



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

Ανάλυση Χαρακτηριστικών Και Προσομοίωση Λειτουργίας Κυψελών Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΣΗΦ Α. ΦΑΣΚΙΩΤΗΣ

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

Αθήνα, Οκτώβριος 2010



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

Ανάλυση Χαρακτηριστικών Και Προσομοίωση Λειτουργίας Κυψελών Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΣΗΦ Α. ΦΑΣΚΙΩΤΗΣ

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 6^η Οκτωβρίου 2010

.....

A. Κλαδάς

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Σ. Μανιάς

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Στ. Παπαθανασίου

Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2010

.....

ΙΩΣΗΦ Α. ΦΑΣΚΙΩΤΗΣ

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

Copyright © ΙΩΣΗΦ Α. ΦΑΣΚΙΩΤΗΣ 2010

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

Περίληψη

Η εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και η συνεχής επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από τη χρήση τους έχει φέρει τις τελευταίες δεκαετίες στο προσκήνιο την προσπάθεια εξεύρεσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Κύρια χαρακτηριστικά γύρω από τα οποία κινούνται οι ερευνητικές διαδικασίες αποτελούν η οικονομική βιωσιμότητα και η φιλική συμπεριφορά προς το περιβάλλον. Υπό το πρίσμα αυτό, μία εκ των πλέον υποσχόμενων τεχνολογιών αποτελεί η τεχνολογία υδρογόνου.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την ανάπτυξη και τη μελέτη συστημάτων κυψελών καυσίμου, τα οποία εκμεταλλεύονται το υδρογόνο και τις ιδιότητές του με σκοπό την ενεργειακή κάλυψη πληθώρας εφαρμογών.

Πιο συγκεκριμένα, η παρούσα εργασία αφού παρουσιάσει μία ιστορική αναδρομή ως προς την εξέλιξη της τεχνολογίας υδρογόνου, εκθέτει τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά και την αρχή λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου, καθώς και τον αντίκτυπο που έχει η χρήση της στο περιβάλλον.

Ακολούθως, γίνεται εκτενής αναφορά στο υδρογόνο ως καυσίμο καθώς και στο εύρος διαφορετικών διατάξεων κυψελών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί ως σήμερα, εκθέτοντας τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τις διατάξεις αυτές.

Εν συνεχεία, η εργασία επικεντρώνεται στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, παραθέτοντας αναλυτικά τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους και τις χημικές εξισώσεις που την περιγράφουν.

Ακόμη, παρουσιάζεται ένα μοντέλο το οποίο προσομοιώνει τη λειτουργία μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων σε καθεστώς κανονικής καθώς και μεταβατικής λειτουργίας ενώ μελετάται η συμπεριφορά της συστοιχίας υπό διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες.

Τέλος, παρατίθενται τα αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων σε πραγματικές διατάξεις κυψελών καυσίμου.

Λέξεις Κλειδιά

Τεχνολογία Υδρογόνου, Κυψέλη Καυσίμου, Κυψέλη Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων, Μοντέλο, Κανονική Λειτουργία, Μεταβατική Λειτουργία

Abstract

The exhaustion of fossil fuel resources and the constant aggravation of the atmosphere condition due to their use has brought about during the last decades an effort of finding alternative energy sources. Main characteristics on which focus those research procedures consist their financial viability and their environmentally friendly behavior. Under these prerequisites, one of the most promising technologies is the hydrogen technology.

The present thesis finds interest in the development and study of fuel cell systems, which take advantage of the hydrogen and its attributes in order to supply with power a great variety of applications.

In particular, the present study after presenting a historical flashback to the evolution of the hydrogen technology, introduces the structural characteristics and the principle of function of a fuel cell, as well as the impact of their use on the environment.

Furthermore, an extensive reference to the hydrogen as a fuel as well as to the spectrum of different fuel cell types developed until today takes place, stating the functional characteristics that differentiate these structures.

Hereupon, the thesis focuses on the Proton Exchange Membrane Fuel Cells (P.E.M.F.C.), presenting thoroughly their functional characteristics and the chemical equations that describe their behavior.

Moreover, a model that simulates the function of a P.E.M.F.C. stack is developed and presented, under both steady and transient state, while the behavior of the stack is studied under variable conditions.

Finally, the results of experimental measurements in real fuel cell settings are presented and analyzed.

Key Words

Hydrogen Technology, Fuel Cell, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Model, Steady State, Transient State

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Αντώνιο Κλαδά, καθηγητή Ε.Μ.Π. υπό την επίβλεψη του οποίου έγινε η παρούσα διπλωματική εργασία για τη συνέπεια και τη συνεργασία του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της καθώς και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χαράλαμπο Πάτσιο για τη διαρκή υποστήριξη που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια ενασχόλησής μου με την παρούσα εργασία. Τέλος, θέλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τους κύριους Γεώργιο Τζαμαλή, ερευνητή χημικό μηχανικό και Εμμανουήλ Ζούλια, προϊστάμενο του τμήματος τεχνολογιών Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και Υδρογόνου του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ) για τη συνεργασία τους κατά τη διενέργεια πειραματικών μετρήσεων στις εγκαταστάσεις του ΚΑΠΕ.

Πίνακας Περιεχομένων

1. Εισαγωγή	15
1.1 Αντικείμενο και δομή της παρούσας διπλωματικής εργασίας	15
1.2 Επιστημονική συνεισφορά της εργασίας	17
1.3 Άνθρωπος και ενέργεια	17
1.4 Ηλεκτρική ενέργεια και ανανεώσιμες πηγές	20
2. Κυψέλες καυσίμου και η λειτουργία τους	29
2.1 Ιστορία των κυψελών καυσίμου	29
2.2 Τι είναι μία κυψέλη καυσίμου;	31
2.3 Αρχή λειτουργίας	32
2.4 Κατασκευαστικά στοιχεία	35
2.4.1 Ηλεκτρολύτης	36
2.4.2 Ηλεκτρόδια-Καταλύτης	37
2.4.3 Στρώμα διάχυσης αερίων	38
2.4.4 Διπολικές πλάκες	39
2.5 Άλλα μέρη ενός συστήματος κυψελών καυσίμου	42
2.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	44
2.7 Εφαρμογές	47
2.8 Περιβάλλον και κυψέλες καυσίμου	50
2.8.1 Οικονομία υδρογόνου	51
2.8.2 Υδρογόνο και φαινόμενο του θερμοκηπίου	52
2.8.3 Υδρογόνο και μόλυνση της ατμόσφαιρας	53
2.8.4 Οχήματα κινούμενα με κυψέλες υδρογόνου	53

3. Τύποι και καύσιμα κυψελών καυσίμου	55
3.1 Υδρογόνο και μέθοδοι παραγωγής του	55
3.1.1 Θερμικές διαδικασίες	55
3.1.1.1 Παραγωγή από φυσικό αέριο	56
3.1.1.2 Παραγωγή με αεριοποίηση άνθρακα	57
3.1.1.3 Παραγωγή με αεριοποίηση βιομάζας	57
3.1.1.4 Παραγωγή με αναδόμηση ανανεώσιμων υγρών καυσίμων	58
3.1.1.5 Υψηλής θερμοκρασίας διαχωρισμός ύδατος	59
3.1.1.6 Δέσμευση και αποθήκευση CO ₂	60
3.1.2 Ηλεκτρολυτικές διαδικασίες	61
3.1.2.1 Ηλεκτρόλυση με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας	61
3.1.2.2 Υψηλής θερμοκρασίας πυρηνική ηλεκτρόλυση	62
3.1.3 Φωτολυτικές διαδικασίες	62
3.1.3.1 Φωτοβιολογική διάσπαση νερού	62
3.1.3.2 Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού	63
3.2 Αποθήκευση υδρογόνου	63
3.2.1 Συμπιεσμένο αέριο	64
3.2.2 Κρυογονικό υγρό	65
3.2.3 Αποθήκευση σε υλικά	65
3.2.3.1 Μεταλλικά υβρίδια	66
3.2.3.2 Υλικά βασισμένα σε άνθρακα	66
3.2.3.3 Χημική αποθήκευση υδρογόνου	67
3.2.3.4 Νέα υλικά και διαδικασίες	67
3.3 Υδρογόνο και ασφάλεια	67
3.4 Είδη κυψελών καυσίμου	69

3.4.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου	70
3.4.2 Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων	72
3.4.3 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος	73
3.4.4 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων	75
3.4.5 Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων	77
3.4.6 Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης	79
3.4.7 Άλλα είδη κυψελών καυσίμου	80
3.4.7.1 Αναγεννούμενες κυψέλες καυσίμου	80
3.4.7.2 Κυψέλες καυσίμου Ψευδαργύρου-Αέρα	81
3.4.7.3 Μικροβιακές κυψέλες καυσίμου	83
3.4.7.4 Πρωτονικές κεραμικές κυψέλες καυσίμου	84

4. Ανάλυση λειτουργίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

4.1 Γενικά στοιχεία	85
4.1.1 Ηλεκτρολύτης	86
4.1.2 Ηλεκτρόδια-Καταλύτης	87
4.1.3 Διπολικές πλάκες	88
4.2 Παράγοντες λειτουργίας	89
4.2.1 Θερμοκρασία	90
4.2.2 Πίεση	90
4.2.3 Υγρασία	90
4.3 Θερμοδυναμική ανάλυση	91
4.4 Απόδοση	93
4.5 Διάχυση αερίων στα ηλεκτρόδια	95
4.5.1 Ηλεκτρόδιο ανόδου	96

4.5.2 Ηλεκτρόδιο καθόδου	98
4.6 Εξισώσεις διατήρησης μάζας	99
4.7 Έλεγχος λειτουργίας κυψέλης καυσίμου	101
4.8 Ανάλυση της τάσεως εξόδου	102
4.8.1 Απώλειες ενεργοποίησης	104
4.8.2 Ωμικές απώλειες	106
4.8.3 Απώλειες συγκέντρωσης	106
4.9 Φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος	108
4.10 Ηλεκτρονικά ισχύος	109
4.10.1 DC-DC μετατροπέας	110
4.10.2 DC-AC αντιστροφέας	111
5. Μοντελοποίηση συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων	113
5.1 Περιγραφή του μοντέλου	113
5.1.1 Υπολογισμός θερμοκρασίας κυψέλης	113
5.1.2 Υπολογισμός τάσης εξόδου	115
5.1.2.1 Ωμικές απώλειες	116
5.1.2.2 Απώλειες συγκέντρωσης	117
5.1.2.3 Απώλειες ενεργοποίησης	117
5.1.2.4 Καθυστέρηση καυσίμου-οξειδωτικού	
Μέσου	118
5.1.3 Υπολογισμός τάσης ανοιχτοκυκλώσεως και ελεύθερης ενέργειας Gibbs	119
5.1.3.1 Ενεργές πιέσεις	120
5.1.4 Παράμετροι του μοντέλου	121
5.2 Αποτελέσματα προσομοιώσεων	122

5.2.1 Μόνιμη κατάσταση	123
5.2.1.1 Μεταβολή P_{anode}	125
5.2.1.2 Μεταβολή $P_{cathode}$	126
5.2.1.3 Μεταβολή T_{room}	126
5.2.1.4 Υπολογισμός απόδοσης συστοιχίας	127
5.2.2 Μεταβατική κατάσταση	128
5.2.2.1 Βηματικές μεταβολές του ρεύματος	128
5.2.2.2 Βηματικές μεταβολές του ρεύματος χωρίς καθυστέρηση καυσίμου-οξειδωτικού μέσου	131
5.2.2.3 Βηματικές μεταβολές του φορτίου	132
5.2.2.4 Βηματικές μεταβολές του φορτίου χωρίς Καθυστέρηση καυσίμου-οξειδωτικού μέσου	135
5.2.3 Έλεγχος λειτουργίας	137
5.2.3.1 Έλεγχος ισχύος εξόδου	137
5.2.3.2 Έλεγχος απόδοσης με αναπροσαρμογή ροής Καυσίμου	139
5.2.3.3 Έλεγχος απόδοσης με σταθερή ροή Καυσίμου	141
5.2.3.4 Έλεγχος συντελεστή χρησιμοποίησης με σταθερή ροή καυσίμου	143
5.3 Συμπεράσματα	145
6. Λειτουργία πραγματικής κυψέλης καυσίμου	147
6.1 Εργαστηριακές μετρήσεις συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων	148
6.1.1 Μόνιμη κατάσταση λειτουργίας	149
6.1.2 Μεταβατική κατάσταση λειτουργίας	151
6.2 Μετρήσεις στο Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας	152

7. Ανακεφαλαίωση - Συμπεράσματα	157
7.1 Κυριότερα συμπεράσματα	157
7.2 Επιστημονική συνεισφορά εργασίας	160
7.3 Εργασίες για περαιτέρω διερεύνηση	161

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο και δομή της παρούσας εργασίας

Οι συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες του πλανήτη σε συνδυασμό με την εξάντληση των πηγών συμβατικών καυσίμων καθώς και τις καταστροφικές για το περιβάλλον επιπτώσεις της χρήσης τους έχουν οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα σε μια διαρκή αναζήτηση εναλλακτικών μορφών ενέργειας. Μία εκ των πλέον ελπιδοφόρων για το μέλλον μορφών παραγωγής ενέργειας αποτελούν οι κυψέλες καυσίμου.

Η έρευνα γύρω από τις κυψέλες καυσίμου ξεκίνησε αρκετές δεκαετίες νωρίτερα μέσω των διαστημικών προγραμμάτων της NASA και εντάθηκε τις τελευταίες δεκαετίες. Χρησιμοποιώντας κατά την πλειοψηφία τους υδρογόνο ως καύσιμο και παράγοντας μηδενικούς ρύπους, οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μία απολύτως φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία. Παράλληλα, η υψηλή τους απόδοση και η δυνατότητα λειτουργίας τους ως μέρη συστημάτων συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού αποτελούν εχέγγυα της οικονομικής τους βιωσιμότητας.

Οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν μετατρέποντας απευθείας τη χημική ενέργεια του καυσίμου τους σε ηλεκτρική. Πρόκειται για εξώθερμες διατάξεις, γεγονός που τους επιτρέπει να παράγουν θερμότητα ως υποπροϊόν των χημικών αντιδράσεων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενεργειακή κάλυψη πληθώρας εφαρμογών, από μικρές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα και φορητοί υπολογιστές ως διατάξεις ηλεκτροκίνησης, σπίτια και ξενοδοχειακές μονάδες.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου, η παρουσίαση των κατασκευαστικών τους χαρακτηριστικών καθώς και η ανάλυση λειτουργίας των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Πιο συγκεκριμένα, αναλύονται οι ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές εξισώσεις που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία τους με τη βοήθεια ενός μοντέλου που αναπτύσσεται για τη μελέτη τόσο της μόνιμης κατάστασης λειτουργίας όσο και της δυναμικής συμπεριφοράς μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Ακόμη, σχεδιάζεται λειτουργικός έλεγχος της παραπάνω συστοιχίας ενώ πραγματοποιείται πειραματική επιβεβαίωση των θεωρητικών ευρημάτων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία απαρτίζεται από επτά κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται το αντικείμενο, η δομή και η επιστημονική

συνεισφορά της εργασίας. Ακολούθως, γίνεται μία αναφορά στη σχέση του ανθρώπου με την ενέργεια και τέλος παρουσιάζεται μία ιστορική αναδρομή στην εξέλιξη της ηλεκτρικής ενέργειας ακολουθούμενη από μία αναφορά στις εναλλακτικές μορφές ενέργειας που ερευνώνται σήμερα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, ύστερα από μία σύντομη ιστορική αναδρομή στις κυψέλες καυσίμου, παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας τους, αναλύονται τα κατασκευαστικά τους στοιχεία και παρατίθενται οι εφαρμογές τους, τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που πηγάζουν από τη χρήση τους καθώς και η σχέση τους με το περιβάλλον.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται εκτενής αναφορά στο υδρογόνο ως καύσιμο. Παρουσιάζονται οι πιθανοί τρόποι παραγωγής του και οι μορφές αποθήκευσής του ενώ γίνεται αναφορά στην ασφάλεια κατά τη χρήση του. Τέλος, παρουσιάζονται τα διαφορετικά είδη κυψελών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί ως σήμερα, οι διαφορές ως προς την κατασκευή και τη λειτουργία τους καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύεται η λειτουργία των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Παρουσιάζονται οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους, αναλύονται οι θερμοδυναμικές και ηλεκτροχημικές εξισώσεις που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία τους, υπολογίζεται η απόδοσή τους και παρουσιάζονται οι άξονες πιθανού ελέγχου της λειτουργίας τους. Ακόμη, αναπτύσσονται οι παράγοντες που προκαλούν απώλειες στην παραγόμενη τάση και τέλος γίνεται μία σύντομη αναφορά στα ηλεκτρονικά ισχύος που πιθανόν ενυπάρχουν σε ένα σύστημα κυψελών καυσίμου.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζεται και αναλύεται ένα μοντέλο προσομοίωσης μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Εν συνεχεία, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας καθώς και κατά τη διάρκεια δυναμικών μεταβολών. Τέλος, παρατίθενται τα αποτελέσματα του ελέγχου της συστοιχίας κυψελών καυσίμου για τέσσερις διαφορετικές λειτουργικές απαιτήσεις.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εργαστηριακών μετρήσεων σε πραγματικές κυψέλες καυσίμου και γίνεται η σύγκρισή τους με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων της δυναμικής απόκρισης ενός συστήματος κυψελών καυσίμου-μπαταριών.

Στο έβδομο κεφάλαιο αναφέρονται τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία, ενώ τονίζονται τα σημεία επιστημονικής συνεισφοράς της. Ακόμη, αναφέρονται θέματα που χρήζουν μελλοντικής διερεύνησης όπως προέκυψαν κατά το πέρας της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

1.2 Επιστημονική συνεισφορά της εργασίας

Τα σημεία καινοτομικής συνεισφοράς της εργασίας έχουν ως εξής:

- Ανάλυση των μεθόδων παραγωγής και αποθήκευσης υδρογόνου.
- Ανάπτυξη ενός μοντέλου με βάση τις θερμοδυναμικές και ηλεκτροχημικές εξισώσεις που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου, το οποίο προσομοιώνει τη συμπεριφορά μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και των ελεγκτών για την ελεγχόμενη λειτουργία της εν λόγω συστοιχίας με βάση τέσσερις διαφορετικές λειτουργικές απαιτήσεις.
- Μελέτη λειτουργίας του μοντέλου υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου της συστοιχίας κυψελών καυσίμου.
- Πειραματική διερεύνηση συστήματος κυψελών καυσίμου-μπαταριών.

1.3 Άνθρωπος και ενέργεια

Η εξέλιξη της ανθρωπότητας είναι στενά συνδεδεμένη με τη χρήση ενέργειας. Δεν είναι τυχαίο ότι οι ονομασίες των ιστορικών περιόδων της ανθρωπότητας, λίθινη εποχή, εποχή του σιδήρου ή του χαλκού, προέκυψαν από τη δυνατότητα των ανθρώπων να διαχειρίζονται διαφορετικές μορφές ενέργειας.

Ο άνθρωπος των προϊστορικών χρόνων στηριζόταν αποκλειστικά στη μυϊκή του ενέργεια (δύναμη) την οποία με την πάροδο των ετών χρησιμοποίησε πιο αποδοτικά για την κατασκευή απλών εργαλείων και την εκμετάλλευση ζώων.

Πιθανότατα πριν από 500.000 χρόνια ο άνθρωπος έμαθε να χειρίζεται τη φωτιά. Τη λίθινη εποχή, περίπου 30.000 χρόνια πριν, ζωγραφιές σε σπήλαια αποδεικνύουν ότι ο άνθρωπος χρησιμοποιούσε τη φωτιά για μαγείρεμα αλλά και για να θερμαίνει ή να φωτίζει τις σπηλιές όπου και κατοικούσε ενώ με το πέρασμα των χιλιετιών διέυρνε τη χρήση της σε τομείς όπως η μεταλλουργία και η υαλουργία. Τα πρώτα καύσιμα ήταν τα ξερά χόρτα, το ξύλο, η κοπριά και στη συνέχεια το φυτικό και ζωικό λίπος (ανανεώσιμες πηγές ενέργειας).

Μεγάλη αλλαγή προέκυψε κατά την περίοδο όπου ο άνθρωπος άφησε τη νομαδική ζωή, οργανώθηκε στους πρώτους μόνιμους οικισμούς και ανέπτυξε την αγροτική καλλιέργεια. Όμως, αγροτική καλλιέργεια είναι στην πράξη η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε τροφή.

Αργότερα ανακάλυψε τη δύναμη του ανέμου - αιολική ενέργεια - την οποία χρησιμοποίησε σαν "μηχανική ενέργεια" για την ύδρευση και άρδευση, άλεση δημητριακών, θαλάσσιες μεταφορές. Το 5000 π.Χ. στον Νείλο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά η αιολική ενέργεια για την κίνηση

των πλοίων, ενώ οι πρώτοι ανεμόμυλοι εμφανίστηκαν στην Περσία περίπου το 3000 π.Χ. και στην Ευρώπη, στη Γαλλία συγκεκριμένα, το 1180 π.Χ.

Με την ανακάλυψη του τροχού του νερού περίπου το 200 π.Χ., αξιοποιείται η ενέργεια του νερού που έρρεε ή έπεφτε, για την άλεση των σπόρων - υδραυλική ενέργεια - που σήμερα έχει εξελιχθεί στον σύγχρονο υδροστρόβιλο για την παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Στα 4000 π.Χ. μικροί νερόμυλοι στην Ελλάδα χρησίμευαν για την άλεση δημητριακών αλλά και για παροχή πόσιμου νερού σε οικισμούς.

Οι πρώτες προσπάθειες κατασκευής και χρήσης πιο πολύπλοκων μηχανών εμφανίζονται περί το 300 π.Χ. Ο Αρχιμήδης αναφέρεται ανάμεσα στους πρώτους εφευρέτες, καθώς το 212 π.Χ. με τα κοίλα κάτοπτρα που κατασκευάζει, εκμεταλλεύεται την ηλιακή ενέργεια και κατακαίει τα ρωμαϊκά πλοία κατά την πολιορκία των Συρακουσών. Ο Ήρων ο Αλεξανδρεύς το 130 π.Χ. κατασκευάζει την πρώτη θερμική μηχανή που αποτελείται από μια περιστρεφόμενη σφαίρα με δύο ακροφύσια και εκμεταλλεύεται τη δύναμη του ατμού. Κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα (467-1453 μ.Χ.) και της Αναγέννησης (1454-1700 μ.Χ.) εμφανίζονται μερικές από τις σπουδαιότερες εφευρέσεις, όπως το υγρό ή ελληνικό πυρ (7ος αιώνας-Καλλίνικος), η πυξίδα (1180), το τηλεσκόπιο (Γαλιλαίος), το ρολόι εκκρεμές (1673-Κρίστιαν Χόιχενς), ενώ διατυπώνονται οι βασικοί νόμοι της Φυσικής (νόμος βαρύτητας, παγκόσμιας έλξης, νόμοι διατήρησης της ενέργειας κ.λπ.).

Όσον αφορά τον άνθρακα, η χρήση του αναφέρεται ήδη από το 3000 π.Χ. στην Κίνα ενώ σημαντική χρήση του για μαγείρεμα γινόταν το 100 μ.Χ. στην Αγγλία. Στα μέσα του 17ου αιώνα, ξεκίνησε εκτεταμένα η εξόρυξή του, ενώ το 1600 το εμπόριο άνθρακα με επίκεντρο την Αγγλία απέκτησε διεθνή διάσταση. Παρόλο που η εκτεταμένη χρήση άνθρακα στην Αγγλία πυροδότησε σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, η αναγκαιότητα χρήσης της ξυλείας για παραγωγή κώκ¹ αλλά και για την κατασκευή πολεμικών πλοίων κατέστησε αδύνατη την αποσύνδεση της αγγλικής οικονομίας από τον άνθρακα. Την περίοδο αυτή, τεράστιες δασικές εκτάσεις στην βόρεια Ευρώπη και ιδιαίτερα στην Αγγλία, μετατράπηκαν σε κώκ προκειμένου να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες.

Ο 18ος αιώνας σηματοδεύτηκε από την ανακάλυψη της πρώτης ατμομηχανής από τον Thomas Newcomen, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την άντληση νερού από τα υπόγεια ορυχεία εξόρυξης άνθρακα. Το 1765, ο James Watt βελτιώνει σημαντικά την ατμομηχανή, δίνοντας τη δυνατότητα χρήσης της όχι μόνον για άντληση νερού αλλά και για την κίνηση μηχανών.

Το 1799 ο Ιταλός εφευρέτης Alessandro Volta, ανακαλύπτει την πρώτη μπαταρία, δίνοντας τη δυνατότητα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας σε αδιάλειπτο χρόνο.

¹ είδος ορυκτού καυσίμου

Στις αρχές του 19ου αιώνα οι χρησιμοποιούμενες ατμομηχανές είχαν τη δυνατότητα να παρέχουν την ισχύ 200 περίπου ανδρών. Αρκούσε όμως για να εξοπλίσει τις βιομηχανίες παραγωγής αγαθών και να οδηγήσει την οικονομία της Β.Δ. Ευρώπης στη Βιομηχανική Επανάσταση. Για πρώτη φορά στην παγκόσμια ιστορία η ενέργεια μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε κάθε χώρο, κάθε ώρα και σε οποιαδήποτε ποσότητα. Παράλληλα, η χρήση της ατμομηχανής επεκτείνεται και στα μέσα μεταφοράς, το 1804 στο σιδηρόδρομο και το 1807 στη ναυτιλία. Στα τέλη του 19ου αιώνα η ισχύς της ατμομηχανής ξεπερνούσε την ισχύ 6000 ανδρών.

Το 1850 κατασκευάζεται το πρώτο υδροηλεκτρικό φράγμα παραγωγής ενέργειας ιδιοκτησίας του Thomas Alva Edison, τροφοδοτώντας με ηλεκτρισμό τη Wall Street και τις εγκαταστάσεις των New York Times, ενώ το 1880 λειτουργεί η πρώτη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση άνθρακα.

Η πρώτη εξόρυξη πετρελαίου λαμβάνει χώρα το 1859 στη Β.Αμερική αλλά εκείνη την εποχή η χρήση του ήτανε φοβερά περιορισμένη.

Η ανακάλυψη των κοιτασμάτων πετρελαίου οδήγησε τον τεχνικό κόσμο του 20ου αιώνα στην ανάγκη εφεύρεσης συστημάτων ικανών να αξιοποιήσουν το καινούργιο καύσιμο. Η πρώτη μηχανή εσωτερικής καύσης κατασκευάζεται το 1860 από το Γάλλο εφευρέτη Jean-Joseph Etienne Lenoir και τελειοποιείται το 1876 από το Γερμανό μηχανικό Nikolaus-August Otto, ο οποίος κατασκευάζει την τετράχρονη μηχανή. Το 1885 ο Γερμανός μηχανικός Karl Benz προσαρμόζει τη μηχανή του Otto σε αμάξωμα, τοποθετεί τρεις τροχούς και δημιουργεί το πρώτο αυτοκινούμενο όχημα, με ανώτερη ταχύτητα τα 15 χιλιόμετρα την ώρα. Τον επόμενο χρόνο ο Γερμανός μηχανικός Daimler κατασκευάζει το πρώτο τετράτροχο αυτοκίνητο με μηχανή εσωτερικής καύσης.

Το 1901 γενικεύεται η πετρελαιοκινούμενη μεταφορά, ενώ στα τέλη του 19ου αιώνα ανακαλύπτεται ο ηλεκτρισμός που μεταμορφώνει τη ζωή και την εργασία του ανθρώπου και δημιουργεί μια παγκόσμια βιομηχανία με τεράστια οικονομικά μεγέθη. Στον εικοστό αιώνα κατασκευάζονται σε μερικές χώρες βιομηχανίες που στηρίζονται στην εντατική χρήση πετρελαίου και ηλεκτρισμού και δίνουν τεράστια ώθηση στην οικονομική ανάπτυξη.

Το 1942 ο Ιταλός φυσικός Enrico Fermi σχεδιάζει και θέτει σε λειτουργία τον πρώτο πυρηνικό αντιδραστήρα στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, ενώ το 1954 το πρώτο πυρηνικό εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας τίθεται σε λειτουργία στην τέως ΕΣΣΔ.

Παράλληλα, ο 20ος αιώνας χαρακτηρίζεται από τρομακτική αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας ενώ συσσωρεύονται πολλά προβλήματα στο περιβάλλον, ιδιαίτερα με την πιο εκτεταμένη χρήση της πυρηνικής ενέργειας από τη δεκαετία του 1970 και μετά.

Τις τελευταίες δεκαετίες το ενδιαφέρον στρέφεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, ενώ η υπό διερεύνηση τεχνολογία της πυρηνικής σύντηξης αφήνει πολλές υποσχέσεις για το κοντινό μέλλον. [20] [21]

1.4 Ηλεκτρική Ενέργεια και Ανανεώσιμες Πηγές

Σήμερα γνωρίζουμε τη μεγάλη σημασία της ηλεκτρικής ενέργειας για την ανάπτυξη της οικονομίας και της κοινωνίας σε όλες τις χώρες του κόσμου. Η ηλεκτρική ενέργεια χαρακτηρίζεται από οικονομικότητα, μεγάλη ασφάλεια, υψηλή ποιότητα και ήπια συμπεριφορά στο περιβάλλον κατά την κατανάλωσή της. Αυτές οι αντιλήψεις άρχισαν να διαμορφώνονται στα τέλη του 19ου αιώνα, όταν η διανομή ηλεκτρικής ενέργειας άρχισε να ξεπερνάει την ευρύτερη γειτονιά του εργοστασίου παραγωγής και να επεκτείνεται σε αστικά διαμερίσματα και ολόκληρες πόλεις, κάποια στιγμή δε και υπεραστικά.

Ιστορικά, αναφέρουμε ότι το 1881 άρχισε να λειτουργεί η πρώτη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στο Godalming της Αγγλίας, μεταξύ Λονδίνου και Πόρτσμουθ, με ισχύ 746 kW. Η πόλη αυτή ήταν και η πρώτη που απέκτησε δημόσιο ηλεκτρικό φωτισμό. Στη Γερμανία εγκαταστάθηκε η πρώτη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στη Στουτγάρδη το έτος 1882, η οποία ήταν σε θέση να τροφοδοτεί μέχρι 30 λάμπες πυρακτώσεως, ποσότητα ενέργειας περίπου ίση με 1,5 kW. Το ίδιο έτος άρχισαν να φωτίζουν δρόμους του Βερολίνου ηλεκτρικές λάμπες χαμηλής ισχύος, οι οποίες τροφοδοτούνταν από γειτονικές μονάδες παραγωγής. Το έτος 1885 εγκαταστάθηκε στο Βερολίνο ο πρώτος μεγάλος σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ο οποίος είχε από την πόλη την άδεια να τροφοδοτεί καταναλωτές σε ακτίνα μέχρι 800 μέτρα.

Το έτος 1885 κατασκεύασε ο William Stanley, υπάλληλος της εταιρίας Westinghouse, ένα μετασχηματιστή ισχύος. Με την αξιοποίηση του μετασχηματιστή οδηγηθήκαμε στην επικράτηση του εναλλασσόμενου ρεύματος (ΕΡ) έναντι του συνεχούς (ΣΡ), διαδικασία η οποία απαιτήσε κάποια χρόνια για να ολοκληρωθεί.

Το 1886 κατασκευάστηκε στη Γερμανία μια τριφασική γραμμή που τροφοδοτείτο από 3 μονοφασικούς κινητήρες και ένα χρόνο μετά κατασκεύασε ο Friedrich August Haselwander την πρώτη τριφασική γεννήτρια (*σύγχρονη* μηχανή). Αξιοποιώντας τα πειράματα διαφόρων ερευνητών, ο Ρωσογερμανός Michael Dolivo-Dobrowolsky κατασκεύασε το 1889 τον πρώτο επαγωγικό τριφασικό κινητήρα με ικανοποιητική συμπεριφορά. Ο κινητήρας αυτός λειτουργούσε με βραχυκυκλωμένο κλωβό του δρομέα και κατασκευάστηκε στα εργαστήρια της εταιρίας AEG στο Βερολίνο. Οι κινητήρες αυτοί αποτελούν μέχρι σήμερα τους πλέον διαδεδομένους σε πληθώρα εφαρμογών, ενώ η κατασκευαστική τους αρχή δεν έχει υποστεί ουσιαστικές αλλαγές.

Η αυξανόμενη ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας οδήγησε την παραγωγή σε αδιέξοδο, γιατί η μοναδική κινητήρια μηχανή, η ατμομηχανή, δεν ήταν σε θέση να καλύψει τις τεχνικές απαιτήσεις. Η αναζήτηση για μια νέα κινητήρια μηχανή οδήγησε αρχικά τον Άγγλο C.A. Parsons και αργότερα τον Σουηδό C.G.P. Laval στην κατασκευή ατμοστροβίλων. Η αρχή

λειτουργίας του ατμοστρόβιλου ήταν ήδη γνωστή, ωστόσο οι πρώτες μονάδες σταθερής απόδοσης κατασκευάστηκαν το 1884 από τον Parsons και το 1899 από τον Laval, του οποίου ο ατμοστρόβιλος ήταν μια παραλλαγή εκείνου του Parsons.

Το έτος 1903 κατασκευάστηκε ο πρώτος υδροηλεκτρικός σταθμός στην πόλη Nexaca του Μεξικού, με ισχύ 6,25 MVA, ο οποίος λειτουργεί ακόμα 100 χρόνια μετά. Το 1905 άρχισε η λειτουργία της γραμμής υψηλής τάσης 50kV στην περιοχή του Μονάχου και το 1909 της γραμμής 100kV με μήκος 290 km στο Sohshona-Boulder των ΗΠΑ.

Με την εξάπλωση των δικτύων μεταφοράς και διανομής ηλεκτρικής ενέργειας επήλθε η δεύτερη βιομηχανική επανάσταση, μετά το σιδηρόδρομο, στο τοπίο των αναπτυσσόμενων χωρών, τόσο λόγω των εναέριων γραμμών μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, όσο και λόγω των υπαίθριων μετασχηματιστών και κέντρων μετασχηματισμού της υψηλής τάσης.

Με την πρόοδο της τεχνολογίας οι ενεργειακοί πόροι άρχισαν να γίνονται ανεπαρκείς για την κάλυψη των όλο και αυξανόμενων αναγκών. Τις τελευταίες δεκαετίες το ενεργειακό πρόβλημα ήταν πάντα στην επικαιρότητα και πολλές φορές υπήρξε το αίτιο (ως διεκδικούμενος φυσικός πόρος ή ως πηγή ισχύος) για μεγάλες πολιτικοοικονομικές ανακατατάξεις στον παγκόσμιο χάρτη. Τα τελευταία χρόνια μάλιστα και με δεδομένο ότι κάποιοι από τους φυσικούς πόρους είναι πεπερασμένοι (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) ο ανταγωνισμός για τον έλεγχο της αγοράς ενέργειας έχει γίνει ακόμα πιο έντονος. Ο διαρκώς αυξανόμενος πληθυσμός των ανθρώπων της γης και η ανάγκη ενέργειας για τη βελτίωση του επιπέδου διαβίωσης οδηγεί τις αναπτυσσόμενες χώρες σε ραγδαία αύξηση της εγκατεστημένης ισχύος τους.

Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται παγκοσμίως σήμερα προέρχεται κυρίως από:

- **Ορυκτά καύσιμα**

Τα ορυκτά καύσιμα (fossil fuels) είναι ένας γενικός ορισμός που αποδίδεται σε καύσιμα που σχηματίζονται στην γη από υπολείμματα φυτικών ή ζωικών οργανισμών. Όλες οι παγκόσμιες οικονομίες εξαρτώνται άμεσα ή έμμεσα ενεργειακά από τα ορυκτά καύσιμα. Εκτός από το μειονέκτημα της πεπερασμένης πρώτης ύλης τα ορυκτά καύσιμα ευθύνονται κατά πολύ για την ρύπανση του πλανήτη και για διάφορα περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Τα κυριότερα ορυκτά καύσιμα είναι υδρογονάνθρακες και είναι τα παρακάτω:

Γαιάνθρακες

Υπάρχουν πολλές μορφές γαιανθράκων και κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες. Η περισσότερο γνωστή μορφή είναι ο λιγνίτης. Όσον αφορά στην ηλεκτροπαραγωγή χαρακτηρίζονται από χαμηλή απόδοση μετατροπής σε ηλεκτρική ενέργεια που φτάνει στην καλύτερη περίπτωση το 35%.

Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο λόγω της μεγάλης ενεργειακής πυκνότητάς, της εύκολης σχετικά μεταφοράς και των δεκάδων χρήσεών του είναι η πιο σημαντική ενεργειακή πηγή από τη δεκαετία του 1950 και μετά. Οι σημαντικότερες χρήσεις του είναι σαν υγρό καύσιμο στις μεταφορές και τη θέρμανση.

Φυσικό Αέριο

Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο. Είναι το καθαρότερο από τα ορυκτά καύσιμα όσον αφορά στην εκπομπή αερίων θερμοκηπίου. Οι μεγαλύτερες υπόγειες δεξαμενές φυσικού αερίου βρίσκονται στο Ιράν και τη Ρωσία. Επιστήμονες εκτιμούν ότι τα αποθέματα φυσικού αερίου θα εξαντληθούν το 2085.

- **Πυρηνική Ενέργεια**

Η πυρηνική ενέργεια σχετίζεται με ορυκτό καύσιμο μιας και το ουράνιο που χρησιμοποιείται είναι ορυκτό και μάλιστα δυσεύρετο. Η πυρηνική ενέργεια είναι μια ιδιαίτερα αμφιλεγόμενη μορφή ενέργειας γιατί παρά το αρκετά χαμηλό κόστος παραγωγής της, σε περίπτωση ατυχήματος τα αποτελέσματα θα είναι δραματικά. Ένα ακόμη σημαντικό πρόβλημα είναι ότι τα απόβλητα μιας τέτοια παραγωγικής διαδικασίας είναι ιδιαίτερα ραδιενεργά με αποτέλεσμα να απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις για την επ' αόριστον αποθήκευσή τους. Τη μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρισμού από πυρηνική ενέργεια έχει η Γαλλία με 59 αντιδραστήρες και ποσοστό ενεργειακής κάλυψης που φτάνει το 78%.

- **Υδροηλεκτρική Ενέργεια**

Ποσοστό 16% της ηλεκτρικής ενέργειας παράγεται παγκοσμίως από μεγάλους υδροηλεκτρικούς σταθμούς. Η εκμετάλλευση υδάτινου δυναμικού για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καλύπτει μεγάλες ανάγκες ειδικά σε χώρες όπου υπάρχουν μεγάλα ποτάμια. Έχουν το πλεονέκτημα ότι αντέχουν περισσότερα χρόνια απ' ότι ένας αντιδραστήρας καυσίμου ενώ υπάρχουν αρκετές εγκαταστάσεις στον κόσμο που λειτουργούν τα τελευταία 50 με 100 χρόνια. Οι υδροηλεκτρικοί σταθμοί παρουσιάζουν πολλά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες συμβατικές πηγές ενέργειας αφού δεν υπάρχει εκπομπή καυσαερίων αλλά συνήθως δημιουργούν ανακατατάξεις στα οικοσυστήματα όπου εγκαθίστανται λόγω της

μεγάλης ανθρώπινης παρέμβασης στη φύση. Υπάρχουν αρκετές χώρες που έχουν μεγάλη ενεργειακή εξάρτηση από τις υδροηλεκτρικές τους εγκαταστάσεις όπως ο Καναδάς και η Βραζιλία.

- **Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας**

Ως Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) έχουν οριστεί οι ενεργειακές πηγές, οι οποίες υπάρχουν εν αφθονία στο φυσικό περιβάλλον. Είναι η πρώτη μορφή ενέργειας που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος πριν στραφεί έντονα στη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Οι ΑΠΕ πρακτικά είναι ανεξάντλητες, η χρήση τους δεν ρυπαίνει το περιβάλλον ενώ η αξιοποίησή τους περιορίζεται μόνον από την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδεκτών τεχνολογιών που θα έχουν σαν σκοπό την δέσμευση του δυναμικού τους. Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών εμφανίστηκε αρχικά μετά την πρώτη πετρελαϊκή κρίση του 1974 και παγιώθηκε μετά τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων την τελευταία δεκαετία. Για πολλές χώρες, οι ΑΠΕ αποτελούν μια εγχώρια πηγή ενέργειας με ευνοϊκές προοπτικές συνεισφοράς στο ενεργειακό τους ισοζύγιο, συμβάλλοντας στη μείωση της εξάρτησης από το ακριβό εισαγόμενο πετρέλαιο και στην ενίσχυση της ασφάλειας του ενεργειακού τους εφοδιασμού. Παράλληλα, συμβάλλουν στη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος, καθώς έχει πλέον διαπιστωθεί ότι ο ενεργειακός τομέας είναι ο κλάδος που ευθύνεται κατά κύριο λόγο για τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο μόνος δυνατός τρόπος που διαφαίνεται για να μπορέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση να ανταποκριθεί στο φιλόδοξο στόχο που έθεσε το 1992 στη συνδιάσκεψη του Ρίο για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη, να περιορίσει δηλαδή, μέχρι το έτος 2000 τους ρύπους του διοξειδίου του άνθρακα στα επίπεδα του 1993, είναι να επιταχύνει την ανάπτυξη των ΑΠΕ.

Οι κυριότερες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι οι εξής:

Ηλιακή Ενέργεια

Ο ήλιος εκπέμπει τεράστια ποσότητα ενέργειας. Η ηλιακή ακτινοβολία αξιοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού με δύο τρόπους: με θερμικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Η πρώτη είναι η συλλογή της ηλιακής ενέργειας με στόχο την παραγωγή θερμότητας (χρησιμοποιείται κυρίως για τη θέρμανση του νερού και τη μετατροπή του σε ατμό για την κίνηση τουρμπίνων), ενώ στη δεύτερη εφαρμογή τα φωτοβολταϊκά συστήματα μετατρέπουν το φως του ήλιου σε ηλεκτρισμό με τη χρήση φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών. Αυτή η τεχνολογία που εμφανίστηκε στις αρχές του 1970 στα διαστημικά προγράμματα των ΗΠΑ έχει μειώσει το κόστος παραγωγής ηλεκτρισμού με αυτόν τον τρόπο από \$300 σε \$4 το Watt. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα χρησιμοποιούνται κυρίως σε αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές όπου η σύνδεση με το

δίκτυο είναι πολύ ακριβή. Αν και όλη η γη δέχεται την ηλιακή ακτινοβολία, η ποσότητά της εξαρτάται κυρίως από τη γεωγραφική θέση, την ημέρα, την εποχή και τη νεφοκάλυψη. Για παράδειγμα, η έρημος δέχεται περίπου το διπλάσιο ποσό ηλιακής ενέργειας από άλλες περιοχές.

Αιολική Ενέργεια

Η αιολική ενέργεια δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία, γιατί η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης προκαλεί τη μετακίνηση μεγάλων μαζών αέρα από τη μια περιοχή στην άλλη, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό τους ανέμους. Είναι μια ήπια μορφή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον, πρακτικά ανεξάντλητη. Αν υπήρχε η δυνατότητα, με τη σημερινή τεχνολογία, να καταστεί εκμεταλλεύσιμο το συνολικό αιολικό δυναμικό της γης, εκτιμάται ότι η παραγόμενη σε ένα χρόνο ηλεκτρική ενέργεια θα ήταν υπερδιπλάσια από τις ανάγκες της ανθρωπότητας στο ίδιο διάστημα (Αιολική ενέργεια, ΚΑΠΕ 1998). Υπολογίζεται ότι στο 25 % της επιφάνειας της γης επικρατούν άνεμοι μέσης ετήσιας ταχύτητας πάνω από 5,1 m/sec, σε ύψος 10 m πάνω από το έδαφος. Όταν οι άνεμοι πνέουν με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτή την τιμή, τότε το αιολικό δυναμικό του τόπου θεωρείται εκμεταλλεύσιμο και οι απαιτούμενες εγκαταστάσεις μπορούν να καταστούν οικονομικά βιώσιμες, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα. Άλλωστε το κόστος κατασκευής των ανεμογεννητριών έχει μειωθεί σημαντικά και μπορεί να θεωρηθεί ότι η αιολική ενέργεια διανύει την "πρώτη" περίοδο ωριμότητας, καθώς είναι πλέον ανταγωνιστική των συμβατικών μορφών ενέργειας. Η χώρα μας διαθέτει εξαιρετικά πλούσιο αιολικό δυναμικό και η αιολική ενέργεια μπορεί να γίνει σημαντικός μοχλός ανάπτυξής της.

Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα χαρακτηρίζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι ζωικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν αυτή την ενέργεια με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια αποδίδει τελικά η βιομάζα μετά την επεξεργασία και τη χρήση της, ενώ αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας γιατί στην

πραγματικότητα είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση. Η βιομάζα είναι η πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Όλα τα παραπάνω υλικά, που άμεσα ή έμμεσα προέρχονται από το φυτικό κόσμο αλλά και τα υγρά απόβλητα και το μεγαλύτερο μέρος από τα αστικά απορρίμματα (υπολείμματα τροφών, χαρτί κ.ά.) των πόλεων και των βιομηχανιών μπορούν να μετατραπούν σε ενέργεια.

Η αξιοποίηση της βιομάζας μπορεί να γίνει με μετατροπή της σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων με διάφορες μεθόδους και τη χρήση σχετικά απλής τεχνολογίας. Σαν πλεονέκτημά της καταγράφεται και το ότι κατά την παραγωγή και την μετατροπή της δεν δημιουργούνται οικολογικά και περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Από την άλλη, σαν μορφή ενέργειας η βιομάζα χαρακτηρίζεται από πολυμορφία, χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, λόγω χαμηλής πυκνότητας και/ή υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, εποχικότητα, μεγάλη διασπορά, κλπ. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνεπάγονται πρόσθετες, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, δυσκολίες στη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευσή της. Σαν συνέπεια το κόστος μετατροπής της σε πιο εύχρηστες μορφές ενέργειας παραμένει υψηλό.

Γεωθερμική Ενέργεια

Ως γεωθερμική ενέργεια χαρακτηρίζεται η ενέργεια που προέρχεται από το εσωτερικό της γης, μεταφέρεται στην επιφάνεια με αγωγή θερμότητας και με την είσοδο στο φλοιό της γης λειωμένου μάγματος από τα βαθύτερα στρώματά της, και γίνεται αντιληπτή με τη μορφή θερμού νερού ή ατμού. Το γεωθερμικό δυναμικό κάθε περιοχής σχετίζεται με τις γεωλογικές και γεωτεκτονικές συνθήκες της. Αποτελεί ήπια και σχετικά ανανεώσιμη ενεργειακή πηγή που με τα σημερινά τεχνολογικά δεδομένα μπορεί να καλύψει σημαντικές ενεργειακές ανάγκες.

Η κύρια κατάταξη των γεωθερμικών πεδίων γίνεται με βάση τη θερμοκρασία τους. Πεδία χαμηλής ή μέσης θερμοκρασίας (50 – 150°C) αξιοποιούνται στη μεταφορά θερμότητας σε οικισμούς, θερμοκήπια, αλλά και μικρές βιομηχανικές μονάδες. Πεδία υψηλής θερμοκρασίας (άνω των 150°C) είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Οι γεωθερμικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος είναι ιδιαίτερα οικονομικές και η λειτουργία τους έχει μικρή περιβαλλοντική επίδραση. Παράγουν μόνο το 1/6 του CO₂ από ό,τι θα παρήγαγε μια μονάδα ίσης δυναμικότητας που λειτουργεί με φυσικό αέριο, ενώ το κόστος της παραγόμενης ενέργειας κυμαίνεται περίπου μεταξύ \$0.015/kW και \$0.35/kW. Σε

παγκόσμια κλίμακα η συνολική δυναμικότητα των γεωθερμικών μονάδων ηλεκτροπαραγωγής ξεπερνά τα 8000 MWe και η αντίστοιχη θερμική τα 4000 MWtη.

Υδραυλική Ενέργεια

Το νερό στη φύση, όταν βρίσκεται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο, έχει δυναμική ενέργεια η οποία μετατρέπεται σε κινητική όταν το νερό ρέει προς χαμηλότερες περιοχές. Με τα υδροηλεκτρικά έργα (υδροταμιευτήρας, φράγμα, κλειστός αγωγός πτώσεως, υδροστρόβιλος, ηλεκτρογεννήτρια, διώρυγα φυγής) γίνεται δυνατή η εκμετάλλευση της ενέργειας του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο διοχετεύεται στην κατανάλωση με το ηλεκτρικό δίκτυο. Η μετατροπή της ενέργειας των υδατοπτώσεων με τη χρήση υδραυλικών τουρμπίνων παράγει την υδροηλεκτρική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή ταξινομείται σε υδροηλεκτρική ενέργεια μεγάλης και μικρής κλίμακας. Η υδροηλεκτρική ενέργεια μικρής κλίμακας διαφέρει σημαντικά από αυτή της μεγάλης σε ότι αφορά τις επιπτώσεις της στο περιβάλλον. Οι υδροηλεκτρικές μονάδες μεγάλης κλίμακας απαιτούν τη δημιουργία φραγμάτων και τεράστιων δεξαμενών με σημαντικές επιπτώσεις στο οικοσύστημα και γενικότερα στο άμεσο περιβάλλον.

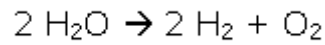
Τα συστήματα μικρής κλίμακας τοποθετούνται δίπλα σε ποτάμια και κανάλια με αποτέλεσμα να έχουν λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Υδροηλεκτρικές μονάδες λιγότερες των 30 MW χαρακτηρίζονται μικρής κλίμακας και θεωρούνται ανανεώσιμες πηγές. Το γρήγορα κινούμενο νερό οδηγείται μέσα από τούνελ με σκοπό να θέσει σε λειτουργία τις τουρμπίνες παράγοντας έτσι μηχανική ενέργεια. Μια γεννήτρια μετατρέπει αυτή την ενέργεια σε ηλεκτρική. Σε αντίθεση με το ότι συμβαίνει με τα ορυκτά καύσιμα, το νερό δεν αχρηστεύεται κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλους σκοπούς.

Φυσικά, μόνο σε περιοχές με σημαντικές υδατοπτώσεις, πλούσιες πηγές και κατάλληλη γεωλογική διαμόρφωση είναι δυνατόν να κατασκευασθούν υδατοταμιευτήρες. Συνήθως η ενέργεια που τελικώς παράγεται με τον τρόπο αυτό, χρησιμοποιείται μόνο συμπληρωματικά με άλλες συμβατικές πηγές ενέργειας, σε ώρες αιχμής. Στη χώρα μας η υδροηλεκτρική ενέργεια ικανοποιεί περίπου το 10% των ενεργειακών μας αναγκών.

Υδρογόνο

Το υδρογόνο δεν υπάρχει στη φύση με τη μορφή καθαρού αερίου. Οι μέθοδοι παρασκευής χωρίζονται σε 3 κύριες κατηγορίες,

τις θερμοχημικές, τις ηλεκτρολυτικές και τις φωτολυτικές. Οι περισσότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του περιλαμβάνουν τη διαδικασία της υδρόλυσης:



Πέρα από τις πολλές του χρήσεις στη χημική βιομηχανία, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας ενέργειας. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η τάση κατανάλωσης καυσίμων όλο και λιγότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι εμφανής. Το υδρογόνο απαλλαγμένο από κάθε ποσό άνθρακα μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για καθημερινές χρήσεις όπως η ηλεκτροδότηση κτιρίων ή η κίνηση των μεταφορικών μας μέσων. Μάλιστα αυτή τη στιγμή γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα καύσιμα άνθρακα υποδομής σε υποδομή με βάση το υδρογόνο. Ενδεικτικά, η Ισλανδία, προβλέπει σε μία υποδομή πλήρως βασισμένη στο υδρογόνο μέχρι το 2030-2040, ενώ μέχρι το 2030 στόχος του υπουργείου ενέργειας των Η.Π.Α. είναι η αντικατάσταση του 10% της ενεργειακής κατανάλωσης από ενέργεια υδρογόνου.

Χαρακτηριστικότερα παράδειγμα της χρήσης υδρογόνου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι οι κυψέλες καυσίμου, των οποίων η λειτουργία και τα κατασκευαστικά μέρη εξετάζονται στο επόμενο κεφάλαιο. [21] [22] [23]

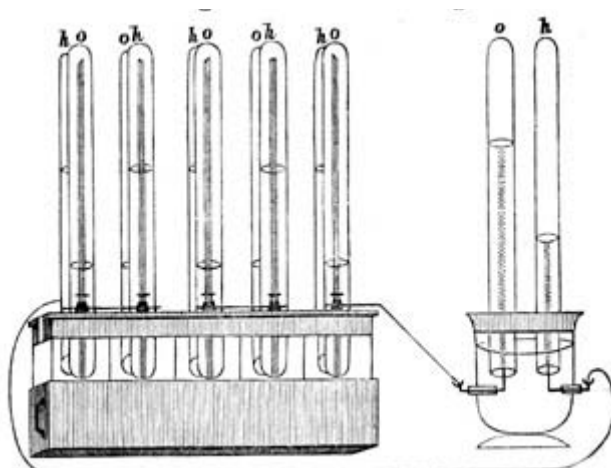
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΟΙ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ Η ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥΣ

2.1 Η Ιστορία των Κυψελών Καυσίμου

Παρά τη μοντέρνα –από τεχνολογική άποψη- φύση της τεχνολογίας υδρογόνου, οι κυψέλες καυσίμου είναι γνωστές στην επιστήμη για περισσότερο από ενάμιση αιώνα. Ο ανεξερεύνητος αυτός τομέας της επιστήμης έγινε αντικείμενο εντατικών ερευνών και ανάπτυξης από τις πρώτες κιόλας δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα.

Οι Βρετανοί επιστήμονες William Nicholson και Anthony Carlisle είχαν περιγράψει πρώτοι τη διαδικασία χρήσης ηλεκτρισμού για το διαχωρισμό του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, τη γνωστή σήμερα ηλεκτρόλυση. Ωστόσο, ο Ουαλός δικηγόρος και αργότερα επιστήμονας William Robert Grove το 1838 πήγε την ιδέα της ηλεκτρόλυσης ένα στάδιο παρακάτω. Κατασκεύασε μια μπαταρία «υγρής κυψέλης» που έμεινε στην ιστορία με την ονομασία «κυψέλη Grove» και η οποία συνδύαζε αέριο υδρογόνο και οξυγόνο και παρήγαγε ηλεκτρικό ρεύμα και νερό. Η ανακάλυψή του αυτή συνοδεύτηκε με την κατασκευή της μηχανής που ο ίδιος ονόμαζε «μπαταρία αερίων» και η οποία αποτέλεσε την πρώτη κυψέλη καυσίμου.



Εικόνα 2.1 Η «μπαταρία αερίων» του Grove

Η εμφάνιση της «μπαταρίας αερίων» του Grove προκάλεσε έντονες συζητήσεις στους επιστημονικούς κύκλους της εποχής, καθώς προσπαθούσαν να κατανοήσουν το συνδυασμό βασικών αρχών χημείας, ηλεκτρισμού, ύλης και ενέργειας. Θιασώτες της «θεωρίας της επαφής», εκφρασμένης ήδη από τον Alessandro Volta, βρέθηκαν στο πεδίο των

αντιπαραθέσεων απέναντι στους υποστηρικτές της «χημικής θεωρίας», με κάθε αντιμαχόμενη πλευρά να δίνει τη δική της εξήγηση για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Αρκετές δεκαετίες αργότερα η επιστήμη θα επαληθεύσει εν μέρει τους ισχυρισμούς και των δύο πλευρών καθώς οι χημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια διάχυσης αερίων μιας κυψέλης καυσίμου λαμβάνουν χώρα στην περιοχή επαφής όπου συνυπάρχουν τα αντιδρώντα με τον ηλεκτρολύτη και τον καταλύτη.

Ο Friedrich Wilhelm Ostwald θα συνεισφέρει σημαντικά στη θεωρητική κατανόηση της λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου. Με τη βοήθεια των πειραματικών του μεθόδων θα εξηγήσει τους συνυφασμένους ρόλους των διαφόρων συστατικών στοιχείων μιας κυψέλης: ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη, οξειδωτικών παραγόντων, ανιόντων και κατιόντων. Η διερεύνηση του στην υποκείμενη χημείας της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου θα αποτελέσει σημαντικό κληροδότημα για μεταγενέστερους ερευνητές.

Το 1889 οι χημικοί Ludwig Mond και Charles Langer θα είναι οι πρώτοι που θα χρησιμοποιήσουν τον όρο «κυψέλη καυσίμου» στην προσπάθειά τους να κατασκευάσουν την πρώτη πρακτική συσκευή που θα χρησιμοποιεί αέρα και αέριο βιομηχανικού άνθρακα.

Το ίδιο διάστημα οι Charles Alder Wright και C. Thompson κατασκευάζοντας μια παρόμοια κυψέλη, εκφράζουν τον προβληματισμό τους για τους περιορισμούς ως προς τη λειτουργία τους για την εποχή. Η συσκευή τους λειτουργεί στο εργαστήριο για πειραματική έρευνα παράγοντας μικρές ποσότητες ρεύματος, ωστόσο είναι εξαιρετικά ασύμφορη η κατασκευή της σε καταναλωτική εμβέλεια. Για ένα διάστημα, λόγω της πολυπλοκότητας και του κόστους της τεχνολογίας τους, οι κυψέλες καυσίμου παραμένουν περιορισμένες σε εργαστηριακό επίπεδο.

Ο μηχανικός Francis Thomas Bacon θα γράψει το επόμενο μεγάλο κεφάλαιο στην ιστορία των κυψελών καυσίμου. Το 1932 θα επαναφέρει το μοντέλο που ανέπτυξαν οι Mond και Langer και εφαρμόζοντας μια σειρά μετατροπών θα κατασκευάσει το 1939 την «κυψέλη Bacon», όπως ο ίδιος την ονόμαζε, και η οποία στην ουσία θα είναι η πρώτη αλκαλική κυψέλη καυσίμου. Κατά τη διάρκεια του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου θα δουλέψει στο πρόγραμμα ανάπτυξης κυψελών καυσίμου για χρήση από το βασιλικό στόλο υποβρυχίων, ωστόσο η απασχόλησή του με ένα άλλο στρατιωτικό πρόγραμμα θα παγώσει την έρευνά. Μετά το τέλος του πολέμου θα γίνει μέλος του πανεπιστημίου του Cambridge και το 1958 θα παρουσιάσει μια αλκαλική κυψέλη ικανή να παράξει 5kW ισχύος.

Στα τέλη της δεκαετίας του 50' το ενδιαφέρον για τις κυψέλες καυσίμου θα αναπτερωθεί. Η NASA στην προσπάθειά της να τροφοδοτήσει με ενέργεια μια σειρά από διαστημικές επανδρωμένες αποστολές θα

στραφεί στην τεχνολογία των κυψελών, επενδύοντας μεγάλα χρηματικά ποσά. Αποτέλεσμα των ερευνών αυτών ήταν οι Κυψέλες Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (P.E.M.F.C.).

Η πρώτη εμπορική χρήση των κυψελών καυσίμου θα έρθει με το πρόγραμμα GEMINI της NASA, ενώ οι προσπάθειες της εταιρείας κατασκευής μηχανών αεροσκαφών Pratt & Whitney για εξέλιξη της αλκαλικής κυψέλης του Bacon θα οδηγήσει στη χρήση τους για το διαστημικό πρόγραμμα Apollo.

Κατα τη διάρκεια της δεκαετίας του 70' οι κυψέλες καυσίμου θα αρχίσουν να εφαρμόζονται σε επίγεια συστήματα. Μεγάλος αριθμός επιχειρήσεων και κυβερνητικών οργανώσεων θα ερευνήσει την τεχνολογία τους με σκοπό την ανάπτυξη των απαραίτητων υλικών για την κατασκευή τους και την ελαχιστοποίηση του κόστους τους.

Τη δεκαετία του 80' η τεχνολογία των κυψελών θα δοκιμαστεί σε διάφορες χρήσεις καθώς και στην κατασκευή αυτοκινήτων. Επιστέγασμα των παραπάνω προσπαθειών θα αποτελέσει η κατασκευή του πρώτου προς πώληση οχήματος, τροφοδοτούμενου με ενέργεια από κυψέλες καυσίμου από την Καναδική εταιρεία Ballard.

Τα τελευταία χρόνια κυψέλες καυσίμου έχουν χρησιμοποιηθεί για την τροφοδότηση νοσοκομείων και σχολείων. Παράλληλα, οι περισσότερες μεγάλες εταιρείες κατασκευής αυτοκινήτων έχουν δημιουργήσει πρότυπα μοντέλα οχημάτων τροφοδοτούμενα από κυψέλες καυσίμου ενώ επιδείξεις δοκιμαστικών λεωφορείων έχουν πραγματοποιηθεί σε χώρες της βόρειας Αμερικής και της Ευρώπης. [24] [25] [26]

2.2 Τι είναι μία κυψέλη καυσίμου;

Μπορούμε να σκεφτούμε την κυψέλη καυσίμου σαν ένα είδος εργοστασίου το οποίο δέχεται καύσιμο σαν είσοδο και παράγει ηλεκτρισμό σαν έξοδο. Όσο εξακολουθεί να δέχεται καύσιμο θα συνεχίσει και να παράγει ενέργεια. Αυτή είναι και η βασική διαφορά μιας κυψέλης καυσίμου από μια μπαταρία. Ενώ και οι δύο βασίζονται σε ηλεκτροχημικές διεργασίες, η κυψέλη θα συνεχίσει τη λειτουργία της χωρίς να «καταναλωθεί».

Στην πραγματικότητα, η κυψέλη είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια του καυσίμου με το οποίο τροφοδοτείται σε ηλεκτρισμό, χωρίς τη μεσολάβηση καύσης. Στη βασική της μορφή, λειτουργεί ως εξής: υδρογόνο και οξυγόνο αντιδρούν με την παρουσία ηλεκτρολύτη και παράγουν νερό, ενώ ταυτόχρονα αναπτύσσεται ένα ηλεκτροχημικό δυναμικό που προκαλεί ροή ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα (φορτίο). Αυτή είναι και η κύρια ιδέα στη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου που τη διαφοροποιεί από τη διαδικασία της καύσης. Ο ηλεκτρισμός παράγεται απευθείας από τη χημική αντίδραση,

ελέγχοντας με κάποιον τρόπο τα ηλεκτρόνια καθώς κινούνται από δεσμούς υψηλής ενέργειας (δεσμοί υδρογόνου-υδρογόνου και οξυγόνου-οξυγόνου) σε δεσμούς χαμηλότερης ενέργειας (υδρογόνου-οξυγόνου). Αυτό επιτυγχάνεται με τη μεσολάβηση σημαντικής απόστασης ανάμεσα στα αντιδρώντα υδρογόνου και οξυγόνου. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται από το καύσιμο προς το οξειδωτικό μέσο, σχηματίζουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα.

Καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη, παράγεται θερμότητα που μπορεί να ανακτηθεί και να χρησιμοποιηθεί ωφέλιμα. Ωστόσο, η θερμοκρασία της περιορίζεται από τη συνήθη θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών (περίπου 200 °C). Σήμερα υπάρχουν τυποποιημένες μονάδες συμπαραγωγής με θερμότητα που είναι διαθέσιμη σε θερμοκρασία 80-90 °C, αλλά και πειραματικές διατάξεις υψηλότερων θερμοκρασιών.

Το βασικό καύσιμο των κυψελών καυσίμου είναι το υδρογόνο, ωστόσο ορισμένοι τύποι μπορούν να λειτουργήσουν και με μονοξείδιο του άνθρακα ή υδρογονάνθρακες. Εκτός του καυσίμου απαραίτητο είναι και ένα οξειδωτικό μέσο, το οποίο συνήθως είναι το οξυγόνο. Σε ορισμένους τύπους κυψελών παρέχεται ξεχωριστά ενώ σε άλλους προσλαμβάνεται ελεύθερα από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι μια απλή κυψέλη καυσίμου παράγει μια ελάχιστη ποσότητα συνεχούς ρεύματος, το οποίο πρακτικά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Στην πράξη πολλές κυψέλες συνδέονται μεταξύ τους, με την αρχή λειτουργίας να είναι η ίδια είτε μιλάμε για μία είτε για ένα σύνολο συνδεδεμένων κυψελών. [1] [27]

2.3 Αρχή Λειτουργίας

Η βασική αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου είναι το αντίθετο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Υδρογόνο και οξυγόνο ενώνονται παράγοντας νερό και ηλεκτρική ενέργεια με τις διεργασίες που πραγματοποιούνται να βασίζονται σε βασικές ηλεκτροχημικές αρχές.

Σε γενικές γραμμές η διάταξη μιας κυψέλης καυσίμου έχει ως εξής. Δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από μία μεμβράνη η οποία έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης εξασφαλίζει εκτός των άλλων ότι οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων θα γίνουν σε απομόνωση η μία από την άλλη. Μεταξύ της πολυμερισμένης μεμβράνης του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων μεσολαβεί ένα στρώμα καταλύτη.

Επειδή το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από μία κυψέλη είναι ανάλογο της περιοχής αντίδρασης όπου τα αντιδρώντα συναντώνται με το ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη, οι κυψέλες κατασκευάζονται συνήθως σαν λεπτές πλακοειδείς δομές. Τα ηλεκτρόδια είναι ιδιαίτερα πορώδη,

αυξάνοντας περαιτέρω την περιοχή αντίδρασης και εξασφαλίζοντας καλή πρόσβαση αερίου.

Συνοπτικά, η διαδικασία λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου περιγράφεται από τα παρακάτω επιμέρους στάδια:

- **Μεταφορά αντιδρώντων στην κυψέλη:** καύσιμο (συνήθως υδρογόνο) τροφοδοτείται στην άνοδο της κυψέλης, η οποία αποτελεί και το αρνητικό ηλεκτρόδιο της διάταξής μας, και οξειδωτικό μέσο (συνήθως οξυγόνο) στην κάθοδο, η οποία αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο της διάταξης. Είναι σημαντική για τη λειτουργία της κυψέλης η απρόσκοπτη τροφοδότησή της με καύσιμο και οξειδωτικό μέσο. Όσο πιο ψηλές είναι οι τιμές του ρεύματος στις οποίες λειτουργεί η κυψέλη τόσο πιο μεγάλες είναι και οι απαιτήσεις της σε αντιδρώντα. Αποτελεσματική μεταφορά τους επιτυγχάνεται με τη βοήθεια πλακών πεδίου ροής σε συνδιασμό με πορώδεις δομές ηλεκτροδίων. Οι πλάκες αυτές περιέχουν κανάλια για μεταφορά του ρεύματος αερίου και διανομή του σε όλη την επιφάνεια της κυψέλης. Το σχήμα, το μέγεθος και η δομή των καναλιών αυτών μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.
- **Ηλεκτροχημική αντίδραση:** το υδρογόνο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο. Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο, δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο άνοδος και καταλύτης επιλέγονται να είναι αγωγιμα υλικά.

Ενώ η μεταφορά των ηλεκτρονίων είναι απλή διαδικασία, δε συμβαίνει το ίδιο και με τα ιόντα υδρογόνου. Κατά βάση αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος και στη μεγαλύτερη μάζα των ιόντων σε σχέση με τα ηλεκτρόνια. Η χρήση ηλεκτρολύτη είναι αναγκαία για τη δημιουργία ενός «διαδρόμου» ροής ιόντων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (μεμονωμένα πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνο το οποίο τροφοδοτείται στην κάθοδο. Συγκρινόμενη με τη μεταφορά ηλεκτρονίων, αυτή η διαδικασία είναι σημαντικά λιγότερο αποδοτική, γεγονός που αποτυπώνεται με τη μορφή απωλειών αντίστασης,

μειώνοντας την απόδοση της κυψέλης. Για να περιοριστεί αυτό το πρόβλημα, οι ηλεκτρολύτες κατασκευάζονται όσο πιο λεπτοί γίνεται ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απόσταση επί της οποίας πρέπει να γίνει η ιοντική απαγωγή.

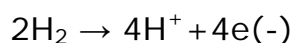
- **Παραγωγή προϊόντων:** εκτός του ηλεκτρισμού, όλες οι αντιδράσεις κυψελών καυσίμου θα παράξουν τουλάχιστον ένα προϊόν. Στις κυψέλες υδρογόνου-οξυγόνου το προϊόν αυτό θα είναι νερό, το οποίο προκύπτει από την ένωση κατιόντων υδρογόνου με οξυγόνο. Στο σχηματισμό του νερού συμμετέχουν εκτός των μορίων του οξυγόνου και των ιόντων του υδρογόνου, τα ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύτηκαν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, στην αρχή της διαδικασίας. Όπως και πριν, την ομογενή διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η κατασκευή του ηλεκτροδίου. Ο καταλύτης αναλαμβάνει την επιτάχυνση της δημιουργίας του νερού από τα συστατικά του.

Κυψέλες καυσίμου υδρογονανθράκων θα παράξουν νερό και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

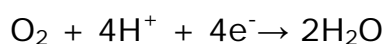
- **Απομάκρυνση των προϊόντων:** τα προαναφερθέντα προϊόντα πρέπει να απομακρυνθούν από την κυψέλη. Σε διαφορετική περίπτωση θα συσσωρευτούν και θα την «πνίξουν», αποτρέποντας καύσιμο και οξειδωτικό μέσο από το να αντιδράσουν. Η διαδικασία μεταφοράς αντιδρώντων στην κυψέλη χρησιμεύει συνήθως και στην απομάκρυνση προϊόντων από αυτήν. Συχνά, η απομάκρυνση των προϊόντων δεν αποτελεί σημαντικό πρόβλημα και υποβαθμίζεται. Ωστόσο, για ορισμένους τύπους κυψελών καυσίμου (π.χ. μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων P.E.M.F.C.) η «πλημμύρα» από παραγόμενο νερό μπορεί να αποτελέσει σημαντικό πρόβλημα.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν τα παραπάνω βήματα, είναι οι εξής:

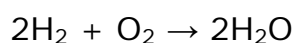
Στην άνοδο¹



Στην κάθοδο²

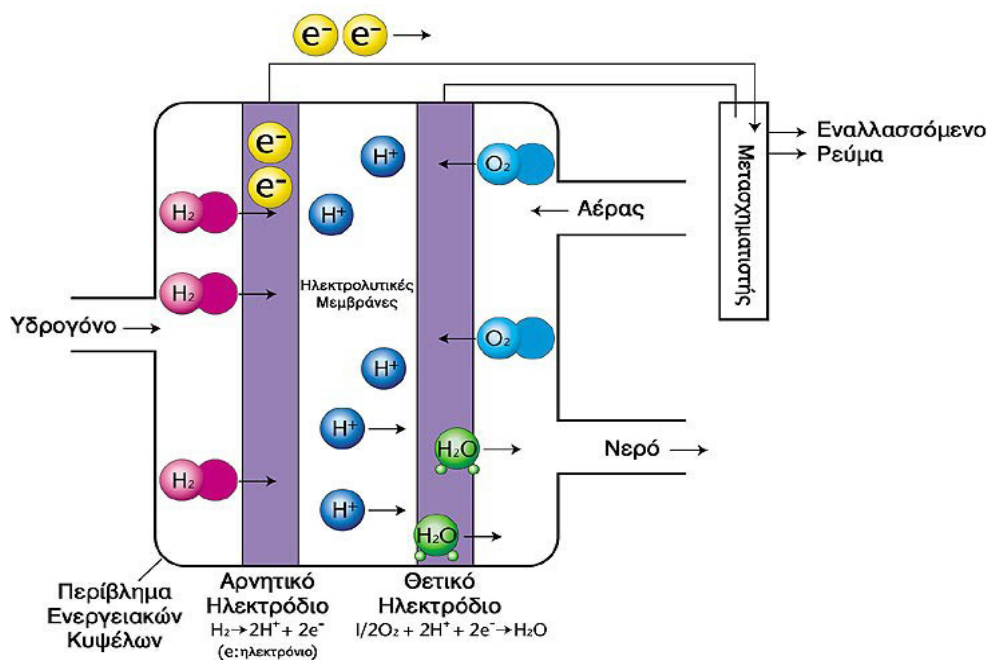


Συνολική αντίδραση



Οι παραπάνω αντιδράσεις σε μία απλή κυψέλη καυσίμου παράγουν τάση περίπου στα 0,7V. Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες και πρακτικά αξιοποιήσιμες τάσεις χρησιμοποιούνται, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, περισσότερες κυψέλες συνδεδεμένες σε σειρά (fuel cell stack). [1] [27]

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η διάταξη λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου:



Εικόνα 2.2 Απλή κυψέλη καυσίμου

2.4 Κατασκευαστικά Στοιχεία

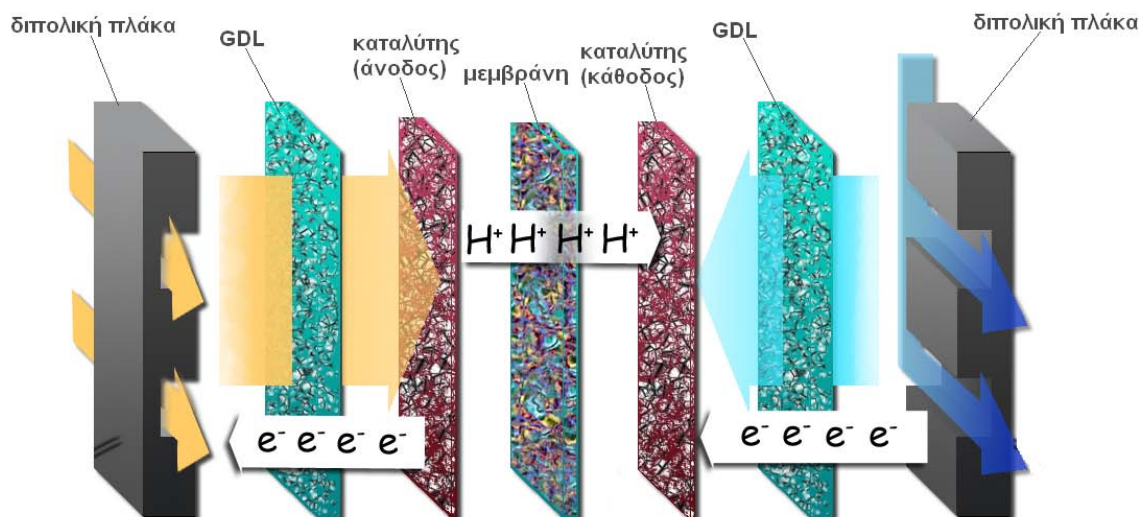
Τα κυριότερα μέρη της δομής μιας κυψέλης καυσίμου είναι τα εξής:

- ηλεκτρολύτης
- ηλεκτρόδια-καταλύτης
- στρώμα διάχυσης αερίων (Gass Diffusion Layer - G.D.L.)
- διπολικές πλάκες

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η δομή μιας κυψέλης καυσίμου αποτελούμενη από τα παραπάνω μέρη.

¹ απελευθέρωση ηλεκτρονίων, αντίδραση οξείδωσης

² δέσμευση ηλεκτρονίων, αντίδραση αναγωγής



Εικόνα 2.3 Δομή κυψέλης καυσίμου

Η μεμβράνη αποτελεί τον ηλεκτρολύτη ενώ τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου έχουν καταλυτική επιφάνεια. Ακολουθεί μια εκτενέστερη παρουσίαση του καθενός από τα παραπάνω δομικά στοιχεία μιας κυψέλης καυσίμου. [2] [28]

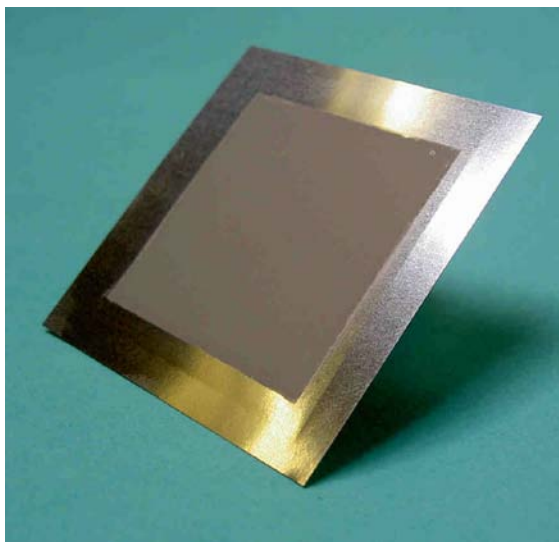
2.4.1 Ηλεκτρολύτης

Είναι ένας μη μεταλλικός αγωγός του ηλεκτρισμού, μέσα στον οποίο γίνεται μεταφορά ρεύματος από την κίνηση ιόντων. Πρόκειται στην ουσία για μια πολυμερή μεμβράνη, της οποίας βασικός ρόλος είναι να επιτρέπει τη διέλευση ιόντων μέσα από το εσωτερικό της. Για το λόγο αυτό πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Ταυτόχρονα, εμποδίζει τη διέλευση ηλεκτρονίων περιορίζοντας τις απώλειες της κυψέλης. Σε περίπτωση που επιτραπεί η διέλευση ηλεκτρονίων μέσα από τον ηλεκτρολύτη η ομαλή λειτουργία της κυψέλης διακόπτεται λόγω φαινομένων βραχυκύκλωσης. Τέλος, παρ'ότι λεπτή, η μεμβράνη αποτελεί σχετικά δυνατή και σταθερή ουσία, λειτουργώντας αποτελεσματικά σαν απομονωτής αερίων. Έτσι, επιτυγχάνει το διαχωρισμό με φυσικό τρόπο του καυσίμου από το οξειδωτικό μέσο, αποτρέποντας ενδεχόμενη απευθείας αντίδρασή τους.

Η μεμβράνη του ηλεκτρολύτη είναι και το στοιχείο που προσδιορίζει της συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Η θερμοκρασία λειτουργίας σχετίζεται άμεσα με τη φύση του ηλεκτρολύτη, καθώς σε υψηλές τιμές της υπάρχει ενδεχόμενο αλλοίωσης της δομής του, ανάλογα με το είδος που χρησιμοποιείται. Για το λόγο αυτό, αναγκαζόμαστε σε μερικές περιπτώσεις κυψελών να χρησιμοποιήσουμε ακριβούς ηλεκτρολύτες για την επαρκή

κατάλυση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό τους, αυξάνοντας έτσι και το κόστος λειτουργίας.

Το πάχος της μεμβράνης μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τον τύπο της. Το είδος του ηλεκτρολύτη είναι και αυτό που καθορίζει και τον τύπο μιας κυψέλης καυσίμου.



Εικόνα 2.4 Μembrάνη Κυψέλης Στερεού Οξειδίου

2.4.2 Ηλεκτρόδια-Καταλύτης

Είναι το μέρος της κυψέλης όπου γίνεται η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Τα ηλεκτρόδια είναι δύο, η άνοδος και η κάθοδος.

- **Άνοδος**

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο της διάταξης. Ερχόμενο σε επαφή με το υδρογόνο προκαλεί το διαχωρισμό του σε κατιόντα και ηλεκτρόνια, τα οποία και οδηγεί στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, προκαλώντας τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος.

- **Κάθοδος**

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο της διάταξης. Σε αυτό πραγματοποιείται η αντίδραση των ηλεκτρονίων που προέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα με το οξυγόνο και τα κατιόντα υδρογόνου που κινούνται μέσω της μεμβράνης από την άνοδο προς την κάθοδο για την παραγωγή νερού.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε την ανάγκη τα ηλεκτρόδια να είναι διαπερατά από τα αέρια μόρια, τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια, ώστε να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω αντιδράσεις και να δημιουργηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του εξωτερικού κυκλώματος.

Η ταχύτητα των παραπάνω αντιδράσεων είναι αποφασιστικής σημασίας για τη λειτουργία και την απόδοση της κυψέλης καυσίμου και σχετίζεται με την ενεργό επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Έτσι, πορώδη ηλεκτρόδια αυξάνουν την ενεργό επιφάνειά τους και κατ' επέκταση την ταχύτητα με την οποία λαμβάνουν χώρα οι παραπάνω αντιδράσεις.

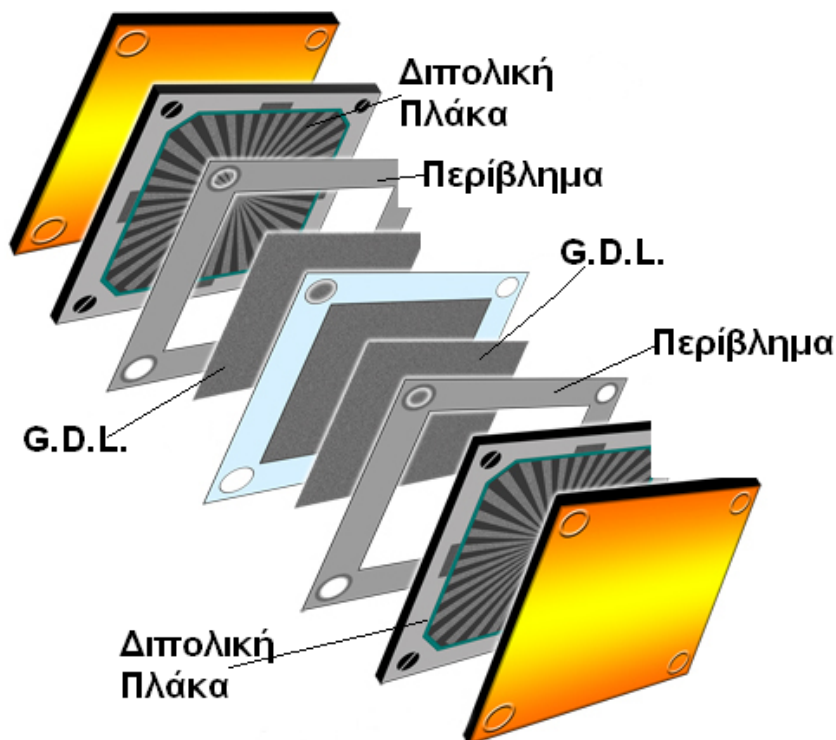
Πέραν της αύξησης της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, άλλες μέθοδοι για την αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων είναι η αύξηση της θερμοκρασίας και η προσθήκη καταλυτικών επενδύσεων επί των ηλεκτροδίων. Οι τελευταίες μειώνουν την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης, επιτρέποντας στις αντιδράσεις να πραγματοποιηθούν ταχύτερα ή σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Ο καταλύτης προστίθεται στη διάταξη σαν μια λεπτή στρώση, η οποία εναποτίθεται στην πλευρά των ηλεκτροδίων που βλέπει προς την πλευρά του ηλεκτρολύτη. Είναι σκληρός και πορώδης ώστε η μέγιστη επιφάνεια του να μπορεί να εκτεθεί στο υδρογόνο και το οξυγόνο, τα οποία διασκορπίζονται προς αυτόν ομοιόμορφα χάρη σε κανάλια χαραγμένα επί των ηλεκτροδίων. Ο καταλύτης που λειτουργεί καλύτερα σε άνοδο και κάθοδο είναι η πλατίνα (Pt), μέταλλο πολύ ακριβό, καθώς έχει την ιδιότητα να διασπά τόσο το υδρογόνο όσο και το οξυγόνο. Ακόμη χρησιμοποιείται και ρουθίνιο (Ru). Ο καταλύτης δεν καταναλώνεται, καθώς μετά την εκάστοτε αντίδραση μπορεί να ανακτηθεί από το αντιδρούν μίγμα χημικά αμετάβλητος.

2.4.3 Στρώμα Διάχυσης Αερίων (G.D.L.)

Το στρώμα διάχυσης αερίων, για την ακρίβεια τα στρώματα διάχυσης αερίων, κατασκευάζονται από υλικά με βάση τον άνθρακα, τα οποία μπορούν να άγουν τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από την άνοδο και εισέρχονται στην κάθοδο. Μπορούν να αποτελούν μέρος του ηλεκτροδίου ή να είναι ξεχωριστό στρώμα. Τοποθετούνται δίπλα στην άνοδο και την κάθοδο όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4.1 και συνήθως έχουν πάχος που αντιστοιχεί σε 4 με 12 σελίδες χαρτί. Η πορώδης φύση των υλικών τους εξασφαλίζει αποτελεσματική διάχυση κάθε αντιδρώντος αερίου στον καταλύτη, με κατεύθυνση της κίνησής του από μια περιοχή υψηλής

συγκέντρωσης, δηλαδή την εξωτερική μεριά του στρώματος, προς μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης, δηλαδή την εσωτερική μεριά του στρώματος που βρίσκεται δίπλα στο στρώμα του καταλύτη και όπου το αέριο καταναλώνεται κατά την αντίδραση.



Εικόνα 2.5 Στρώμα Διάχυσης Αερίων

Σκοπός του στρώματος διάχυσης αερίων είναι η μεγιστοποίηση του ρεύματος που μπορεί να παραχθεί από τη διάταξη ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων. Ακόμη, δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα σε καταλύτη και διπολικές πλάκες. Η πορώδης φύση του επιτρέπει στο αέριο να διασκορπιστεί ώστε όταν εισέλθει σε αυτό να είναι σε επαφή με ολόκληρη την επιφάνεια μεμβράνης-καταλύτη. Ακόμη, τα στρώματα διάχυσης βοηθούν στην αντιμετώπιση του παραγόμενου νερού κατά τη λειτουργία της κυψέλης, εξασφαλίζοντας την ποσότητα νερού που θα κρατήσει τη μεμβράνη σε κατάλληλες συνθήκες υγρασίας, αποτρέποντας παράλληλα «πλημμύρα» της κυψέλης από υπερβολική ποσότητα νερού.

2.4.4 Διπολικές Πλάκες

Οι διπολικές πλάκες τοποθετούνται στην εξωτερική επιφάνεια κάθε στρώματος διάχυσης αερίων. Εξυπηρετούν σαν πεδίο ροής αερίων προς την κυψέλη αλλά και σαν συλλέκτης ρεύματος.

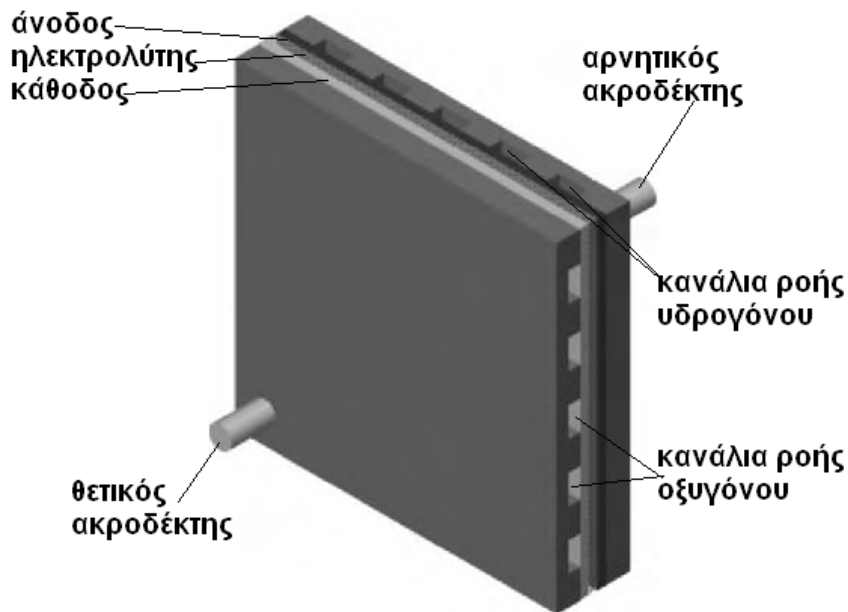
Σε μια απλή κυψέλη οι διπολικές πλάκες είναι το τελευταίο κατασκευαστικό μέρος της διάταξης. Κατασκευάζονται από ελαφρύ, σκληρό, αδιαπέραστο από αέρια και καλό αγωγό του ηλεκτρισμού υλικό. Γραφίτης ή μέταλλα χρησιμοποιούνται συχνά για την κατασκευή διπολικών πλακών, ενώ στις μέρες μας αναπτύσσονται συνθετότερα υλικά.



Εικόνα 2.6 Διπολικές Πλάκες

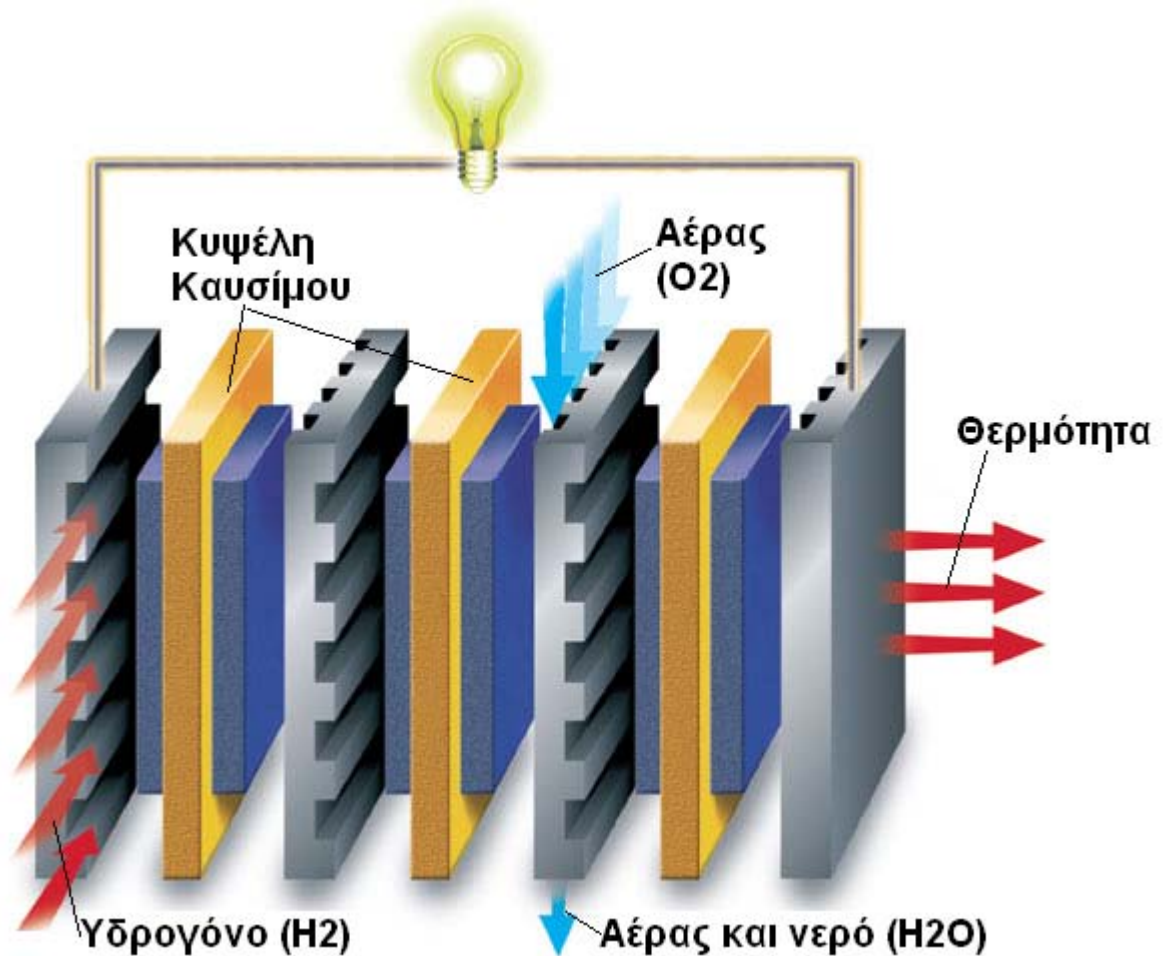
Ο πρώτος ρόλος που εξυπηρετεί κάθε πλάκα είναι η παροχή πεδίου ροής αερίων. Κανάλια χαράσσονται στην πλαϊνή επιφάνεια κάθε πλάκας δίπλα στο στρώμα διάχυσης αερίων. Τα κανάλια μεταφέρουν το αντιδρών αέριο από το σημείο εισόδου του στην κυψέλη καυσίμου ως το σημείο απ' όπου θα εξέλθει. Το σχήμα των καναλιών καθώς και το πλάτος και το βάθος τους έχει μεγάλο αντίκτυπο στο κατά πόσο ομοιόμορφα τα αντιδρώντα αέρια θα εξαπλωθούν κατά μήκος της ενεργού περιοχής της διάταξης ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων. Συνήθως, η διπολική πλάκα της ανόδου έχει κατακόρυφα κανάλια για την παροχή υδρογόνου και η διπολική πλάκα της καθόδου παράλληλα κανάλια, απ' όπου εισέρχεται το οξυγόνο. Ακόμη, επηρεάζουν την παροχή νερού στη μεμβράνη καθώς και την αφαίρεση νερού από την κάθοδο.

Κάθε πλάκα λειτουργεί ακόμη και ως συλλέκτης ρεύματος. Ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την οξείδωση του υδρογόνου πρέπει να οδηγηθούν κατά μήκος της ανόδου, μέσω του στρώματος διάχυσης και της πλάκας πριν εξέλθουν από την κυψέλη. Παράλληλα, πρέπει να «ταξιδέψουν» μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και να εισέλθουν στην κυψέλη από το ηλεκτρόδιο της πλάκας καθόδου.



Εικόνα 2.7 Απλή Κυψέλη με Διπολικές Πλάκες

Οι διπολικές πλάκες χρησιμεύουν ακόμη στην εν σειρά σύνδεση πολλών κυψελών καυσίμου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας **συστοιχίας κυψελών**. Σε μια συστοιχία κυψελών, υδρογόνο εισέρχεται στα κανάλια της διπολικής πλάκας ανόδου κάθε κυψέλης και οξυγόνο στα κανάλια της διπολικής πλάκας καθόδου κάθε κυψέλης. Οι πλάκες συνδέουν ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης με ολόκληρη την επιφάνεια της ανόδου της επόμενης. Τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται κατά την οξείδωση του υδρογόνου σε κάθε μία από τις επί μέρους κυψέλες δεν κινούνται προς την κάθοδο της, καθώς δεν υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα που να τις συνδέει. Αντιθέτως, κινούνται προς την ηλεκτρικά αγώγιμη διπολική πλάκα της προηγούμενης κυψέλης της συστοιχίας. Εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα επιτρέπει τη ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο της πρώτης κυψέλης της συστοιχίας προς την κάθοδο της τελευταίας.



Εικόνα 2.8 Συστοιχία Κυψελών Καυσίμου

Η ιδανική διπολική πλάκα πρέπει να είναι λεπτή για τον περιορισμό της ηλεκτρικής αντίστασης και του μεγέθους της κυψέλης. Ωστόσο, το γεγονός αυτό περιορίζει τη ροή των αερίων στα κανάλια και καθιστά δυσκολότερη την εισαγωγή τους στην κυψέλη. Τέλος, οι διπολικές πλάκες διαθέτουν επιπλέον κανάλια για την εισαγωγή ψυκτικού υγρού. Το ψυκτικό αυτό υγρό χρησιμεύει στην απομάκρυνση θερμότητας από την περιοχή επαφής των διπολικών πλακών δύο κυψελών καυσίμου οι οποίες συνδέονται ώστε να σχηματίσουν μια συστοιχία.

2.5 Άλλα Μέρη Ενός Συστήματος Κυψελών Καυσίμου

Τα παραπάνω κατασκευαστικά στοιχεία αποτελούν την καρδιά για τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετά ακόμη μέρη που καλύπτουν ένα σημαντικό κομμάτι ενός ευρύτερου συστήματος κυψελών καυσίμου και τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις κάνουν την ίδια

την κυψέλη να φαντάζει μικρής σημασίας για τη λειτουργία του συστήματος. Τα στοιχεία αυτά εξαρτώνται κατά πολύ από τον τύπο κυψέλης που χρησιμοποιείται και ακόμη περισσότερο από το είδος του καυσίμου.

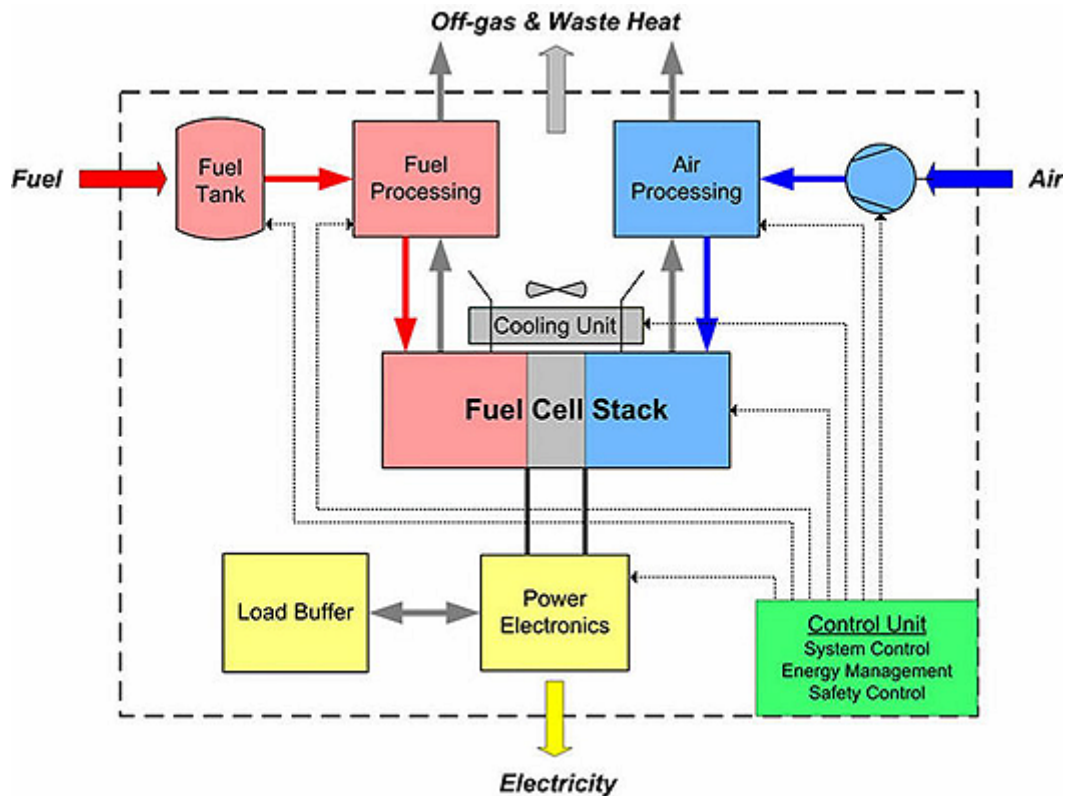
Το συνεχές ρεύμα που παράγεται από τη συστοιχία μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων για να μετατραπεί σε αξιοποιήσιμο χρειάζεται να εισέλθει σε κάποιον μετατροπέα ηλεκτρονικών ισχύος. Ανυψωτές DC/DC και DC/AC αντιστροφείς παράγουν το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Αντλίες χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά καυσίμου και οξειδωτικού μέσου προς και μέσα στη συστοιχία κυψελών καυσίμου ενώ σε συνδιασμό με συμπιεστές, βαλβίδες ελέγχου και ρυθμιστές πίεσης εξασφαλίζουν τις απαραίτητες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για τη σωστή λειτουργία των κυψελών. Ηλεκτρικοί κινητήρες είναι απαραίτητοι για τη λειτουργία των υποσυστημάτων αυτών.

Η παροχή και αποθήκευση καυσίμου είναι ένα σημαντικό πρόβλημα κατά τη λειτουργία των κυψελών ενώ αν το χρησιμοποιούμενο καύσιμο δεν είναι υδρογόνο απαραίτητη είναι η λειτουργία ενός επεξεργαστή καυσίμου. Οι επεξεργαστές αυτοί αποτελούν συχνά μεγάλες και πολύπλοκες διατάξεις, αναλόγως το καύσιμο από το οποίο θέλουμε να παράξουμε υδρογόνο.

Ελεγκτές λειτουργίας είναι απαραίτητοι για το συντονισμό ολόκληρου του συστήματος και την αντιμετώπιση δυσκολιών κατά την έναρξη και τον τερματισμό της λειτουργίας του. Ακόμη, αντιμετωπίζουν απότομες μεταβολές του φορτίου και μεταβατικές καταστάσεις με στόχο την ομαλή και απρόσκοπτη λειτουργία του συστήματος.

Τέλος, για τις περισσότερες εκτός από τις μικρότερες κυψέλες καυσίμου απαραίτητο είναι ένα σύστημα ψύξης, το οποίο συχνά αποκαλείται ανταλλάκτης θερμότητας. Σκοπός του παραπάνω συστήματος είναι η απαγωγή της θερμότητας από τη διάταξη που θα δημιουργούσε προβλήματα στη λειτουργία της, η διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας λειτουργίας καθώς και η χρήση της πλεονάζουσας αυτής ενέργειας σε άλλες διαδικασίες και διατάξεις, όπως για παράδειγμα σε συστήματα συμπαραγωγής. Ανταλλάκτες ισχύος χρησιμοποιούνται κατά βάση από κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας. [3] [29]



Εικόνα 2.9 Γενικό Σύστημα Κυψελών Καυσίμου

2.6 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα

Οι κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα συγκρινόμενες με συμβατικές πηγές ενέργειας, όπως οι μηχανές εσωτερικής καύσης και οι μπαταρίες. Παρ' ότι κάποια από τα χαρακτηριστικά τους ισχύουν για συγκεκριμένους τύπους κυψελών, τα περισσότερα πλεονεκτήματά τους είναι γενικότερα. Ωστόσο, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα που θα είναι δύσκολο να ξεπεραστούν και τα οποία προς το παρόν περιορίζουν την υιοθέτηση της τεχνολογίας υδρογόνου. [1] [4] [21] [30] [31]

Πλεονεκτήματα

- Υψηλή Απόδοση – Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών ενέργεια και θερμότητα διαθέσιμες απευθείας προς χρήση. Έτσι, επιτυγχάνουν πολύ ψηλότερους δείκτες αποδοτικότητας, οι οποίοι μπορούν να φτάσουν το 65% ή και ακόμη το 90% σε περιπτώσεις μονάδων συμπαραγωγής ενέργειας-θερμότητας.
- Αξιοπιστία και Συντήρηση – Οι κυψέλες περιέχουν πολύ λίγα κινητά μέρη, τα περισσότερα εκ των οποίων εμπλέκονται με νερό,

θερμότητα και διαχείριση αέρα. Έτσι, εξασφαλίζονται μικρότερες απαιτήσεις συντήρησης και άρα χαμηλότερο κόστος λειτουργίας.

- Χαμηλές Εκπομπές – Η χρήση υδρογόνου έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή μόνο νερού, ενώ ακόμη και η χρήση υδρογονανθράκων οδηγεί στην εκπομπή πολύ λιγότερων αερίων θερμοκηπίου από άλλες τεχνολογίες βασισμένες στην καύση. Και αυτό γιατί η υψηλότερη αποδοτικότητα των κυψελών καυσίμου απαιτεί μικρότερες ποσότητες καυσίμου για την παραγωγή ίδιας ποσότητας ενέργειας, ενώ και η απουσία καύσης σημαίνει αμελητέες εκπομπές NO_x ή SO_x.
- Χαμηλό Επίπεδο Θορύβου και Δονήσεων – Ο μικρός αριθμός κινητών μερών σημαίνει και χαμηλά επίπεδα θορύβου καθώς και πολύ μικρό ποσοστό δονήσεων στην κυψέλη.
- Ευελιξία Καυσίμου – Διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου μπορούν να λειτουργήσουν με ένα εύρος διαφορετικών καυσίμων, όπως για παράδειγμα καθαρό υδρογόνο, μεθανόλη και υδρογονάνθρακες όπως πετρέλαιο, προπάνιο, μεθάνιο και φυσικό αέριο.
- Διανεμημένη Παραγωγή και Συνδυασμός Θερμότητας και Ισχύος – Οι κυψέλες καυσίμου προσφέρουν τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας σε σημείο χρήσης, ανεβάζοντας κατακόρυφα την αποδοτικότητα των διατάξεων συμπαραγωγής.
- Περιορισμός Οικονομικών Εξαρτήσεων – Οι κυψέλες καυσίμου δε χρησιμοποιούν συμβατικά καύσιμα όπως το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο και έτσι περιορίζουν τις οικονομικές εξαρτήσεις σε πολιτικά ασταθείς χώρες.
- Εύκολη Ανατροφοδότηση – Οι κυψέλες καυσίμου επαναφορτίζονται γρήγορα απλώς με την παροχή περαιτέρω καυσίμου, αντιθέτως με τις μπαταρίες, για παράδειγμα, οι οποίες μετά τη χρήση τους πρέπει να πεταχτούν ή να επαναφορτιστούν για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Μεγάλη Διάρκεια Λειτουργίας - Διπλασιασμός του χρόνου λειτουργίας σημαίνει διπλασιασμός της ποσότητας καυσίμου που τροφοδοτείται και όχι του μεγέθους της διάταξης, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στις μπαταρίες.
- Μεγάλο Εύρος Εφαρμογών – Οι κυψέλες καυσίμου έχουν προσαρμοσμένο σχεδιασμό για εφαρμογές από λίγα Watt ως και αρκετά MegaWatt.

- Πλεονεκτήματα Υδρογόνου – Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί οπουδήποτε υπάρχει νερό για επί τόπου ή μελλοντική χρήση. Ακόμη, μπορεί εύκολα να μεταφερθεί, να φυλαχθεί και τελικά να χρησιμοποιηθεί σε κάθε εφαρμογή όπου χρησιμοποιούνται σήμερα συμβατικά καύσιμα. Η μεταφορά του κοστίζει λιγότερο σε σχέση με τη μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περίπτωση ατυχήματος κατά τη μετακίνησή του είναι μηδενικές. Τέλος, αποτελεί το ασφαλέστερο καύσιμο, καθώς σε περίπτωση διαρροής διαχέεται ταχέως στην ατμόσφαιρα, αντιθέτως με άλλα καύσιμα που έχουν μεγάλο χρόνο επικινδυνότητας έως ότου απομακρυνθούν από τη θέση τους.

Μειονεκτήματα

- Κόστος – Το κόστος κατασκευής των κυψελών καυσίμου αποτελεί ακόμη σημαντικό πρόβλημα και περιορίζει τη χρήση τους σε εξειδικευμένες εφαρμογές. Ακόμη, σε ορισμένες περιπτώσεις το κόστος παραγωγής του υδρογόνου που χρησιμοποιείται σαν καύσιμο ξεπερνά το κέρδος από την τελική παραγωγή ενέργειας.
- Τροφοδοσία – Η παραγωγή, μεταφορά και κυρίως η διανομή και αποθήκευση του υδρογόνου αποτελούν ακόμη σημαντικά προβλήματα.
- Εκπομπές Αερίων – Η παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες με τη βοήθεια αναμορφωτή καυσίμου δεν είναι απολύτως φιλική προς το περιβάλλον. Ακόμη, οι διαρροές υδρογόνου προς την ατμόσφαιρα ίσως βλάψουν τις επόμενες δεκαετίες σοβαρά το στρώμα του όζοντος.
- Χρόνος Εκκίνησης – Ο χρόνος εκκίνησης οχημάτων που ηλεκτροδοτούνται από κυψέλες καυσίμων είναι μεγάλος ενώ και η απόσταση που μπορεί να καλυφθεί είναι περιορισμένη.
- Μέγεθος – Το μέγεθος των κυψελών καυσίμου αποτελεί ακόμη πρόβλημα. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια διαρκώς μειώνεται αφήνοντας υποσχέσεις για το κοντινό μέλλον.
- Διαρροές – Σύμφωνα με υπολογισμούς οι διαρροές από τις μονάδες αποθήκευσης υδρογόνου ίσως να αγγίζουν και το 20%, καθιστώντας οικονομικά δυσμενέστερη την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου.

2.7 Εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμου βρίσκουν πολλές χρήσεις, με τους κυριότερους κατασκευαστές αυτοκινήτων να δουλεύουν με στόχο την εμπορευματοποίηση ενός οχήματος. Τροφοδοτούν με ενέργεια λεωφορεία, πλοία, τρένα, αεροπλάνα, μηχανές, επαγγελματικά οχήματα, ακόμη και ποδήλατα. Υπάρχουν αυτόματοι πωλητές με κέρμα, ηλεκτρικές σκούπες και πινακίδες σε λεωφόρους που λειτουργούν με τη βοήθεια κυψελών. Μικροσκοπικές κυψέλες για κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές πλησιάζουν τις αγορές. Νοσοκομεία, αστυνομικά τμήματα και τράπεζες χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου για να παρέχουν ενέργεια στις εγκαταστάσεις τους. Υγειονομικοί καθαρισμοί νερού και χώροι εκταφής απορριμμάτων χρησιμοποιούν κυψέλες για τη μετατροπή αερίων μεθανίου σε ηλεκτρική ενέργεια. Εταιρείες τηλεπικοινωνιών εγκαθιστούν κυψέλες καυσίμου σε πύργους κινητής τηλεφωνίας και ραδιοφώνου. Οι δυνατότητες είναι αμέτρητες. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικοί από τους τομείς χρήσης των κυψελών καυσίμου. [1] [5] [27] [32]

Κτήρια

Περισσότερα από 2500 συστήματα κυψελών καυσίμου έχουν εγκατασταθεί σε ολόκληρο τον κόσμο – σε νοσοκομεία, κέντρα πρώτων βοηθειών, ξενοδοχεία, κτήρια γραφείων, σχολεία, δημόσιες υπηρεσίες – είτε συνδεδεμένα στο δίκτυο για την παροχή συμπληρωματική ενέργειας και εξασφάλιση απρόσκοπτης λειτουργίας σε κρίσιμα σημεία, όπως για παράδειγμα σε χειρουργεία, είτε για την ανεξαρτήτως δικτύου παροχή ενέργειας σε περιοχές μη προσβάσιμες από τις γραμμές ηλεκτρικής τροφοδοσίας.

Τα συστήματα παραγωγής ενέργειας βασισμένης σε κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν σήμερα επιτυγχάνουν απόδοση καυσίμου προς ηλεκτρισμό σε ποσοστά της τάξης του 40%, χρησιμοποιώντας καύσιμα υδρογονανθράκων. Η αθόρυβη λειτουργία τους εξασφαλίζει μειωμένη ηχορύπανση καθώς και μειωμένες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ενώ όταν οι κυψέλες είναι εγκατεστημένες κοντά στο σημείο εφαρμογής η πλεονάζουσα θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή. Σε συστήματα κτηρίων μεγάλης εμβέλειας η εφαρμογή της συμπαραγωγής μπορεί να μειώσει το κόστος ενεργειακών απαιτήσεων από 20% ως και 40%, αυξάνοντας την απόδοση του συστήματος στο 85%.

Τηλεπικοινωνίες

Με τη χρήση υπολογιστών, το διαδίκτυο και τη σταθερή αύξηση των δικτύων τηλεπικοινωνιών, προκύπτει η ανάγκη για πιο αξιόπιστη παροχή ενέργειας από τη διαθέσιμη στο ήδη υπάρχον ηλεκτρικό δίκτυο. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν αποδειχθεί 99,999% αξιόπιστες ενώ μπορούν να αντικαταστήσουν μπαταρίες για να παράξουν ενέργεια για τηλεπικοινωνιακές θέσεις από 1kW ως 5kW χωρίς θόρυβο και εκπομπές, παρουσιάζοντας μεγάλη διάρκεια και παρέχοντας ενέργεια σε μέρη με

δύσκολη πρόσβαση ή ασταθή καιρό. Τέτοια συστήματα θα χρησιμοποιηθούν για την παροχή πρωτεύουσας ή συμπληρωματικής ισχύος σε τηλεπικοινωνιακούς κόμβους, κεραιές κινητής τηλεφωνίας και άλλα ηλεκτρονικά συστήματα που θα ωφεληθούν από απευθείας DC παροχή.

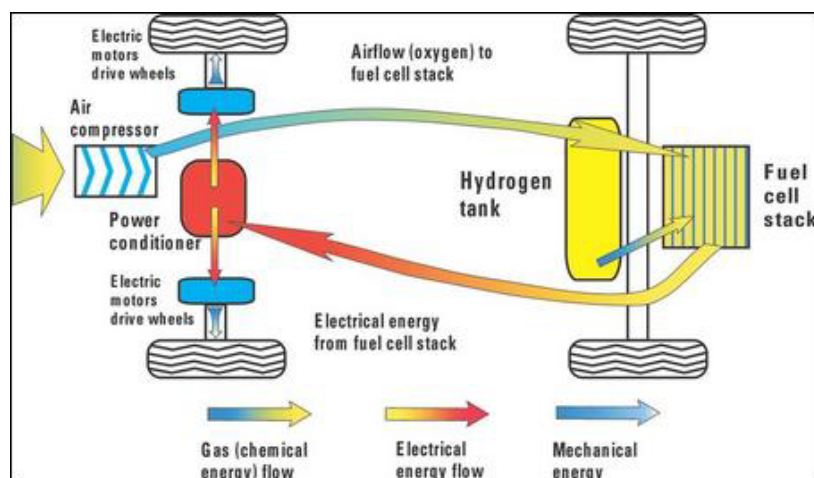
Απορρίμματα – Λύματα

Κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται σε χώρους ταφής απορριμμάτων καθώς και σε συστήματα υγειονομικού καθαρισμού αστικών λυμάτων με στόχο τον περιορισμό των εκπομπών επιβλαβών αερίων και την παραγωγή ενέργειας από μεθάνιο. Ακατέργαστα λύματα υπόκεινται σε αναερόβια πέψη, η οποία σπάει οργανικά μίγματα και παράγει μεθάνιο, καύσιμο πλούσιο σε υδρογόνο.

Μεταφορές

- **Αυτοκίνητα**

Όλοι οι μεγάλοι κατασκευαστές αυτοκινήτων έχουν κάποιο όχημα είτε σε ανάπτυξη είτε σε διαδικασία ελέγχων αυτή τη στιγμή, ενώ μερικοί έχουν ξεκινήσει μισθώσεις και δοκιμές σε μεγαλύτερες ποσότητες. Η εμπορευματοποίηση θα καθυστερήσει λίγο ακόμη (προβλέπεται για μετά το 2012), ωστόσο κάθε επίδειξη επιταχύνει το επικείμενο αυτό γεγονός.



Εικόνα 2.10 Όχημα κινούμενο με κυψέλες καυσίμου

- **Λεωφορεία**

Τα τελευταία 5 χρόνια περισσότερα από 50 λεωφορεία κινούμενα με κυψέλες καυσίμου έχουν παρουσιαστεί σε βόρεια και νότια Αμερική, Ευρώπη, Ασία και Αυστραλία. Οι κυψέλες καυσίμου είναι υψηλά αποδοτικές οπότε, ακόμη και αν το υδρογόνο παράγεται από ορυκτά καύσιμα, τα λεωφορεία αυτά μπορούν να μειώσουν τις διαμετακομιστικές μονάδες εκπομπών CO₂, ενώ σε περίπτωση που το υδρογόνο παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, οι εκπομπές είναι πρακτικά μηδενικές. Ακόμη, τα κινούμενα με κυψέλες καυσίμου λεωφορεία περιορίζουν σημαντικά την ηχορύπανση. Ο πρώτος σταθμός

ανεφοδιασμού υδρογόνου για λεωφορεία κατασκευάστηκε τον Απρίλιο του 2003 στο Ρέικιαβικ της Ισλανδίας.

- **Μηχανές**

Παρά το μικρό τους μέγεθος, πολλές μηχανές είναι φορείς έντονης μόλυνσης. Οι κινούμενες με αέριο μηχανές, και ειδικότερα οι δίχρονες, παράγουν εκπομπές εξαέρωσης σε κλίμακα δυσανάλογη του μικρού μεγέθους τους και συγκρίσιμες με αυτές ενός ντιζελοκίνητου φορτηγού. Η χρήση κυψελών καυσίμου εξαλείφει τις εκπομπές αυτές και μπορεί να τύχει ευρείας εφαρμογής στην Ινδία και γενικότερα στην περιοχή της Ασίας όπου η κίνηση με δίκυκλα οχήματα είναι πολύ διαδεδομένη.

- **Βοηθητικές Ηλεκτρογεννήτριες**

Τα φορτηγά μεταφορών είναι εξοπλισμένα με μεγάλο αριθμό ηλεκτρικών συσκευών – από θερμαντές και κλιματισμό μέχρι υπολογιστές, τηλεοράσεις, ηχοσυστήματα, ακόμη και καταψύκτες ή φούρνους μικροκυμάτων. Η λειτουργία αυτών των συσκευών όταν τα φορτηγά είναι εν στάση γίνεται με τη λειτουργία της μηχανής στο ρελαντί. Το Τμήμα Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής έχει υπολογίσει το ετήσιο κόστος καυσίμου και συντήρησης ενός φορτηγού σε κατάσταση λειτουργίας στο ρελαντί σε περισσότερα από \$1800. Ακόμη, έχει υπολογίσει πως η χρήση βοηθητικών ηλεκτρογεννητριών με κυψέλες καυσίμου σε φορτηγά των ΗΠΑ θα εξοικονομήσει 670 εκατομμύρια γαλόνια πετρελαίου κίνησης και 4.64 εκατομμύρια τόνους CO₂ ανά έτος.

- **Τρένα**

Κυψέλες καυσίμου αναπτύσσονται για την κίνηση συρμών, καθώς παράγουν μηδενικές εκπομπές. Μια διεθνής σύμπραξη έχει αναλάβει την κατασκευή του μεγαλύτερου οχήματος κινούμενου με κυψέλες καυσίμου στον κόσμο, μιας αμαξοστοιχίας 109 τόνων και 1MW για στρατιωτικές και εμπορικές σιδηροδρομικές εφαρμογές.

- **Αεροπλάνα**

Οι κυψέλες καυσίμου είναι μια ιδιαίτερα ελκυστική επιλογή για την αεροπορία λόγω της μηδενικής παραγωγής ρύπων και του ελάχιστου θορύβου. Ο στρατός ενδιαφέρεται ιδιαίτερα για αυτή την εφαρμογή λόγω του χαμηλού θορύβου και του μικρού θερμικού στίγματος καθώς και της δυνατότητας επίτευξης μεγάλου ύψους. Εταιρείες όπως η Boeing έχουν αναμιχθεί έντονα στην ανάπτυξη ενός τέτοιου αεροσκάφους.

- **Πλοία**

Για κάθε λίτρο καταναλισκόμενου καυσίμου, ο μέσος εξωλέμβιος κινητήρας παράγει 140 φορές τους υδρογονάνθρακες που θα παράγονταν από ένα μέσο σύγχρονο αυτοκίνητο. Μηχανές κυψελών καυσίμου έχουν υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με μηχανές

εσωτερικής καύσης και επομένως προσφέρουν καλύτερη εμβέλεια κίνησης και σημαντικά μειωμένες εκπομπές. Η Ισλανδία έχει αφιερωθεί στη μετατροπή του μεγάλου αλιευτικού της στόλου ώστε να χρησιμοποιεί κυψέλες καυσίμου για την παροχή βοηθητικής ενέργειας μέχρι το 2015 και για την παροχή πρωτεύουσας ισχύος στα σκάφη της.

- **Υποβρύχια**

Το Γερμανικό και Ιταλικό ναυτικό χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου στα υποβρύχια τύπου 212 (υψηλού σχεδιασμού μη πυρηνικά υποβρύχια) για τη διατήρησή τους κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας για εβδομάδες χωρίς ανάγκη ανάδυσης.

Κινητή Ισχύς

Κυψέλες καυσίμου μπορούν να παρέχουν ισχύ σε σημεία απροσπέλαστα από το ηλεκτρικό δίκτυο, όπως για παράδειγμα σε κατασκηνώσεις, ενώ παράλληλα με την αθόρυβη λειτουργία τους δε διαταράσσουν τη φύση και τους γείτονες. Κινητές κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται ακόμη και σε καταστάσεις έκτακτης ανάγκης για εφεδρεία ενέργειας καθώς και σε στρατιωτικές εφαρμογές. Είναι πολύ ελαφρύτερες από μπαταρίες και με πολύ μεγαλύτερη διάρκεια, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για στρατιώτες που μεταφέρουν βαρύ εξοπλισμό.

Μικρο-ισχύς

Οι κυψέλες καυσίμου θα αλλάξουν τον κόσμο των τηλεπικοινωνιών, τροφοδοτώντας κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές και πλοηγούς χειρός για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα απ' ό,τι οι μπαταρίες. Εταιρείες έχουν ήδη παρουσιάσει κυψέλες καυσίμου που μπορούν να τροφοδοτούν με ενέργεια κινητά τηλέφωνα για 30 μέρες χωρίς επαναφόρτιση και φορητούς υπολογιστές για 20 ώρες. Άλλες εφαρμογές για κυψέλες καυσίμου περιλαμβάνουν βομβητές, εγγραφείς βίντεο, φορητά μηχανοκίνητα εργαλεία και κινητές συσκευές χαμηλής ισχύος, όπως ακουστικά αυτιού, ανιχνευτές καπνού, συναγερμούς, κλειδαριές ξενοδοχείων και συσκευές μέτρησης κατανάλωσης. Αυτές οι μικρού μεγέθους κυψέλες καυσίμου συνήθως λειτουργούν με μεθανόλη, φθηνή ξυλαλκοόλη που χρησιμοποιείται και σαν υγρό υαλοκαθαριστήρα.

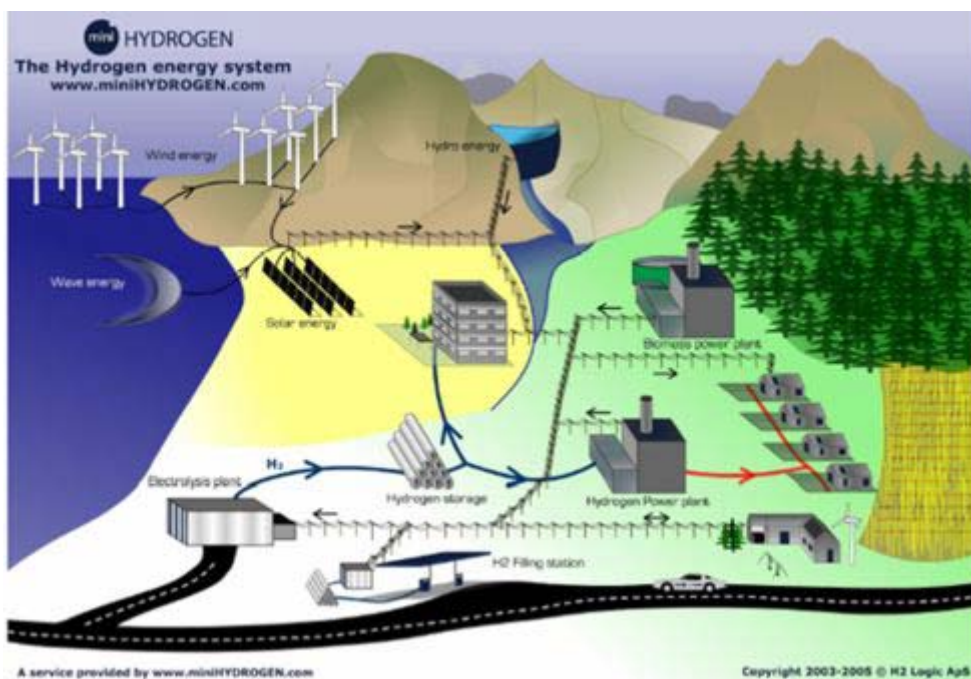
2.8 Περιβάλλον και Κυψέλες Καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον. Ωστόσο, ο φιλικός προς το περιβάλλον αντίκτυπός τους εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο θα χρησιμοποιηθούν. Αν δε χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά, ίσως και να μη λειτουργήσουν καλύτερα απ' ό,τι τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. [6]

2.8.1 Οικονομία Υδρογόνου

Καλούμε «οικονομία υδρογόνου» ένα είδος συστημάτων όπου οι κυψέλες υδρογόνου λειτουργούν παράλληλα με ηλεκτρολύτες και τεχνολογίες ανανεώσιμης ενέργειας, όπως αιολική ή ηλιακή, για την δημιουργία ενός συστήματος κλειστού βρόχου απολύτως φιλικού προς το περιβάλλον. Σε μια τέτοια διάταξη οι κυψέλες καυσίμου θα διαδραματίσουν πρωτεύοντα ρόλο, με κυριότερο πλεονέκτημά την προσαρμοστικότητα τους. Όταν υπάρχει ηλιοφάνεια ή φυσάει ικανοποιητικός αέρας ο ηλεκτρισμός που παράγεται μέσω ηλιακής και αιολικής ενέργειας χρησιμοποιείται για την κάλυψη της ζήτησης ενώ το πλεόνασμα ενέργειας παράγει υδρογόνο με τη βοήθεια του ηλεκτρολύτη, το οποίο και αποθηκεύεται. Όταν ο αέρας κοπάσει ή νυχτώσει οι κυψέλες τίθενται σε λειτουργία παρέχοντας ισχύ, καταναλώνοντας το υδρογόνο που έχει ήδη αποθηκευτεί. Από ένα τέτοιο σύστημα ορυκτά καύσιμα αποκλείονται εντελώς.

