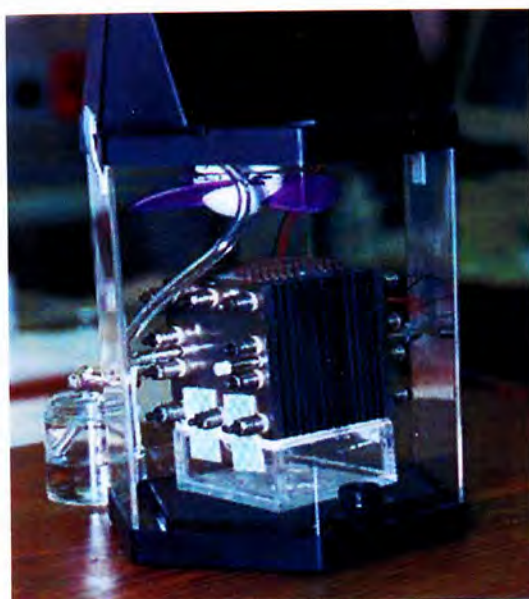


S39
A4T



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ
ΤΜΗΜΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



**ΘΕΜΑ : Μελέτη και Σχεδίαση Συστημάτων Αυτομάτου
Ελέγχου των Κυψελών Υδρογόνου**

Βάμβουκας Νικόλαος

Ζογγόλη Κατερίνα

Πετροπούλου Κλημεντίνη

Υπεύθυνος Καθηγητής : Αλαφοδήμος Κωνσταντίνος
Επιβλέπων Καθηγητής :
Νικολάου Γρηγόρης

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

Abstract

Stimulated by attempts to overcome energy shortages and alleviate pollution caused by emissions from energy consumption, many countries devote a lot of research and funds to explore and make use of new energy sources. One of the most efficient and most promising alternative energy resources is Hydrogen.

Proton exchange membrane (PEM) fuel cells boast many ingenious features, such as high power density, fast start-up, suitability for discontinuous operation, low noise and environmental friendliness; they are now under intensive development by many governments, manufacturers and researchers.

The aim of this thesis is the research of the mentioned fuel cells, as an alternative voltage source. This paper illustrates the theoretical background, as well as the development of a PEM fuel cell model by using the Simulink platform. Moreover, the control of the model's output voltage during the hydrogen's flow change in the inlet of the system, is attempted.

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.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των κυψελών καυσίμου ως εναλλακτική πηγή τάσεως. Στο περιεχόμενο της αναλύεται εκτός από το θεωρητικό υπόβαθρο της τεχνολογίας αυτής και η παρουσίαση ηλεκτρικών ισοδύναμων κυκλωμάτων. Τα συστήματα των κυψελών καυσίμου είναι σίγουρο ότι θα μας απασχολήσουν στο άμεσο μέλλον και θα διαδραματίσουν σπουδαίο ρόλο στην παραγωγή ισχύος λόγω της αποδοτικότητας, της καθαρότητας και της αξιοπιστίας τους. Οι κυψέλες καυσίμου περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών από επίγειες και κινητές εφαρμογές.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων λόγω της ευελιξίας και της ποικιλίας των εφαρμογών που μπορούν να υποστηρίξουν. Οι κυψέλες καυσίμου αυτού του είδους παρουσιάζουν χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, χαμηλούς χρόνους εκκίνησης και μεγάλη ανθεκτικότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά, καθώς και το γεγονός ότι αποτελούν εναλλακτικές πηγές ισχύος, καθιστούν τις κυψέλες καυσίμου αντικείμενο προς μελέτη για εφαρμογές ηλεκτροκίνησης.

Τέλος, επιχειρείται η περιγραφή και η αναπαράσταση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των κυψελών καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) καθώς και η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου μοντέλου προσομοίωσης κυψέλης καυσίμου υδρογόνου κατάλληλο για έλεγχο της τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου με τη μεταβολή της ροής του υδρογόνου στην είσοδο της κυψέλης στο περιβάλλον του Simulink.

Λέξεις κλειδιά :

υδρογόνο, κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα, δυναμική απόκριση, μεταβατική συμπεριφορά, προσομοίωση simulink.

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τους επιβλέποντες καθηγητές μας, τον κο Αλαφοδήμο Κωνσταντίνο και τον κο Νικολάου Γρηγόρη για την εμπιστοσύνη και την υπομονή που μας έδειξαν στην ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, καθώς και για τη συνεχή και πολύτιμη συμπαράσταση τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τους καθηγητές του τμήματος Αυτοματισμού κο Καλλιγερόπουλο Δημήτριο και την κα Βασιλειάδου Σουλτάνα για τις συμβουλές και τη σημαντική καθοδήγηση τους ώστε να ολοκληρωθεί αυτή η διπλωματική εργασία.

Τέλος, θέλουμε να εκφράσουμε ένα μεγάλο ευχαριστώ στις οικογένειες μας που με την αμέριστη ηθική και υλική συμπαράσταση τους μας στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
---------------	----

1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

1.1. Ιστορική αναδρομή.....	19
1.2. Αρχές λειτουργίας κυψέλων καυσίμου.....	22
1.3. Τύποι κυψέλων καυσίμου.....	24
1.3.1. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου.....	29
1.3.2. Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (MCFC).....	30
1.3.3. Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFCs).....	32
1.3.4. Κυψέλες Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC).....	34
1.3.5. Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (SOFCs).....	36
1.3.6. Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης (DMFCs).....	37
1.3.7. Άλλα Είδη Κυψέλων Καυσίμου.....	39
1.3.7.1. Αναγεννώμενες κυψέλες καυσίμου (Regenerative Fuel Cell – RFC).....	39
1.3.7.2. Κυψέλες καυσίμου ψευδαργύρου-αέρα (Zinc-Air Fuel Cells – ZAFCS).....	40
1.3.7.3. Μικροβιακές κυψέλες καυσίμου (Microbial Fuel Cells – MFCs).....	41
1.3.7.4. Πρωτονικές κεραμικές κυψέλες καυσίμου (Protonic Ceramic Fuel Cells - PCFCs).....	42
1.4. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα.....	43

2. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

2.1. Δομή και Αρχή Λειτουργίας Ιδανικής Κυψέλης Καυσίμου.....	45
2.1.1. Σύστημα Κυψέλων Καυσίμου.....	48
2.2. Δομή Κυψέλης Καυσίμου.....	49
2.3. Θερμοδυναμική Ανάλυση.....	58
2.3.1. Απόδοση.....	61
2.3.2. Παράγοντες Λειτουργίας P.E.M.F.C.....	64
2.3.2.1. Θερμοκρασία.....	65
2.3.2.2. Πίεση.....	65
2.3.2.3. Υγρασία.....	66
2.3.3. Εξίσωση του Nerst.....	66
2.4. Μηχανισμοί που Προκαλούν Πτώση Τάσης.....	67
2.4.1. Απώλειες Ενεργοποίησης (Activation Losses).....	67
2.4.2. Απώλειες Μεταφοράς Μάζας ή Συγκέντρωσης (Concentration Losses ή Mass Transport Losses).....	69
2.4.3. Ωμικές Απώλειες (Ohmic Losses).....	70

2.4.4.	Απώλειες Διαρροής Καύσιμου (Fuel Crossover) και Εσωτερικού Ρεύματος (Internal Current).....	70
2.5.	Φαινόμενο Ηλεκτρικής Διπλοστοιβάδας.....	71
2.6.	Χαρακτηριστική Καμπύλη Τάσης – Ρεύματος.....	72
2.7.	Διαχείριση του Νερού και Επίδραση της Υγρασίας	74
2.7.1.	Διαχείριση του Νερού.....	74
2.7.2.	Υγρασία Αέρα που εισάγεται στα PEMFC.....	76
3.	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	
3.1.	Μόνιμη Κατάσταση Λειτουργίας	78
3.2.	Δυναμική Συμπεριφορά.....	80
3.3.	Ισοδύναμα Ηλεκτρικά Μοντέλα.....	83
3.3.1.	Μοντέλο Larminie – Dicks.....	84
3.3.2.	Μοντέλο Larminie.....	92
3.3.3.	Μοντέλο Wingelaar.....	97
3.3.4.	Περαιτέρω Ισοδύναμα Κυκλώματα.....	104
3.3.5.	Αξιολόγηση των Ισοδύναμων Μοντέλων.....	106
3.4.	Μέθοδοι Υπολογισμού Στοιχείων Ισοδύναμου Κυκλώματος Κυψέλης... ..	107
3.4.1.	Μέθοδος Διακοπής Ρεύματος (Current Interrupt Method).....	108
3.4.2.	Ηλεκτροχημική Φασματοσκόπηση της Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy).....	109
4.	ΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ MATLAB / SIMULINK	
4.1.	Υλοποίηση του Προτεινόμενου Δυναμικού Μοντέλου στο MATLAB / SIMULINK.....	111
4.1.1.	Μοντέλο Μόνιμης Κατάστασης.....	111
4.1.2.	Υλοποίηση της Δυναμικής Συμπεριφοράς.....	114
4.1.3.	Ολοκληρωμένο Δυναμικό Μοντέλο Συστοιχίας Κυψελών Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC).....	116
4.2.	Παραμετροποίηση του Μοντέλου με Βάση Κυψέλη 500W.....	119
5.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ	
5.1.	Πειραματική Επιβεβαίωση.....	121
5.2.	Έλεγχος.....	123
5.2.1.	Ελεγκτής Τύπου PID.....	123
5.2.2.	Μέθοδοι Εύρεσης Συντελεστών PID Ελεγκτή.....	128
5.3.	Έλεγχος του Μοντέλου Κυψέλης Καυσίμου με τη Χρήση Ελεγκτή Τύπου PI.....	138
5.4.	Fuzzy PID.....	142
5.4.1	Θεωρητική προσέγγιση.....	142
5.4.2	Υλοποίηση του Fuzzy PID στο Περιβάλλον του Simulink / Matlab.....	147

