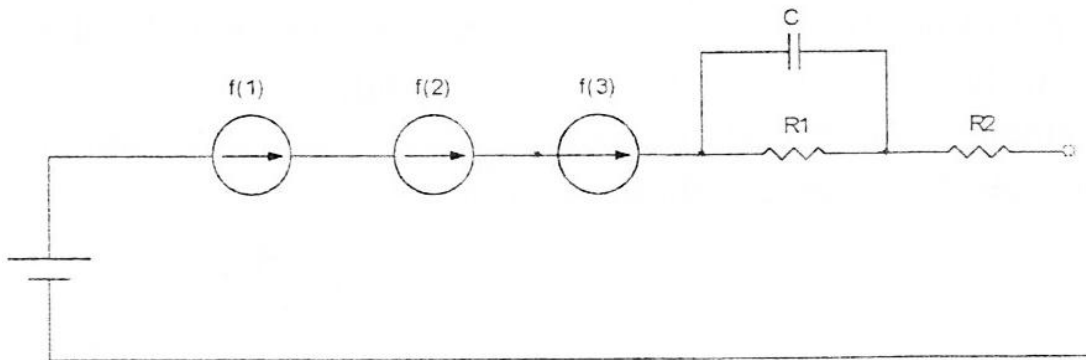
Σχήμα 4.3: Μοντέλο Larminie

Το παραπάνω μοντέλο δημοσιεύτηκε το 1994 από τον Larminie [Lar94]. Τα ηλεκτρόδια και ο ηλεκτρολύτης θεωρούνται στοιχεία του κυκλώματος. Κάθε ηλεκτρόδιο αναπαρίσταται από έναν πυκνωτή παράλληλα με μία αντίσταση και μία πηγή τάσης. Οι αντιστάσεις R_a και R_c αντιπροσωπεύουν τις απώλειες ενεργοποίησης, ενώ οι πυκνωτές C_a , C_c το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. Οι τάσεις δίνουν την τάση ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης.

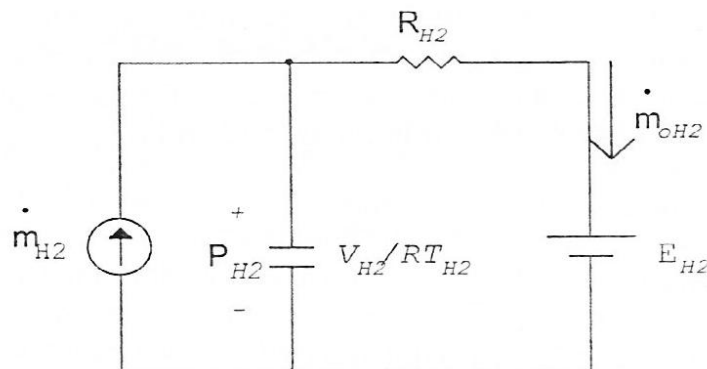
Η αντίσταση R_e μοντελοποιεί των ηλεκτρολύτη και αποτελεί περιοριστή της ροής του υδρογόνου. Το βολτόμετρο V μετράει την τερματική τάση του μοντέλου πάνω στην αντίσταση R_1 .

4.3.2.2 Μοντέλο Famouri – Gemmen

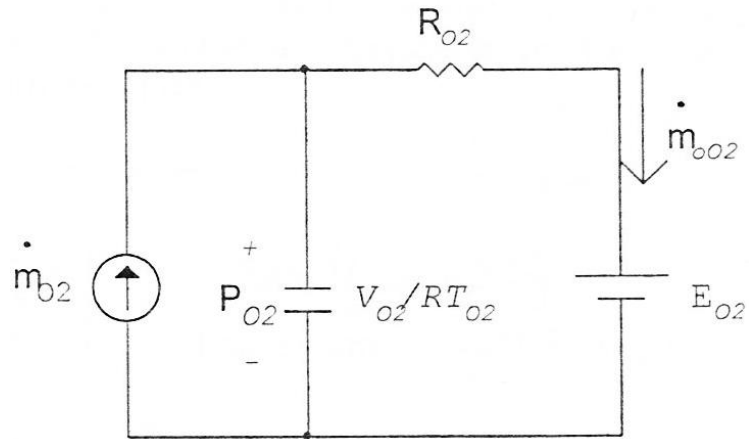
Το μοντέλο των Famouri – Gemmen ασχολείται με κάθε μια από τις δυναμικές εξισώσεις της κυψέλης καυσίμου. Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το βασικό κυκλωματικό μοντέλο, το οποίο αποτελείται από τρεις μη γραμμικές εξαρτημένες πηγές τάσεις από ρεύμα. Η $f(1)$ αναπαριστά την εξίσωση του Nerst, η $f(2)$ αναπαριστά τις ηλεκτροχημικές απώλειες και η $f(3)$ τις απώλειες συγκέντρωσης. Το βασικό κύκλωμα συνοδεύουν τα παρακάτω ισοδύναμα κυκλώματα: στο σχήμα 4.5 παρουσιάζονται ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα για ενυδάτωση του αέρα και του καυσίμου (humidifier), ενώ στο σχήμα 4.6 παρουσιάζονται ισοδύναμα κυκλώματα διατήρησης των mole υδρογόνου οξυγόνου και νερού. [LKP+08]



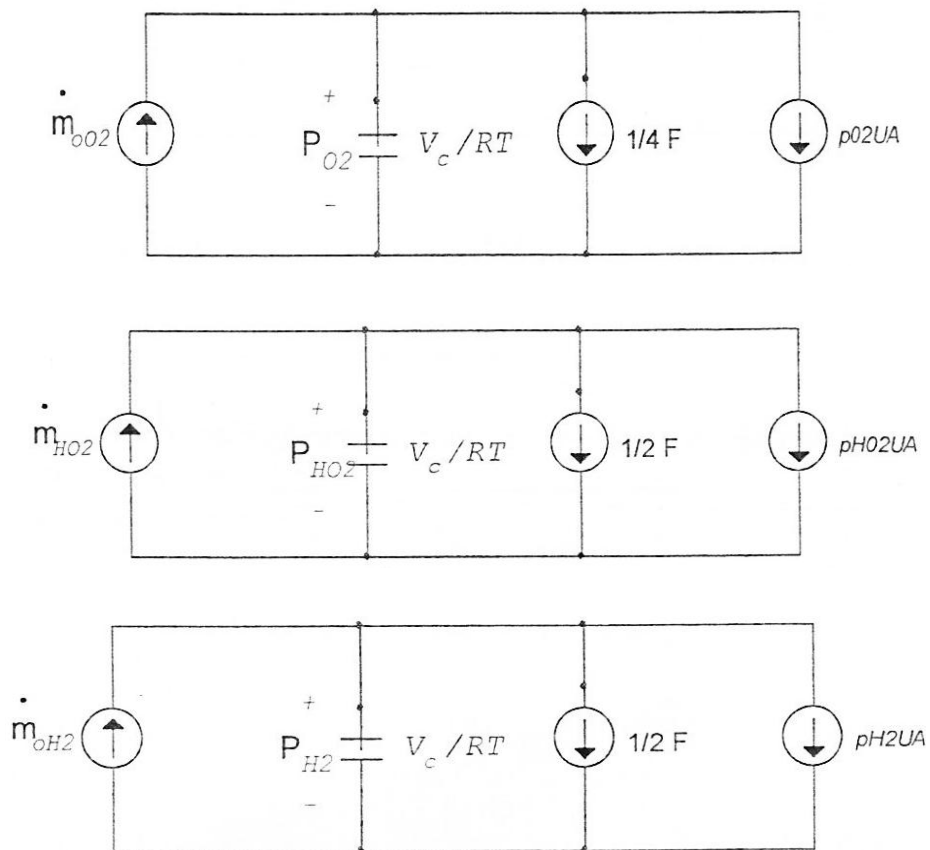
Σχήμα 4.4: Κόριο μοντέλο Famouri – Gemmen.



Σχήμα 4.5: Ισοδύναμο κύκλωμα υγραντήρα του καυσίμου που τροφοδοτεί την κυψέλη



Σχήμα 4.6: Ισοδύναμο κύκλωμα για υγραντήρα του αέρα που τροφοδοτεί στην κυψέλη.

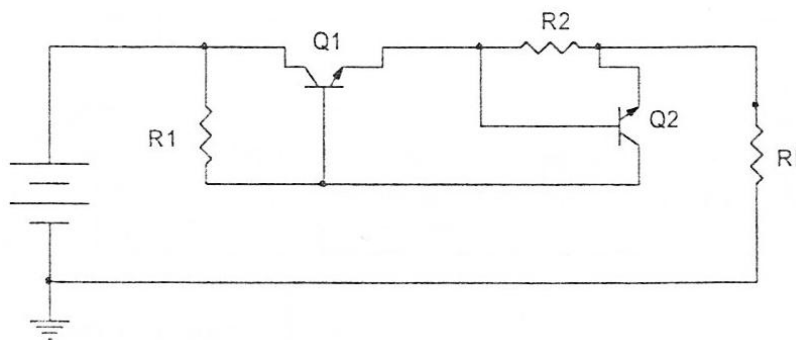


Σχήμα 4.7: Ισοδύναμα κυκλώματα διατήρησης των mole του νερού του υδρογόνου και του οξυγόνου.

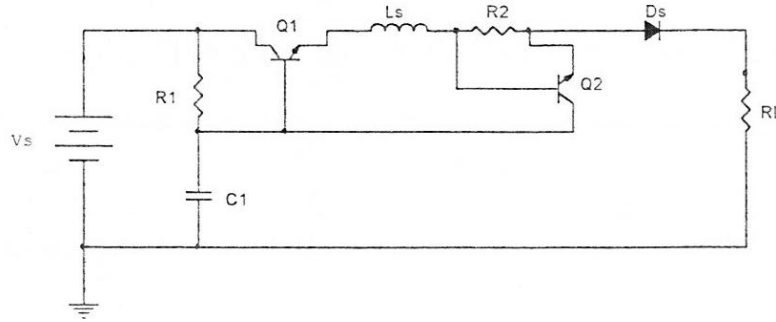
4.3.2.3 Μοντέλο Yu – Yuvarajan

Το μοντέλο των Yu – Yuvarajan [YY04] επίσης μοντελοποιεί επιτυχώς τις διαφορετικές περιοχές λειτουργίας που απεικονίζονται στη χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος της κυψέλης. Το κύκλωμα που μοντελοποιεί τη μόνιμη κατάσταση αποτελείται από μία δίοδο, δύο τρανζίστορ και μια αντίσταση. Η δίοδος χρησιμοποιείται για να μοντελοποιήσει τις απώλειες ενεργοποίησης της κυψέλης. Σε μια ημιαγώγιμη δίοδο η περιοχή εξάντλησης παρέχει ένα φράγμα δυναμικού το οποίο περιορίζει τη μεταφορά των φορέων σε όλη την επαφή, φαινόμενο το οποίο είναι παρόμοιο με τη αργή κινητικότητα στα ηλεκτρόδια, η οποία προκαλεί τις απώλειες ενεργοποίησης. Η αντίσταση μοντελοποιεί τις ωμικές απώλειες. Για την αντίσταση αυτή χρησιμοποιείται η παρασιτική αντίσταση R_s της διόδου και όχι κάποια ξεχωριστή. Για τις απώλειες μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης, χρησιμοποιείται ένα κύκλωμα περιοριστή ρεύματος. Αυτό το κύκλωμα αποτελείται από δύο BJTs, Q_1 και Q_2 , και μία αντίσταση R_2 . Τα δύο τρανζίστορ θεωρούνται όμοια με κέρδος ρεύματος β και τάση Βάσης – Εκπομπού V_{BE} .

Τα στοιχεία που μοντελοποιούν τη δυναμική απόκριση είναι ένας πυκνωτής και ένα πηνίο. Ο πυκνωτής μοντελοποιεί το φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστιβάδας στην κάθοδο. Ο πυκνωτής, το πηνίο και το ένα τρανζίστορ μοντελοποιούν μια μικρή πτώση τάσης. Το πηνίο και ο πυκνωτής επηρεάζουν το πλάτος και το εύρος της πτώσης, ενώ το πηνίο και η αντίσταση R_2 επηρεάζουν τον παράγοντα απόσβεσης.



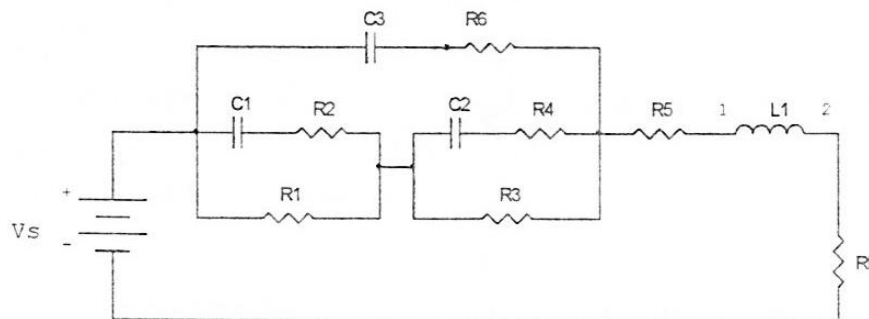
Σχήμα 4.8: Μοντέλο Yu – Yuvarajan μόνιμης κατάστασης λειτουργίας



Σχήμα 4.9: Μοντέλο Yu – Yunrajan

4.3.2.4 Μοντέλο Choi

Το μοντέλο του Choi [LKP+08] προκύπτει από την απόκριση συχνότητας της κυψέλης. Τα γραφήματα Nyquist εμφανίζουν τρεις χρονικές σταθερές στο σύστημα, αλλά δεν δίνεται κάποιος άλλος λόγος για την επιλογή του συγκεκριμένου μοντέλου (σχήμα 4.9). Οι παράμετροι του μοντέλου προσδιορίζονται με ανάλυση συχνότητας και με σύγκλιση των προσομοιωμένων χαρακτηριστικών καμπυλών με τις πειραματικές καμπύλες.

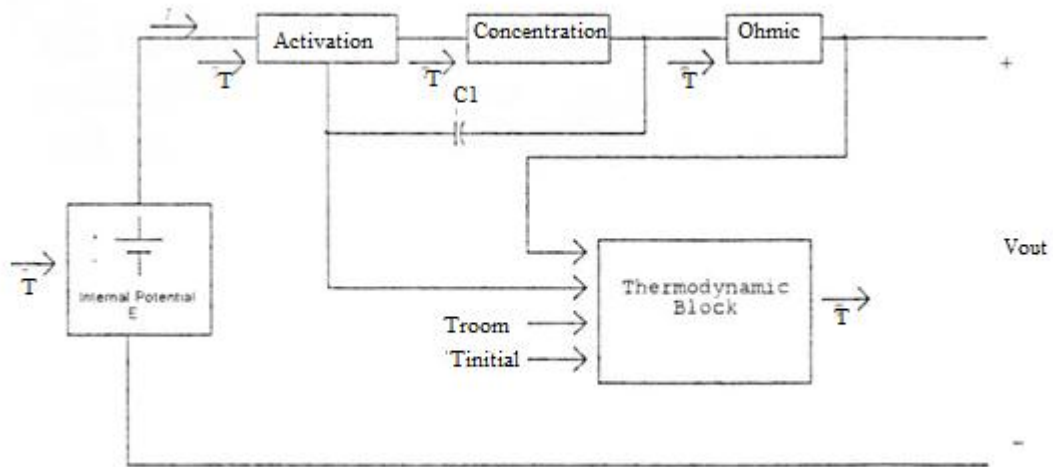


Σχήμα 4.10: Μοντέλο Choi

4.3.2.5 Μοντέλο Wang – Nehrir – Shaw

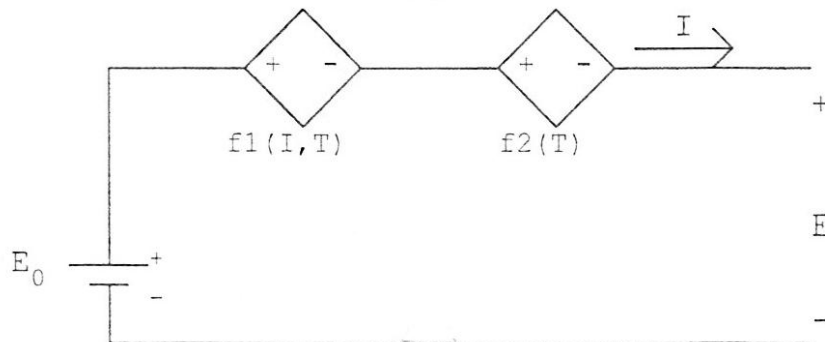
Οι C. Wang H. Nehrir και R. Shaw προτείνουν ένα δυναμικό μοντέλο κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων χρησιμοποιώντας ηλεκτρικά κυκλώματα [WNS05], το οποίο βασίζεται στα ηλεκτροχημικά και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της. Η τερματική τάση, η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του ρεύματος του φορτίου, λαμβάνεται από το μοντέλο. Το μοντέλο αναπτύχθηκε στο λογισμικό

Matlab/Simulink. Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται το block – διάγραμμα στο οποίο βασίζεται το μοντέλο στο Simulink:

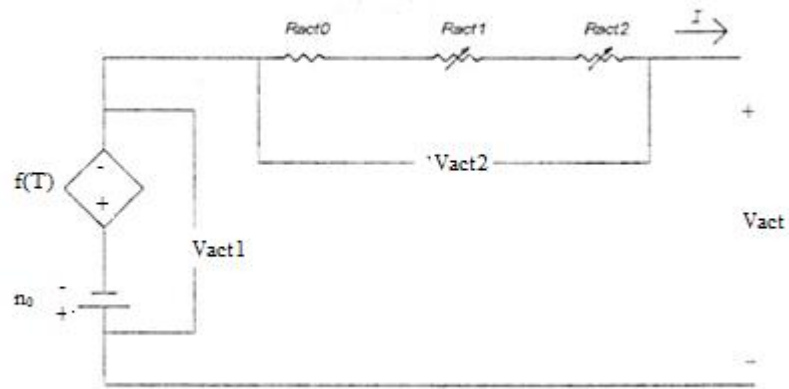


Σχήμα 4.11: Διάγραμμα των Wang, Nehrir, Shaw για τη δημιουργία ενός ηλεκτρικού μοντέλου κυψέλης τύπου PEM.

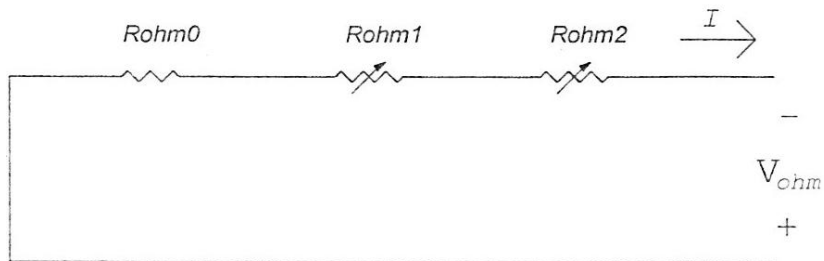
Οι είσοδοι του μοντέλου είναι οι πιέσεις της ανόδου και της καθόδου, η αρχική θερμοκρασία και η θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε κάθε δεδομένη τιμή του ρεύματος και του χρόνου, η εσωτερική θερμοκρασία υπολογίζεται. Τόσο το ρεύμα όσο και η θερμοκρασία τροφοδοτούνται σε διαφορετικά blocks, τα οποία παίρνουν μέρος στον υπολογισμό της τερματικής τάσης της κυψέλης.



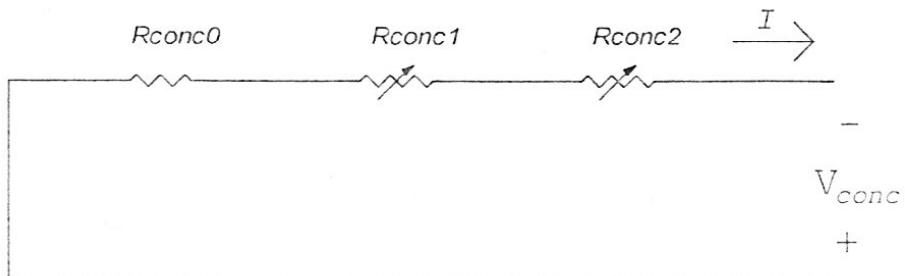
Σχήμα 4.12: Ηλεκτρικό κύκλωμα για το εσωτερικό δυναμικό E της κυψέλης.



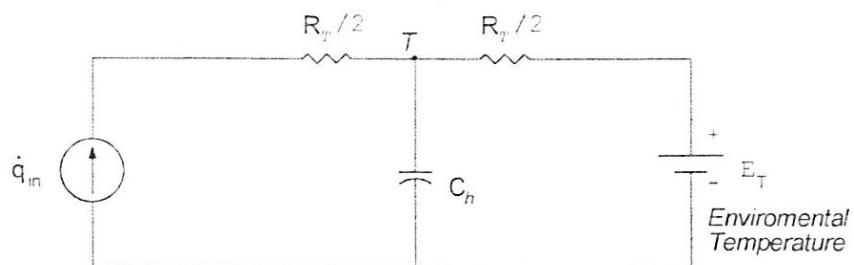
Σχήμα 4.13: Ηλεκτρικό κύκλωμα για τις απώλειες ενεργοποίησης.



Σχήμα 4.14: Ηλεκτρικό κύκλωμα για τις ωμικές απώλειες.



Σχήμα 4.15: Ηλεκτρικό κύκλωμα για τις απώλειες συγκέντρωσης.



Σχήμα 4.16: Ισοδύναμο κύκλωμα θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στο εσωτερικό της PEM κυψέλης

4.4 Προσδιορισμός των εξισώσεων που δίνουν την τερματική τάση της κυψέλης καυσίμου και θα χρησιμοποιηθούν στο δυναμικό μοντέλο

Η τερματική τάση της κυψέλης, σύμφωνα με την ανάλυση του κεφαλαίου 3, δίνεται από την εξίσωση (3-26):

$$V_{fc} = E_{Nerst} - V_{ohmic} - V_{act} - V_{conc}$$

όπου: V_{fc} η τερματική τάση της κυψέλης

E_{Nerst} η τάση Nerst

V_{act} οι απώλειες ενεργοποίησης

V_{ohmic} οι ωμικές απώλειες

V_{conc} οι απώλειες συγκέντρωσης

Σε αυτή τη ενότητα θα προσδιορισθούν οι όροι της εξίσωσης (3-26) στη μορφή με την οποία θα χρησιμοποιηθούν στο προτεινόμενο δυναμικό μοντέλο.

4.4.1 Αντιστρεπτή τάση κυψέλης καυσίμου

Η αντιστρεπτή τάση της κυψέλης δίνεται από την εξίσωση Nerst (3-13), η οποία δίνει την τάση της κυψέλης συναρτήσει των μερικών πιέσεων και της θερμοκρασίας.:

$$E_{Nerst} = E_{rev}^0 + (T_{op} - T_0) \cdot \frac{\Delta S^0}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T_{op}}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}\right) \rightarrow$$

$$E_{Nerst} = 1.229 + (T_{op} - 298) \cdot 8.4547 \cdot 10^{-4} + 4.3084 \cdot 10^{-5} \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}\right) \quad (4-4)$$

4.4.2 Μοντελοποίηση απωλειών ενεργοποίησης

Οι απώλειες ενεργοποίησης, οι οποίες προκαλούνται από αργό ρυθμό πραγματοποίησης των χημικών αντιδράσεων, μπορούν να υπολογιστούν από την ακόλουθη εξίσωση:

$$V_{act} = A \cdot \ln\left(\frac{I_{fc} + i_n}{i_0}\right) \quad (4-5)$$

όπου: A παράμετρος [V]

i_n παράμετρος, η οποία αντιστοιχεί στο εσωτερικό ρεύμα [A]

i_0 παράμετρος που αντιστοιχεί στο ρεύμα ανταλλαγής [A]

4.4.3 Μοντελοποίηση ωμικών απωλειών

Όπως αναφέρθηκε και στο τέλος της ενότητας (3.4.3), οι ωμικές απώλειες δίνονται από τον τύπο:

$$V_{ohmic} = I_{fc} \cdot R_{ohmic} = I_{fc} \cdot (R_M + R_E)$$

Η αντίσταση της μεμβράνης μπορεί να προσδιοριστεί από τον ακόλουθο τύπο [SZG91], [AAD+08]:

$$R_M = \frac{l_{mem}}{A_{mem} \cdot \sigma(T_{op}, \lambda)} \quad (4-6)$$

Όπου: λ η περιεκτικότητα σε νερό, είναι ρυθμιζόμενη παράμετρος

l_{mem} το πάχος της μεμβράνης σε cm

A_{mem} η ενεργός περιοχή των ηλεκτροδίων σε cm^2

Επιπλέον, η αγωγιμότητα της μεμβράνης σύμφωνα με της [SZG91], για $\lambda > 1$ δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma(T_{op}) = (0.005139 \cdot \lambda - 0.00326) \cdot \exp \left[1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}} \right) \right] \quad (4-7)$$

οπότε οι ωμικές απώλειες δίνονται από την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{ohmic} = I_{fc} \cdot \left(\frac{l_{mem}}{A_{mem} \cdot (0.005139 \cdot \lambda - 0.00326) \cdot \exp \left[1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}} \right) \right]} + R_E \right) \quad (4-8)$$

4.4.4 Μοντελοποίηση των απωλειών μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης

Στην ενότητα 3.4.4 παρουσιάστηκε και αναλύθηκε η σχέση (3-25), η οποία προσδιορίζει τις απώλειες συγκέντρωσης στηριζόμενη σε κάποια θεωρητική βάση. Όμως στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου που τροφοδοτούνται με αέρα και όχι με καθαρό οξυγόνο, καθώς και σε αυτές που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα. Γι' αυτό συχνά χρησιμοποιείται ο ακόλουθος εμπειρικός τύπος, ο οποίος δεν έχει θεωρητική βάση αλλά ταιριάζει εύκολα στα αποτελέσματα:

$$V_{conc} = m \cdot \exp(n \cdot I_{fc}) \quad (4-9)$$

όπου: m παράμετρος [V]

n παράμετρος [A^{-1}]

4.4.5 Μοντελοποίηση μερικών πιέσεων υδρογόνου, οξυγόνου και νερού

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 4.2, η κυψέλη 500W που εξετάστηκε στο εργαστήριο, η οποία προσομοιώνεται δεν εμφανίζει καθυστερήσεις που οφείλονται σε μηχανικά μέρη όπως αντλίες, συμπιεστές κ.λ.π. και οι πιέσεις θεωρούνται σταθερές. Σε αυτήν την ενότητα γίνεται η μοντελοποίηση των μερικών πιέσεων, η οποία θα ήταν χρήσιμη και θα μπορούσε να ενσωματωθεί στο μοντέλο κατά την προσομοίωση συστημάτων κυψελών καυσίμου τα οποία έχουν τέτοιες καθυστερήσεις, έτσι ώστε αυτές να ληφθούν υπόψη. Τέτοιο παράδειγμα είναι η συστοιχία κυψελών καυσίμου του Κ.Α.Π.Ε..

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου εισέρχεται το αέριο υδρογόνο, ενώ στην κάθοδο εισέρχεται το οξυγόνο μέσω του αέρα και παράγεται νερό. Οι πιέσεις του υδρογόνου της ανόδου, του οξυγόνου της καθόδου και του παραγόμενου νερού προσδιορίζονται από την εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων σε κάθε ένα από τα παραπάνω αέρια [IK08], [UA06], [Zou06].

$$P_g \cdot V = n_g \cdot R \cdot T \leftrightarrow \quad (4-10)$$

$$P_g = \frac{n_g \cdot R \cdot T}{V} \quad (4-11)$$

όπου: P_g είναι η μερική πίεση του αερίου,

V είναι ο όγκος της ανόδου ή της καθόδου,

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

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και

T είναι η θερμοκρασία λειτουργίας.