Προς το παρόν είναι αβέβαιο πότε η «οικονομία υδρογόνου» θα γίνει πραγματικότητα. Πολλές μελέτες έχουν εξετάσει τα τεchnοοικονομικά εμπόδια που παρουσιάζονται και καθιστούν σαφές ότι η μετάβαση στην «οικονομία υδρογόνου» θα είναι χρονοβόρα, δύσκολη και δαπανηρή. Παρ' όλα αυτά, είναι σημαντική η συνειδητοποίηση πως σε ένα κόσμο ορυκτών καυσίμων οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να παρέχουν αυξημένη απόδοση, μεγαλύτερη ευελιξία, μειωμένες εκπομπές ρύπων και άλλα πλεονεκτήματα συγκρινόμενες με τις συμβατικές τεχνολογίες ισχύος. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν βρει και θα συνεχίσουν να βρίσκουν νέες εφαρμογές, διαγράφοντας νέα βήματα προόδου και οδηγώντας ίσως μια μέρα στην «οικονομία υδρογόνου».



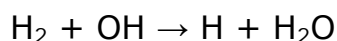
Εικόνα 2.11 Σύστημα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

2.8.2 Υδρογόνο και Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

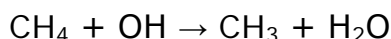
Η πλειοψηφία εκπομπών H_2 προέρχονται από την οξείδωση υδρογονανθράκων - τη μερική καύση της βενζίνης και των πετρελαιοειδών καυσίμων κατά κύριο λόγο - καθώς και την καύση βιομάζας. Συνήθως, όταν το υδρογόνο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα δεν καίγεται με οξυγόνο επειδή η συγκέντρωση και η θερμοκρασία του είναι συνήθως πολύ χαμηλές για να ευνοήσουν την αντίδραση. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του υδρογόνου είναι 858K και τα όρια ανάφλεξης στον αέρα μεταξύ 4 και 75%. Από τη στιγμή που θα απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα, το υδρογόνο υπολογίζεται πως έχει χρόνο ζωής 2 με 10 χρόνια.

Αν οι κυψέλες καυσίμου γίνουν ευρέως διαδεδομένες, οι ποσότητες υδρογόνου στην ατμόσφαιρα θα πολλαπλασιαστούν. Διαρροές υδρογόνου μπορούν να προκύψουν κατά τη διάρκεια της παραγωγής του, της συμπίεσης, της αποθήκευσης και της χρήσης του σε οχήματα. Ακόμη, υδρογόνο μπορεί να διαρρεύσει κατά τη μεταφορά του, ιδιαίτερα όταν αυτή γίνεται σε μεγάλες αποστάσεις με τη βοήθεια αγωγών. Επειδή το H_2 είναι από τα μικρότερα μόρια, είναι πιο πιθανό να διαφύγει από μικρές εσοχές σε σχέση με άλλα καύσιμα. Πέραν των διαρροών, υδρογόνο μπορεί να απελευθερωθεί επιτηδες στον αέρα, όπως γίνεται για παράδειγμα σε μερικές κυψέλες καυσίμου που το χρησιμοποιούν σε μηχανισμό απομάκρυνσης υλικών – κατά κύριο λόγο νερού- από την περιοχή αντίδρασης της ανόδου, ή όπως γίνεται σε ταμιευτές αποθήκευσης του για την αποσυμφόρηση της πίεσης.

Έτσι, γίνεται μια προσπάθεια εκτίμησης των αποτελεσμάτων του ελεύθερου υδρογόνου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ένας μηχανισμός μέσω του οποίου θα μπορούσε το υδρογόνο να οδηγήσει σε περαιτέρω υπερθέρμανση του πλανήτη είναι με την απευθείας αύξηση του CH_4 , ενός εκ των σημαντικότερων αερίων του θερμοκηπίου. Στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα) το H_2 αντιδρά με υδροξείδιο (OH) ως εξής:



Αν το υδροξείδιο δεν καταναλωνόταν από το υδρογόνο μέσω της παραπάνω αντίδρασης, θα μπορούσε να μειώσει την ποσότητα του CH_4 με τη διαδικασία

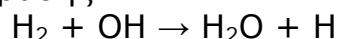


Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν πολλές ακόμη αντιδράσεις οι οποίες θα έπρεπε να ληφθούν υπ' όψιν και η εμπλοκή του υδρογόνου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου εξακολουθεί να αποτελεί αντικείμενο μελέτης.

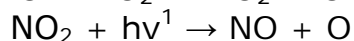
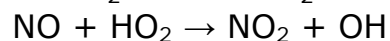
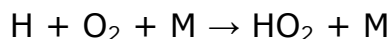
2.8.3 Υδρογόνο και Μόλυνση της Ατμόσφαιρας

Επειδή η διάδοση της χρήσης κυψελών καυσίμου θα οδηγήσει πιθανώς και σε αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου που θα απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα, ερευνητές μελετούν τα πιθανά αποτελέσματα που θα έχει αυτό στη μόλυνση του αέρα.

Ένας μηχανισμός μέσω του οποίου θα μπορούσε η διαρροή υδρογόνου να αυξήσει ένα είδος ρυπαντή είναι μέσα από μια σειρά χημικών αντιδράσεων που ενισχύουν τη συγκέντρωση O_3 . Ύστερα από μια χρονική περίοδο κάποιων ετών, το μόριο του υδρογόνου στην ατμόσφαιρα καταπίπτει στο άτομο του υδρογόνου, με την παρουσία υδροξειδίου, μέσω της αντίδρασης



Το άτομο του υδρογόνου μπορεί εν συνεχεία να αντιδράσει με O_2 υπό την παρουσία φωτονίων από το φως του ήλιου, αυξάνοντας εν τέλει το O_3 μέσω της εξής σειράς αντιδράσεων:



όπου το M αντιπροσωπεύει κάθε είδος μορίου στον αέρα που ούτε δημιουργείται ούτε καταστρέφεται κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων, αλλά απορροφά ενέργεια.

2.8.4 Οχήματα Κινούμενα με Κυψέλες Υδρογόνου

Η μετατροπή όλων των επίγειων οχημάτων σε οχήματα τροφοδοτούμενα από κυψέλες καυσίμου μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του αέρα, την ανθρώπινη υγεία καθώς και το κλίμα, είτε το υδρογόνο παράγεται από αναμόρφωση φυσικού αερίου, είτε ηλεκτρόλυση, είτε αναμόρφωση άνθρακα. Τα περισσότερα κέρδη θα προέκυπταν από την εξάλειψη των καυσαερίων των σημερινών οχημάτων. Σύμφωνα με έρευνες, μόνο στις Η.Π.Α. θα μπορούσαν να σωθούν 3700 με 6400 ανθρώπινες ζωές ανά έτος.

Τρία βασικά σημεία αξίζει να υπογραμμιστούν. Πρώτον, για ένα πλήθος εφαρμογών τέτοιων οχημάτων και μεθόδων παραγωγής υδρογόνου, η αντικατάσταση των παρόντων κινούμενων με ορυκτά καύσιμα οχημάτων από κινούμενα με κυψέλες καυσίμου οχήματα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση την ατμοσφαιρικής ρύπανσης, σε σύγκριση με μια μετάβαση σε υβριδικά οχήματα ηλεκτρισμού – βενζίνης, λόγω της εξάλειψης προϊόντων καύσης στη μηχανή εσωτερικής καύσης και της μείωσης των εκπομπών επεξεργασίας πετρελαίου. Σε όλα τα σενάρια χρήσης οχημάτων τροφοδοτούμενων από κυψέλες καυσίμου η ποσότητα των περισσότερων εκπομπών σχετικών με την ατμοσφαιρική ρύπανση θα μειωνόταν, συμπεριλαμβανομένων των νιτρικών οξειδίων

(NO_x), πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), αιωρούμενων σωματιδίων, αμμωνίας (NH₃) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

Δεύτερον, η αντικατάσταση των σημερινών οχημάτων με υβριδικά ή τροφοδοτούμενα από κυψέλες καυσίμου οχήματα με τα καύσιμά τους να προέρχονται από φυσικό αέριο, αέρα ή άνθρακα μπορεί να μειώσει τον αντίκτυπο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου των συνδυασμένων αερίων CO₂ και CH₄ κατά 6%, 14%, 23% και 2% αντιστοίχως. Υποθέτοντας αξιοπιστία των συμβατικών κέντρων παραγωγής ενέργειας για ηλεκτρισμό απαραίτητο στην παραγωγή υδρογόνου, αυτός ο στόλος οχημάτων κυψελών καυσίμου θα παρήγαγε επιπρόσθετες εκπομπές CO₂ σε σύγκριση με τα σημερινά οχήματα λόγω της ηλεκτρικής ισχύος που απαιτείται για τη συμπίεση υδρογόνου, αλλά λιγότερες εκπομπές CO₂ στο δρόμο κατά τη λειτουργία των οχημάτων.

Τέλος, αν τα οχήματα κυψελών καυσίμου τροφοδοτούνται με υδρογόνο από φυσικό αέριο, αν άνθρακας δεν απομονώνεται και αν διαρρέει 1% του αέριου μεθανίου αποθηκευμένου σαν πρώτη ύλη, οι ισοδύναμες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου μπορούν να μειωθούν κατά 14% και οι εκπομπές ατμοσφαιρικής μόλυνσης μπορούν να περιοριστούν σημαντικά. Τα αποτελέσματα αυτά πηγάζουν από τη μικρότερη ποσότητα άνθρακα ανά μονάδα ενέργειας καυσίμου στο φυσικό αέριο σε σχέση με τη βενζίνη ή το ντίζελ, την υψηλή απόδοση στη μετατροπή φυσικού αερίου σε υδρογόνο μέσω αντιδράσεων αναμόρφωσης αερίων, την υψηλότερη απόδοση ηλεκτροκίνητων τρένων σε σχέση με τα μηχανοκίνητα και την υψηλότερη απόδοση σε συνδυασμό με χαμηλότερες εκπομπές των συστημάτων κυψελών καυσίμου σε σχέση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, είτε πρόκειται για υβριδική τεχνολογία είτε για τεχνολογία κυψελών καυσίμου, η ατμοσφαιρική ρύπανση και το φαινόμενο του θερμοκηπίου περιορίζονται σημαντικά σε σχέση με τη σημερινή κατάσταση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΤΥΠΟΙ ΚΑΙ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

3.1 Υδρογόνο Και Μέθοδοι Παραγωγής Του

Το πιο διαδεδομένο καύσιμο για κυψέλες καυσίμου είναι το υδρογόνο, ενώ το πιο διαδεδομένο οξειδωτικό μέσον το οξυγόνο. Ωστόσο, είναι δυνατοί πολλοί συνδυασμοί καυσίμων και οξειδωτικών μέσων, με τα πρώτα να περιλαμβάνουν εκτός του υδρογόνου υδρογονάνθρακες και αλκοόλες και τα τελευταία πέραν του οξυγόνου χλώριο και διοξείδιο του χλωρίου.

Το υδρογόνο (H_2) είναι άχρωμο, άγευστο και άοσμο. Αποτελεί το ελαφρύτερο στοιχείο, ωστόσο έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή περιεκτικότητα από όλα τα καύσιμα – τριπλάσια αυτής της βενζίνης. Το υδρογόνο αποτελεί το πλέον φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο ενώ η χημική του ενέργεια μπορεί να αξιοποιηθεί με πολλούς φιλικούς προς το περιβάλλον τρόπους.

Αξίζει να σημειωθεί πως το υδρογόνο είναι μεταφορέας και όχι πηγή ενέργειας. Αποθηκεύει και απελευθερώνει ενέργεια σε χρησιμοποιήσιμη μορφή ενώ παράγεται από ορυκτούς πόρους όπως είναι ο άνθρακας (με δέσμευση CO_2) και το φυσικό αέριο. Παράγεται επίσης από πυρηνική ενέργεια, ή από ανανεώσιμες πηγές όπως η αιολική, η ηλιακή, η γεωθερμική και υδροηλεκτρική ενέργεια. Αυτή ακριβώς η ποικιλία των πηγών προμήθειας του υδρογόνου είναι και ο σημαντικότερος λόγος που το υδρογόνο προδιαγράφει ένα πολλά υποσχόμενο μέλλον στη μεταφορά ενέργειας. [7][27] [33]

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, οι οποίες είναι:

- Θερμικές Διαδικασίες
- Ηλεκτρολυτικές Διαδικασίες
- Φωτολυτικές Διαδικασίες

3.1.1 Θερμικές Διαδικασίες

Οι θερμικές διαδικασίες χρησιμοποιούν ενέργεια από διάφορες πηγές όπως είναι το φυσικό αέριο, ο άνθρακας και η βιομάζα και απελευθερώνουν το υδρογόνο που είναι μέρος της μοριακής τους δομής.

Σε άλλες διαδικασίες η θερμότητα σε συνδυασμό με κλειστούς χημικούς κύκλους παράγουν υδρογόνο από πρώτες ύλες όπως το νερό.

3.1.1.1 Παραγωγή από φυσικό αέριο

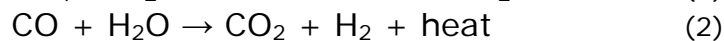
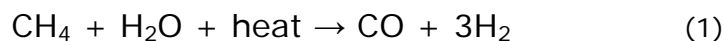
Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από φυσικό αέριο με τη βοήθεια τριών διαφορετικών χημικών διαδικασιών:

- Παραγωγή με Αναδόμηση Φυσικού Αερίου (Steam methane reforming)
- Μερική οξείδωση φυσικού αερίου (Partial oxidation)
- Η αυτοθερμική αναδόμηση (Auto thermal reforming)

Αν και διάφορες νέες ιδέες παραγωγής έχουν αναπτυχθεί, καμία από αυτές δεν είναι κοντά στην εμπορευματοποίηση.

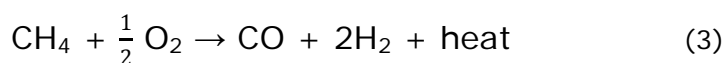
Παραγωγή με Αναδόμηση Φυσικού Αερίου (Steam methane reforming)

Η ανασύνθεση του ατμού γίνεται με την ενδόθερμη μετατροπή του μεθανίου και του υδρατμού σε μονοξείδιο, υδρογόνο και άνθρακα (1). Η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση του μεθανίου. Η διαδικασία εμφανίζεται χαρακτηριστικά στις θερμοκρασίες 700 έως 850 °C και σε πιέσεις 3 έως 25 bar. Το προϊόν περιέχει 12% αέριο CO, το οποίο μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε CO₂ και H₂ μέσω της αντίδρασης του νερού και του αερίου CO (2). Οι προαναφερθείσες αντιδράσεις έχουν ως εξής:



Μερική οξείδωση φυσικού αερίου (Partial oxidation)

Η μερική οξείδωση του φυσικού αερίου είναι η διαδικασία με την οποία το υδρογόνο παράγεται από τη μερική καύση του μεθανίου με το οξυγόνο (3).



Σε αυτήν την διαδικασία, η θερμότητα παράγεται με μια εξώθερμη αντίδραση και ως εκ τούτου ένα πιο συμπαγές σχέδιο είναι δυνατό, δεδομένου ότι δεν υπάρχει καμία ανάγκη για οποιαδήποτε εξωτερική θέρμανση του αντιδραστήρα. Το παραχθέν κοβάλτιο CO μετατρέπεται περαιτέρω σε H₂ όπως περιγράφεται στην εξίσωση (2).

Η αυτοθερμική αναδόμηση (Auto thermal reforming)

Η αυτοθερμική αναδόμηση είναι ένας συνδυασμός ανασύνθεσης ατμού (1) και μερικής οξείδωσης (3). Η συνολική αντίδραση είναι εξώθερμη, άρα απελευθερώνει θερμότητα. Η θερμοκρασία εξόδου από τον αντιδραστήρα είναι μεταξύ 950 έως 1100 °C και η πίεση αερίου μπορεί να φτάσει μέχρι

και τα 100 bar. Επίσης, το CO μετατρέπεται σε H₂ μέσω της αντίδρασης του με τους υδρατμούς (2). Η ανάγκη να καθαριστούν τα αέρια παραγωγής προσθέτει σημαντικά στις δαπάνες εγκαταστάσεων και μειώνει τη συνολική αποδοτικότητα.

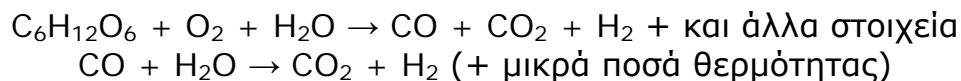
3.1.1.2 Παραγωγή με αεριοποίηση άνθρακα

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τον άνθρακα μέσω ποικίλων διαδικασιών αεριοποίησης. Στην πράξη, οι διαδικασίες ροής υψηλών θερμοκρασιών ευνοούνται για να μεγιστοποιήσουν τη μετατροπή του άνθρακα σε αέριο. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται ο σχηματισμός σημαντικών ποσών προσροφητικού άνθρακα, πισσών και φαινολών. Μια χαρακτηριστική αντίδραση για τη διαδικασία δίνεται στην εξίσωση (4), στην οποία ο άνθρακας μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.



3.1.1.3 Παραγωγή με αεριοποίηση βιομάζας

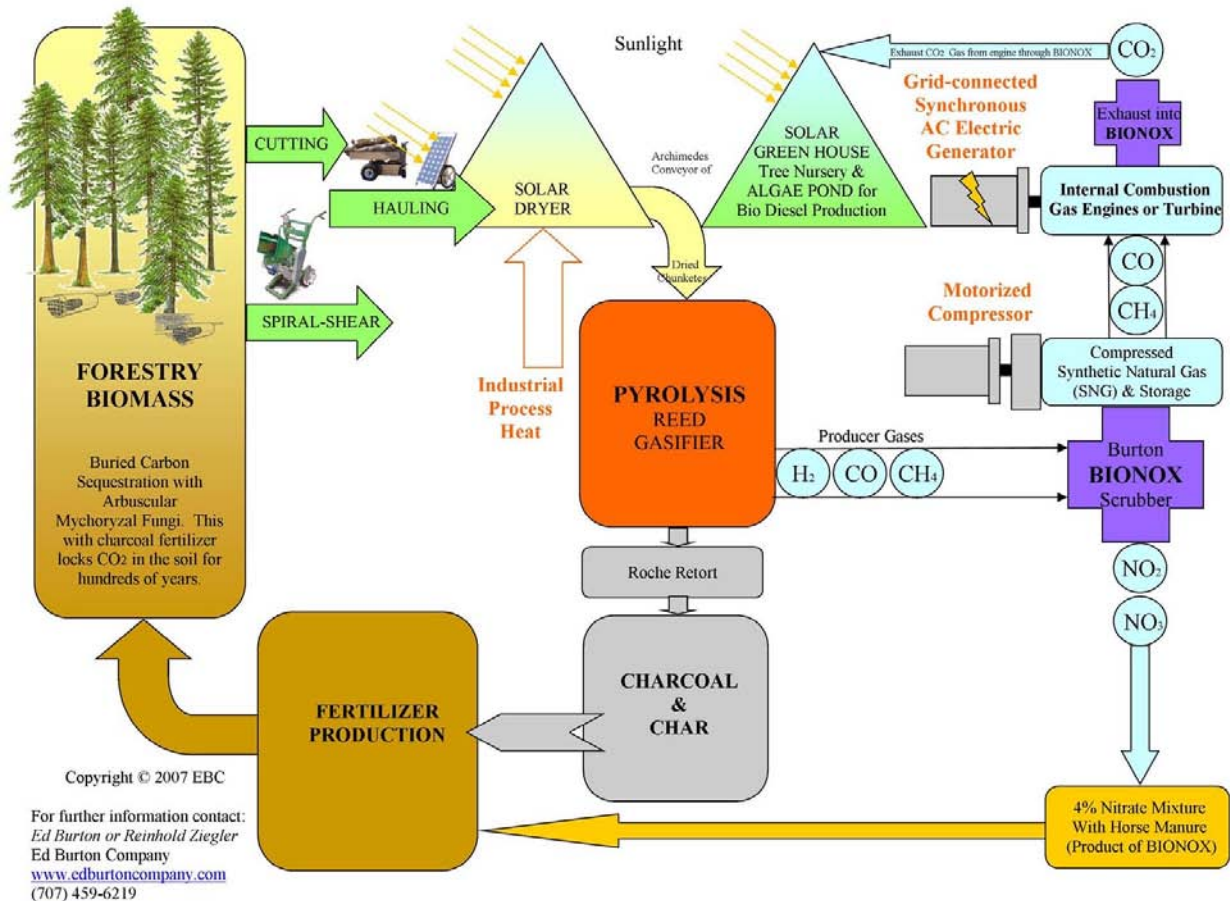
Η βιομάζα μετατρέπεται σε ένα αέριο μίγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα, και άλλων ενώσεων δημιουργώντας θερμότητα από πίεση παρουσία του ατμού και ενός ελεγχόμενου ποσού οξυγόνου (σε μια μονάδα αποκαλούμενη ως εξαερωτής). Η βιομάζα διασπάται χημικά από τη θερμότητα του εξαερωτή σε ατμό και οξυγόνο, προκαλώντας χημικές αντιδράσεις που παράγουν ένα μίγμα αερίου με υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, και διοξείδιο του άνθρακα. Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά έπειτα με το νερό για να σχηματιστεί το διοξείδιο του άνθρακα και περισσότερο υδρογόνο (ύδωρ-αέριο αντίδραση μετατόπισης). Οι προσροφητές ή οι ειδικές μεμβράνες μπορούν να διαχωρίσουν το υδρογόνο από αυτό το αέριο ρεύμα.



Όταν η αεριοποίηση της βιομάζας λαμβάνει χώρα ελλείπει του οξυγόνου τότε καλείται πυρόλυση. Γενικά, η βιομάζα δεν εξαερώνει τόσο εύκολα όσο ο άνθρακας, και παράγει άλλες ενώσεις υδρογονάνθρακων στο αέριο μίγμα που βγαίνει στον εξαερωτή. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα όταν δεν χρησιμοποιείται καθόλου οξυγόνο. Κατά συνέπεια, ένα πρόσθετο βήμα πρέπει να ληφθεί για να αναδομήσει αυτούς τους υδρογονάνθρακες με έναν καταλύτη και να παραγάγει ένα καθαρό μίγμα αερίου υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, και διοξειδίου του άνθρακα. Κατόπιν, ακριβώς όπως στη διαδικασία αεριοποίησης για την παραγωγή υδρογόνου, ένα βήμα αντίδρασης μετατόπισης (με ατμό) μετατρέπει το μονοξείδιο του

άνθρακα σε διοξείδιο. Το υδρογόνο που παράγεται είναι διαχωρισμένο και καθαρισμένο.

Η τεχνολογία αεριοποίησης βιομαζών είναι η πιο κατάλληλη για τη συγκεντρωτική παραγωγή υδρογόνου μεγάλης κλίμακας, λόγω της φύσης του χειρισμού των μεγάλων ποσοτήτων βιομάζας και της απαραίτητης οικονομίας κλίμακας για αυτόν τον τύπο διαδικασίας.



Εικόνα 3.1 Αεριοποίηση Βιομάζας

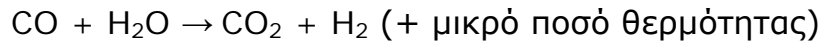
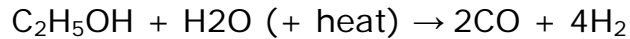
3.1.1.4 Παραγωγή με αναδόμηση ανανεώσιμων υγρών καυσίμων

Η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε αιθανόλη, βιο-λάδια, ή άλλα υγρά καύσιμα που μπορούν να μεταφερθούν με σχετικά χαμηλό κόστος σε έναν σταθμό ανεφοδιασμού ή σε άλλο σημείο και να αναδομηθεί για τη παραγωγή υδρογόνου.

Η αναδόμηση των ανανεώσιμων υγρών σε υδρογόνο είναι παρόμοια με τη αναδόμηση φυσικού αερίου. Το υγρό καύσιμο αντιδρά με τον ατμό στις υψηλές θερμοκρασίες παρουσία ενός καταλύτη και παράγει ένα αέριο που αποτελείται από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Το πρόσθετο υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα παράγονται από την αντίδραση μονοξειδίου του άνθρακα (που δημιουργείται σε πρώτη φάση) με τον ατμό

υψηλής θερμοκρασίας στη "αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου." Τέλος, το υδρογόνο διαχωρίζεται και καθαρίζεται.

Παρακάτω δίνεται ένα παράδειγμα της παραπάνω διαδικασίας μέσω μιας αντίδρασης μεταρρύθμισης ατμού (αιθανόλη)



Τα παραγόμενα υγρά από βιομάζα, όπως η αιθανόλη και τα βιο-λάδια, μπορούν να παραχθούν σε μεγάλες ποσότητες σε κεντρικές εγκαταστάσεις που βρίσκονται κοντά στην πηγή βιομαζών για να εκμεταλλευθούν τις οικονομίες κλίμακας και να μειώσουν το κόστος μεταφοράς του στερεού τροφοδοσίας. Τα υγρά έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και μπορούν να μεταφερθούν με την ελάχιστη νέα υποδομή παράδοσης και με σχετικά χαμηλότερο κόστος στους σταθμούς ανεφοδιασμού ή στις περιοχές παραγωγής ενέργεια για να αναδομηθούν σε υδρογόνο.

3.1.1.5 Υψηλής θερμοκρασίας διαχωρισμός ύδατος – ηλεκτρόλυση ύδατος

Ο διαχωρισμός ύδατος με υψηλή θερμοκρασία (θερμοχημική διαδικασία) είναι μια μακροπρόθεσμη τεχνολογία στα αρχικά στάδια ανάπτυξης. Η ηλεκτρόλυση ύδατος είναι η διαδικασία με την οποία το νερό διαχωρίζεται σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσω της εφαρμογής ηλεκτρικής ενέργειας, όπως στην εξίσωση:



Η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση ύδατος αυξάνεται ελαφρώς με τη θερμοκρασία, ενώ η απαραίτητη ηλεκτρική ενέργεια μειώνεται. Μια υψηλής θερμοκρασίας διαδικασία ηλεκτρόλυσης, επομένως, προτιμάται όταν η θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία είναι δυνατή με αποβαλλόμενη θερμότητα από άλλες διαδικασίες. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, δεδομένου ότι το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται είναι βασισμένο σε ορυκτούς πόρους με σχετικά χαμηλές αποδόσεις.

Ο διαχωρισμός ύδατος σε υψηλή θερμοκρασία είναι ο καταλληλότερος για τη μεγάλης κλίμακας συγκεντρωτική παραγωγή υδρογόνου. Παρ' όλα αυτά και η ημι-κεντρική παραγωγή από τους ηλιακούς κύκλους είναι δυνατή.

Αξίζει να επισημανθούν τα εξής σημεία:

- Η θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία (500 - 2000°C) οδηγεί σε μια σειρά χημικών αντιδράσεων που παράγουν το υδρογόνο.

- Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία επαναχρησιμοποιούνται μέσα σε κάθε κύκλο, δημιουργώντας έναν κλειστό βρόχο που καταναλώνει μόνο νερό και παράγει το υδρογόνο και το οξυγόνο.
- Η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες που απαιτείται μπορεί να παραχθεί από τους πυρηνικούς αντιδραστήρες επόμενων γενεών που είναι υπό ανάπτυξη (έως και 1000°C) ή με τη χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός από ηλιακούς συμπυκνωτές (μέχρι για 2000°C).
- Οι ερευνητές έχουν προσδιορίσει τους κύκλους που είναι κατάλληλοι για τα συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασιών και εξετάζουν αυτά τα συστήματα στο εργαστήριο. Από τους 200 πιθανούς κύκλους που έχουν προσδιοριστεί έχουν επιλεγεί περίπου δώδεκα για την αρχική έρευνα.

3.1.1.6 Δέσμευση και αποθήκευση CO₂

Κατά τις διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα σε σημαντικές ποσότητες. Το ποσό του CO₂ ποικίλει ανάλογα με την περιεκτικότητα της παροχής υδρογόνου. Για να επιτευχθεί μια βιώσιμη (με μηδενικές εκπομπές) παραγωγή υδρογόνου, το CO₂ πρέπει να δεσμευτεί και να αποθηκευτεί. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως απανθράκωση. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές επιλογές δέσμευσης του CO₂ σε μια διαδικασία καύσης:

- **Μετά-ανάφλεξη.** Το CO₂ μπορεί να δεσμευτεί κατά τη διάρκεια της καύσης από την εξάτμιση αερίου σε συμβατικές τουρμπίνες ατμού ή CCGT (combined cycle gas turbine) σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Αυτό μπορεί να γίνει για παράδειγμα μέσω της διαδικασίας αμινών¹. Η εξάτμιση αερίου περιέχει μεγάλα ποσά αζώτου, μερικά ποσά οξειδίων του αζώτου, τον υδρατμό, το CO₂ και το κοβάλτιο (CO).
- **Προ-ανάφλεξη.** Το CO₂ δεσμεύεται κατά την παραγωγή του υδρογόνου μέσω οποιασδήποτε από τις διαδικασίες που συζητούνται ανωτέρω.
- **Καύση οξυγόνου καυσίμου.** Τα ορυκτά καύσιμα μετατρέπονται σε θερμότητα σε μια διαδικασία καύσης σε συμβατικές τουρμπίνες ατμού ή CCGT (combined cycle gas turbine) σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Αυτό επιτυγχάνεται με καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Συνήθως το CO₂ και ο υδρατμός παράγονται στις εξατμίσεις ή στους σωλήνες αερίων, και το CO₂ μπορεί να χωριστεί εύκολα με συμπύκνωση του υδρατμού.

¹ αζωτούχες οργανικές ενώσεις οι οποίες δομικά προκύπτουν με την αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου του μορίου της αμμωνίας από αλκυλομάδες

3.1.2 Ηλεκτρολυτικές Διαδικασίες

Οι ηλεκτρολυτικές διαδικασίες χρησιμοποιούν την ηλεκτρική ενέργεια για να διασπάσουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, μια διαδικασία που πραγματοποιείται σε μια διάταξη ηλεκτρόλυσης. Όπως και οι κυψέλες καυσίμου, οι διατάξεις ηλεκτρόλυσης αποτελούνται από μία άνοδο και μία κάθοδο διαχωρισμένες από έναν ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης καθορίζει τον τύπο της διάταξης ηλεκτρόλυσης καθώς και τις συνθήκες λειτουργίας της. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι παρακάτω κατηγορίες διατάξεων:

- Πολυμερής Ηλεκτρολυτική Μembrάνη (PEM Electrolyzer)
- Αλκαλικοί Ηλεκτρολύτες (Alkaline Electrolyzers)
- Ηλεκτρολύτες Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Electrolyzers)

Οι πρώτες δύο κατηγορίες μπορούν να είναι μικρότερες και σε μέγεθος κατάλληλο για εφαρμογές, καθώς και ιδανικές για διανεμημένη παραγωγή υδρογόνου. Η πηγή της απαιτούμενης ενέργειας - συμπεριλαμβανομένου του κόστους και της αποδοτικότητάς της - καθώς επίσης και οι εκπομπές ως αποτέλεσμα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, πρέπει να εξεταστούν κατά την αξιολόγηση των οφελών της παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης.

Το υδρογόνο που παράγεται μέσω της ηλεκτρόλυσης μπορεί να οδηγήσει σε μηδενικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ανάλογα με την πηγή της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται. Οι δύο πλέον ενδιαφέρουσες μέθοδοι ηλεκτρόλυσης για την ευρείας κλίμακας παραγωγή υδρογόνου με σχεδόν μηδενικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου είναι:

- ηλεκτρόλυση με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας
- υψηλής θερμοκρασίας πυρηνική ηλεκτρόλυση

Ανάμεσα στις προκλήσεις για αποδοτική ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου, σε ότι έχει να κάνει με το κόστος, είναι η μείωση του κόστους κεφαλαίου των διατάξεων ηλεκτρόλυσης - ιδιαίτερα χαμηλότερου κόστους άνοδοι και κάθοδοι - και η βελτίωση της ενεργειακής αποδοτικότητας.

3.1.2.1 Ηλεκτρόλυση με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Ηλεκτρισμός μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας όπως αιολική, ηλιακή, γεωθερμική ή υδροηλεκτρική. Αυτή η μορφή παραγωγής υδρογόνου προσφέρει ευκαιρίες για σύμπραξη με διάφορες μορφές παραγωγής ισχύος. Για παράδειγμα, παρ' ότι το κόστος αιολικής ενέργειας συνεχίζει να πέφτει, η έμφυτη μεταβλητότητα του αέρα

εμποδίζει την ευρεία χρήση της. Συμπαραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ισχύος θα μπορούσε να ολοκληρωθεί σε μια «αιολική φάρμα», επιτρέποντας ευελιξία και παρέχοντας τη δυνατότητα μεταβολής της παραγωγής για ταίριασμα της διαθεσιμότητας πηγών με τις λειτουργικές ανάγκες του συστήματος και τους παράγοντες τις αγοράς.

3.1.2.2 Υψηλής θερμοκρασίας πυρηνική ηλεκτρόλυση

Σε αυτή τη μορφή ηλεκτρόλυσης θερμότητα από έναν πυρηνικό αντιδραστήρα παράγει ατμό υψηλής θερμοκρασίας που ηλεκτρολύεται για να παράξει υδρογόνο και οξυγόνο. Υψηλότερη θερμοκρασία μειώνει την ποσότητα ηλεκτρισμού που απαιτείται για το διαχωρισμό των μορίων του νερού. Καθώς η θερμότητα είναι ένα από τα παραπροϊόντα της πυρηνικής παραγωγής ενέργειας και επειδή αέρια του θερμοκηπίου δεν εκπέμπονται κατά τη διαδικασία, η υψηλής θερμοκρασίας πυρηνική ηλεκτρόλυση μπορεί να αποτελέσει μια αποδοτική μέθοδο για την παραγωγή υδρογόνου από νερό.

3.1.3 Φωτολυτικές Διαδικασίες

Οι φωτολυτικές διαδικασίες χρησιμοποιούν την ήπιας μορφής ενέργεια για να διασπάσουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Όντας σε πολύ αρχικά στάδια έρευνας, αυτές οι διαδικασίες προσφέρουν μακροπρόθεσμη δυνατότητα για τη βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου με χαμηλή περιβαλλοντική επίδραση.

3.1.3.1 Φωτοβιολογική διάσπαση νερού

Κατά τη φωτοβιολογική διάσπαση νερού το υδρογόνο παράγεται από το νερό χρησιμοποιώντας το φως του ήλιου και ειδικούς μικροοργανισμούς, όπως τα πράσινα άλγη και τα κυανοβακτήρια. Ακριβώς όπως τα φυτά παράγουν οξυγόνο κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης, αυτοί οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν το νερό και παράγουν υδρογόνο ως υποπροϊόν των φυσικών μεταβολικών διαδικασιών τους.

Ο φωτοβιολογικός διαχωρισμός ύδατος είναι μια μακροπρόθεσμη τεχνολογία. Μέχρι στιγμής τα εν λόγω μικρόβια χωρίζουν το νερό πάρα πολύ αργά, πράγμα που καθιστά αδύνατη τη χρησιμοποίησή τους για εμπορική και αποδοτική παραγωγή υδρογόνου. Οι επιστήμονες αναζητούν τρόπους να τροποποιήσουν τους μικροοργανισμούς αυτούς και να προσδιορίσουν άλλα φυσικά μικρόβια που μπορούν να παράγουν

υδρογόνο σε υψηλότερα ποσοστά. Ο φωτοβιολογικός διαχωρισμός ύδατος είναι στα πολύ αρχικά στάδια της έρευνας, ωστόσο προσφέρει μακροπρόθεσμη δυνατότητα για βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου με χαμηλή περιβαλλοντική επίδραση.

3.1.3.2 Φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού

Κατά τη φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού το υδρογόνο παράγεται από το νερό χρησιμοποιώντας το φως του ήλιου σε συνδυασμό με ειδικούς ημιαγωγούς, αποκαλούμενους φωτοηλεκτροχημικά υλικά. Στο φωτοηλεκτροχημικό σύστημα ο ημιαγωγός χρησιμοποιεί την ήπιας μορφής ενέργεια του ήλιου για να διασπάσει άμεσα τα μόρια του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Τα διαφορετικά υλικά ημιαγωγών λειτουργούν στα ιδιαίτερα μήκη κύματος του φωτός και των ενεργειών. Η έρευνα εστιάζει στην εύρεση ημιαγωγών με σωστές ενέργειες ώστε να διασπούν το νερό αλλά να είναι επίσης και σταθερές όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Ο φωτοβιολογικός διαχωρισμός ύδατος είναι στα πολύ αρχικά στάδια της έρευνας, αλλά προσφέρει μακροπρόθεσμη δυνατότητα για βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου με χαμηλή περιβαλλοντική επίδραση.

3.2 Αποθήκευση Υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι το καύσιμο με τη μεγαλύτερη ενεργειακή περιεκτικότητα ανά μονάδα βάρους αλλά όχι και όγκου. Το γεγονός αυτό θέτει μια σημαντική πρόκληση για την αποθήκευσή του. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα ακίνητα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου έχουν λιγότερο αυστηρές απαιτήσεις σε σχέση με αυτά οχημάτων. Τα ακίνητα συστήματα καταλαμβάνουν σχετικά μεγάλη έκταση, λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και αναπληρώνουν τους αργούς χρόνους ανεφοδιασμού με μεγαλύτερους χώρους αποθήκευσης. Ωστόσο, τα συστήματα αποθήκευσης οχημάτων αντιμετωπίζουν μεγαλύτερες προκλήσεις. Πρέπει να λειτουργούν μέσα στους περιορισμούς μεγέθους και βάρους του οχήματος, να παρέχουν δυνατότητα οδήγησης για περισσότερα από 500 χιλιόμετρα και να ανεφοδιάζονται σε θερμοκρασίες κοντά σε αυτή του δωματίου καθώς και σε χρόνους που να ικανοποιούν τις απαιτήσεις των οδηγών (λίγα λεπτά). Εξαιτίας αυτών των προκλήσεων, η έρευνα αποθήκευσης υδρογόνου εστιάζει σε εφαρμογές οχημάτων.

Η αποθήκευση υδρογόνου μέσα στο όχημα θεωρείται η μεγαλύτερη τεχνική πρόκληση για την ευρεία εμπορευματοποίηση των υδρογονοκίνητων οχημάτων. Σημερινές προσεγγίσεις περιλαμβάνουν συμπιεσμένες δεξαμενές αερίου υδρογόνου, δεξαμενές υγρού υδρογόνου και αποθήκευση υδρογόνου σε υλικά. Η έρευνα εστιάζει στη βελτίωση του

βάρους, του όγκου και του κόστους των συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου, καθώς και στην εύρεση και ανάπτυξη νέων τεχνολογιών που μπορούν να επιτύχουν λειτουργία και κόστος σε επίπεδα παρόμοια με αυτά των σημερινών συστημάτων αποθήκευσης βενζίνης.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου. [7]

3.2.1 Συμπιεσμένο Αέριο

Η συμπίεση αερίων επιτρέπει πιο συμπαγή αποθήκευση. Το υδρογόνο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία αποθηκεύεται συνήθως σε πιέσεις μέχρι περίπου 140 bar σε ατσάλινους κυλίνδρους ή σωλήνες. Ωστόσο, οι δεξαμενές που χρησιμοποιούνται σε υδρογονοκίνητα οχήματα επίδειξης πρέπει να μεταφέρουν περισσότερο υδρογόνο σε λιγότερο χώρο και απαιτούν αποθήκευση συμπιεσμένου αερίου σε υψηλότερες πιέσεις.

Σύνθετα υλικά μικρότερου βάρους που συγκρατούν υδρογόνο σε πιέσεις υψηλότερες των 140 bar αναπτύσσονται για τη μείωση του βάρους των συστημάτων αποθήκευσης. Αυτές οι σύνθετες δεξαμενές έχουν μια εσωτερική επένδυση, όπως ένα πολυμερές για παράδειγμα, που είναι αδιαπέραστο από υδρογόνο. Η επένδυση περιβάλλεται από ένα κέλυφος ινών που προσφέρει αντοχή για υψηλής πίεσης χωρητικότητα φορτίου και από ένα εξωτερικό κέλυφος που παρέχει αντοχή σε κρούσεις. Σύνθετες δεξαμενές για αέριο υδρογόνο σε πιέσεις των 350 bar ή και ακόμη 700 bar χρησιμοποιούνται σε πρωτότυπα οχήματα, αλλά ακόμη είναι πολύ μεγαλύτερες και βαρύτερες απ' ό,τι απαιτείται για μη ενισχυμένα οχήματα.

Δύο προσεγγίσεις αναπτύσσονται για την αύξηση της βαρυμετρικής και ογκομετρικής ικανότητας αποθήκευσης συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου σε δεξαμενές. Η πρώτη περιλαμβάνει δεξαμενές κρυογονικής συμπίεσης και βασίζεται στην αρχή ότι τα αέρια, όπως το υδρογόνο, γίνονται πυκνότερα με τη μείωση της θερμοκρασίας. Ψύχοντας αέριο υδρογόνο, για παράδειγμα στα 350 bar, από θερμοκρασία δωματίου σε θερμοκρασία -196°C , ο όγκος του μειώνεται κατά τρεις περίπου φορές. Η μείωση αυτή αντισταθμίζεται από τον αυξημένο όγκο της μόνωσης και άλλα συστατικά του συστήματος.

Ο όρος κρυογονική συμπίεση αναφέρεται ακόμη στην έννοια μιας υβριδικής δεξαμενής η οποία συνδυάζει αποθήκευση αερίου υψηλής πίεσης και κρυογονική αποθήκευση. Μονωμένα υβριδικής πίεσης δοχεία είναι σχετικά ελαφριά και μπορούν να ανεφοδιαστούν είτε με υγρό υδρογόνο είτε με αέριο υδρογόνο υψηλής πίεσης. Κρυογονικές δεξαμενές υψηλής πίεσης έχουν χαμηλότερες απώλειες υδρογόνου λόγω εξατμίσεων σε σχέση με συμβατικές κρυογονικές δεξαμενές υδρογόνου.

Μια δεύτερη προσέγγιση περιλαμβάνει την ανάπτυξη σύμμορφων δεξαμενών σαν μια εναλλακτική των κυλινδρικών, οι οποίες δεν ενσωματώνονται καλά σε μη ενισχυμένα οχήματα. Οι δεξαμενές βενζίνης στα σημερινά οχήματα είναι ιδιαίτερες σύμμορφες και εκμεταλλεύονται το διαθέσιμο χώρο. Τα τοιχώματα μη κυλινδρικών υψηλής πίεσης δεξαμενών ωστόσο, πρέπει συνήθως να είναι παχύτερα και βαρύτερα για να εμπεριέχουν πίεση. Νέες έννοιες και γεωμετρικές αξιολογούνται για την ανάπτυξη δομών ικανών να εμπεριέχουν ασφαλώς την υψηλή πίεση, προσαρμοζόμενες παράλληλα πιο αποδοτικά στον αυτοκινητιστικό χώρο. Γενικά, ένα ιδιαίτερης σημασίας πεδίο ερευνών απαραίτητο για τις δεξαμενές υδρογόνου υψηλής πίεσης, συμπεριλαμβανομένων των σύμμορφων δεξαμενών, είναι το πεδίο της μείωσης κόστους.

3.2.2 Κρυογονικό Υγρό

Το υγροποιημένο υδρογόνο είναι πυκνότερο από το αερώδες και ως εκ τούτου έχει υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο σε μια ανά μονάδα όγκου βάση. Για να μετατραπεί αερώδες υδρογόνο σε υγρό πρέπει να ψυχθεί στους -235°C και να αποθηκευτεί σε μονωμένα δοχεία πίεσης για την ελαχιστοποίηση των απωλειών υδρογόνου λόγω εξάτμισης ή βρασμού. Ατμοί υδρογόνου που προέρχονται από βρασμό απελευθερώνονται από τη δεξαμενή μέσω βαλβίδων ασφαλείας στην ατμόσφαιρα. Δεξαμενές υγρού υδρογόνου μπορούν να αποθηκεύσουν μεγαλύτερες ποσότητες σε συγκεκριμένο όγκο απ' ό,τι δεξαμενές συμπιεσμένου αερίου, ωστόσο υπάρχουν ανταλλαγές. Οι ενεργειακές απαιτήσεις για την υγροποίηση υδρογόνου είναι ψηλές και ο βρασμός πρέπει να ελαχιστοποιηθεί ή και να εξαλειφθεί εντελώς ώστε το σύστημα να γίνει αποδοτικό ως προς το κόστος και την ενέργεια.

3.2.3 Αποθήκευση Σε Υλικά

Το υδρογόνο μπορεί ακόμη να αποθηκευτεί εντός της δομής ή επί της επιφάνειας συγκεκριμένων υλικών, καθώς επίσης και με τη μορφή χημικών ενώσεων που υπόκεινται σε μια αντίδραση για να απελευθερώσουν υδρογόνο.

Άτομα ή μόρια υδρογόνου συνδέονται άρρηκτα με άλλα στοιχεία σε μια ένωση η οποία ίσως καταστήσει πιθανή την αποθήκευση μεγαλύτερων ποσοτήτων σε μικρότερους όγκους υπό χαμηλή πίεση και θερμοκρασία δωματίου. Η αποθήκευση υδρογόνου σε υλικά μπορεί να προκύψει μέσω απορρόφησης, κατά την οποία το υδρογόνο απορροφάται απευθείας εντός του μέσου αποθήκευσης, επί της επιφάνειάς του ή εντός της χημικής αντίδρασης. Υλικά που χρησιμοποιούνται για αποθήκευση υδρογόνου μπορούν να εφαρμόσουν έναν ή περισσότερους από αυτούς τους

μηχανισμούς και μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις γενικές κατηγορίες:

3.2.3.1 Μεταλλικά υβρίδια

Γενικώς, υβρίδιο καλείται μια χημική ένωση περιέχουσα υδρογόνο και τουλάχιστον ένα ακόμη στοιχείο. Μεταλλικά υβρίδια μπορούν να αποθηκεύσουν υδρογόνο μέσω απορρόφησης.

Μεταλλικές ενώσεις με απλές κρυσταλλικές δομές σχηματίζουν μεταλλικά υβρίδια μέσω απορρόφησης. Υδρογόνο, διαχωρισμένο σε άτομα υδρογόνου, μπορεί να ενταχθεί εντός κρυσταλλικού πλέγματος ατόμων της χημικής ένωσης. Προσθέτοντας θερμότητα τα άτομα υδρογόνου θα ελευθερωθούν από το κρυσταλλικό πλέγμα. Η διαδικασία αυτή καλείται αντίστροφη διαδικασία προσρόφησης. Εξελιγμένα μεταλλικά υβρίδια βρίσκονται υπό ανάπτυξη με προοπτική αποθήκευσης περισσότερου υδρογόνου σε σχέση με συμβατικά ή απλά μεταλλικά υβρίδια. Οι αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες και θερμότητα ή ενέργεια απελευθερώνεται όταν το υδρογόνο αντιδρά για το σχηματισμό του μεταλλικού υβριδίου. Η προσθήκη θερμότητας στο υβρίδιο αντιστρέφει την αντίδραση και απελευθερώνει υδρογόνο.

Υλικά για αποθήκευση σε μεταλλικά υβρίδια βρίσκονται πρωτίστως σε μορφή σκόνης για να αυξήσουν τη διαθέσιμη επιφάνεια απορρόφησης. Προσφέρουν μεγάλες προοπτικές αλλά επιπλέον έρευνα είναι απαραίτητη για να ξεπεραστούν κάποια σημαντικά εμπόδια, όπως η χαμηλή χωρητικότητα υδρογόνου, η αργή κινητική και το υψηλό κόστος. Η διαχείριση της θερμότητας κατά τη διάρκεια ανεφοδιασμού είναι ακόμη ένα εμπόδιο, καθώς σημαντική ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται πρέπει να απορρίπτεται με ασφάλεια ή να συλλαμβάνεται για χρήση.

3.2.3.2 Υλικά βασισμένα σε άνθρακα

Υλικά βασισμένα σε άνθρακα αποθηκεύουν υδρογόνο μέσω απορρόφησης, κατά την οποία μόρια ή άτομα υδρογόνου επισυνάπτονται στην επιφάνεια της νανοδομής του άνθρακα. Αυτή η κατηγορία υλικών, τα οποία μπορούν να βρίσκονται είτε ως στερεά είτε ενδεχομένως σε μορφή σκόνης ή δισκίων, περιλαμβάνουν ένα εύρος υλικών βασισμένων σε άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων νανοσωλήνων και νανοϊνών, στερεού αφρού και δομών σφαιρικών κελιών.

Τα υλικά αυτά βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο ερευνών, οι οποίες επικεντρώνονται σε υβριδικά συστήματα μεταλλικού άνθρακα. Επιστήμονες ασχολούνται με την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών και των αποθηκευτικών ικανοτήτων των υλικών αυτών, καθώς και τη βελτίωση επαναληψιμότητας της μετρούμενης λειτουργίας, με στόχο τον υπολογισμό της δυνατότητας αποθήκευσης και απελευθέρωσης ικανών ποσοτήτων υδρογόνου υπό πρακτικές συνθήκες λειτουργίας.

3.2.3.3 Χημική αποθήκευση υδρογόνου

Πρόκειται για μια τεχνολογία στην οποία το υδρογόνο αποθηκεύεται και απελευθερώνεται μέσω χημικών αντιδράσεων. Συνηθισμένες αντιδράσεις περιλαμβάνουν αντιδράσεις χημικών υβριδίων με νερό και αλκοόλες. Χημικά υβρίδια μπορεί να βρίσκονται σε υγρή ή στερεά μορφή και τα άτομα υδρογόνου μπορούν να συνδέονται με μεταλλικά ή μη μεταλλικά είδη.

Οι απαραίτητες χημικές αντιδράσεις για την απελευθέρωση του υδρογόνου παράγουν ένα παραπροϊόν που μπορεί να αναπαραχθεί ή να επαναφορτιστεί εκτός του οχήματος, συνήθως με την προσθήκη θερμότητας, υδρογόνου και ίσως άλλων αντιδρώντων.

Συστήματα αποθήκευσης χημικών υβριδίων απαιτούν διαχείριση της παραγόμενης θερμότητας στην αντίδραση παραγωγής υδρογόνου, καθώς και απομάκρυνση των παραπροϊόντων ή χρησιμοποιημένων καυσίμων που δημιουργούνται όταν το υδρογόνο απελευθερώνεται. Αντιδράσεις υδρόλυσης¹, υδρογόνωσης (προσθήκη υδρογόνου σε μια ένωση), απυδρογόνωσης (αφαίρεση υδρογόνου από μια ένωση) καθώς και κάποιες νέες χημικές προσεγγίσεις, όπως για παράδειγμα η αλκοόλυση², βρίσκονται υπό εξέταση.

3.2.3.4 Νέα υλικά και διαδικασίες

Επιστήμονες ερευνούν κάποια νέα υλικά με προοπτικές για αναστρέψιμη αποθήκευση υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένων αγωγίμων πολυμερών. Αρχικές μελέτες υποδεικνύουν ότι σημαντική ποσότητα υδρογόνου μπορεί να ενσωματωθεί σε δομές αγωγίμων πολυμερών. Αυτές και άλλες ιδέες πρέπει να ερευνηθούν για την ικανότητά τους να αποθηκεύουν υδρογόνο για εφαρμογές σε οχήματα.

3.3 Υδρογόνο Και Ασφάλεια

Όπως η βενζίνη και το φυσικό αέριο, το υδρογόνο είναι ένα καύσιμο που πρέπει να αντιμετωπίζεται κατάλληλα. Τα χαρακτηριστικά του είναι διαφορετικά από αυτά άλλων καυσίμων, ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί με την ίδια ασφάλεια όπως και αυτά.

Το υδρογόνο έχει μια σειρά ιδιοτήτων που του δίνουν πλεονεκτική θέση σε ότι έχει να κάνει με την ασφάλεια χρήσης του. Είναι πολύ ελαφρύτερο από τον αέρα και διαχέεται με μεγάλη ταχύτητα. Αυτό σημαίνει πως όταν απελευθερώνεται σε ανοιχτό περιβάλλον διασκορπίζεται γρήγορα σε μη αναφλεγόμενες συγκεντρώσεις. Το υδρογόνο ανέρχεται

¹ η διάσπαση των χημικών δεσμών μιας ένωσης παρουσία νερού

² το αντίστοιχο της υδρόλυσης για αλκοόλες αντί νερού

σχεδόν με ταχύτητα 20 m/s, διπλάσια από την ταχύτητα του ηλίου και έξι φορές γρηγορότερα από το φυσικό αέριο.

Με την εξαίρεση του οξυγόνου, οποιοδήποτε αέριο μπορεί να προκαλέσει ασφυξία σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις. Όμως, καθώς το υδρογόνο επιτρέπει την επίπλευση και διασκορπίζεται γρήγορα, είναι λιγότερο πιθανό να περιοριστεί σε σχέση με άλλα αέρια και ως εκ τούτου εμπεριέχει μικρότερο ρίσκο σαν ασφυξιογόνο.

Το υδρογόνο είναι μη τοξικό και μη δηλητηριώδες. Δε μολύνει υπόγεια νερά και υπό φυσιολογικές ατμοσφαιρικές συνθήκες έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Η διαρροή υδρογόνου δεν είναι γνωστή για τη συνεισφορά της στη μόλυνση της ατμόσφαιρας ή του νερού.

Ακόμη, είναι άοσμο, άχρωμο και άγευστο και επομένως μη ανιχνεύσιμο από τις ανθρώπινες αισθήσεις. Συγκριτικά, το φυσικό αέριο είναι επίσης άοσμο, άχρωμο και άγευστο αλλά κατά τη βιομηχανική του χρήση προστίθεται σε αυτό ένα θειούχο αρωματικό ώστε να γίνεται αντιληπτό από τον άνθρωπο. Αρωματικά δεν προστίθενται στο υδρογόνο καθώς δεν υπάρχει κάποια γνωστή ουσία που να είναι αρκετά ελαφριά ώστε να μετακινηθεί μαζί του ή να διασκορπιστεί με τον ίδιο ρυθμό στον αέρα. Επίσης, τα αρωματικά μολύνουν τις κυψέλες καυσίμου. Η βιομηχανία λαμβάνει υπ' όψιν της αυτές τις ιδιότητες όταν σχεδιάζει διατάξεις όπου χρησιμοποιείται ή αποθηκεύεται υδρογόνο και ενσωματώνει επιπλέον συστήματα ασφαλείας που περιλαμβάνουν ανιχνευτές διαρροής και συστήματα εξαερισμού.

Το υδρογόνο φλέγεται εκπέμποντας μια απαλή, μπλε, σχεδόν αόρατη φλόγα η οποία έχει χαμηλή ακτινοβολία θερμότητας σε σχέση με φλόγες υδρογονανθράκων. Ανιχνευτές εντεταγμένοι σε συστήματα υδρογόνου μπορούν γρήγορα να εντοπίσουν κάθε διαρροή, εξαλείφοντας τον κίνδυνο ενδεχόμενης φωτιάς. Καθώς οι φλόγες υδρογόνου εκπέμπουν σχετικά χαμηλά επίπεδα θερμότητας, ο κίνδυνος δευτερευουσών πυρκαγιών από ανάφλεξη άλλων εύφλεκτων υλικών σε κοντινή απόσταση είναι χαμηλότερος.

Έκρηξη δεν μπορεί να προκληθεί σε μια δεξαμενή ή οποιαδήποτε περιορισμένη περιοχή μόνο με υδρογόνο. Ένας οξειδωτικός παράγοντας, όπως το οξυγόνο, πρέπει να συνυπάρχει. Υπό ιδανικές συνθήκες ανάφλεξης, η απαραίτητη ενέργεια για την πρόκληση καύσης υδρογόνου είναι σημαντικά χαμηλότερη απ' ότι άλλων συνήθων καυσίμων, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού αερίου και της βενζίνης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις καυσίμου υδρογόνου στον αέρα, η απαραίτητη ενέργεια για την εκκίνηση καύσης είναι παρόμοια με αυτήν άλλων καυσίμων. [7]

3.4 Είδη Κυψελών Καυσίμου

Για την αντιμετώπιση των διαφόρων δυσκολιών που παρουσιάζει η τεχνολογία υδρογόνου έχουν αναπτυχθεί πολλά διαφορετικά είδη κυψελών καυσίμου. Τα διαφορετικά αυτά είδη βασίζονται στις ίδιες ηλεκτροχημικές αρχές, ωστόσο παρουσιάζουν διαφορές στα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους, τη θερμοκρασία λειτουργίας τους¹ και τα καύσιμα που χρησιμοποιούν. Στις περισσότερες περιπτώσεις η κατηγοριοποίηση γίνεται με βάση το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί δεκάδες τύποι κυψελών καυσίμου, ωστόσο υπάρχουν έξι βασικές κατηγορίες:

- Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου
(Alkaline Fuel Cells – AFC)
- Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων
(Molten Carbonate Fuel Cells – MCFC)
- Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος
(Phosphoric Acid Fuel Cells – PAFC)
- Κυψέλες Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων
(Proton Exchange Membrane Fuel Cells - PEMFC)
- Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων
(Solid Oxide Fuel Cells - SOFC)
- Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης
(Direct Methanol Fuel Cells – DMFC)

	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC	DMFC
Ηλεκτρολύτης	Πολυμερής Μembrάνη	Υγρό H ₃ PO ₄	Υγρό KOH	Μίγμα Ανθρακικών Αλάτων	Κεραμικό	Πολυμερές
Ανταλλάξιμο Φορτίο	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
Θερμοκρασία	80°C	200°C	60-220°C	650°C	600-1000°C	90°C
Καύσιμο	H ₂ , Μεθανόλη	H ₂	H ₂	H ₂ , CH ₄	H ₂ , CH ₄ , CO	Μεθανόλη
Καταλύτης	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος		Νικέλιο	Κεραμικό	Λευκόχρυσος
Ηλεκτρική Απόδοση	40-50%	40%	50%	45-55%	50-60%	25-40%
Ισχύς (kW)	0,001-1000	50-1000	1-100	100-100000	10-100000	0.01-10
Πυκνότητα Ισχύος(mW/cm²)	300-1000	150-300	150-400	100-300	250-350	

Πίνακας 3.1 Χαρακτηριστικά Ειδών Κυψελών Καυσίμου

¹ με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας τους οι κυψέλες καυσίμου χωρίζονται σε χαμηλής, μεσαίας και υψηλής θερμοκρασίας

	Αντίδραση Ανόδου	Αντίδραση Καθόδου	Συνολική Αντίδραση
PEMFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
PAFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
AFC	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2$
SOFC	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
DMFC	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Πίνακας 3.2 Αντιδράσεις στα διάφορα είδη κυψελών καυσίμου

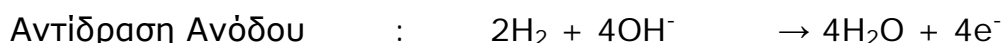
Τα χαρακτηριστικά του κάθε είδους κυψελών επηρεάζουν και το εύρος των εφαρμογών στις οποίες βρίσκουν χρήση. Στη συνέχεια παρατίθενται δύο πίνακες με τα χαρακτηριστικά και τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε μία από τις προαναφερθείσες κατηγορίες κυψελών καυσίμου. [1] [3] [25] [28] [29] [32]

3.4.1 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs) είναι μία από τις πιο ανεπτυγμένες τεχνολογίες και έχουν χρησιμοποιηθεί ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1960 από τη NASA στα προγράμματα Apollo και Space Shuttle. Οι κυψέλες που βρίσκονται πάνω σε αυτά τα διαστημικά οχήματα παρέχουν ηλεκτρική ισχύ για τα διάφορα συστήματά τους, καθώς και πόσιμο νερό. Οι αλκαλικές κυψέλες είναι παράλληλα ανάμεσα στις πλέον αποδοτικές στην παραγωγή ηλεκτρισμού με αποδόσεις που μπορούν να φτάσουν το 60%. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον υψηλό ρυθμό με τον οποίο λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις στο εσωτερικό τους.

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν σαν ηλεκτρολύτη μια υδατοειδή διάλυση υδροξειδίου του καλίου (KOH), διατηρημένου σε ένα πορώδες σταθεροποιημένο πλαίσιο. Η συγκέντρωση του KOH μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, η οποία κυμαίνεται από 65°C ως 220°C. Ωστόσο, νέα μοντέλα αλκαλικών κυψελών λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, 23°C ως 70°C. Το ανταλλάξιμο φορτίο για μια AFC είναι το ανιόν υδροξειδίου (OH⁻) που κινείται από την κάθοδο προς την άνοδο όπου αντιδρά με υδρογόνο για να παράξει νερό και ηλεκτρόνια. Το νερό που σχηματίζεται στην άνοδο κινείται πίσω προς την κάθοδο για να αναπαράξει ανιόντα υδροξειδίου.

Οι χημικές αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα σαν παραπροϊόν και είναι οι εξής:

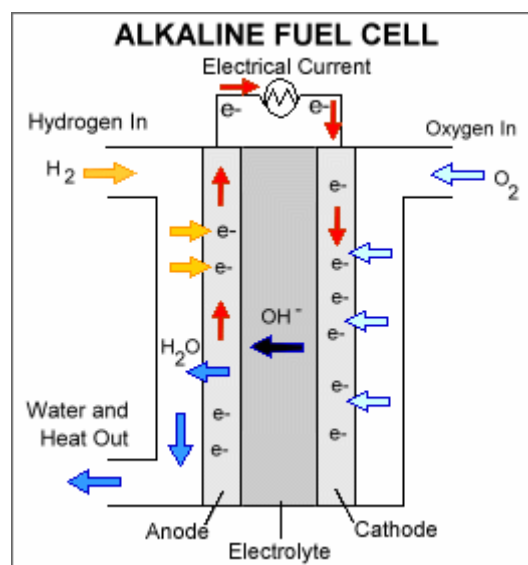




Χαρακτηριστικό στοιχείο των αλκαλικών κυψελών καυσίμου είναι η μεγάλη τους ευαισθησία σε CO_2 που μπορεί να ενυπάρχει στο καύσιμο ή τον αέρα. Το CO_2 αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη, προσβάλλοντάς τον γρήγορα και μειώνοντας σημαντικά την αποδοτικότητα της κυψέλης, ενώ ταυτόχρονα περιορίζει και το χρόνο ζωής της. Επομένως, οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου περιορίζονται σε κλειστό περιβάλλον, όπως διαστημικά ή υποθαλάσσια οχήματα, ενώ πρέπει να χρησιμοποιούνται με καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο. Ακόμη, μόρια όπως το CO , το H_2O , και το CH_4 , τα οποία είναι αβλαβή ή ακόμη και χρήσιμα με τη μορφή καυσίμου για άλλες κυψέλες καυσίμου, είναι δηλητηριώδη για τις αλκαλικές κυψέλες.

Στα θετικά τους σημεία συγκαταλέγεται η οικονομικότητά τους, καθώς αποτελούν το πιο φθηνό είδος κυψελών καυσίμου ως προς την κατασκευή τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης για τα ηλεκτρόδια μπορεί να κατασκευαστεί από μια σειρά υλικών φθηνών συγκριτικά με τους καταλύτες που χρειάζονται για άλλου είδους κυψέλες καυσίμου.