6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

6.1. Εφαρμογές.....	150
6.2. Περιβάλλον και Κυψέλες Καυσίμου.....	157

7. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1. Εργασίες για Περαιτέρω Διερεύνηση.....	162
---	-----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	163
--------------------------	------------

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. : Αναπαράσταση χημικής μετατροπής.....	22
Σχήμα 1.2. : Λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.....	23
Σχήμα 2.1 : Ηλεκτρόλυση-Κυψέλη καυσίμου.....	45
Σχήμα 2.2 : Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου με καύσιμο υδρογόνο και οξειδωτική ουσία οξυγόνο.....	46
Σχήμα 2.3 : Οι σημαντικότερες διεργασίες σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου.....	49
Σχήμα 2.4 : Μέρη κυψέλης καυσίμου.....	58
Σχήμα 2.5. : Φόρτιση διπλού στρώματος στην επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης καυσίμου.....	72
Σχήμα 2.6. : V-I Χαρακτηριστική μιας κυψέλης καυσίμου.....	73
Σχήμα 2.7. : Διαχείριση του νερού στο εσωτερικό της κυψέλης.....	75
Σχήμα 3.1 : Larminie – Dicks.....	84
Σχήμα 3. 2 : Προσομοίωση μοντέλου Larminie-Dicks σε Simulink.....	87
Σχήμα 3.3. : Μοντέλο Larminie.....	92
Σχήμα 3.4 : Προσομοίωση μοντέλου Larminie σε Simulink.....	94
Σχήμα 3.5. : Μοντέλο Wingelaar.....	97
Σχήμα 3.6. : Ηλεκτρικό ισοδύναμο ηλεκτροχημικής κυψέλης .καυσίμου.....	104
Σχήμα 3.7. : Ηλεκτρικό ισοδύναμο της κυψέλης καυσίμου συνυπολογίζοντας τις απώλειες διάχυσης της καθόδου.....	104
Σχήμα 3.8. : Ηλεκτρικό ισοδύναμο ηλεκτροχημικής κυψέλης συνυπολογίζοντας τις απώλειες διάχυσης της καθόδου.....	105
Σχήμα 3.9. : Ηλεκτρικό ισοδύναμο ηλεκτροχημικής κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιείται συχνά.....	105
Σχήμα 3.10. : Κλασική γραμμή μεταφοράς ενός πορώδους ηλεκτροδίου.....	106
Σχήμα 3.11. : Μέθοδος διακοπής ρεύματος.....	108

Σχήμα 4.1. : Block- Diagram μοντελοποίησης της εξίσωσης Nerst συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας και των μερικών πιέσεων των H_2 , O_2 , H_2O	112
Σχήμα 4.2. : Block - Diagram μοντελοποίησης των απωλειών ενεργοποίησης συναρτήσει του ρεύματος της κυψέλης.....	112
Σχήμα 4.3. : Block - Diagram υπολογισμού της R_m και R_{ohmic} της συστοιχίας κυψελών.....	113
Σχήμα 4.4. : Block -Diagram υπολογισμού των απωλειών συγκέντρωσης.....	114
Σχήμα 4.5. : Block - Diagram που υλοποιεί τη μεταβατική συμπεριφορά της κυψέλης.....	115
Σχήμα 4.6. : Μοντέλο κυψέλης καυσίμου.....	116
Σχήμα 4.7. : Ολοκληρωμένο δυναμικό μοντέλο (εσωτερικό).....	117
Σχήμα 6.1. : Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου (α) ανάεφαρμογή και (β) ανά χώρα.....	151
Σχήμα 6.2. : Η κατανομή των παραγόμενων κυψελών καυσίμου ανά είδος το έτος 2007.....	152
Σχήμα 6.3. : Γεωγραφική κατανομή των εταιριών και ερευνητικών κέντρων που αναπτύσσουν την τεχνολογία κυψελών καυσίμου.....	153

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. : Grove.....	19
Εικόνα 1.2. : Κυψέλη Καυσίμου.....	20
Εικόνα 1.3. : Κυψέλη Καυσίμου.....	23
Εικόνα 1.4. : Δομή Αλκαλικής Κυψέλης Καυσίμου.....	30
Εικόνα 1.5. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων.....	32
Εικόνα 1.6. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος.....	33
Εικόνα 1.7. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων.....	35
Εικόνα 1.8. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Στερεών Οξειδίων.....	37
Εικόνα 1.9. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης.....	38
Εικόνα 1.10. : Διάγραμμα Λειτουργίας Αναγεννούμενης Κυψέλης Καυσίμου.....	39
Εικόνα 1.11. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Ψευδαργύρου-Αέρα.....	41
Εικόνα 1.12. : Δομή Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου.....	42
Εικόνα 2.1. : Δομή κυψέλης καυσίμου.....	52
Εικόνα 2.2. : Μεμβράνη.....	53
Εικόνα 2.3. : Διπολικές πλάκες.....	55
Εικόνα 2.4. : Διπολικές πλάκες.....	55
Εικόνα 2.5. : Διπολικές πλάκες.....	56
Εικόνα 5.1. : Μπλοκ Διάγραμμα του Αναλογικού Ελέγχου (P).....	124
Εικόνα 5.2. : Μπλοκ Διάγραμμα του Ολοκληρωτικού Ελέγχου (I).....	125
Εικόνα 5.3. : Μπλοκ Διάγραμμα του Ολοκληρωτικού Ελέγχου (D).....	126
Εικόνα 5.4. : Μπλοκ Διάγραμμα του ελεγκτή τριών όρων (PID).....	127
Εικόνα 5.5. : Κυματομορφή εξόδου διεργασίας.....	129
Εικόνα 5.6. : Διάγραμμα BODE.....	130
Εικόνα 5.7. : Βηματική απόκριση ανοιχτού βρόγχου.....	132

Εικόνα 5.8. : Κύκλωμα ανοιχτού βρόγχου.....	134
Εικόνα 5.9. : Καμπύλη απόκρισης στο πεδίο του χρόνου.....	135
Εικόνα 5.10 : Βηματική απόκριση Cohen-Coon.....	136
Εικόνα 5.11. : Μοντέλο κυψέλης καυσίμου τύπου PEM και έλεγχος με PI ελεγκτή.....	138
Εικόνα 5.12. : Μοντέλο PI ελεγκτή.....	139
Εικόνα 5.13. : Αναλογικός ελεγκτής με εισαγωγή διαταραχής I και θορύβου n.....	142
Εικόνα 5.14. : Ελεγκτής Fuzzy PD+I.....	143
Εικόνα 5.15. : Γραφική απεικόνιση των κανόνων του Fuzzy PD ελεγκτή.....	145
Εικόνα 5.16. : Fuzzy PID.....	147
Εικόνα 6.1 : Όχημα κινούμενο με κυψέλες καυσίμου.....	154
Εικόνα 6.2 : Σύστημα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.....	158

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΙΚΩΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΕΩΝ

Γραφική απεικόνιση 5.1. : Γραφική παράσταση τάσης εξόδου V_{fc} (V) της κυψέλης καυσίμου, συναρτήσει του χρόνου t (sec).....	122
Γραφική απεικόνιση 5.2. : Γραφική παράσταση πίεσεως εξόδου P_{fc} (atm) της κυψέλης καυσίμου, συναρτήσει του χρόνου t (sec).....	122
Γραφική απεικόνιση 5.3 : Τάση εξόδου (V) του μοντέλου κυψέλης καυσίμου συναρτήσει του χρόνου t (sec) με τη χρήση ελεγκτή PI.....	139
Γραφική απεικόνιση 5.4 : Διαταραχή στην έξοδο V_{fc} (V) της κυψέλης καυσίμου, συναρτήσει του χρόνου t (sec).....	140
Γραφική απεικόνιση 5.5 : Χρονική απόκριση της εξόδου V_{fc} (V) της κυψέλης καυσίμου, συναρτήσει του χρόνου t (sec), με εφαρμογή της διαταραχής στο V_{fc} (V).....	141
Γραφική απεικόνιση 5.6. : Χρονική απόκριση με χρήση απλού PID ελεγκτή.....	148
Γραφική απεικόνιση 5.7. : Χρονική απόκριση με χρήση του Fuzzy PID ελεγκτή.....	149

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 : Γενικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.....	26
Πίνακας 1.2 : Συνοπτικός πίνακας των αντιδράσεων στην άνοδο και κάθοδο των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.....	27
Πίνακας 1.3 : Καύσιμα κυψελών καυσίμου.....	28
Πίνακας 2.1 : Θερμοδυναμική Ανάλυση Κυψέλης Καυσίμου.....	61
Πίνακας 2.2 :	64
Πίνακας 3.1 : Τα αποτελέσματα έπειτα από τη προσαρμογή των μεγεθών στο μοντέλο Larminie - Dicks.....	86
Πίνακας 3.2 : Τα αποτελέσματα έπειτα από τη προσαρμογή των τιμών των ηλεκτρικών στοιχείων στο μοντέλο Larminie-Dicks.....	90
Πίνακας 3.3 : Τα αποτελέσματα έπειτα από τη προσαρμογή των μεγεθών στο μοντέλο Larminie.....	93
Πίνακας 3.4 :	96
Πίνακας 3.5 : Τα αποτελέσματα κατά τη προσαρμογή των μεγεθών στο μοντέλο Winglear, για την προσέγγιση της δυναμικής απόκρισης.....	99
Πίνακας 3.6 :	101
Πίνακας 4.1 : Παράμετροι του δυναμικού μοντέλου της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM.....	120
Πίνακας 5.1 : Εξισώσεις υπολογισμού παραμέτρων του PID ελεγκτή.....	129
Πίνακας 5.2 : Εξισώσεις του Ziegler – Nichols.....	133
Πίνακας 5.3 : Εξισώσεις Συντονισμού των παραμέτρων PID.....	137