Παραγωγίζοντας ως προς τον χρόνο η σχέση (4-11) γίνεται:

$$\frac{dP_g}{dt} = \frac{R \cdot T}{V} \cdot q_g \quad (4-12)$$

όπου q_g είναι η μοριακή ροή του αερίου (kmol/s).

Η συνολική μοριακή ροή του αερίου αποτελείται από τη μοριακή ροή εισόδου, τη μοριακή ροή εξόδου και τη μοριακή ροή του αερίου που αντιδρά.

$$\frac{DP_g}{dt} = \frac{R \cdot T}{V} \cdot (q_g^{\text{in}} - q_g^r - q_g^{\text{out}}) \quad (4-13)$$

όπου: q_g^{in} η μοριακή ροή εισόδου (kmol/s),

q_g^{out} η μοριακή ροή εξόδου (kmol/s) και

q_g^r η μοριακή ροή του αερίου που αντιδρά (kmol/s).

Στη μόνιμη κατάσταση ισχύει $\frac{dP_g}{dt} = 0$ οπότε η (4-13) γίνεται:

$$q_g^{\text{in}} - q_g^{\text{out}} = q_g^r \quad (4-14)$$

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday σε μια κυψέλη τύπου PEM, για την ροή του υδρογόνου που αντιδρά ισχύει:

$$q_{H_2}^r = \frac{I}{2 \cdot F} \quad (4-15)$$

όπου: I είναι το ρεύμα της συστοιχίας και

F είναι η σταθερά του Faraday.

Ορίζεται η σταθερά $k_r = \frac{1}{4 \cdot F}$ (kmol/(s·A)) οπότε η σχέση (4-15) γίνεται:

$$q_{H_2}^r = 2 \cdot k_r \cdot I \quad (4-16)$$

Για τις ροές του οξυγόνου και του νερού που αντιδρούν ισχύει:

$$q_{H_2}^r = 2 \cdot q_{O_2}^r = -q_{H_2O}^r \quad (4-17)$$

Η σχέση μεταξύ της μοριακής ροής οποιουδήποτε αερίου (π.χ. του υδρογόνου) μέσω μιας βαλβίδας και της μερικής πίεσής του δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{q_{H_2}}{P_{H_2}} = \frac{K_{an}}{\sqrt{M_{H_2}}} = K_{H_2} \quad (4-18)$$

όπου: K_{an} είναι η σταθερά της βαλβίδας ανόδου ($\frac{\sqrt{\text{kmol} \cdot \text{kg}}}{\text{atm} \cdot \text{s}}$)

K_{H_2} είναι μοριακή σταθερά της βαλβίδας του υδρογόνου ($\frac{\text{kmol}}{\text{atm} \cdot \text{s}}$)

M_{H_2} είναι η μοριακή μάζα του υδρογόνου ($\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$)

Αντικαθιστώντας της εξισώσεις (4-16) και (4-18), η εξίσωση (4-13) γίνεται:

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_a} \cdot (q_{H_2}^{\text{in}} - K_{H_2} \cdot P_{H_2} - 2 \cdot k_r \cdot I) \quad (4-19)$$

όπου V_a ο όγκος της ανόδου (m^3)

Εφαρμόζοντας μετασχηματισμό Laplace στην (4-19) προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση, η οποία δίνει την μερική πίεση του υδρογόνου:

$$P_{H_2} = \frac{1}{1 + \tau_{H_2} \cdot s} \cdot (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot k_r \cdot I) \quad (4-20)$$

όπου $\tau_{H_2} = \frac{V_a}{K_{H_2} \cdot R \cdot T}$ η χρονική σταθερά του υδρογόνου (s).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η παράγωγος της μερικής πίεσης του οξυγόνου δίνεται από τον τύπο :

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_c} \cdot (q_{O_2}^{in} - q_{O_2}^r - q_{O_2}^{out}) \quad (4-21)$$

όπου: $q_{O_2}^{in}$ η μοριακή ροή εισόδου του οξυγόνου (kmol/s),

$q_{O_2}^{out}$ η μοριακή ροή εξόδου του οξυγόνου (kmol/s) και

$q_{O_2}^r$ η μοριακή ροή του οξυγόνου που αντιδρά (kmol/s).

V_c ο όγκος της καθόδου (m³)

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (4-16), (4-17), στην (4-21) η σχέση του ρυθμού μεταβολής της μερικής πίεσης του οξυγόνου γίνεται:

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_c} \cdot (q_{O_2}^{in} - K_{O_2} \cdot P_{O_2} - k_r \cdot I) \quad (4-22)$$

όπου: K_{O_2} η μοριακή σταθερά της βαλβίδας του οξυγόνου ($\frac{\text{kmol}}{\text{atm} \cdot \text{s}}$)

Εφαρμόζοντας μετασχηματισμό Laplace στην εξίσωση (4-22) προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$P_{O_2} = \frac{1}{1 + \tau_{O_2} \cdot s} \cdot (q_{O_2}^{in} - k_r \cdot I) \quad (4-23)$$

όπου: $q_{O_2}^{in}$ η μοριακή ροή εισόδου (kmol/s)

$\tau_{O_2} = \frac{V_a}{K_{O_2} \cdot R \cdot T}$ η χρονική σταθερά του οξυγόνου (s)

Η παράγωγος της μερικής πίεσης του παραγόμενου νερού δίνεται από το τύπο:

$$\frac{dP_{H_2O}}{dt} = \frac{R \cdot T}{V_c} \cdot (q_{H_2O}^{in} - q_{H_2O}^r - q_{H_2O}^{out}) \quad (4-24)$$

όπου: $q_{H_2O}^{in}$ η μοριακή ροή εισόδου του νερού (kmol/s),

$q_{H_2O}^{out}$ η μοριακή ροή εξόδου νερού (kmol/s) και

$q_{H_2O}^r$ η μοριακή ροή του νερού που αντιδρά (kmol/s).

V_c ο όγκος της καθόδου (m^3)

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (4-16), (4-17), στην (4-24) η σχέση του ρυθμού μεταβολής της μερική πίεσης του παραγόμενου γίνεται

$$P_{H_2O} = \frac{R \cdot T}{V_c} \cdot (-K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} + 2 \cdot k_r \cdot I) \quad (4-25)$$

όπου K_{H_2O} η μοριακή σταθερά της βαλβίδας του νερού ($\frac{kmol}{atm \cdot s}$)

Εφαρμόζοντας μετασχηματισμό Laplace προκύπτει :

$$P_{H_2O} = \frac{\frac{1}{K_{H_2O}}}{1 + \tau_{H_2O} \cdot s} \cdot 2 \cdot k_r \cdot I \quad (4-26)$$

Η ροή του υδρογόνου που αντιδρά είναι ένα ποσοστό της ροής εισόδου του και σχετίζονται, μέσω του συντελεστή χρησιμοποίησης, με την ακόλουθη σχέση:

$$\mu_f = \frac{q_{H_2}^r}{q_{H_2}^{in}} \quad (4-27)$$

Οπότε εφαρμόζοντας τη σχέση (4-27) στη (4-20) προκύπτει:

$$P_{H_2} = \frac{\frac{1}{K_{H_2}}}{1 + \tau_{H_2} \cdot s} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_r \cdot I}{\mu_f} - 2 \cdot k_r \cdot I \right) \quad (4-28)$$

Η στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ του οξυγόνου και του υδρογόνου είναι $\frac{1}{2}$. Όμως στην κυψέλη καυσίμου εισέρχεται πάντα πλεονάζον οξυγόνο για να αντιδράσει πιο ολοκληρωμένα με το υδρογόνο. Γι' αυτό η μοριακή ροή του εισερχόμενου οξυγόνου υπολογίζεται ως ένα κλάσμα της ροής εισόδου του υδρογόνου σύμφωνα με τη σχέση:

$$q_{O_2}^{in} = \frac{q_{H_2}^{in}}{\Gamma_{H_2-O_2}} \quad (4-29)$$

Εφαρμόζοντας την παραπάνω σχέση στην (4-23):

$$P_{O_2} = \frac{\frac{1}{K_{O_2}}}{1 + \tau_{O_2} \cdot s} \cdot \left(\frac{2 \cdot k_r \cdot I}{\mu_f \cdot \Gamma_{H_2-O_2}} - k_r \cdot I \right) \quad (4-30)$$

Συνοψίζοντας, οι σχέσεις που μοντελοποιούν τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού είναι:

$$P_{H_2} = \frac{\frac{1}{K_{H_2}}}{1 + \tau_{H_2} \cdot s} \cdot 2 \cdot k_r \cdot I \left(\frac{1}{\mu_f} - 1 \right)$$

$$P_{O_2} = \frac{\frac{1}{K_{O_2}}}{1 + \tau_{O_2} \cdot s} \cdot k_r \cdot I \left(\frac{2}{\mu_f \cdot r_{H_2-O_2}} - 1 \right)$$

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

5. ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB/SIMULINK ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η υλοποίηση του δυναμικού μοντέλου, το οποίο περιγράφηκε και τεκμηριώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στο περιβάλλον Matlab/Simulink 7.6.0. Στη συνέχεια γίνεται η παραμετροποίηση του μοντέλου με βάση τα ακόλουθα πειραματικά αποτελέσματα:

- Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος σε θερμοκρασία περίπου 40 °C
- Μεταβατική απόκριση της συστοιχίας κυψελών σε θερμοκρασία 37 °C

5.1 Υλοποίηση του προτεινόμενου δυναμικού μοντέλου στο Simulink

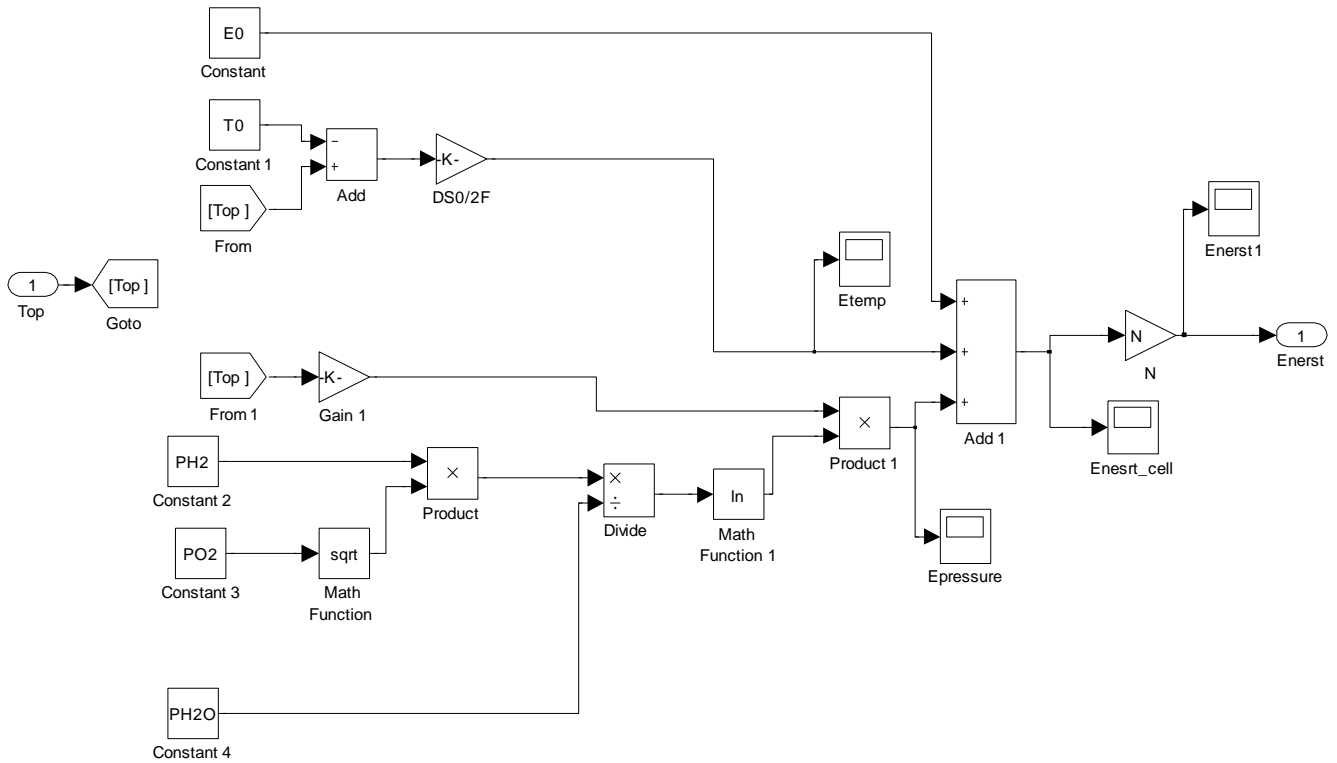
5.1.1 Μοντέλο μόνιμης κατάστασης

- 1) Η αντιστρεπτή τάση ανοικτού κυκλώματος E_{nerst} υπολογίζεται από τη σχέση (4-4):

$$E_{Nerst} = N \cdot \left[E_{rev}^0 + (T_{op} - T_0) \cdot \frac{\Delta S^0}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T_{op}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \right]$$

όπου N ο αριθμός των κελιών της συστοιχίας.

5. ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB/SIMULINK ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

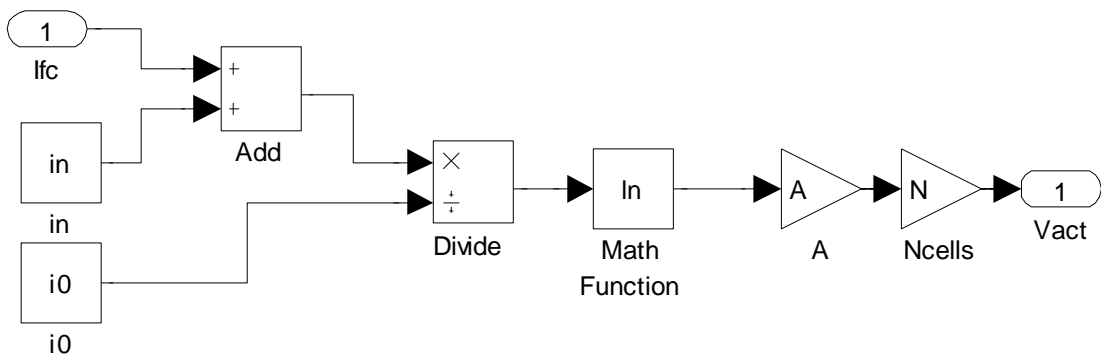


Σχήμα 5.1: Block – διάγραμμα που μοντελοποιεί την εξίσωση Nerst συναρτήσει της θερμοκρασία λειτουργίας και τις μερικές πιέσεις των H_2 , O_2 , H_2O .

2) Οι απώλειες ενεργοποίησης V_{act} δίνονται από τον τύπο (4-5):

$$V_{act} = N \cdot A \cdot \ln \left(\frac{I_{fc} + i_n}{i_0} \right)$$

όπου N ο αριθμός των κελιών της συστοιχίας.



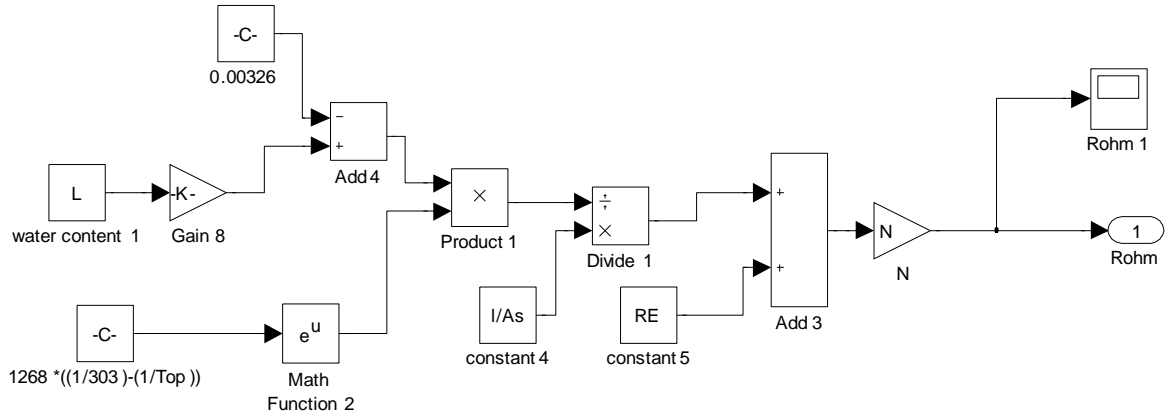
Σχήμα 5.2: Block – διάγραμμα που μοντελοποιεί τις απώλειες ενεργοποίησης συναρτήσει του ρεύματος της κυψέλης

5. ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB/SIMULINK ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

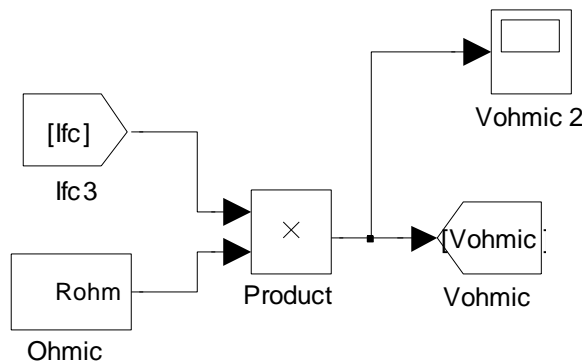
3) Οι ωμικές απώλειες προσδιορίζονται από τη σχέση (4-8):

$$V_{ohmic} = N \cdot I_{fc} \cdot \left(\frac{I_{mem}}{A_{mem} \cdot (0.005139 \cdot \lambda - 0.00326) \cdot \exp \left[1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}} \right) \right] D} + R_E \right)$$

όπου N ο αριθμός των κελιών της συστοιχίας.



Σχήμα 5.3: Block – διάγραμμα που υπολογίζει την R_M και την ολική R_{ohmic} της συστοιχίας κυψελών.

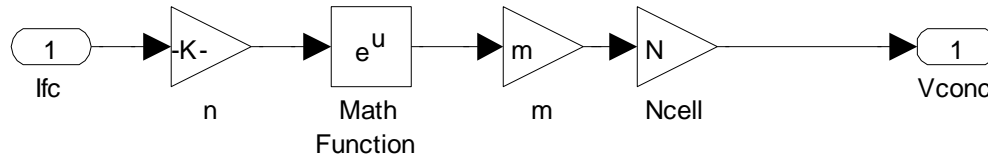


Σχήμα 5.4: Πτώση τάσης λόγω ωμικών απωλειών

4) Η πτώση τάσεως λόγω απωλειών μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης υπολογίζεται από τον τύπο (4-9):

$$V_{conc} = N \cdot m \cdot \exp (n \cdot I_{fc})$$

όπου N ο αριθμός των κελιών της συστοιχίας.



Σχήμα 5.5: Block – διάγραμμα που υπολογίζει τις απώλειες συγκέντρωσης.

5.1.2 Υλοποίηση της δυναμικής συμπεριφοράς

Το ηλεκτρικό ισοδύναμο μοντέλο των Larminie – Dicks παρουσιάστηκε και αναλύθηκε στην ενότητα 4.3.1. Σύμφωνα με αυτό, κατά τη μεταβατική κατάσταση, ο πυκνωτής C_{dl} , ο οποίος συνδέεται παράλληλα στην αντίσταση $R_p=(R_{act}+R_{conc})$ και ομαλοποιεί την πτώση τάσης πάνω στην R_p . Η τάση V_{Cdl} είναι όλη η πτώση τάσης πάνω στην R_p , οπότε τα δυναμικά χαρακτηριστικά της κυψέλης μπορούν να εκφραστούν από την παρακάτω διαφορική εξίσωση:

$$\frac{dV_{Cdl}}{dt} = \frac{I_{fc}}{C_{dl}} - \frac{V_{Cdl}}{\tau} \quad (5-1)$$

όπου τ , η σταθερά χρόνου, η οποία αλλάζει τιμή με τη μεταβολή του φορτίου, καθώς η πτώση τάσης λόγω των απωλειών ενεργοποίησης και των απωλειών συγκέντρωσης μεταβάλλεται με το ρεύμα της κυψέλης [JLW+09], [PYG+09].

$$T = C_{dl} \cdot R_p = \frac{C_{dl} \cdot (V_{act} + V_{conc})}{I_{fc} - I_{Cdl}} \quad (5-2)$$

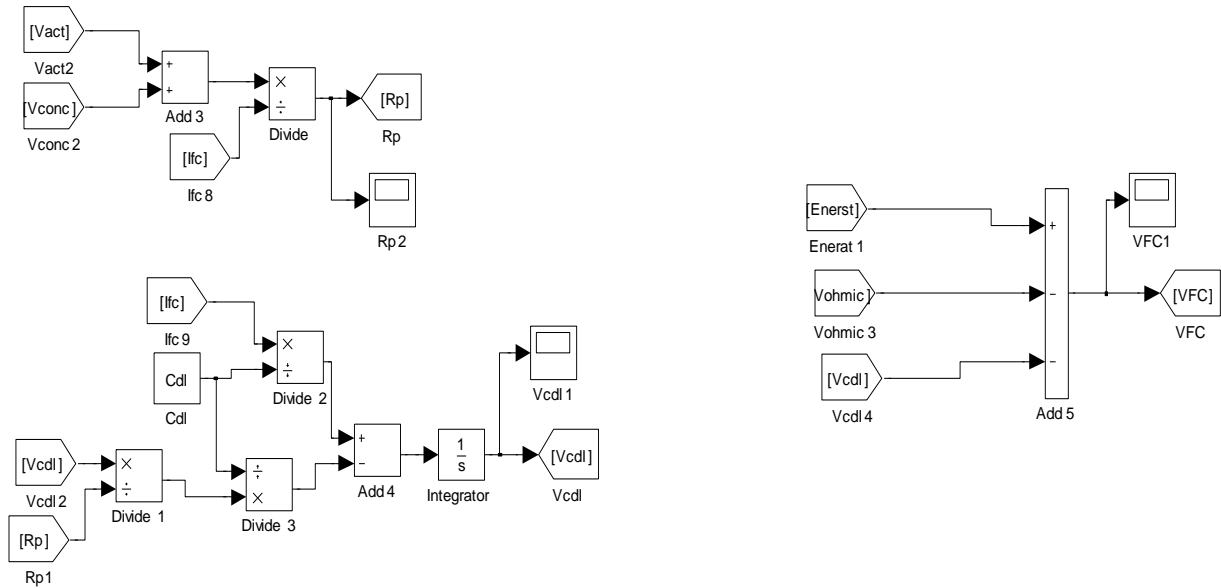
όπου I_{Cdl} είναι το ρεύμα που περνάει από τον πυκνωτή.

Ο πυκνωτής μπορεί να αμεληθεί στη μόνιμη κατάσταση.

Για τον υπολογισμό του V_{Cdl} , γίνονται τα ακόλουθα βήματα [IK08], [JLW+09]:

1. $\frac{I_{fc}}{C_{dl}}$
2. $R_p = \frac{(V_{act} + V_{conc})}{I_{fc}}$
3. $\frac{V_{Cdl}}{R_p}$
4. $\frac{V_{Cdl}}{R_p \cdot C_{dl}} = \frac{V_{Cdl}}{\tau}$
5. $\frac{dV_{Cdl}}{dt} = \frac{I_{fc}}{C_{dl}} - \frac{V_{Cdl}}{\tau}$

5. ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB/SIMULINK ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ



Σχήμα 5.6: Block – διάγραμμα που υλοποιεί τη μεταβατική συμπεριφορά της κυψέλης.

5.1.3 Ολοκληρωμένο δυναμικό μοντέλο συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Το ολοκληρωμένο μοντέλο προσομοίωσης που προσομοιώνει τη μόνιμη κατάσταση και τη δυναμική συμπεριφορά μιας συστοιχίας κυψελών τύπου PEM παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7. Στο μοντέλο περιλαμβάνονται και τα ακόλουθα:

- Υπολογίζεται η ισχύς κατά τη μεταβατική κατάσταση από τον τύπο:

$$P_{FC} = V_{FC} \cdot I_{fc}$$

- Στη μόνιμη κατάσταση υπολογίζεται η ισχύς από τον τύπο:

$$P_{fc} = V_{fc} \cdot I_{fc}$$

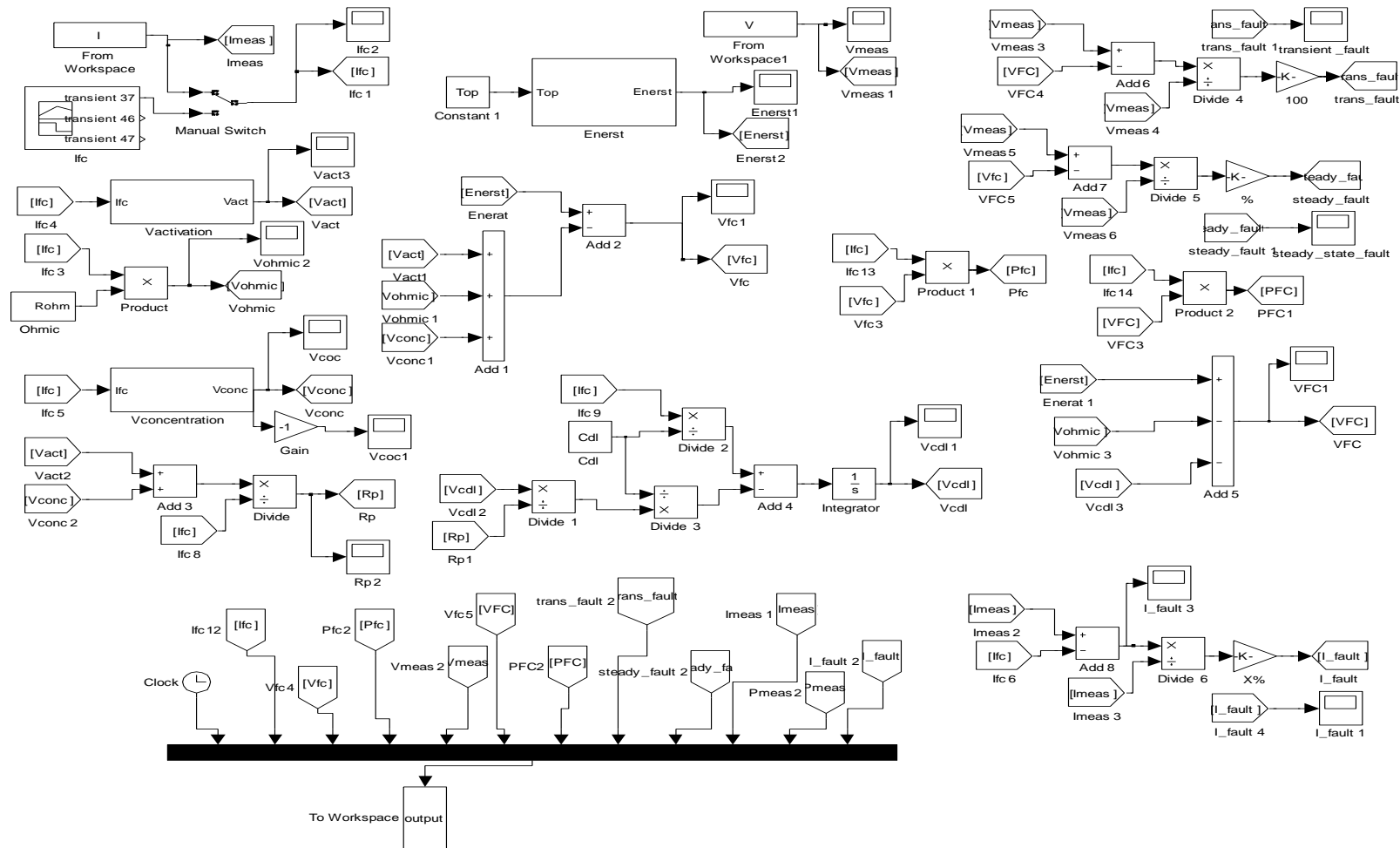
- ο βαθμός απόδοσης στη μόνιμη κατάσταση με βάση την LHV, από τη σχέση (3-18):

$$n = mf \cdot \frac{V_{fc}}{N \cdot 1.24}$$

- Τα σχετικά σφάλματα για το ρεύμα που προσομοιώνεται στη μεταβατική λειτουργία και για την τάση της κυψέλης τόσο στη μόνιμη όσο και στη μεταβατική. Υπολογίζονται από τον γενικό τύπο:

$$\sigma = \frac{\psi_{\text{μέτρηση}} - \psi_{\text{προσομοίωση}}}{\psi_{\text{μέτρηση}}} \times 100\%$$

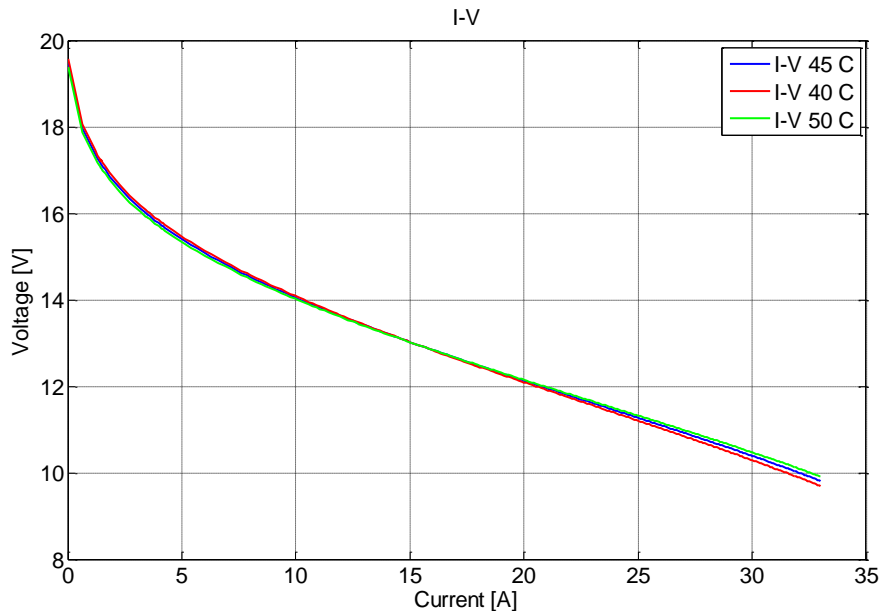
5. ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ ΜΑΤLAB/SIMULINK ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ



Σχήμα 5.7: Το ολοκληρωμένο δυναμικό μοντέλο.

5. ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB/SIMULINK ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Το διάγραμμα 5.1 απεικονίζει την επίδραση της θερμοκρασίας στην χαρακτηριστική καμπύλη I – V. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως συνέπεια την ανύψωση της χαρακτηριστικής καμπύλης, συμφωνεί δηλαδή με το θεωρητικά αναμενόμενο αποτέλεσμα.:



Διάγραμμα 5.1: I-V χαρακτηριστικές καμπύλες για διαφορετική θερμοκρασία.

5.2 Παραμετροποίηση του μοντέλου με βάση τη συστοιχία κυψελών του εργαστηρίου

Η παραμετροποίηση του μοντέλου γίνεται με κριτήριο τη σύγκλιση της δυναμικής συμπεριφοράς που λαμβάνεται από το παραπάνω μοντέλο, με τη μεταβατική απόκριση της συστοιχίας της 37 °C, η οποία μετρήθηκε στο εργαστήριο. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως δεύτερο κριτήριο, έτσι ώστε να γίνει σωστή επιλογή των παραμέτρων, η σύγκλιση της χαρακτηριστικής καμπύλης τάσης – ρεύματος του μοντέλου με την V-I καμπύλη που προκύπτει από τις πειραματικές μετρήσεις σε θερμοκρασία περίπου 40 °C.

Η μερική πίεση του υδρογόνου υπολογίζεται σε σχέση με την πίεση εισόδου του στην κυψέλη και τον συντελεστή χρησιμοποίησής του. Η πίεση εισόδου του υδρογόνου είναι σταθερή 1.35 bar ή 1.36 atm. Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM έχουν γενικά υψηλό βαθμό χρησιμοποίησης. Θεωρείται συντελεστής χρησιμοποίησης του καυσίμου 85% διότι σε αυτόν επιτυγχάνεται βέλτιστη λειτουργία (ούτε φεύγει ανεκμετάλλευτη μεγάλη ποσότητα

5. ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB/SIMULINK ΚΑΙ
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

υδρογόνου, αλλά και η μερική του πίεση δεν είναι πολύ μικρή) [Zou06]. Συνεπώς η μερική πίεση του H_2 προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$P_{H_2} = P_{H_2}^{inlet} \cdot (1 - 0.85) = 0.2 \text{ atm}$$

Το οξυγόνο τροφοδοτείται μέσω του αέρα. Γι' αυτό η μερική πίεσή του ισούται με τη μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα, δηλαδή $P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψέλης στις οποίες έγιναν οι μετρήσεις είναι αρκετά μικρότερες από $100^{\circ}C$. Οπότε γίνεται η θεώρηση ότι το παραγόμενο νερό είναι όλο σε υγρή μορφή και συνεπώς η μερική του πίεση είναι $P_{H_2O} = 1 \text{ atm}$.

5. ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB/SIMULINK ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΥΨΕΛΗ 500W ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Παράμετροι	Τιμή
N	20
$P_{H_2(atm)}$	0.2
$P_{O_2(atm)}$	0.21
$P_{H_2O(atm)}$	1
mf(%)	85
ΔS^0 (mol·K)	-163.15
T_0 (K)	298
F(C/mol)	96485
R(J/mol·K)	8.314
E_{rev}^0 (V)	1.229
L_{mem} (μm)	175
A_s (cm ²)	50
λ	12
R_E (Ω)	$3 \cdot 10^{-4}$
C_{dl} (F)	0.09
A(V)	0.062
i_0 (A)	0.011
i_n (A)	0.3
m(V)	10^{-5}
n (A ⁻¹)	0.16

Πίνακας 5.1: Παράμετροι του δυναμικού μοντέλου της PEM κυψέλης καυσίμου

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ

Σε αυτό το κεφαλαίο μελετάται η δυναμική απόκριση μιας πειραματικής συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ονομαστικής ισχύος 500 W. Η συστοιχία κυψελών κατασκευάστηκε από την εταιρία Ballard Power Systems και αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα συστήματα σε αυτήν την κατηγορία ισχύος. Αυτή η συστοιχία κυψελών καυσίμου χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδοσία του κινητήριου συστήματος του πρότυπου ηλεκτρικού οχήματος «Προμηθέας», το οποίο κατασκευάστηκε στο εργαστήριο ηλεκτρικών μηχανών και ηλεκτρονικών ισχύος της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, από την ομάδα NTUA EcoMarathon Team και συμμετείχε στο ευρωπαϊκό διαγωνισμό Shell EcoMarathon 2010.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει αφενός μετρήσεις στη μόνιμη κατάσταση, από τις οποίες προκύπτουν διάφορες χαρακτηριστικές καμπύλες, και αφετέρου απότομες μεταβολές του φορτίου με ταυτόχρονη καταγραφή των δεδομένων, μέσω ψηφιακού παλμογράφου, σε υπολογιστή. Στη συνέχεια εξετάζεται η δυναμική απόκριση της κυψέλης σε σχέση με το δυναμικό μοντέλο που προτάθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια.

6.1 Πειραματική διαδικασία

6.1.1 Χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου

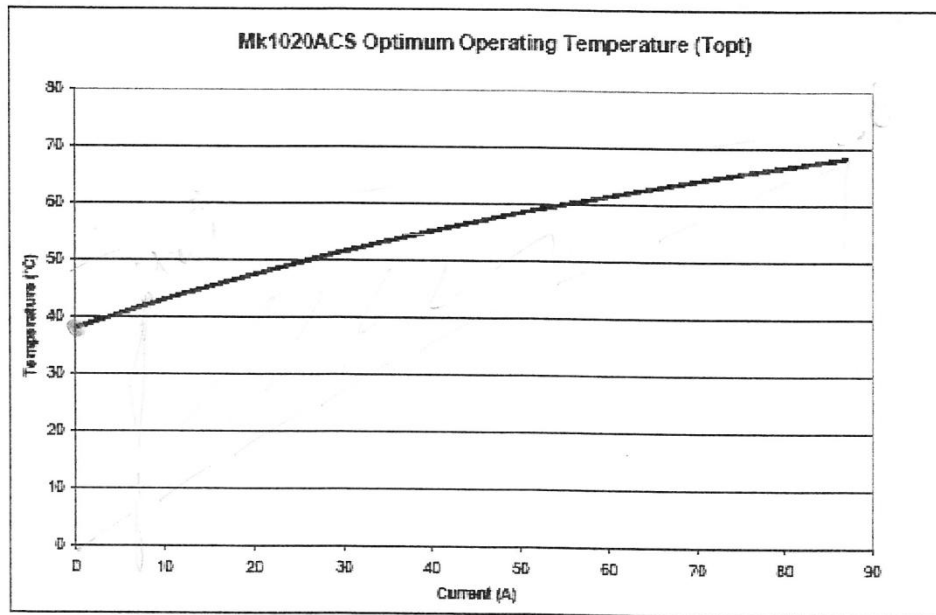
Η συστοιχία κυψελών καυσίμου ανήκει στην σειρά Mark 1020 ACS της Ballard Power Systems. Είναι μικρή σε διαστάσεις και είναι ελαφριά, ενώ έχει ονομαστική ισχύ περίπου

500W. Η συστοιχία αποτελείται από 20 κυψέλες καυσίμου. Τα χαρακτηριστικά μιας μεμονωμένης κυψέλης αυτής της σειράς παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<u>Έξοδοι</u>	<u>Χαρακτηριστικά</u>	<u>Επεξήγηση</u>	<u>Τιμή</u>
Ισχύς	Ονομαστική ισχύς		25 W
	Τάση	Τάση ανοιχτού κυκλώματος	1V
		Τάση ονομαστικής ισχύος	0.7V
	Ρεύμα	Ονομαστικό ρεύμα	35 A
		Μέγιστο ρεύμα	77 A
Φυσικά χαρακτηριστικά	Διαστάσεις		35×5×0.5 cm
	Μάζα		6kg
Διάρκεια ζωής	Λειτουργική διάρκεια	Ελάχιστη διάρκεια ζωής	1500hours
	Διάρκεια κύκλου ζωής	Αριθμός των εκκινήσεων και διακοπών	500
<u>Είσοδοι</u>	<u>Χαρακτηριστικό</u>	<u>Επεξήγηση</u>	<u>Τιμή</u>
Καύσιμο	Καθαρότητα	Ελάχιστη συγκέντρωση H ₂	99,99%H ₂ (Vol)
	Πίεση	Επιτρεπτή εσωτερική πίεση	0.2 – 0.8 (bar)
	Ανεκτικότητα σε προσμίξεις	Μέγιστη νόθευση He,Ar,N ₂	0.01% (vol)
		Μέγιστη νόθευση σε CO, CO ₂	2ppm (vol)
		Μέγιστη νόθευση υδρογονανθράκων	1ppm (vol)
		Μέγιστη νόθευση O ₂	500ppm (vol)
Λειτουργικό περιβάλλον	Θερμοκρασία	Φάσμα επιτρεπτής θερμοκρασίας περιβάλλοντος	-20°C – 50°C
	Σχετική υγρασία	Φάσμα επιτρεπτής σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος	0% - 95%

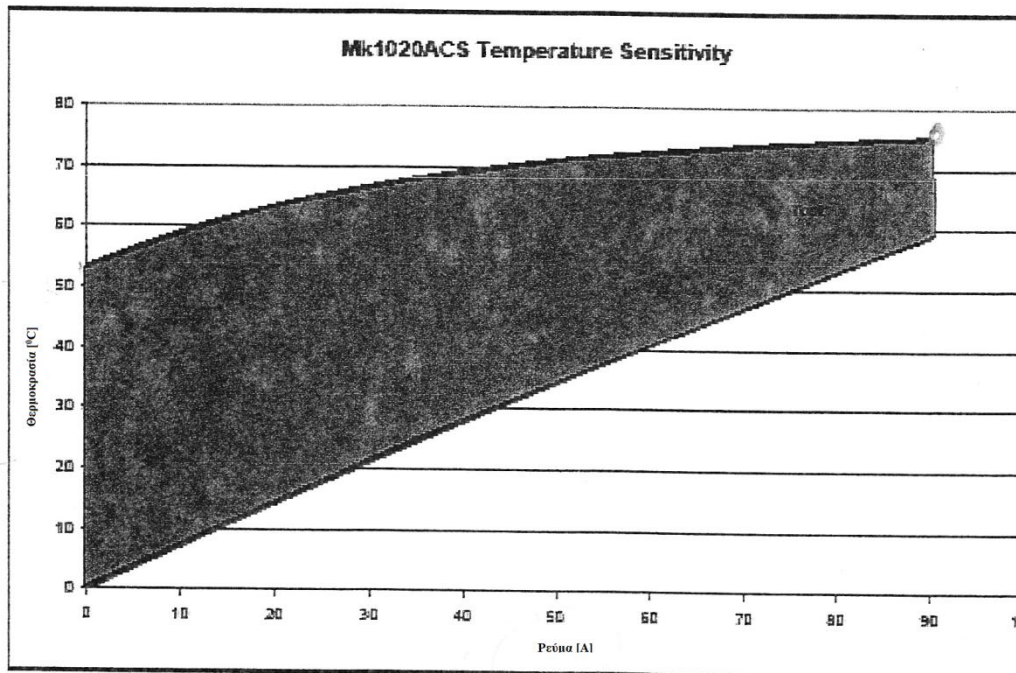
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά εξεταζόμενης κυψέλης.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η καμπύλη βέλτιστης θερμοκρασίας λειτουργίας σε σχέση με το ρεύμα σύμφωνα με το manual του κατασκευαστή:



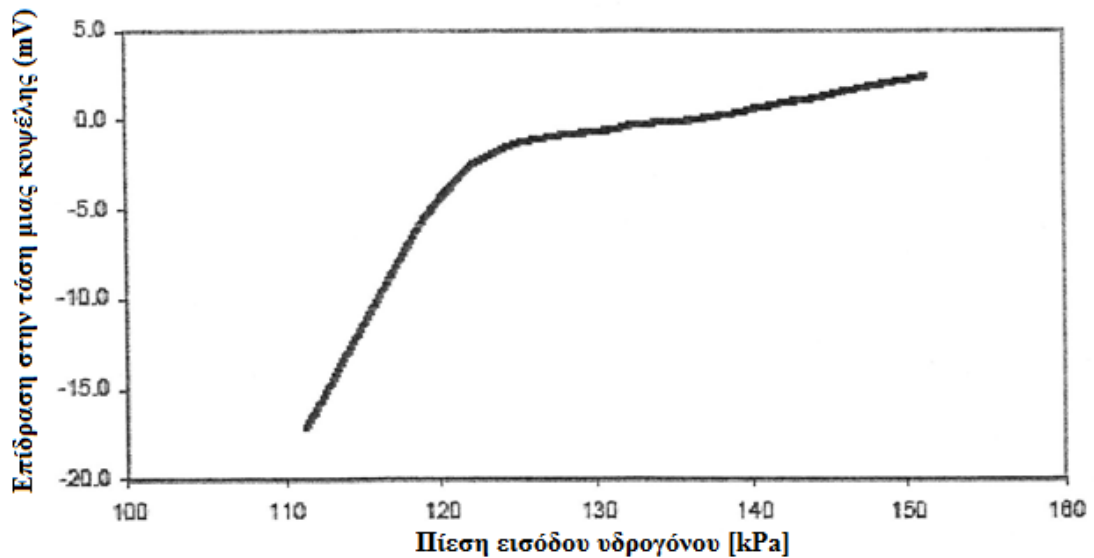
Διάγραμμα 6.1: Βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας σε σχέση με το ρεύμα της κυψέλης [MaN08]

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η ευαισθησία της κυψέλης σε σχέση με τη θερμοκρασία. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών για τα αντίστοιχα ρεύματα, η απόδοση της κυψέλης είναι σχετικά σταθερή:



Διάγραμμα 6.2: Εύρος θερμοκρασιών για κάθε ρεύμα, τις οποίες η λειτουργία είναι περίπου σταθερή [MaN08].

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της πίεσης εισόδου του υδρογόνου στην κυψέλη:



Διάγραμμα 6.3: Επίδραση πίεσης εισόδου του υδρογόνου στην τάση εξόδου της κυψέλης [MaN08]

6.1.2 Πειραματική διάταξη

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η συστοιχία που εξετάστηκε στο εργαστήριο δεν διαθέτει κανένα επιμέρους σύστημα έλεγχου ή κάποιο μηχανικό μέρος (π.χ. αντλίες ή συμπιεστές). Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων η συστοιχία τροφοδοτούταν με υδρογόνο από μια φιάλη μεταλλικών υδριδίων, η οποία διατηρούσε το υδρογόνο σε πίεση 16 bar:



Σχήμα 6.1: Η φιάλη μεταλλικών υδριδίων στην οποία αποθηκεύεται το υδρογόνο και ο υποβιβαστής πίεσης.

Το αποθηκευμένο σε πίεση 16 bar υδρογόνο, περνούσε από υποβιβαστή πίεσης, όπου η πίεση υποβιβάζοταν σε 0.35 barg δηλαδή 1.36 atm, πριν εισέρθει στην κυψέλη. Η κατανάλωση του υδρογόνου μετριόταν σε κανονικά λίτρα υδρογόνου ανά λεπτό (slpm) από έναν μετρητή ροής:



Σχήμα 6.2: Μετρητής ροής του υδρογόνου σε κανονικά λίτρα ανά λεπτό.

Η τροφοδοσία του οξυγόνου γίνεται με τη μορφή αέρα, μέσω τριών ανεμιστήρων τα οποία τροφοδοτούνται από ένα τροφοδοτικό. Εκτός από την παροχή του οξυγόνου, οι ανεμιστήρες χρησιμοποιούνται και για την ψύξη της κυψέλης:



Σχήμα 6.3: Ανεμιστήρες για τη ψύξη και την τροφοδοσία του οξυγόνου.

Σε όλες τις σειρές μετρήσεων ως φορτίο χρησιμοποιήθηκαν μεταβλητές αντιστάσεις του εργαστηρίου ηλεκτρικών μηχανών και ηλεκτρονικών ισχύος.



Σχήμα 6.4: Η συστοιχία κυψελών καυσίμου, η παροχή υδρογόνου και οι μεταβλητές αντιστάσεις που χρησιμοποιήθηκαν.

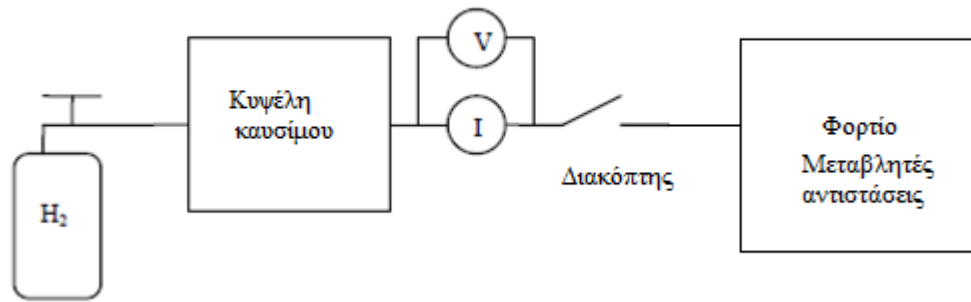
Η μέτρηση των ηλεκτρικών μεγεθών (τάση, ρεύμα, ισχύς) καθώς και της θερμοκρασίας κατά τη μελέτη της μόνιμης κατάστασης λειτουργίας, έγιναν με χρήση πολυμέτρων και Fluke 345 PQ Clamp Meter του εργαστηρίου ηλεκτρικών μηχανών και ηλεκτρονικών ισχύος. Η τάση και το ρεύμα της κυψέλης, κατά τη μελέτη της μεταβατική συμπεριφοράς, καταγράφηκαν σε υπολογιστή, μέσω του ψηφιακού παλμογράφου **Handyscope HS4 DIFF** της εταιρίας TiePie engineering:



Σχήμα 6.5: Ψηφιακός παλμογράφος με τον οποίο έγινε καταγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς.

Η καταγραφή των δεδομένων από τον παλμογράφο έγινε με συχνότητα 10 kHz, δηλαδή ένα σημείο κάθε 0.1 msec.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται το δομικό διάγραμμα του πειράματος:



Σχήμα 6.6: Δομικό διάγραμμα πειράματος

6.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει έξι σειρές μετρήσεων. Τρεις αφορούν τη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας της κυψέλης και στις άλλες τρεις καταγράφεται η δυναμική συμπεριφορά σε απότομες μεταβολές του φορτίου.

6.2.1 Μετρήσεις μόνιμης κατάστασης λειτουργίας

Καταγράφηκαν η τάση, το ρεύμα, η ισχύς της κυψέλης και η κατανάλωση του υδρογόνου, σε συνθήκες πίεσης εισόδου υδρογόνου 1.35 bar, για θερμοκρασίες λειτουργίας 40 °C, 45 °C, 50 °C περίπου σταθερές. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

Θερμοκρασία [°C]	Τάση [V]	Ρεύμα [A]	Ισχύς [W]	Κατανάλωση Υδρογόνου [slpm]
40	19.4	0.32	6	0
	17	1.13	19	0.14
	15.66	3.5	55	0.47
	14.75	6.63	98	0.93
	14.42	8.45	122	1.19

	14	10.7	150	1.52
	13.18	15.7	208	2.24
	12.54	19.9	250	2.82
	11.83	23.6	280	3.35
	11.33	26.3	300	3.47
	9.98	32.2	320	4.55

Πίνακας 6.2: Μετρήσεις σε θερμοκρασία 40 °C

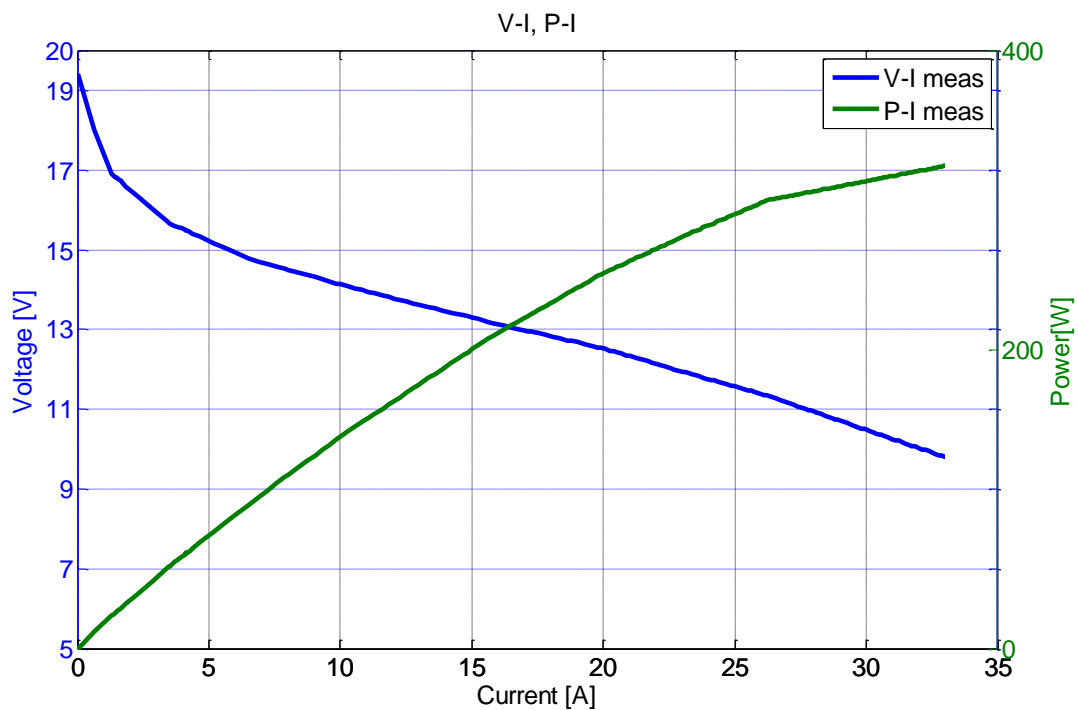
Θερμοκρασία [°C]	Τάση [V]	Ρεύμα [A]	Ισχύς [W]	Κατανάλωση Υδρογόνου [slpm]
45	19.4	0.32	6	0
	18.16	0.6	11	0.09
	17.34	1.1	19	0.18
	16.77	1.9	32	0.29
	15.91	3.8	60	0.55
	15.05	6.75	101	0.97
	14.59	8.86	129	1.27
	14.36	10.11	145	1.46
	13.73	13.09	180	1.87
	13.47	14.77	199	2.11
	12.9	16.7	215	2.35
	13.08	17.6	230	2.51
	12.2	19.45	238	2.73
	12	22.2	266	3.15
10.08	30.21	305	4.27	

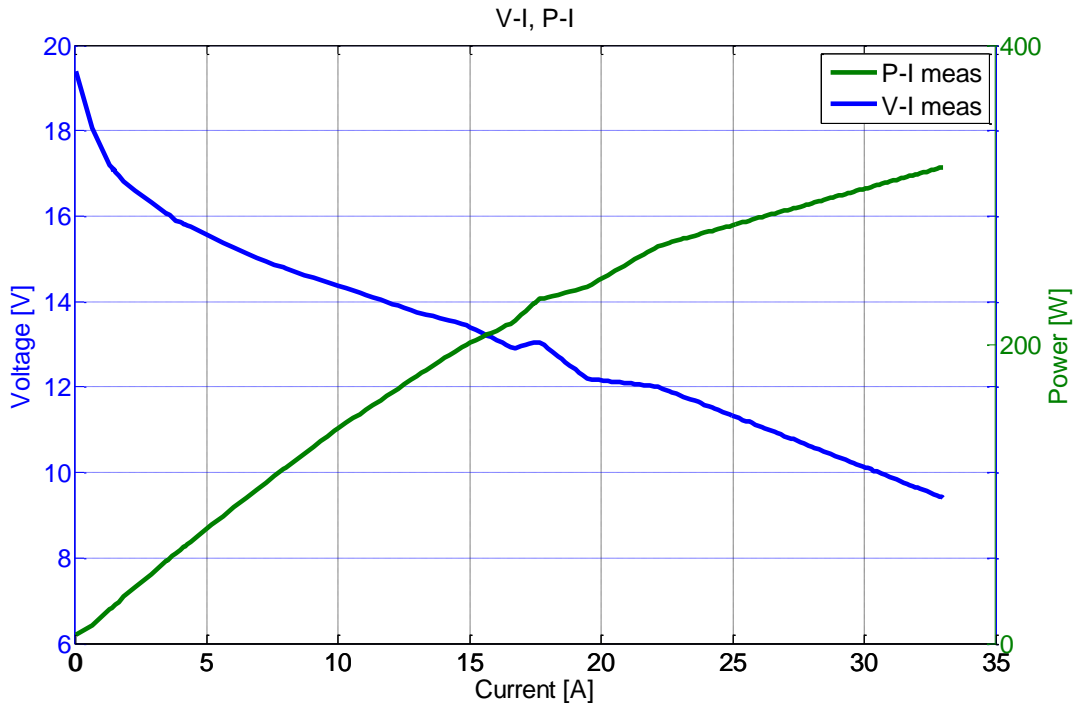
Πίνακας 6.3: Μετρήσεις σε θερμοκρασία 45 °C