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου δε χρησιμοποιούνται για εφαρμογές μετακινήσεων. Η ευαισθησία τους στη μόλυνση αποτελεί αξεπέραστο εμπόδιο προς το παρόν. Συστοιχίες κυψελών AF έχουν μετρηθεί, παρέχοντας ικανοποιητικά σταθερή λειτουργία για περισσότερες από 8000 ώρες. Για να γίνουν οικονομικά βιώσιμες σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, οι κυψέλες αυτές πρέπει να επιτύχουν χρόνους λειτουργίας οι οποίοι θα ξεπερνούν τις 40000 ώρες, κάτι αδύνατο προς το παρόν λόγω προβλημάτων ανθεκτικότητας υλικών. Το εμπόδιο αυτό είναι πιθανότατα το πιο σημαντικό για την εμπορευματοποίησή τους.



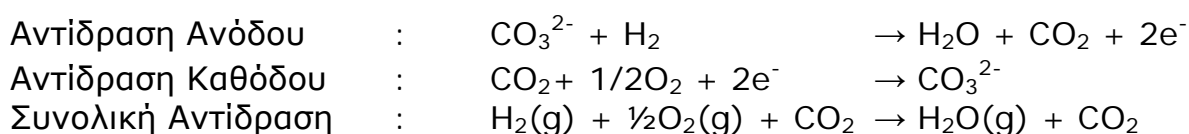
Εικόνα 3.2 Δομή Αλκαλικής Κυψέλης Καυσίμου

3.4.2 Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων

Οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MOFCs) ανήκουν στην κατηγορία των κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας τους επιτρέπει να χρησιμοποιούν φυσικό αέριο απευθείας χωρίς την ανάγκη επεξεργαστή καυσίμου, ενώ έχουν ακόμη χρησιμοποιηθεί με χαμηλής ισχύος αέριο καύσιμο από βιομηχανικές διαδικασίες και άλλες πηγές καυσίμων. Αναπτύχθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 1960, ενώ οι μέθοδοι κατασκευής, η απόδοση και η διάρκειά τους έχουν βελτιωθεί σημαντικά. Σήμερα, το είδος αυτό κυψελών καυσίμου αναπτύσσεται για την κατασκευή μονάδων παραγωγής ισχύος για βιομηχανικές και στρατιωτικές εφαρμογές.

Οι MCFC λειτουργούν αρκετά διαφορετικά από τα άλλα είδη κυψελών καυσίμου. Χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη αποτελούμενο από μίγμα ανθρακικών αλάτων. Δύο μίγματα χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή: ανθρακικό λίθιο με ανθρακικό κάλιο και ανθρακικό λίθιο με ανθρακικό νάτριο. Για την τήξη των ανθρακικών αλάτων και την επίτευξη υψηλής κινητικότητας ιόντων διαμέσω του ηλεκτρολύτη οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 650°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες τα άλατα λιώνουν και γίνονται αγώγιμα στα ανθρακικά ιόντα. Τα ιόντα αυτά κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο όπου συνδυάζονται με υδρογόνο και παράγουν νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά οδηγούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος πίσω στην κάθοδο, παράγοντας ηλεκτρισμό και θερμότητα ως παραπροϊόν.

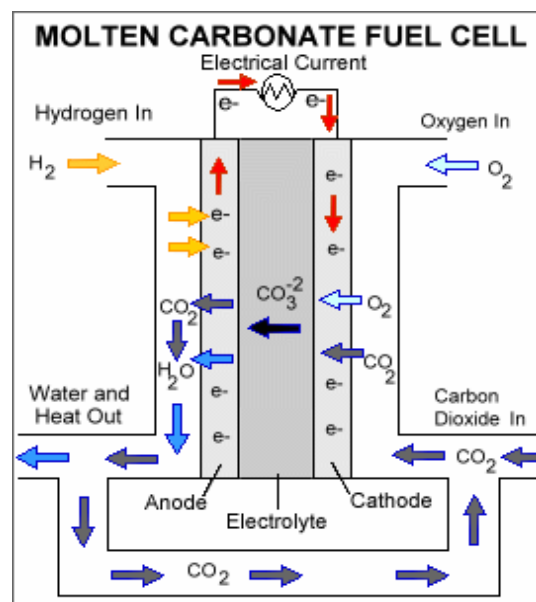
Οι χημικές αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα σαν παραπροϊόν και είναι οι εξής:



Η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας των MCFC παρουσιάζει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα σε σχέση με τις χαμηλότερης θερμοκρασίας PAFCs και PEMFCs. Σε υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας η αναμόρφωση καυσίμου του φυσικού αερίου μπορεί να προκύψει εσωτερικά, εξαλείφοντας την ανάγκη ενός εξωτερικού επεξεργαστή καυσίμου. Ακόμη, στα πλεονεκτήματα συμπεριλαμβάνονται η ικανότητα χρήσης σταθερών υλικών για την κατασκευή, όπως ανοξειδωτο ατσάλι, ενώ επιτρέπεται η χρήση καταλυτών βασισμένων σε νικέλιο για τα ηλεκτρόδια. Οι MCFC δεν είναι ευαίσθητες σε μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα – μπορούν ακόμη και να τα χρησιμοποιήσουν σαν καύσιμα –

καθιστώντας τες ελκυστικές για εφοδιασμό με καύσιμα παραγόμενα από κάρβουνο. Όντας πιο ανθεκτικές σε ακαθαρσίες απ' ότι άλλα είδη κυψελών καυσίμου, οι επιστήμονες πιστεύουν ότι θα μπορούσαν να είναι ικανές ακόμη και για εσωτερική αναμόρφωση γαιάνθρακα, υποθέτοντας ότι μπορούν να αποδειχθούν ανθεκτικές σε ακαθαρσίες όπως θείο και μόρια που προκύπτουν από τη μετατροπή γαιάνθρακα σε υδρογόνο. Τέλος, η πλεονάζουσα θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης που μπορεί να αξιοποιηθεί σε πολλές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές, επιτυγχάνοντας αποδόσεις καυσίμου της τάξεως του 85%.

Η υψηλή θερμοκρασία και η χημεία του ηλεκτρολύτη έχουν επίσης και μειονεκτήματα. Πρωταρχικό πρόβλημα αποτελεί η ανθεκτικότητα. Οι υψηλές θερμοκρασίες και ο διαβρωτικός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται επιταχύνουν την αστοχία και τη διάβρωση των υλικών, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής των κυψελών. Ακόμη, σημαντικός χρόνος απαιτείται για την επίτευξη των θερμοκρασιών λειτουργίας ενώ οι αποκρίσεις σε μεταβολές της ζητούμενης ισχύος είναι αργές. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τις κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων κατάλληλες για εφαρμογές σταθερής ισχύος. Ακόμη, καθώς το CO₂ καταναλώνεται στην άνοδο και μεταφέρεται στην κάθοδο, η παροχή του και η επιρροή του στο ρεύμα του αέρα αποτελούν θέματα ερευνών για την επίτευξη ιδανικής λειτουργίας, αδύνατης για οποιοδήποτε άλλο είδος κυψέλης καυσίμου.



Εικόνα 3.3 Δομή Κυψέλης Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων

3.4.3 Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος

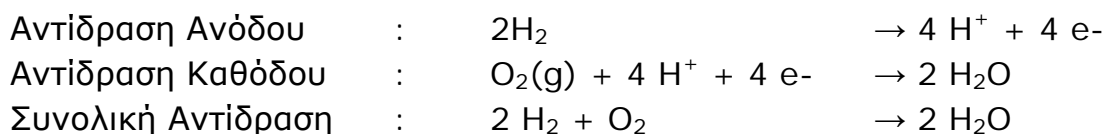
Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs) ήταν οι πρώτες που εμπορευματοποιήθηκαν. Αναπτύχθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του

1960 και δοκιμάζονται από το 1970, έχοντας βελτιώσει σημαντικά τη σταθερότητα, την αποδοτικότητα και το κόστος τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά τις έχουν καταστήσει σημαντικό υποψήφιο για ακίνητες εφαρμογές, ωστόσο έχουν χρησιμοποιηθεί και για την τροφοδοσία με ισχύ οχημάτων όπως αστικά λεωφορεία.

Οι PAFCs χρησιμοποιούν έναν ηλεκτρολύτη που αποτελείται από φωσφορικό οξύ σε συγκέντρωση που πλησιάζει το 100%. Η ιοντική αγωγιμότητα του φωσφορικού οξέος είναι χαμηλή σε χαμηλές θερμοκρασίες, επομένως οι κυψέλες αυτές λειτουργούν στο άνω άκρο του διαστήματος 150°C με 220°C. Τα ηλεκτρόδιά τους είναι πορώδη και κατασκευασμένα από άνθρακα, ενώ περιέχουν καταλύτη από λευκόχρυσο.

Το ανταλλάξιμο φορτίο είναι το κατιόν υδρογόνου, ομοίως με τις PEMFCs όπου το υδρογόνο που παρέχεται στην άνοδο διαχωρίζεται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη και συνδυάζονται με οξυγόνο - συνήθως από τον αέρα - στην κάθοδο για να σχηματίσουν νερό. Τα ηλεκτρόνια οδηγούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος.

Οι χημικές αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα σαν παραπροϊόν και είναι οι εξής:

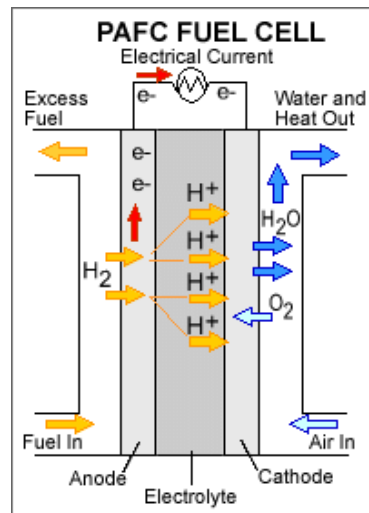


Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος έχουν απόδοση μεγαλύτερη από 40% στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Όταν λειτουργούν σε εφαρμογές συμπαραγωγής η συνολική απόδοση φτάνει περίπου το 85%. Επιπροσθέτως, στη θερμοκρασία λειτουργίας τους η πλεονάζουσα θερμότητα είναι ικανή να θερμάνει νερό ή να παράξει ατμό σε ατμοσφαιρική πίεση.

Η υψηλή απόδοση σε εφαρμογές συμπαραγωγής είναι ένα από τα πλεονεκτήματα των κυψελών αυτών. Ακόμη, το CO_2 δεν επηρεάζει τον ηλεκτρολύτη ή τη λειτουργία της κυψέλης η οποία μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί με αναμορφωμένα ορυκτά καύσιμα. Η απλή κατασκευή, η χαμηλή πτητικότητα του ηλεκτρολύτη και η μακρά σε χρονική διάρκεια σταθερότητα είναι επιπλέον πλεονεκτήματα αυτού του είδους κυψελών καυσίμου.

Στα μειονεκτήματά τους συγκαταλέγεται η χαμηλή ισχύς τους σε σχέση με άλλα είδη κυψελών καυσίμου για διατάξεις ίδιου βάρους και όγκου. Έτσι, οι κυψέλες αυτές είναι συχνά μεγάλες και βαριές. Ακόμη, οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι ακριβές, με την απαίτηση για καταλύτη λευκόχρυσου να ανεβάζει περαιτέρω το κόστος.

Μέχρι σήμερα περίπου 57MW ικανότητας παραγωγής ισχύος από PAFC έχουν εγκατασταθεί και λειτουργούν. Τυπικές εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν κτήρια, ξενοδοχεία, νοσοκομεία και ηλεκτρικές εγκαταστάσεις στην Ιαπωνία, την Ευρώπη και τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής.



Εικόνα 3.4 Δομή Κυψέλης Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος

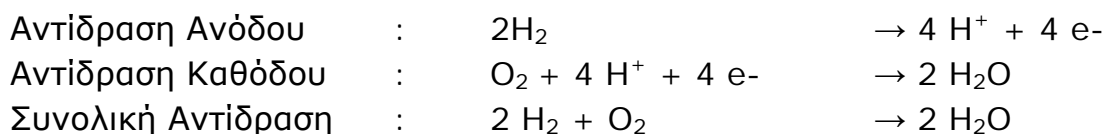
3.4.4 Κυψέλες Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs) πιστεύεται ότι αποτελούν το καλύτερο είδος κυψελών καυσίμου για την αντικατάσταση της βενζίνης και των μηχανών εσωτερικής καύσης ως πηγή ενέργειας οχημάτων. Χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά τη δεκαετία του 1960 για το πρόγραμμα GEMINI της NASA ενώ σήμερα αναπτύσσονται και επιδεικνύονται για συστήματα ισχύος από 1W ως 2kW.

Οι PEMFC χρησιμοποιούν μια στερεή πολυμερή μεμβράνη σαν ηλεκτρολύτη. Το πολυμερές αυτό είναι διαπερατό από πρωτόνια όταν διαποτίζεται με νερό, αλλά δεν άγει ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόδια είναι πορώδη και κατασκευάζονται από άνθρακα, ενώ ο καταλύτης που περιέχουν κατασκευάζεται από λευκόχρυσο.

Το καύσιμο για τις κυψέλες αυτές είναι το υδρογόνο και το ανταλλάξιμο φορτίο το κατιόν υδρογόνου. Στην άνοδο τα μόρια υδρογόνου διαχωρίζονται σε κατιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Τα κατιόντα υδρογόνου περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια οδηγούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος και παράγουν ηλεκτρική ισχύ. Το οξυγόνο, συνήθως στη μορφή ατμοσφαιρικού αέρα, παρέχεται στην κάθοδο και συνδυάζεται με τα ηλεκτρόνια και τα κατιόντα υδρογόνου για την παραγωγή νερού.

Οι χημικές αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι οι εξής:

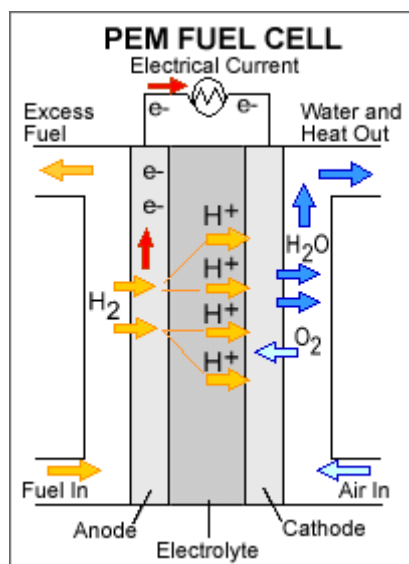


Συγκρινόμενες με άλλα είδη κυψελών καυσίμου οι κυψέλες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων παράγουν μεγαλύτερη ισχύ για δεδομένο όγκο ή βάρος της διάταξης. Αυτή η υψηλή πυκνότητα ισχύος τις καθιστά συμπαγείς και ελαφριές. Ακόμη, η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι χαμηλότερη από 100°C , γεγονός που τους επιτρέπει γρήγορη εκκίνηση ενώ περιορίζει και τη φθορά των υλικών τους. Τα στοιχεία αυτά καθώς και η ικανότητα γρήγορης ανταπόκρισης σε μεταβολές της ισχύος εξόδου είναι κάποια από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν τις PEMFCs τον κυριότερο υποψήφιο για εφαρμογές αυτοκίνησης.

Άλλα πλεονεκτήματα πηγάζουν από τη στερεή φύση του ηλεκτρολύτη τους. Η στεγανοποίηση των αερίων καθόδου και ανόδου είναι απλούστερη υπό την ύπαρξη στερεού ηλεκτρολύτη και επομένως λιγότερο δαπανηρή στην υλοποίησή της. Ακόμη, ο στερεός ηλεκτρολύτης επηρεάζεται λιγότερο από δυσκολίες περιορισμού λειτουργίας και αντιμετωπίζει λιγότερα προβλήματα με διαβρώσεις, συγκρινόμενος με άλλα είδη ηλεκτρολυτών και οδηγώντας σε μεγαλύτερους χρόνους ζωής την κυψέλη και τη συστοιχία.

Ένα από τα μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων για κάποιες εφαρμογές, είναι η λειτουργία τους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Θερμοκρασίες κοντά στους 100°C δεν είναι υψηλές αρκετά ώστε να επιτρέψουν λειτουργία συμπαραγωγής. Ακόμη, καθώς ο ηλεκτρολύτης είναι αναγκαίο να διαποτίζεται από νερό ώστε να λειτουργεί βέλτιστα, καθίσταται πολύ σημαντικός ο προσεκτικός έλεγχος της υγρασίας των ρευμάτων των αερίων σε άνοδο και κάθοδο.

Επιπροσθέτως, η απαίτηση χρήσης ευγενούς μετάλλου για την κατασκευή του καταλύτη, όπως για παράδειγμα λευκόχρυσου, αυξάνει το κόστος του συστήματος. Τέλος, ο ίδιος ο καταλύτης λευκόχρυσου είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε μόλυνση από μονοξείδιο του άνθρακα, καθιστώντας απαραίτητη τη μείωση του CO στο αέριο καύσιμο αν το υδρογόνο εξάγεται από κάποια αλκοόλη ή κάποιον υδρογονάνθρακα. Κατασκευαστές ερευνούν τη χρήση καταλυτών λευκόχρυσου-ρουθίνιου η οποίοι θα είναι πιο ανθεκτικοί στις μολύνσεις αυτές.



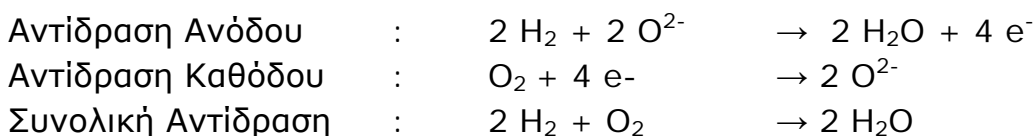
Εικόνα 3.5 Δομή Κυψέλης Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων

3.4.5 Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFCs) αποτελούν αυτή τη στιγμή τις πλέον υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου που αναπτύσσονται. Μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 600°C και 1000°C, επιτρέποντας έτσι τη χρήση ενός πλήθος διαφορετικών καυσίμων. Για να επιτρέψει τη λειτουργία σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες ο ηλεκτρολύτης, αποτελείται από ένα λεπτό στερεό κεραμικό υλικό (στερεό οξείδιο) το οποίο άγει τα ιόντα οξυγόνου. Οι SOFCs αναπτύσσονται από τα τέλη της δεκαετίας του 1950 και έχουν δύο υλοποιήσεις οι οποίες ερευνούνται: την επίπεδη και την κυλινδρική.

Όντας στερεός ο ηλεκτρολύτης δεν επιτρέπει την κίνηση αερίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Το ανταλλάξιμο φορτίο είναι το ανιόν οξυγόνου. Στην κάθοδο τα μόρια οξυγόνου του αέρα διασπώνται σε ιόντα οξυγόνου με την προσθήκη τεσσάρων ηλεκτρονίων. Τα ιόντα οξυγόνου οδηγούνται μέσω του ηλεκτρολύτη και συνδυάζονται με υδρογόνο στην άνοδο απελευθερώνοντας τα τέσσερα ηλεκτρόνια. Αυτά κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος παρέχοντας ηλεκτρική ισχύ και παράγοντας πλεονάζουσα θερμότητα.

Οι χημικές αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι οι εξής:



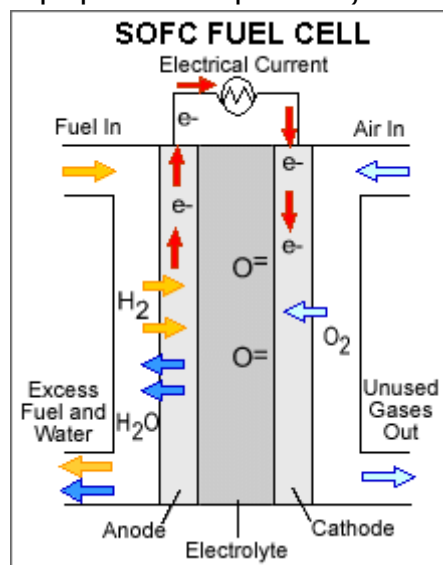
Η αποδοτικότητα λειτουργίας των SOFCs στην παραγωγή ηλεκτρισμού είναι ανάμεσα στις υψηλότερες για κυψέλες καυσίμου και κυμαίνεται στο 60%. Ακόμη, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει

εφαρμογές συμπαραγωγής για τη δημιουργία ατμού υψηλής πίεσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές. Ο συνδυασμός κυψέλης υψηλής θερμοκρασίας με τουρμπίνα μέσα σε μια υβριδική κυψέλη καυσίμου αυξάνει περαιτέρω τη συνολική απόδοση παραγωγής ηλεκτρισμού με τις προοπτικές για αποδόσεις πάνω από 70%.

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων απαιτούν σημαντικό χρόνο για να φθάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας τους και ανταποκρίνονται αργά σε μεταβολές της ζήτησης ηλεκτρισμού. Επομένως, θεωρούνται υποψήφιες για εφαρμογές υψηλής ισχύος, συμπεριλαμβανομένων βιομηχανικών σταθμών και κεντρικών υψηλής κλίμακας σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Η πολύ ψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των SOFCs παρουσιάζει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Από τη μία επιτρέπει τη χρήση σχετικά μη καθαρών καυσίμων - όπως αυτά που προκύπτουν από την αεριοποίηση άνθρακα καθώς οι SOFCs δε μολύνονται από το CO - αναμορφώνοντάς τα εσωτερικά, ενώ δεν παρουσιάζει και ανάγκη χρήσης ακριβών καταλυτών. Οι δυνατότητες αυτές μειώνουν σημαντικά το κόστος κατασκευής.

Από την άλλη, πέραν της αργής εκκίνησης και των αργών αποκρίσεων σε μεταβολές της ζητούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν και σημαντική θερμική προστασία για τον περιορισμό της θερμότητας και την προστασία του προσωπικού. Οι απαιτήσεις αυτές καλύπτονται από εφαρμογές αναλώσιμων αλλά δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν σε εφαρμογές μετακινήσεων. Τέλος, ακριβότερα υλικά κατασκευής απαιτούνται, καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν και μεγαλύτερες φθορές. Η ανάπτυξη υλικών χαμηλού κόστους και μεγάλης ανθεκτικότητας σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας είναι η κυριότερη τεχνική πρόκληση που αντιμετωπίζει αυτή η τεχνολογία.



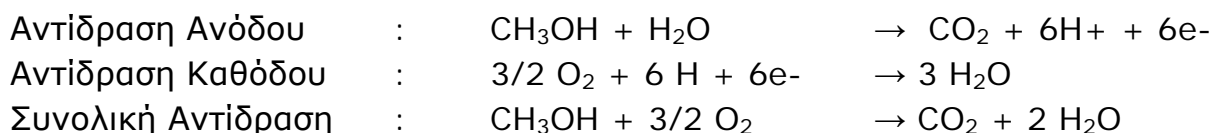
Εικόνα 3.6 Δομή Κυψέλης Καυσίμου Στερεών Οξειδίων

3.4.6 Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFCs) βρίσκεται ακόμη σε πρώιμα στάδια ανάπτυξης αλλά έχει τροφοδοτήσει με επιτυχία κινητά τηλέφωνα και υπολογιστές επίδειξης, πιθανούς στόχους χρήσης στο μέλλον.

Οι DMFCs μοιάζουν με τις PEMFCs στη φύση του ηλεκτρολύτη - που και εδώ είναι πολυμερές - και στο ανταλλάξιμο φορτίο – που και εδώ είναι το κατιόν υδρογόνου. Ωστόσο, η υγρή μεθανόλη (CH₃OH) οξειδώνεται υπό την παρουσία νερού στην άνοδο, παράγοντας CO₂, ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια που οδηγούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος δίνοντας ηλεκτρισμό. Τα ιόντα υδρογόνου κινούνται δια μέσω του ηλεκτρολύτη και αντιδρούν με οξυγόνο από τον αέρα και ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα, σχηματίζοντας νερό στην κάθοδο.

Οι χημικές αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι οι εξής:



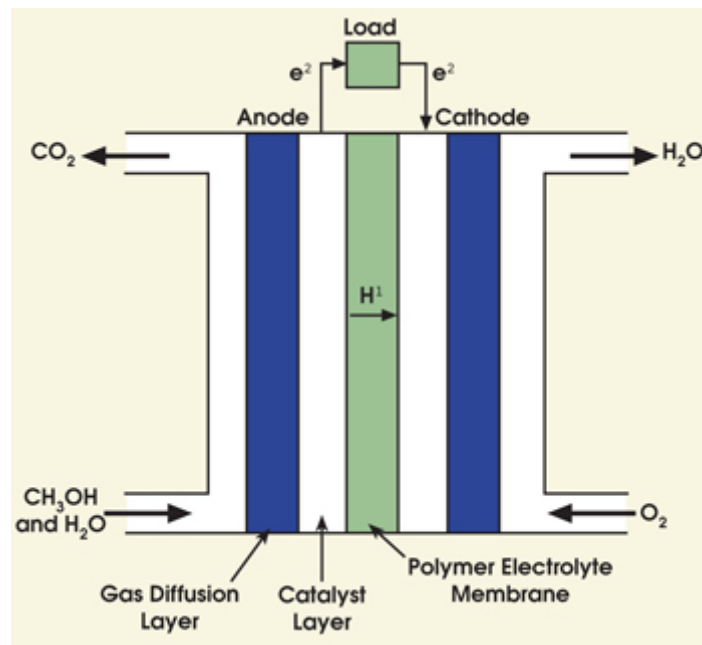
Οι DMFCs αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Η χαμηλή τους απόδοση και πυκνότητα ισχύος μαζί με άλλα προβλήματα δε συνέβαλαν στη δημοτικότητά τους. Βελτιώσεις στους καταλύτες και άλλες πρόσφατες εξελίξεις έχουν αυξήσει την πυκνότητα ισχύος τους είκοσι φορές ενώ η απόδοσή τους μπορεί να φτάσει πλέον το 40%.

Οι κυψέλες αυτές έχουν δοκιμαστεί σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 50°C ως 120°C. Αυτή η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η μη αναγκαιότητα χρήσης αναμορφωτή καυσίμου καθιστούν τις κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης ιδανικό υποψήφιο για πολύ μικρές ή μεσαίου μεγέθους εφαρμογές, όπως κινητά τηλέφωνα. Ακόμη, οι DMFCs δεν εμφανίζουν προβλήματα αποθήκευσης όπως άλλα είδη κυψελών χάρη στη μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα της μεθανόλης συγκριτικά με το υδρογόνο.

Ένα από τα προβλήματα των κυψελών αυτών είναι ότι η χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση της μεθανόλης σε ιόντα υδρογόνου και διοξείδιο του άνθρακα απαιτεί πιο ενεργό καταλύτη, πράγμα που ουσιαστικά σημαίνει μεγαλύτερη ποσότητα ακριβού λευκόχρυσου. Ωστόσο, η αύξηση αυτή του κόστους αναμένεται να ξεπεραστεί από την ευκολία που παρέχει η χρήση υγρών καυσίμων και τη δυνατότητα λειτουργίας χωρίς μονάδα αναμόρφωσης.

Ένας άλλος παράγοντας που προκαλεί ανησυχία στην ανάπτυξη κυψελών καυσίμου βασισμένων σε αλκοόλες είναι η τοξικότητα της

μεθανόλης. Έτσι, κάποιες εταιρείες έχουν στραφεί στην ανάπτυξη μιας κυψέλης καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFC), της οποίας η απόδοση προς το παρόν βρίσκεται στο μισό σε σχέση με τις κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης, κενό που αναμένεται να περιοριστεί με περαιτέρω ανάπτυξη.



Εικόνα 3.7 Δομή Κυψέλης Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης

3.4.7 Άλλα Είδη Κυψελών Καυσίμου

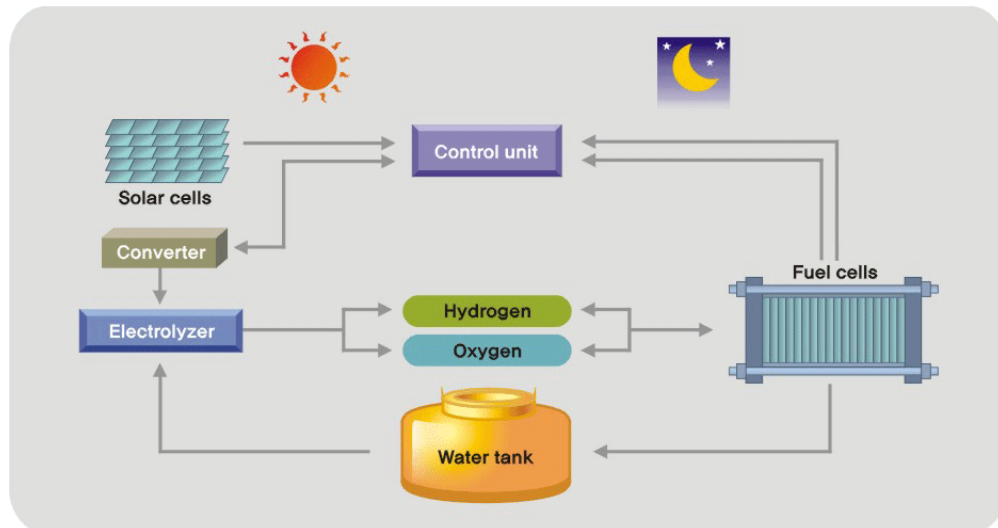
Εκτός από τις βασικές κατηγορίες κυψελών καυσίμου που αναπτύχθηκαν παραπάνω, υπάρχουν και κάποια άλλα είδη που αναφέρονται ως «κυψέλες καυσίμου» χωρίς να είναι στην πραγματικότητα. Η διαφορά στις περισσότερες των περιπτώσεων αυτών των κυψελών είναι το γεγονός ότι τα ηλεκτρόδια ή ο ηλεκτρολύτης καταναλώνονται κατά τη λειτουργία των διατάξεων αυτών.

3.4.7.1 Αναγεννώμενες κυψέλες καυσίμου

Η αναγεννώμενη κυψέλη καυσίμου (Regenerative Fuel Cell – RFC) είναι ένα σύστημα που μπορεί να λειτουργεί σε κλειστό βρόχο και να αποτελεί τη βάση μιας οικονομίας υδρογόνου. Παράγει ηλεκτρισμό από υδρογόνο και οξυγόνο, καθώς και θερμότητα και νερό σαν παραπροϊόντα, όπως ακριβώς και οι υπόλοιπες κυψέλες καυσίμου. Ωστόσο, ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να χρησιμοποιήσει ηλεκτρισμό από ηλιακή ενέργεια ή κάποια άλλη ανανεώσιμη πηγή για να διαχωρίσει το πλεονάζον νερό σε οξυγόνο και υδρογόνο – η γνωστή διαδικασία της ηλεκτρόλυσης.

Αυτή τη στιγμή υπάρχει κάποιο πρόγραμμα της NASA που ασχολείται με την ανάπτυξη μιας ελαφριάς και αποδοτικής αναγεννώμενης κυψέλης η οποία θα εγκατασταθεί σε ένα αεροσκάφος που καλείται “Helios” και το

οποίο μπορεί να φτάσει σε ύψη κοντά στα 100000 πόδια. Ο στόχος είναι να ενσωματωθούν σε αυτό ηλιακές κυψέλες και κυψέλες καυσίμου οι οποίες θα τροφοδοτούν με ισχύ το αεροσκάφος κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας αντίστοιχα, με τα ηλιακά να παράγουν υδρογόνο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους το οποίο αργότερα θα χρησιμοποιηθεί από την κυψέλη καυσίμου.



Εικόνα 3.8 Διάγραμμα Λειτουργίας Αναγεννούμενης Κυψέλης Καυσίμου

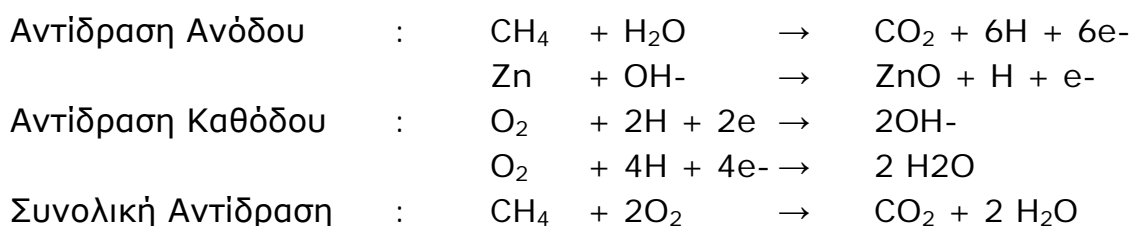
3.4.7.2 Κυψέλες καυσίμου ψευδαργύρου-αέρα

Οι κυψέλες καυσίμου ψευδαργύρου-αέρα (Zinc-Air Fuel Cells – ZAFCS) μοιράζονται κοινά χαρακτηριστικά με πολλές από τις άλλες κυψέλες καυσίμου καθώς και με τις μπαταρίες. Ο ηλεκτρολύτης τους είναι στερεό κεραμικό που χρησιμοποιεί το ανιόν υδροξειδίου σαν ανταλλάξιμο φορτίο.

Για να επιτύχουν υψηλή ηλεκτρική απόδοση με καύσιμα υδρογονανθράκων και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα για το ανταλλάξιμο φορτίο, οι ZAFCS λειτουργούν σε θερμοκρασίες κοντά στους 700°C. Η άνοδος αποτελείται από ψευδάργυρο και τροφοδοτείται με υδρογόνο ή ακόμη και υδρογονάνθρακες. Η κάθοδος διαχωρίζεται από την παροχή αέρα μέσω ενός ηλεκτροδίου διάχυσης αερίων, μιας διαπερατής μεμβράνης που επιτρέπει στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο να τη διαπεράσει.

Αφότου το οξυγόνο έχει μετατραπεί σε ανιόντα υδροξειδίου και νερό, τα παραπάνω ιόντα θα μετακινηθούν μέσω του ηλεκτρολύτη και θα φτάσουν στην άνοδο. Εκεί θα αντιδράσουν με τον ψευδάργυρο, σχηματίζοντας οξείδιο του ψευδαργύρου.

Οι χημικές αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι οι εξής:

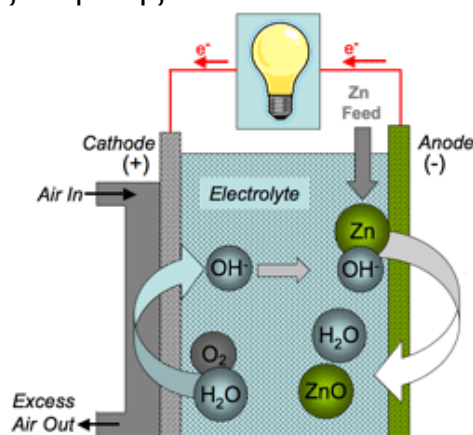


Η χημική αυτή διαδικασία είναι παρόμοια με αυτήν μιας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, ωστόσο ο ανεφοδιασμός είναι πολύ διαφορετικός και παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά με τις μπαταρίες. Οι Z AFCs περιέχουν μια «δεξαμενή καυσίμου» ψευδαργύρου και έναν καταψύκτη ψευδαργύρου που αυτόματα και αθόρυβα αναπαράγουν το καύσιμο. Σε αυτό το σύστημα κλειστού βρόχου, ηλεκτρισμός παράγεται καθώς ο ψευδάργυρος και το οξυγόνο αναμειγνύονται υπό την παρουσία ηλεκτρολύτη, δημιουργώντας το οξείδιο ψευδαργύρου. Όταν το καύσιμο καταναλωθεί, το σύστημα συνδέεται στο δίκτυο και η διαδικασία αντιστρέφεται δημιουργώντας και πάλι δισκία καθαρού καυσίμου ψευδαργύρου. Σημαντικό στοιχείο αποτελεί ο μικρός χρόνος που διαρκεί αυτή η αντίστροφη διαδικασία – περί τα 5 λεπτά.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της τεχνολογίας ψευδαργύρου-αέρα σε σχέση με τις μπαταρίες είναι η υψηλή της ειδική ενέργεια, παράγοντας που καθορίζει τη διάρκεια λειτουργίας μιας μπαταρίας σε σχέση με το βάρος της. Ακόμη, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών ψευδαργύρου-αέρα επιτρέπει την εσωτερική αναμόρφωση υδρογονανθράκων, εξαλείφοντας την ανάγκη εξωτερικού αναμορφωτή για την παραγωγή υδρογόνου. Ένα ακόμη πλεονέκτημα της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας είναι ότι η πλεονάζουσα θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης, χρήσιμου σε πολλές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές.

Ο ηλεκτρολύτης των Z AFCs εμφανίζει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τους ηλεκτρολύτες άλλων κυψελών. Δε χρειάζεται να διαποτίζεται με νερό όπως κάνει η πολυμερής μεμβράνη των PEMFCs και επομένως δεν μπορεί να στεγνώσει, εξαλείφοντας την ανάγκη προσεκτικής καταγραφής και ελέγχου των επιπέδων υγρασίας σε άνοδο και κάθοδο. Ακόμη, καθώς είναι στερεός, καμία διαρροή ηλεκτρολύτη δεν μπορεί να προκύψει, όπως γίνεται με αυτούς που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση.

Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγεται η ανάγκη αντικατάστασης της ανόδου, καθώς λόγω του ότι αποτελείται από ψευδάργυρο καταναλώνεται κατά τη λειτουργία της κυψέλης.

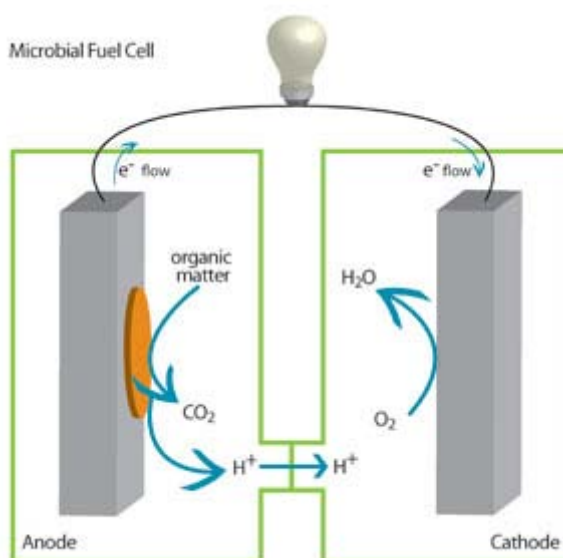


Εικόνα 3.9 Δομή Κυψέλης Καυσίμου Ψευδαργύρου-Αέρα

3.4.7.3 Μικροβιακές κυψέλες καυσίμου

Οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου (Microbial Fuel Cells – MFCs) χρησιμοποιούν την καταλυτική αντίδραση μικροοργανισμών όπως τα βακτηρίδια για να μετατρέψουν οποιοδήποτε οργανικό υλικό σε καύσιμο. Κοινές ενώσεις αποτελούν η γλυκόζη, ο οξικός εστέρας και τα υγρά απόβλητα. Εμπεριεχόμενες σε μη οξυγονούχες ανόδους, οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται από τα βακτήρια ή άλλα μικρόβια. Κατά τη διαδικασία της πέψης ηλεκτρόνια διαχωρίζονται από την ένωση και οδηγούνται σε κάποιο κύκλωμα με τη βοήθεια ανόργανου διαμεσολαβητή.

Οι MFCs λειτουργούν καλά σε ήπιες συνθήκες σχετικά με άλλα είδη κυψελών καυσίμου, όπως 20°C με 40°C και είναι ικανές για αποδόσεις πάνω από 50%. Οι κυψέλες αυτές είναι κατάλληλες για εφαρμογές μικρής κλίμακας όπως πιθανές ιατρικές συσκευές τροφοδοτούμενες από τη γλυκόζη του αίματος, ή μεγαλύτερες όπως εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού ή ζυθοποιίες που παράγουν οργανικά απόβλητα τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμο για μικροβιακές κυψέλες καυσίμου.



Εικόνα 3.10 Δομή Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου

3.4.7.4 Πρωτονικές κεραμικές κυψέλες καυσίμου

Οι πρωτονικές κεραμικές κυψέλες καυσίμου (Protonic Ceramic Fuel Cells – PCFCs) παρουσιάζουν παρόμοια θερμικά και κινητικά πλεονεκτήματα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες όπως 700°C με τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων και τήγματος ανθρακικών αλάτων, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν όλα τα εγγενή πλεονεκτήματα της πρωτονικής αγωγιμότητας των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και φωσφορικού οξέος.

Αυτό το νέο είδος κυψελών καυσίμου βασίζεται σε έναν ηλεκτρολύτη κατασκευασμένο από κεραμικό υλικό, ο οποίος παρουσιάζει μεγάλη

πρωτονική αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Αεριώδη μόρια υδρογονανθρακικού καυσίμου απορροφώνται στην επιφάνεια της ανόδου υπό την παρουσία υδρατμών ενώ τα άτομα υδρογόνου απορροφώνται από τον ηλεκτρολύτη. Βασικό προϊόν της αντίδρασης αποτελεί το διοξείδιο του άνθρακα.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας είναι απαραίτητη για την επίτευξη πολύ υψηλής ηλεκτρικής απόδοσης καυσίμου. Οι PCFCs μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να οξειδώσουν ηλεκτροχημικά ορυκτά καύσιμα απευθείας στην άνοδο. Το γεγονός αυτό εξαλείφει το ενδιάμεσο βήμα παραγωγής υδρογόνου μέσω της δαπανηρής διαδικασίας αναμόρφωσης καυσίμου.

Επιπροσθέτως, στα πλεονεκτήματα των πρωτονικών κεραμικών κυψελών καυσίμου περιλαμβάνεται και ο ηλεκτρολύτης τους. Όντας στερεός εξαλείφει τον κίνδυνο η μεμβράνη να στεγνώσει όπως γίνεται στις PEMFCs ενώ είναι αδύνατη και πιθανή διαρροή του καθώς δεν είναι υγρός, όπως μπορεί να συμβεί στις PAFCs.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ

4.1 Γενικά Στοιχεία

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, γνωστές και ως κυψέλες καυσίμου στερεού πολυμερούς, αναπτύχθηκαν αρχικά από την General Electric στις Η.Π.Α. τη δεκαετία του 1960 για να χρησιμοποιηθούν από τη NASA στα πρώτα επανδρωμένα διαστημικά οχήματά της.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα πολυμερές αγώγιμο στα ιόντα, ενώ σε κάθε πλευρά του συνδέεται ένα καταλυμένο πορώδες ηλεκτρόδιο. Έτσι, η διάταξη άνοδος-ηλεκτρολύτης-κάθοδος μπορεί να θεωρηθεί ως μια ενιαία οντότητα ιδιαίτερα λεπτή. Το μετακινούμενο ιόν που χρησιμοποιείται στα πολυμερή είναι το κατιόν υδρογόνου (H^+) ή πρωτόνιο, όπως έχει ήδη επισημανθεί. Οι πολυμερείς ηλεκτρολύτες λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες προσφέροντας στις PEMFCs το πλεονέκτημα της γρήγορης εκκίνησης.

Οι πρώτες εκδόσεις των PEMFCs, όπως χρησιμοποιήθηκαν από τη NASA στο διαστημόπλοιο Gemini, παρουσίαζαν διάρκεια ζωής κοντά στις 500 ώρες, γεγονός επαρκές για τις τότε περιορισμένες αποστολές. Η ανάπτυξη του διαστημικού προγράμματος συνεχίστηκε με την κατασκευή μιας νέας πολυμερούς μεμβράνης το 1967 ονομαζόμενης Nafion, σήμα κατατεθέν της Dupont. Αυτού του είδους οι μεμβράνες εξελίχθηκαν στις πλέον χρησιμοποιούμενες για PEMFC μέχρι και τις μέρες μας. Ωστόσο, το πρόβλημα διαχείρισης του νερού στον ηλεκτρολύτη θεωρήθηκε πολύ δύσκολο για να αντιμετωπιστεί αξιόπιστα. Έτσι, η NASA χρησιμοποίησε για τα οχήματα του προγράμματος Apollo αλκαλικές κυψέλες καυσίμου. Ακόμη, η General Electric αποφάσισε να μην επιδιώξει την εμπορική ανάπτυξη της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, πιθανώς λόγω του κόστους που παρουσιαζόταν υψηλότερο σε σχέση με αυτό άλλων ειδών κυψελών καυσίμου, όπως οι κυψέλες φωσφορικού οξέος. Αξιίζει να αναφερθεί πως εκείνη την εποχή η τεχνολογία καταλυτών ήταν τέτοια ώστε να απαιτούνται 28 mgr λευκόχρυσου για κάθε τετραγωνικό εκατοστό ηλεκτροδίου, ποσότητα που στις ημέρες μας έχει πέσει σε λιγότερο από 0,2 mgr ανά τετραγωνικό εκατοστό.

Η ανάπτυξη των PEMFCs έμεινε στάσιμη κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970 και των πρώτων χρόνων της δεκαετίας του 1980. Ωστόσο, στα τέλη της δεκαετίας του 1980 και στις αρχές αυτής του 1990 παρατηρήθηκε

μια αναζωπύρωση του ενδιαφέροντος για αυτές τις κυψέλες καυσίμου. Σημαντική συμβολή σε αυτό είχαν η εταιρεία Ballard Power Systems με έδρα το Βανκούβερ του Καναδά και η εθνική βιβλιοθήκη του Los Alamos στις Η.Π.Α.

Η πρόοδος τα τελευταία χρόνια έχει αυξήσει την πυκνότητα ρεύματος των PEMFCs σε περισσότερο από 1A ανά τετραγωνικό εκατοστό ενώ παράλληλα έχει μειωθεί η χρήση λευκόχρυσου κατά περίπου 100 φορές. Οι βελτιώσεις αυτές έχουν συνεισφέρει στη μεγάλη μείωση του κόστους κατασκευής ανά kW ισχύος και τη μεγάλη αύξηση της πυκνότητας ισχύος.

Οι PEMFCs ερευνώνται εντατικά για τη χρήση τους σε αυτοκίνητα και λεωφορεία καθώς και σε μεγάλο εύρος κινητών εφαρμογών, όπως επίσης και σε εφαρμογές συμπαραγωγής ηλεκτρισμού-θερμότητας. Απόδειξη αυτής της εξέλιξης είναι η επαναχρησιμοποίησή τους από τη NASA για το πρόγραμμα Space Shuttle. Θα μπορούσε μάλιστα να ειπωθεί ότι οι PEMFCs ξεπερνούν κάθε άλλη τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρισμού υπό το πρίσμα του πιθανού εύρους εφαρμογών. Χαρακτηριστικό είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ισχύος λίγων Watt σε κινητά τηλέφωνα και ηλεκτρονικούς υπολογιστές, λίγων kW για πλοία και οικιακά συστήματα, δεκάδων kW για αυτοκίνητα ή ακόμη και εκατοντάδων kW για λεωφορεία και βιομηχανικά συστήματα συμπαραγωγής.

Μέσα σε αυτό το εύρος εφαρμογών υπάρχουν τρία κύρια στοιχεία των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων τα οποία παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα. Πρόκειται για:

- τον ηλεκτρολύτη
- τη δομή των ηλεκτροδίων
- τον καταλύτη

Άλλα σημαντικά στοιχεία του σχεδιασμού των κυψελών καυσίμου ποικίλουν αναλόγως την εφαρμογή και τον κατασκευαστή. Κάποια από αυτά είναι:

- η διαχείριση του νερού
- η μέθοδος ψύξης της κυψέλης
- η μέθοδος εν σειρά σύνδεσης πολλών κυψελών
- η πίεση λειτουργίας της κυψέλης
- τα χρησιμοποιούμενα αντιδρώντα

[3]

4.1.1 Ηλεκτρολύτης

Η κατασκευή του ηλεκτρολύτη διαφέρει αναλόγως με την κατασκευάστρια εταιρεία. Ωστόσο, συνήθως είναι η χρήση ενός θειούχου

φθοριοπολυμερούς, κατά κύριο λόγο του φθορεθιλένιου. Το πλέον γνωστό εξ αυτών είναι το Nafion.

Για την κατασκευή του ηλεκτρολύτη βασικό στάδιο αποτελεί η χρήση ενός πολυεθιλένιου, με τη μοριακή του δομή να βασίζεται στο εθιλένιο. Εν συνεχεία, το υδρογόνο αντικαθίσταται από φθόριο, δημιουργώντας ένα μονομερές αποκαλούμενο τετραφθορεθυλένιο. Το αντίστοιχο πολυμερές ονομάζεται πολυτετραφθορεθυλένιο, γνωστό με την εμπορική ονομασία Teflon. Οι ισχυροί δεσμοί μεταξύ φθορίου και άνθρακα το καθιστούν ανθεκτικό, ενώ λόγω της ιδιαίτερη υδροφοβίας του χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια για την απομάκρυνση του νερού.

Επόμενο βήμα στην κατασκευή του ηλεκτρολύτη αποτελεί η προσθήκη θείου υπό τη μορφή θειϊκού οξέος (HSO_3). Η διαδικασία αυτή είναι αρκετά διαδεδομένη ως μορφή χημικής επεξεργασίας. Το θειϊκό οξύ όντας υδροφιλικό δημιουργεί υδροφιλικές περιοχές μέσα σε μια γενικώς υδροφοβική ουσία, οδηγώντας στην απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού και τη δημιουργία αραιωμένων περιοχών οξέος.

Βασικά χαρακτηριστικά του Nafion και άλλων φθοροθειούχων ιοντομερών είναι τα εξής:

- παρουσιάζουν υψηλή χημική αντίσταση
- είναι ανθεκτικά, επιτρέποντας την κατασκευή τους σε πολύ λεπτές λωρίδες
- είναι όξινα
- μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού
- υπό κατάλληλες συνθήκες υγρασίας άγουν πρωτόνια

4.1.2 Ηλεκτρόδια-Καταλύτης

Ο βέλτιστος καταλύτης τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο κατασκευάζεται από λευκόχρυσο. Η μείωση της αναγκαίας ποσότητας καταλύτη στην κατασκευή μιας κυψέλης καυσίμου έχει καταστήσει τη συνεισφορά του στο συνολικό κόστος κατασκευής σχετικά μικρή. Ο καταλύτης λευκόχρυσου κατασκευάζεται ως πολύ μικρά σωματίδια στην επιφάνεια ελαφρώς μεγαλύτερων σωματιδίων σκόνης άνθρακα, με το λευκόχρυσο να διασκορπίζεται ώστε να καλύψει τη μεγαλύτερη δυνατή έκταση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων που θα βρίσκεται σε επαφή με τα αντιδρώντα.

Η βασική δομή των ηλεκτροδίων σε διαφορετικά μοντέλα PEMFCs είναι παρόμοια, με τις ανόδους και καθόδους να είναι σχεδόν ταυτόσημες. Υπάρχουν δύο μέθοδοι για την κατασκευή τους. Στη μέθοδο ξεχωριστού ηλεκτροδίου, ο καταλύτης στηριζόμενος από άνθρακα σταθεροποιείται

πάνω σε κάποιο πορώδες αγώγιμο υλικό, όπως για παράδειγμα ανθρακικό χαρτί. Το ανθρακικό αυτό χαρτί πέραν της παροχής της βασικής μηχανικής δομής για το ηλεκτρόδιο, διαχέει το αέριο πάνω στον καταλύτη, αποτελώντας έτσι το στρώμα διάχυσης αερίων. Τέλος, ένα ηλεκτρόδιο τοποθετείται σε κάθε πλευρά μιας πολυμερούς μεμβράνης ηλεκτρολύτη.

Εναλλακτική μέθοδο αποτελεί η κατασκευή του ηλεκτροδίου απευθείας πάνω στον ηλεκτρολύτη. Ο καταλύτης τοποθετείται απευθείας στον ηλεκτρολύτη, κατασκευάζοντας έτσι το ηλεκτρόδιο απευθείας πάνω στη μεμβράνη και όχι ξεχωριστά. Στη συνέχεια, ένα στρώμα διάχυσης αερίων εφαρμόζεται στη δομή, παρομοίως με την πρώτη μέθοδο ξεχωριστών ηλεκτροδίων. Ρόλος του στρώματος αυτού, πέραν της διάχυσης των αερίων, είναι και η δημιουργία ηλεκτρικής σύνδεσης μεταξύ καταλύτη και διπολικών πλακών ή άλλων συλλεκτών ρεύματος. Ακόμη, απομακρύνει το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη ενώ εφαρμόζει και μια προστατευτική περιοχή γύρω από τη λεπτή στρώση του καταλύτη. Αξίζει να επισημανθεί ο εμποτισμός του ηλεκτροδίου με το υλικό του καταλύτη, γεγονός που βοηθά στην επαφή αντιδρώντος αερίου, ηλεκτρολύτη και καταλύτη ηλεκτροδίου. Τέλος, σημαντικό σημείο αποτελεί και η επιλογή του στρώματος διάχυσης αερίων, γεγονός που εξαρτάται από το επιθυμητό πάχος που θα του προσδώσουμε.

4.1.3 Διπολικές Πλάκες

Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων κατασκευάζονται με στόχο τη χρήση τους ως μέρος μιας συστοιχίας πολλών κυψελών συνδεδεμένων σε σειρά. Η σύνδεση αυτή γίνεται με τη βοήθεια των διπολικών πλακών.

Μια διπολική πλάκα έχει ως ρόλο τη συλλογή και αγωγή του ρεύματος από την άνοδο μιας κυψέλης στην κάθοδο της επόμενης, διανέμοντας παράλληλα ομοιόμορφα το αέριο καύσιμο στην επιφάνεια της ανόδου και το οξειδωτικό μέσο (οξυγόνο/αέρας) στην επιφάνεια της καθόδου. Πέραν αυτού, συχνά πρέπει να μεταφέρει κάποιο ψυκτικό υγρό διατηρώντας απομονωμένα τα αντιδρώντα αέρια από αυτό. Τέλος, οφείλει να περιορίζει τα αέρια εντός της κυψέλης.

Υπάρχουν πολλές διαφορετικές εκδοχές στον τρόπο κατασκευής των διπολικών πλακών και στα υλικά που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, γεγονός που αποτελεί σημαντικό στοιχείο στην κατασκευή μια PEMFC, αναλογιζόμενοι ότι οι διπολικές πλάκες καταλαμβάνουν σχεδόν ολόκληρο τον όγκο μιας κυψέλης καθώς επίσης και το 80% περίπου της μάζας της. Σημειώνεται ακόμη πως οι διπολικές πλάκες αποτελούν σημαντικό παράγοντα του κόστους κατασκευής μιας συστοιχίας κυψελών. Ιδιαίτερο

θέμα αποτελεί η ανάπτυξη διαφόρων τρόπων κατασκευής συστοιχιών κυψελών οι οποίες αποφεύγουν τη χρήση διπολικών πλακών, γεγονός που βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε πολύ μικρές κυψέλες καυσίμου.

Υπάρχουν απεριόριστες δυνατότητες στο σχεδιασμό των καναλιών μιας διπολικής πλάκας, χωρίς να υπάρχει σαφής ένδειξη για το ποιος θα αποτελούσε τον βέλτιστο. Συνήθως, τα κανάλια έχουν πλάτος και ύψος λίγο λιγότερο του 1mm ενώ λαμβάνεται μέριμνα ώστε σταγονίδια παραγόμενου νερού να μη φράζουν τα κανάλια των πλακών, εμποδίζοντας την κυκλοφορία των αντιδρώντων.

Οι προδιαγραφές στην κατασκευή των διπολικών πλακών προσδιορίζονται από τους παρακάτω παράγοντες:

- ηλεκτρική αγωγιμότητα
- θερμική αγωγιμότητα
- διαπερατότητα αερίων
- αντίσταση σε διαβρώσεις από την επαφή με τον όξινο ηλεκτρολύτη, το οξυγόνο, το υδρογόνο, τη θερμότητα και την υγρασία
- ανθεκτικότητα
- κόστος
- περιορισμός όγκου
- περιορισμός βάρους

4.2 Παράγοντες Λειτουργίας P.E.M.F.C.

Η λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους. Η βελτίωση της αποδοτικότητάς της προϋποθέτει την κατανόηση της εξάρτησής της λειτουργίας της από τις παραμέτρους αυτές.

Οι κυριότερες εξ' αυτών είναι:

- θερμοκρασία
- πίεση
- υγρασία

Ο πλέον σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη λειτουργία μιας PEMFC είναι τα όρια μεταφοράς μάζας, συμπεριλαμβανομένων των μεταφορών των αντιδρώντων και οξειδωτικών αερίων στις ενεργές περιοχές του στρώματος καταλύτη, της μεταφοράς πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω της μεμβράνης και της μεταφοράς του παραγόμενου νερού από την κάθοδο προς την άνοδο μέσω του μηχανισμού ανάποδης διάχυσης. Οι παραπάνω παράμετροι λειτουργίας μπορούν να μειώσουν τους περιορισμούς αυτούς και να βελτιώσουν τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Οι ιδανικές συνθήκες λειτουργίας, όπως

θα αναλυθεί στη συνέχεια, είναι υψηλή θερμοκρασία και πίεση σε συνδυασμό με υγροποιημένα αέρια. [8]

4.2.1 Θερμοκρασία

Η λειτουργία της κυψέλης βελτιώνεται κάτω από αυξημένες θερμοκρασίες λειτουργίας και υπό συνθήκες υγραμένων αερίων εισόδου. Η αύξηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί με δύο τρόπους. Πρώτον, σε υψηλή θερμοκρασία η ικανότητα διάχυσης αυξάνεται και η αντίσταση μεταφοράς μάζας μειώνεται. Δεύτερον, η αύξηση στην ωμική-ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης Nafion προκύπτει σε αυξημένη θερμοκρασία.

Για χαμηλή πυκνότητα ρεύματος το παραγόμενο νερό στην κάθοδο δεν επαρκεί για να υγράνει την άνοδο και υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας θα προκαλέσουν σημαντικότερο πρόβλημα αφυδάτωσης. Για υψηλή πυκνότητα ρεύματος ο ρυθμός παραγωγής νερού στην κάθοδο αυξάνεται και γίνεται δυνατή η ύγρανση της μεμβράνης μέσω μηχανισμού ανάποδης διάχυσης από την κάθοδο προς την άνοδο.

4.2.2 Πίεση

Υψηλότερη πίεση αερίων εισόδου ενισχύει τη λειτουργία της κυψέλης. Σύμφωνα με την εξίσωση του Nerst, η οποία θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα, η τάση ανοιχτοκυκλώσεως θα αυξηθεί με την άνοδο της πίεσης. Η βελτίωση στη λειτουργία της κυψέλης που ακολουθεί την αύξηση της πίεσης μπορεί να εξηγηθεί από την αύξηση στην ικανότητα διάχυσης των αντιδρώντων αερίων, η οποία με τη σειρά της έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό του προβλήματος αντίστασης μεταφοράς μάζας.

Παρατηρείται ακόμη ότι η αύξηση της πίεσης στην κάθοδο προκαλεί μεγαλύτερη βελτίωση στη λειτουργία της κυψέλης σε σχέση με την αύξηση της πίεσης στην άνοδο. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται περισσότερο υπό υψηλή πυκνότητα ρεύματος και εξηγείται από τη μεταφορά νερού μέσω της μεμβράνης από την κάθοδο προς την άνοδο με τη βοήθεια του μηχανισμού ανάποδης διάχυσης, ο οποίος ενισχύει το επίπεδο υγρασίας της μεμβράνης.

Σε υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος ο ρυθμός παραγωγής νερού είναι υψηλός και η μεταβολή της πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης από τη μεριά της καθόδου προς τη μεριά της ανόδου, όταν χρησιμοποιούνται υγραμένα αέρια, αποτρέπει το πρόβλημα παρακράτησης νερού στην πλευρά της καθόδου. Ακόμη, η πεπιεσμένη κάθοδος βελτιώνει την αντίδραση απαγωγής οξυγόνου μέσω μιας αύξησης στη μερική της πίεση.

4.2.3 Υγρασία

Έχει παρατηρηθεί ότι η λειτουργία της κυψέλης όχι μόνο εξαρτάται ιδιαίτερα από την υγρασία των αερίων αλλά και ότι η υγρασία της ανόδου

έχει επίσης σημαντική επιρροή στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου, ιδίως για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από τη χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης Nafion σε ξηρές συνθήκες. Τα πρωτόνια πρέπει να μεταφερθούν από την πλευρά της ανόδου μέσω της μεμβράνης στην πλευρά της καθόδου και η υγροποιημένη άνοδος μπορεί να ενισχύσει αυτή τη λειτουργία.

4.3 Θερμοδυναμική Ανάλυση

Ο στόχος μιας κυψέλης καυσίμου είναι η εξαγωγή της εσωτερικής ενέργειας από ένα καύσιμο και η μετατροπή της σε μια πιο χρήσιμη μορφή. Η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει εξαρτάται από τη μορφή υπό την οποία θα εξαχθεί η ενέργεια αυτή, δηλαδή θερμότητας ή έργου. Στην περίπτωση της θερμότητας, η οποία και θα μας απασχολήσει στην ενότητα αυτή, η μέγιστη τιμή αυτής της ενέργειας δίνεται από την ενθαλπία της αντίδρασης του καυσίμου, υποθέτοντας σταθερή πίεση.

$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{διαφορική εξίσωση της ενθαλπίας}) \quad 4.3.1$$

$$dH = TdS \quad (\text{για σταθερή πίεση}) \quad 4.3.2$$

Εδώ η dH είναι ίδια με τη μεταφερόμενη θερμότητα dQ σε μια αντιστρέψιμη διαδικασία. Για το λόγο αυτό, μπορούμε να θεωρήσουμε την ενθαλπία σαν ένα μέτρο της προσδοκώμενης θερμότητας ενός συστήματος υπό συνθήκες σταθερής πίεσης. Με άλλα λόγια, η μεταβολή της ενθαλπίας εκφράζει την ποσότητα θερμότητας που θα μπορούσε να εξαχθεί από την αντίδραση. Η θερμότητα αυτή πηγάζει από τις μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος dU , όπως φαίνεται και από την ακόλουθη εξίσωση:

$$dH = TdS = dU + dW \quad 4.3.3$$

Η μεταβολή αυτή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ανασύσταση χημικών δεσμών. Οι δεσμοί H-H και O-O περιέχουν υψηλότερη ενέργεια από τους δεσμούς H-O που δημιουργούνται μετά τις αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο. Η διαφορά αυτή, αφαιρώντας την ενέργεια που μετατρέπεται σε έργο, μετατρέπεται σε θερμότητα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η μεταβολή της ενθαλπίας που σχετίζεται με οποιαδήποτε χημική αντίδραση καλείται *ενθαλπία της αντίδρασης*.