Πίνακας 5.4 : Τιμές προσδιορισμού του ελεγκτή με την βοήθεια της μεθόδου Ziegler-Nichols.....	138
Πίνακας 5.5. : Τιμές προσδιορισμού του Fuzzy PID.....	147
Πίνακας 5.6. : Τιμές προσδιορισμού του PID.....	148
Πίνακας 5.7. : Αποτελέσματα εξομείωσης όπου IAE η ολοκλήρωση της απόλυτης τιμής του σφάλματος και ISE η ολοκλήρωση του τετραγώνου του σφάλματος.....	149

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1 : Χαρακτηριστική σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας.....	79
Διάγραμμα 3.2 : Χαρακτηριστική σε διαφορετικές λειτουργικές πιέσεις.....	79
Διάγραμμα 3.3 : Δυναμική μεταβολή του σημείου λειτουργίας.....	81
Διάγραμμα 3.4 : Χαρακτηριστική τάση-ρεύματος μοντέλου Larminie-Dicks.....	88
Διάγραμμα 3.5 : Καμπύλη ισχύος του αντίστοιχου μοντέλου.....	88
Διάγραμμα 3.6 : Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie-Dicks-1.....	89
Διάγραμμα 3.7 : Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie-Dicks -2.....	89
Διάγραμμα 3.8 : Χαρακτηριστική πειράματος προσομοίωσης.....	90
Διάγραμμα 3.9 : Δυναμική μεταβολή από $I=1A$ σε $I=45A$	91
Διάγραμμα 3.10 : Δυναμική απόκριση σε αυξομείωση του ρεύματος.....	91
Διάγραμμα 3.11 : Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie -1.....	95
Διάγραμμα 3.12 : Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie -2.....	95
Διάγραμμα 3.13 : Χαρακτηριστική τροποποιημένου μοντέλου.....	96

Διάγραμμα 3.14 : Δυναμική απόκριση τροποποιημένου μοντέλου.....	97
Διάγραμμα 3.15 : Δυναμική απόκριση μοντέλου Wingelaar-.....	100
Διάγραμμα 3.16 : Δυναμική απόκριση μοντέλου Wingelaar-2.....	100
Διάγραμμα 3.17 : Χαρακτηριστική μοντέλου Wingelaar.....	102
Διάγραμμα 3.18 : Δυναμική απόκριση τροποποιημένου μοντέλου Wingelaar.....	91
Διάγραμμα 4.1 : I-V χαρακτηριστικές καμπύλες για διαφορετική θερμοκρασία.....	107

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πετρέλαιο γίνεται συνεχώς σπανιότερο και η καύση του παράγει ρύπους που μολύνουν το περιβάλλον. Το αποτέλεσμα αυτής της συνεχούς και αυξανόμενης καταστροφής, είναι φανερό στις μέρες μας, μέσω του φαινομένου του θερμοκηπίου καθώς και από την αύξηση των θανάτων παγκοσμίως, λόγω της ρύπανσης της ατμόσφαιρας.

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

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

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

Ο σκοπός της παρούσα διπλωματικής εργασίας, που επισημαίνεται στην εισαγωγή, είναι η μελέτη και η ανάλυση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Οι επιμέρους στόχοι της εργασίας είναι:

- Η ανάλυση των θερμοδυναμικών και ηλεκτροχημικών φαινομένων που κυριαρχούν κατά τη λειτουργία της κυψέλης.
- Η ανάπτυξη ενός δυναμικού μοντέλου προσομοίωσης το οποίο να προβλέπει τη συμπεριφορά της κυψέλης κατά τη μόνιμη και μεταβατική κατάσταση λειτουργίας. Ένα τέτοιο μοντέλο αποσκοπεί στην καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας της κυψέλης, στην αξιολόγηση της απόδοσης της και κατ' επέκταση στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας της. Επιπλέον δίνει τη δυνατότητα σύνδεσης του με μοντέλα ηλεκτρονικών ισχύος, κινητήρων και συστημάτων ελέγχου για τη μελέτη ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτροκίνησης.

Στο **κεφάλαιο 1** περιγράφεται η βασική αρχή λειτουργίας που διέπει τις κυψέλες καυσίμου. Στη συνέχεια, γίνεται παρουσίαση των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου που κυκλοφορούν στην αγορά. Τέλος παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης και των μπαταριών.

Στο **κεφάλαιο 2**, αναλύεται η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, περιγράφεται η δομή της κυψέλης και παρουσιάζονται λεπτομερώς τα θερμοδυναμικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της. Επιπλέον, εξετάζονται ενδελεχώς οι μηχανισμοί που προκαλούν πτώση τάσης κατά τη λειτουργία.

Το **κεφάλαιο 3**, αναφέρεται στη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης κατά τη διάρκεια μεταβατικών φαινομένων. Παρουσιάζονται τα φαινόμενα που προκαλούν καθυστερήσεις στο χρόνο αποκατάστασης της τάσεως καθώς το φορτίο αυξάνεται γρήγορα. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στα ισοδύναμα μοντέλα που περιγράφουν τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης και παρουσιάζονται διάφορα μοντέλα που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία. Τα μοντέλα αυτά, που βασίζονται σε ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα, προσομοιώνουν τη δυναμική λειτουργία της μεμβράνης. Συγκρίνονται οι αποκρίσεις τους σε γρήγορες μεταβολές του φορτίου και περιγράφονται με λεπτομέρεια οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εύρεση των ηλεκτρικών παραμέτρων των αντίστοιχων ισοδύναμων κυκλωμάτων. Τέλος, παρουσιάζεται ένα δυναμικό μοντέλο που προβλέπει τη δυναμική απόκριση ενός συστήματος κυψελών καυσίμου, λαμβάνοντας υπόψη και τις μηχανικές καθυστερήσεις που προκαλούνται από τις αντλίες και τον επεξεργαστή καυσίμου.

Στο **κεφάλαιο 4**, υλοποιείται το δυναμικό μοντέλο στο περιβάλλον του Matlab/Simulink.

Στο **κεφάλαιο 5**, γίνεται η πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου. Εν συνεχεία γίνεται έλεγχος της τάσης εξόδου με μεταβολή της πίεσης του υδρογόνου στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου, με την βοήθεια PI controller.

Στο **κεφάλαιο 6**, παρουσιάζονται οι εφαρμογές των κυψελών καυσίμων στη καθημερινότητα μας, καθώς και οι επιρροές τους στο περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

1.1. Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Παρά τη μοντέρνα - από τεχνολογική άποψη - φύση της τεχνολογίας υδρογόνου, οι κυψέλες καυσίμου είναι γνωστές στην επιστήμη για περισσότερο από ένα αιώνα. Ο ανεξερεύνητος αυτός τομέας της επιστήμης έγινε αντικείμενο εντατικών ερευνών και ανάπτυξης από τις πρώτες κιόλας δεκαετίες του 19ου 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.

Η αρχή της κυψέλης καυσίμου ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό επιστήμονα Christian Friedrich Schonbein το 1838 και εκδόθηκε τον Ιανουάριο του 1839 στο Philosophical Magazine (Johnson Matthey, 2007). Το ηλεκτρικό ρεύμα παραγόταν από τη χημική αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο ή το χλώριο στα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου.

Ωστόσο, ο Ουαλός δικηγόρος και αργότερα επιστήμονας **William Robert Grove** το 1839 πήγε την ιδέα της ηλεκτρόλυσης ένα στάδιο παρακάτω. Κατασκεύασε μια μπαταρία «υγρής κυψέλης» που έμεινε στην ιστορία με την ονομασία «κυψέλη Grove». Ο Grove πίστευε ότι αφού είναι δυνατόν να διαχωριστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη βοήθεια της ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτρόλυση), τότε η αντίστροφη διαδικασία αντιδρώντας το οξυγόνο με το υδρογόνο και παράγοντας ηλεκτρισμό πρέπει να είναι επίσης εφικτή. Για να δοκιμάσει αυτή τη θεωρία, πραγματοποίησε το παρακάτω πείραμα : χρησιμοποίησε ψευδάργυρο και πλατίνα σαν ηλεκτρόδια σε διάλυμα θειικού οξέος διαχωριζόμενα από ένα πορώδες κεραμικό δοχείο.

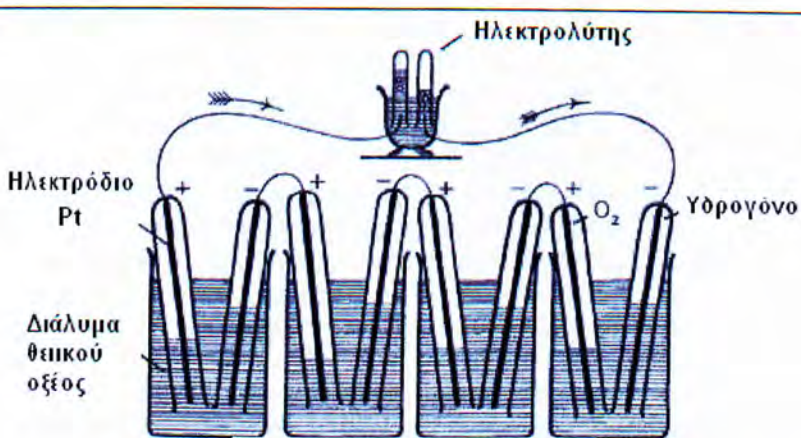


Εικόνα 1.1. : Grove.