Θερμοκρασία [$^{\circ}\text{C}$]	Τάση [V]	Ρεύμα [A]	Ισχύς [W]	Κατανάλωση Υδρογόνου [slpm]
50	19.4	0.31	0	0
	17.69	0.86	17	0.14
	16.37	3.03	50	0.42
	14.9	7.6	115	1.08
	14.33	10.8	155	1.53
	13	16.8	220	2.38
	12.97	21.8	260	2.56
	12.12	24	290	3.39
	9.91	32.2	319	4.57

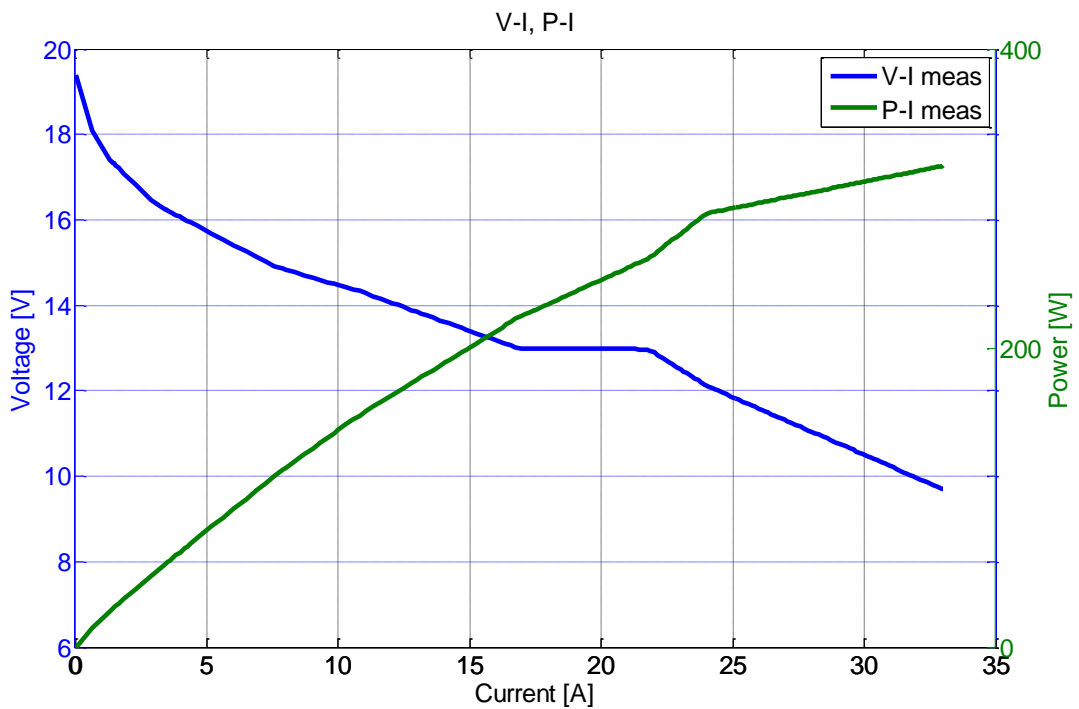
Πίνακας 6.4: Μετρήσεις σε θερμοκρασία 50 $^{\circ}\text{C}$

Από τους πίνακες προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα τάσης – ρεύματος και ισχύος – ρεύματος:

Διάγραμμα 6.4: Διάγραμμα τάσης – ρεύματος και ισχύος – ρεύματος στους 50 $^{\circ}\text{C}$



Διάγραμμα 6.5: Διάγραμμα τάσης – ρεύματος και ισχύος – ρεύματος στους 45 °C



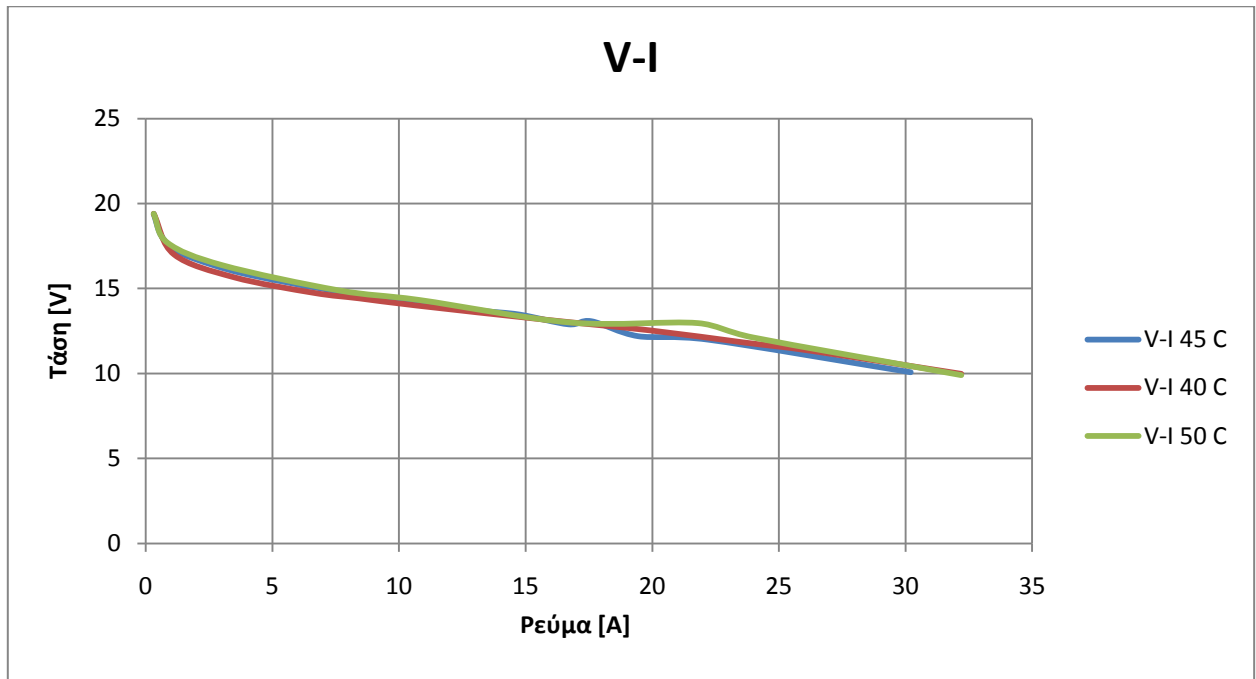
Διάγραμμα 6.6: Διάγραμμα τάσης – ρεύματος και ισχύος – ρεύματος στους 50 °C

Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό ότι οι μετρήσεις που έχουν ληφθεί ανήκουν στην περιοχή που κυριαρχούν οι απώλειες ενεργοποίησης (πρώτο και απότομο

τιμήμα της χαρακτηριστικής) και στην γραμμική περιοχή όπου κυριαρχούν οι ωμικές απώλειες.

6.2.1.1 Συσχέτιση με θερμοκρασία

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τρεις καμπύλες V-I μαζί έτσι ώστε να συγκριθεί η λειτουργία της κυψέλης ως προς τη θερμοκρασία:



Από το διάγραμμα προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει λίγο την καμπύλη. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού οι τρεις αυτές θερμοκρασίες, για τα αντίστοιχα ρεύματα, ανήκουν στο εύρος θερμοκρασιών, στο οποίο, σύμφωνα με τον κατασκευαστή η κυψέλη έχει περίπου σταθερή λειτουργία ως προς τη θερμοκρασία. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μια ανύψωση της καμπύλης στην γραμμική περιοχή (στους 50 πιο πάνω από τους 45, η οποία είναι πιο πάνω από τους 40) η οποία εξηγείται από τη μείωση της αντίστασης της μεμβράνης με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας (ενότητα 3.4.3).

6.2.1.2 Βαθμός απόδοσης της συστοιχίας

Ο βαθμός απόδοσης της κυψέλης μπορεί να υπολογιστεί από την καταγεγραμμένη τιμή της κατανάλωσης υδρογόνου ως εξής:

Η αποθηκευμένη ενέργεια στο υδρογόνο σε κανονικές συνθήκες (πίεση 1 atm και θερμοκρασία 25 °C) είναι 11697 $\frac{\text{J}}{\text{lit}}$. Οπότε, η ισχύς σε watts ενός slpm δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

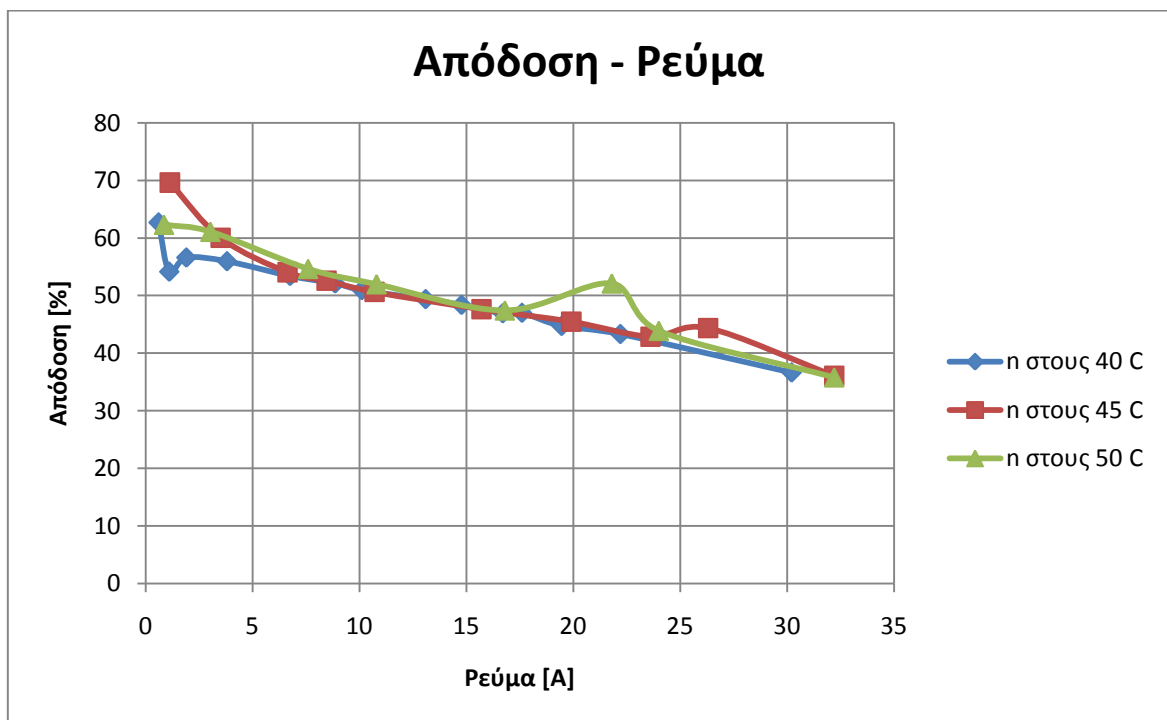
$$\frac{1}{60} \cdot \frac{\text{standard lit}}{\text{sec}} \cdot 11697 \cdot \frac{\text{J}}{\text{lit}} = 194.95 \frac{\text{J}}{\text{sec}} = 194.95 \text{ W}$$

Συνεπώς ο βαθμός απόδοσης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$n = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{P_{out}}{194.95 \cdot m} \quad (6-1)$$

όπου m ο αριθμός των κανονικών λίτρων υδρογόνου που καταναλώνονται.

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται ο βαθμός απόδοσης της συστοιχίας σε σχέση με το ρεύμα:



Διάγραμμα 6.7: Βαθμός απόδοσης της συστοιχίας σε σχέση με το ρεύμα.

Από το διάγραμμα μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο βαθμός απόδοσης μειώνεται σε σχέση με το ρεύμα και ότι στην γραμμική περιοχή αυξάνεται σε σχέση με τη θερμοκρασία (πολύ λίγο). Τα παραπάνω αποτελέσματα συμπίπτουν με τη θεωρία, αφού ο βαθμός απόδοσης, όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 3, ορίζεται σύμφωνα με τον τύπο (3-8):

$$n = \frac{V_c}{1.24} \cdot 100\% \quad (\text{με αναφορά την LHV})$$

και επομένως μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος. Επιπλέον η μείωση της αντίστασης της μεμβράνης σε σχέση με τη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα η χαρακτηριστική καμπύλη να είναι ελαφρώς υψηλότερα και συνεπώς και μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης.

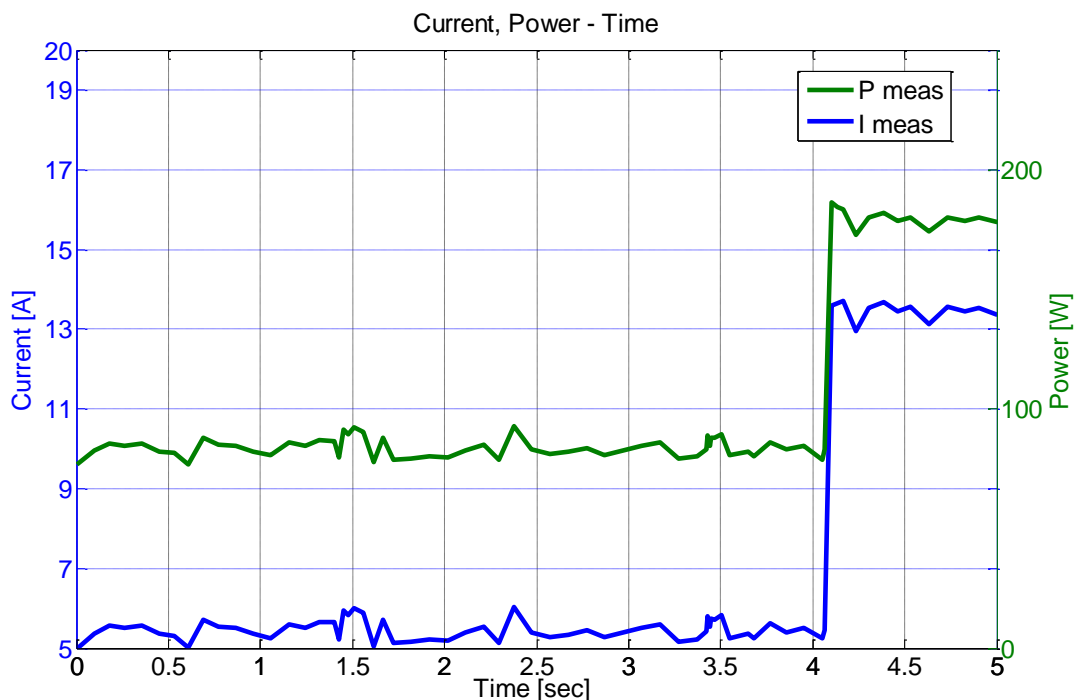
6.2.2 Μετρήσεις δυναμικής συμπεριφοράς

Πραγματοποιήθηκαν και καταγράφηκαν, μέσω του ψηφιακού παλμογράφου, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή τρεις απότομες μεταβολές του φορτίου σε θερμοκρασίες 37, 46 και 47 °C αντίστοιχα. Οι μεταβολές του φορτίου που πραγματοποιήθηκαν είναι οι εξής παρακάτω:

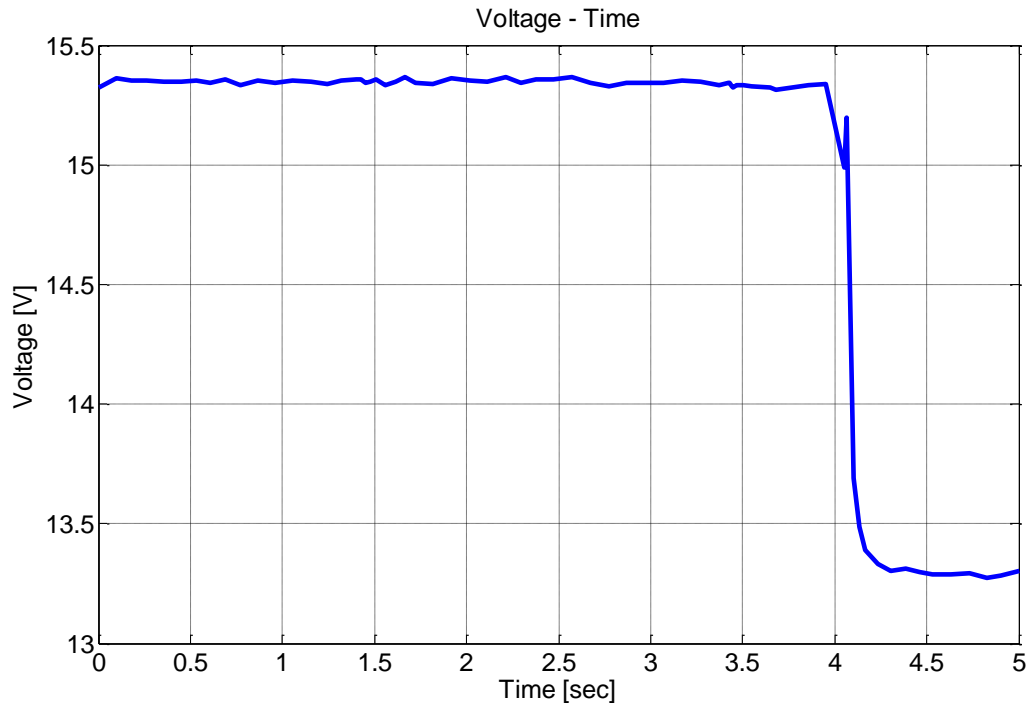
- 1^η πειραματική δοκιμή στους 37⁰C: Αύξηση του ρεύματος από 5.5 A στα 13.4 A
- 2^η πειραματική δοκιμή στους 46⁰C: Αύξηση του ρεύματος από 7 A στα 23.5 A
- 3^η πειραματική δοκιμή στους 47⁰C: Αύξηση του ρεύματος από 7 A στα 24 A

Οι πειραματικές δοκιμές παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα:

1^η πειραματική δοκιμή στους 37⁰C: Αύξηση του ρεύματος από 5.5 A στα 13.4 A

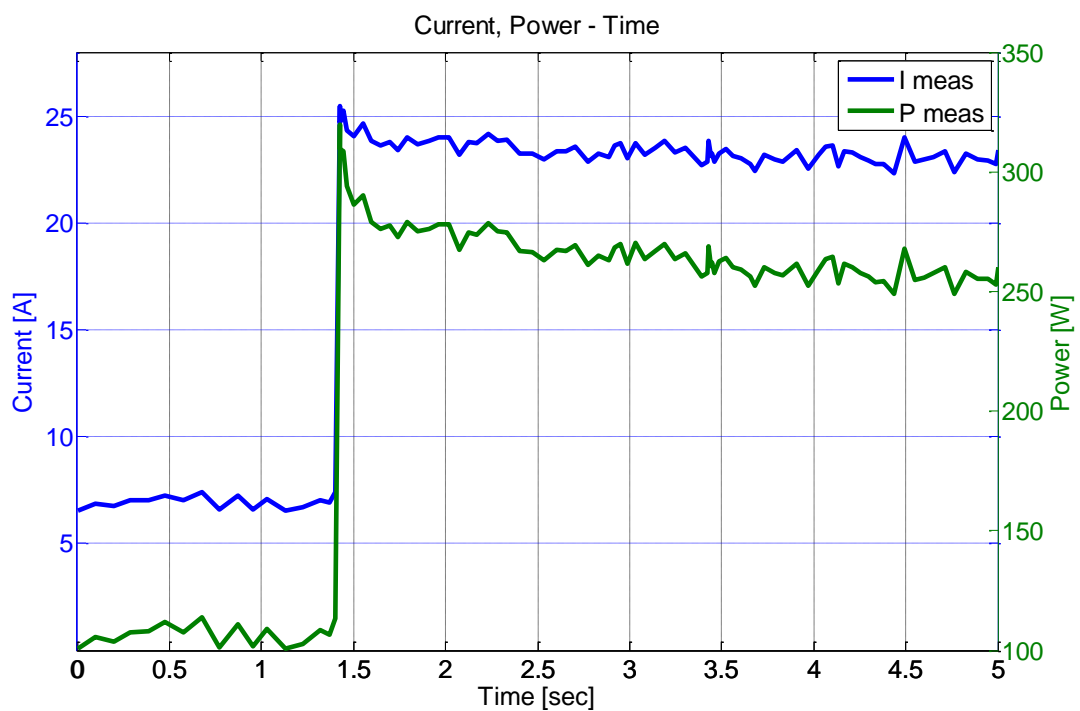


Διάγραμμα 6.8: 1^η δοκιμή: αύξηση του ρεύματος από 5.5 A στα 13.4 A

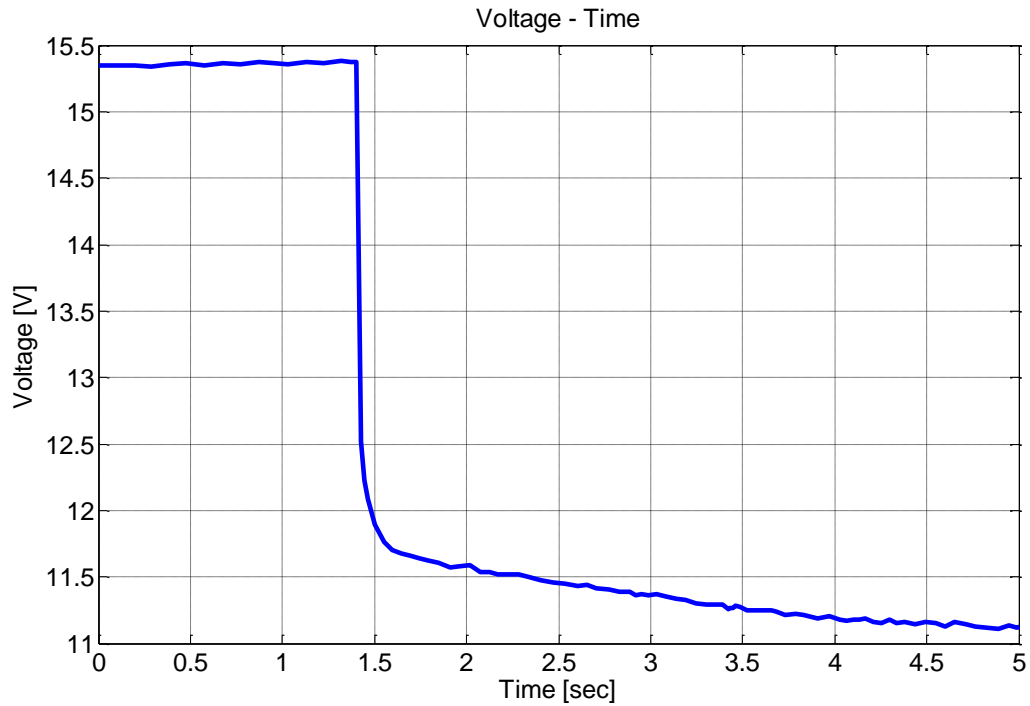


Διάγραμμα 6.9: Δυναμική απόκριση της κυψέλης (1^η δοκιμή)

2^η πειραματική δοκιμή στους 46⁰C: Αύξηση του ρεύματος από 7 A στα 23.5 A

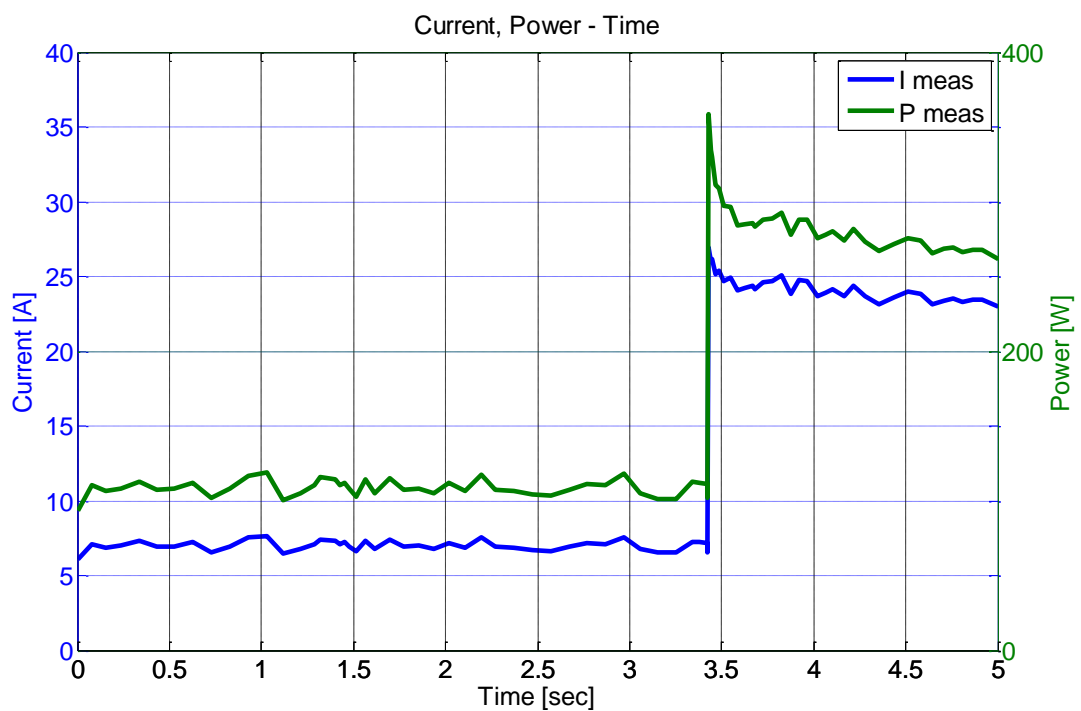


Διάγραμμα 6.10: 2^η δοκιμή: αύξηση του ρεύματος από 7 A στα 23.5 A

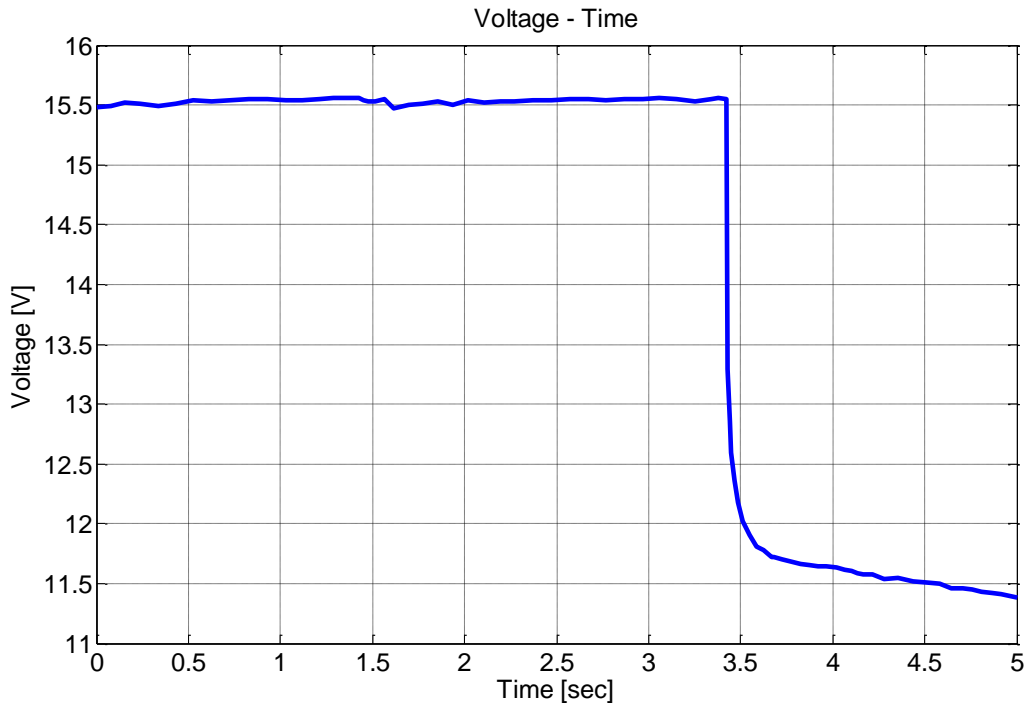


Διάγραμμα 6.11: Δυναμική απόκριση κυψέλης (2^η δοκιμή)

3^η πειραματική δοκιμή στους 47⁰C: Αύξηση του ρεύματος από 7 A στα 24 A



Διάγραμμα 6.12: 3^η δοκιμή: αύξηση του ρεύματος από 7 A στα 24 A



Διάγραμμα 6.13: Δυναμική απόκριση της κυψέλης (3^η δοκιμή)

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι ο χρόνος απόκρισης της κυψέλης είναι πού μικρός, της τάξεως μερικών εκατοντάδων millisecond. Αυτή η παρατήρηση ενισχύει το επιχείρημα της χρησιμοποίησης των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων σε εφαρμογές ηλεκτροκίνησης.