Μια κυψέλη καυσίμου μετατρέπει απευθείας τη χημική ενέργεια του καυσίμου που χρησιμοποιεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Η χημική αυτή ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

(G), δηλαδή τη διαφορά της ενέργειας Gibbs των προϊόντων από την ενέργεια Gibbs των αντιδρώντων.

$$\Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}} = G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{\text{H}_2} - G_{\text{O}_2} \quad 4.3.4$$

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αντιπροσωπεύει την ενέργεια που απαιτείται να καταβάλουμε εμείς για να δημιουργήσουμε ένα σύστημα. Έτσι, η G αντιπροσωπεύει και το μέγιστο ποσό ενέργειας που μπορούμε να πάρουμε από το σύστημα αυτό. Με άλλα λόγια, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποτελεί την εκμεταλλεύσιμη δυνατότητα ενέργειας του συστήματος.

$$G = H - TS \quad 4.3.5$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (\text{διαφύραση της 4.6.5}) \quad 4.3.6$$

$$dG = dH - TdS \quad (\text{σταθερή } T \text{ για ισόθερμες διαδικασίες}) \quad 4.3.7$$

Υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης, το μέγιστο ηλεκτρικό έργο που προκύπτει από την ηλεκτροχημική μετατροπή που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη καυσίμου είναι:

$$W_{\text{elec}} = -\Delta G \quad 4.3.8$$

Έτσι, το μέγιστο ηλεκτρικό έργο που μπορεί να παραχθεί από ένα σύστημα υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης δίνεται από την αρνητική μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs της διαδικασίας αυτής. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι στην πραγματικότητα η θερμοκρασία και η πίεση μπορούν να πάρουν διάφορες τιμές, αρκεί οι τιμές αυτές να παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η δυνατότητα ενός συστήματος να παράξει ηλεκτρικό έργο υπολογίζεται με τη βοήθεια της τάσης. Το ηλεκτρικό αυτό έργο κατά τη μετακίνηση ενός φορτίου Q(C), μέσω μιας διαφοράς δυναμικού E είναι:

$$W_{\text{elec}} = E \cdot Q \quad 4.3.9$$

Αν το φορτίο υποθεθεί ότι μεταφέρεται από ηλεκτρόνια, τότε:

$$Q = n \cdot F \quad 4.3.10$$

όπου

n ο αριθμός moles των ηλεκτρονίων που μετακινούνται

F η σταθερά Faraday

Από τις εξισώσεις 4.6.8 – 4.6.10 προκύπτει:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad 4.3.11$$

Έτσι, μέσω της ενέργειας Gibbs δίνεται η τιμή της αντιστρέψιμης τάσης μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης από τη σχέση:

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (n=2 \text{ για το } H_2) \quad 4.3.12$$

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τιμές της ενέργειας Gibbs, της ενθαλπίας και της αντιστρέψιμης τάσης για διάφορες τιμές θερμοκρασίας:
[1] [9] [10]

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ $p=1bar$				
T (°C)	Κατάσταση H ₂ O	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	E _{rev} (V)
25	LHV ¹ (ατμός)	-241.8	-228.6	1.185
	HHV ² (υγρό)	-286	-237.3	1.229
80	LHV	-242.3	-226.2	1.172
	HHV	-283.8	-233.7	1.212
130	LHV	-242.8	-223.9	1.160
	HHV	-282.1	-230.4	1.195
200	LHV	-243.8	-219.1	1.131
600	LHV	-247.2	-198.1	1.023
1000	LHV	-249.4	-175.8	0.908

Πίνακας 4.1 Θερμοδυναμική Ανάλυση Κυψέλης Καυσίμου

4.4 Απόδοση

Ως απόδοση ϵ μιας διαδικασίας ορίζουμε το λόγο της ωφέλιμης ενέργειας που μπορεί να εξαχθεί από τη διαδικασία αυτή προς τη συνολική ενέργεια που δίνεται προς επεξεργασία.

$$\epsilon = \text{χρήσιμη ενέργεια/συνολική ενέργεια} \quad 4.4.1$$

Από τη θερμοδυναμική ανάλυση που προηγήθηκε στην προηγούμενη ενότητα προέκυψε ότι το διαθέσιμο ηλεκτρικό έργο από μια κυψέλη καυσίμου περιορίζεται από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG . Ομοίως, η ιδανική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου περιορίζεται από τη ΔG .

Αν θέλουμε να εξάγουμε έργο από μια χημική αντίδραση, η απόδοση θα δίνεται από τη σχέση:

$$\epsilon = \text{έργο}/\Delta H \quad 4.4.2$$

¹ κατώτερη θερμογόνος δύναμη (Lower Heating Value)

² ανώτερη θερμογόνος δύναμη (Higher Heating Value)

Σε μια κυψέλη καυσίμου, όπως έχει ήδη δειχθεί, το μέγιστο ποσό διαθέσιμης ενέργειας για την παραγωγή έργου δίνεται από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Έτσι, η σχέση 4.7.2 θα γίνει:

$$\text{Εθερμοδυναμική} = \Delta G/\Delta H \quad 4.4.3$$

Σε αντίθεση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου τείνει να μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας. Έτσι, οι κυψέλες καυσίμου πλεονεκτούν ως προς την θερμοδυναμική αποδοτικότητά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά χάνουν αυτό το πλεονέκτημα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Τα παραπάνω ωστόσο, ισχύουν στην περίπτωση της ιδανικής λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου. Στην πραγματικότητα η απόδοσή της θα είναι χαμηλότερη για δύο κυρίως λόγους:

- Απώλειες τάσης
- Απώλειες χρησιμοποίησης καυσίμου

Η πραγματική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου, $\epsilon_{\text{πραγμ}}$, μπορεί να υπολογιστεί από το εξής γινόμενο:

$$\epsilon_{\text{πραγμ}} = \text{Εθερμοδυναμική} \cdot \epsilon_{\text{τάσης}} \cdot \epsilon_{\text{καυσίμου}} \quad 4.4.4$$

όπου Εθερμοδυναμική είναι η θερμοδυναμική απόδοση της κυψέλης, $\epsilon_{\text{τάσης}}$ είναι η απόδοση τάσης της κυψέλης και $\epsilon_{\text{καυσίμου}}$ είναι η απόδοση χρησιμοποίησης του καυσίμου. [1] [10]

Θερμοδυναμική Απόδοση

Όπως αναλύθηκε παραπάνω, η θερμοδυναμική απόδοση αποτυπώνει πώς, ακόμη και κάτω από ιδανικές συνθήκες λειτουργίας, μέρος της ενθαλπίας που περιέχεται στο καύσιμο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χρήσιμου έργου.

Απόδοση Τάσης

Ενσωματώνει τις απώλειες εξαιτίας μη αναστρέψιμων κινηματικών φαινομένων στην κυψέλη καυσίμου. Οι απώλειες αυτές θα αναπτυχθούν σε επόμενη ενότητα.

Η απόδοση τάσης μιας κυψέλης καυσίμου είναι ο λόγος της πραγματικής τάσης λειτουργίας V προς τη θερμοδυναμικώς αντιστρέψιμη τάση E της κυψέλης:

$$\epsilon_{\text{τάσης}} = V/E \quad 4.4.5$$

Αξίζει να σημειώσουμε ότι η τάση λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου εξαρτάται από το ρεύμα που παράγεται από την κυψέλη. Έτσι, η απόδοση τάσης μεταβάλλεται αναλόγως με την τιμή του ρεύματος. Συγκεκριμένα,

όσο υψηλότερη είναι η τιμή του ρεύματος τόσο χαμηλότερη θα είναι η απόδοση τάσης. Έτσι, προκύπτει ότι οι κυψέλες καυσίμου είναι αποδοτικότερες σε χαμηλά φορτία, σε αντίθεση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης οι οποίες είναι γενικώς αποδοτικότερες για μέγιστο φορτίο.

Απόδοση Χρησιμοποίησης Καυσίμου

Η απόδοση χρησιμοποίησης καυσίμου λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι μέρος της ποσότητας του καυσίμου που παρέχεται σε μια κυψέλη δε συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Κάποια ποσότητα ίσως υποστεί παράπλευρες αντιδράσεις που δεν παράγουν ηλεκτρική ενέργεια ή ίσως ακόμη διαρρεύσει διαμέσου της κυψέλης χωρίς να αντιδράσει καθόλου. Έτσι, η απόδοση χρησιμοποίησης καυσίμου είναι ο λόγος του καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας προς τη συνολική ποσότητα καυσίμου που παρέχεται στην κυψέλη.

Αν i θεωρήσουμε το ρεύμα που παράγεται από την κυψέλη και μ το ρυθμό με τον οποίο παρέχεται καύσιμο σε αυτήν (mol/sec) τότε:

$$\epsilon_{\text{καυσίμου}} = i/n \cdot F \cdot \mu \quad 4.4.6$$

Συνδυάζοντας τις επιπτώσεις της θερμοδυναμικής, των κινηματικών απωλειών και των απωλειών χρησιμοποίησης καυσίμου, έχουμε ότι η πραγματική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου είναι:

$$\epsilon_{\text{πραγματική}} = (\Delta G/\Delta H_{\text{HHV}}) \cdot (V/E) \cdot (i/n \cdot F \cdot \mu) \quad 4.4.7$$

$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ $p=1bar$		
T (°C)	Κατάσταση H₂O	η % (θεωρητικό)
25	LHV ¹ (ατμός)	94.5
	HHV ² (υγρό)	83
80	LHV	93.3
	HHV	82.3
130	LHV	92.2
	HHV	81.7
200	LHV	89.8
600	LHV	80.1
1000	LHV	70.5

Πίνακας 4.2 Θεωρητική Απόδοση Κυψέλης Καυσίμου

4.5 Διάχυση Αερίων Στα Ηλεκτρόδια

Για να γίνει εφικτός ο υπολογισμός της τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου, πρέπει να προσδιοριστούν οι ενεργές μερικές πιέσεις των H₂ και

O₂. [11] Για την απλοποίηση της διαδικασίας υπολογισμού γίνονται οι εξής υποθέσεις:

- η διάχυση των αερίων γίνεται ως προς μία διάσταση
- τα αέρια θεωρούνται ιδανικά και ομοιογενώς διανεμημένα
- οι πιέσεις στα κανάλια ανόδου και καθόδου θεωρούνται σταθερές
- το καύσιμο είναι υγροποιημένο υδρογόνο και το οξειδωτικό μέσο υγροποιημένος αέρας. Ο αέρας αποτελείται από O₂, N₂, CO₂.
- η μερική πίεση του νερού - υπό μορφή ατμών - στην άνοδο ισούται με το μισό της μερικής πίεσεως κορεσμού του
- η μερική πίεση του νερού στην κάθοδο ισούται με τη μερική πίεση κορεσμού του

Σε ένα μίγμα αερίων αποτελούμενο από N διαφορετικά συστατικά, η διάχυση του συστατικού i μέσω των πορωδών ηλεκτροδίων μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια της εξίσωσης Stefan-Maxwell:

$$\nabla x_i = \frac{R \cdot T}{P} \sum_{j=1}^N \frac{x_i \cdot N_j - x_j \cdot N_i}{D_{i,j}} \quad 4.5.1$$

όπου x_i τα moles του συστατικού i

R η σταθερά των αερίων (J/mol·K)

T η θερμοκρασία (K)

P η πίεση (Pa)

N_j η μοριακή ροή του συστατικού j (mol/m²·sec)

D_{i,j} η ενεργή δυαδική διαχυτικότητα του ζεύγους i-j (m²/sec)

4.5.1 Ηλεκτρόδιο Ανόδου

Στο κανάλι της ανόδου το ρεύμα αερίων αποτελείται από H₂ και H₂O. Έτσι, από την εξίσωση 4.5.1 έχουμε:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{R \cdot T}{P_a} \left(\frac{x_{H_2O} \cdot N_{H_2} - x_{H_2} \cdot N_{H_2O}}{D_{H_2O,H_2}} \right) \quad 4.5.2$$

Με βάση τις υποθέσεις που έχουν γίνει, η μοριακή ροή του νερού στην επιφάνεια της ανόδου N_{H₂O} μπορεί να θεωρηθεί μηδενική. Έτσι, η 4.5.2 απλοποιείται ως εξής:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{R \cdot T}{P_a} \left(\frac{x_{H_2O} \cdot N_{H_2}}{D_{H_2O,H_2}} \right) \quad 4.5.3$$

Η μοριακή ροή του H_2 μπορεί να προσδιοριστεί από το νόμο του Faraday. Έτσι:

$$N_{H_2} = \frac{I_{den}}{2 \cdot F} \quad 4.5.4$$

όπου I_{den} η πυκνότητα ρεύματος (A/m^2)
 F η σταθερά του Faraday ($C/mole$)

Από τις εξισώσεις 4.5.3 - 4.5.4 και ολοκληρώνοντας ως προς x στην απόσταση από το κανάλι της ανόδου ως την επιφάνεια του καταλύτη προκύπτει:

$$x_{H_2O}^* = x_{H_2O}^{channel} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T \cdot I_{den} \cdot l_a}{2 \cdot F \cdot P_a \cdot D_{H_2O, H_2}}\right) \quad 4.5.5$$

όπου * υποδηλώνει ενεργό τιμή

l_a η απόσταση μεταξύ του καναλιού της ανόδου και καταλύτη (m)

Η ολική πίεση P συνδέεται με τη μερική πίεση ενός στοιχείου i μέσω της σχέσης:

$$P = \frac{p_i^*}{x_i^*} \quad 4.5.6$$

Από την 4.5.6 θα έχουμε στην άνοδο για τις μερικές πιέσεις H_2 και H_2O :

$$P = \frac{p_{H_2}^*}{x_{H_2}^*} = \frac{p_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^*} \quad 4.5.7$$

Όμως, ισχύει επίσης και:

$$x_{H_2}^* + x_{H_2O}^* = 1 \quad 4.5.8$$

Από τις 4.5.7 - 4.5.8 θα πάρουμε:

$$p_{H_2}^* = \frac{p_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^*} \cdot (1 - x_{H_2O}^*) \quad 4.5.9$$

Με βάση όμως τις υποθέσεις που έχουν γίνει, θα ισχύει:

$$p_{H_2O}^{*anode} = 0,5 \cdot p_{H_2O}^{sat} \quad 4.5.10$$

όπου sat υποδηλώνει συνθήκες κορεσμού. Επομένως, η μερική ενεργός πίεση του υδρογόνου από τις σχέσεις 4.5.5, 4.5.9 και 4.5.10 θα προκύπτει:

$$p_{H_2}^* = 0,5 \cdot p_{H_2O}^{sat} \left[\frac{1}{x_{H_2O}^{channel} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T \cdot I_{den} \cdot l_c}{2 \cdot F \cdot P_c \cdot D_{H_2O, H_2}}\right)} - 1 \right] \quad 4.5.11$$

4.5.2 Ηλεκτρόδιο Καθόδου

Στο κανάλι της καθόδου το ρεύμα αερίων αποτελείται από O₂, CO₂, N₂ και H₂O. Έτσι, από την εξίσωση 4.5.1 έχουμε:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{R \cdot T}{P_c} \left(\frac{x_{O_2} \cdot N_{H_2O} - x_{H_2O} \cdot N_{O_2}}{D_{H_2O, O_2}} \right) \quad 4.5.12$$

Με βάση τις υποθέσεις που έχουν γίνει, η μοριακή ροή του νερού στην επιφάνεια της ανόδου N_{H₂O} μπορεί να θεωρηθεί μηδενική. Έτσι, η 4.5.12 απλοποιείται ως εξής:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx} = \frac{R \cdot T}{P_c} \left(\frac{-x_{H_2O} \cdot N_{O_2}}{D_{H_2O, O_2}} \right) \quad 4.5.13$$

Ακολουθώντας ανάλυση όμοια με αυτήν που έγινε για την άνοδο έχουμε:

$$x_{H_2O}^* = x_{H_2O}^{channel} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T \cdot I_{den} \cdot l_c}{4 \cdot F \cdot P_c \cdot D_{H_2O, O_2}}\right) \quad 4.5.14$$

$$x_{N_2}^* = x_{N_2}^{channel} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T \cdot I_{den} \cdot l_c}{4 \cdot F \cdot P_c \cdot D_{N_2, O_2}}\right) \quad 4.5.15$$

$$x_{CO_2}^* = x_{CO_2}^{channel} \cdot \exp\left(\frac{R \cdot T \cdot I_{den} \cdot l_c}{4 \cdot F \cdot P_c \cdot D_{CO_2, O_2}}\right) \quad 4.5.16$$

Ακόμη, ισχύει:

$$x_{H_2O}^* + x_{N_2}^* + x_{CO_2}^* + x_{O_2}^* = 1 \quad 4.5.17$$

Με βάση τη σχέση 4.5.6 θα έχουμε:

$$p_{O_2}^* = \frac{p_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^*} \cdot x_{O_2}^* = \frac{p_{H_2O}^*}{x_{H_2O}^*} \cdot (1 - x_{H_2O}^* - x_{N_2}^* - x_{CO_2}^*) \quad 4.5.18$$

Από τις υποθέσεις που έχουν γίνει, θα ισχύει:

$$p_{H_2O}^{*cat hode} = p_{H_2O}^{sat} \quad 4.5.19$$

Επομένως, η μερική ενεργός πίεση του υδρογόνου από τις σχέσεις 4.5.18 και 4.5.19 θα προκύπτει:

$$p_{O_2}^* = p_{H_2O}^{sat} \cdot \left(\frac{1 - x_{N_2}^* - x_{CO_2}^*}{x_{H_2O}^*} - 1 \right) \quad 4.5.20$$

4.6 Εξισώσεις Διατήρησης Μάζας

Για κάθε ανεξάρτητο αέριο εφαρμόζεται η εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$p_i \cdot V_{chan} = n_i \cdot R \cdot T \quad 4.6.1$$

όπου p_i η πίεση του i αερίου (atm)

V_{chan} ο όγκος του εκάστοτε καναλιού (ανόδου ή καθόδου)

n_i ο αριθμός των moles του i αερίου στο κανάλι (moles)

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (atm/kmol·K)

T η θερμοκρασία (K)

Εφαρμόζοντας την εξίσωση 4.6.1 για το υδρογόνο στην άνοδο της κυψέλης, απομονώνοντας την πίεση και παραγωγίζοντας ως προς το χρόνο έχουμε:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2} = \frac{R \cdot T}{V_{an}} q_{H_2} \quad 4.6.2$$

όπου q_{H_2} είναι η παράγωγος στο χρόνο του n_{H_2} και εκφράζει τη μοριακή ροή του υδρογόνου (kmol/sec)

Η συνολική μοριακή ροή του υδρογόνου αποτελείται από τρεις συνιστώσες. Πρόκειται για τις εξής:

$q_{H_2}^{in}$ η ροή εισόδου (kmol/sec)

$q_{H_2}^{out}$ η ροή εξόδου (kmol/sec)

$q_{H_2}^r$ η ροή που αντιδρά (kmol/sec)

Έτσι, η 4.6.2 μετατρέπεται στην:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2} = \frac{R \cdot T}{V_{an}} \cdot (q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^{out} - q_{H_2}^r) \quad 4.6.3$$

Στην περίπτωση της μόνιμης κατάστασης θα ισχύει:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2} = 0 \quad 4.6.4$$

και επομένως θα είναι:

$$q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^{out} = q_{H_2}^r \quad 4.6.5$$

Σύμφωνα με βασικές ηλεκτροχημικές εξισώσεις η μοριακή ροή του υδρογόνου που αντιδρά μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη σχέση:

$$q_{H_2}^r = \frac{N_0 \cdot I}{2 \cdot F} \quad q_{O_2}^r = \frac{N_0 \cdot I}{4 \cdot F} \quad 4.6.6$$

όπου N_0 είναι το πλήθος των κυψελών που απαρτίζουν μια συστοιχία

I το ρεύμα της συστοιχίας (A)

F η σταθερά Faraday (C/kmol)

Θέτοντας $K_r = \frac{N_0}{4 \cdot F}$ η 4.6.4 μετατρέπεται στην:

$$q_{H_2}^r = 2 \cdot K_r \cdot I \quad 4.6.7$$

Πλέον, η 4.6.3 μέσω της 4.6.5 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{d}{dt} p_{H_2} = \frac{R \cdot T}{V_{an}} \cdot (q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^{out} - 2 \cdot K_r \cdot I) \quad 4.6.8$$

Στην περίπτωση μεταβατικής κατάστασης υπάρχουν καθυστερήσεις μεταξύ της απότομης αλλαγής του ρεύματος φορτίου και της ανταπόκρισης της ροής καυσίμου και οξειδωτικού μέσου στη μεταβολή αυτή. Οι τιμές των καθυστερήσεων αυτών προκύπτουν μέσα από τη διαδικασία υπολογισμού των μερικών πιέσεων.

Η μοριακή ροή οποιουδήποτε αερίου μέσω μιας βαλβίδας είναι ανάλογη της μερικής του πίεσης μέσα στο κανάλι, σύμφωνα με τις εξής σχέσεις:

$$\frac{q_{H_2}}{p_{H_2}} = \frac{K_{an}}{\sqrt{M_{H_2}}} = K_{H_2} \quad 4.6.9$$

$$\frac{q_{H_2O}}{p_{H_2O}} = \frac{K_{an}}{\sqrt{M_{H_2O}}} = K_{H_2O} \quad 4.6.10$$

όπου K_{an} η σταθερά της βαλβίδας ανόδου ($\sqrt{kmol \cdot kg/atm \cdot sec}$)

M_{H_2} η μοριακή μάζα του υδρογόνου ($kg/kmol$)

M_{H_2O} η μοριακή μάζα του νερού ($kg/kmol$)

K_{H_2} η μοριακή σταθερά της βαλβίδας για το υδρογόνο ($kmol/sec \cdot atm$)

K_{H_2O} η μοριακή σταθερά της βαλβίδας για το νερό ($kmol/sec \cdot atm$)

Αντικαθιστώντας από τη σχέση 4.6.9 στη σχέση 4.6.8, εφαρμόζοντας μετασχηματισμό Laplace και απομονώνοντας τη μερική πίεση του υδρογόνου έχουμε:

$$p_{H_2} = \frac{R \cdot T \cdot (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot K_r \cdot I)}{V_{an} \cdot s + R \cdot T \cdot K_{H_2}} \quad 4.6.11$$

Θέτουμε:

$$\tau_{H_2} = \frac{V_{an}}{R \cdot T \cdot K_{H_2}} \quad 4.6.12$$

όπου τ_{H_2} η καθυστέρηση που οφείλεται στη ροή καυσίμου (sec).

Ακολουθώντας ίδια διαδικασία για το οξυγόνο έχουμε:

$$p_{O_2} = \frac{R \cdot T \cdot (q_{O_2}^{in} - K_r \cdot I)}{V_{cat h} \cdot s + R \cdot T \cdot K_{O_2}} \quad 4.6.13$$

Θέτουμε:

$$\tau_{O_2} = \frac{V_{cat h}}{R \cdot T \cdot K_{O_2}} \quad 4.6.14$$

όπου τ_{O_2} η καθυστέρηση που οφείλεται στη ροή οξειδωτικού μέσου (sec).
[11] [12]

4.7 Έλεγχος Λειτουργίας Κυψέλης Καυσίμου

Ο έλεγχος λειτουργίας μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου μπορεί να πραγματοποιηθεί με βάση μία από τις παρακάτω αρχές: [13]

- Λειτουργία για μέγιστη ισχύ με δεδομένη ροή καυσίμου
Το κόστος κατασκευής μειώνεται ωστόσο η τάση εξόδου περιορίζεται με αποτέλεσμα χαμηλή θερμοδυναμική απόδοση και άρα υψηλό κόστος λειτουργίας.
- Λειτουργία για μέγιστη απόδοση με δεδομένη ροή καυσίμου
Μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση επιτυγχάνεται για υψηλή τάση εξόδου και επομένως χαμηλή πυκνότητα ρεύματος. Ο τρόπος αυτός λειτουργίας της συστοιχίας καταλήγει σε χαμηλότερο λειτουργικό κόστος αλλά υψηλότερο κόστος κατασκευής.
- Λειτουργία σε σημείο βέλτιστης χρησιμοποίησης καυσίμου
Ο συντελεστής χρησιμοποίησης U_f , όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, αποτελεί το λόγο της ποσότητας καυσίμου

που αντιδρά προς τη συνολική ποσότητα καυσίμου που παρέχεται στη διάταξη. Η βέλτιστη τιμή του κυμαίνεται περίπου στο 85%. Ένα γενικότερο εύρος τιμών μέσα στο οποίο πρέπει να κυμαίνεται η τιμή του είναι 80%-90%. Σε περίπτωση που η απαίτηση αυτή δεν ικανοποιείται υπάρχουν οι εξής κίνδυνοι για τη λειτουργία της συστοιχίας:

1. Υποχρησιμοποίηση Καυσίμου (για τιμές μικρότερες του 80%)
2. Υπερχρησιμοποίηση Καυσίμου (για τιμές μεγαλύτερες του 90%)
3. Υπόταση

Καθώς, σύμφωνα με την ανάλυση της προηγούμενης ενότητας, η ροή του καυσίμου είναι ευθέως ανάλογη του ρεύματος (εξίσωση 4.6.6) ο έλεγχος του συντελεστή χρησιμοποίησης μετατρέπεται σε έλεγχο της τιμής του ρεύματος. Θα είναι:

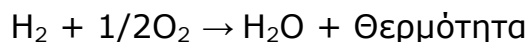
$$U_f = \frac{N_0}{2} \cdot \frac{I}{F} \cdot \frac{1}{q_{H_2}^{in}} \Rightarrow U_f = 2 \cdot K_r \cdot I \cdot \frac{1}{q_{H_2}^{in}} \Rightarrow I = \frac{U_f}{2 \cdot K_r} \cdot q_{H_2}^{in} \quad 4.7.1$$

Επομένως, για να ικανοποιείται ο περιορισμός του συντελεστή χρησιμοποίησης εντός του εύρους 80%-90% θα πρέπει το ρεύμα να ικανοποιεί την εξής συνθήκη:

$$\frac{U_{f,min}}{2 \cdot K_r} \cdot q_{H_2}^{in} \leq I \leq \frac{U_{f,max}}{2 \cdot K_r} \cdot q_{H_2}^{in} \quad 4.7.2$$

4.8 Ανάλυση Της Τάσεως Εξόδου

Η συνολική αντίδραση σε μια κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, όπως έχει δειχθεί σε προηγούμενη ενότητα είναι:



Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, όπως έχει αποδειχθεί στην ενότητα 4.3 η τάση εξόδου θα δίνεται από τη σχέση:

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{2 \cdot F} \quad 4.8.1$$

Η τιμή αυτή της τάσης ανοιχτοκυκλώσεως ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία και την κατάσταση του παραγόμενου νερού¹ (υγρή ή αέρια).

¹η διαφορά οφείλεται στην απαιτούμενη ενέργεια για τη μετατροπή του νερού από υγρή σε αέρια μορφή (λανθάνουσα θερμότητα του ατμοποιημένου νερού)

Ενδεικτικές τιμές της τάσης ανοιχτοκυκλώσεως για διαφορετικές τιμές των παραπάνω παραμέτρων έχουν παρατεθεί στον πίνακα 4.3.1.

Όταν η κυψέλη δε λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης η τάση ανοιχτοκυκλώσεως υπολογίζεται από την εξίσωση του Nernst:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left[p_{H_2}^* \cdot (p_{O_2}^*)^{1/2} \right] \quad 4.8.2$$

όπου E_0 είναι το δυναμικό αναφοράς (V) το οποίο προκύπτει από τη σχέση

$$E_0 = E^0 - k_E \cdot (T - 298) \quad 4.8.3$$

με E^0 την αντιστρέψιμη τάση σε κανονικές συνθήκες¹ (V)

k_E σταθερά που ισούται με 0,00085 (V/K)

T τη θερμοκρασία (K)

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (atm/kmol·K)

F η σταθερά Faraday (C/kmol)

p_i^* η ενεργός μερική πίεση του στοιχείου i (atm)

Παρατηρούμε ότι η τάση ανοιχτοκυκλώσεως εξαρτάται από τη θερμοκρασία καθώς και τις μερικές ενεργές πιέσεις υδρογόνου και οξυγόνου. Ακόμη, η τιμή της εξαρτάται και από την κατάσταση των ανιδρώντων. Αν στην κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιείται αέρας αντί για καθαρό οξυγόνο ή τα ανιδρώντα είναι ένυδρα αντί για ξηρά αέρια η τιμή της μπορεί να μειωθεί ως και 250mV σε περιπτώσεις κυψελών υψηλών θερμοκρασιών.

Ωστόσο, κάτω από φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης υπό φορτίο η τιμή της τάσης εξόδου της είναι μικρότερη από E. Οι παράμετροι που οδηγούν σε αυτή τη μείωση είναι οι εξής:

- Απώλειες ενεργοποίησης (V_{act})
- Ωμικές απώλειες (V_{ohm})
- Απώλειες συγκέντρωσης (V_{conc})

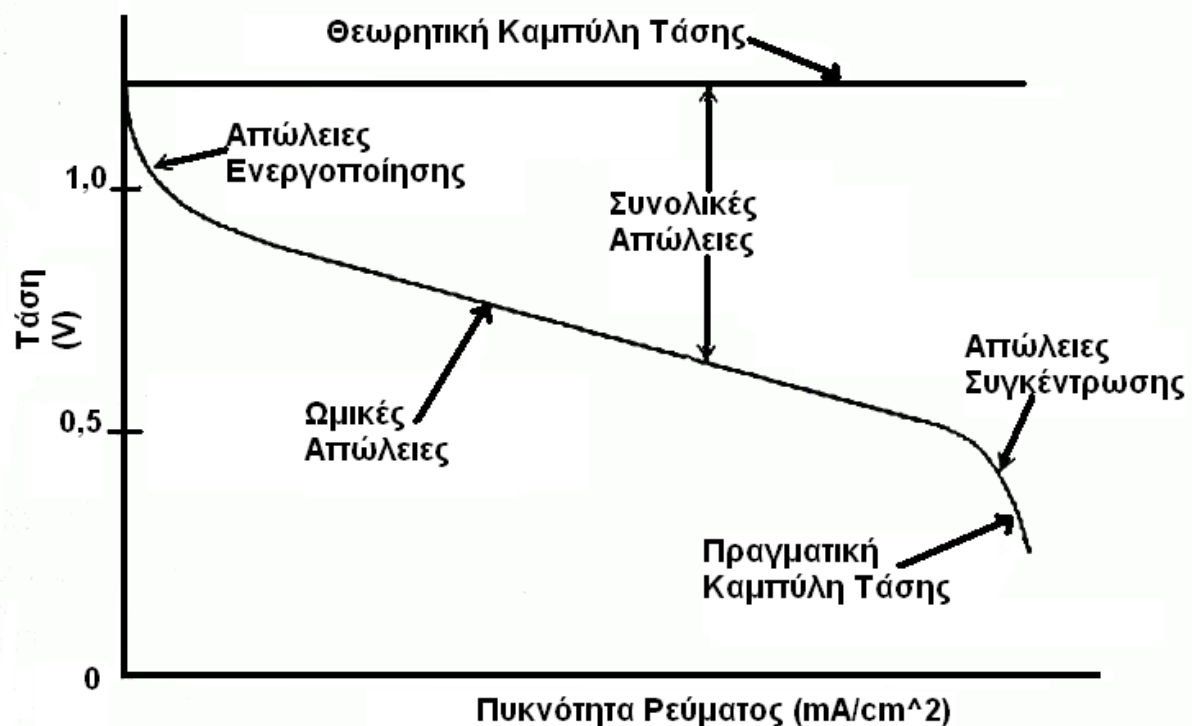
Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη και αυτές τις παραμέτρους η τάση εξόδου θα δίνεται από τη σχέση:

$$V = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad 4.8.4$$

Η συμπεριφορά μιας κυψέλης καυσίμου αποτυπώνεται στην καμπύλη πόλωσης της κυψέλης (καμπύλη I-V). Η καμπύλη αυτή είναι μη γραμμική

¹ T=298K (25°C), p=1atm

και επηρεάζεται από τις παραμέτρους που αναπτύχθηκαν στην ενότητα 4.2. Για μηδενική τιμή ρεύματος η τιμή της τάσης εξόδου θα ισούται με την αντιστρέψιμη τάση E^0 . Με την αύξηση του ρεύματος, για μικρή πυκνότητα κυρίαρχος είναι ο όρος της πτώσης τάσης ενεργοποίησης ο οποίος οδηγεί και σε απότομη πτώση της τάσης εξόδου. Ακολούθως, η τάση μειώνεται σχεδόν γραμμικά, με τον όρο της ωμικής πτώσης τάσης να κυριαρχεί και τέλος, για μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος κυριαρχεί ο όρος της τάσης συγκέντρωσης, οδηγώντας εκ νέου σε απότομη μείωση της τάσης εξόδου.



Εικόνα 4.1 Καμπύλη Πόλωσης Κυψέλης Καυσίμου

Στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων λειτουργεί στη γραμμική περιοχή της καμπύλης πολώσεως. [3] [11] [14]

4.8.1 Απώλειες Ενεργοποίησης

Οι απώλειες ενεργοποίησης είναι αντιπροσωπευτικές της αρχικής μεγάλης μείωσης της συνολικής τάσης εξόδου και οφείλονται στην καθυστέρηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Όπως έχουμε δει, το υδρογόνο που παρέχεται στην άνοδο διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια με τα πρώτα να κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο και τα δεύτερα να οδηγούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Στην κάθοδο τα κατιόντα υδρογόνου αντιδρούν με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν μέσω του εξωτερικού

κυκλώματος σχηματίζοντας νερό. Για να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω χημικές διασπάσεις και ενώσεις στα ηλεκτρόδια είναι απαραίτητο να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησής τους. Για το σκοπό αυτό «θυσιάζεται» ένα μέρος της παραγόμενης τάσης, το οποίο αποτελεί τις απώλειες ενεργοποίησης.

Μέσω πειραματικών διαδικασιών ο Tafel κατάφερε να περιγράψει μαθηματικά τις απώλειες αυτές μέσω της σχέσης:

$$V_{act} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot a \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad 4.8.5$$

όπου T η θερμοκρασία (K)

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (atm/kmol·K)

F η σταθερά Faraday (C/kmol)

a¹ ο συντελεστής μεταφοράς ηλεκτρονίων της αντίδρασης

I η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης (A/cm²)

I₀ η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (A/cm²)

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από την εξίσωση 4.8.5, ο μόνος όρος της που μπορεί να μεταβληθεί είναι το I₀. Το I₀ έχει μεγάλη επιρροή στη λειτουργία της κυψέλης για χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Ενδεικτικά αναφέρεται πως για I₀ = 0.001 mA/cm² η τιμή της τάσης εξόδου ισούται με 0.6V, ενώ για I₀ = 100 mA/cm² η τιμή της ισούται με 1.1V.

Στόχος του σχεδιασμού μιας κυψέλης καυσίμου είναι η πλέον αποδοτική λειτουργία της, γεγονός που μεταφράζεται σε περιορισμό των απωλειών σε όσο το δυνατόν χαμηλότερα επίπεδα. Η ελαχιστοποίηση των απωλειών ενεργοποίησης μπορεί να επιτευχθεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- Αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας
- Αύξηση της καταλυτικής παρουσίας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τρεις τρόπους:
 1. Χρήση τραχύτερων καταλυτών, που μεταφράζεται σε μεγαλύτερη περιοχή επαφής και επομένως ταχύτερες αντιδράσεις.
 2. Αύξηση της πίεσης λειτουργίας.
 3. Χρήση πιο αποτελεσματικού υλικού για την κατασκευή του καταλύτη.

¹ Πρόκειται για το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται για τη μεταβολή του ρυθμού της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η τιμή του εξαρτάται από την αντίδραση και το υλικό του ηλεκτροδίου και κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1.

4.8.2 Ωμικές Απώλειες

Οι ωμικές απώλειες είναι οι πλέον απλές σε κατανόηση και μοντελοποίηση. Οφείλονται στην αντίσταση των ηλεκτροδίων στη ροή των ηλεκτρονίων, την αντίσταση του ηλεκτρολύτη στη ροή ιόντων καθώς και την αντίσταση των διπολικών πλακών. Η πτώση τάσης λόγω ωμικών απωλειών είναι ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος και δίνεται από τη σχέση:

$$V_{ohm} = r \cdot i \quad 4.8.6$$

όπου r η συνολική ειδική αντίσταση¹ της κυψέλης ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

i η πυκνότητα ρεύματος (A/cm^2)

Για τη μείωση των ωμικών απωλειών υπάρχουν τρεις επιλογές:

- Χρήση ηλεκτροδίων με τη μεγαλύτερη δυνατή αγωγιμότητα
- Καλός σχεδιασμός και κατασκευή διπολικών πλακών από κατάλληλα υλικά
- Λεπτή κατασκευή ηλεκτρολύτη. Στο σημείο αυτό υπάρχουν σημαντικές δυσκολίες καθώς ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι αρκετά παχύς για λόγους κατασκευής και λειτουργίας της κυψέλης.

4.8.3 Απώλειες Συγκέντρωσης

Οι απώλειες συγκέντρωσης οφείλονται στην καθυστερημένη μεταφορά αντιδρώντων στην περιοχή όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση καθώς και στην αργή απομάκρυνση των προϊόντων από την περιοχή αυτή. Εξαρτώνται από την πυκνότητα του ρεύματος, τη συγκέντρωση των αντιδρώντων καθώς και από το σχεδιασμό της κυψέλης.

Καθώς υδρογόνο και οξυγόνο παρέχονται σε άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης θα υπάρξει μια μείωση στις συγκεντρώσεις τους στην περιοχή αντίδρασης, δηλαδή στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Το μέγεθος αυτής της μείωσης εξαρτάται από το ρεύμα της κυψέλης, από φυσικούς παράγοντες που σχετίζονται με την κυκλοφορία του οξυγόνου και του υδρογόνου σε κάθοδο και άνοδο καθώς και από την ταχύτητα ανατροφοδότησης των αντιδρώντων. Σε κάθε περίπτωση, παρατηρείται μια πτώση στην πίεση των αερίων η οποία οδηγεί σε μείωση της

¹area - specific resistance (A.S.R.)

τάσης. Η μείωση αυτή έχει μικρή τιμή για χαμηλές πυκνότητες ρεύματος αλλά αποκτά σημαντικό μέγεθος σε υψηλότερες πυκνότητες, όπου πρακτικά δουλεύουν και οι κυψέλες.

Ακόμη, οποιαδήποτε ποσότητα νερού δεν απομακρυνθεί εγκαίρως με αποτέλεσμα να καλύπτει την καταλυτική επιφάνεια σε άνοδο και κάθοδο μπορεί να συμβάλει στις απώλειες συγκέντρωσης.

Η τιμή των απωλειών συγκέντρωσης δίνεται από τη σχέση:

$$V_{conc} = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{C_S}{C_B}\right) \quad 4.8.7$$

όπου T η θερμοκρασία (K)

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (atm/kmol·K)

F η σταθερά Faraday (C/kmol)

C_S η επιφανειακή συγκέντρωση (mol/cm³)

C_B η συνολική συγκέντρωση (mol/cm³)

Από τον πρώτο νόμο του Fick έχουμε για το ρυθμό μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου:

$$I = \frac{n \cdot F \cdot D}{\delta} \cdot (C_B - C_S) \quad 4.8.8$$

όπου I η πυκνότητα ρεύματος (A/cm²)

n ο αριθμός των μετακινούμενων ηλεκτρονίων κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση

F η σταθερά Faraday (C/kmol)

D ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων (cm²/sec)

δ το πάχος του στρώματος (cm)

C_S η επιφανειακή συγκέντρωση (mol/cm³)

C_B η συνολική συγκέντρωση (mol/cm³)

Από την σχέση 4.8.8 η 4.8.7 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$V_{conc} = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{I}{I_{limit}}\right) \quad 4.8.9$$

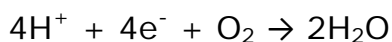
όπου I_{limit} η οριακή πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό μεταφοράς, ο οποίος προκύπτει από την 4.8.8 για C_S=0

4.9 Φαινόμενο Φόρτισης Διπλού Στρώματος

Η φόρτιση διπλού στρώματος είναι ένα πολύπλοκο ηλεκτροχημικό φαινόμενο, ιδιαίτερα χρήσιμο για την κατανόηση της δυναμικής ηλεκτρικής συμπεριφοράς των κυψελών καυσίμου.

Κατά την επαφή δύο διαφορετικών υλικών παρατηρείται συγκέντρωση φορέων ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνεια επαφής τους ή μετακίνηση φορτίων από το ένα στο άλλο. Δημιουργείται δηλαδή ένα διπλό στρώμα φορέων φορτίου στην επιφάνεια κάθε υλικού. Παραδείγματος χάριν, στην περίπτωση επαφής δύο ημιαγωγών τύπου-p και τύπου-n, στην επιφάνεια επαφής θα συγκεντρωθούν οπές στην πλευρά του υλικού τύπου-p και ηλεκτρόνια στην πλευρά του υλικού τύπου-n. Αυτό είναι το φαινόμενο της φόρτισης διπλού στρώματος, το οποίο έχει μεγάλη επιρροή στη λειτουργία της διάταξης.

Σε ηλεκτροχημικά συστήματα το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος οφείλεται σε τρεις παράγοντες: φαινόμενα διάχυσης, αντιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια και ιόντων στον ηλεκτρολύτη και εφαρμογή τάσεων. Συγκεκριμένα για τις κυψέλες καυσίμου αυτό το φαινόμενο παρατηρείται μεταξύ του ηλεκτροδίου της καθόδου και του ηλεκτρολύτη, καθώς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου συσσωρεύονται ηλεκτρόνια ενώ στην επιφάνεια επαφή του ηλεκτρολύτη με το ηλεκτρόδιο συγκεντρώνονται ιόντα. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα εκεί είναι η εξής :



Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα του φορτίου, τόσο πιθανότερο είναι να αντιδράσει το υδρογόνο με το οξυγόνο και τόσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα της κυψέλης. Παράλληλα όμως, η μεγάλη πυκνότητα φορτίου δημιουργεί μεγάλη διαφορά δυναμικού που αντιστέκεται στη διέλευση του ρεύματος. Αυτή η διαφορά δυναμικού αποτελεί ουσιαστικά την πτώση τάσης ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Έτσι, το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος δίνει και μια εξήγηση για τη δημιουργία των απωλειών ενεργοποίησης.

Είναι φανερό ότι η φόρτιση διπλού στρώματος είναι απαραίτητη προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση ενώ το στρώμα φορτίου πάνω ή δίπλα στην διεπαφή ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη είναι στην ουσία αποθηκευμένο ηλεκτρικό φορτίο και ενέργεια. Όταν μεταβάλλεται η τιμή του ρεύματος, χρειάζεται κάποιος χρόνος μέχρι να μεταβληθεί η ποσότητα του φορτίου – να μειωθεί αν περιοριστεί το ρεύμα ή να αυξηθεί αν αυξηθεί το ρεύμα. Η πτώση τάσης που σχετίζεται με αυτό το φαινόμενο δεν ακολουθεί αμέσως τη μεταβολή του ρεύματος, όπως γίνεται με τις ωμικές απώλειες, αλλά παρουσιάζει καθυστέρηση. Αυτό σημαίνει ότι αν το ρεύμα μεταβληθεί απότομα η τάση λειτουργίας εμφανίζει μια απότομη μεταβολή

λόγω της εσωτερικής αντίστασης αλλά κινείται σχετικά αργά μέχρι την τελική της τιμή ισορροπίας. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να προσομοιωθεί σε ένα ισοδύναμο κύκλωμα με την αναπαράστασή της από έναν πυκνωτή, η χωρητικότητα του οποίου δίδεται από την σχέση:

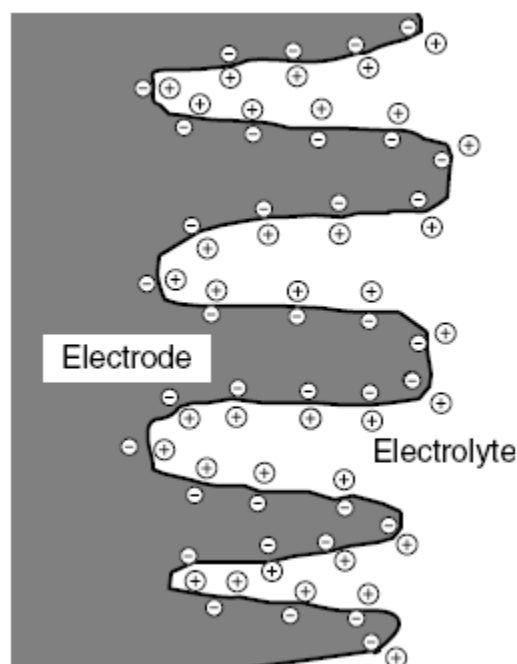
$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \quad 4.9.1$$

όπου ε η διηλεκτρική σταθερά $\left(\frac{A^2 \cdot s^4}{kg \cdot m^3}\right)$

A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου (cm^2)

d η απόσταση μεταξύ των δύο στρωμάτων φορτίου (nm)

Επειδή η πραγματική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, λόγω των πτυχώσεων, είναι αρκετές χιλιάδες φορές μεγαλύτερη από το γινόμενο του μήκους επί το πλάτος και επειδή η απόσταση d είναι της τάξης των λίγων νανομέτρων, η χωρητικότητα είναι συνήθως της τάξης των μερικών Farad, τιμή αρκετά σημαντική για μέγεθος χωρητικότητας. [3]



Εικόνα 4.2 Φαινόμενο Φόρτισης Διπλού Στρώματος Στο Ηλεκτρόδιο Της Καθόδου Μιας Κυψέλης Καυσίμου

4.10 Ηλεκτρονικά Ισχύος

Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν συνεχές ρεύμα και τάση. Συνεπώς, η σύνδεσή τους με ένα φορτίο απαιτεί την παρεμβολή συστημάτων ηλεκτρονικών ισχύος. Συγκεκριμένα, στην έξοδο της κυψέλης συνδέεται

ένας μετατροπέας DC-DC που στοχεύει στην αύξηση ή τον υποβιβασμό καθώς και τη σταθεροποίηση της συνεχούς τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου στην επιθυμητή τιμή. Ανάλογα με την εφαρμογή ενδέχεται να συνδεθεί και ένας αντιστροφέας DC-AC στην έξοδο του DC-DC μετατροπέα που μετατρέπει τη συνεχή τάση σε εναλλασσόμενη και επιτρέπει τη σύνδεση με το δίκτυο στα 50Hz.

Το σύνολο των στοιχείων που χρησιμοποιούνται για τη διασύνδεση της κυψέλης με το φορτίο (που πιθανόν να είναι το δίκτυο) ονομάζεται σύστημα ηλεκτρονικών ισχύος και υλοποιείται με πολλές διαφορετικές τοπολογίες, ανάλογα με τον σχεδιασμό και τον τρόπο λειτουργίας του συνολικού συστήματος. [19]

4.10.1 DC-DC Μετατροπέας

Οι DC-DC μετατροπείς χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή μιας μη σταθεροποιημένης dc εισόδου σε μια ελεγχόμενη dc έξοδο. Συνήθως, οι μετατροπείς DC-DC συνοδεύονται από ένα μετασχηματιστή απομόνωσης ο οποίος τους προσφέρει γαλβανική - ηλεκτρική απομόνωση. Έτσι, οι μετατροπείς DC-DC κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: απομονωμένους και μη απομονωμένους.

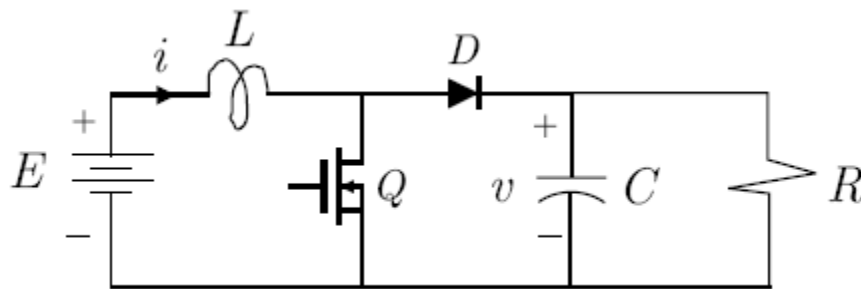
4.10.1.1 Μη απομονωμένοι DC-DC μετατροπείς

Οι βασικές διατάξεις μη απομονωμένων DC-DC μετατροπέων είναι οι μετατροπείς ανύψωσης και οι μετατροπείς υποβιβασμού, από όπου προκύπτουν όλες οι άλλες. Αυτοί που συνήθως συναντώνται είναι οι ακόλουθοι:

- Μετατροπέας υποβιβασμού τάσης(buck dc-dc converter)
- Μετατροπέας ανύψωσης τάσης(boost dc-dc converter)
- Μικτός μετατροπέας(buck-boost dc-dc converter)
- Μετατροπέας Cuk
- Μετατροπέας με πλήρης γέφυρα

Βέβαια υπάρχουν πολύ περισσότερα είδη(π.χ. sepic converter,zeta converter) καθώς και συνδυασμοί αυτών όπως ο boost-boost, όταν 2 φορτία θέλουμε να ελέγχονται αυτόνομα.

Συνήθως στις περιπτώσεις σταθεροποίησης της dc τάσης εξόδου μιας κυψέλης καυσίμου, σε λειτουργία χωρίς γαλβανική απομόνωση, χρησιμοποιείται ο μετατροπέας ανύψωσης.



Εικόνα 4.3 Μετατροπέας Ανύψωσης (boost converter)

Το Q είναι ένας ημιαγωγικός διακόπτης, ο οποίος μπορεί να υλοποιηθεί με τη βοήθεια MOSFET, IGBT, θυρίστορ κ.α.

4.10.1.2 DC-DC μετατροπείς με ηλεκτρική απομόνωση

Η ηλεκτρική απομόνωση σε αυτούς τους μετατροπείς επιτυγχάνεται με ένα μετασχηματιστή υψηλής συχνότητας. Ανάλογα με τον τρόπο χρήσης του πυρήνα του Μ/Σ, οι DC-DC μετατροπείς με ηλεκτρική απομόνωση διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τους μετατροπείς με μονοκατευθυντική διέγερση πυρήνα και τους μετατροπείς με αμφίδρομη διέγερση πυρήνα.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι εξής:

- Μετατροπέας flyback
- Μετατροπέας forward

Την δεύτερη κατηγορία απαρτίζουν οι εξής:

- Μετατροπέας push-pull
- Μετατροπέας μισής γέφυρας (Half-Bridge converter)
- Μετατροπέας πλήρους γέφυρας (Full-Bridge converter)

Σε ένα DC-DC μετατροπέα με απομόνωση, η dc τάση εισόδου μετατρέπεται σε μια ac τάση υψηλής συχνότητας που τροφοδοτεί ένα μετασχηματιστή απομόνωσης. Η ανυψωμένη ac έξοδος του Μ/Σ ανορθώνεται και φιλτράρεται ώστε να δώσει την επιθυμητή τάση στην έξοδο. Το αποτέλεσμα της χρήσης αυτών των μετατροπέων είναι η αύξηση της απόδοσης του συστήματος των ηλεκτρονικών ισχύος. Επίσης, ο μετασχηματιστής απομόνωσης υψηλής συχνότητας είναι μικρότερος σε μέγεθος, βάρος και κόστος σε σχέση με εκείνους των 50Hz.

4.10.2 DC-AC Αντιστροφείας

Οι αντιστροφείς χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ημιτονοειδών ac τάσεων στην έξοδό τους έχοντας ως είσοδο μια dc τάση. Αυτή η ac τάση εξόδου έχει ελεγχόμενο πλάτος και συχνότητα. Η dc τάση εισόδου

προέρχεται από την έξοδο ενός DC-DC μετατροπέα, όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Οι αντιστροφείς που συμμετέχουν σε συστήματα παραγωγής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου είναι αντιστροφείς πηγής τάσης. Ωστόσο, υπάρχουν και οι αντιστροφείς πηγής ρεύματος οι οποίοι συναντώνται κυρίως σε ac κινητήρια συστήματα.

Συνήθως, οι αντιστροφείς χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους μονοφασικούς και τους τριφασικούς αντιστροφείς.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι εξής:

- Αντιστροφέας με μισή γέφυρα (Half-Bridge inverter)
- Αντιστροφέας με πλήρη γέφυρα (Full-Bridge inverter)
- Αντιστροφέας Push-Pull

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι εξής:

- Αντιστροφέας τριών-σκελών (three-leg inverter)

Στην πραγματικότητα υπάρχουν πολλά είδη αντιστροφέων τα οποία προκύπτουν από συνδυασμό των βασικών που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν οι αντιστροφείς με διπλή μονοφασική έξοδο, οι οποίοι προκύπτουν από παραλληλισμό μονοφασικών Half-Bridge ή Full-Bridge αντιστροφέων.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο διαχωρισμός των αντιστροφέων σε μονοφασικούς και τριφασικούς δεν προδιαγράφει και την εφαρμογή τους. Είναι πιθανό, η τριφασική τροφοδοσία να επιτευχθεί μέσω τριών ξεχωριστών μονοφασικών αντιστροφέων, ενώ και ο τριφασικός αντιστροφέας three-leg συνηθίζεται να χρησιμοποιείται και σε μονοφασικά φορτία ως αντιστροφέας διπλής μονοφασικής εξόδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ

5.1 Περιγραφή Του Μοντέλου

Στην ενότητα αυτή εξετάζεται η λειτουργία ενός μοντέλου κατασκευασμένου σε περιβάλλον MatLab Simulink το οποίο προσομοιώνει τη λειτουργία μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Η συστοιχία αποτελείται από 48 κυψέλες καυσίμου με συνολική ικανότητα 500W. Το παρόν μοντέλο δεν περιλαμβάνει έλεγχο ροής καυσίμου στην είσοδο των κυψελών.

Σαν εισόδους το μοντέλο προσομοίωσης δέχεται τα εξής μεγέθη:

- Πίεση στο κανάλι της ανόδου
- Πίεση στο κανάλι της καθόδου
- Θερμοκρασία δωματίου
- Αρχική θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου
- Ρεύμα φορτίου της κυψέλης καυσίμου

Στις εξόδους το μοντέλο δίνει τα εξής μεγέθη:

- Τάση εξόδου
- Θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου

Στο σημείο αυτό τονίζεται ότι η πίεση στα κανάλια ανόδου και καθόδου λαμβάνεται ως σταθερή κατά τη λειτουργία της συστοιχίας.

Το μοντέλο κατασκευάζεται με βάση τις εξισώσεις και την ανάλυση που προηγήθηκε στο κεφάλαιο 4. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα επί μέρους τμήματα που το απαρτίζουν. [11]

5.1.1 Υπολογισμός Θερμοκρασίας Κυψέλης

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας της κυψέλης εφαρμόζεται η θερμοδυναμική εξίσωση ισορροπίας ενέργειας. Η θερμότητα που παράγεται από τη χημική αντίδραση στο εσωτερικό των κυψελών και η οποία προκαλεί τις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας περιγράφεται από την εξής σχέση:

$$\dot{q}_{net} = \dot{q}_{chem} - \dot{q}_{elec} - \dot{q}_{sens+latent} - \dot{q}_{loss} \quad 5.1.1.1$$

όπου \dot{q}_{chem} η διαθέσιμη ισχύς που απελευθερώνεται λόγω της αντίδρασης
 \dot{q}_{elec} η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς
 $\dot{q}_{sens+latent}$ η αισθητή και λανθάνουσα θερμότητα που απορροφάται
 \dot{q}_{loss} οι απώλειες θερμότητας

Τα παραπάνω μεγέθη δίνονται από τις εξής σχέσεις:

$$\dot{q}_{chem} = \dot{n}_{H_2,consumed} \cdot \Delta G \quad 5.1.1.2$$

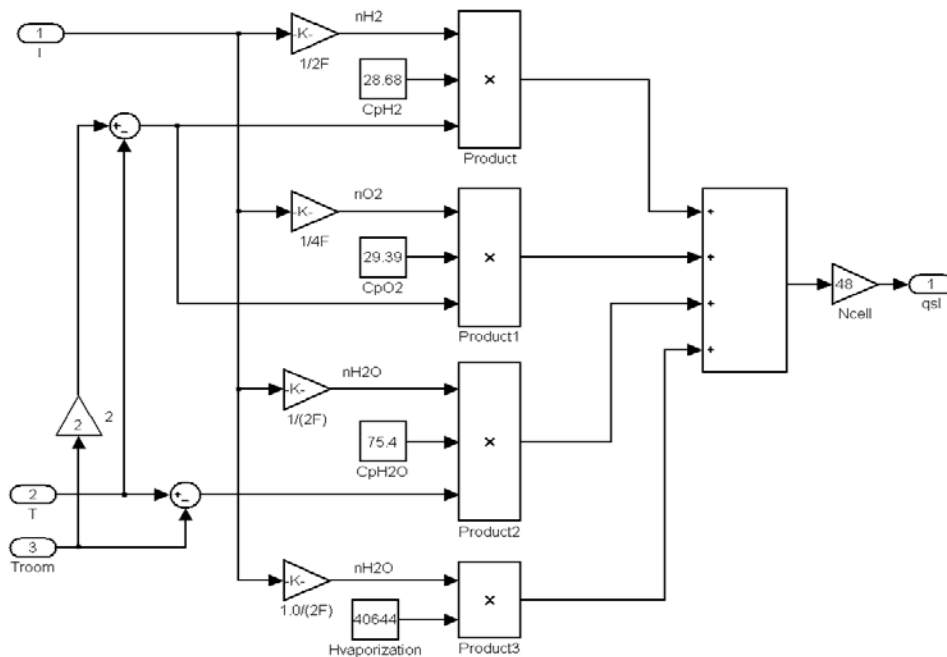
$$\dot{q}_{elec} = V_{out} \cdot I \quad 5.1.1.3$$

$$\begin{aligned} \dot{q}_{sens+latent} = & (\dot{n}_{H_2,out} \cdot T - \dot{n}_{H_2,in} \cdot T_{room}) \cdot C_{H_2} \\ & + (\dot{n}_{O_2,out} \cdot T - \dot{n}_{O_2,in} \cdot T_{room}) \cdot C_{O_2} \\ & + \dot{n}_{H_2O,generated} \cdot (T - T_{room}) \cdot C_{H_2O,l} \\ & + \dot{n}_{H_2O,generated} \cdot H_V \end{aligned} \quad 5.1.1.4$$

$$\dot{q}_{loss} = h_{cell} \cdot (T - T_{room}) \cdot N_{cell} \cdot A_{cell} \quad 5.1.1.5$$

όπου C_i η ειδική θερμοχωρητικότητα του μεγέθους i (J/(mol·K))
 H_V η θερμότητα εξάτμισης του νερού (J/mol)
 h_{cell} ο συντελεστής θερμοαγωγού μεταφοράς θερμότητας (W/m²·K)
 N_{cell} το πλήθος των κυψελών της συστοιχίας
 A_{cell} η επιφάνεια της κυψέλης (m²)

Η μοντελοποίηση της $\dot{q}_{sens+latent}$ γίνεται ως εξής:



Σχήμα 5.1 Υπολογισμός $\dot{q}_{sens+latent}$

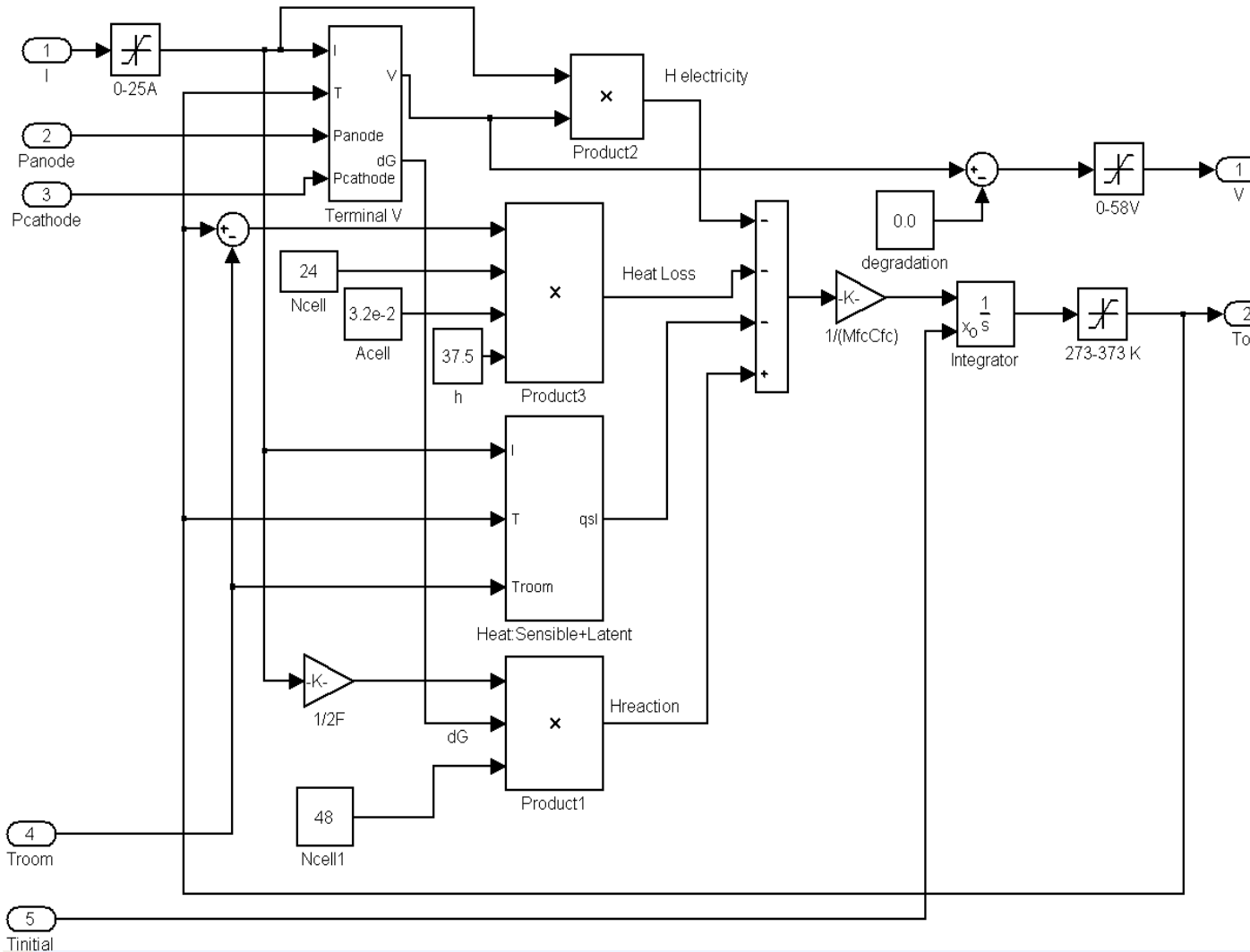
Στη μόνιμη κατάσταση ισχύει $\dot{q}_{net} = 0$ και άρα η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε κάποια σταθερή θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια μεταβολών, η θερμοκρασία της κυψέλης αυξάνεται ή μειώνεται ανάλογα με την ακόλουθη σχέση:

$$M_{FC} C_{FC} \frac{dT}{dt} = \dot{q}_{net}$$

5.1.1.6

όπου M_{FC} η συνολική μάζα της συστοιχίας κυψελών
 C_{FC} η συνολική ειδική θερμοχωρητικότητα της συστοιχίας

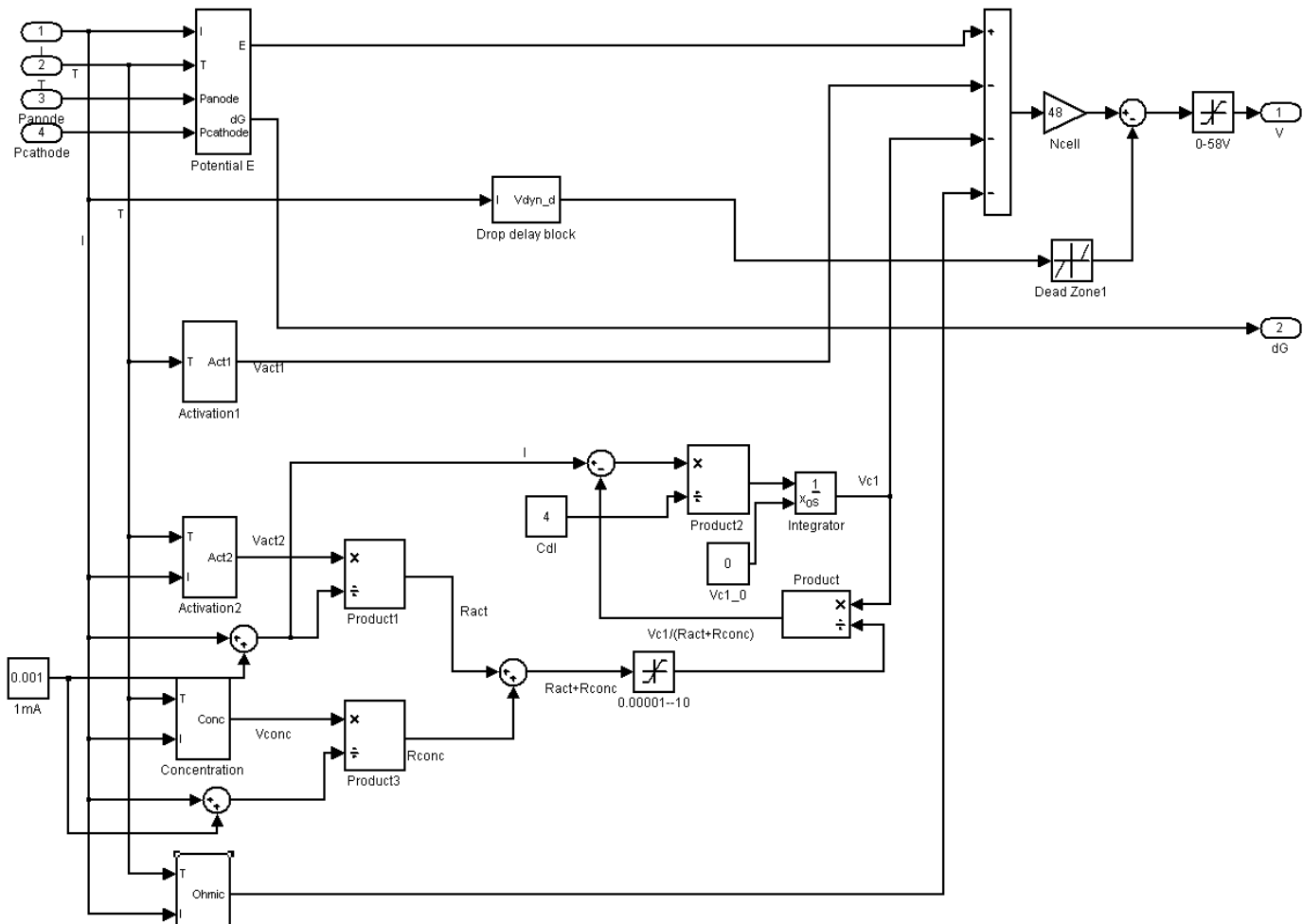
Έτσι, το συνολικό διάγραμμα υπολογισμού της θερμοκρασίας της συστοιχίας είναι το εξής:



Σχήμα 5.2 Υπολογισμός Θερμοκρασίας

5.1.2 Υπολογισμός Τάσης Εξόδου

Η τάση εξόδου υπολογίζεται με βάση την εξίσωση του Nernst όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Το διάγραμμα που υλοποιεί τον υπολογισμό είναι το εξής:



Σχήμα 5.3 Υπολογισμός Τάσης Εξόδου

5.1.2.1 Ωμικές Απώλειες

Οι συνολικές απώλειες εκφράζονται ως εξής:

$$V_{ohm} = I \cdot R_{ohm} \quad 5.1.2.1.1$$

όπου R_{ohm} είναι συνάρτηση του ρεύματος και της θερμοκρασίας και ισούται με:

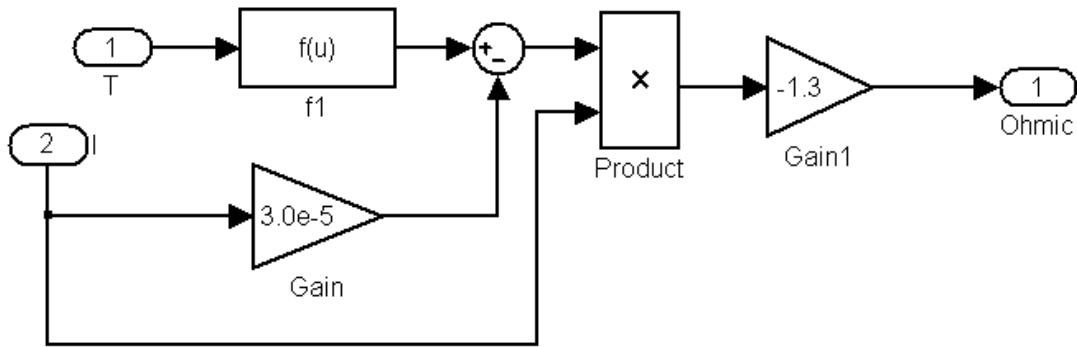
$$R_{ohm} = R_{ohm0} + k_{RI} \cdot I - k_{RT} \cdot T \quad 5.1.2.1.2$$

όπου R_{ohm0} το σταθερό μέρος της αντίστασης

k_{RI} εμπειρική σταθερά (Ω/A)

k_{RT} εμπειρική σταθερά (Ω/K)

Το διάγραμμα που υλοποιεί τις ωμικές απώλειες στο μοντέλο είναι το εξής:

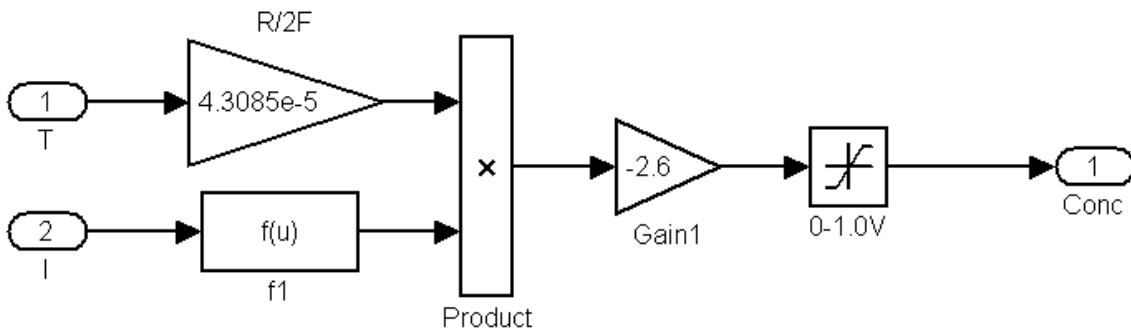


Σχήμα 5.4 Υπολογισμός Ωμικών Απωλειών

5.1.2.2 Απώλειες Συγκέντρωσης

Κατά τον υπολογισμό των απωλειών συγκέντρωσης υποθέτουμε ότι η τιμή τους δεν μπορεί να ξεπεράσει για την κάθε ανεξάρτητη κυψέλη καυσίμου της συστοιχίας την τιμή του 1V. Οι απώλειες συγκέντρωσης μετατρέπονται στην ισοδύναμη αντίσταση συγκέντρωσης R_{conc} .