Αρχικά, συνέδεσε το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με εξωτερική πηγή τροφοδοσίας και πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο λόγω της διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος σε αυτό. Στη συνέχεια αντικατέστησε την πηγή τροφοδοσίας ηλεκτρικού ρεύματος με ένα αμπερόμετρο και παρατήρησε μια μικρή ροή ρεύματος. Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης αντιστράφηκε, το υδρογόνο και το οξυγόνο επανασυνδέονται και παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή ήταν η πρώτη παρατήρηση της τεχνολογίας κυψέλης καυσίμου κατά την οποία μπορούμε θεωρητικά να

πούμε ότι έχουμε «καύση» υδρογόνου με στόχο την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Το 1842, ο Grove κατασκεύασε την 1^η κυψέλη καυσίμου την οποία ονόμασε μπαταρία του βολταϊκού αερίου (gas voltaic battery), η οποία παρήγαγε ηλεκτρικό ρεύμα συνδέοντας υδρογόνο και οξυγόνο και το περιέγραφε χρησιμοποιώντας θεωρία συσχετισμού. Αναπτύσσοντας το κελί καυσίμου έδειξε ότι ο ατμός μπορεί να διαχωριστεί σε οξυγόνο και υδρογόνο και η διαδικασία μπορεί επίσης να αντιστραφεί. Ήταν ο πρώτος που έδειξε το διαχωρισμό μορίων στα δομικά τους άτομα.



Εικόνα 1.2. : Κυψέλη Καυσίμου.

Η εμφάνιση της «μπαταρίας βολταϊκού αερίου» 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.

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, εξέφρασαν τον προβληματισμό τους για τους περιορισμούς ως προς τη λειτουργία των κυψελών για την εποχή εκείνη. Η συσκευή τους λειτουργούσε στο εργαστήριο για πειραματική έρευνα παράγοντας μικρές ποσότητες ρεύματος, ωστόσο ήταν εξαιρετικά ασύμφορη

η κατασκευή της σε καταναλωτική εμβέλεια. Για ένα διάστημα, λόγω της πολυπλοκότητας και του κόστους της τεχνολογίας τους, οι κυψέλες καυσίμου παρέμειναν περιορισμένες σε εργαστηριακό επίπεδο.

Ο **Friedrich Wilhelm Ostwald**, το 1894, συνείσφερε σημαντικά στη θεωρητική κατανόηση της λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου. Ο Ostwald πρότεινε μια διαδικασία συνδυασμού οξυγόνου και άνθρακα. Η πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας απέτυχε εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (της τάξης των 1000°C) και των προβλημάτων που δημιουργήθηκαν, όσον αφορά την αντοχή και την ομαλή συμπεριφορά των υλικών σε αυτές τις θερμοκρασίες. Από τότε και μετά οι ερευνητικές προσπάθειες εστιάστηκαν στην αντίδραση υδρογόνου – οξυγόνου, η οποία μπορεί να ελεγχθεί ευκολότερα.

Ο μηχανικός **Francis Thomas Bacon** θα γράψει το επόμενο μεγάλο κεφάλαιο στην ιστορία των κυψελών καυσίμου. Το 1932 επανέφερε το μοντέλο που ανέπτυξαν οι Mond και Langer και εφαρμόζοντας μια σειρά μετατροπών κατασκεύασε το 1939 την «κυψέλη Bacon», όπως ο ίδιος την ονόμασε, η οποία στην ουσία είναι η πρώτη αλκαλική κυψέλη καυσίμου. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου θα δούλεψε στο πρόγραμμα ανάπτυξης κυψελών καυσίμου για χρήση από το βασιλικό στόλο υποβρυχίων, ωστόσο η απασχόλησή του με ένα άλλο στρατιωτικό πρόγραμμα πάγωσε την έρευνά του. Μετά το τέλος του πολέμου θα γίνει μέλος του πανεπιστημίου του Cambridge και το 1958 παρουσίασε 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 Μεμβράνης 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.

Κατά 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.

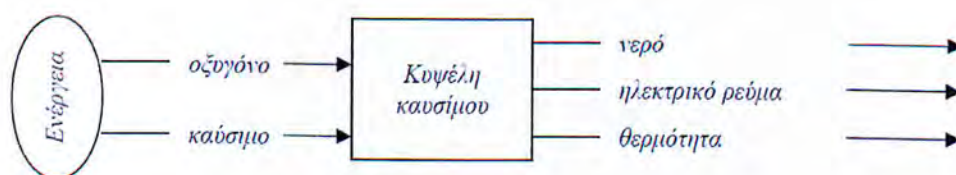
Τα τελευταία χρόνια κυψέλες καυσίμου έχουν χρησιμοποιηθεί για την τροφοδότηση νοσοκομείων και σχολείων. Παράλληλα, οι περισσότερες μεγάλες εταιρείες κατασκευής αυτοκινήτων έχουν δημιουργήσει πρότυπα μοντέλα οχημάτων τροφοδοτούμενα από κυψέλες καυσίμου ενώ επιδείξει δοκιμαστικών λεωφορείων έχουν πραγματοποιηθεί σε χώρες της βόρειας Αμερικής και της Ευρώπης. [28] [29] [30]

1.2. ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών γίνεται μετατροπή μιας μορφής ενέργειας σε ηλεκτρική. Τέτοιες περιπτώσεις είναι η ανεμογεννήτρια, όπου η κινητική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική, τα φωτοβολταϊκά συστήματα, όπου η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική και οι κυψέλες καυσίμου, όπου η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική.

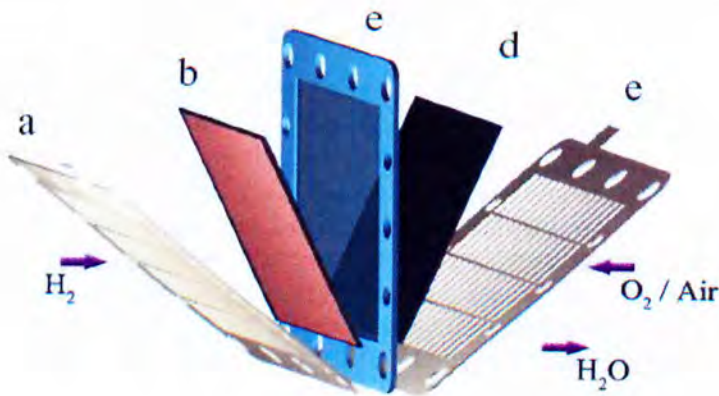
Στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου για την ηλεκτροχημική μετατροπή απαιτείται η χρήση ενός καυσίμου, όπου ενώνεται ηλεκτροχημικά με ένα οξειδωτικό, το οξυγόνο, χωρίς καύση. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται μέσα στη κυψέλη οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας και νερού. Για τη συνεχή λειτουργία της κυψέλης είναι απαραίτητη η αδιάκοπη παροχή τόσο του καυσίμου όσο και του οξυγόνου.

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η ενεργειακή μετατροπή της κυψέλης:

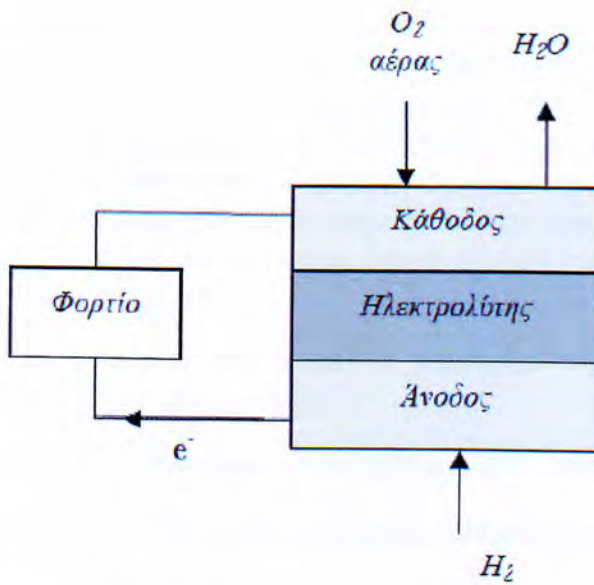


Σχήμα 1.1. : Αναπαράσταση χημικής μετατροπής.

Μία κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (την άνοδο και την κάθοδο) και από έναν ηλεκτρολύτη στη μέση. Το στρώμα της ανόδου και της καθόδου αποτελείται από το στρώμα διάχυσης των αερίων, το οποίο είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη κατανομή τους στην επιφάνεια του καταλύτη, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή επαφή του αερίου. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κυψέλη συμβαίνουν στην επιφάνεια πριν τον ηλεκτρολύτη, η οποία είναι εμπλουτισμένη μ' έναν καταλύτη, που συνήθως είναι η πλατίνα ή το παλλάδιο.



Εικόνα 1.3. : Κυψέλη Καυσίμου.



Σχήμα 1.2. : Λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

Οι κυψέλες καυσίμου πλεονεκτούν έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης και των μπαταριών σε πολλά σημεία. Η παραγωγή μηχανικής ενέργειας στις μηχανές εσωτερικής καύσης πραγματοποιείται με τη μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμική, συνδυάζοντας το καύσιμο και το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Η παραγόμενη θερμική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική με αρκετές όμως απώλειες λόγω του περιορισμού

του κύκλου Carnot. Η απουσία του περιορισμού αυτού είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου λόγω της απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και επομένως του μεγαλύτερου βαθμού απόδοσης τους.