Ο θόρυβος του ρεύματος, ο οποίος είναι εμφανής στα διαγράμματα 6.5, 6.7 και 6.9, οφείλεται στην κυμάτωση του ρεύματος που προκαλεί η κυψέλη και επιπλέον στην μη ιδανική μετάβαση του φορτίου (κατά τη σύνδεση των αντιστάσεων), γεγονός που οδήγησε σε τυχαίες τοπικές μεταβολές.

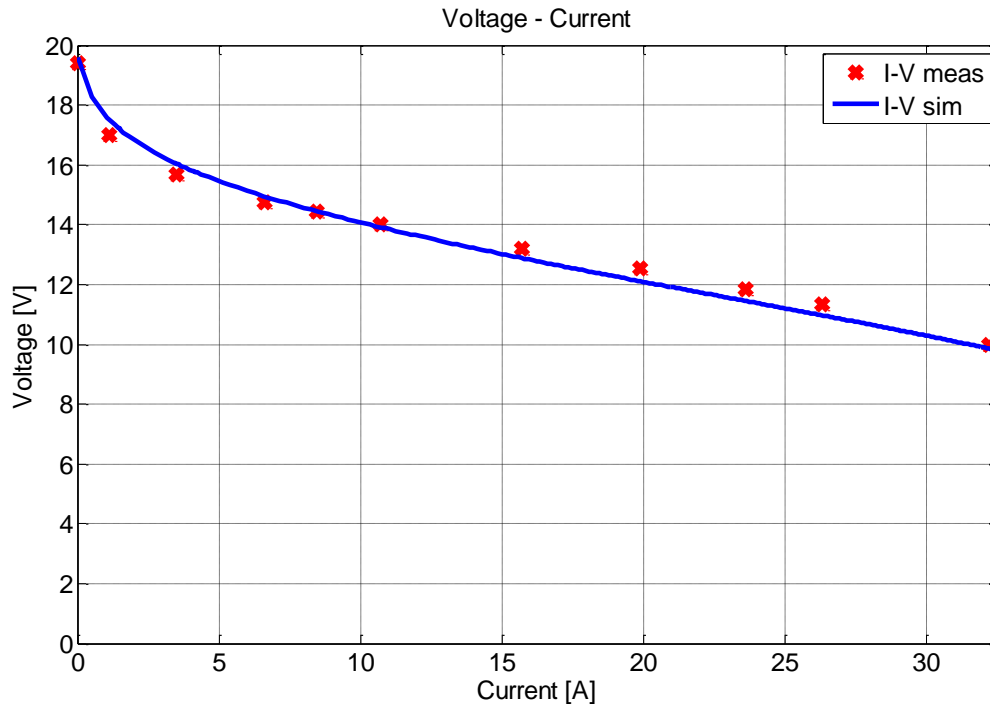
6.3 Σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα του δυναμικού μοντέλου προσομοίωσης

6.3.1 Διαγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραμετροποίηση του δυναμικού μοντέλου.

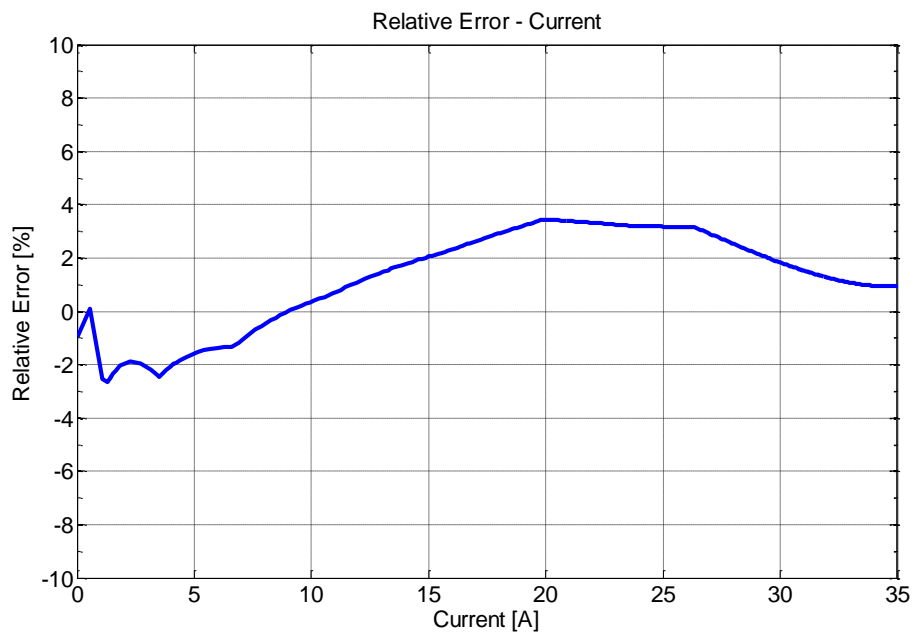
Στον πίνακα 5.1 του 5^{ου} κεφαλαίου παρουσιάζονται οι παράμετροι του δυναμικού μοντέλου. Η παραμετροποίηση του μοντέλου έγινε με βάση την χαρακτηριστική ρεύματος

– τάσης στους 40 °C και με βάση την 1^η πειραματική δοκιμή, δυναμικής απόκρισης της κυψέλης. Ακολουθούν τα διαγράμματα που εξήχθησαν από αυτές τις μετρήσεις:

6.3.1.1 Μόνιμη κατάσταση στους 40 °C

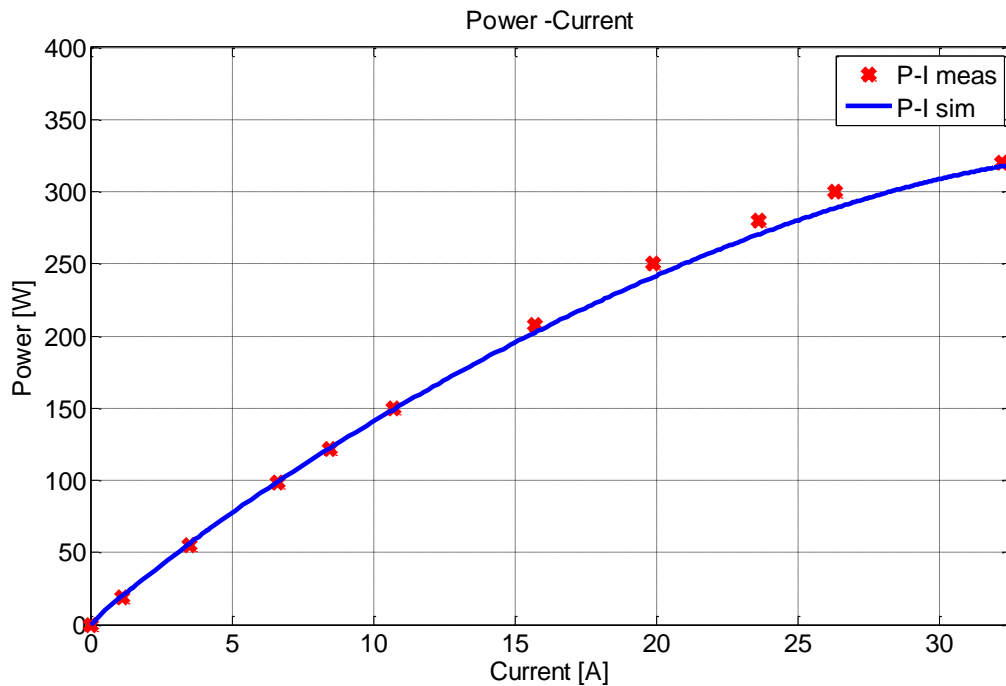


Διάγραμμα 6.14: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος σε θερμοκρασία 40 °C - προσομοίωση και πειραματική.

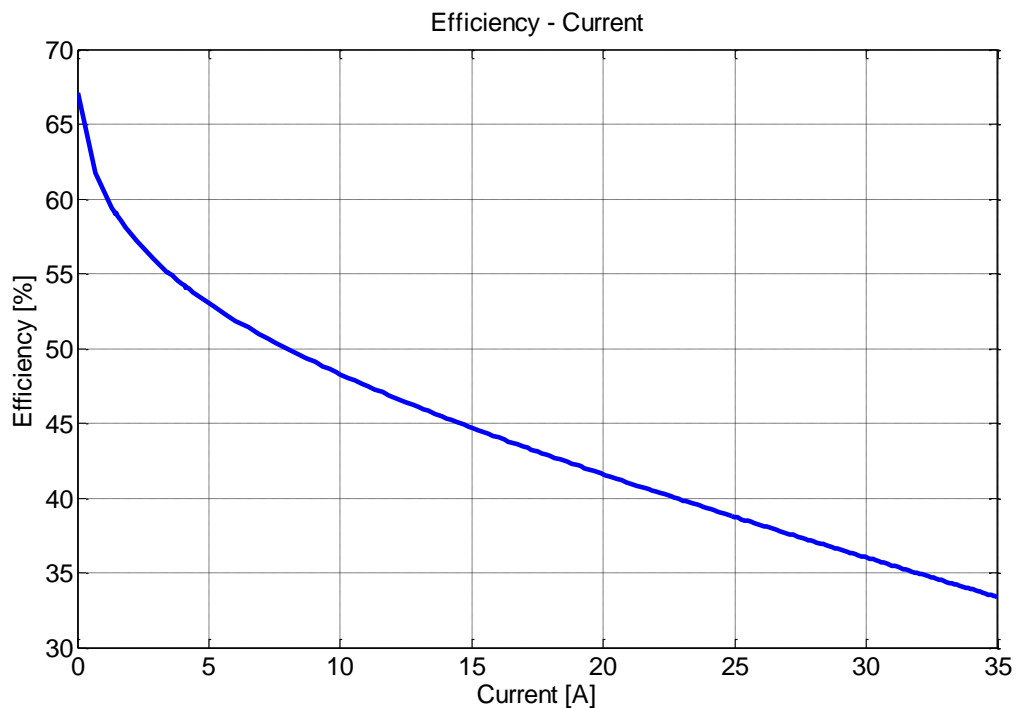


Διάγραμμα 6.15: Σχετικό σφάλμα τάσης ως προς το ρεύμα της κυψέλης σε θερμοκρασία 40°C.

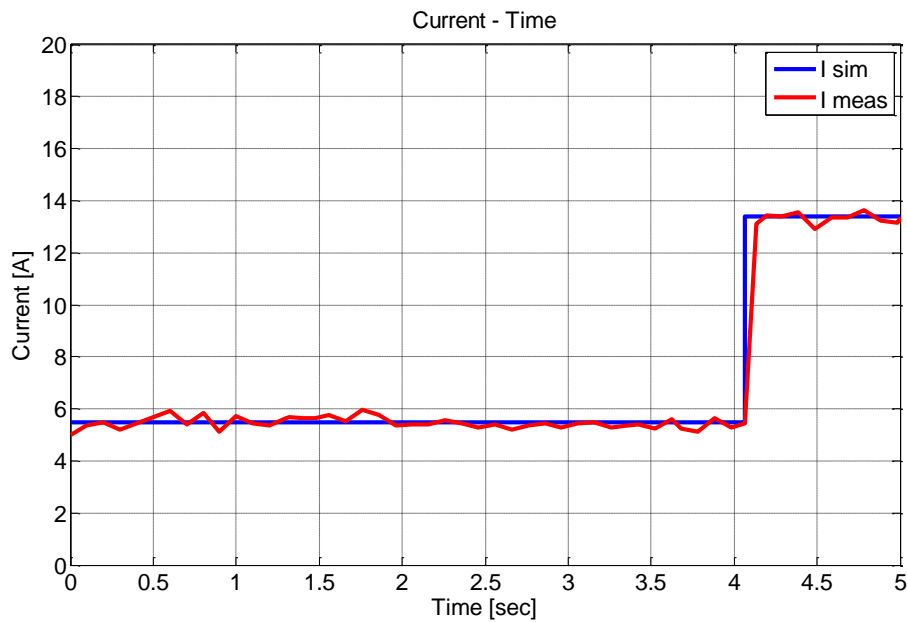
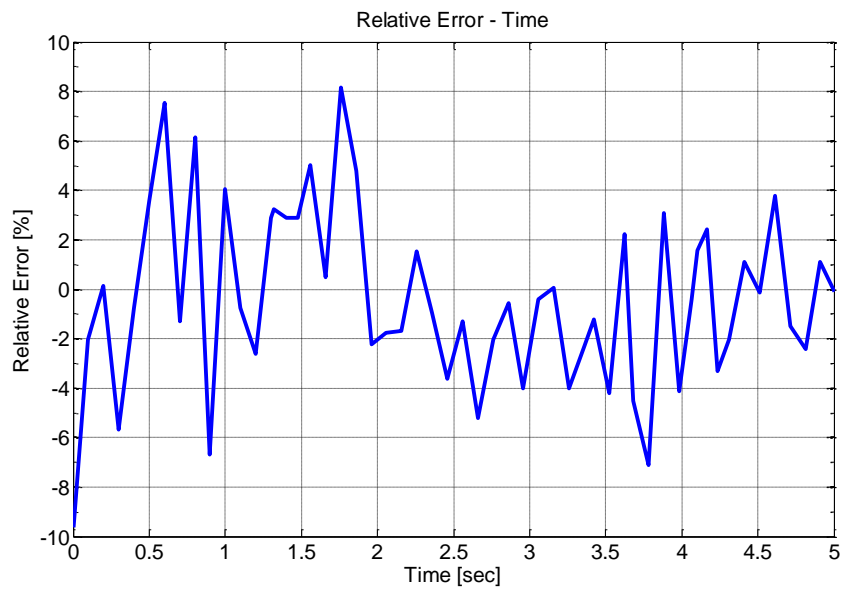
Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, το σφάλμα μεταξύ πειράματος και προσομοίωσης είναι πολύ μικρό (κάτω από $\pm 3\%$).

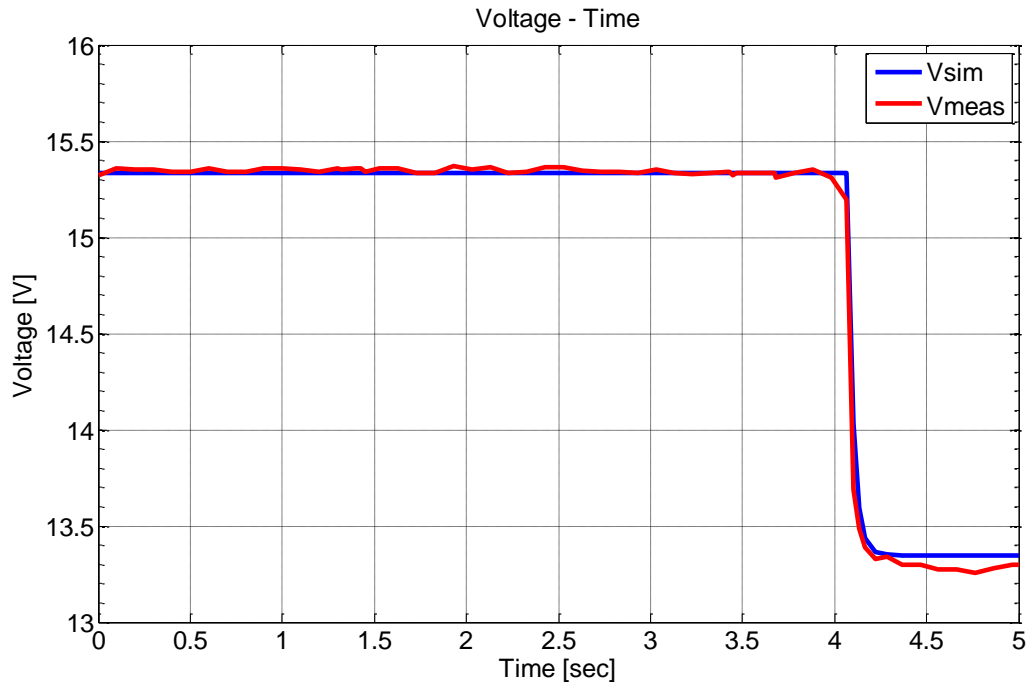


Διάγραμμα 6.16: Προσομοίωση Χαρακτηριστική καμπύλη ισχύος – ρεύματος σε θερμοκρασία 40 °C - προσομοίωση και πειραματική.

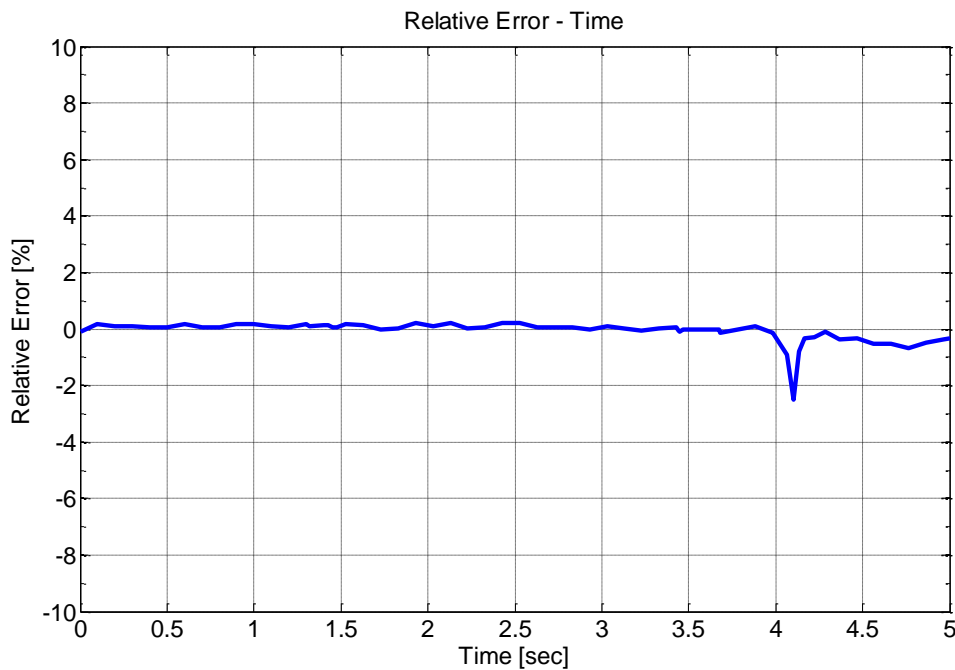


Διάγραμμα 6.17: Ο βαθμός απόδοσης σε σχέση με το ρεύμα σε θερμοκρασία 40 °C - προσομοίωση

6.3.1.2 1^η πειραματική δοκιμή – δυναμική συμπεριφοράΔιάγραμμα 6.18: Προσομοίωση του ρεύματος της 1^{ης} πειραματικής δοκιμής.Διάγραμμα 6.19: Σχετικό σφάλμα του ρεύματος που προσομοιώνεται συναρτήσει του χρόνου (1^η πειραματική δοκιμή)

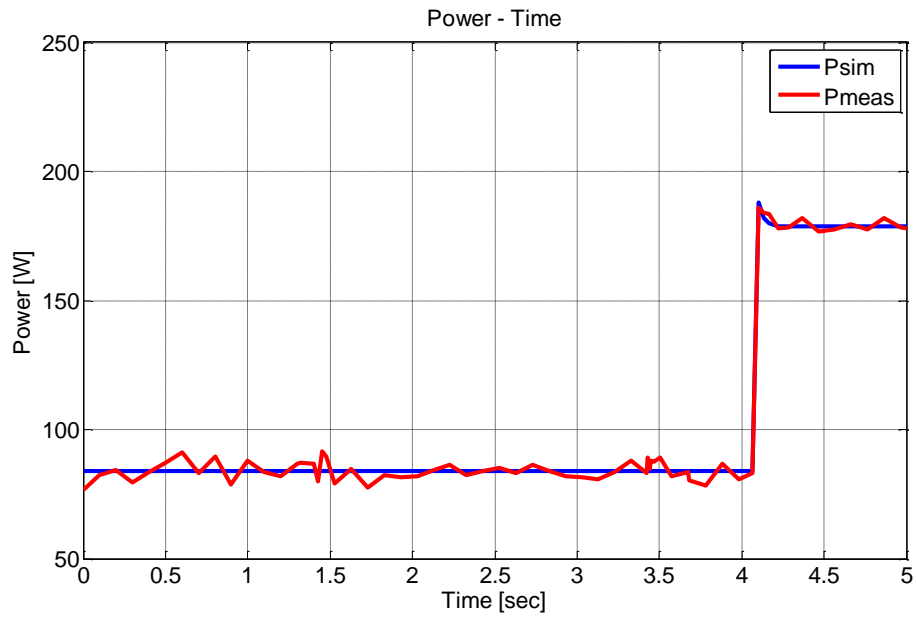


Διάγραμμα 6.20: Προσομοίωση δυναμικής απόκρισης (1^η πειραματική δοκιμή)



Διάγραμμα 6.21: Σχετικό σφάλμα της δυναμικής απόκρισης για την 1^η πειραματική δοκιμή.

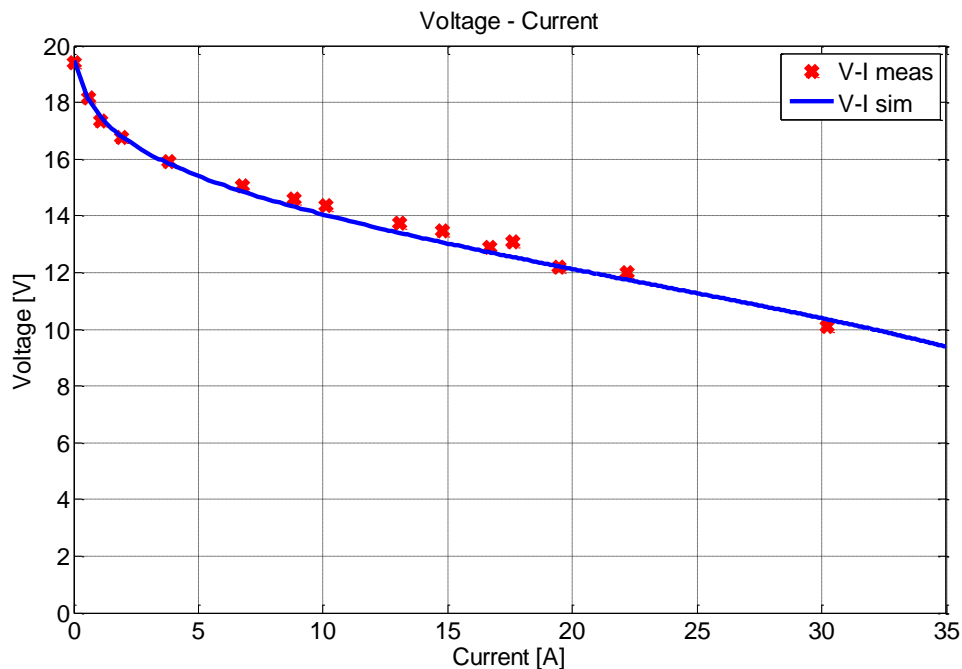
Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το μέγιστο σφάλμα μεταξύ μετρήσεων και προσομοίωσης είναι πολύ μικρό, περίπου 2%..



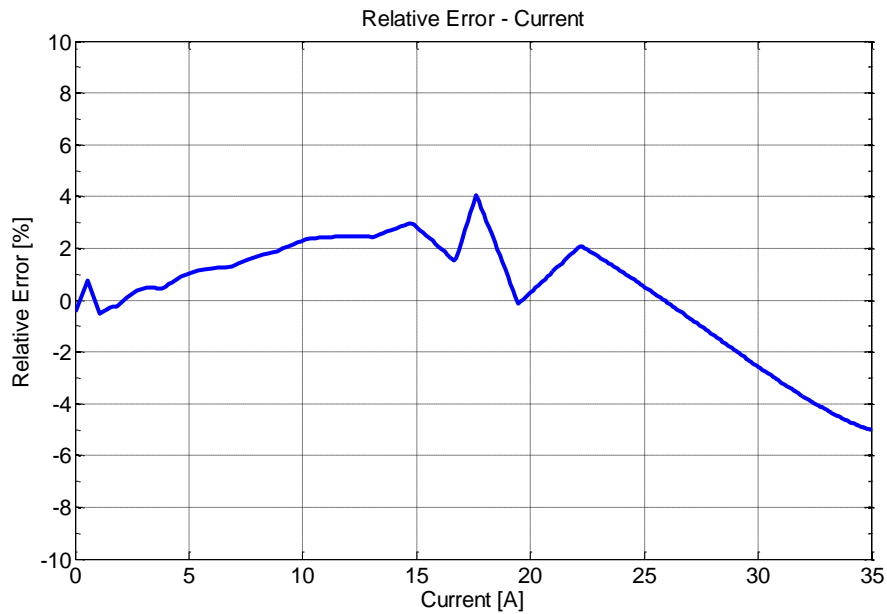
Διάγραμμα 6.22: Δυναμική απόκριση ισχύος (1^η πειραματική δοκιμή)

6.3.2 Σύγκριση του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα στη μόνιμη κατάσταση.

6.3.2.1 Μόνιμη κατάσταση στους 45⁰C

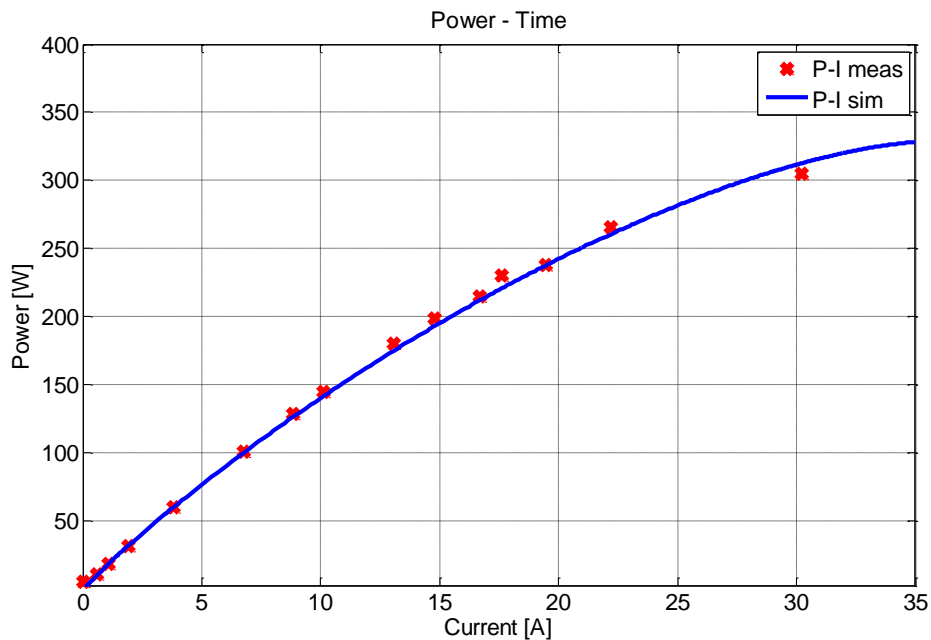


Διάγραμμα 6.23: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος σε θερμοκρασία 45⁰C - προσομοίωση και πειραματική.