Το διάγραμμα που υλοποιεί τον υπολογισμό των απωλειών συγκέντρωσης είναι το εξής:



Σχήμα 5.5 Υπολογισμός Απωλειών Συγκέντρωσης

5.1.2.3 Απώλειες Ενεργοποίησης

Οι απώλειες ενεργοποίησης πέραν της εξισώσεως Tafel μπορούν να υπολογιστούν και με την ακόλουθη εμπειρική εξίσωση:

$$V_{act} = \eta_0 + (T - 298) \cdot \alpha + T \cdot b \ln(I) = V_{act1} + V_{act2} \quad 5.1.2.3.1$$

όπου η_0 είναι τμήμα της V_{act} ανεξάρτητο της θερμοκρασίας (V)
 α συντελεστής μεταφοράς ηλεκτρονίων

Το φαινόμενο ενεργοποίησης έχει χωριστεί σε δύο τμήματα. Το πρώτο αποτελείται από την V_{act1} η οποία είναι η παράμετρος που

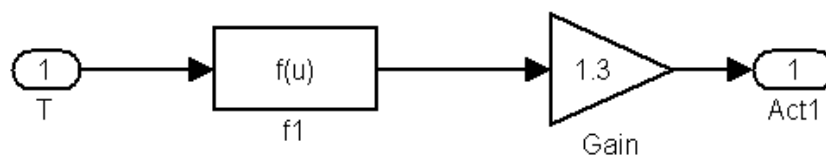
επηρεάζεται μόνο από την εσωτερική θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου ενώ το δεύτερο από την V_{act2} η οποία είναι η παράμετρος που εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από το ρεύμα.

Η V_{act2} μετατρέπεται στην ισοδύναμη αντίσταση ενεργοποίησης η οποία δίνεται από τη σχέση

$$R_{act} = \frac{V_{act2}}{I} = \frac{T \cdot b \ln(I)}{I} \quad 5.1.2.3.2$$

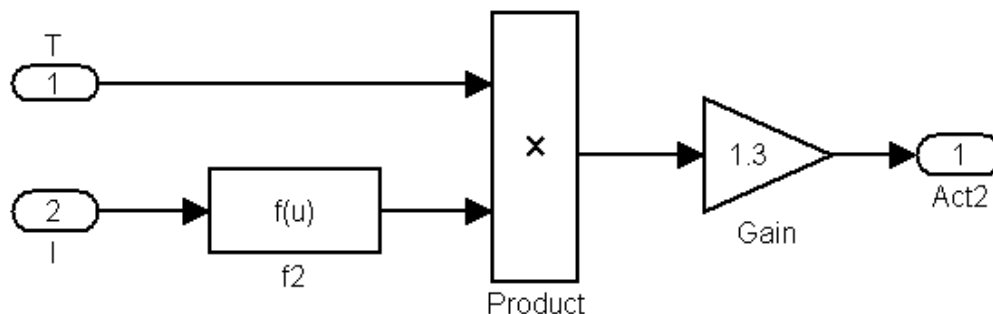
και η οποία συνδυάζεται με την ισοδύναμη αντίσταση συγκέντρωσης R_{conc} και τη χωρητικότητα που προκύπτει από το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος ώστε να δώσουν τη συνολική πτώση τάσης V_{c1} .

Το διάγραμμα υπολογισμού της V_{act1} είναι το εξής:



Σχήμα 5.6 Υπολογισμός V_{act1}

Το διάγραμμα υπολογισμού της V_{act2} είναι το εξής:



Σχήμα 5.7 Υπολογισμός V_{act2}

5.1.2.4 Καθυστέρηση Καυσίμου Και Οξειδωτικού Μέσου

Κατά τη διάρκεια μεταβατικών καταστάσεων παρατηρείται μία καθυστέρηση ανάμεσα στη μεταβολή του ρεύματος φορτίου και τη ροή καυσίμου και οξειδωτικού μέσου. Για την απλοποίηση της ανάλυσης, στο μοντέλο που χρησιμοποιούμε η συνολική επιρροή της καθυστέρησης αυτής στην τάση εξόδου της συστοιχίας παρουσιάζεται με τη μορφή μιας πτώσης τάσης $E_{d,cell}$ η οποία αφαιρείται από την τιμή της τάσης εξόδου. Η τιμή της $E_{d,cell}$ είναι μηδενική για μόνιμη κατάσταση αλλά παρουσιάζει την επιρροή των καθυστερήσεων καυσίμου και οξειδωτικού μέσου κατά τη διάρκεια μεταβατικών καταστάσεων φορτίου.

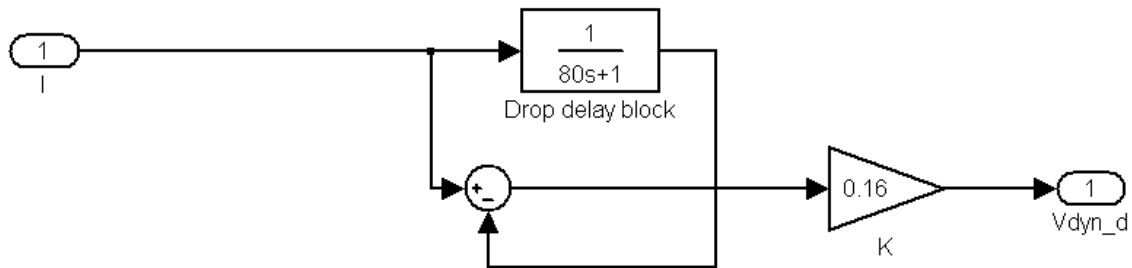
Η $E_{d,cell}$ περιγράφεται από τη σχέση:

$$E_{d,cell}(s) = \lambda_e \cdot I(s) \cdot \frac{\tau_e \cdot s}{\tau_e \cdot s + 1}$$

5.1.2.4.1

όπου λ_e σταθερά πτώσης τάσης (Ω)
 τ_e σταθερά χρόνου (sec)

Ο υπολογισμός της $E_{d,cell}$ γίνεται από το παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 5.8 Υπολογισμός $E_{d,cell}$

5.1.3 Υπολογισμός Τάσης Ανοιχτοκυκλώσεως Και Ενέργειας Gibbs

Όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενη ενότητα για την E ισχύει:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left[p_{H_2}^* \cdot (p_{O_2}^*)^{1/2} \right] \quad 5.1.3.1$$

όπου E_0 είναι το δυναμικό αναφοράς (V) το οποίο προκύπτει από τη σχέση

$$E_0 = E^0 - k_E \cdot (T - 298) \quad 5.1.3.2$$

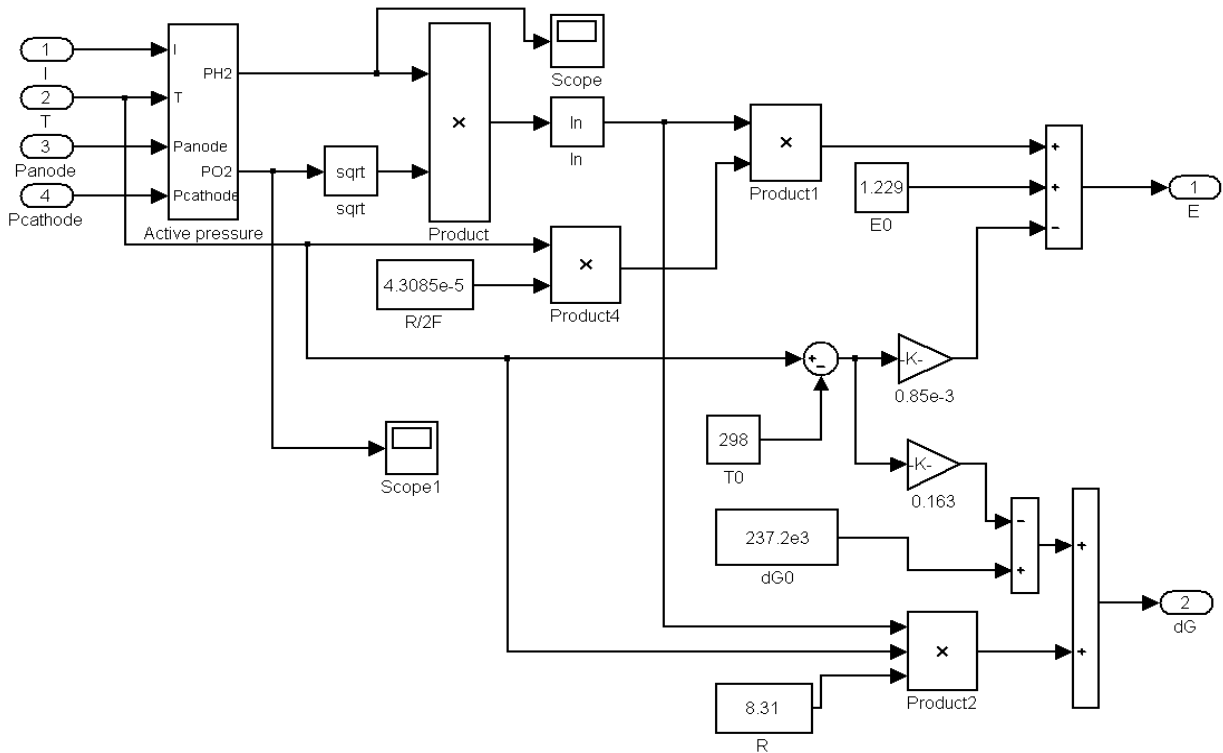
με E^0 την αντιστρέψιμη τάση σε κανονικές συνθήκες (V)
 k_E εμπειρική σταθερά (V/K)
 T τη θερμοκρασία (K)

Ακόμη, για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs ισχύει:

$$\Delta G = \Delta G_0 + R \cdot T \cdot \ln \left[p_{H_2}^* \cdot (p_{O_2}^*)^{1/2} \right] \quad 5.1.3.3$$

όπου ΔG_0 η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε κανονικές συνθήκες (J/mol)

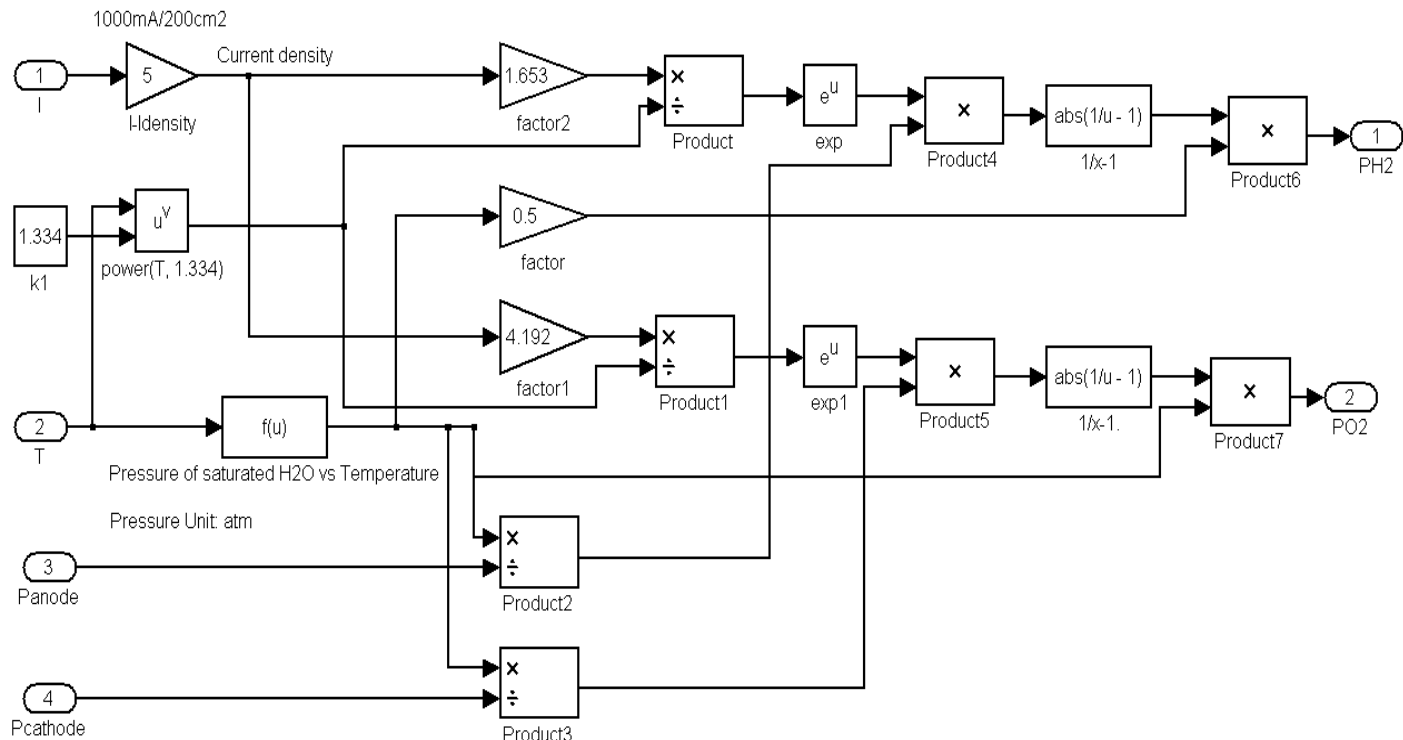
Τα παραπάνω υλοποιούνται από το ακόλουθο διάγραμμα:



Σχήμα 5.9 Υπολογισμός Τάσης Ανοιχτοκυκλώσεως Και Ενέργειας Gibbs

5.1.3.1 Ενεργές Πιέσεις

Όπως έχει ήδη αναφερθεί θεωρούμε ότι οι πιέσεις σε άνοδο και κάθοδο διατηρούνται σταθερές. Ο υπολογισμός τους φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 5.10 Υπολογισμός Ενεργών Πιέσεων

5.1.4 Παράμετροι Του Μοντέλου

Δίνεται στη συνέχεια ο συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την υλοποίηση του παραπάνω μοντέλου.

Παράμετροι	Τιμές
Αντιστρέψιμη Τάση	$E_0 = 1,229$ (V)
Αρχική Θερμοκρασία	$T_0 = 298$ (K)
Εμπειρική Σταθερά Της E_0	$K_E = 0.85 \cdot 10^{-3}$ (V/K)
Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs Σε Κανονικές Συνθήκες	$\Delta G_0 = 237.2 \cdot 10^3$ (J/mol)
Σταθερά Αερίων	$R = 8.31$ (J/(mol·K))
Σταθερά Faraday	$F = 96487.17651$ (C/mol)
Αριθμός Κυψελών	$N_{cell} = 48$
Σταθερά Χρόνου Καυσίμου Και Οξειδωτικού Μέσου	$\tau_e = 80$ (sec)
Σταθερά Πτώσης Τάσης Λόγω Καθυστέρησης Καυσίμου Και Οξειδωτικού Μέσου	$\lambda_e = 0,16$ (Ω)
Ανεξάρτητο Θερμοκρασίας Τμήμα Της V_{act}	$\eta_0 = 20,145$ (V)
Συντελεστής Μεταφοράς Ηλεκτρονίων	$\alpha = -0,1373$ (V/K)
Χωρητικότητα Φαινομένου Φόρτισης Διπλού Στρώματος	$C_{dl} = 4$ (F)
Μέγιστο Ρεύμα Συστοιχίας	$I_{max} = 25$ (A)
Μέγιστη Τάση Συστοιχίας	$V_{max} = 48$ (V)
Απώλειες Συγκέντρωσης	$0 \leq V_{conc} \leq 1$ (V)
Σταθερό Μέρος Αντίστασης Ωμικών Απωλειών	$R_{ohm0} = 0.0158$ (Ω)
Εμπειρική Σταθερά Αντίστασης Ωμικών Απωλειών	$k_{RI} = 3 \cdot 10^{-5}$ (Ω/A)
Εμπειρική Σταθερά Αντίστασης Ωμικών Απωλειών	$k_{RT} = 3.8 \cdot 10^{-5}$ (Ω/K)
Θερμοκρασία Συστοιχίας	$273 \leq T \leq 373$ (K)
Μάζα Συστοιχίας	$M_{FC} = 44$ (kg)
Θερμοχωρητικότητα Συστοιχίας	$C_{FC} = 500$ (J/(mol·K))
Θερμοκρασία Δωματίου	$T_{room} = 307.7$ (K)
Εμβαδόν Κυψέλης	$A_{cell} = 3.2 \cdot 10^{-2}$ (m^2)
Συντελεστής Θερμαγωγού Μεταφοράς Θερμότητας	$h_{cell} = 37.5$ (W/($m^2 \cdot K$))
Ειδική Θερμοχωρητικότητα Υδρογόνου	$C_{H2} = 28.68$ (J/(mol·K))
Ειδική Θερμοχωρητικότητα Οξυγόνου	$C_{O2} = 29.39$ (J/(mol·K))

Ειδική Θερμοχωρητικότητα Νερού	$C_{H_2O} = 75.40 \text{ (J/(mol}\cdot\text{K))}$
Θερμότητα Εξάτμισης Νερού	$H_V = 40644 \text{ (J/mol)}$
Πίεση Ανόδου	$P_{\text{anode}} = 1.5 \text{ atm}$
Πίεση Καθόδου	$P_{\text{cathode}} = 1.0 \text{ atm}$

Πίνακας 5.1 Παράμετροι του Μοντέλου

5.2 Αποτελέσματα Προσομοιώσεων

Κατά τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων θα μελετηθούν η μόνιμη και η μεταβατική κατάσταση λειτουργίας της συστοιχίας των κυψελών καυσίμου. Στόχος των προσομοιώσεων αυτών είναι η δημιουργία ενός θεωρητικώς αναμενόμενου υποβάθρου για την πραγματική λειτουργία των κυψελών υδρογόνου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων σε εφαρμογές που απαιτούν παροχή ισχύος καθώς και ανταπόκριση σε απότομες μεταβολές της.

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά θα μελετηθεί η συμπεριφορά του μοντέλου στη μόνιμη κατάσταση για διαφορετικές συνθήκες των μεταβλητών εισόδου του. Για τη μελέτη αυτή θα χρησιμοποιηθεί σαν είσοδος ρεύματος του συστήματος μια συνάρτηση ράμπας με αρχική τιμή 0 και σταθερή κλίση ίση με $25/5000 = 0.005$, όπου 25 η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει το ρεύμα για το εν λόγω μοντέλο και 5000 ο χρόνος της προσομοίωσης. Οι γραφικές παραστάσεις που θα εξαχθούν είναι οι V-I, P-I, p-I και T-I οι οποίες αποτελούν χαρακτηριστικές καμπύλες που παρουσιάζουν τη συμπεριφορά του μοντέλου στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας. Ακολούθως, θα εξαχθούν οι χαρακτηριστικές καμπύλες V-I υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ανόδου και πίεσης καθόδου με σκοπό την περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς του μοντέλου.

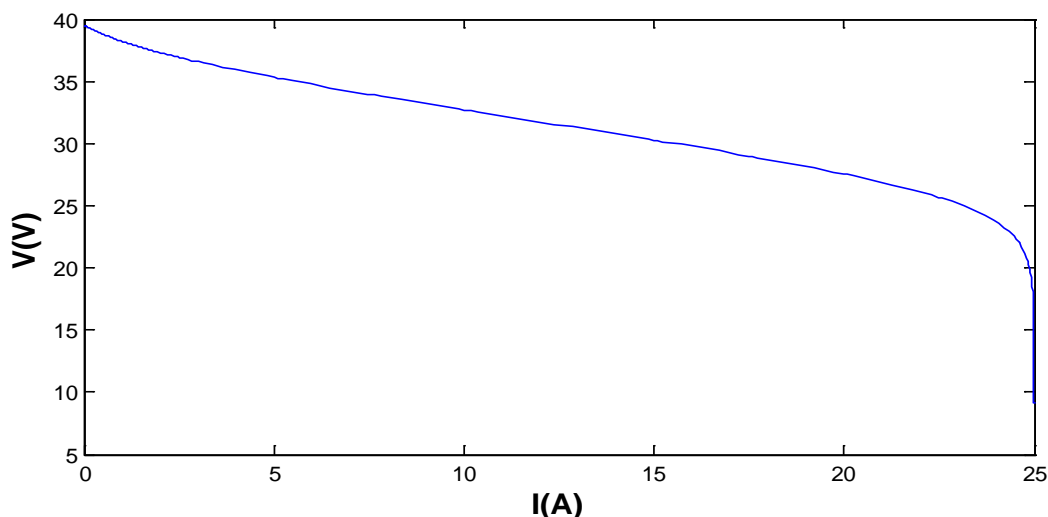
Στη συνέχεια θα προσδιοριστεί η συμπεριφορά του μοντέλου σε μεταβατικές καταστάσεις με τη βοήθεια δύο σειρών πειραμάτων. Η πρώτη σειρά περιλαμβάνει ελεγχόμενες βηματικές μεταβολές του ρεύματος της συστοιχίας ενώ η δεύτερη ελεγχόμενες βηματικές μεταβολές του φορτίου. Κατά τη διεξαγωγή των δύο σειρών μετρήσεων θα εξαχθούν οι καμπύλες V-t, I-t, P-t, p-t και T-t οι οποίες δείχνουν τη συμπεριφορά του μοντέλου στη μεταβατική κατάσταση και παρουσιάζουν τους χρόνους απόκρισης του. Ακολούθως, θα μελετηθεί η συμπεριφορά του και υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ανόδου και πίεσης καθόδου. Εν συνεχεία, θα μελετηθεί η συμπεριφορά του μοντέλου αγνοώντας την καθυστέρηση διάδοσης καυσίμου και οξειδωτικού μέσου και θα παρατηρηθούν οι μεταβολές στους χρόνους απόκρισής του.

Τέλος, με βάση την ανάλυση που έγινε στην ενότητα 4.7 της παρούσας εργασίας, θα εφαρμοστεί έλεγχος στη λειτουργία της κυψέλης σε τρία διαφορετικά επίπεδα:

- Έλεγχος με εντολή απόδοσης
- Έλεγχος με εντολή ισχύος
- Έλεγχος με εντολή συντελεστή χρησιμοποίησης

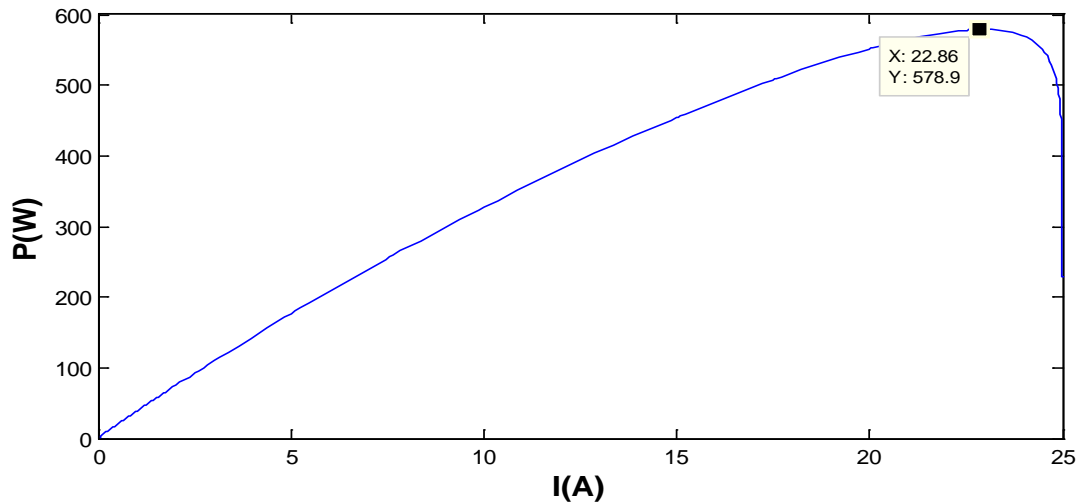
5.2.1 Μόνιμη Κατάσταση

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται η χαρακτηριστική V-I της συστοιχίας των 48 κυψελών καυσίμου καθώς και οι καμπύλες P-I, T-I, ρ_{H_2} -I, ρ_{O_2} -I.



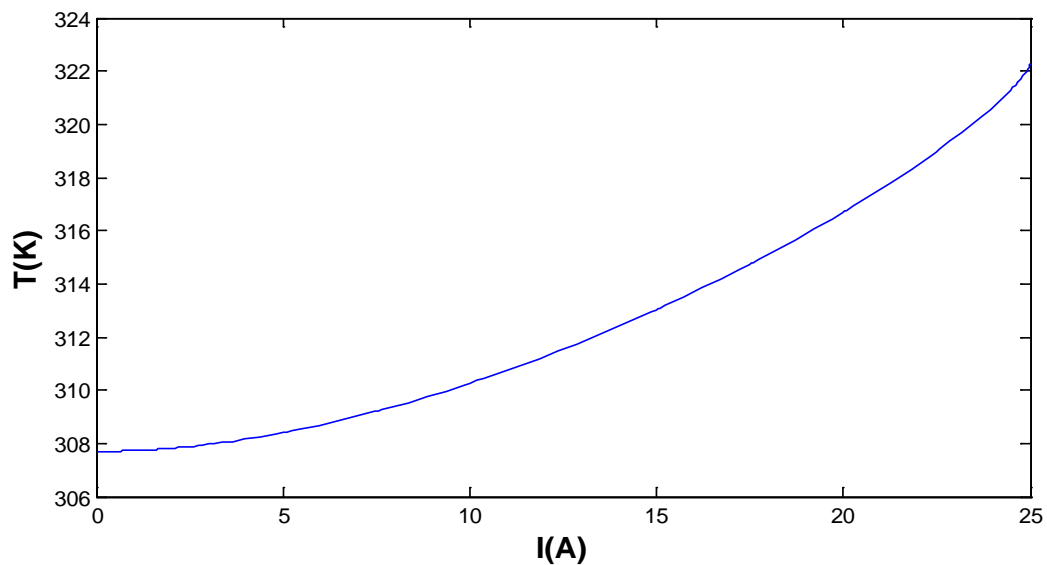
Σχήμα 5.11 Χαρακτηριστική Καμπύλη Τάσης-Ρεύματος της Συστοιχίας στη Μόνιμη Κατάσταση

Από την παραπάνω γραφική παράσταση φαίνεται ότι όσο το ρεύμα αυξάνεται η τάση εξόδου της στοιβας μειώνεται. Αρχικά για χαμηλά ρεύματα παρατηρείται μια απότομη μείωση η οποία οφείλεται κυρίως στις απώλειες ενεργοποίησης. Έπειτα για ένα μεγάλο εύρος τιμών του ρεύματος η τάση εξόδου της στοιβας μειώνεται με σταθερή κλίση εξαιτίας κυρίως των ωμικών απωλειών και τέλος για πολύ μεγάλα ρεύματα παρατηρείται μια απότομη μείωση η οποία οφείλεται κυρίως στις απώλειες συγκέντρωσης.



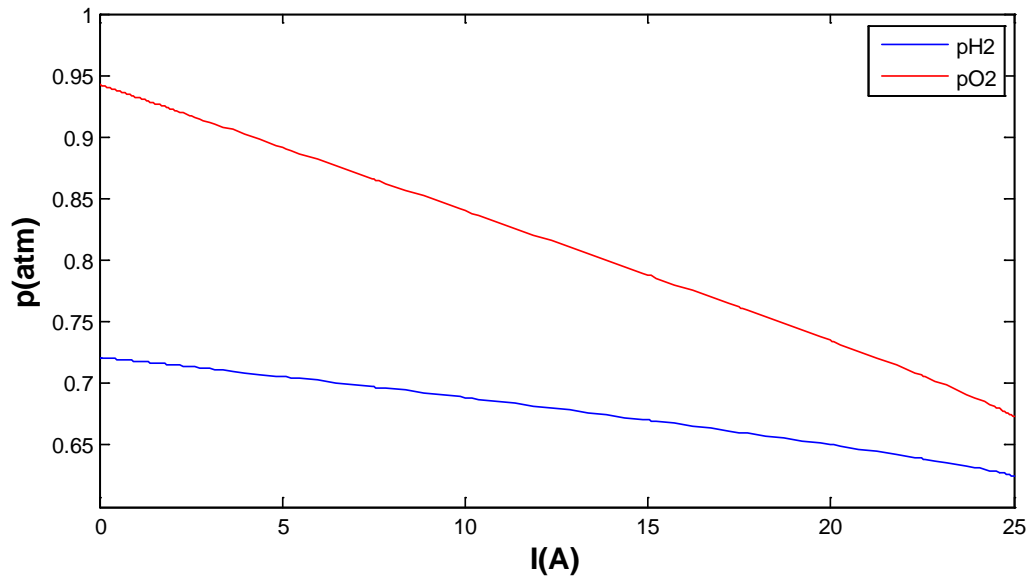
Σχήμα 5.12 Καμπύλη Ισχύος-Ρεύματος της Συστοιχίας στη Μόνιμη Κατάσταση

Από την παραπάνω κυματομορφή προκύπτει ότι η μέγιστη τιμή της ισχύος είναι 578.9 Watt για ρεύμα 22.86 A, μεγαλύτερη από την ικανότητα των 500W της συστοιχίας. Η διαφορά αυτή οφείλεται στις απώλειες στο σύστημα ισχύος και σε πιθανά μεταβατικά φαινόμενα που οδήγησαν το ρεύμα εξόδου της κυψέλης πάνω από το επιτρεπτό όριο των 25A.



Σχήμα 5.13 Καμπύλη Θερμοκρασίας-Ρεύματος της Συστοιχίας στη Μόνιμη Κατάσταση

Παρατηρούμε ότι αύξηση του ρεύματος συνοδεύεται από αύξηση της θερμοκρασίας της συστοιχίας.

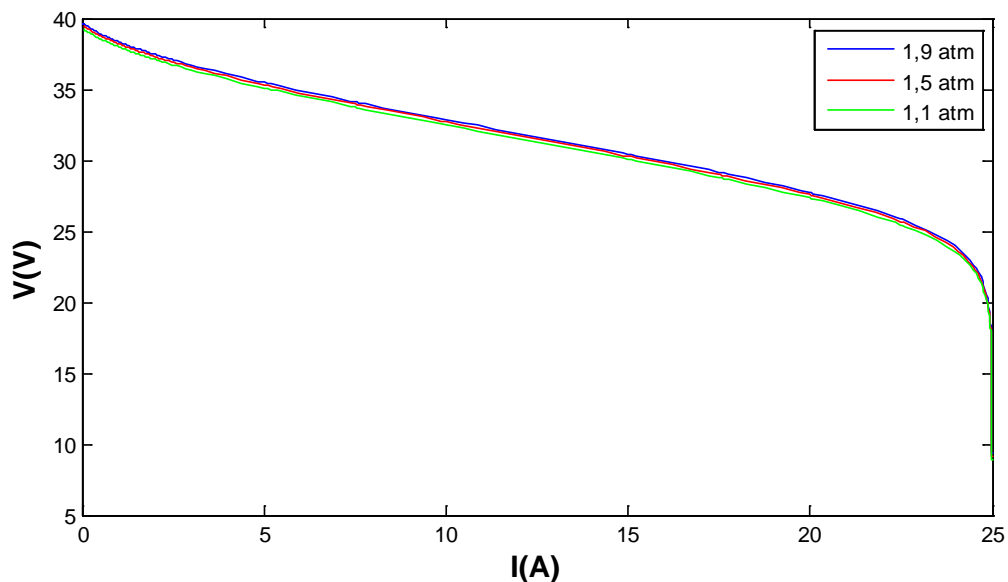


Σχήμα 5.14 Καμπύλες Πιέσεων Αντιδρώντων-Ρεύματος της Συστοιχίας στη Μόνιμη Κατάσταση

Η αύξηση του ρεύματος ακολουθείται από μείωση των πιέσεων αντιδρώντων.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τη συμπεριφορά της συστοιχίας για διαφορετικές τιμές των μεταβλητών εισόδου του παρατηρώντας τις μεταβολές στη χαρακτηριστική καμπύλη V-I.

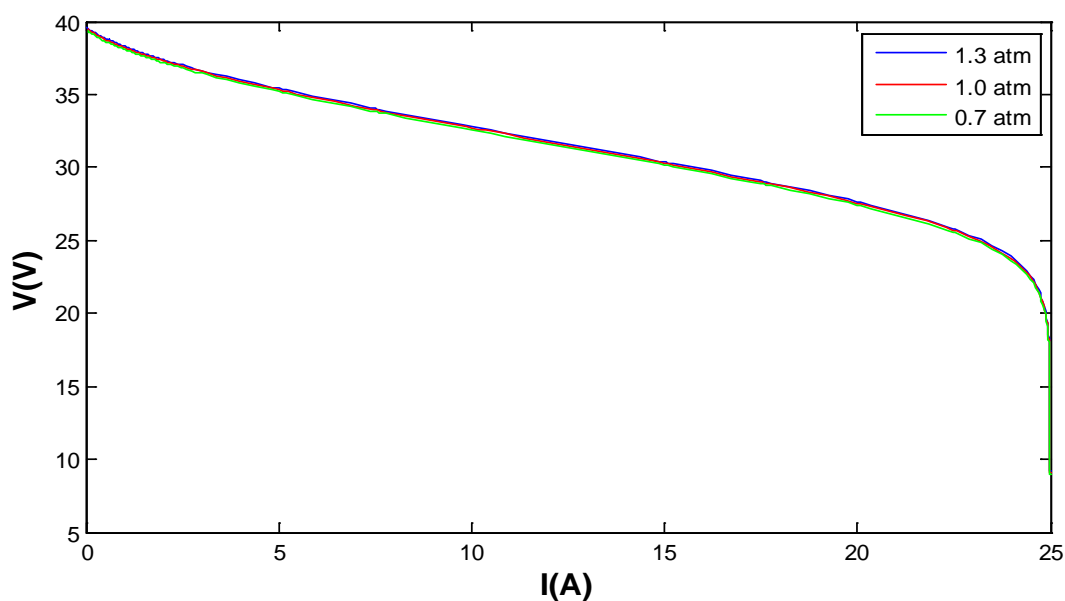
5.2.1.1 Μεταβολή P_{anode}



Σχήμα 5.15 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Τάσεως-Ρεύματος της Συστοιχίας στη Μόνιμη Κατάσταση για Μεταβλητή Πίεση στο Κανάλι της Ανόδου

Παρατηρούμε ότι μείωση της P_{anode} συνοδεύεται από μικρή πτώση της χαρακτηριστικής καμπύλης.

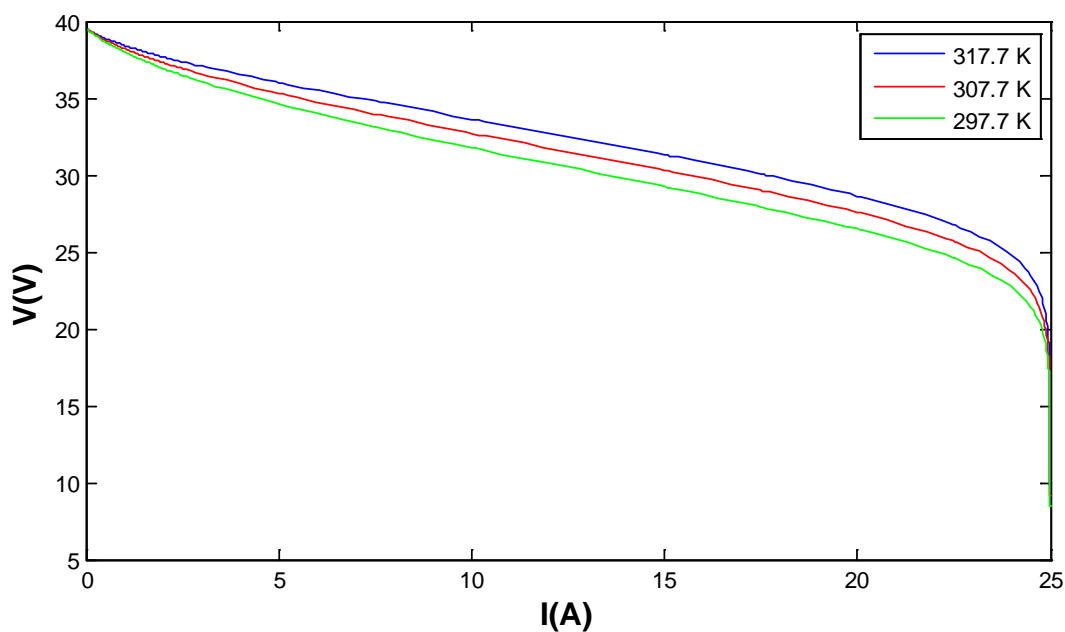
5.2.1.2 Μεταβολή $P_{cathode}$



Σχήμα 5.16 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Τάσεως-Ρεύματος της Συστοιχίας στη Μόνιμη Κατάσταση για Μεταβλητή Πίεση στο Κανάλι της Καθόδου

Παρομοίως, μείωση της $P_{cathode}$ συνοδεύεται από μικρή πτώση της χαρακτηριστικής καμπύλης.

5.2.1.3 Μεταβολή T_{room}



Σχήμα 5.17 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Τάσεως-Ρεύματος της Συστοιχίας στη Μόνιμη Κατάσταση για Μεταβλητή Θερμοκρασία Δωματίου

Μείωση της T_{room} προκαλεί επίσης πτώση της χαρακτηριστικής καμπύλης.

5.2.1.4 Υπολογισμός Απόδοσης Συστοιχίας

Για την απόδοση της συστοιχίας με βάση την ισχύ του εισερχόμενου καυσίμου και την ισχύ που καταναλώνεται από το φορτίο θα έχουμε:

$$\eta_{FC} = \frac{P_{load}}{P_{H_2}}$$

5.2.1.4.1

Για τη ροή του εισερχόμενου καυσίμου θα είναι:

$$q_{H_2}^{in} = \frac{N_0 \cdot I}{2F \cdot U_f} \frac{kmol}{sec}$$

5.2.1.4.2

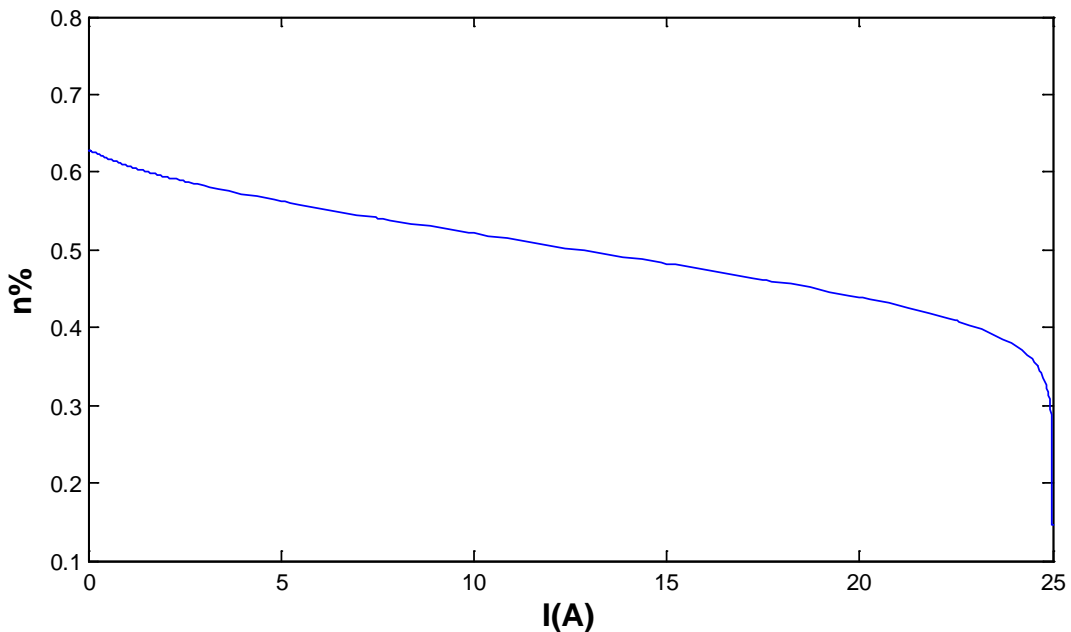
Η θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου ισούται με 119869.7371 kJ/kg ενώ 1 mol H αντιστοιχεί σε 1gr H.

Από τα παραπάνω θα προκύψει:

$$P_{H_2} = 119869.7371 \cdot 2 \cdot q_{H_2}^{in} \frac{kJ}{sec} = 119869.7371 \cdot 2 \cdot q_{H_2}^{in} \cdot 10^3 W$$

5.2.1.4.3

Σημειώνεται ότι ο συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου U_f επελέγη ίσος με 0,95.



Σχήμα 5.18 Καμπύλη Απόδοσης-Ρεύματος της Συστοιχίας στη Μόνιμη Κατάσταση

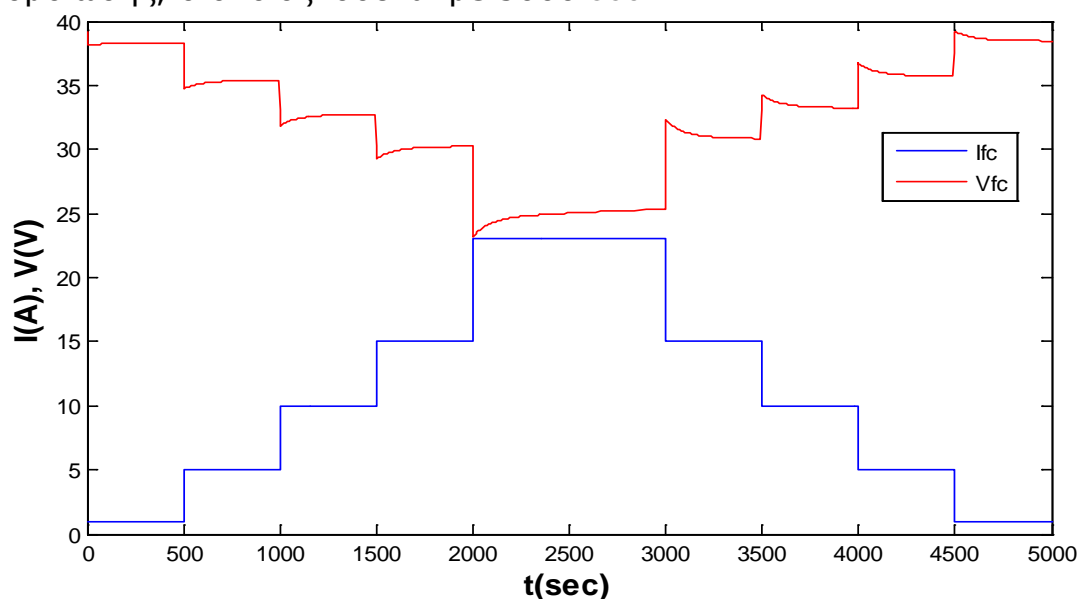
Όπως ήταν αναμενόμενο, η τιμή της απόδοσης μειώνεται καθώς αυξάνεται το ρεύμα.

5.2.2 Μεταβατική Κατάσταση

Η μεταβατική συμπεριφορά του μοντέλου προσομοίωσης θα εξεταστεί με τη βηματική μεταβολή αρχικά του ρεύματος και εν συνεχεία του φορτίου της συστοιχίας. Θα καταγραφεί η απόκριση της συστοιχίας σε συνθήκες διαφορετικών τιμών πιέσεων αντιδρώντων και θερμοκρασίας δωματίου, ενώ θα παρατηρηθούν οι διαφορές στη λειτουργία όταν παραλείπεται η καθυστέρηση καυσίμου και οξειδωτικού μέσου.

5.2.2.1 Βηματικές Μεταβολές Του Ρεύματος

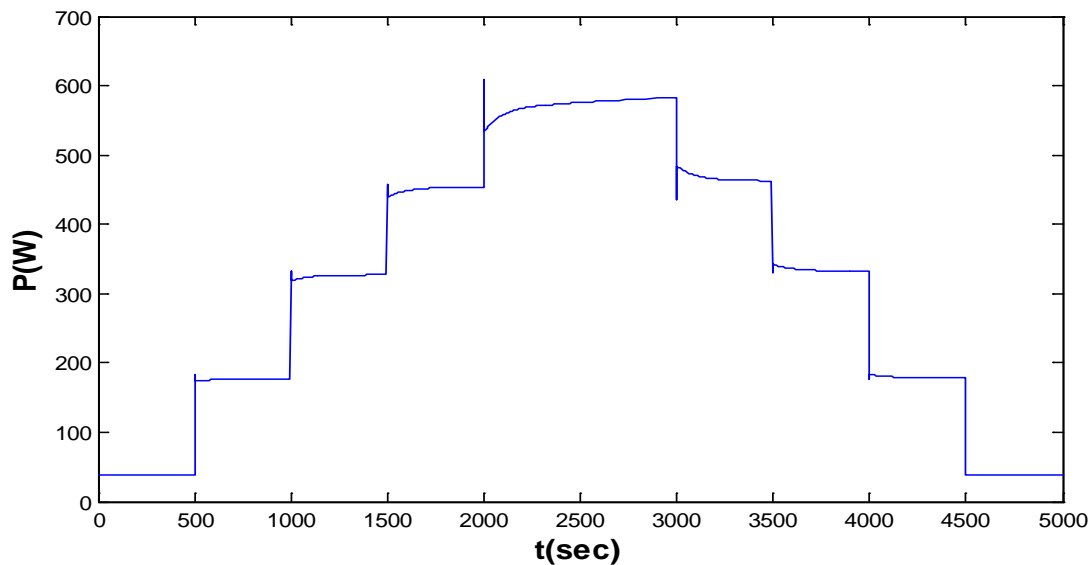
Στο ακόλουθο διάγραμμα απεικονίζονται η κυματομορφή του ρεύματος που τροφοδοτείται στην είσοδο της συστοιχίας και η κυματομορφή της τάσεως εξόδου που προκύπτει συναρτήσει του χρόνου προσομοίωσης, ο οποίος ισούται με 5000 sec.



Σχήμα 5.19 Καμπύλες Τάσεως-Χρόνου και Ρεύματος-Χρόνου της Συστοιχίας για Βηματικές Μεταβολές του Ρεύματος

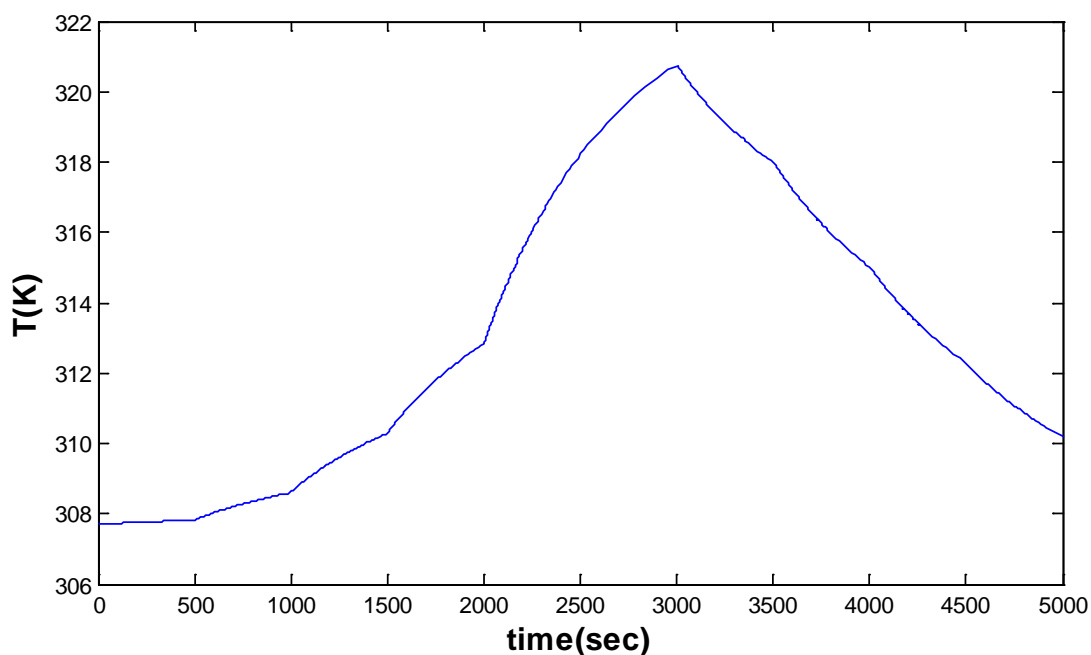
Οι καθυστερήσεις που παρατηρούνται στην αποκατάσταση της ισορροπίας στην κυματομορφή της τάσης οφείλονται στον πυκνωτή του φαινομένου φόρτισης διπλού στρώματος και κυρίως στην καθυστέρηση καυσίμου και οξειδωτικού μέσου.

Στη συνέχεια θα σχεδιασθούν οι γραφικές παραστάσεις της ισχύος εξόδου, της θερμοκρασίας της κυψέλης και των πιέσεων των αντιδρώντων συναρτήσει του χρόνου προσομοίωσης.

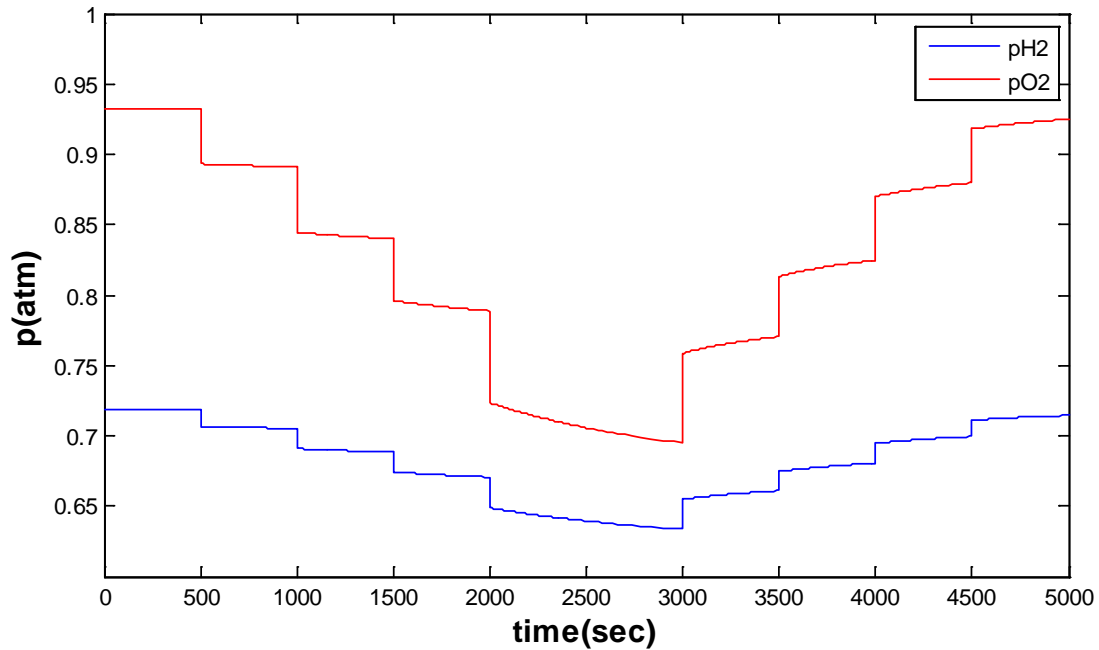


Σχήμα 5.20 Καμπύλη Ισχύος-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Ρεύματος

Παρατηρούμε και πάλι απότομες υπερυψώσεις στην τιμή της ισχύος κατά τις βηματικές μεταβολές του ρεύματος. Και σε αυτή την περίπτωση το κυριότερο αίτιο του φαινομένου αυτού είναι η καθυστέρηση καυσίμου και οξειδωτικού μέσου.



Σχήμα 5.21 Καμπύλη Θερμοκρασίας-Χρόνου της Συστοιχίας για Βηματικές Μεταβολές του Ρεύματος

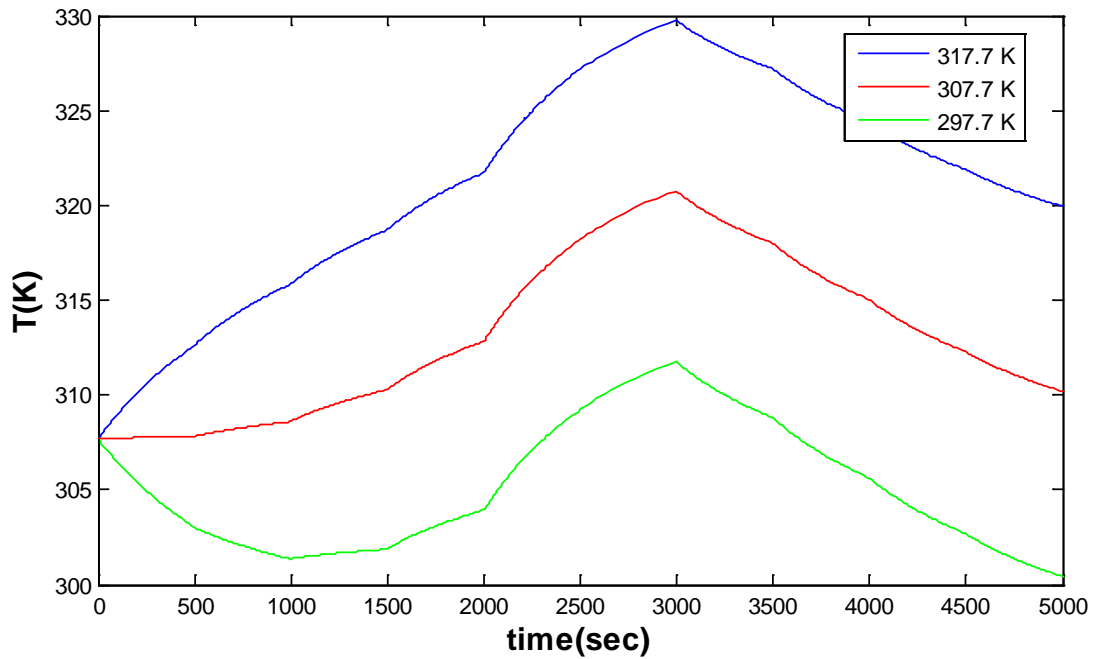


Σχήμα 5.22 Καμπύλες Πιέσεως Αντιδρώντων-Χρόνου της Συστοιχίας για Βηματικές Μεταβολές του Ρεύματος

Όπως αναμενόταν μείωση του ρεύματος προκαλεί μείωση στις πιέσεις και αύξηση του ρεύματος αύξηση στις πιέσεις.