Οι μπαταρίες από την άλλη, είναι και αυτές ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια άμεσα σε ηλεκτρική. Η κύρια διαφορά τους με τις κυψέλες εντοπίζεται στο γεγονός, ότι η μπαταρία περιέχει τα αντιδρώντα στο εσωτερικό της, συνεπώς όταν εκφορτίζεται, πρέπει να αντικατασταθεί ή να φορτιστεί εκ νέου. Σε αντίθεση με την μπαταρία, τα αντιδρώντα στην κυψέλη είναι αποθηκευμένα εξωτερικά και πρέπει να υπάρχει συνεχόμενη τροφοδοσία τους για την εύρυθμη λειτουργία της. Τα αντιδρώντα της κυψέλης που είναι συνήθως υδρογόνο και οξυγόνο είναι αποθηκευμένα σε δεξαμενές υψηλής πίεσης οι οποίες επιτρέπουν την εύκολη αντικατάστασή τους.

1.3. Τύποι 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 τους και για τα καύσιμα τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις η κατηγοριοποίηση γίνεται με βάση το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί δεκάδες τύποι κυψελών καυσίμου.

Οι βασικές κατηγορίες των κυψελών καυσίμου που διακρίνονται ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη είναι οι εξής :

- 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).

Επίσης, μπορούν να διακριθούν και με βάση το καύσιμο που χρησιμοποιούν:

- Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC) ή Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). Είναι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας κάποια αλκοόλη (π.χ. μεθανόλη) χωρίς επεξεργασία. Συνήθως είναι PEMFC.
- Direct Carbon Fuel Cell (DCFC). Είναι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας άνθρακα σαν καύσιμο στην άνοδο χωρίς ενδιάμεσο στάδιο αεριοποίησης. Μπορεί να είναι SOFC, MCFC ή AFC. Τέτοιου τύπου κυψέλες θεωρητικά μπορούν να φτάσουν σε υψηλές αποδόσεις αλλά υπάρχουν διάφορα πρακτικά προβλήματα

Ακόμη, ένας άλλος τρόπος διάκρισης είναι με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας.

- Χαμηλής θερμοκρασίας: είναι οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC).
- Μεσαίας θερμοκρασίας: είναι οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).
- Υψηλής θερμοκρασίας: είναι οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) και οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται συγκεντρωτικά τα γενικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου. [3]

ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ						
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Υδροξείδιο του καλίου	Πολυμερές	Πολυμερές	Φωσφορικό Οξύ	Μίγμα Ανθρακικών Αλκαλίων	Σταθεροποιημένο ζιρκόνιο
Κατάσταση ηλεκτρολύτη	Υγρός	Στερεός	Στερεός	Ακίνητοποιημένο υγρό	Ακίνητοποιημένο υγρό	Στερεός
Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	60-90	70-100	90	150-220	600-700	650-1000
Ανταλλάξιμο φορτίο	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Άνοδος	Νικέλιο (Ni) ή Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt) ή Ρουθήνιο (Ru)	Λευκόχρυσος (Pt)	Οξείδιο του Νικελίου (NiO) ή του χρωμίου	Στερεός
Κάθοδος	Λευκόχρυσος (Pt) ή οξείδιο του νικελίου	Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt) ή Ρουθήνιο (Ru)	Λευκόχρυσος (Pt)	Οξείδιο του Νικελίου (NiO)	Σταθεροποιημένο ζιρκόνιο
Δομή Κυψέλης		Βασισμένη σε Γραφίτη	Ανοξείδωτο Ατσάλι			Κεραμικό Υλικό
Καταλύτης		Λευκόχρυσος (Pt)		Λευκόχρυσος (Pt)	Νικέλιο	Υπεροξείδια
Θερμότητα από Συμπαράγωγη	Καθόλου	Χαμηλής ποιότητας	Καθόλου	Αποδεκτή για πολλές εφαρμογές	Υψηλή	Υψηλή

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

Πίνακας 1.1. : Γενικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.

Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και κάθοδο των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.

	Άνοδος	Κάθοδος	Ρύποι
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	$\text{CO}_{32}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_{32}^-$	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2$
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 1.2. : Συνοπτικός πίνακας των αντιδράσεων στην άνοδο και κάθοδο των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.

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

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου τα καύσιμα που δέχονται.

Αέριες ουσίες	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC

H ₂	Καύσιμο	Καύσιμο	Καύσιμο	Καύσιμο	Καύσιμο
CO	Δηλητήριο (αναστρέψιμο) μέγιστο 50ppm	Δηλητήριο	Δηλητήριο (πρέπει <0.5%)	Καύσιμο	Καύσιμο
CH ₄	Διαλύτης	Δηλητήριο	Διαλύτης	Διαλύτης	Καύσιμο
CO ₂ + H ₂ O	Διαλύτης	Δηλητήριο	Διαλύτης	Διαλύτης	Διαλύτης
S ως (H ₂ S + COS)	Δηλητήριο (ανεπαρκείς μελέτες)	Δηλητήριο	Δηλητήριο (πρέπει <50ppm)	Δηλητήριο (πρέπει <0.5ppm)	Δηλητήριο (πρέπει <1ppm)

Πίνακας 1.3. : Καύσιμα κυψελών καυσίμου.

Παρατήρηση: Όταν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το CO ως καύσιμο η αντίδραση που συμβαίνει στο εσωτερικό της κυψέλης είναι η παρακάτω:



Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες είτε στο εσωτερικό της κυψέλης, για κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας όπως οι SOFC και οι MCFC, είτε σε κάποιον εξωτερικό επεξεργαστή καυσίμου (reformer).

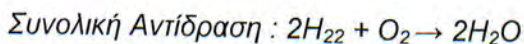
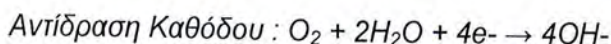
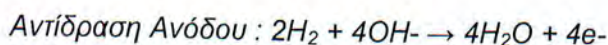
Εν συνεχεία παρουσιάζονται αναλυτικά οι τύποι των κυψελών καυσίμου : [1] [2] [31] [32] [34] [35]

1.3.1. Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (AFC)

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 ανήκουν ανάμεσα στις πλέον πιο αποδοτικές πηγές 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 έως 220°C. Ωστόσο, νέα μοντέλα αλκαλικών κυψελών λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, 23°C έως 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 και παράγει νερό και ηλεκτρόνια. Το νερό που σχηματίζεται στην άνοδο κινείται πίσω προς την κάθοδο για να αναπαράξει ανιόντα υδροξειδίου.

Οι χημικές αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα σαν παραπροϊόν :

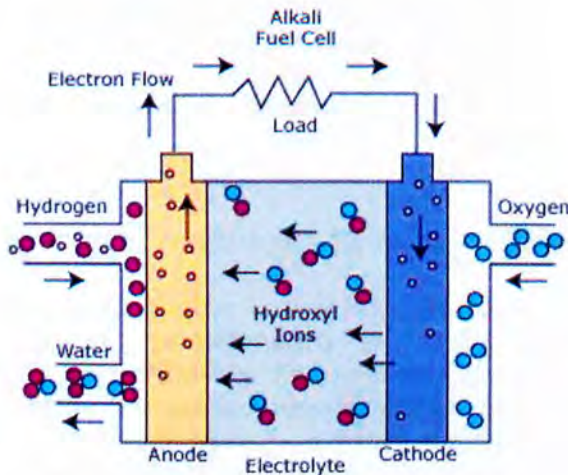


Χαρακτηριστικό στοιχείο των αλκαλικών κυψελών καυσίμου είναι η μεγάλη τους ευαισθησία σε CO₂ που μπορεί να ενυπάρχει στο καύσιμο ή στον αέρα. Το CO₂ αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη, προσβάλλοντάς τον γρήγορα και μειώνοντας σημαντικά την αποδοτικότητα της κυψέλης, ενώ ταυτόχρονα περιορίζει και το χρόνο ζωής 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 H₂O, και το CH₄, 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, ως προς τα ηλεκτρόδια, μπορεί να κατασκευαστεί από μια σειρά φθηνών υλικών συγκριτικά με άλλους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στα υπόλοιπα ήδη κυψελών 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 8.000 ώρες. Για να γίνουν οικονομικά βιώσιμες σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, οι κυψέλες αυτές πρέπει να επιτύχουν χρόνους λειτουργίας οι οποίοι θα ξεπερνούν τις 40.000 ώρες, το οποίο είναι ανέφικτο μέχρι στιγμής λόγω προβλημάτων ανθεκτικότητας υλικών. Το εμπόδιο αυτό είναι πιθανότατα το πιο σημαντικό για την εμπορευματοποίησή τους.



Εικόνα 1.4. : Δομή Αλκαλικής Κυψέλης Καυσίμου.

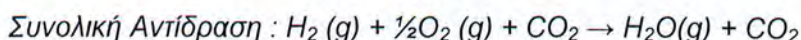
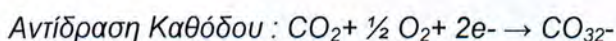
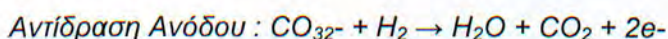
1.3.2. Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (MCFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFCs) 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 70, ενώ οι μέθοδοι κατασκευής, η απόδοση και η διάρκειά τους έχουν βελτιωθεί σημαντικά. Σήμερα, το είδος αυτό, των 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

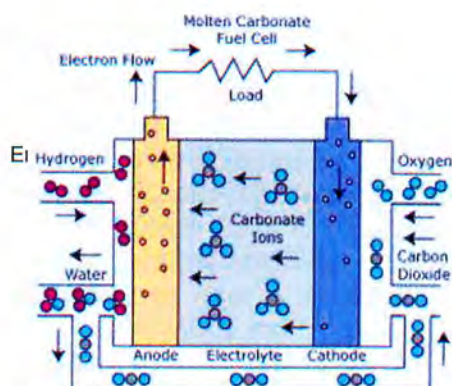
ανθρακικό κάλιο και ανθρακικό λίθιο με ανθρακικό νάτριο. Για την τήξη των ανθρακικών αλάτων και την επίτευξη υψηλής κινητικότητας ιόντων διαμέσω του ηλεκτρολύτη οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 650°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες τα άλατα λιώνουν 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 ακολουθούν παρακάτω :



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, 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 ανοξείδωτο 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, σε σύγκριση με 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 υπολείμματα θείου 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. Επιπλέον, 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. Το CO₂, όμως, 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 1.5. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων.