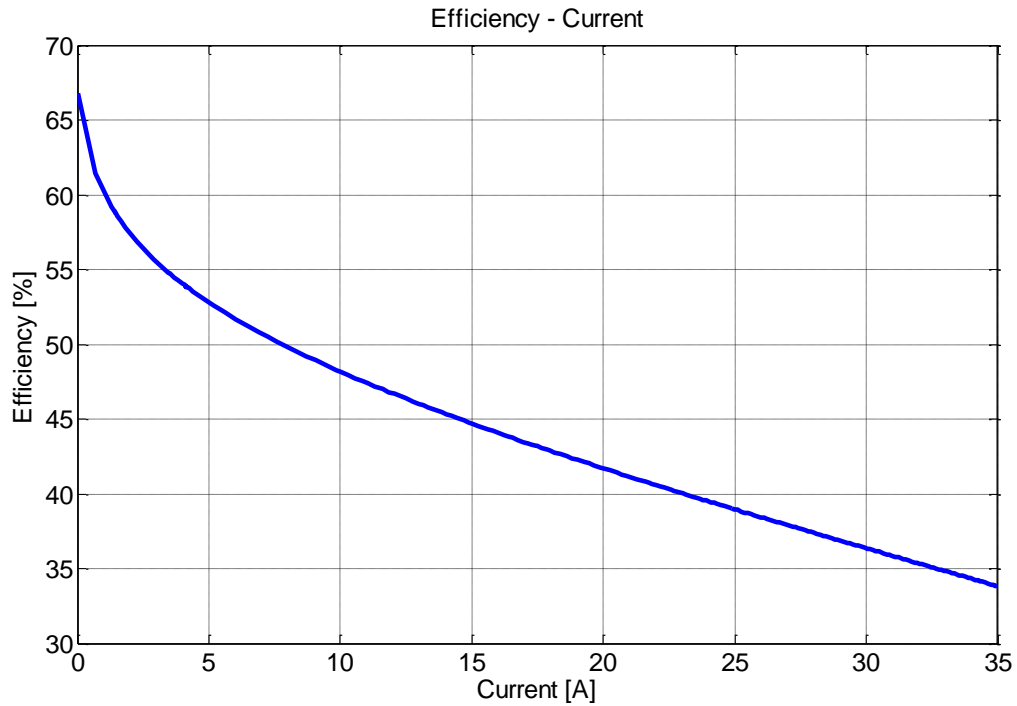


Διάγραμμα 6.24: Σχετικό σφάλμα τάσης ως προς το ρεύμα της κυψέλης σε θερμοκρασία 45⁰C

Η χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος προσομοιώνεται καλά, καθώς το σχετικό σφάλμα είναι μικρότερο του $\pm 5\%$.

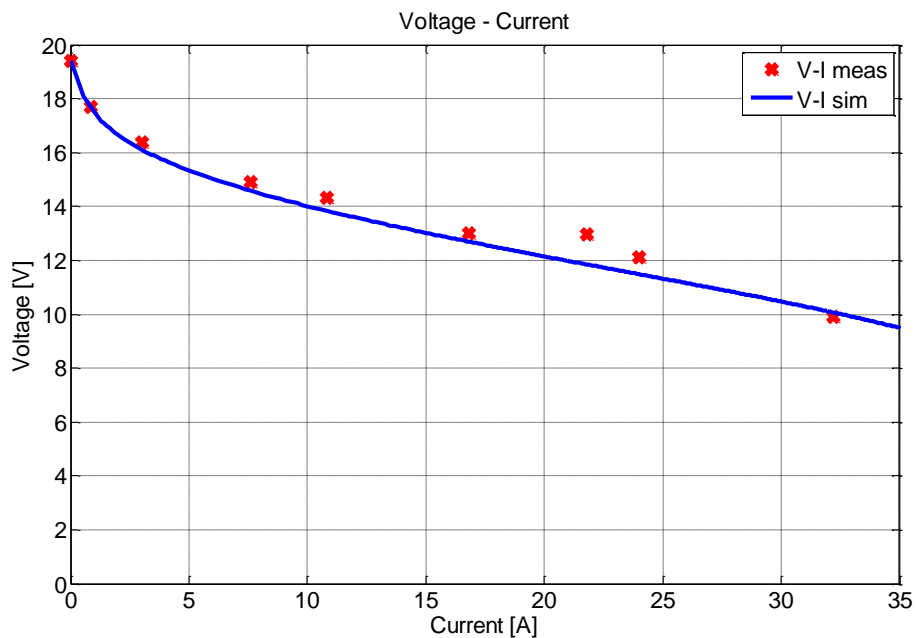


Διάγραμμα 6.25: Χαρακτηριστική καμπύλη ισχύος – ρεύματος σε θερμοκρασία 45⁰C - προσομοίωση και πειραματική.

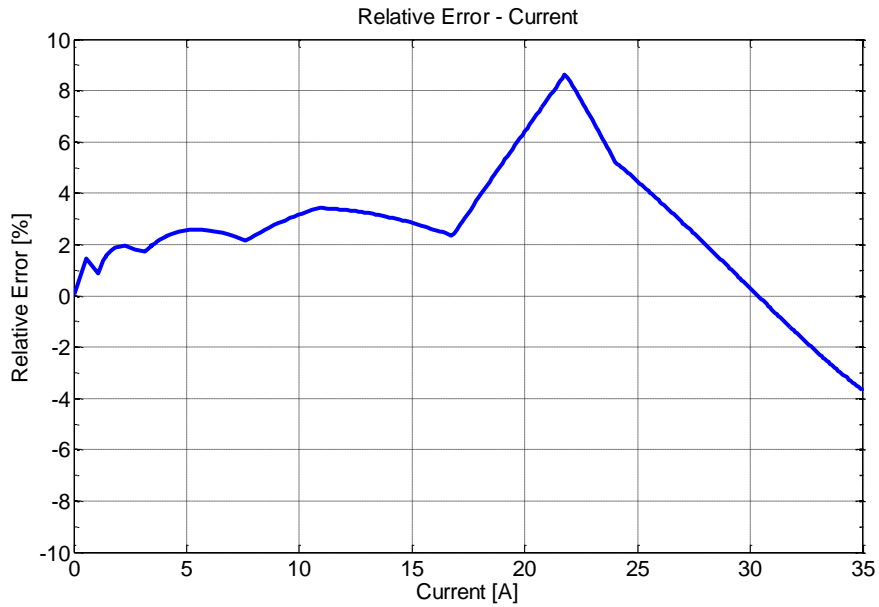


Διάγραμμα 6.26: Ο βαθμός απόδοσης σε σχέση με το ρεύμα σε θερμοκρασία 45 °C - προσομοίωση

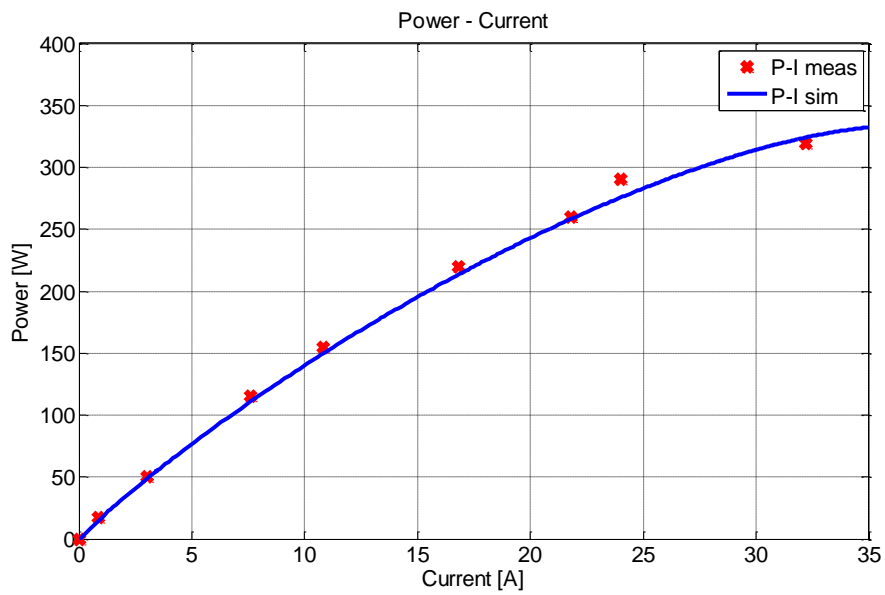
6.3.2.2 Μόνιμη κατάσταση στους 50°C



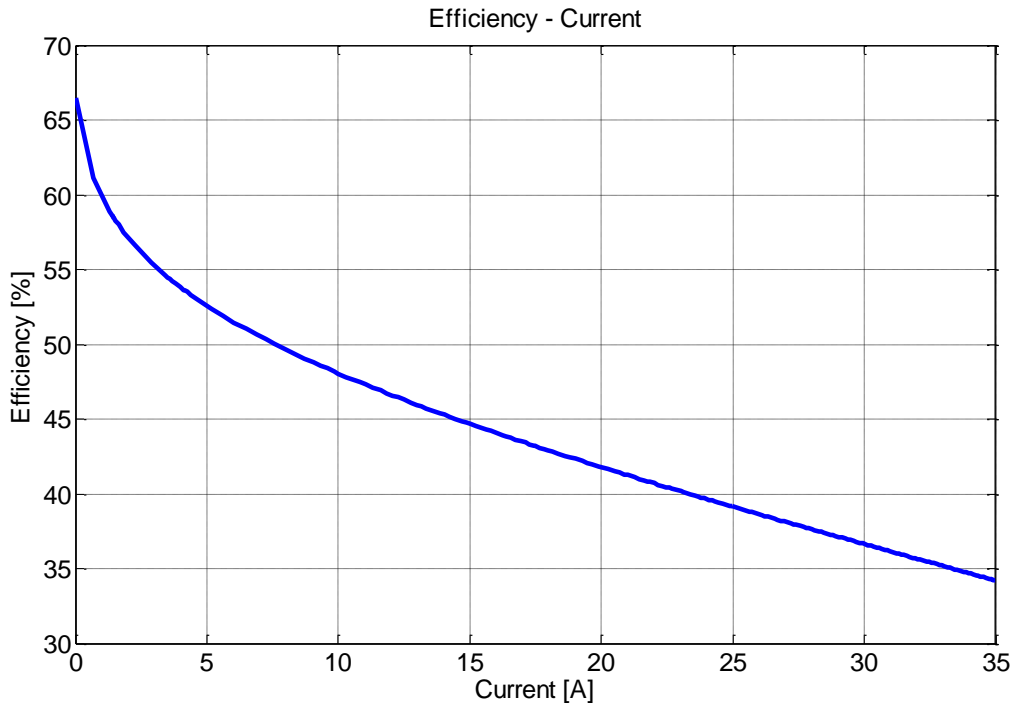
Διάγραμμα 6.27: Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης – ρεύματος σε θερμοκρασία 40 °C - προσομοίωση και πειραματική.



Διάγραμμα 6.28: Σχετικό σφάλμα τάσης ως προς το ρεύμα της κυψέλης σε θερμοκρασία 50⁰C

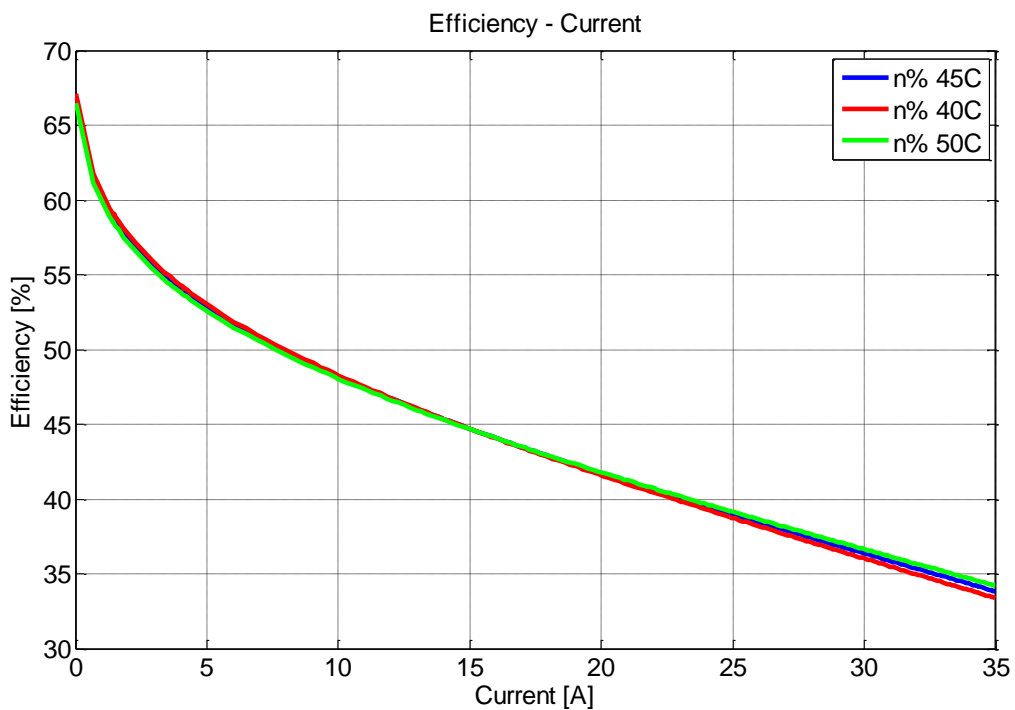


Διάγραμμα 6.29: Χαρακτηριστική καμπύλη ισχύος – ρεύματος σε θερμοκρασία 50⁰C - προσομοίωση και πειραματική.



Διάγραμμα 6.30: Ο βαθμός απόδοσης σε σχέση με το ρεύμα σε θερμοκρασία 50 °C - προσομοίωση

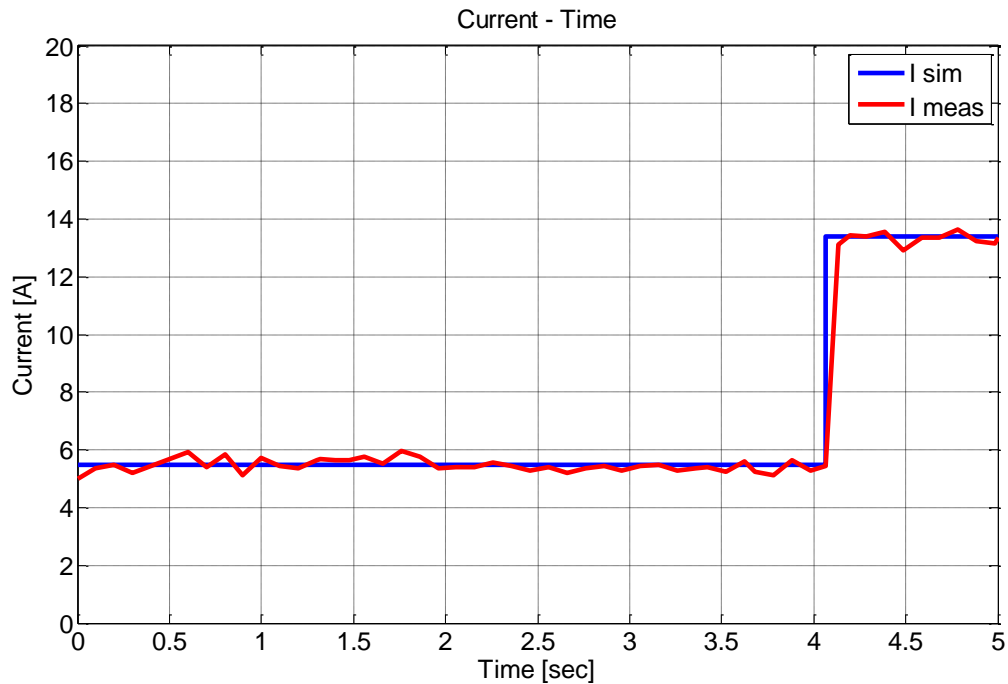
Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται μαζί, οι βαθμοί απόδοσης που υπολογίστηκαν από το δυναμικό μοντέλο:



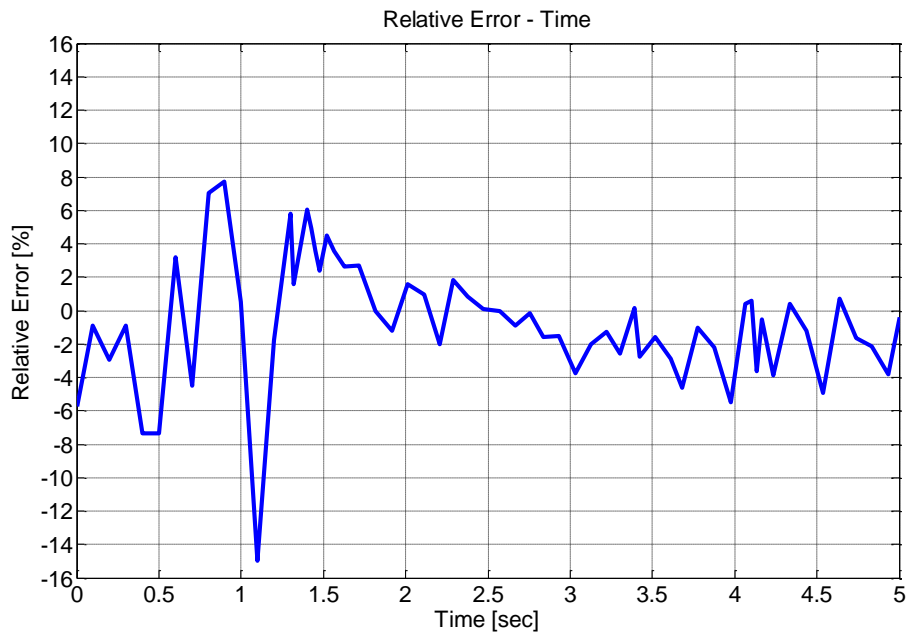
Διάγραμμα 6.31: Οι καμπύλες απόδοσης – ρεύμα, για τις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκε η μόνιμη κατάσταση της κυψέλης.

6.3.3 Σύγκριση δυναμικής συμπεριφοράς του μοντέλου προσομοίωσης με τη δυναμική απόκριση της συστοιχίας

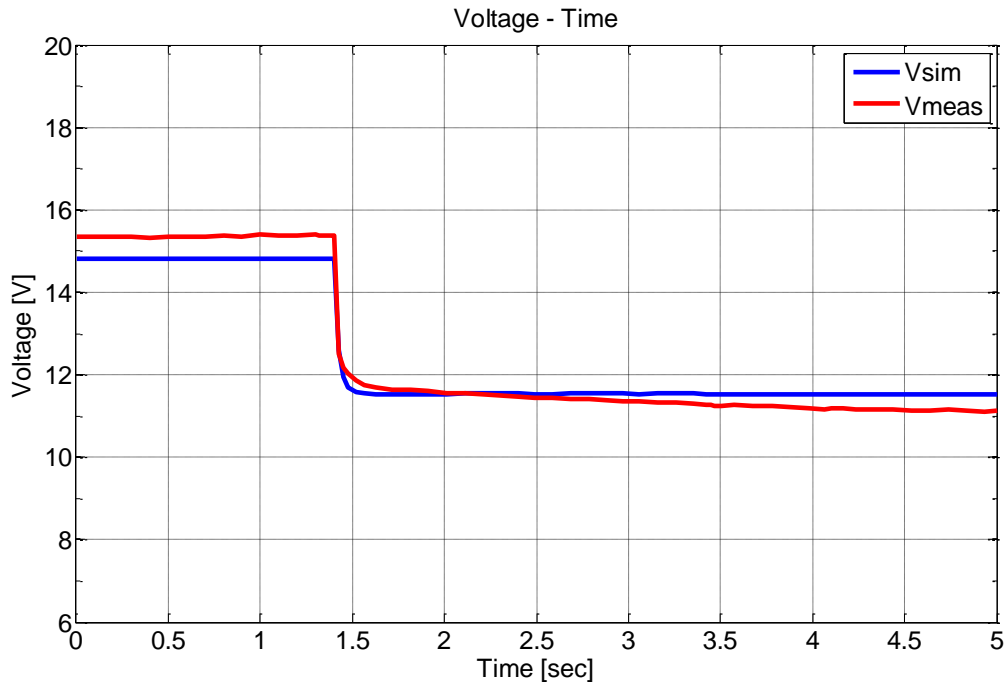
6.3.3.1 2η πειραματική δοκιμή (από 7 A στα 23.5 A)



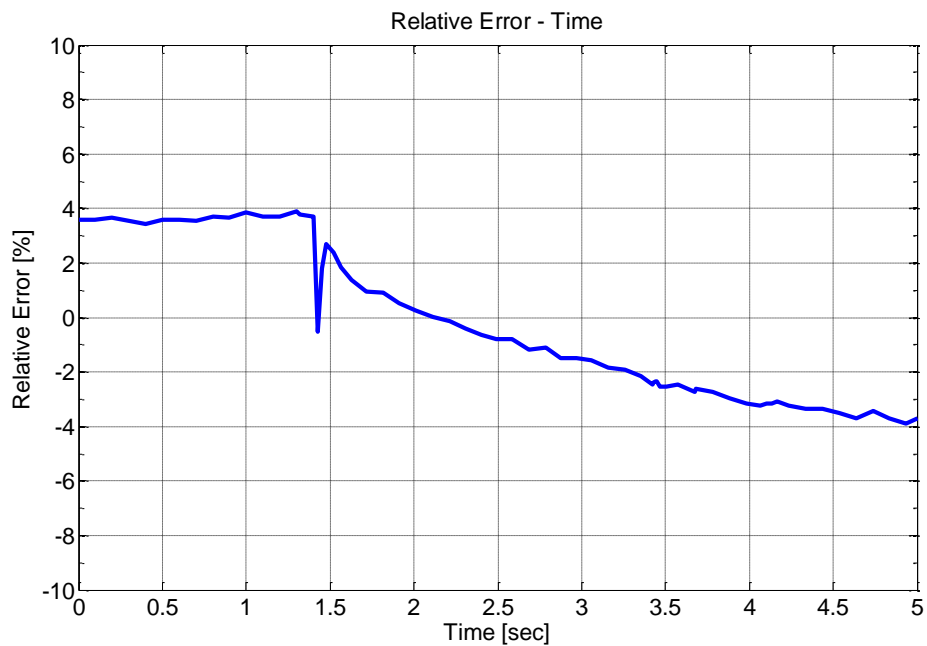
Διάγραμμα 6.32: Προσομοίωση του ρεύματος της 2^{ης} πειραματικής δοκιμής



Διάγραμμα 6.33: Σχετικό σφάλμα του ρεύματος που προσομοιώνεται συναρτήσει του χρόνου (2^η πειραματική δοκιμή)

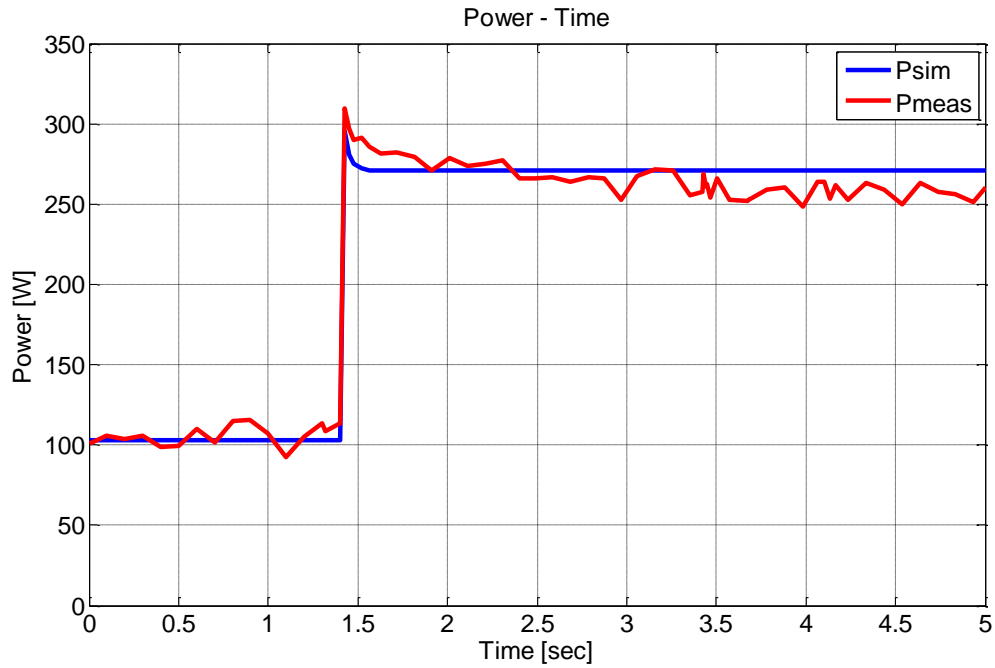


Διάγραμμα 6.34: Προσομοίωση δυναμικής απόκρισης (2^η πειραματική δοκιμή)



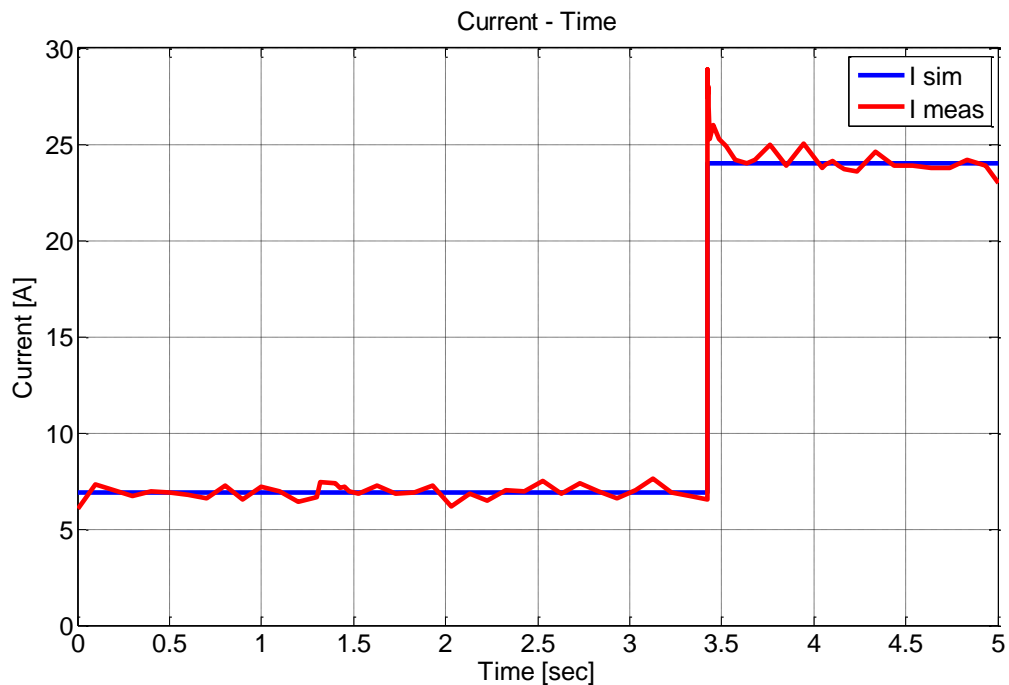
Διάγραμμα 6.35: Σχετικό σφάλμα της δυναμικής απόκρισης για την 2^η πειραματική δοκιμή.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το σχετικό σφάλμα της δυναμικής απόκρισης είναι μικρότερο του $\pm 4\%$. Συνεπώς γίνεται σωστή πρόβλεψη της δυναμικής συμπεριφοράς της κυψέλης από το μοντέλο.