Η μεταβολή των άλλων παραμέτρων εισόδου θα έχει το ίδιο αποτέλεσμα με αυτό που παρατηρήθηκε στη μελέτη της μόνιμης καταστάσεως. Συγκεκριμένα:

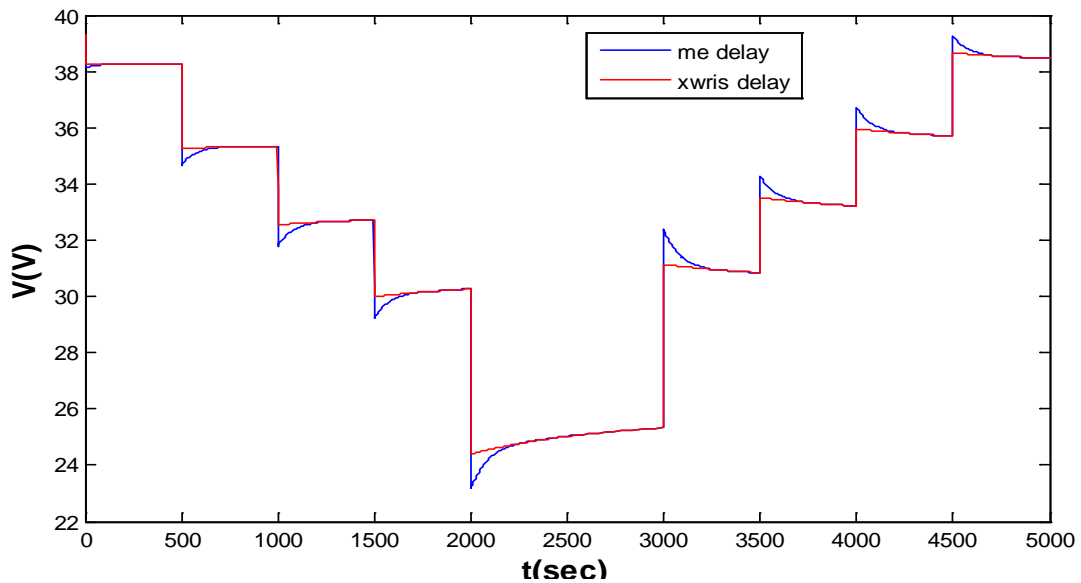
- Αύξηση ή μείωση της P_{anode} προκαλεί αύξηση ή μείωση αντίστοιχα της τάσης εξόδου, της ισχύος εξόδου και των ενεργών πιέσεων των αντιδρώντων ενώ η θερμοκρασία της συστοιχίας παραμένει αμετάβλητη.
- Αύξηση ή μείωση της $P_{cathode}$ προκαλεί αύξηση ή μείωση αντίστοιχα της τάσης εξόδου, της ισχύος εξόδου και των ενεργών πιέσεων των αντιδρώντων ενώ η θερμοκρασία της συστοιχίας παραμένει αμετάβλητη.
- Αύξηση ή μείωση της T_{room} προκαλεί αύξηση ή μείωση αντίστοιχα της τάσης εξόδου, της ισχύος εξόδου και των ενεργών πιέσεων των αντιδρώντων. Η θερμοκρασία της συστοιχίας μεταβάλλεται όπως φαίνεται στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις:



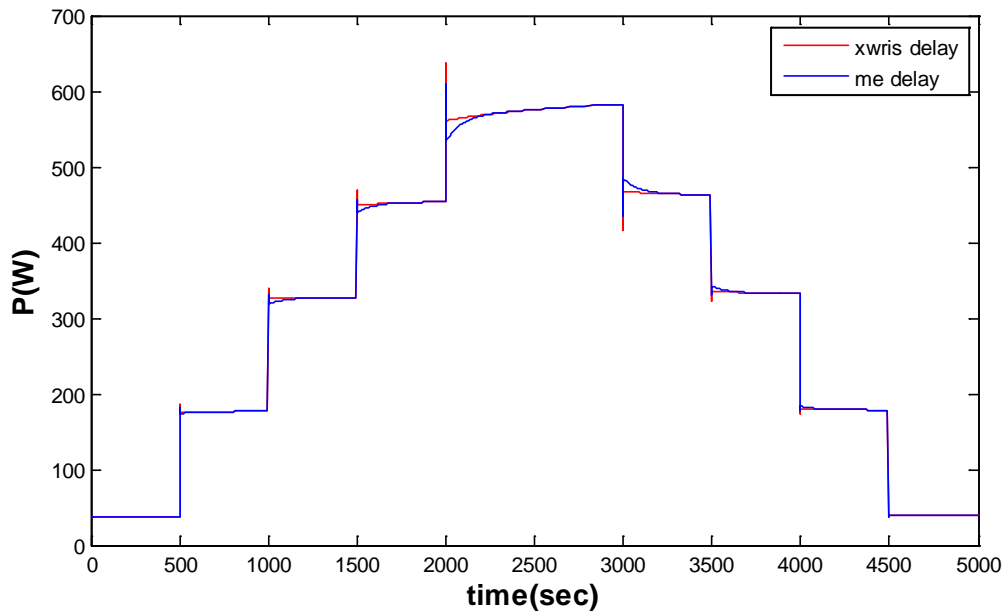
Σχήμα 5.23 Καμπύλες Θερμοκρασίας-Χρόνου της Συστοιχίας για Βηματικές Μεταβολές του Ρεύματος και Μεταβλητή Θερμοκρασία Δωματίου

5.2.2.2 Βηματικές Μεταβολές Του Ρεύματος Παραλείποντας Την Καθυστέρηση Καυσίμου και Οξειδωτικού Μέσου

Παρατίθενται παρακάτω οι γραφικές παραστάσεις τάσεως και ισχύος εξόδου του μοντέλου συγκρίνοντας τις περιπτώσεις με και χωρίς καθυστέρηση καυσίμου και οξειδωτικού μέσου.



Σχήμα 5.24 Καμπύλες Τάσεως-Χρόνου της Συστοιχίας για Βηματικές Μεταβολές του Ρεύματος με και Χωρίς Καθυστέρηση Καυσίμου και Οξειδωτικού μέσου

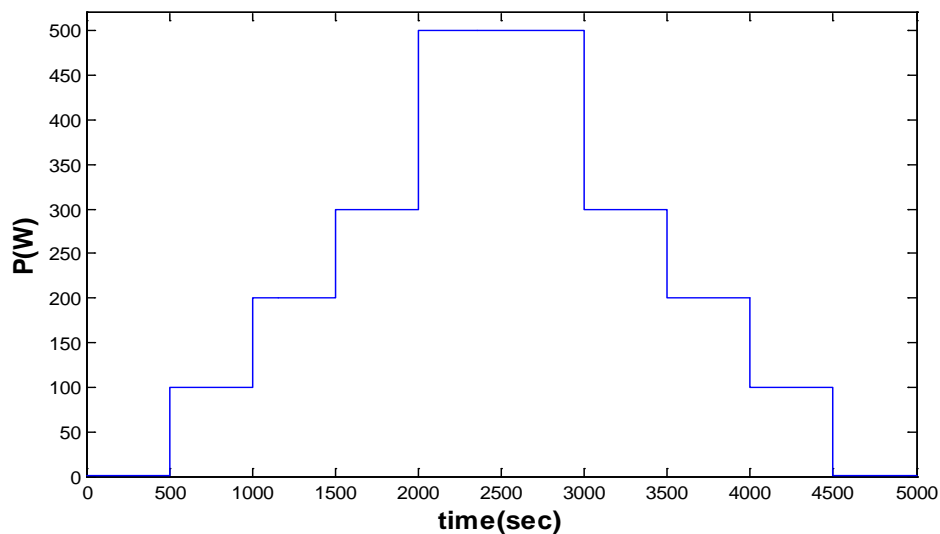


Σχήμα 5.25 Καμπύλες Ισχύος-Χρόνου της Συστοιχίας για Βηματικές Μεταβολές του Ρεύματος με και Χωρίς Καθυστέρηση Καυσίμου και Οξειδωτικού μέσου

Οι αποκαταστάσεις των τιμών τάσης και ισχύος μετά τις βηματικές μεταβολές του ρεύματος είναι πιο ομαλές στην περίπτωση που παραλείπεται η καθυστέρηση απόκρισης της ροής καυσίμου και οξειδωτικού μέσου. Παράγων που διαδραματίζει πρωτεύοντα ρόλο στην καθυστέρηση της αποκατάστασης των τιμών αυτών είναι το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος.

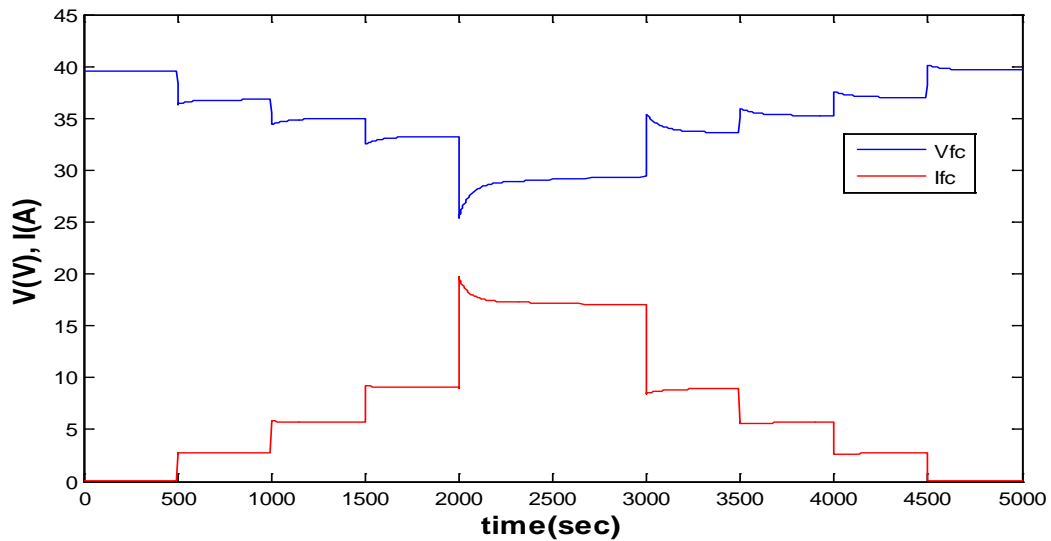
5.2.2.3 Βηματικές Μεταβολές Του Φορτίου

Στην ακόλουθη γραφική παράσταση αποτυπώνεται η μορφή του φορτίου με τις βηματικές του μεταβολές.

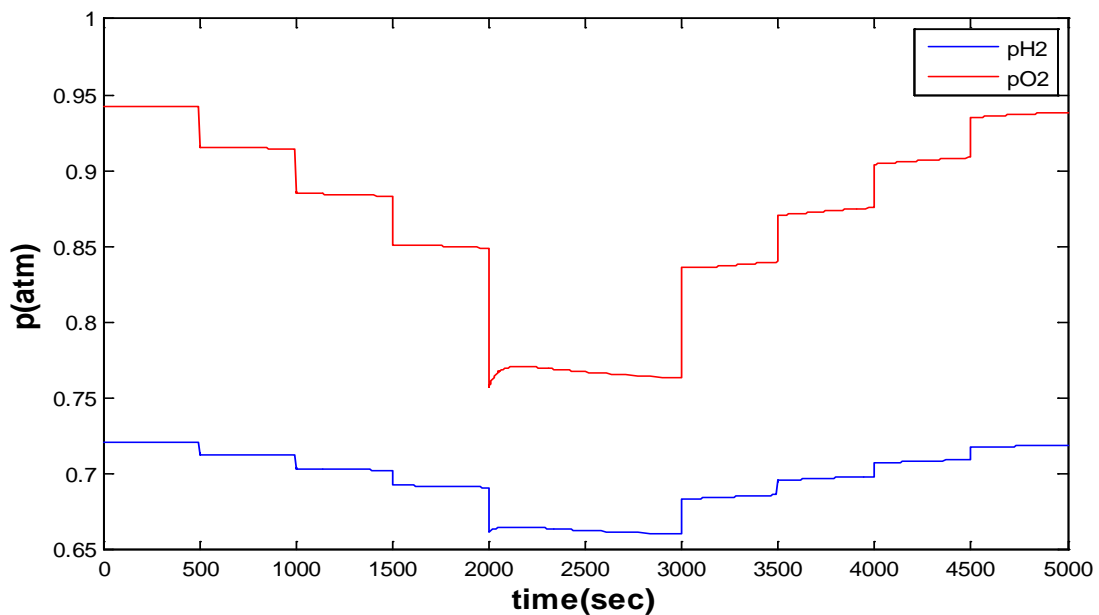


Σχήμα 5.26 Καμπύλη Φορτίου-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Φορτίου

Στη συνέχεια παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις τάσης, ρεύματος, θερμοκρασίας κυψέλης και ενεργής πίεσης αντιδρώντων συναρτήσει του χρόνου προσομοίωσης.

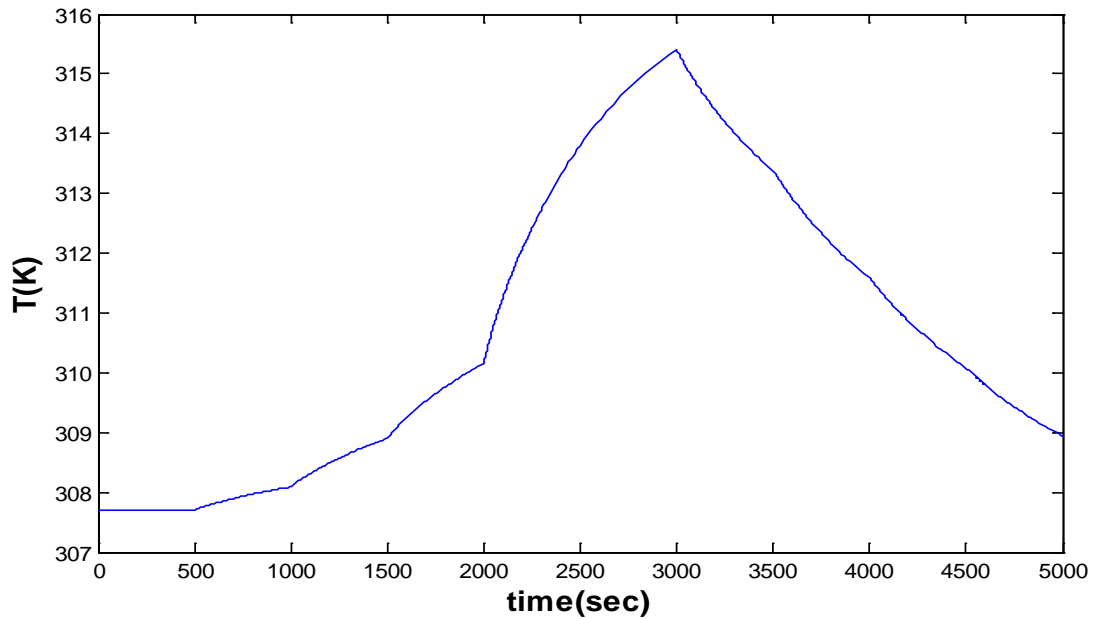


Σχήμα 5.27 Καμπύλες Τάσεως-Χρόνου και Ρεύματος-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Φορτίου



Σχήμα 5.28 Καμπύλες Πίεσεως Αντιδρώντων-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Φορτίου

Παρατηρούμε όπως και στην περίπτωση των βηματικών μεταβολών του ρεύματος ότι οι τιμές τάσης και ρεύματος αυτή τη φορά παρουσιάζουν μια καθυστέρηση στην σταθεροποίησή τους μετά τις απότομες μεταβολές του φορτίου. Και σε αυτή την περίπτωση ο κύριος παράγοντας του φαινομένου αυτού είναι η καθυστέρηση καυσίμου και οξειδωτικού μέσου και δευτερευόντως το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος.

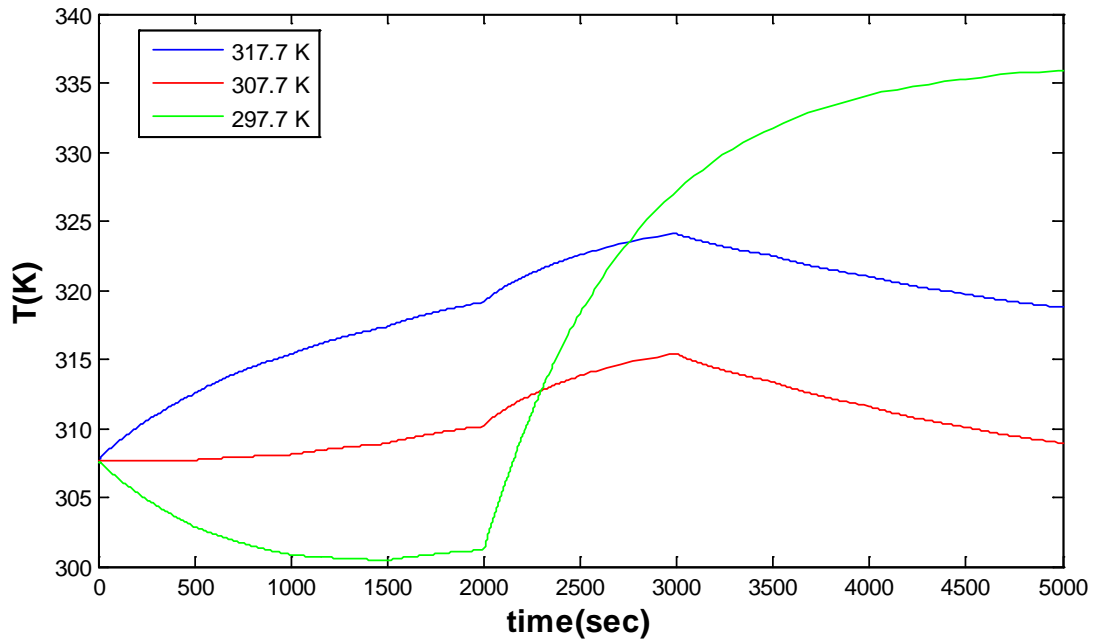


Σχήμα 5.29 Καμπύλη Θερμοκρασίας-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Φορτίου

Η μεταβολή των άλλων παραμέτρων εισόδου του μοντέλου θα έχει τα εξής αποτελέσματα:

- Αύξηση ή μείωση της P_{anode} προκαλεί αύξηση ή μείωση αντίστοιχα της τάσης εξόδου και των ενεργών πιέσεων των αντιδρώντων και μείωση ή αύξηση αντίστοιχα του ρεύματος και της θερμοκρασίας.
- Αύξηση ή μείωση της $P_{cathode}$ προκαλεί αύξηση ή μείωση αντίστοιχα της τάσης εξόδου και των ενεργών πιέσεων των αντιδρώντων και μείωση ή αύξηση αντίστοιχα του ρεύματος και της θερμοκρασίας της συστοιχίας.
- Αύξηση ή μείωση της T_{room} προκαλεί αύξηση ή μείωση αντίστοιχα της τάσης εξόδου και μείωση ή αύξηση αντίστοιχα του ρεύματος και των ενεργών πιέσεων των αντιδρώντων.

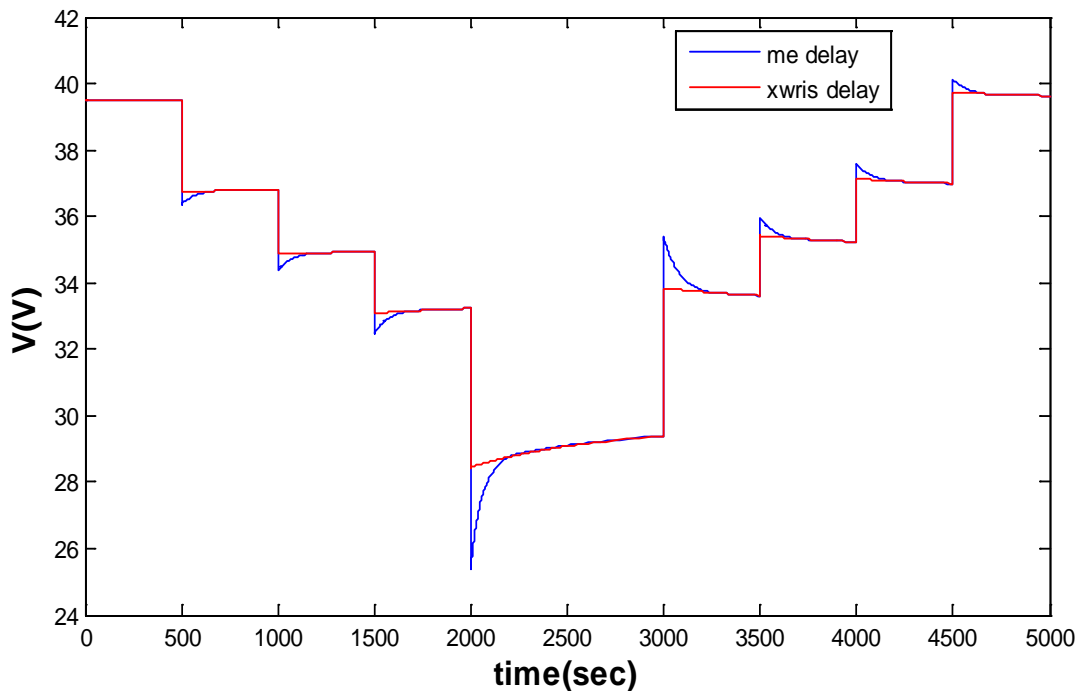
Η θερμοκρασία της συστοιχίας μεταβάλλεται όπως φαίνεται στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις:



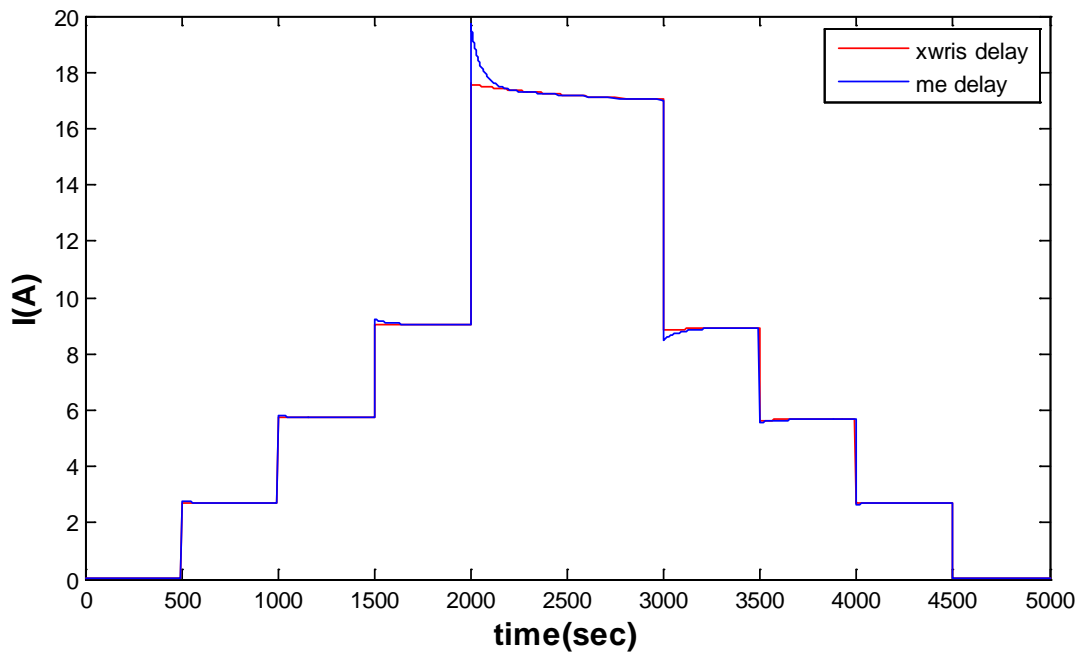
Σχήμα 5.30 Καμπύλες Θερμοκρασίας-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Φορτίου και Μεταβλητή Θερμοκρασία Δωματίου

5.2.2.4 Βηματικές Μεταβολές Του Φορτίου Παραλείποντας Την Καθυστέρηση Καυσίμου και Οξειδωτικού Μέσου

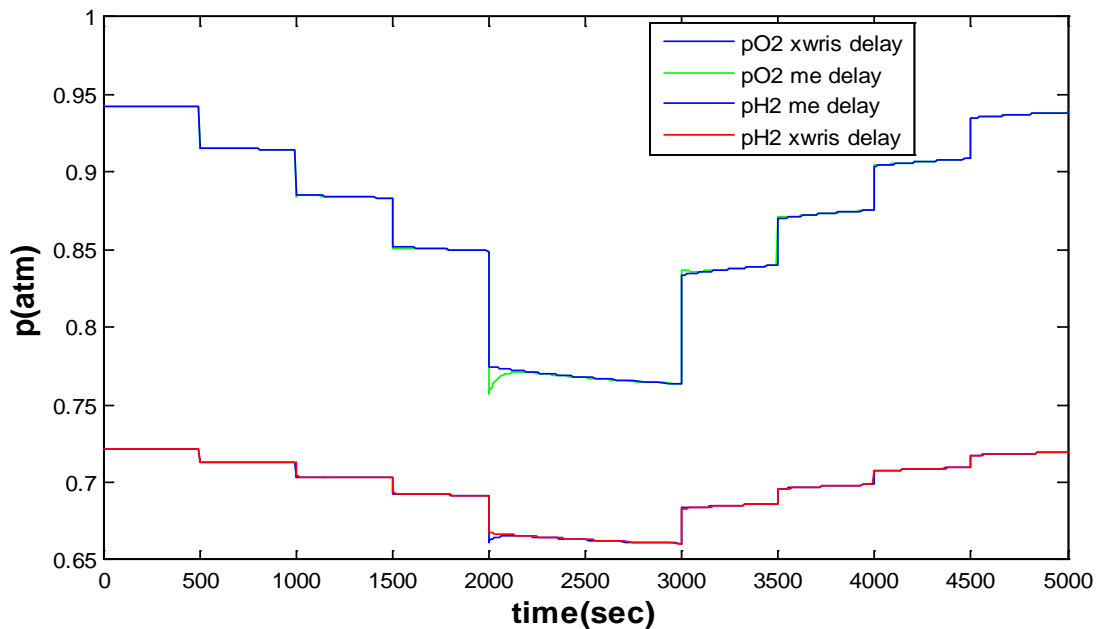
Παρατίθενται παρακάτω οι γραφικές παραστάσεις τάσεως, ρεύματος και ενεργών πιέσεων αντιδρώντων του μοντέλου συγκρίνοντας τις περιπτώσεις με και χωρίς καθυστέρηση καυσίμου και οξειδωτικού μέσου.



Σχήμα 5.31 Καμπύλες Τάσεως-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Φορτίου Με και Χωρίς Καθυστέρηση Καυσίμου και Οξειδωτικού μέσου



Σχήμα 5.32 Καμπύλες Ρεύματος-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Φορτίου Με και Χωρίς Καθυστέρηση Καυσίμου και Οξειδωτικού μέσου



Σχήμα 5.33 Καμπύλες Πίεσεως Αντιδρώντων-Χρόνου για Βηματικές Μεταβολές του Φορτίου Με και Χωρίς Καθυστέρηση Καυσίμου και Οξειδωτικού μέσου

Οι αποκαταστάσεις των τιμών τάσης, ρεύματος και ενεργών πιέσεων αντιδρώντων μετά τις βηματικές μεταβολές του φορτίου είναι πιο ομαλές στην περίπτωση που παραλείπεται η καθυστέρηση απόκρισης της ροής καυσίμου και οξειδωτικού μέσου. Ο παράγοντας που διαδραματίζει

πρωτεύοντα ρόλο στην καθυστέρηση της αποκατάστασης των τιμών αυτών είναι πλέον το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος.

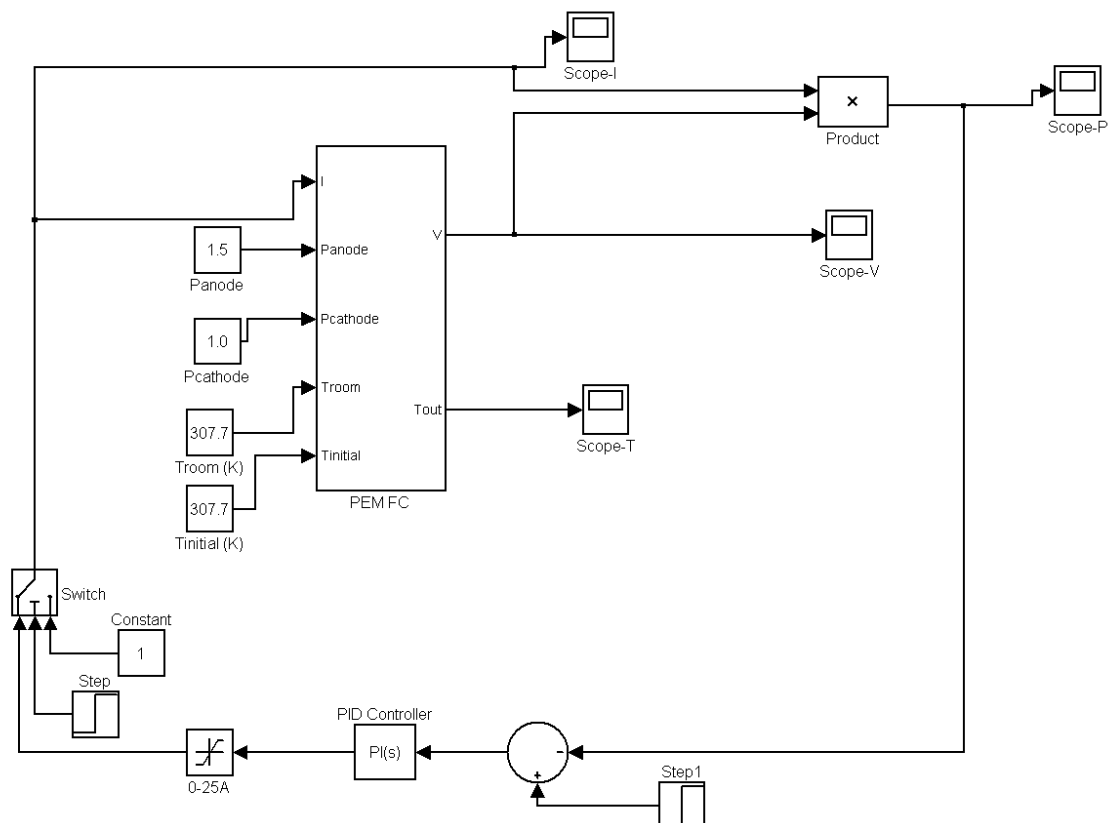
5.2.3 Έλεγχος Λειτουργίας

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της λειτουργίας της συστοιχίας των κυψελών, κινούμενος σε τέσσερις διαφορετικές κατευθυντήριες γραμμές:

- Έλεγχος Ισχύος Εξόδου
- Έλεγχος Απόδοσης Με Αναπροσαρμογή Της Ροής Καυσίμου
- Έλεγχος Απόδοσης Με Σταθερή Ροή Καυσίμου
- Έλεγχος Συντελεστή Χρησιμοποίησης Με Σταθερή Ροή Καυσίμου

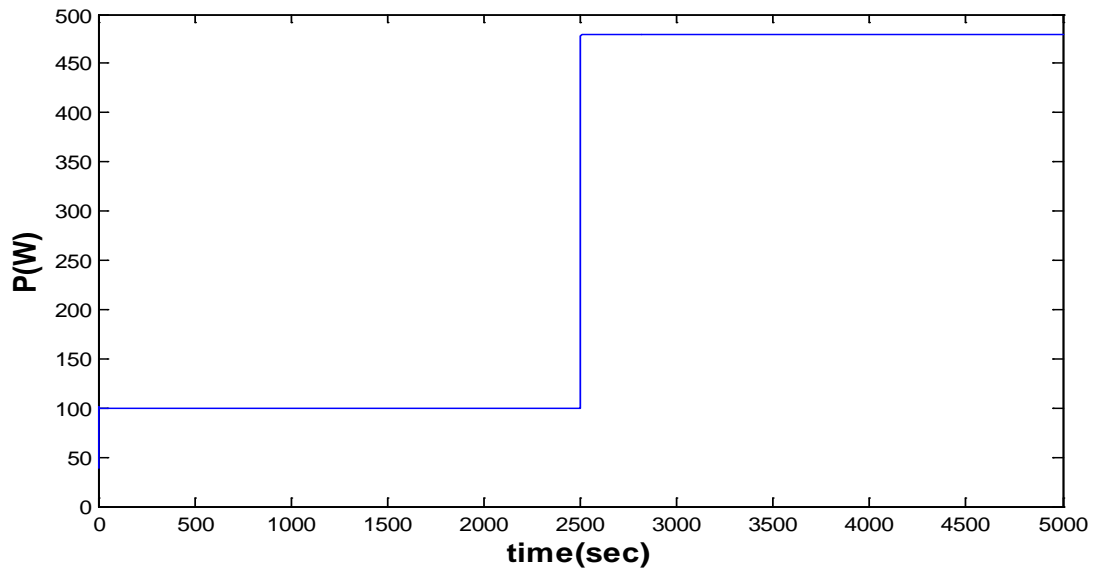
5.2.3.1 Έλεγχος Ισχύος Εξόδου

Υλοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός PI ελεγκτή από το παρακάτω διάγραμμα:

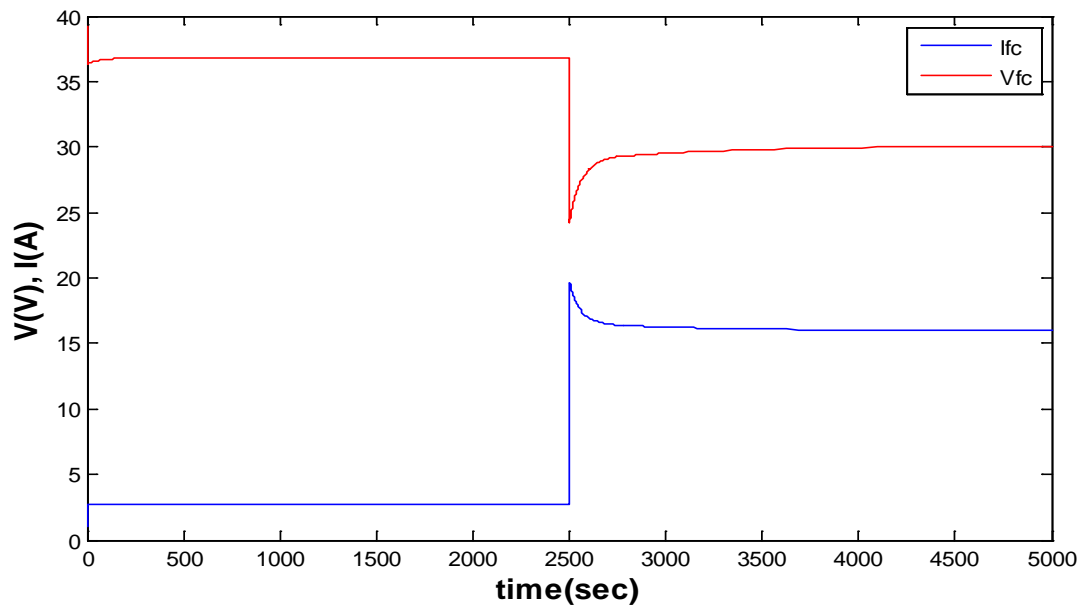


Σχήμα 5.34 Έλεγχος Ισχύος Εξόδου

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αποτυπώνεται η λειτουργία του μοντέλου με την παρεμβολή του ελεγκτή για μία εντολή ισχύος στα 480W. Η εντολή αυτή δίνεται με τη βοήθεια ενός βήματος από τα 100W στα 480W.



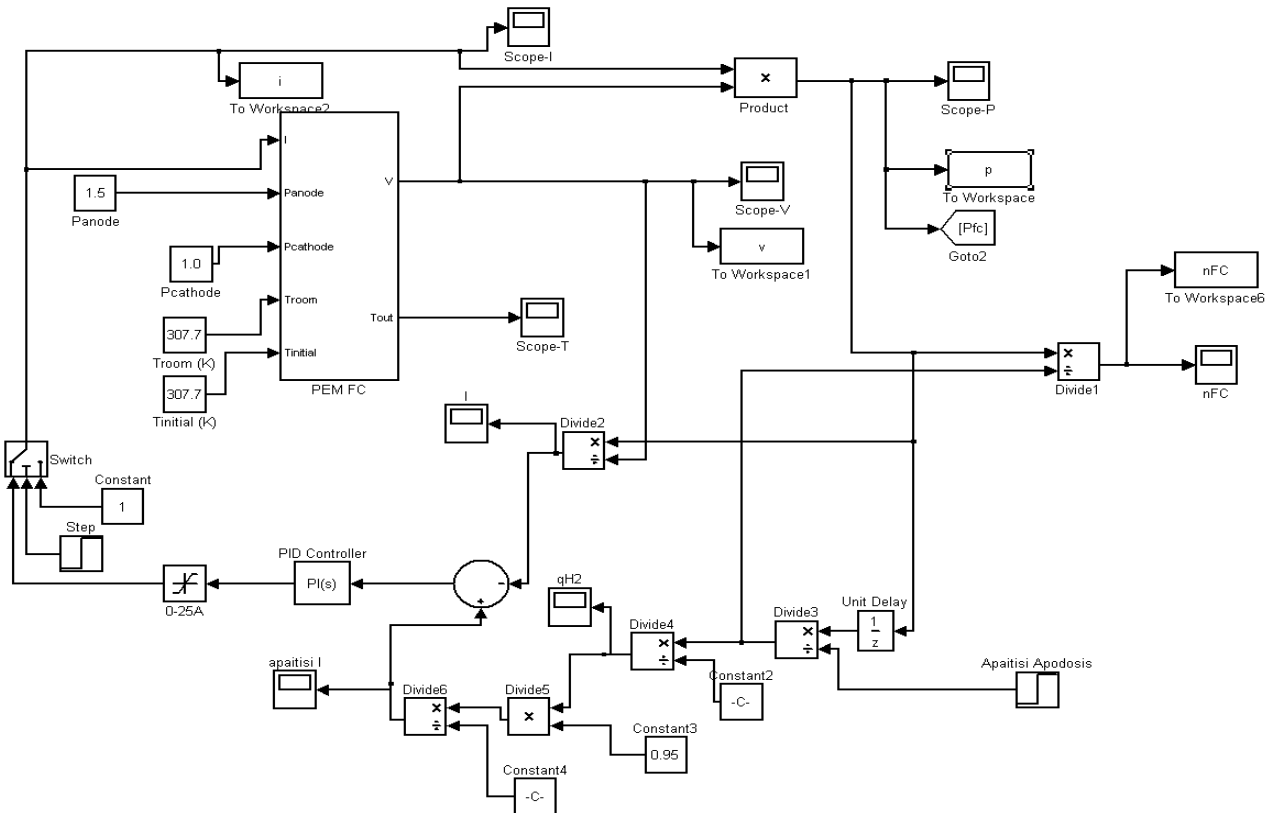
Σχήμα 5.35 Καμπύλη Ισχύος-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Ισχύος



Σχήμα 5.36 Καμπύλες Τάσεως-Χρόνου και Ρεύματος-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Ισχύος

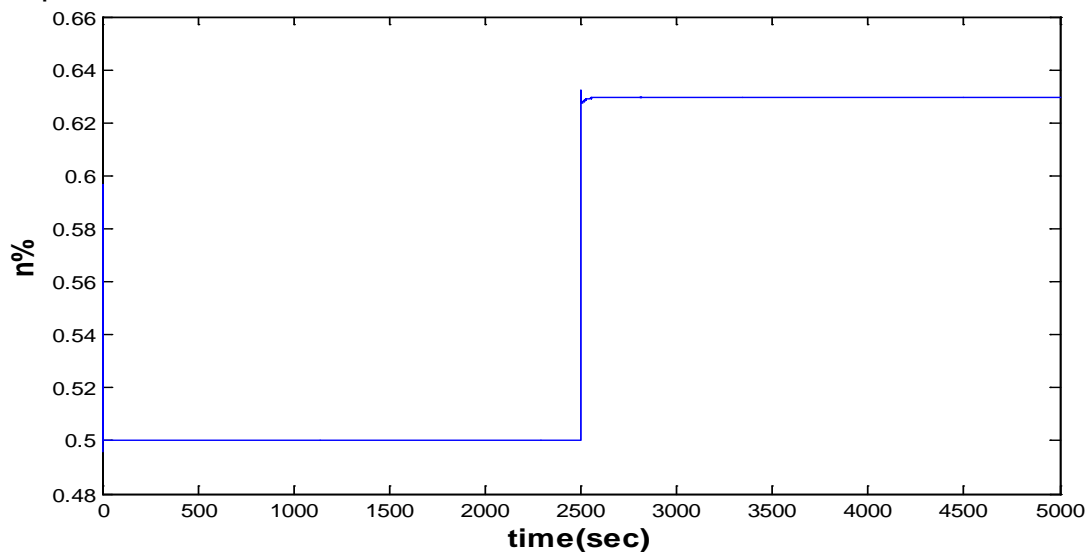
5.2.3.2 Έλεγχος Απόδοσης Με Αναπροσαρμογή Ροής Καυσίμου

Υλοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός PI ελεγκτή από το παρακάτω διάγραμμα:

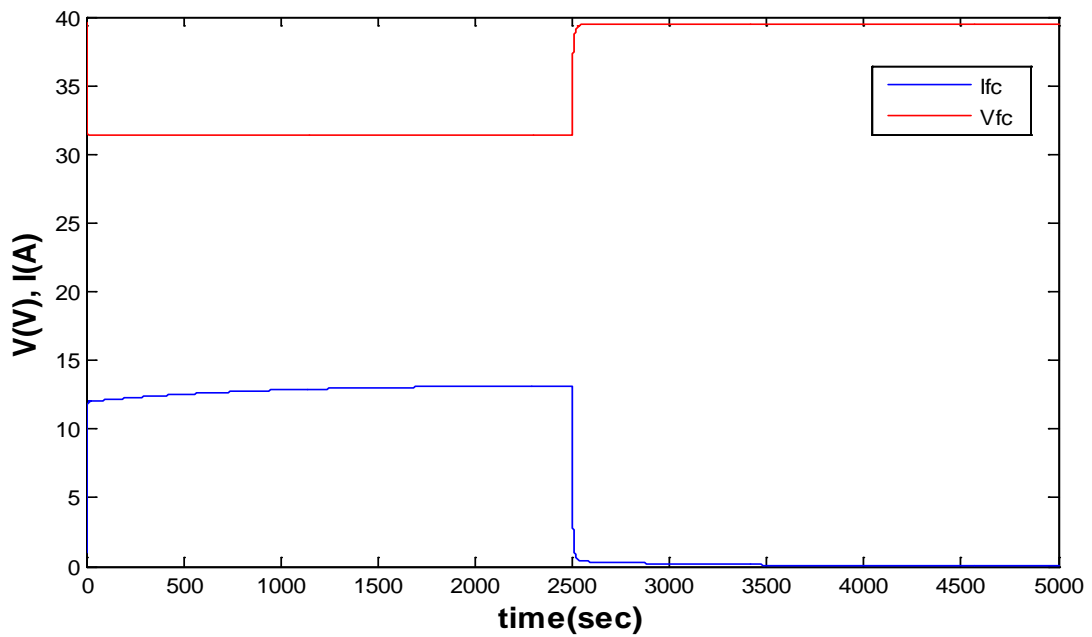


Σχήμα 5.37 Έλεγχος Απόδοσης Με Αναπροσαρμογή Ροής Καυσίμου

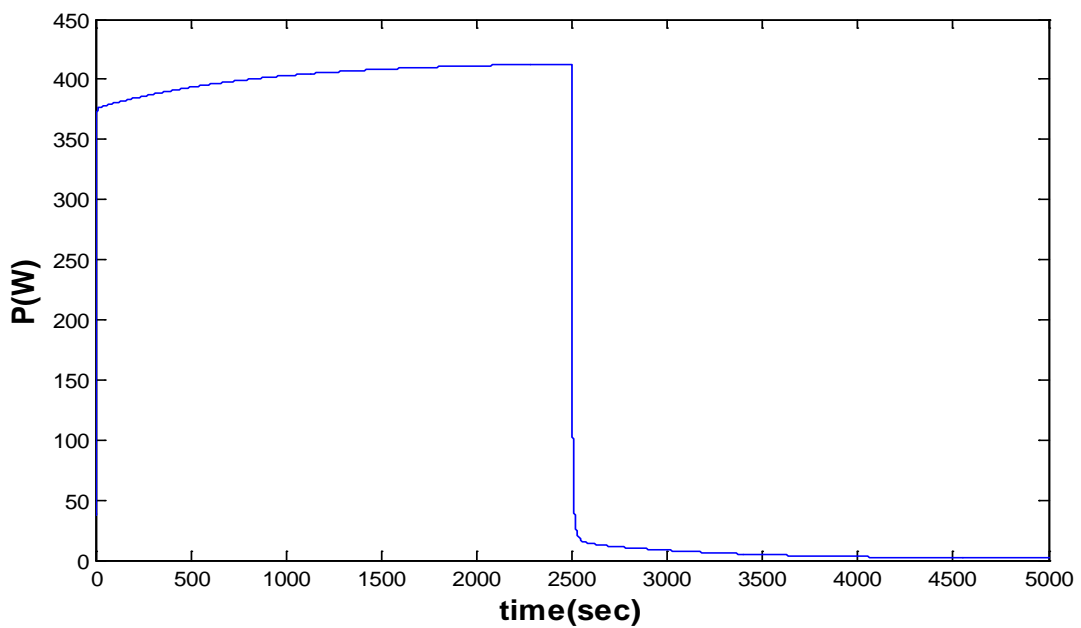
Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αποτυπώνεται η λειτουργία του μοντέλου με την παρεμβολή του ελεγκτή για μία εντολή απόδοσης στο 63%. Η εντολή αυτή δίνεται με τη βοήθεια ενός βήματος από το 0,5 στο 0,63 που έχει υπολογιστεί ως το μέγιστο που μπορεί να επιτύχει το εν λόγω μοντέλο.



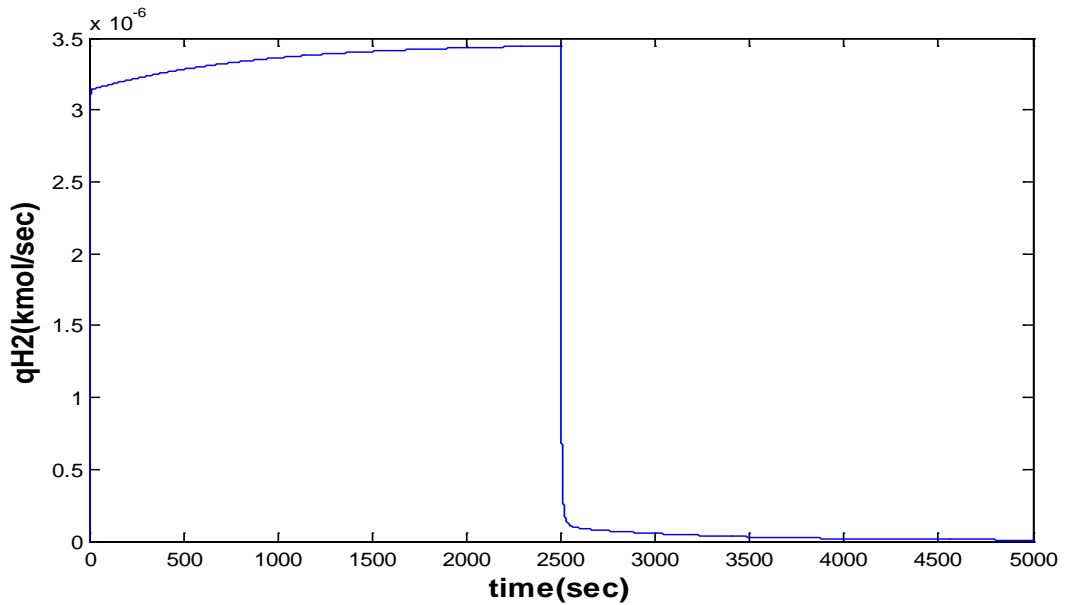
Σχήμα 5.38 Καμπύλη Απόδοσης-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Απόδοσης με Αναπροσαρμογή Ροής Καυσίμου



Σχήμα 5.39 Καμπύλες Τάσεως-Χρόνου και Ρεύματος-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Απόδοσης με Αναπροσαρμογή Ροής Καυσίμου



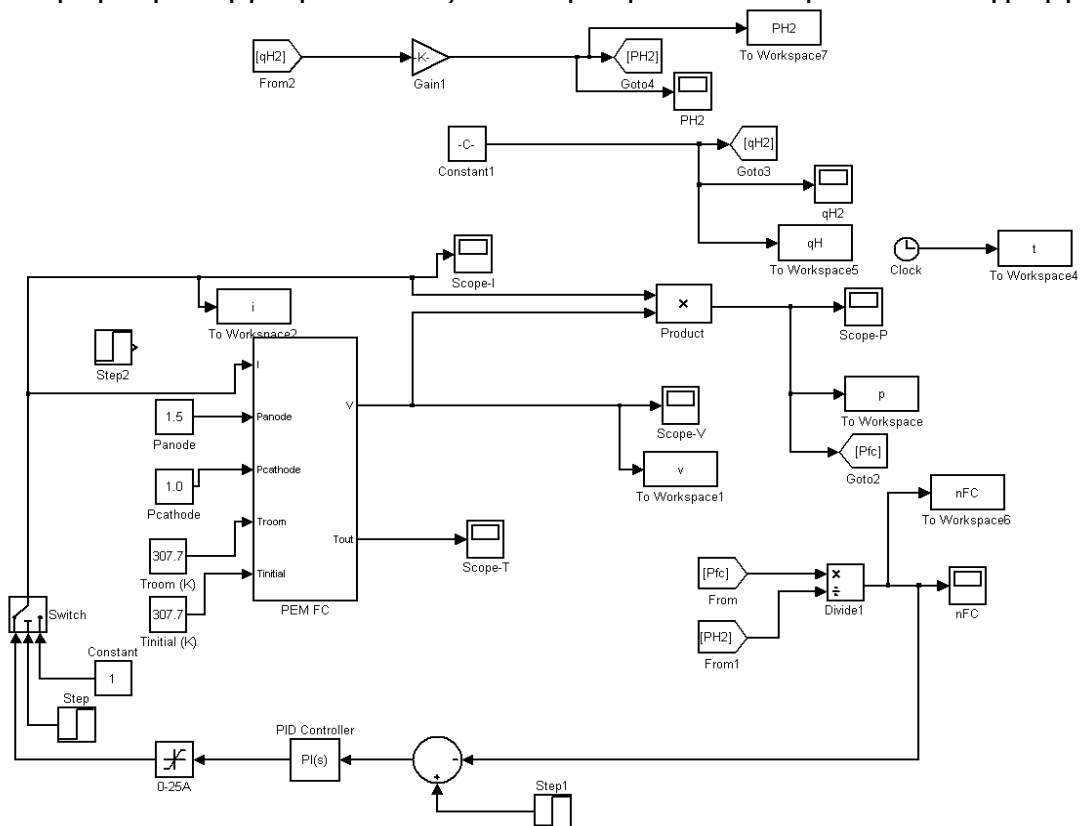
Σχήμα 5.40 Καμπύλη Ισχύος-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Απόδοσης με Αναπροσαρμογή Ροής Καυσίμου



Σχήμα 5.41 Καμπύλη Ροής Καυσίμου-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Απόδοσης με Αναπροσαρμογή Ροής Καυσίμου

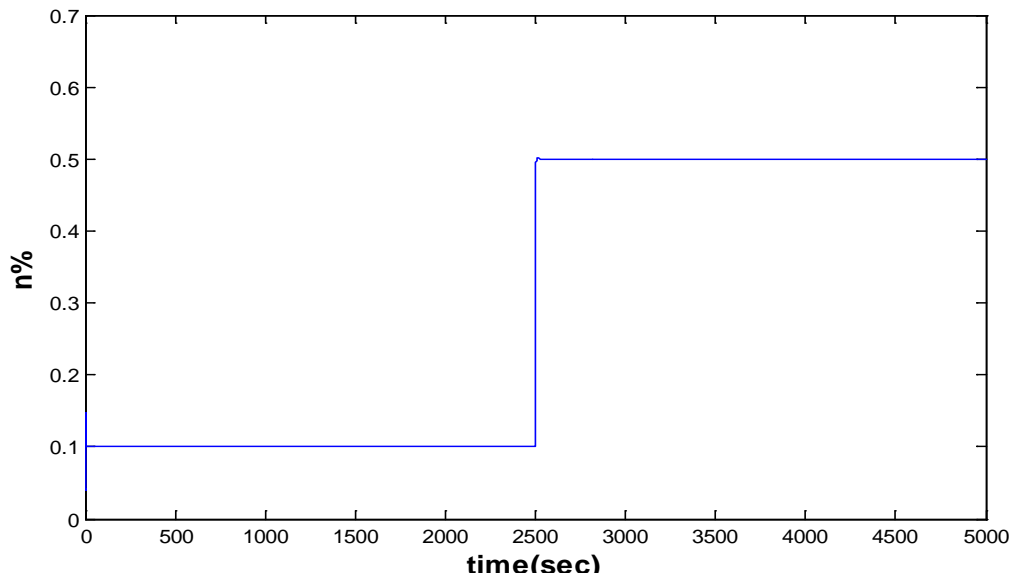
5.2.3.3 Έλεγχος Απόδοσης Με Σταθερή Ροή Καυσίμου

Υλοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός PI ελεγκτή από το παρακάτω διάγραμμα:

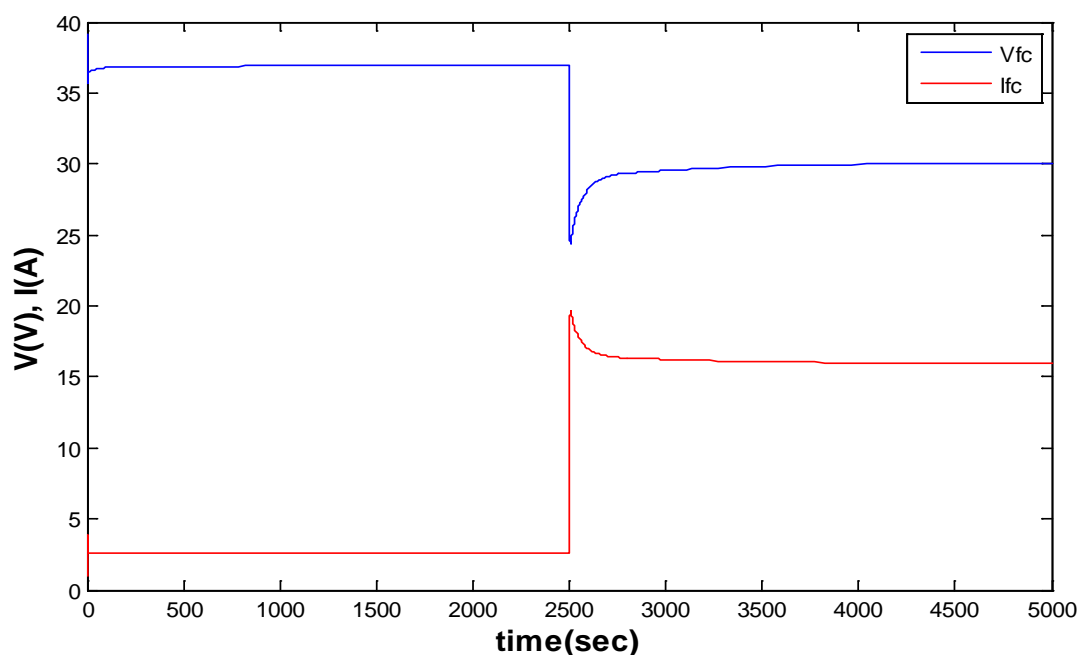


Σχήμα 5.42 Έλεγχος Απόδοσης Με Σταθερή Ροή Καυσίμου

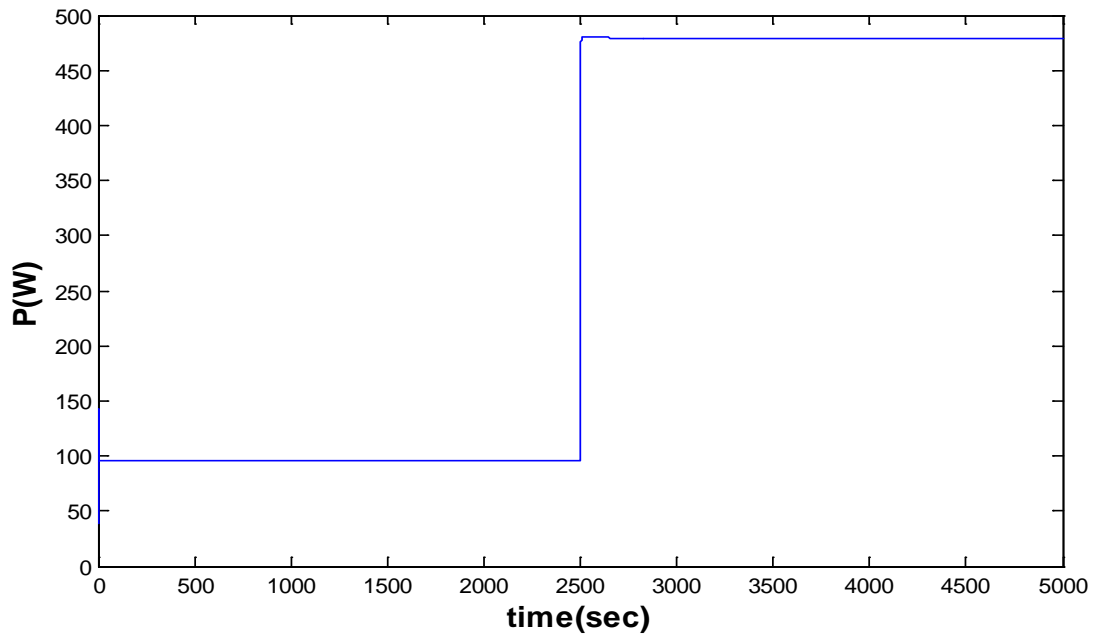
Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αποτυπώνεται η λειτουργία του μοντέλου με την παρεμβολή του ελεγκτή για μία εντολή απόδοσης στο 50%. Η εντολή αυτή δίνεται με τη βοήθεια ενός βήματος από το 0,1 στο 0,5. Καθ'όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης η ροή καυσίμου παραμένει σταθερή.