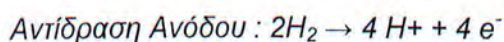
1.3.3. Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFCs)

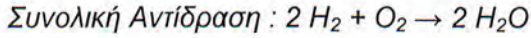
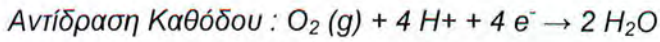
Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs) ήταν οι πρώτες που εμπορευματοποιήθηκαν. Αναπτύχθηκαν στα του 1960 και δοκιμάζονται από το 1970, έχοντας βελτιώσει σημαντικά τη σταθερότητα, την αποδοτικότητα και το κόστος τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά τους, έχουν καταστήσει σημαντικό υποψήφιο για ακίνητες εφαρμογές, ωστόσο έχουν χρησιμοποιηθεί και για την τροφοδοσία της ισχύος 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, όπως ακολουθούν:



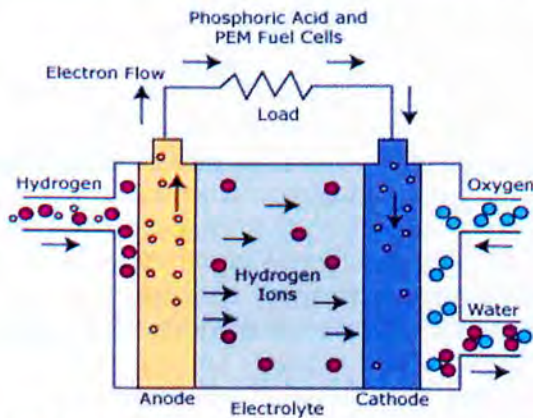


Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος έχουν απόδοση μεγαλύτερη από 40% στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Όταν λειτουργούν σε εφαρμογές συμπαραγωγής η συνολική απόδοση φτάνει περίπου το 85%. Επιπροσθέτως, στη θερμοκρασία λειτουργίας τους η πλεονάζουσα θερμότητα είναι ικανή να θερμάνει νερό ή να παράξει ατμό σε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

Η υψηλή απόδοση σε εφαρμογές συμπαραγωγής είναι ένα από τα πλεονεκτήματα των κυψελών αυτών. Στον τύπο αυτό 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 1.6. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος.

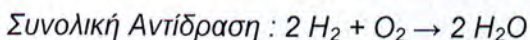
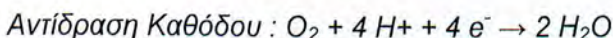
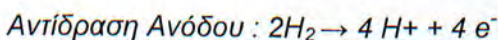
1.3.4. Κυψέλες Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC)

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 PEMFCs 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:



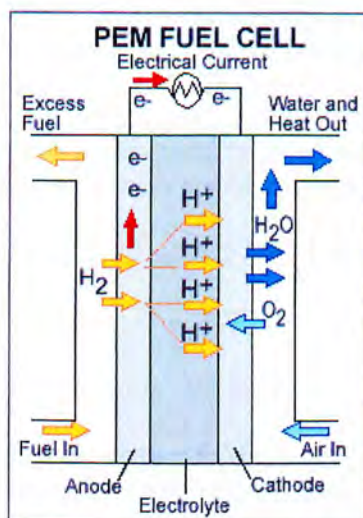
Συγκρινόμενες με άλλα είδη κυψελών καυσίμου οι κυψέλες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων παράγουν μεγαλύτερη ισχύ για δεδομένο όγκο ή βάρος της διάταξης. Αυτή η υψηλή πυκνότητα ισχύος τις καθιστά συμπαγείς και ελαφριές. Ακόμη, η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι χαμηλότερη από 100°C, γεγονός που τους επιτρέπει 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. Ο στερεός ηλεκτρολύτης επηρεάζεται λιγότερο από δυσκολίες περιορισμού λειτουργίας και αντιμετωπίζει λιγότερα προβλήματα με διαβρώσεις, συγκρινόμενος με άλλα είδη, 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 αρκετά

υψηλές ώστε να επιτρέψουν λειτουργία συμπαραγωγής. Εν τω μεταξύ, 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.

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-ρουθηνίου η οποίοι θα είναι πιο ανθεκτικοί στις μολύνσεις αυτές.



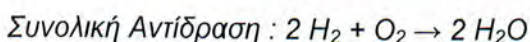
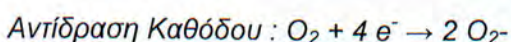
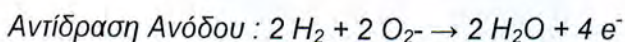
Εικόνα 1.7. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων.

1.3.5. Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (SOFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFCs) αποτελούν αυτή τη στιγμή τις πλέον υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες που αναπτύσσονται. Μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 600°C και 1000°C, επιτρέποντας έτσι τη χρήση ενός πλήθους 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 ερευνώνται, 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:



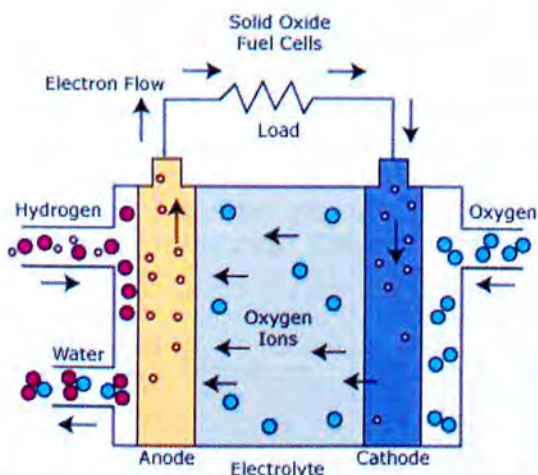
Η αποδοτικότητα λειτουργίας των SOFCs στην παραγωγή ηλεκτρισμού είναι ανάμεσα στις υψηλότερες για κυψέλες καυσίμου και κυμαίνεται στο 60%. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει εφαρμογές συμπαραγωγής για τη δημιουργία ατμού υψηλής πίεσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές. Ο συνδυασμός κυψέλης υψηλής θερμοκρασίας με τουρμπίνα, μέσα σε μια υβριδική κυψέλη καυσίμου, αυξάνει περαιτέρω τη συνολική απόδοση παραγωγής ηλεκτρισμού, με 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 υποψήφιος 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, αναμορφώνοντας τα εσωτερικά, ενώ δεν παρουσιάζει 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.



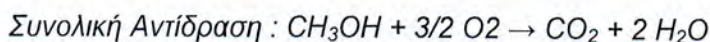
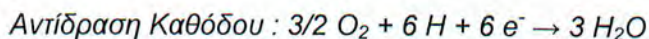
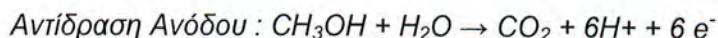
Εικόνα 1.8. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Στερεών Οξειδίων.

1.3.6. Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης (DMFCs)

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 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 το οξυγόνο από τον αέρα και τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα, σχηματίζοντας νερό στην κάθοδο.

Οι χημικές αντιδράσεις σε άνοδο και κάθοδο είναι οι εξής:



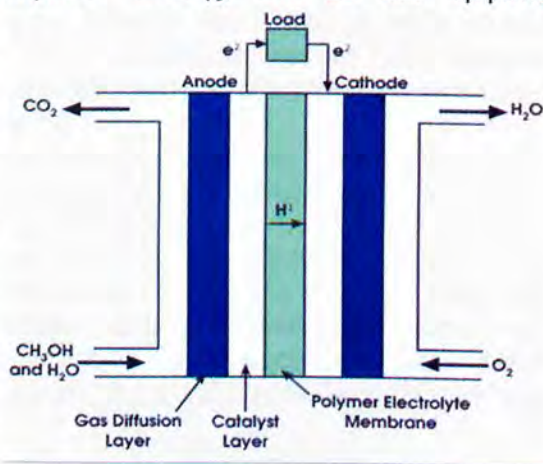
Οι DMFCs αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Η χαμηλή τους απόδοση και πυκνότητα ισχύος μαζί με άλλα προβλήματα δε συνέβαλαν στη δημοτικότητά τους. Βελτιώσεις στους καταλύτες και άλλες πρόσφατες εξελίξεις έχουν αυξήσει την πυκνότητα ισχύος τους είκοσι φορές ενώ η απόδοσή τους μπορεί να φτάσει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

Οι κυψέλες αυτές έχουν δοκιμαστεί σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 50°C έως 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. Επίσης, 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 οξειδωση της μεθανόλης, σε ιόντα υδρογόνου και διοξειδίου 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 1.9. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης.