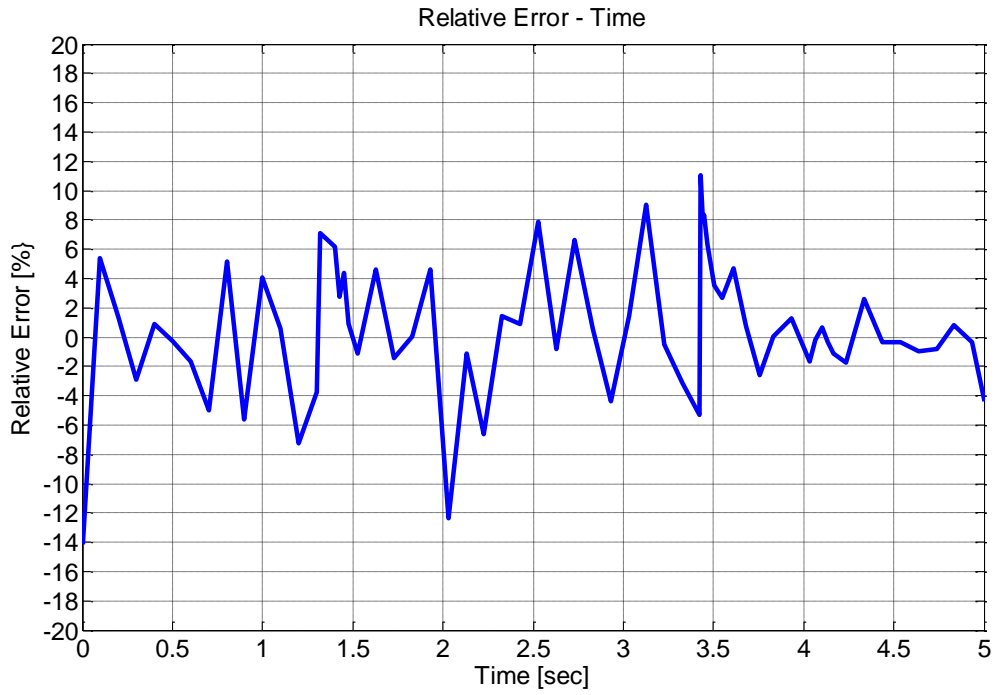


Διάγραμμα 6.36: Δυναμική απόκριση ισχύος (2^η πειραματική δοκιμή)

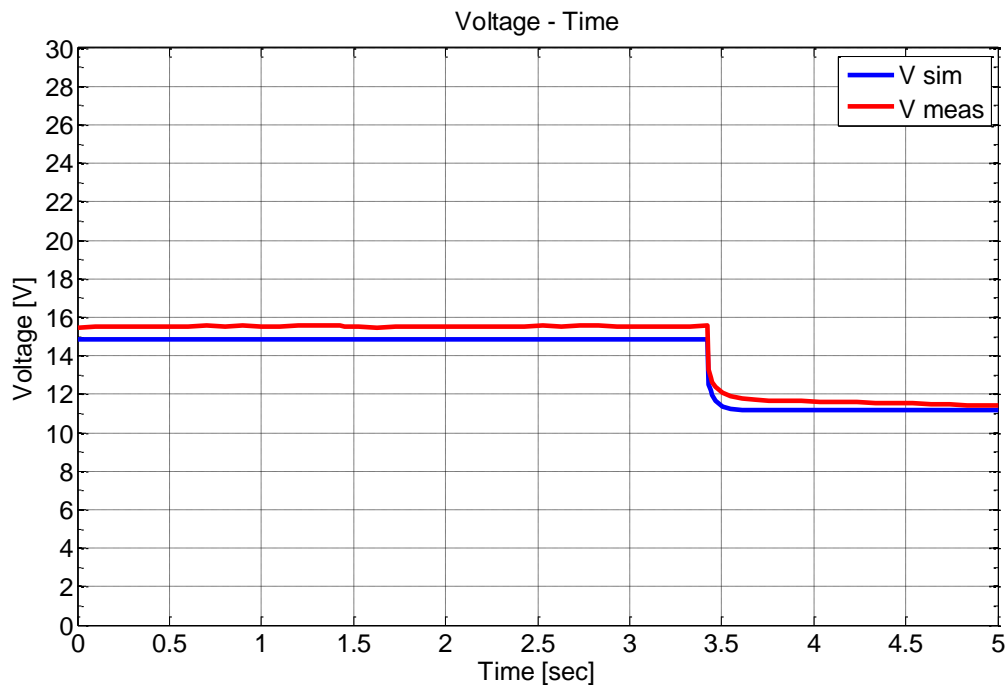
6.3.3.2 3η πειραματική δοκιμή (από 7 A στα 24 A)



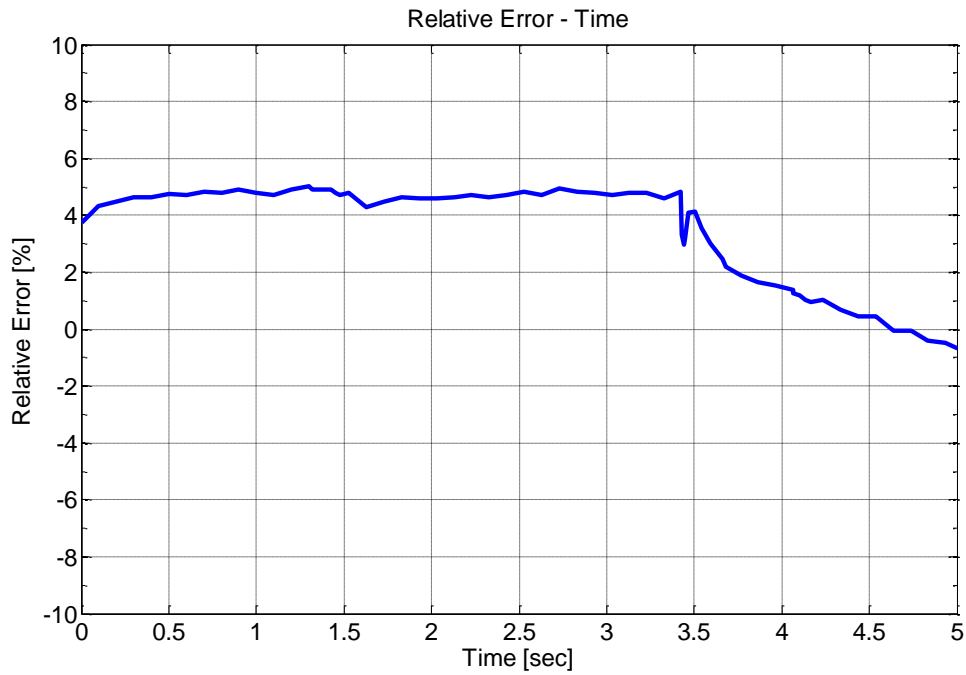
Διάγραμμα 6.37: Προσομοίωση του ρεύματος της 3^{ης} πειραματικής δοκιμής



Διάγραμμα 6.38: Σχετικό σφάλμα του ρεύματος που προσομοιώνεται συναρτήσει του χρόνου (3^η πειραματική δοκιμή)

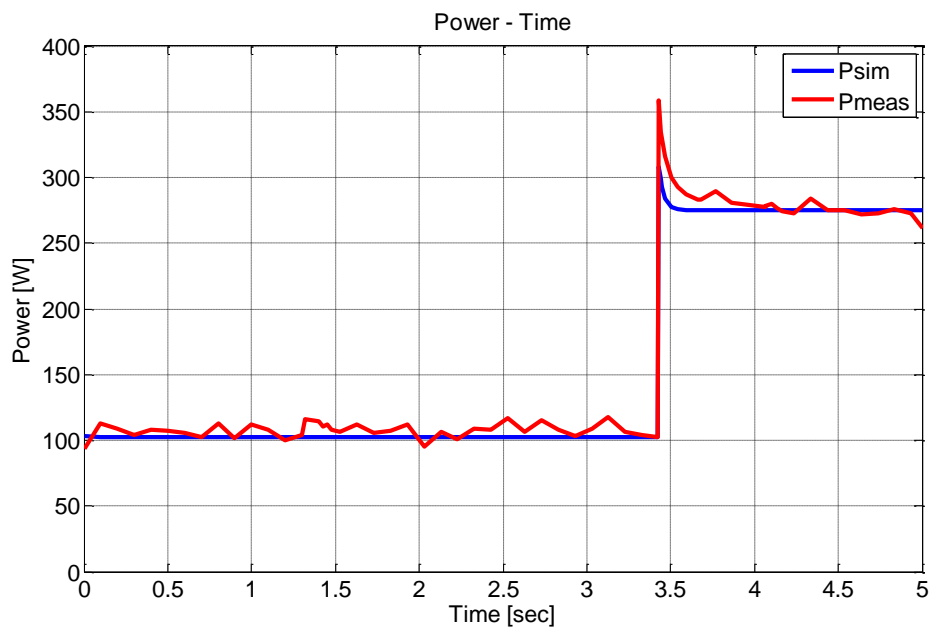


Διάγραμμα 6.39 Προσομοίωση δυναμικής απόκρισης (3^η πειραματική δοκιμή)



Διάγραμμα 6.40: Σχετικό σφάλμα της δυναμικής απόκρισης για την 3^η πειραματική δοκιμή.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι το σφάλμα είναι μικρότερο του $\pm 5\%$, οπότε η δυναμική απόκριση προσομοιώνεται επιτυχώς.



Διάγραμμα 6.41 Δυναμική απόκριση ισχύος (3^η πειραματική δοκιμή)

6.4 Αξιολόγηση δυναμικού μοντέλου

Η συστοιχία κυψελών καυσίμου του εργαστηρίου μελετήθηκε πειραματικά για ρεύματα τα οποία άνηκαν είτε στην περιοχή που κυριαρχούν οι απώλειες ενεργοποίησης (μικρά ρεύματα) είτε στην γραμμική περιοχή και πάρθηκαν μετρήσεις σε σταθερή θερμοκρασία. Όπως φαίνεται και από τα αντίστοιχα διαγράμματα, το προτεινόμενο δυναμικό μοντέλο αναπαράγει με μικρή απόκλιση αυτές τις πειραματικές χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης – ρεύματος και ισχύος – ρεύματος της συστοιχίας, ενώ υπολογίζει και το βαθμό απόδοσης της συστοιχίας.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης για τρεις απότομες μεταβολές του φορτίου σε θερμοκρασίες 37, 46 και 47⁰C αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα της προηγούμενης ενότητας προκύπτει, ότι το δυναμικό μοντέλο προβλέπει σωστά τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης, καθώς η δυναμική απόκρισή του έχει πολύ μικρή απόκλιση από την απόκριση της πειραματικής συστοιχίας.

7. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΟΥ Κ.Α.Π.Ε

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση της συστοιχίας κυψελών καυσίμου του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας. Στη συνέχεια γίνεται η προσομοίωση της συστοιχίας, αφού έχουν ενσωματωθεί στο δυναμικό μοντέλο οι εξισώσεις που δίνουν τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού και παρουσιάστηκαν στην ενότητα 4.4.5. Γίνεται η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και αξιολογείται το προτεινόμενο μοντέλο.

7.1 Σύστημα κυψελών καυσίμου του Κ.Α.Π.Ε

Στο Τμήμα Τεχνολογιών ΑΠΕ και Υδρογόνου του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας είναι τοποθετημένη η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων Gencore 5B48 της εταιρίας Plug Power, ισχύος 5kW. Το μοντέλο αυτό λειτουργεί ως μονάδα υποστήριξης σε τηλεπικοινωνιακούς σταθμούς ή σαν UPS. Τα κύρια περιφερειακά συστήματα που περιστοιχίζουν τη συστοιχία παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Περιφερειακά Συστήματα	Σχόλια
Αντλία του ψυκτικού – θερμαντικού μέσου	Αυτά τα συστήματα αποτελούν το σύστημα ψύξης - θέρμανσης
Ανεμιστήρας Ψύξης	
Heaters	
Blowers	Για εισαγωγή αέρα
Αντλία ανακυκλοφορίας του υδρογόνου	-
Ventilation fan	Μεταφέρει θερμότητα από το σύστημα στο περιβάλλον

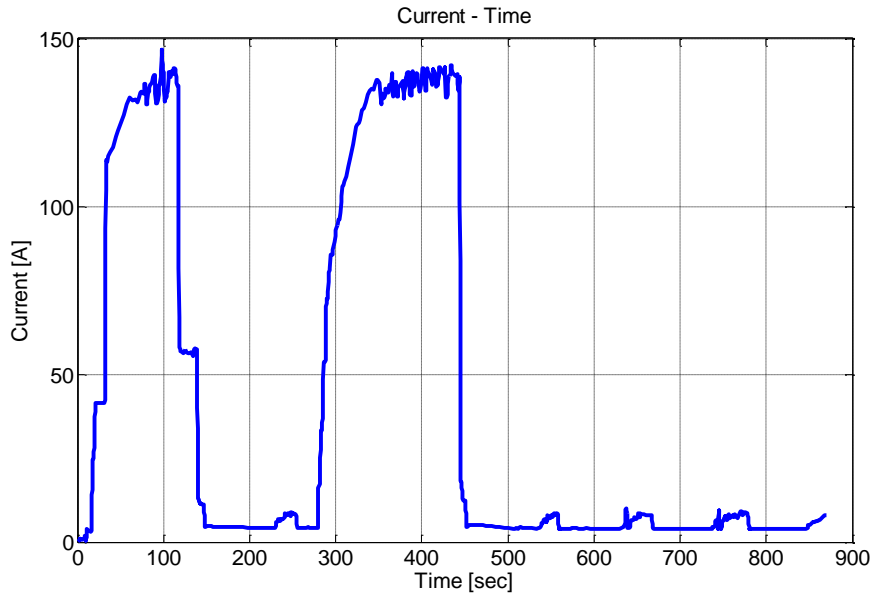
Πίνακας 7.1: Περιφερειακά συστήματα που περιστοιχίζουν τη συστοιχία Κυψελών καυσίμου του Κ.Α.Π.Ε.

7.2 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης

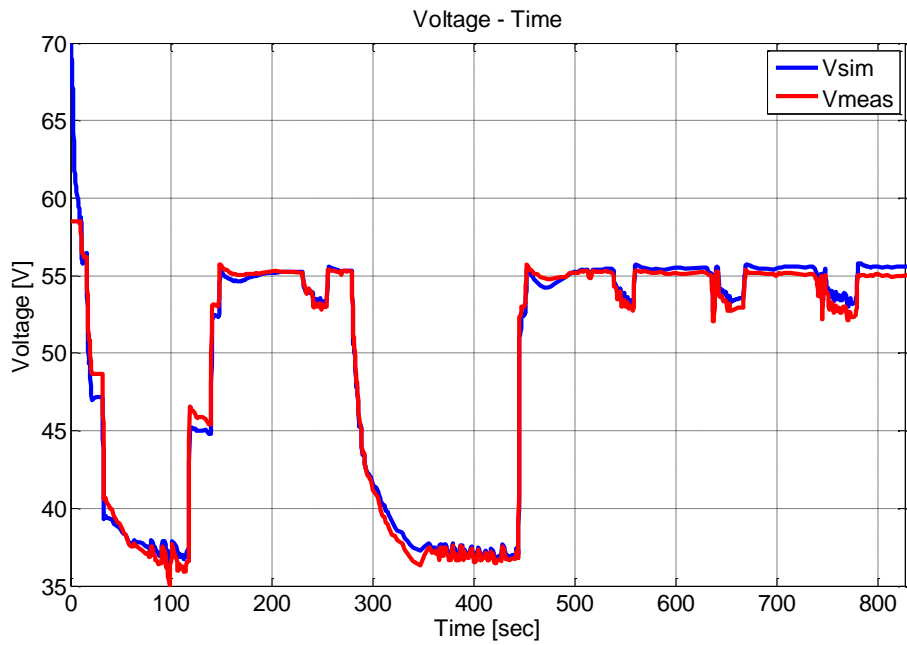
Για τη μελέτη της κυψέλης καυσίμου διεξήχθησαν τρεις σειρές μεταβατικών δοκιμών. Οι πρώτες δύο καταγραφές πραγματοποιήθηκαν με χρήση του συστήματος που εποπτεύει τη συστοιχία κυψελών καυσίμου, όπου καταγράφηκαν οι μεταβολές: του ρεύματος, της τάσης της κυψέλης και της θερμοκρασίας της. Κατά την προσομοίωση αυτών των δοκιμών η θερμοκρασία που μετρήθηκε δόθηκε ως είσοδο στο μοντέλο. Η τρίτη πειραματική δοκιμή καταγράφηκε με Fluke 345 PQ Clamp Meter του εργαστηρίου ηλεκτρικών μηχανών και ηλεκτρονικών ισχύος, ενώ κατά την προσομοίωση θεωρήθηκε μια μέση σταθερή θερμοκρασία 53 °C.

7.2.1 Παραμετροποίηση του δυναμικού μοντέλου

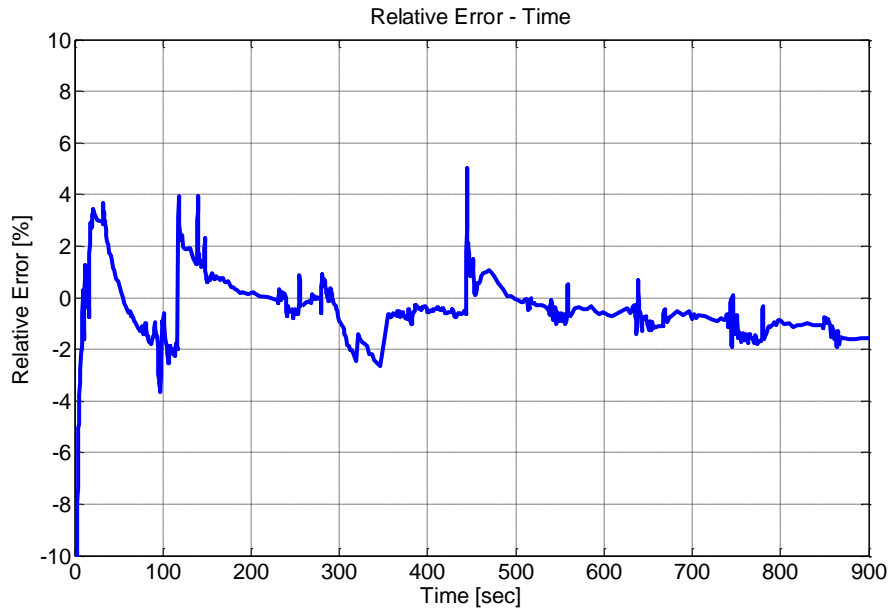
Για την παραμετροποίηση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκε η πρώτη σειρά μεταβάσεων που καταγράφηκε από το σύστημα που εποπτεύει τη λειτουργία της συστοιχίας. Ακολούθως παρουσιάζονται οι μετρήσεις και τα αντίστοιχα αποτελέσματα της προσομοίωσης.



Διάγραμμα 7.1: Μετρημένο και προσομοιωμένο ρεύμα - 1^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

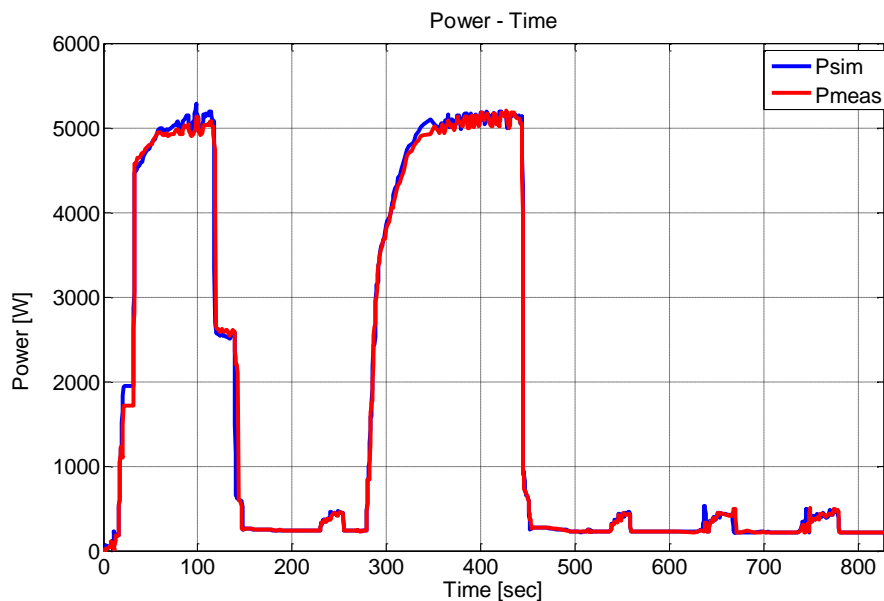


Διάγραμμα 7.2: Δυναμική απόκριση της κυψέλης - 1^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ



Διάγραμμα 7.3: Σχετικό σφάλμα της τάσης -- 1^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα το σφάλμα είναι μικρότερο του $\pm 5\%$. Η απόκλιση του μοντέλου στην αρχή είναι αναμενόμενη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συστοιχία έχει ανακτήσει την μόνιμη κατάσταση της και το σύστημα καταγραφής άρχισε να αποθηκεύει τις τιμές των δεδομένων την χρονική στιγμή μηδέν. Το δυναμικό μοντέλο όμως υποθέτει ότι την χρονική στιγμή μηδέν πραγματοποιήθηκε μεταβολή του φορτίου (μηδενικές αρχικές συνθήκες) και επομένως προσπαθεί να ανακτήσει με αργούς ρυθμούς την μόνιμη κατάσταση.



Διάγραμμα 7.4: Δυναμική απόκριση ισχύος κυψέλης - 1^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

7. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΟΥ Κ.Α.Π.Ε.

Οι παράμετροι του μοντέλου παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα

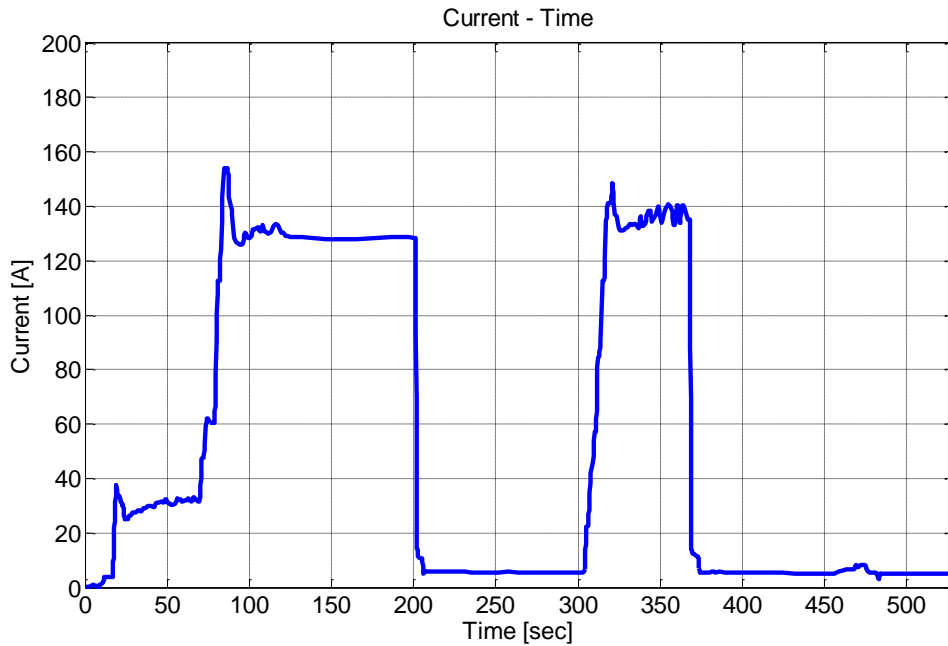
Παράμετροι	Τιμή
N	63
$K_r(\text{kmol/sA})$	$2.2802 \cdot 10^{-7}$
$t_{\text{H}_2}(\text{s})$	7
$K_{\text{H}_2}(\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \cdot \text{atm})$	$4.22 \cdot 10^{-5}$
$t_{\text{O}_2}(\text{s})$	6.74
$K_{\text{O}_2}(\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \cdot \text{atm})$	$2.11 \cdot 10^{-5}$
$t_{\text{H}_2\text{O}}(\text{s})$	11.418
$K_{\text{H}_2\text{O}}(\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \cdot \text{atm})$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
mf(%)	85
$r_{\text{H}_2\text{O}}$	1.168
$\Delta S^0(\text{mol} \cdot \text{K})$	-163.15
$T_0(\text{K})$	298
F(C/mol)	96485
R(J/mol·K)	8.314
$E_{\text{rev}}^0(\text{V})$	1.229
$L_{\text{mem}}(\mu\text{m})$	60
$A_s(\text{cm}^2)$	100
λ	14
$R_E(\Omega)$	$3 \cdot 10^{-4}$
$C_{\text{dl}}(\text{F})$	0.1
A(V)	0.0525
$i_0(\text{A})$	0.03
$i_n(\text{A})$	0.5
m(V)	10^{-5}
$n(\text{A}^{-1})$	0.05

Πίνακας 7.2: Οι παράμετροι του μοντέλου προσομοίωσης της συστοιχίας κυψελών του ΚΑΠΕ

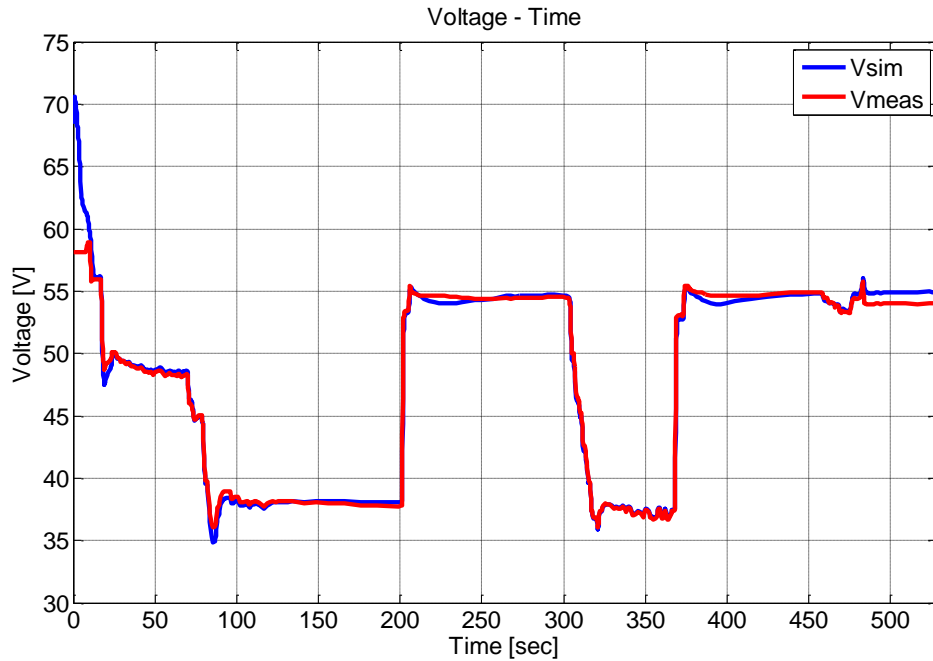
7.2.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων

Τα επόμενα διαγράμματα αφορούν τη δεύτερη και τρίτη πειραματική δοκιμή της κυψέλης καυσίμου. Στα διαγράμματα απεικονίζονται τόσο τα πειραματικά αποτελέσματα όσο και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, ενώ σχολιάζονται τα αποτελέσματα.