Σχήμα 5.43 Καμπύλη Απόδοσης-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Απόδοσης με Σταθερή Ροή Καυσίμου



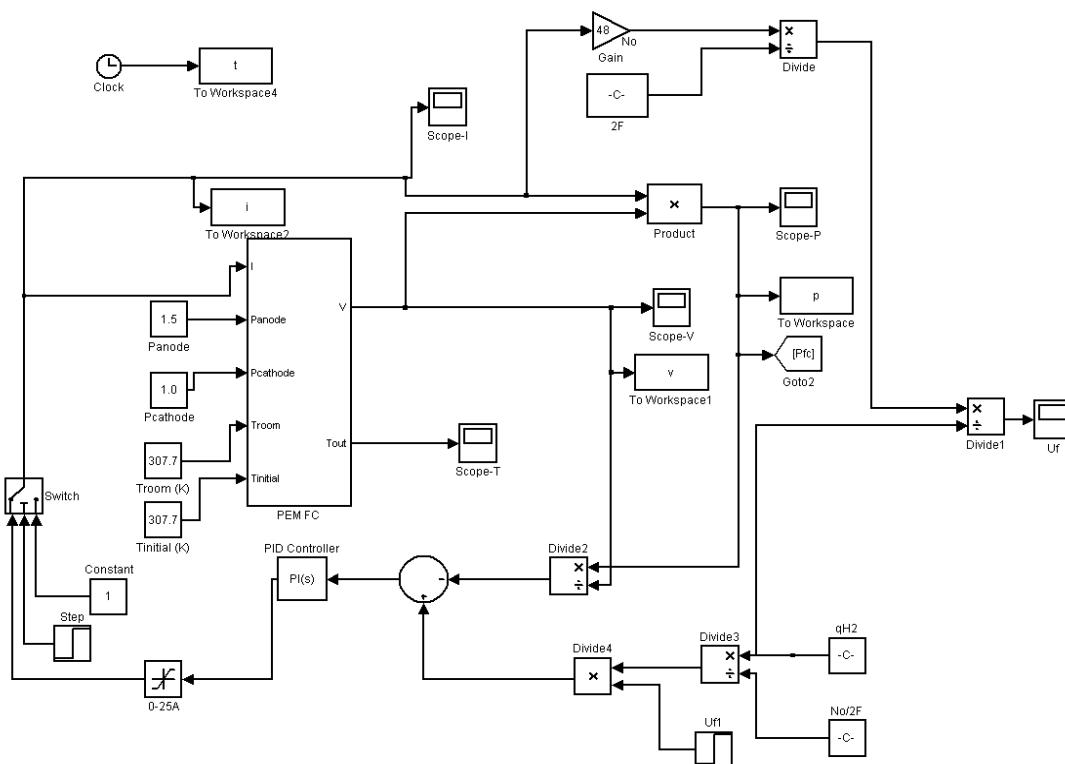
Σχήμα 5.44 Καμπύλες Τάσεως-Χρόνου και Ρεύματος-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Απόδοσης με Σταθερή Ροή Καυσίμου



Σχήμα 5.45 Καμπύλη Ισχύος-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Απόδοσης με Σταθερή Ροή Καυσίμου

5.2.3.4 Έλεγχος Συντελεστή Χρησιμοποίησης Με Σταθερή Ροή Καυσίμου

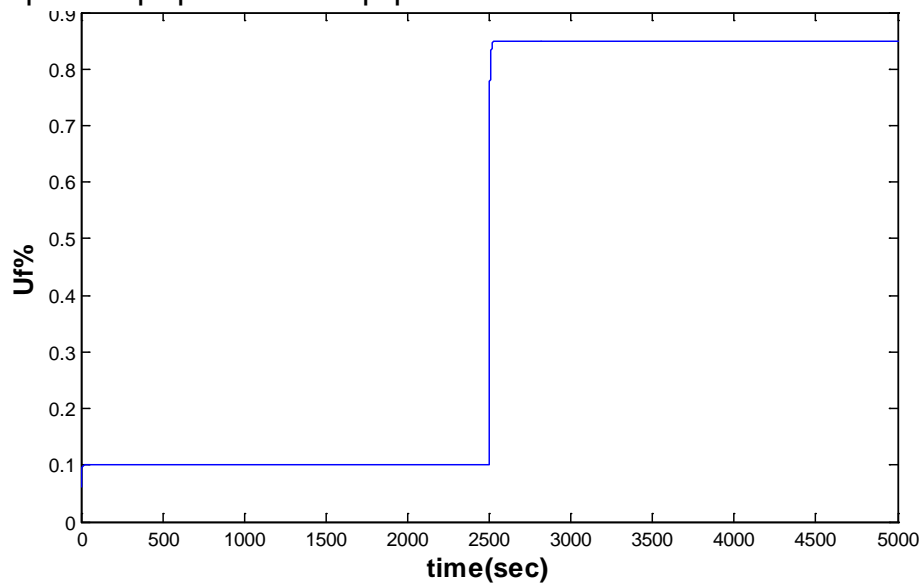
Υλοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός PI ελεγκτή από το παρακάτω διάγραμμα:



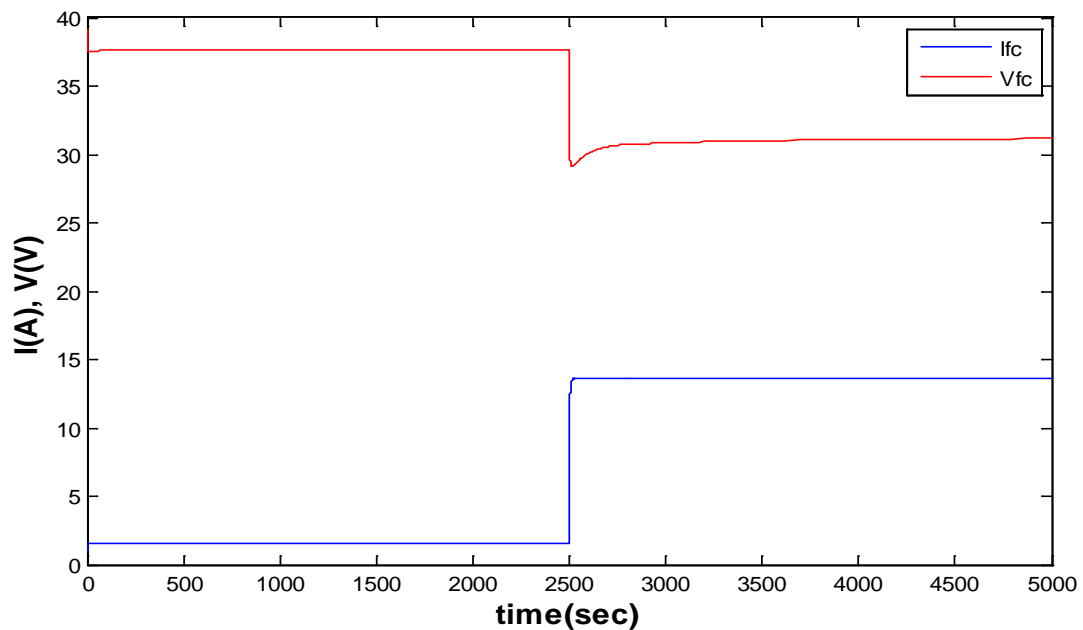
Σχήμα 5.46 Έλεγχος Συντελεστή Χρησιμοποίησης Με Σταθερή Ροή Καυσίμου

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αποτυπώνεται η λειτουργία του μοντέλου με την παρεμβολή του ελεγκτή για μία εντολή συντελεστή

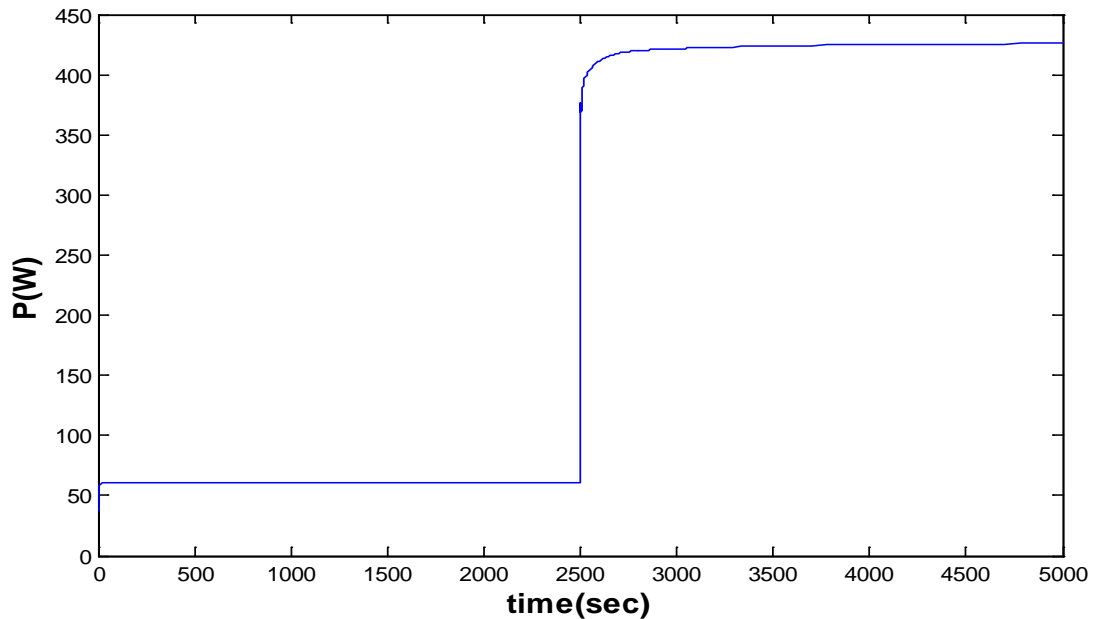
χρησιμοποίησης στο 85%. Η εντολή αυτή δίνεται με τη βοήθεια ενός βήματος από το 0,1 στο 0,85. Καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης η ροή καυσίμου παραμένει σταθερή.



Σχήμα 5.47 Καμπύλη Συντελεστή Χρησιμοποίησης-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Συντελεστή Χρησιμοποίησης με Σταθερή Ροή Καυσίμου



Σχήμα 5.48 Καμπύλες Ρεύματος-Χρόνου και Τάσεως-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Συντελεστή Χρησιμοποίησης με Σταθερή Ροή Καυσίμου



Σχήμα 5.49 Καμπύλη Ισχύος-Χρόνου Κατά τη Διενέργεια Ελέγχου Λειτουργίας της Συστοιχίας με Εντολή Συντελεστή Χρησιμοποίησης με Σταθερή Ροή Καυσίμου

5.3 Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις ύστερα από τη μελέτη που προηγήθηκε:

- **Μόνιμη Κατάσταση**

Η απόκριση του μοντέλου στη μόνιμη κατάσταση ακολουθεί την αναμενόμενη από τη θεωρία συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, η χαρακτηριστική καμπύλη μεταβάλλεται με βάση τις απώλειες ενεργοποίησης, συγκέντρωσης και τις ωμικές απώλειες, με το ρεύμα να ακολουθεί αντίθετη πορεία σε σχέση με την τάση. Η ισχύς εμφανίζει τιμές υψηλότερες του αναμενόμενου λόγω πιθανών απωλειών στο σύστημα καθώς και μεταβατικών φαινομένων ενώ η θερμοκρασία ακολουθεί τη μεταβολή του ρεύματος. Αντιθέτως, οι πιέσεις μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα σε σχέση με το ρεύμα. Μεταβολές στις τιμές θερμοκρασίας δωματίου, πίεσης ανόδου ή πίεσης καθόδου προκαλούν αντίστοιχη μετατόπιση της χαρακτηριστικής καμπύλης V-I ως προς τον άξονα y'y. Τέλος, αύξηση του ρεύματος συνοδεύεται από μείωση της απόδοσης.

- **Μεταβατική Κατάσταση**

Κατά τη μελέτη της συμπεριφοράς του μοντέλου στη μεταβατική κατάσταση παρατηρήθηκαν οι καθυστερήσεις απόκρισης του συστήματος στις απότομες μεταβολές του ρεύματος ή της ισχύος

φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η κυριότερη αιτία της καθυστέρησης αυτής είναι η αργή ανταπόκριση της ροής καυσίμου και οξειδωτικού μέσου σε δυναμικές μεταβολές του συστήματος. Ακόμη, παράγοντας που εισαγάγει καθυστερήσεις είναι το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος, το οποίο αναλύθηκε ως προς τη φύση του στο 4^ο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας. Παρ' όλα αυτά, οι χρόνοι ανταπόκρισης της συστοιχίας κρίνονται ικανοποιητικοί ενώ η συνολική της συμπεριφορά ακολουθεί τα θεωρητικώς αναμενόμενα.

- Έλεγχος Λειτουργίας

Κατά τη διεξαγωγή ελέγχου λειτουργίας της συστοιχίας παρατηρήθηκε ότι ο έλεγχος ισχύος αποτελεί την ταχύτερη εκ των προτεινόμενων μεθόδων. Ακόμη, έλεγχος απόδοσης με σταθερή ροή καυσίμου εμφανίζει μεγαλύτερες χρονικές καθυστερήσεις στην αποκατάσταση τάσεως και ρεύματος σε σχέση με έλεγχο απόδοσης με αναπροσαρμογή.

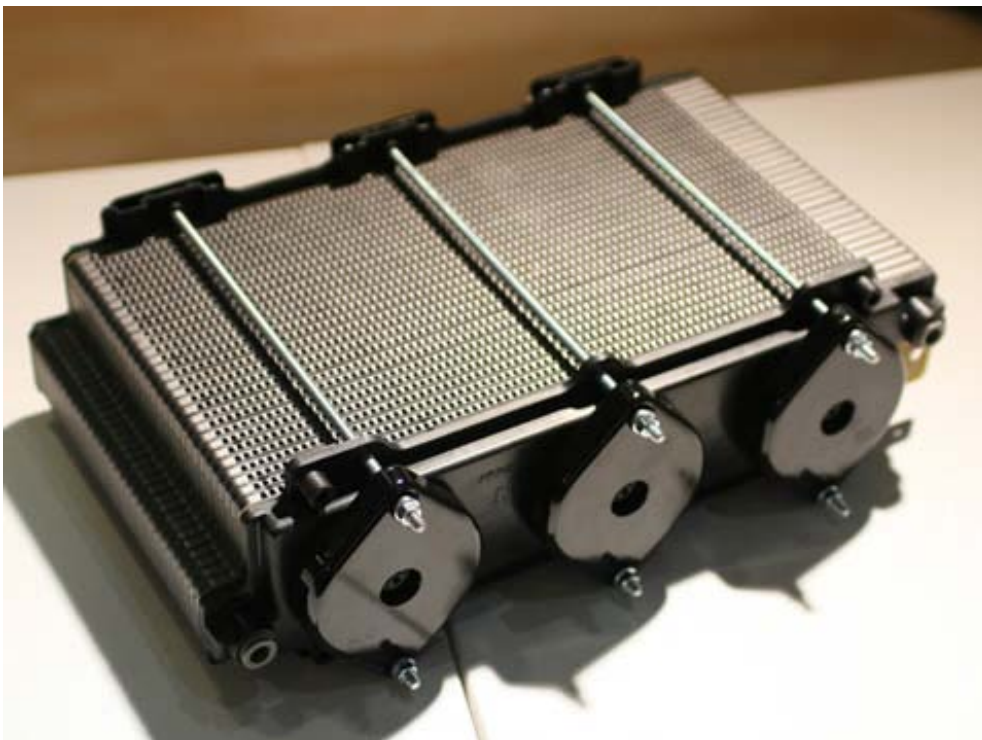
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

6.1 Εργαστηριακές Μετρήσεις Συστοιχίας Κυψελών Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων

Στο περιβάλλον του εργαστηρίου ηλεκτρικών μηχανών και ηλεκτρονικών ισχύος της σχολής Η.Μ.Μ.Υ. του Ε.Μ.Π. πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραματικών μετρήσεων με τη χρήση μιας συστοιχίας κυψελών μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Πρόκειται για την πειραματική συστοιχία Mark1020 ACS της εταιρείας Ballard Power Systems. Αποτελείται από 20 κυψέλες καυσίμου, η ονομαστική της ισχύς ανέρχεται στα 500W, η τάση ανοιχτοκυκλώσεως προσδιορίζεται στα 20V και η ονομαστική πίεση στα 0.35 bar.

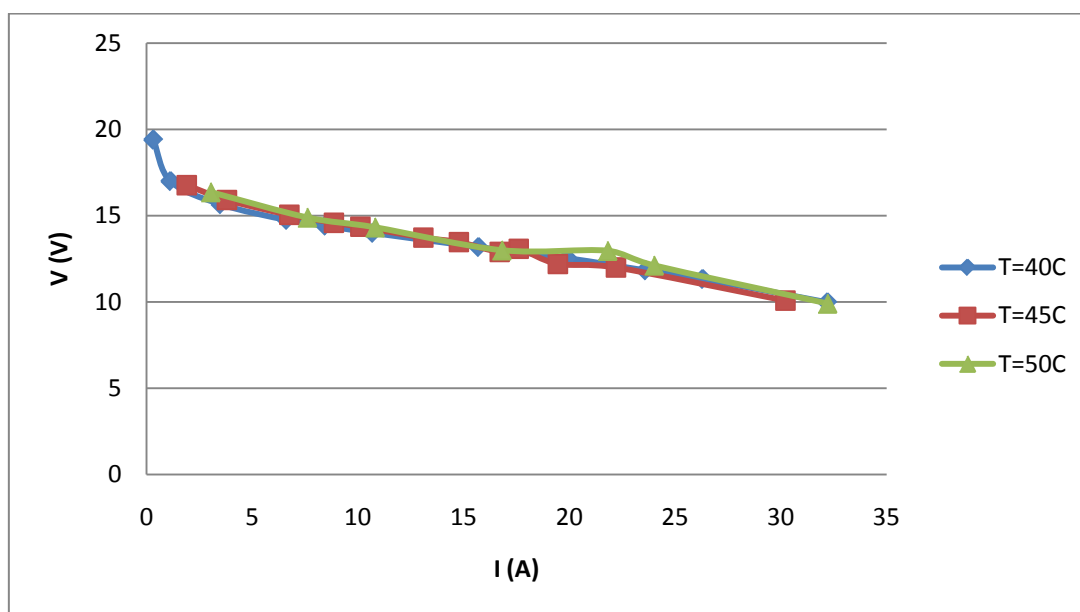
Οι μετρήσεις αυτές έχουν σα στόχο τη μελέτη της συμπεριφοράς της εν λόγω συστοιχίας στη μόνιμη και τη μεταβατική κατάσταση καθώς και την επαλήθευση των προσομοιώσεων που έγιναν.



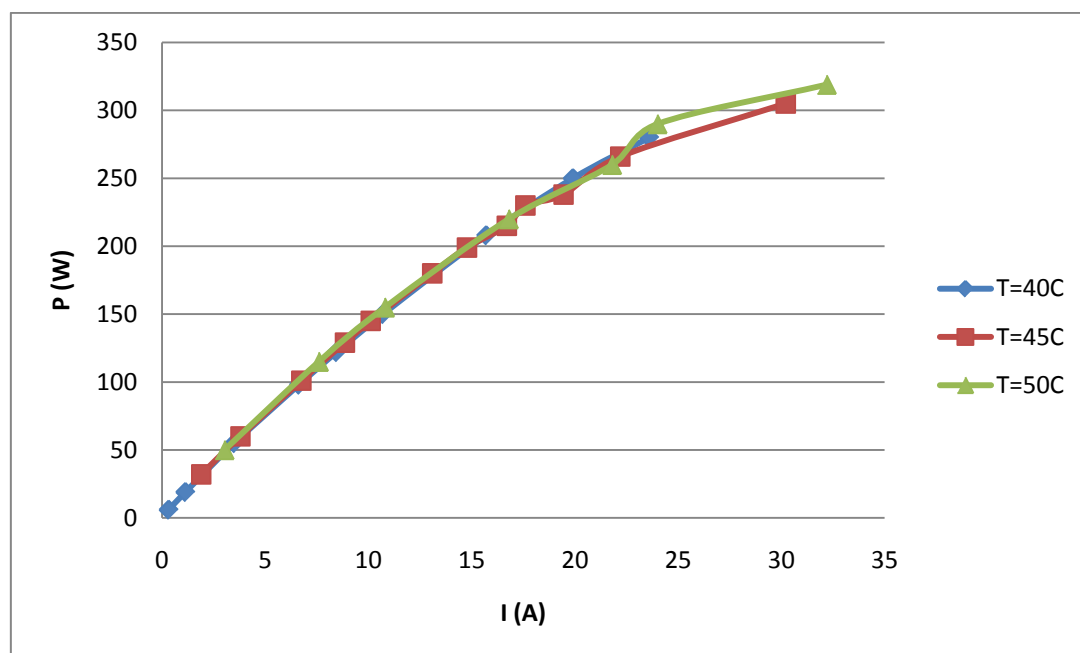
Σχήμα 6.1 Συστοιχία Κυψελών Καυσίμου Mark1020 ACS

6.1.1 Μόνιμη Κατάσταση Λειτουργίας

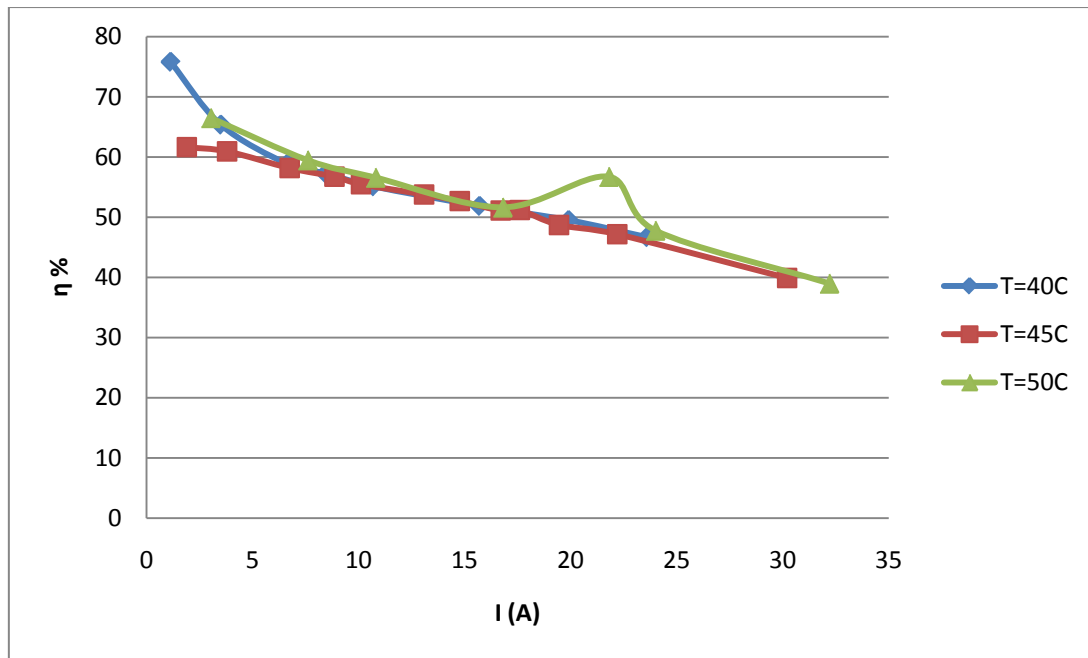
Για τη μελέτη της συμπεριφοράς της εν λόγω συστοιχίας σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης λειτουργίας θα χαραχθούν οι γραφικές παραστάσεις τάσης-ρεύματος, ισχύος-ρεύματος καθώς και απόδοσης-ρεύματος σε διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες.



Σχήμα 6.2 Χαρακτηριστικές V-I Συστοιχίας Κυψελών Mark1020 ACS Για Διαφορετικές Τιμές Θερμοκρασίας



Σχήμα 6.3 Χαρακτηριστικές P-I Συστοιχίας Κυψελών Mark1020 ACS Για Διαφορετικές Τιμές Θερμοκρασίας



Σχήμα 6.4 Καμπύλες Απόδοσης-Ι Συστοιχίας Κυψελών Mark1020 ACS Για Διαφορετικές Τιμές Θερμοκρασίας

Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις προκύπτει μια σειρά συμπερασμάτων σχετικά με τη λειτουργία της συστοιχίας κυψελών.

Κατ'αρχάς, λόγω της διεξαγωγής δοκιμών σε περιορισμένο ύψος θερμοκρασίας λειτουργίας εξαιτίας του κινδύνου καταστροφής των κυψελών, δεν παρατηρείται στις χαρακτηριστικές V-I η μεταβολή λόγω πτώσης τάσης συγκέντρωσης. Αντιθέτως, σε χαμηλές τιμές ρευμάτων παρατηρούμε την επιρροή του παράγοντα πτώσης τάσης ενεργοποίησης και εν συνεχεία στο γραμμικό τμήμα των καμπυλών την παρέμβαση των ωμικών απωλειών.

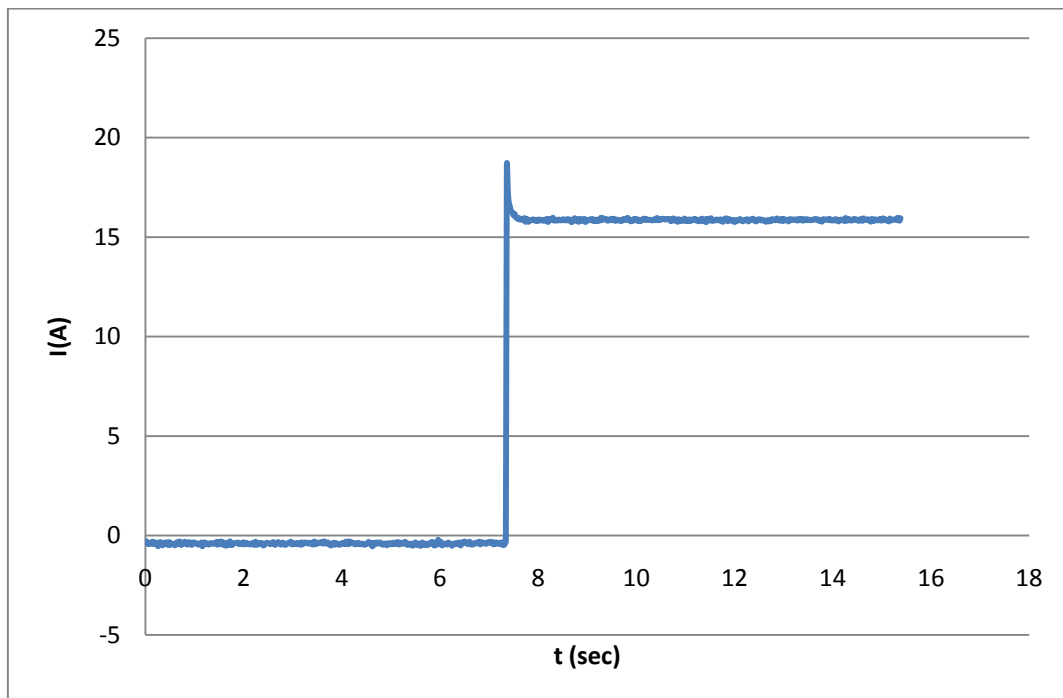
Η μορφή των καμπυλών απόδοσης-ρεύματος επιβεβαιώνουν τα θεωρητικών αναμενόμενα, δηλαδή τη βέλτιστη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου σε μικρές τιμές ρευμάτων.

Τέλος, ο παράγοντας θερμοκρασία, όπως έχει αναλυθεί και σε προηγούμενη ενότητα, προκαλεί με την αύξησή του αντιστοίχως και μετατόπιση των χαρακτηριστικών προς τα πάνω. Το γεγονός αυτό μεταφράζεται σε αύξηση της απόδοσης, η οποία δεν παρατηρείται σε μεγάλη κλίμακα λόγω της μικρής διαφοράς των θερμοκρασιακών συνθηκών διεξαγωγής των συγκεκριμένων πειραματικών μετρήσεων.

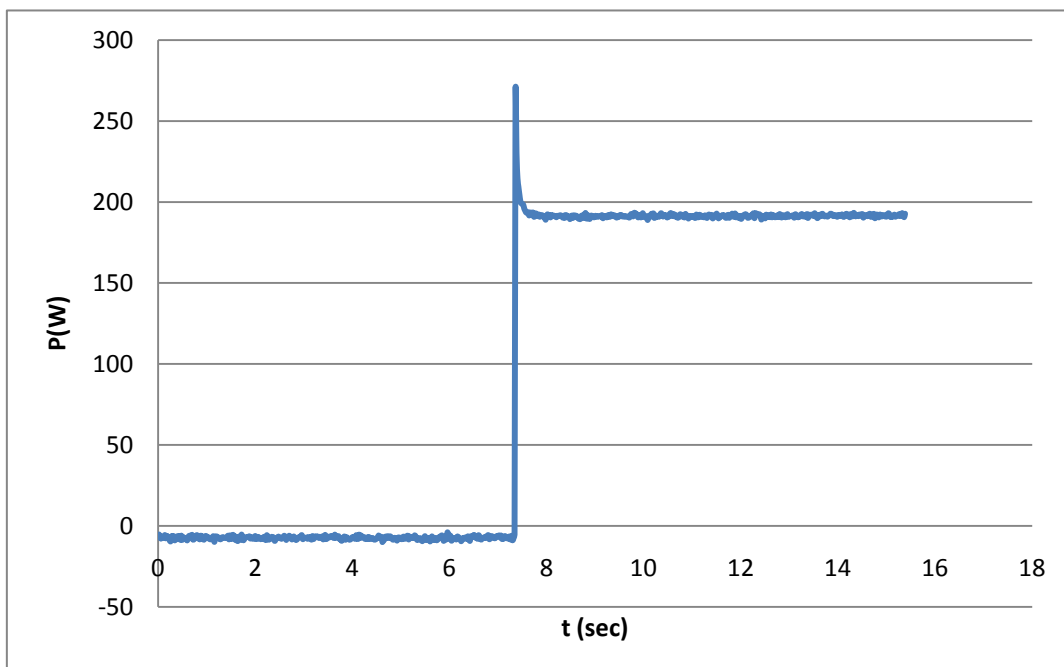
6.1.2 Μεταβατική Κατάσταση Λειτουργίας

Για τη μελέτη της λειτουργίας της συστοιχίας κυψελών καυσίμου Mark1020 ACS στη μεταβατική κατάσταση θα μετρηθούν οι αποκρίσεις τάσης, ρεύματος και ισχύος της συστοιχίας σε μια βηματική μεταβολή της ισχύος φορτίου. Συγκεκριμένα, το φορτίο της συστοιχίας, το οποίο

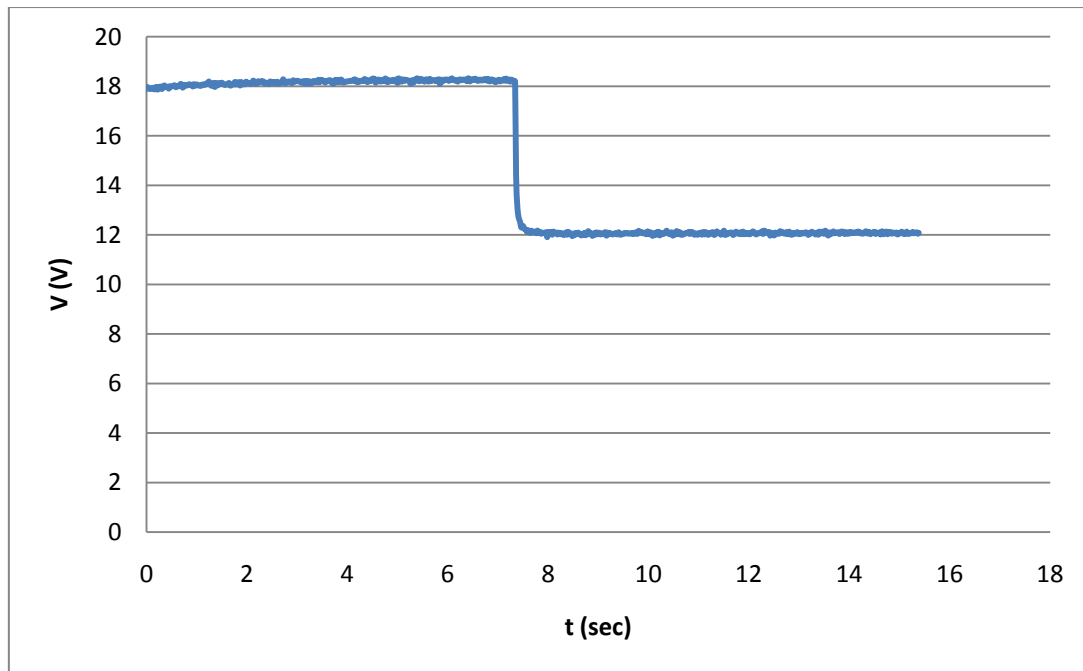
αποτελείται από ωμικές αντιστάσεις, θα μεταβληθεί βηματικά από 0W σε 200W σε θερμοκρασία 36°C.



Σχήμα 6.5 Απόκριση Ρεύματος Στη Βηματική Μεταβολή Φορτίου Της Συστοιχίας Mark1020 ACS



Σχήμα 6.6 Απόκριση Ισχύος Στη Βηματική Μεταβολή Φορτίου Της Συστοιχίας Mark1020 ACS



Σχήμα 6.7 Απόκριση Τάσης Στη Βηματική Μεταβολή Φορτίου Της Συστοιχίας Mark1020 ACS

Το ρεύμα και η ισχύς της συστοιχίας ακολουθούν τη μεταβολή του φορτίου, καθώς το τελευταίο είναι καθαρά ωμικό και σε απευθείας σύνδεση με τις κυψέλες καυσίμου.

Η τάση μειώνεται απότομα κατά τη βηματική αύξηση του φορτίου και εν συνεχεία μεταβάλλεται με εκθετικό χαρακτήρα για σύντομο χρονικό διάστημα μέχρι την αποκατάσταση της τιμής μονίμου καταστάσεως. Η απότομη μείωση της τάσης οφείλεται στην ωμική πτώση τάσης ενώ ο μετέπειτα εκθετικός χαρακτήρας της μεταβολής της στο φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος, το οποίο όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενη ενότητα μοντελοποιείται με τη βοήθεια ενός πυκνωτή. Από την τιμή του πυκνωτή αυτού εξαρτάται κατά κύριο λόγο ο χρόνος της δυναμικής απόκρισης.

6.1.3 Σύγκριση με την Προσομοίωση

- Μόνιμη Κατάσταση

Η μορφή των καμπυλών V-I και P-I επιβεβαιώνουν την ορθότητα των προσομοιώσεων ενώ και οι μετρήσεις για διαφορετικές θερμοκρασίες, παρά το μικρό εύρος τιμών τους, επαληθεύουν τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τις προσομοιώσεις. Τέλος, η μορφή της καμπύλης I-n επαληθεύει την αντίστροφη σχέση των δύο αυτών μεγεθών.

- Μεταβατική Κατάσταση

Κατά τη διεξαγωγή μετρήσεων στη μεταβατική κατάσταση παρατηρούμε την απότομη μεταβολή στις καμπύλες ρεύματος και ισχύος, καθώς και την εμφάνιση μιας αιχμής που υπερβαίνει τις αναμενόμενες τιμές των μεγεθών αυτών, σε συμφωνία με τις προσομοιώσεις. Ωστόσο, οι εν λόγω καμπύλες δεν παρουσιάζουν ευδιακρίτως την καθυστέρηση που εισαγάγει στο σύστημα η αργή ανταπόκριση του καυσίμου και του οξειδωτικού μέσου στην απότομη μεταβολή της ισχύος που απαιτεί το φορτίο.

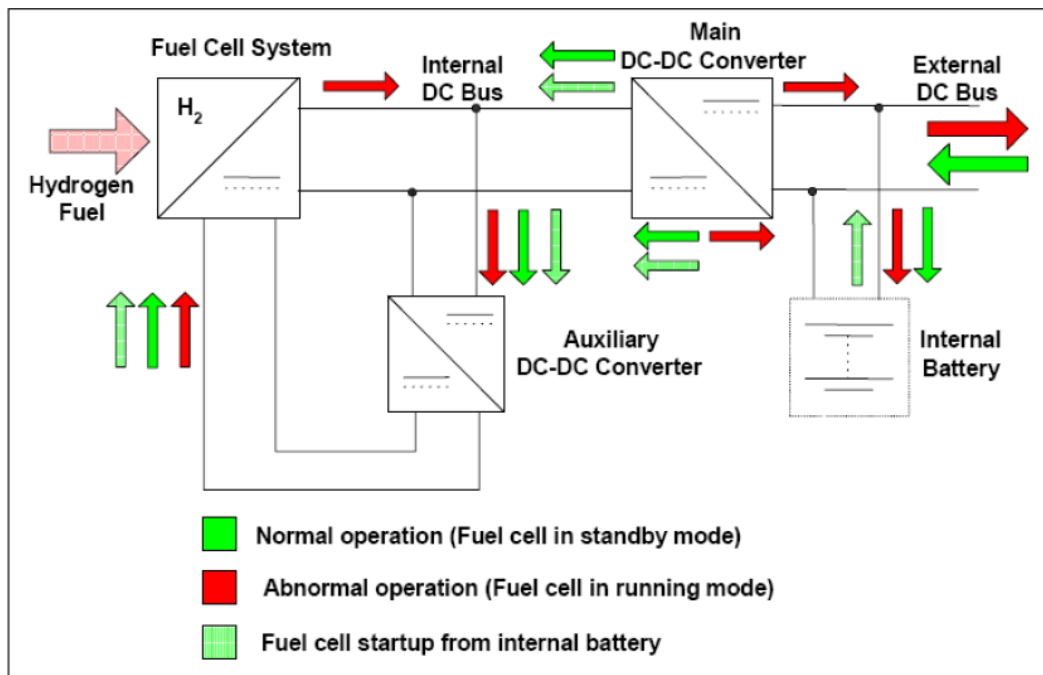
6.2 Μετρήσεις Στο Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Και Εξοικονόμησης Ενέργειας

Στο Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις για τη μελέτη της συμπεριφοράς ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου-μπαταριών σε δυναμικές μεταβολές του φορτίου. Η συστοιχία που μελετήθηκε είναι η Gencore 5B48 της εταιρείας Plug Power, έχει ονομαστική ισχύ 5kW και λειτουργεί σαν υποστηρικτική μονάδα τηλεπικοινωνιακών σταθμών. Οι κυψέλες που το απαρτίζουν είναι τύπου PEM. Το καύσιμο υδρογόνο παρέχεται μέσω φιάλης ενώ το οξειδωτικό μέσον – δηλαδή το οξυγόνο – προσλαμβάνεται μέσω του ατμοσφαιρικού αέρα.

Το συνολικό σύστημα, πέραν της κυψέλης και των μπαταριών, περιλαμβάνει έναν αριθμό βοηθητικών εξαρτημάτων τα οποία εξασφαλίζουν την εύρωστη λειτουργία του και τα οποία καταναλώνουν μία ποσότητα ισχύος η οποία κυμαίνεται από 600 έως και 1000 W. Η παραγόμενη από την κυψέλη ισχύς τροφοδοτεί εν μέρει τα βοηθητικά αυτά συστήματα μέσω ενός μετατροπέα ανύψωσης συνεχούς ρεύματος, ενώ το υπόλοιπο της ποσότητας αυτής ανυψώνεται μέσω μετατροπέα συνεχούς ρεύματος σε τιμή τάσης 50V. Οι μπαταρίες συνδέονται στην έξοδο του μετατροπέα, ενώ εν συνεχεία με τη βοήθεια ενός αντιστροφέα συνδέεται στο σύστημα το ωμικό φορτίο. Η τιμή του φορτίου μεταβάλλεται με ελεγχόμενο τρόπο εντός του εύρους ισχύος 0-5000W.

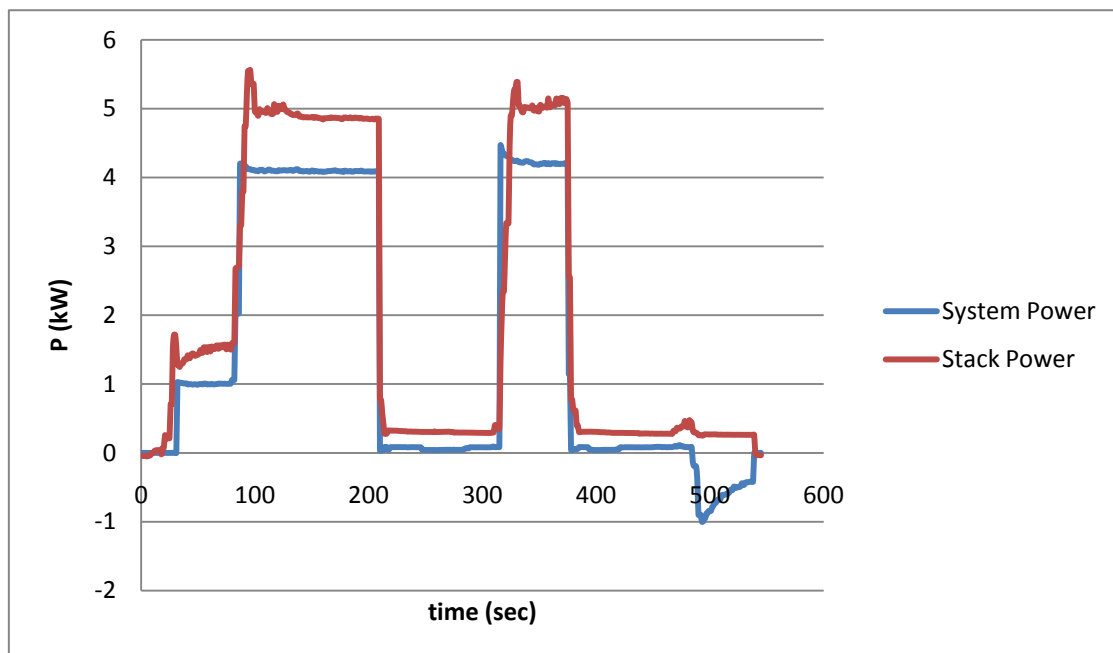
Ο ρόλος των μπαταριών στο συνολικό σύστημα είναι διπλός. Αρχικά βοηθούν στην εκκίνηση λειτουργίας της συστοιχίας κυψελών κατά την ανάληψη ενός φορτίου. Στη συνέχεια, συνεισφέρουν στην κάλυψη πιθανών φορτίων αιχμής τα οποία αδυνατεί να καλύψει η συστοιχία από μόνη της.

Ακολουθώς, παρουσιάζεται το διάγραμμα λειτουργίας του συνολικού συστήματος συστοιχίας κυψελών-μπαταριών.

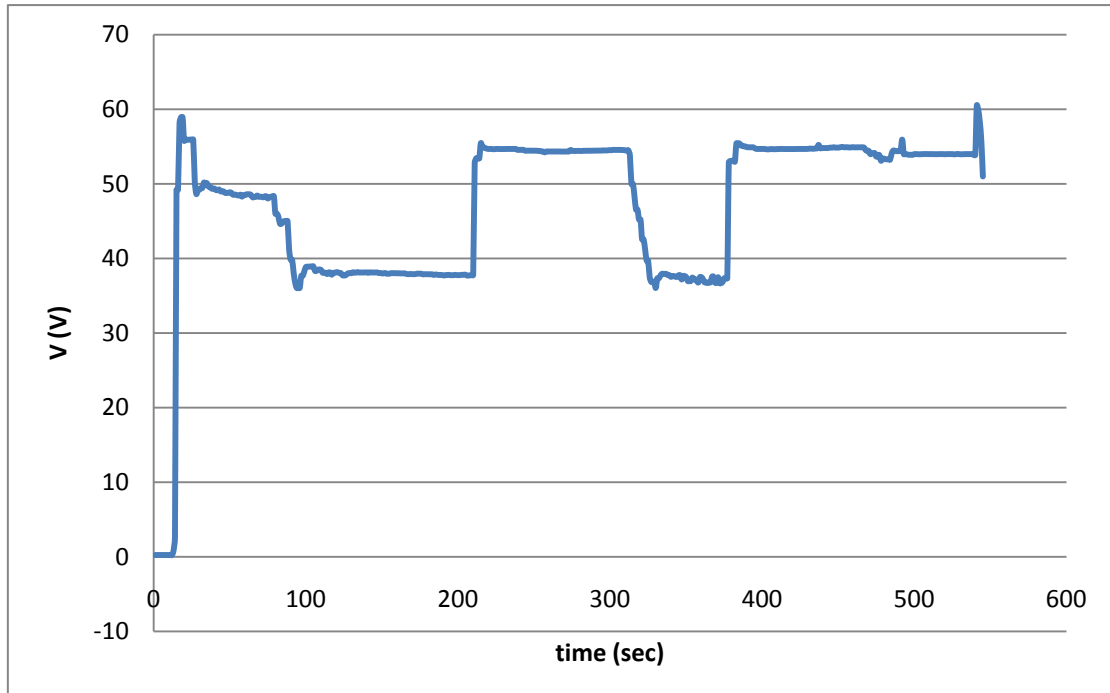


Σχήμα 6.8 Διάγραμμα Λειτουργίας Συστήματος Κυψελών Καυσίμου-Μπαταριών

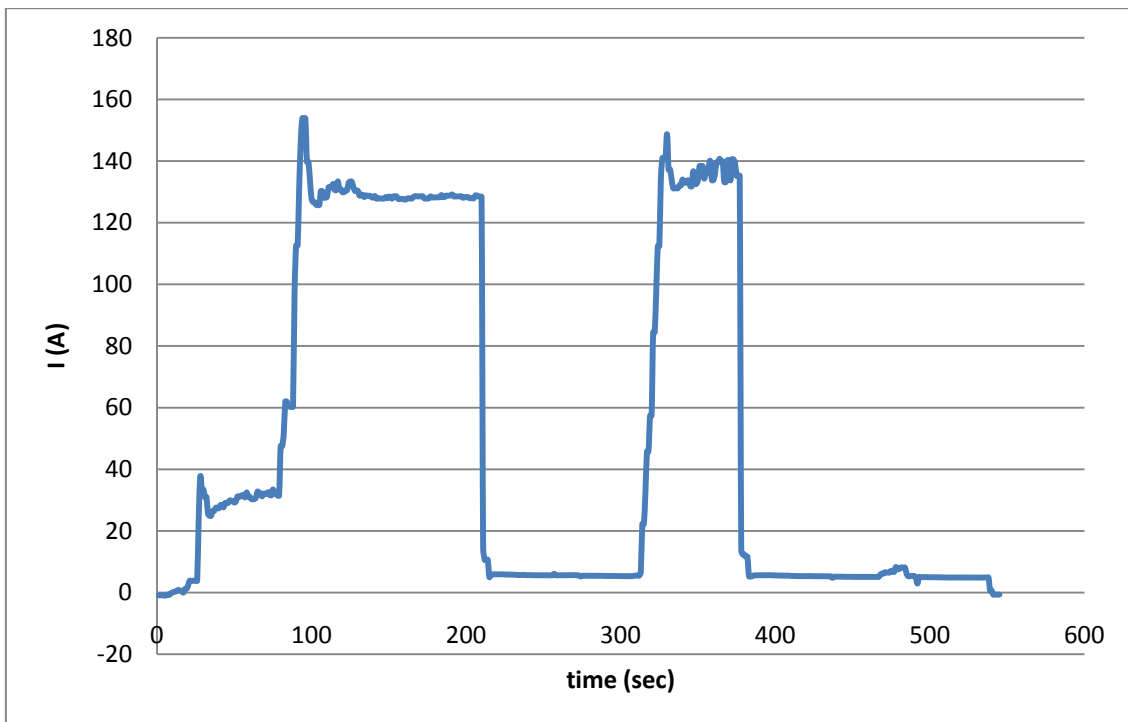
Κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων μεταβάλλουμε το φορτίο από 0 σε 2kW, από 2 σε 4kW και τέλος από 0 σε 4kW. Στις γραφικές παραστάσεις που θα ακολουθήσουν παρουσιάζονται οι μεταβολές της ισχύος του συνολικού συστήματος και της συστοιχίας των κυψελών, καθώς και οι μεταβολές ρεύματος και τάσης της συστοιχίας και ρεύματος των μπαταριών.



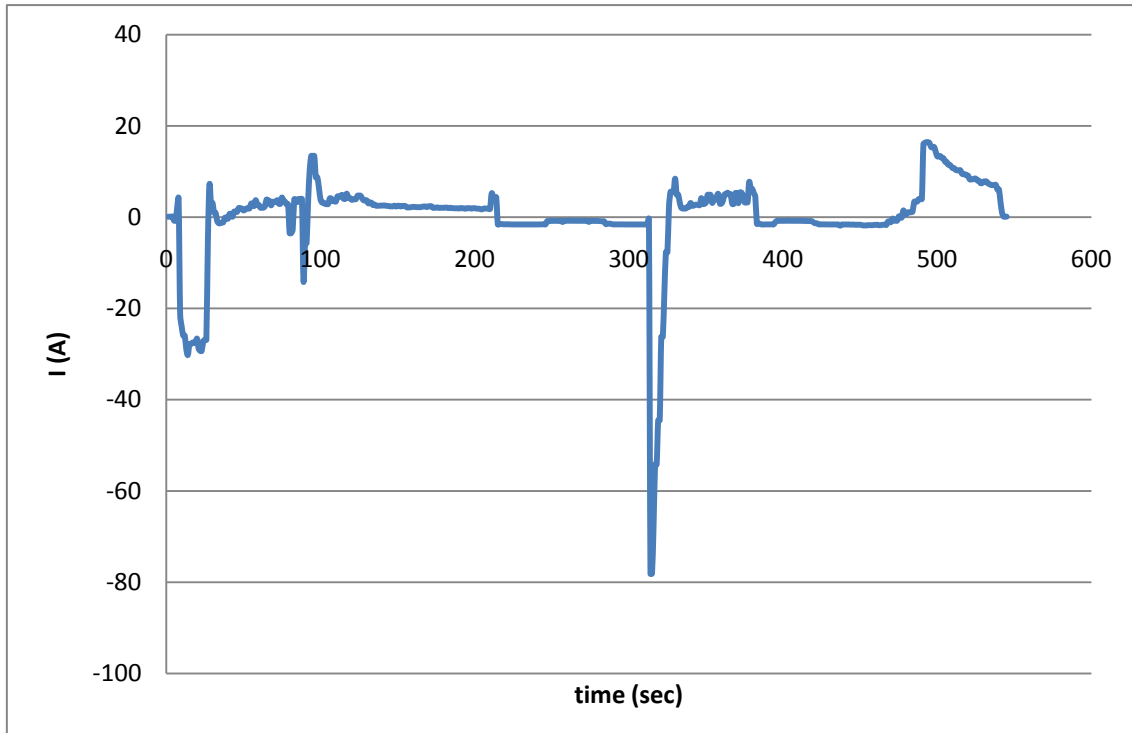
Σχήμα 6.9 Μεταβολή Ισχύος Συστήματος Και Συστοιχίας Κυψελών



Σχήμα 6.10 Μεταβολή Τάσης Συστοιχίας Κυψελών



Σχήμα 6.11 Μεταβολή Ρεύματος Συστοιχίας Κυψελών



Σχήμα 6.12 Μεταβολή Ρεύματος Μπαταριών

Από τις καμπύλες ισχύος παρατηρούμε ότι η ισχύς της συστοιχίας είναι συνεχώς μεγαλύτερη από αυτή του συστήματος, γεγονός που οφείλεται στο ποσοστό ισχύος των κυψελών που καταναλώνεται από τα βοηθητικά συστήματα καθώς και από τους μετατροπείς υπό τη μορφή απωλειών. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί η καθυστέρηση στην ανάληψη του φορτίου από τις κυψέλες καυσίμου, γεγονός που φαίνεται και από τη μορφή της καμπύλης ρεύματος της συστοιχίας.

Από τις καμπύλες τάσης και ρεύματος των κυψελών παρατηρούμε πως η τάση της συστοιχίας μειώνεται όταν αυξάνεται το ρεύμα και αντιστρόφως, γεγονός αναμενόμενο με βάση και τη θεωρία.

Τέλος, από την καμπύλη ρεύματος των μπαταριών μπορούμε να παρατηρήσουμε τη συνεισφορά τους κατά την ανάληψη του φορτίου οπότε και καθυστερεί η συστοιχία να παραγάγει την απαραίτητη ισχύ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Κυριότερα Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των κυψελών καυσίμου ως εναλλακτική μορφή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας οικονομικά βιώσιμης και φιλικής προς το περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, το ενδιαφέρον εστιάζεται στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, εξετάζοντας τις παραμέτρους που επηρεάζουν και διαμορφώνουν τη λειτουργία τους και μελετώντας την απόδοσή τους, συγκρίνοντας την παραγόμενη ισχύ με την ισοδύναμη ενεργειακή περιεκτικότητα του καυσίμου υδρογόνου. Ακόμη, διερευνάται εκτενώς το υδρογόνο ως καύσιμο τόσο ως προς τις μεθόδους παραγωγής του όσο και προς τις μορφές αποθήκευσής του, ενώ παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα ως προς την ασφάλεια κατά τη χρήση του. Αναπτύσσονται και αναλύονται οι ηλεκτρικές, ηλεκτροχημικές και θερμοδυναμικές εξισώσεις που εξηγούν τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ενώ μελετώνται και οι παράγοντες που προκαλούν απώλειες κατά τη λειτουργία της.

Με βάση τις εξισώσεις αυτές, πραγματοποιείται αναλυτική μοντελοποίηση των επιμέρους υποσυστημάτων που απαρτίζουν μία συστοιχία 48 κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, συνολικής ικανότητας 500 Watt. Το εν λόγω μοντέλο εφαρμόζεται για τη λειτουργία τόσο σε μόνιμη όσο κατά τη διάρκεια μεταβατικών φαινομένων, επικεντρώνοντας τη μελέτη στα χαρακτηριστικά μεγέθη τάσης, ρεύματος, ισχύος, θερμοκρασίας λειτουργίας και πίεσης στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Ακόμη, εξετάζεται η επίπτωση στα προαναφερόμενα λειτουργικά μεγέθη κατά τη μεταβολή των εξής παραμέτρων λειτουργίας:

- Πίεση στο ηλεκτρόδιο της ανόδου
- Πίεση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου
- Θερμοκρασία περιβάλλοντος

Επιπροσθέτως, εξετάζονται τα μηχανικά και ηλεκτρικά αίτια που προκαλούν καθυστερήσεις στην απόκριση της συστοιχίας σε μεταβατικά φαινόμενα ενώ πραγματοποιείται έλεγχος της λειτουργίας της κυψέλης με τη βοήθεια απλών PI ελεγκτών για την επίτευξη τεσσάρων λειτουργικών στόχων:

- Παραγωγή μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος για δεδομένη ροή καυσίμου
- Μέγιστη απόδοση για δεδομένη ροή καυσίμου
- Μέγιστη απόδοση με δυνατότητα αναπροσαρμογής καυσίμου
- Βέλτιστος συντελεστής χρησιμοποίησης

Συνολικά, η μελέτη του προαναφερθέντος μοντέλου συνέβαλε στη διερεύνηση της συμπεριφοράς μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων για χρήση σε ένα εύρος εφαρμογών που απαιτούν ενεργειακή κάλυψη φορτίων σε μόνιμη κατάσταση λειτουργίας αλλά και αντιμετώπιση ενεργειακών αιχμών χωρίς τη χρήση βοηθητικών διατάξεων, όπως για παράδειγμα μπαταρίες ή υπερπυκνωτές. Ακόμη, παρουσιάζονται οι δυνατότητες ελέγχου της λειτουργίας μιας τέτοιας συστοιχίας για μία σειρά επιθυμητών λειτουργικών συνθηκών.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε πειραματική επιβεβαίωση σε εργαστηριακή συστοιχία 20 κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων συνολικής ικανότητας 500 Watt της εταιρείας Ballard Power Systems. Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων αυτών μελετήθηκαν η μόνιμη και η μεταβατική κατάσταση λειτουργίας της συστοιχίας με προσδιορισμό των χαρακτηριστικών καμπυλών τάσης-ρεύματος, ισχύος-ρεύματος και απόδοσης-ρεύματος, ενώ μελετήθηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας. Οι προαναφερόμενες μετρήσεις επιβεβαίωσαν την αξιοπιστία του μοντέλου που αναπτύχθηκε.

Τέλος, εξετάστηκε και παρουσιάστηκε η λειτουργία ενός συστήματος συστοιχίας κυψελών καυσίμου - μπαταριών σε δυναμικές μεταβολές, αξιολογώντας τη συνεισφορά των τελευταίων στην εύρυθμη λειτουργία του συνολικού συστήματος τόσο κατά την αρχική ανάληψη ενός φορτίου όσο και κατά την αντιμετώπιση ενεργειακών αιχμών, εξαλείφοντας μηχανικές και ηλεκτρικές καθυστερήσεις που εισήγαγαν στο σύστημα οι κυψέλες καυσίμου.

Τα κυριότερα συμπεράσματα της εργασίας σχετικά με το υδρογόνο είναι τα εξής:

- Ανάγκη μείωσης του κόστους παραγωγής υδρογόνου
- Ανάγκη περιορισμού των διαρροών υδρογόνου
- Ανάγκη ανάπτυξης απαραίτητων υποδομών για τη μαζική χρήση κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ως ενεργειακό φορέα εφαρμογών ηλεκτροκίνησης
- Ανάγκη βελτίωσης βάρους, όγκου και κόστους των συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου
- Ανάγκη τήρησης αυστηρών κανονισμών ασφαλείας κατά τη χρήση υδρογόνου

Τα κυριότερα συμπεράσματα της εργασίας σχετικά με τις κυψέλες καυσίμου και τη λειτουργία τους είναι τα εξής:

- Ανάγκη μείωσης του κόστους κατασκευής κυψελών καυσίμου

- Οι κυριότεροι εξωτερικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η υγρασία.
- Μεταβολή της πίεσης ανόδου προκαλεί ανάλογη μετατόπιση της χαρακτηριστικής καμπύλης V-I
- Μεταβολή της πίεσης καθόδου προκαλεί ανάλογη μετατόπιση της χαρακτηριστικής καμπύλης V-I
- Μεταβολή της θερμοκρασίας δωματίου προκαλεί ανάλογη μετατόπιση της χαρακτηριστικής καμπύλης V-I
- Στη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας:
 1. Αύξηση του ρεύματος οδηγεί σε μείωση της παραγόμενης τάσης
 2. Πιθανή υπέρβαση του ορίου παραγόμενης ισχύος οφείλεται σε απώλειες στο σύστημα ισχύος και σε μεταβατικά φαινόμενα
 3. Αύξηση του ρεύματος προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης
 4. Αύξηση του ρεύματος οδηγεί σε μείωση των πιέσεων καυσίμου και οξειδωτικού μέσου
 5. Η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου μειώνεται καθώς αυξάνεται το ρεύμα
- Για δυναμικές μεταβολές του ρεύματος:
 1. Αιχμές και καθυστερήσεις στην αποκατάσταση ισορροπίας της τάξεως των 250 sec στα μεγέθη τάσης και ισχύος οφείλονται προτίστως στην μηχανική καθυστέρηση απόκρισης του καυσίμου και του οξειδωτικού μέσου και δευτερευόντως στην ηλεκτρική καθυστέρηση που προκαλεί το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος
 2. Αγνοώντας την καθυστέρηση καυσίμου και οξειδωτικού μέσου, παρατηρούμε την εξάλειψη των αιχμών στις καμπύλες τάσης και συνολική καθυστέρηση στην αποκατάσταση ισορροπίας της τάξεως των λίγων δευτερολέπτων
- Για δυναμικές μεταβολές του φορτίου:
 1. Αιχμές και καθυστερήσεις στην αποκατάσταση ισορροπίας της τάξεως των 250 sec στα μεγέθη της τάσης και του ρεύματος οφείλονται και πάλι στους παραπάνω λόγους.
 2. Εμφανίζονται αιχμές και καθυστερήσεις στην αποκατάσταση ισορροπίας της τάξεως των 120 sec στις πιέσεις των αντιδρώντων
 3. Αγνοώντας την καθυστέρηση καυσίμου και οξειδωτικού μέσου, παρατηρούμε την εξάλειψη των αιχμών στις καμπύλες τάσης, ρεύματος και πιέσεων αντιδρώντων και συνολική καθυστέρηση

στην αποκατάσταση ισορροπίας της τάξεως των λίγων δευτερολέπτων

- Ο έλεγχος λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου μπορεί να κινηθεί σε τέσσερις άξονες.
 1. Έλεγχος ισχύος
Το σύστημα αποκρίνεται στην εντολή ισχύος σε χρονική καθυστέρηση της τάξης των 5 sec ενώ τα μεγέθη τάσης και ρεύματος αποκαθιστούν την ισορροπία τους με χρονική καθυστέρηση 200 sec
 2. Έλεγχος απόδοσης με αναπροσαρμογή καυσίμου
Το σύστημα ανταποκρίνεται στην εντολή απόδοσης με χρονική καθυστέρηση 50 sec. Τα μεγέθη τάσεως και ρεύματος αποκαθιστούν την ισορροπία τους σε χρόνο 2-3 δευτερόλεπτα ενώ ροή καυσίμου και ισχύς παρουσιάζουν καθυστέρηση 50 sec
 3. Έλεγχος απόδοσης με σταθερή ροή καυσίμου
Το σύστημα αποκρίνεται στην εντολή απόδοσης με μηδενική καθυστέρηση. Τάση και ρεύμα πετυχαίνουν νέο σημείο ισορροπίας με καθυστέρηση περίπου 250 sec, ενώ η ισχύς εμφανίζει επίσης μηδενική καθυστέρηση στην εντολή ελέγχου
 4. Έλεγχος συντελεστή χρησιμοποίησης με σταθερή ροή καυσίμου
Το σύστημα ανταποκρίνεται στην εντολή συντελεστή ισχύος με μηδενική καθυστέρηση. Η τάση επιτυγχάνει ισορροπία με καθυστέρηση 200 sec, η ισχύς με καθυστέρηση 250 sec και το ρεύμα με μηδενικές καθυστερήσεις

7.2 Επιστημονική Συνεισφορά Εργασίας

Τα σημεία καινοτομικής συνεισφοράς της εργασίας έχουν ως εξής:

- Ανάλυση των μεθόδων παραγωγής και αποθήκευσης υδρογόνου.
- Ανάπτυξη ενός μοντέλου με βάση τις θερμοδυναμικές και ηλεκτροχημικές εξισώσεις που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου, το οποίο προσομοιώνει τη συμπεριφορά μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και των ελεγκτών για την ελεγχόμενη λειτουργία της εν λόγω συστοιχίας με βάση τέσσερις διαφορετικές λειτουργικές απαιτήσεις.
- Μελέτη λειτουργίας του μοντέλου υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου της συστοιχίας κυψελών καυσίμου.
- Πειραματική διερεύνηση συστήματος κυψελών καυσίμου-μπαταριών.

7.3 Εργασίες για Περαιτέρω Διερεύνηση

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αναδεικνύονται τα ακόλουθα θέματα για περαιτέρω διερεύνηση:

- Διερεύνηση εναλλακτικών μεθόδων ελέγχου της κυψέλης καυσίμου που εξετάστηκε.
- Επέκταση του μοντέλου που αναπτύχθηκε για τη θεώρηση αποθήκευσης ενέργειας υπό τη μορφή υδρογόνου παραγόμενου μέσω αντίστροφης λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.
- Επέκταση του μοντέλου ώστε να επιτρέπει τη μελέτη ταυτόχρονης λειτουργίας κυψέλης καυσίμου και μπαταριών.

Βιβλιογραφία

- [1] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz: "Fuel Cell Fundamentals"
- [2] Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz: "Fuel Cells-Green Power", Los Alamos National National Laboratory, University of California, 2000
- [3] James Larminie, Andrew Dicks: "Fuel Cell Systems Explained"
- [4] Andrew Snyder: "Hydrogen Automotive Power", Columbia University, 2003
- [5] B. J. Holland, J. G. Zhu, L. Jamet: "Fuel Cell Technology and Applications"
- [6] W. G. Colella, M. J. Jacobson, D. M. Golden: "Switching to a U.S. Hydrogen Fuel Cell Vehicle Fleet: The Resultant Change in Emissions, Energy Use and Greenhouse Gases", Journal of Power Sources, 2005
- [7] U.S. Department of Energy, Hydrogen Program: "Hydrogen & Our Energy Future"
<http://www.hydrogen.energy.gov/>
- [8] Lin Wang, Attila Husar, Tianhong Zhou, Hongtan Liu: "A Parametric Study of P.E.M.F.C. Performances", International Journal of Hydrogen Energy, 2003
- [9] Mehdi Amirinejad, Soosan Rowshanzamir, Mohammad H. Eikani: "Effects of Operating Parameters on Performance of a P.E.M.F.C.", Journal of Power Sources, 2006
- [10] Chris Young: "Introduction to Fuel Cell Science and Engineering", Hydrogen Economy, University of California UC Davis, Institute of Transportation Studies
- [11] Caisheng Wang, M. Hashem Nehrir, Steven R. Shaw: "Dynamic Models and Model Validation for P.E.M.F.C. Using Electrical Circuits", IEEE Transactions On Energy Conversion, Vol. 20, No. 2, June 2005
- [12] J. Podulles, G. W. Ault, J. R. McDonald: "An integrated S.O.F.C. plant dynamic model for power systems simulation", Journal of Power Sources, 1999
- [13] D. Georgakis, S. Papathanasiou: "Modeling of grid-connected fuel cell plants", School of Electrical and Computer Engineering, National Technical University of Athens

- [14] Chris Rayment, Scott Sherwin: "Introduction to Fuel Cell Technology", Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, 2003
- [15] Η. Γκούγκας: «Ανάλυση λειτουργίας και ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για τη μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., 2009
- [16] Ε. Ζουντουρίδου: «Ανάλυση-Λειτουργία Κυψελών Καυσίμου και Προσομοίωση Λειτουργίας Κυψελών Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC) για την Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., 2006
- [17] Γ. Μεξής: «Τεχνικές Προσομοίωσης Συστημάτων Κυψελών Υδρογόνου», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., 2006
- [18] Γ. Ιατρόπουλος, Ι. Κοντογιάννης: «Μοντελοποίηση συστήματος διανεμημένης παραγωγής με κυψέλες καυσίμου και προσομοίωση μεταβατικών φαινομένων», Διπλωματική Εργασία, Α.Π.Θ., 2008
- [19] Χ. Ζιώγου: «Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένη σε μαθηματικό μοντέλο προβλεπτικού ελέγχου (predictive) και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Α.Π.Θ., 2009
- [20] Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης Καστοριάς
<http://kpe-kastor.kas.sch.gr/>
- [21] <http://www.allaboutenergy.gr/>
- [22] Ιστοσελίδα Στ. Γ. Φραγκόπουλου
<http://www.sfrang.com/>
- [23] Selas Energy-Heliosystems O.E.
<http://www.selasenergy.gr/>
- [24] The Smithsonian Institute
<http://www.americanhistory.si.edu/>
- [25] <http://www.fctec.com/>
- [26] Princeton University
<http://www.princeton.edu/>
- [27] Wikipedia

<http://www.wikipedia.org/>

[28] U. S. Department of Energy-Energy Efficiency & Renewable Energy

<http://www.eecbg.energy.gov/>

[29] National Fuel Cell Research Center-University of California, Irvine

<http://www.nfcrc.uci.edu/>

[30] <http://www.fuelcellmarkets.com/>

[31] <http://www.fuelcelltoday.com/>

[32] <http://www.fuelcells.org/>

[33] Τεχνολογικό Παρατηρητήριο Ενέργειας Δυτικής Μακεδονίας

<http://www.tw.innopolos-wm.eu/>

[34] University of California UC Davis, Institute of Transportation Studies

<http://www.its.ucdavis.edu/>