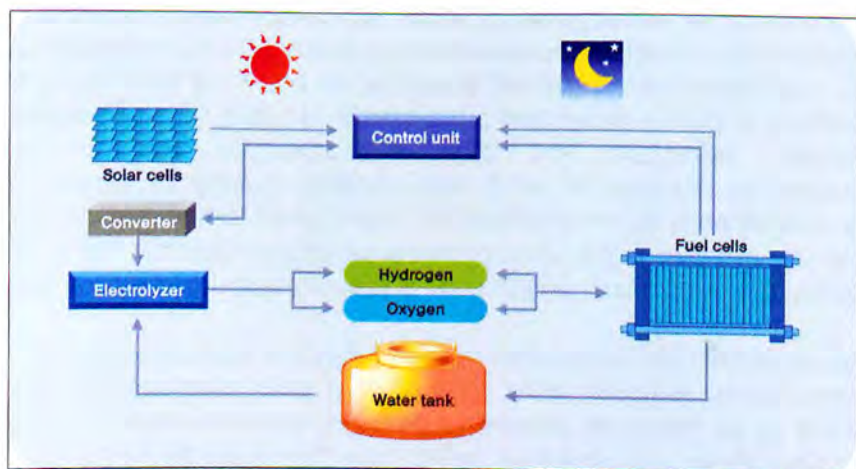
1.3.7. Άλλα Είδη Κυψελών Καυσίμου

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.

1.3.7.1. Αναγεννώμενες Κυψέλες Καυσίμου (Regenerative Fuel Cell – RFC)

Η αναγεννώμενη κυψέλη καυσίμου (Regenerative Fuel Cell – RFC) είναι ένα σύστημα που μπορεί να λειτουργεί σε κλειστό βρόχο και να αποτελέσει 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 100.000 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 1.10. : Διάγραμμα Λειτουργίας Αναγεννούμενης Κυψέλης Καυσίμου.

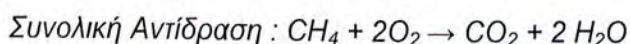
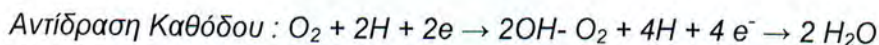
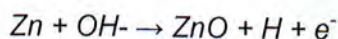
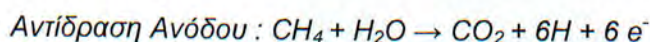
1.3.7.2. Κυψέλες Καυσίμου Ψευδαργύρου - Αέρα (Zinc-Air Fuel Cells – ZAFCS)

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 ακόλουθες:



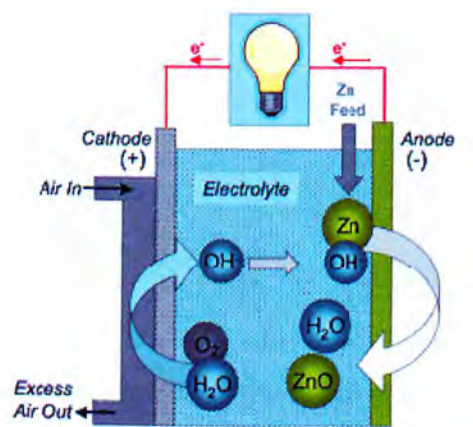
Η χημική αυτή διαδικασία είναι παρόμοια με αυτήν μιας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, ωστόσο ο ανεφοδιασμός είναι πολύ διαφορετικός και παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά με τις μπαταρίες. Οι ZAFCS περιέχουν μια «δεξαμενή καυσίμου» ψευδαργύρου και έναν καταψύκτη ψευδαργύρου που αυτόματα 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 – περίπου 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, χρήσιμοι σε πολλές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές.

Ο ηλεκτρολύτης των ZAFCS εμφανίζει κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τους ηλεκτρολύτες άλλων κυψελών. Δε χρειάζεται να διαποτιζείται 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. Επίσης, 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.



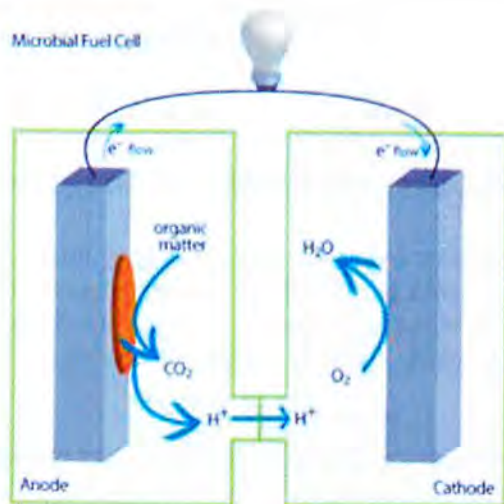
Εικόνα 1.11. : Δομή Κυψέλης Καυσίμου Ψευδαργύρου-Αέρα.

1.3.7.3. Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου (Microbial Fuel Cells – MFCs)

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. Εμπιερχόμενες 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 σε σχέση με άλλα είδη κυψελών καυσίμου, στους 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 ζυθοποιείες που παράγουν οργανικά απόβλητα τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμο για μικροβιακές κυψέλες καυσίμου.



Εικόνα 1.12. : Δομή Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου.

1.3.7.4. Πρωτονικές Κεραμικές Κυψέλες Καυσίμου (Protonic Ceramic Fuel Cells - PCFCs)

Οι πρωτονικές κεραμικές κυψέλες καυσίμου (Protonic Ceramic Fuel Cells - PCFCs) παρουσιάζουν παρόμοια θερμικά και κινητικά πλεονεκτήματα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες (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 της αφιδάτωσης της μεμβράνης, όπως γίνεται στις PEMFCs, ενώ είναι αδύνατη ή πιθανή διαρροή του καθώς δεν είναι υγρός, όπως μπορεί να συμβεί στις PAFCs.

1.4. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα

Οι κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες διατάξεις παραγωγής ενέργειας [9], όπως είναι οι μηχανές εσωτερικής καύσης, καθώς και από άλλους τύπους κυψελών καυσίμου, δηλαδή τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέως (PAFC), Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) κ.α.

Τα **πλεονεκτήματα** των κυψελών καυσίμου ακολουθούν :

- Αποτελούν πιο καθαρή πηγή ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν μόνο ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Το υδρογόνο δεν παράγεται μόνο του στη φύση, οπότε πρέπει να παραχθεί. Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται βασικά με τρεις τρόπους: με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, με τη βοήθεια ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η φωτοβολταϊκή, η αιολική, η υδραυλική, η γεωθερμική και η βιομάζα, και τέλος με ηλεκτρόλυση. Επικρατέστερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Στην περίπτωση, που το υδρογόνο παράγεται από ορυκτό καύσιμο, η ρύπανση που προκαλείται είναι αρκετά μικρή.
- Έχουν μεγαλύτερη απόδοση. Οι κυψέλες καυσίμου δε λειτουργούν σε θερμοδυναμικό κύκλο, επομένως δεν έχουν το αντίστοιχο αυστηρό όριο για την απόδοση, συνεπώς ισχύει για αυτές το όριο απόδοσης της χημικής αντίδρασης, το οποίο είναι υψηλότερο.
- Είναι πολύ αθόρυβες, καθώς τα κινούμενα μηχανικά μέρη είναι ελάχιστα.
- Είναι πιο αξιόπιστες, διότι δε διαθέτουν πολλά μηχανικά μέρη.
- Λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

- Ανταποκρίνονται πιο γρήγορα στις μεταβολές του φορτίου.
- Οι κυψέλες υδρογόνου είναι πιο αξιόπιστες, λόγω της λιγότερης συντήρησης και έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.
- Ένα ακόμη πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, είναι η υψηλή πυκνότητα ισχύος.

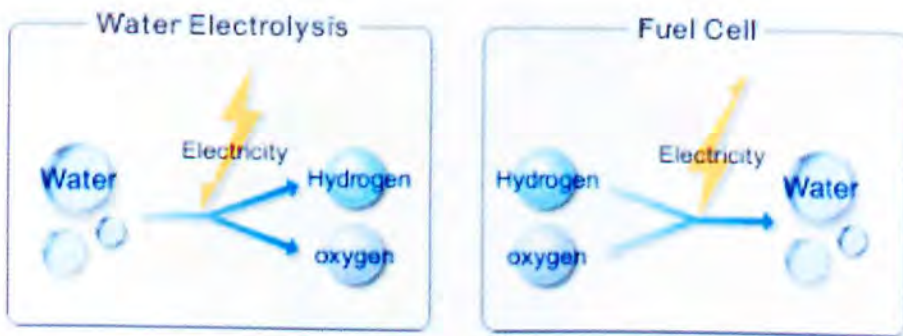
Τα **μειονεκτήματα** των κυψελών καυσίμου συνοψίζονται παρακάτω :

- Το κόστος το κυψελών καυσίμου είναι πάρα πολύ μεγάλο.
- Η παραγωγή, η μεταφορά, η διανομή και η αποθήκευση του υδρογόνου παρουσιάζουν πολλές δυσκολίες. Παράλληλα, η δημιουργία των κατάλληλων υποδομών του δίκτυο μεταφοράς και διανομής υδρογόνου απαιτεί τεράστια κεφάλαια.
- Η ευαισθησία της κυψέλης καυσίμου στο μονοξειδίο του άνθρακα.
- Η χρήση του λευκόχρυσου ως καταλύτη είναι από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, λόγω του μεγάλου κόστους του πολύτιμου μετάλλου. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του λευκόχρυσου που απαιτείται, μειώθηκε ραγδαία την τελευταία δεκαετία, αλλά χρειάζεται περεταίρω έρευνα έτσι ώστε οι PEM να γίνουν περισσότερο ανταγωνιστικές.
- Συνυπολογίζοντας όλο τον εξοπλισμό που χρειάζονται για τη λειτουργία τους, τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι βαρύτερα και πιο ογκώδη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1. Δομή και Αρχή Λειτουργίας Ιδανικής Κυψέλης Καυσίμου

Η βασική αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, ουσιαστικά είναι το αντίθετο της ηλεκτρόλυσης. Ηλεκτρόλυση είναι η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, όταν μέσα από αυτό ρέει ηλεκτρικό ρεύμα. Στις κυψέλες καυσίμου, το υδρογόνο «ξαναενώνεται» με το οξυγόνο, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα.