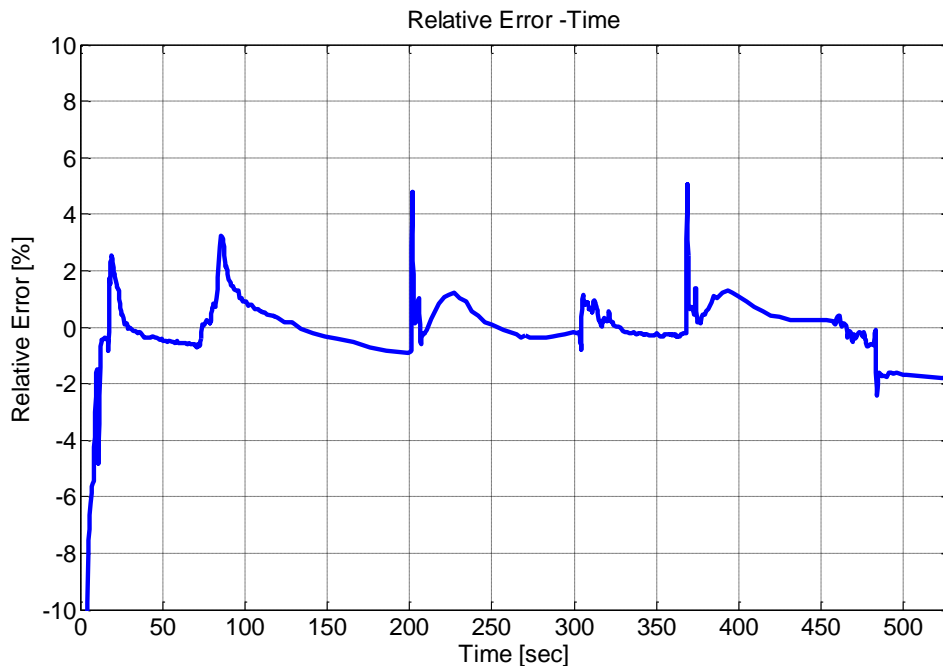
Στα διαγράμματα που ακολουθούν περιέχονται τα αποτελέσματα της δεύτερης πειραματικής δοκιμής:



Διάγραμμα 7.5: Μετρημένο και προσομοιωμένο ρεύμα - 2^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

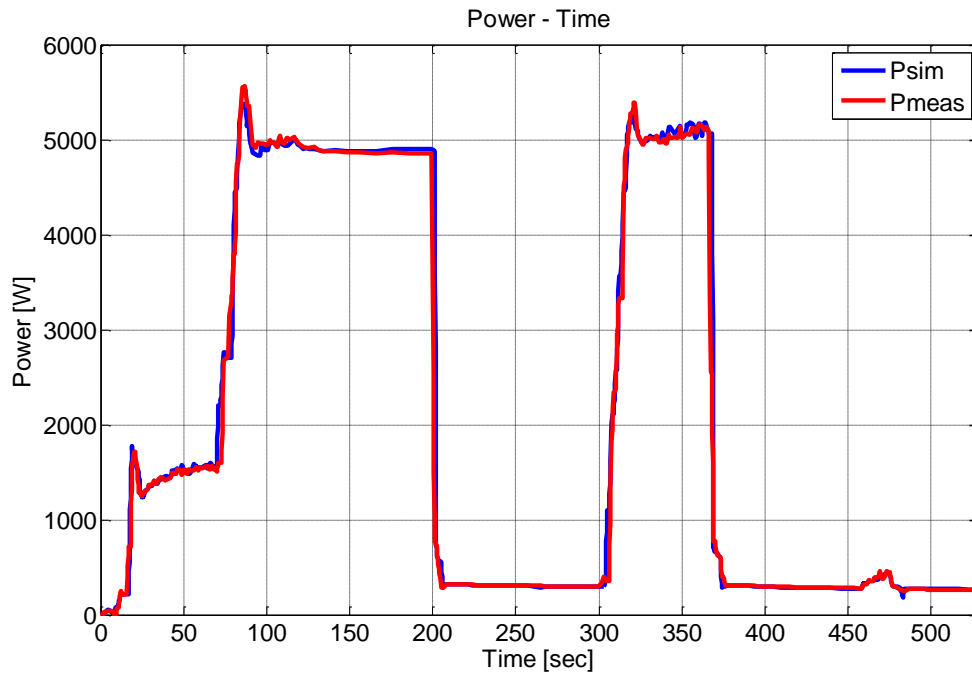


Διάγραμμα 7.6: Δυναμική απόκριση της κυψέλης - 2^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ



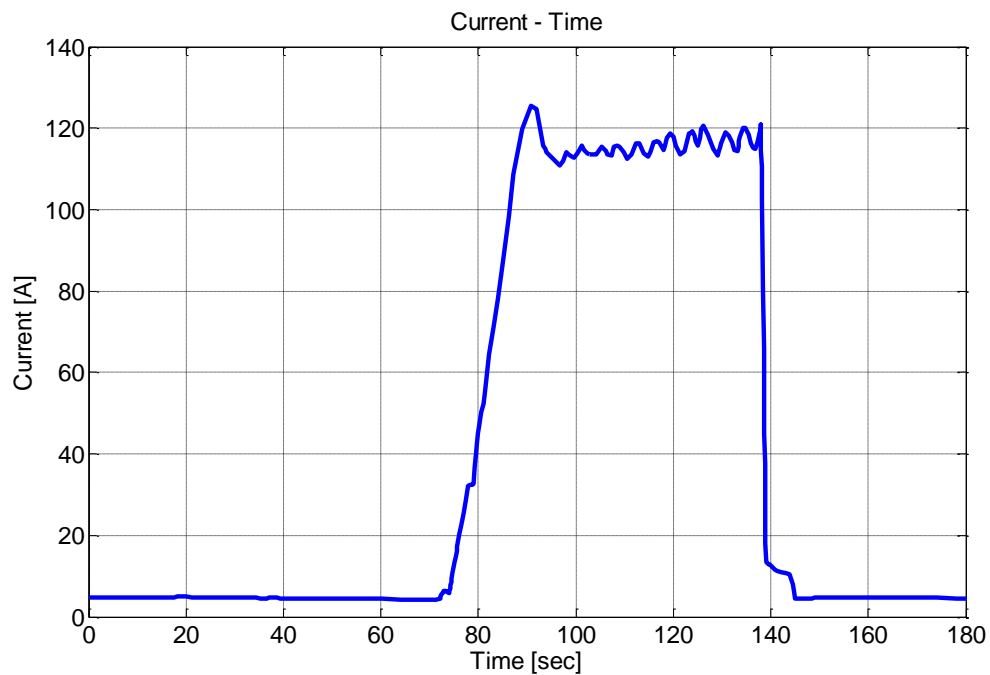
Διάγραμμα 7.7: Σχετικό σφάλμα της τάσης -- 2^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το παραπάνω διάγραμμα, το σχετικό σφάλμα της τάσης εξόδου της κυψέλης είναι μικρότερο του $\pm 5\%$. Το μεγάλο σφάλμα στην αρχή οφείλεται, όπως αναφέρθηκε και για την πρώτη πειραματική δοκιμή, στην προσομοίωση με μηδενικές αρχικές συνθήκες.

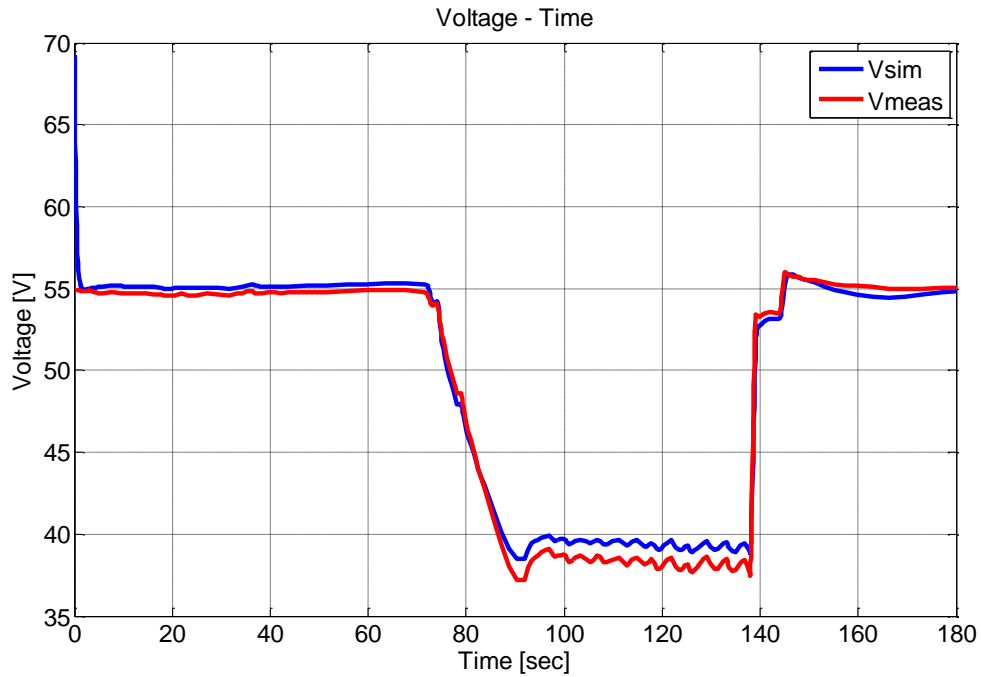


Διάγραμμα 7.8 Δυναμική απόκριση ισχύος κυψέλης - 2^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

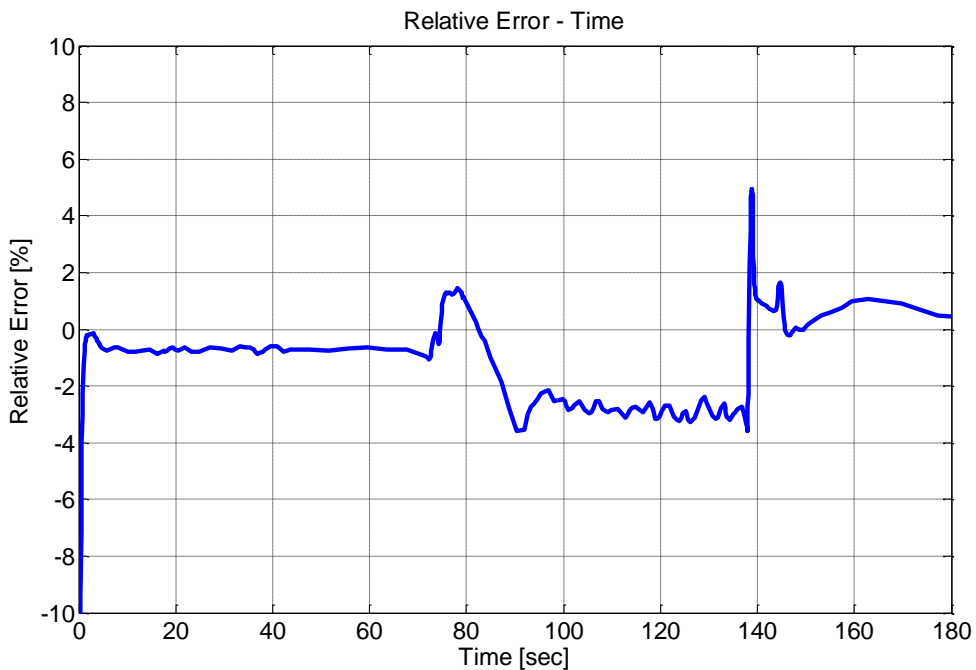
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τρίτης πειραματικής δοκιμής:



Διάγραμμα 7.9: Μετρημένο και προσομοιωμένο ρεύμα - 3^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

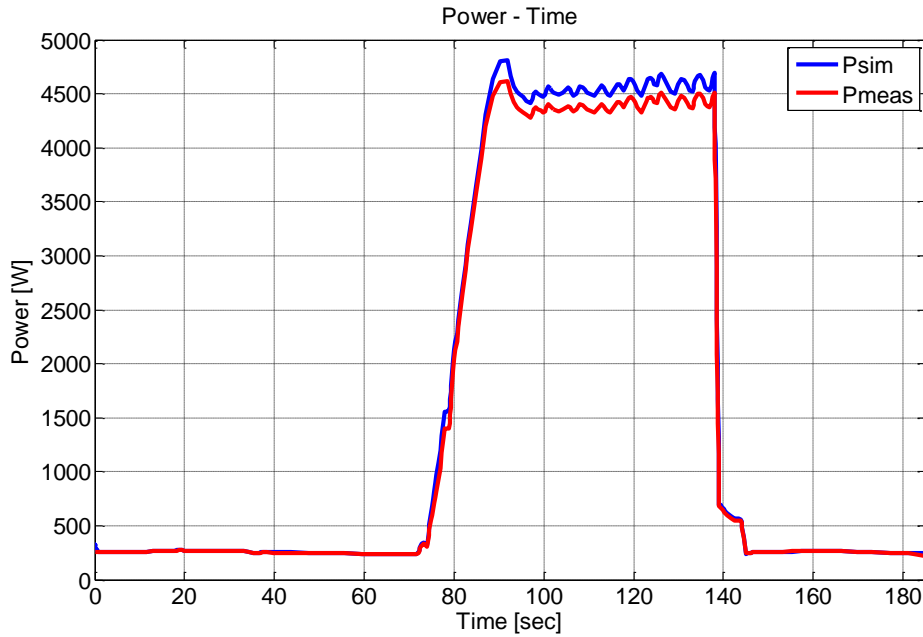


Διάγραμμα 7.10: Δυναμική απόκριση της κυψέλης - 3^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ



Διάγραμμα 7.11: Σχετικό σφάλμα της τάσης -- 3^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το παραπάνω διάγραμμα, το σχετικό σφάλμα της τάσης εξόδου της κυψέλης είναι μικρότερο του $\pm 5\%$.



Διάγραμμα 7.12 Δυναμική απόκριση ισχύος κυψέλης - 3^η πειραματική δοκιμή ΚΑΠΕ

7.2.3 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

Εξετάστηκε η δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης για τρεις μεταβατικές δοκιμές. Από τα διαγράμματα της προηγούμενης ενότητας προκύπτει, ότι το δυναμικό μοντέλο προβλέπει σωστά τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης, καθώς η δυναμική απόκρισή του έχει πολύ μικρή απόκλιση από την απόκριση της πειραματικής συστοιχίας, της τάξης του $\pm 5\%$.

Η καθυστέρηση στην απόκριση της κυψέλης που προσδίδουν τα μηχανικά βοηθητικά συστήματα είναι της τάξης των μερικών δεκάδων δευτερολέπτων. Τα αποτελέσματα του δυναμικού μοντέλου με τις εξισώσεις που προσδιορίζουν τις μερικές πιέσεις, με κάποια χρονική καθυστέρηση, σε σχέση με το ρεύμα ακολουθεί χρονικά σωστά τα πειραματικά αποτελέσματα.

8. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάστηκαν τα θερμοδυναμικά και τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της κυψέλης και εξετάστηκε ενδελεχώς, πως αυτά επηρεάζουν την τερματική τάση και γενικότερα τη δυναμική απόκριση της κυψέλης.

Στα πλαίσια της μελέτης, πραγματοποιήθηκε ανασκόπηση στα κυριότερα ηλεκτρικά ισοδύναμα μοντέλα που έχουν προταθεί στη διεθνή βιβλιογραφία και επιτρέπουν την αναπαράσταση της δυναμικής συμπεριφοράς της κυψέλης. Επιλέχθηκε και αναλύθηκε το ηλεκτρικό ισοδύναμο Larminie – Dicks, λόγω της απλότητας των ηλεκτρικών στοιχείων που το απαρτίζουν σε συνδυασμό με την αποτελεσματική προσομοίωση της δυναμικής συμπεριφοράς της κυψέλης. Στην συνέχεια προσδιορίστηκαν οι εξισώσεις, οι οποίες μοντελοποιούν ικανοποιητικά τα θερμοδυναμικά και τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα και ενσωματώθηκαν στο παραπάνω ηλεκτρικό ισοδύναμο μοντέλο με κατάλληλη επέκτασή του.

Η πειραματική επιβεβαίωση πραγματοποιήθηκε σε μια κυψέλη της εταιρίας Tropical AEBE με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων Ballard, ονομαστικής ισχύος 500 W, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για την τροφοδοσία του κινητήριου συστήματος του ερευνητικού ηλεκτρικού οχήματος «Προμηθέας», το οποίο κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρικών Μηχανών και Ηλεκτρονικών Ισχύος του ΕΜΠ και συμμετείχε στον ευρωπαϊκό διαγωνισμό ShellEcoMarathon 2010. Μελετήθηκε η μόνιμη κατάσταση λειτουργίας και η δυναμική συμπεριφορά της συγκεκριμένης κυψέλης και καταγράφηκαν έξι σειρές μετρήσεων σε φορτία που αντιστοιχούν τόσο στη γραμμική περιοχή λειτουργίας όσο και στην περιοχή που κυριαρχούν οι απώλειες ενεργοποίησης.

Στη συνέχεια το δυναμικό μοντέλο επεκτάθηκε έτσι ώστε να μπορεί να προσομοιώσει και εμπορικά συστήματα κυψελών καυσίμου τα οποία περιλαμβάνουν βοηθητικά μηχανικά

μέρη. Η πειραματική επιβεβαίωση έγινε στη συστοιχία κυψελών καυσίμου του Τμήματος Τεχνολογιών ΑΠΕ και Υδρογόνου του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας. Μελετήθηκε η δυναμική συμπεριφορά της συγκεκριμένης κυψέλης και καταγράφηκαν τρεις σειρές μετρήσεων.

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξάχθηκαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Στην περιοχή των θερμοκρασιών που εξετάστηκαν ($30\text{ }^{\circ}\text{C} - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) η τερματική τάση της κυψέλης της εταιρίας Tropical, που μελετήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτρικών Μηχανών και Ηλεκτρονικών Ισχύος, φαίνεται να μην επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας.
2. Η παραπάνω πειραματική κυψέλη PEMFC που εξετάστηκε παρουσιάζει γρήγορη δυναμική απόκριση, στις απότομες μεταβολές του φορτίου, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι οι κυψέλες τέτοιου τύπου είναι κατάλληλες για εφαρμογές ηλεκτροκίνησης.
3. Το δυναμικό μοντέλο που προτείνεται στην παρούσα διπλωματική εργασία μπορεί να προβλέπει και αναπαριστά χωρίς σημαντικό σφάλμα τόσο τη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας όσο και τη δυναμική συμπεριφορά της πειραματικής κυψέλης. Ειδικά για την δυναμική συμπεριφορά, οι αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές είναι μικρότερη του $\pm 5\%$.
4. Το δυναμικό μοντέλο με την προτεινόμενη κατάλληλη επέκταση, μπορεί να προβλέπει χωρίς σημαντικό σφάλμα (μικρότερο του $\pm 5\%$) τη δυναμική συμπεριφορά εμπορικών συστημάτων κυψελών καυσίμου, τα οποία περιλαμβάνουν και βοηθητικά συστήματα, όπως αυτό του Κ.Α.Π.Ε.

8.1 Σημεία προαγωγής της Επιστήμης

Με βάση όσα προαναφέρθηκαν τα κυριότερα σημεία συνεισφοράς της εργασίας στην Επιστήμη είναι:

- η ανάπτυξη ενός δυναμικού μοντέλου αναπαράστασης της κυψέλης υδρογόνου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων μέσω κατάλληλης επέκτασης του μοντέλου Larminie – Dicks
- Ο προσδιορισμός των παραμέτρων του μοντέλου μέσω κατάλληλων δοκιμών σε κυψέλη ισχύος 500 W

- Ο προσδιορισμός των παραμέτρων του μοντέλου μέσω κατάλληλων δοκιμών σε κυψέλη ισχύος 5 kW.

8.2 Θέματα για περαιτέρω διερεύνηση

Περαιτέρω διερεύνηση θα μπορούσε να διεξαχθεί στα ακόλουθα θέματα:

- Διασύνδεση του προτεινόμενου δυναμικού μοντέλου με μοντέλα προσομοίωσης ηλεκτρονικών ισχύος, κινητήρων και συστημάτων ελέγχου, με σκοπό τη μελέτη ενός ολοκληρωμένου συστήματος ηλεκτροκίνησης.
- Επέκταση του μοντέλου ώστε να συμπεριλαμβάνει τις μεταβολές των μερικών πιέσεων σε σχέση με τη διάχυση των αερίων στις διπολικές πλάκες.
- Μελέτη της διαχείρισης του νερού και της επίδρασης της υγρασίας στη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [AAD+08] Adzakpa K., Agbossou K., Dubé Y., Dostie M., Fournier M., Poulin A.: PEM Fuel Cells Modeling and Analysis Through Current and Voltage Transient Behaviors, IEEE Transactions on Energy Conversion, 23 (2), June 2008.
- [ABH] Advantages & Benefits of Hydrogen and Fuel Cell Technologies
http://www.fuelcellmarkets.com/article_flat.fcm?subsite=1&articleid=663
- [HKZ91] Hellsing B., Kasemo B., Zhdanov V.: Kinetics of the Hydrogen – Oxygen Reaction on Platinum, Journal of Catalysis, 132, p.210-228, April 1991.
- [CFC+04] Corrêa J., Farret F., Canha L., Simões M.: An Electrochemical-Based Fuel-Cell Model Suitable for Electrical Engineering Automation Approach, IEEE Transactions on Industrial Electronics, 51(5), October 2004.
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1339484&userType=inst>
- [Cra06] Crawley G.: Fuel Cell Today, March 2006
http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/archive/Article_1084_PEM%20article.pdf
- [CHF] Collecting the History of Fuel Cells: A Smithsonian Research Project
<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/>
- [DT75] Dus R., Tompkins F.: Mechanism of the Hydrogen-Oxygen Reaction on Platinum Films from Surface Potential Measurements, Proceedings of the Royal Society of London, series A, 343, p.477-488, 1975
<http://www.jstor.org/stable/78919?seq=1>

- [Gko09] Ηλίας Π. Γκούγκας: Ανάλυση λειτουργίας και ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για την μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Διπλωματική εργασία Ε.Μ.Π, Αθήνα, Φεβρουάριος 2009.
- [Hau07] Haubrock, Jens: Parametrierung elektrischer äquivalentschaltbilder von PEM Brennstoffzellen. Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστημίου Μαγδεμβούργου Γερμανία, 2007.
<http://diglib.uni-magdeburg.de/Dissertationen/2007/jenhaubrock.pdf>
- [IK08] Ιατρόπουλος Γ., Κοντογιάννης Ι.: Μοντελοποίηση συστήματος διανεμημένης παραγωγής με κυψέλες καυσίμου και προσομοίωση μεταβατικών φαινομένων, Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 2008.
<http://vivliothmyy.ee.auth.gr/381/1/Διπλωματική-Δυναμική-προσομοίωση-κυψελών-καυσίμου.pdf>
- [JLW+09] Jia J., Li Q., Wang Y., Cham Y., Han M.: Modeling and Dynamic Characteristic Simulation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, IEEE Transactions on Energy Conversion, 24 (1), March 2009.
- [KPM+10] Kunusch C., Puleston P., Mayosky M., Moré M.: Characterization and experimental results in PEM fuel cell electrical behavior, International Journal of Hydrogen Energy, 35, p.5876-5881, January 2010.
- [KR55] Krylov O., Roginsky S.: Possible Mechanism of the Catalytic Oxidation of Hydrogen on Metals, Academy of Science of the USSR, June 1955
- [Lar94] J.R.J. Larminie: Current Interrupt Techniques for Circuit Modelling. IEEE Colloquium on Electrochemical Measurement, pp. 12/1-12/6, 1994.
http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?isnumber=8417&arnumber=367898&count=11&index=0
- [LD03] Larminie J., Dicks A.: Fuel Cell Systems Explained. Wiley, 2003 (second edition).
- [LKP+08] Lazarou S., Karavotas K., Pyrgioti E., Alexandridis A.: PEM Fuel Cell Equivalent Circuit Models, a Review, Proceedings of the Eighth IASTED

-
- International Conference Power and Energy Systems (EuroPES 2008), Corfu, Greece, June 2008
- [MAH+00] Mann R., Amphlett J., Hooper M., Jensen H., Peppley B., Roberge P.: Development and application of a generalized steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 86, iss.1-2, p.173-180, March 2000.
- [Mcd76] McDougall A.: *Fuel Cells*, Macmillan, 1976
- [Mex06] Μέξης Γ.: *Τεχνικές Προσομοίωσης Συστημάτων Κυψελών Υδρογόνου. Διπλωματική εργασία ΕΜΠ, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2006*
- [MaN08] *User's Manual, Ballard Power Systems, Release Date: 20 October, 2008.*
- [PAK+07] Page S., Anbuky A., Krumdieck S., Brouwer J.: Test Method and Equivalent Circuit Modeling of a PEM Fuel Cell in a Passive State, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 23(3), September 2007.
- [PS06] Parischa S., Shaw S.: A Dynamic PEM fuel Cell Model, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 21(2), June 2006.
- [PSP04] Pukrushpan J., Stefanopoulou A., Peng H.: *Control of Fuel Cell Power Systems*. Springer, 2004.
- [PYG+09] Pei P., Yuan X., Gou J., Li P.: Dynamic Response during PEM Fuel Cell Loading – Up, *Materials*, 2, p.734-748, 2009.
- [SCB+03] Sandstede G., Cairns E.J., Bagosky V., Wiesener K.: Chapter 12 “History of low temperature fuel cells” in *Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications Volume 1*, Wiley, 2003.
- [SH01] Steele B., Heinzel A.: Materials for fuel cell technologies, *NATURE*, 414, 15 November 2001.
- [Spi08] Spiegel Colleen: *PEM fuel cell Modeling and Simulation using Matlab*. Elsevier, 2008.
- [SZG91] Springer TE, Zawodzinski TA, Gottesfeld S.: Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of Electrochemical Society*, 138(8), p.2334–2342, 1991.
- [TFC] *Types of Fuel Cells, Fuel Cell Technology Program, US Department of Energy.*

-
- http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
- [UA06] M. Uzunoglu, M. S. Alam: Dynamic modeling, desing and simulation of a PEM fuel cell/ultra-capacitor hybrid system for vehicular applications. IEEE Transactions on Energy Conversion, 21(3), pp. 767-775, September 2006.
- <http://ieeexplore.ieee.org/Xplore/login.jsp?url=/iel5/60/35284/01677668.pdf?temp=x>
- [WNS05] Wang C., Nehrir H., Shaw S.: Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits, IEEE Transactions on Energy Conversion, 20(2), 2005.
- [YY04] Yu D., Yuvarajan S.: Electronic circuit model for proton exchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources, 142, pp.238-242, November 2004.
- [Zou06] Ζουντουρίδου Ε.: Ανάλυση - λειτουργία κυψελών καυσίμου και προσομοίωση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2006.
- <http://artemis.cslab.ntua.gr/Dienst/UI/1.0/Display/artemis.ntua.ece/DT2006-0179?abstract=pemfc>