Σχήμα 2.1 : Ηλεκτρόλυση-Κυψέλη καυσίμου

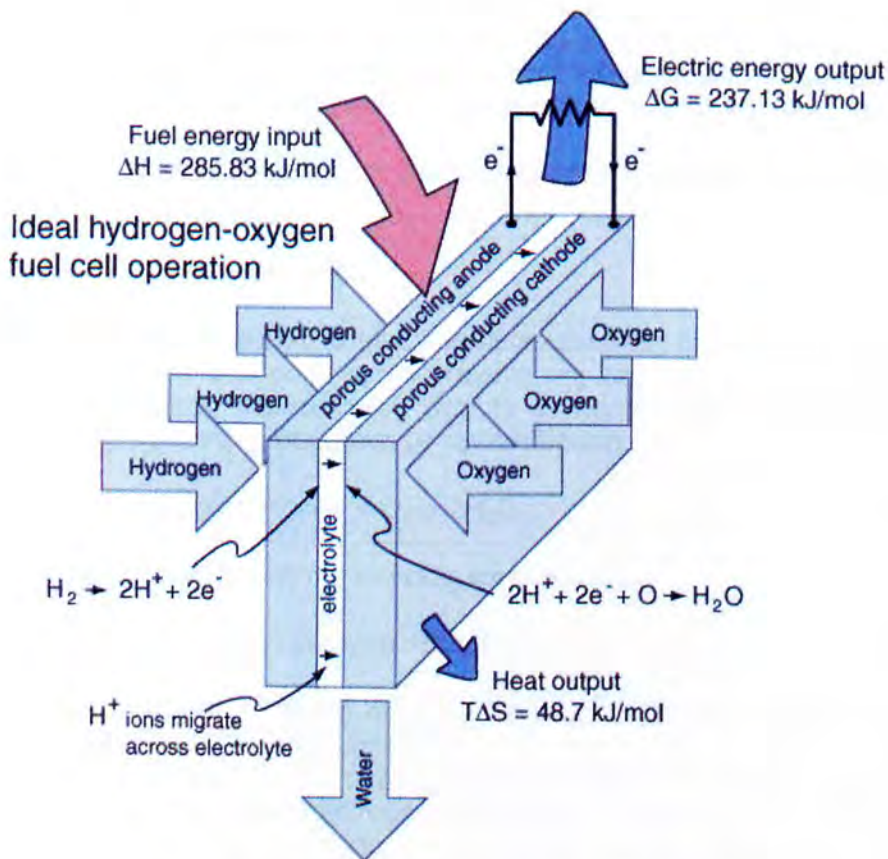
Τα κύρια στοιχεία μιας κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος επιτρέπει στα ιόντα να τον διαπερνούν και τα ηλεκτρόδια στην άνοδο και στην κάθοδο, τα οποία κατασκευάζονται από πορώδη αγώγιμα υλικά με στόχο τη διάχυση του καυσίμου και της οξειδωτικής ουσίας καθώς και την αγωγή των

Αναλυτικότερα:

- Ο ηλεκτρολύτης διευκολύνει την ηλεκτροχημική αντίδραση, επιτρέπει στα ιόντα, είτε αρνητικά είτε θετικά ανάλογα με το είδος της κυψέλης και του καυσίμου να τον διαπερνούν, διευκολύνει τη μεταφορά των αντιδρώντων ουσιών από και προς τα ηλεκτρόδια και ταυτόχρονα αποτελεί ένα φυσικό εμπόδιο που αποτρέπει την απ' ευθείας ανάμιξη του καυσίμου με την οξειδωτική ουσία.

- Τα ηλεκτρόδια παρέχουν την επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική αντίδραση, παρέχουν ηλεκτρική σύνδεση με το φορτίο, μοιράζουν τις ουσίες που αντιδρούν ομοιόμορφα και οδηγούν τα προϊόντα της αντίδρασης στην έξοδο της κυψέλης. Για τους παραπάνω λόγους κατασκευάζονται από πορώδη και αγώγιμα υλικά.

Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται μια απλοποιημένη αναπαράσταση της λειτουργίας μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου.



Σχήμα 2.2 : Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου με καύσιμο υδρογόνο και οξειδωτική ουσία οξυγόνο.

Κατά τη λειτουργία της η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο στην άνοδο, το οποίο στην απλούστερη περίπτωση είναι καθαρό υδρογόνο και με μια οξειδωτική ουσία στην κάθοδο, η οποία στην απλούστερη

περίπτωση είναι καθαρό οξυγόνο. Η ηλεκτροχημική αντίδραση συμβαίνει ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη γι' αυτό είναι σημαντικό να υπάρχουν πολλές περιοχές που να μπορεί η ουσία που αντιδρά να έρχεται σε επαφή και με το ηλεκτρόδιο και με τον ηλεκτρολύτη ταυτόχρονα. Η δημιουργία τέτοιων περιοχών μπορεί να αυξήσει την απόδοση.

Στις κυψέλες καυσίμου με υγρό ηλεκτρολύτη πρέπει ένα μέρος του πορώδους ηλεκτροδίου να έρθει σε επαφή με τον υγρό ηλεκτρολύτη επιτρέποντας όμως ταυτόχρονα και τη μεταφορά των αντιδρώντων ουσιών.

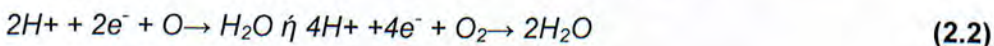
Υπερβολική κάλυψη του ηλεκτροδίου με υγρό μπορεί να «πλημμυρίσει» το ηλεκτρόδιο και να εμποδίσει τη μεταφορά των αντιδρώντων μειώνοντας την απόδοση.

Στις κυψέλες καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη πρέπει να δημιουργηθούν όσο το δυνατόν περισσότερες περιοχές που να επιτρέπουν στα αντιδρώντα να έρθουν σε επαφή και με το ηλεκτρόδιο και με τον ηλεκτρολύτη. Συνήθως, στην περιοχή κοντά στον ηλεκτρολύτη το ηλεκτρόδιο κατασκευάζεται από ουσίες που παρουσιάζουν ηλεκτρική και ιονική αγωγιμότητα.

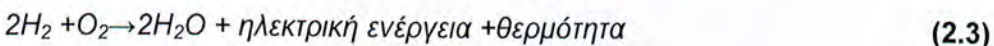
Όταν το υδρογόνο φτάσει σε μια τέτοια περιοχή αντιδρά σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Τα 2 H⁺, τα οποία είναι στην ουσία δύο πρωτόνια, περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και αντιδρούν με το οξυγόνο της καθόδου μαζί με τα δύο ηλεκτρόνια που έχουν περάσει μέσα από το φορτίο παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια(βλέπε σχήμα 2.3) σύμφωνα με την αντίδραση:



Η συνολική αντίδραση της κυψέλης καυσίμου είναι:



Όπως βλέπουμε το τελικό προϊόν είναι νερό, θερμότητα (48.7KJ/mol) και ηλεκτρική ενέργεια (237.13 KJ/mol).

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

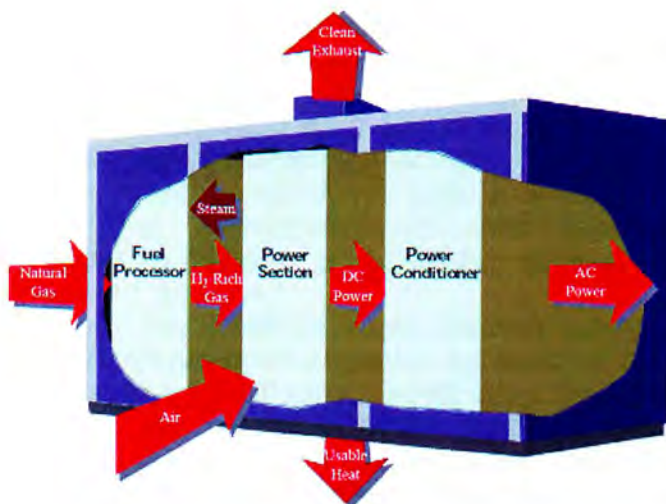
2.1.1. Σύστημα Κυψέλων Καυσίμου

Ένα ολοκληρωμένο σύστημα κυψέλης καυσίμου στην πράξη πέρα από την κυψέλη καυσίμου αποτελείται και από μια σειρά άλλων υποσυστημάτων. Τα βασικότερα από αυτά είναι τα εξής:

- Μονάδα επεξεργασίας καυσίμου(Reformer): Στην περίπτωση που το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, μια τέτοια μονάδα δεν χρειάζεται. Για τα υπόλοιπα όμως καύσιμα όπως, για παράδειγμα το φυσικό αέριο ή τη μεθανόλη, η μονάδα αυτή είναι απαραίτητη για να επεξεργαστεί το καύσιμο και να δημιουργήσει ένα αέριο με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο.
- Παροχή αέρα (Air Supply): Συνήθως χρησιμοποιείται κάποιος συμπιεστής ή και κάποιιο φίλτρο.
- Διαχείριση θερμοκρασίας (Thermal Management): Πρέπει με κάποιο τρόπο να γίνεται απαγωγή της θερμότητας που παράγεται. Η θερμότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή θερμότητας, σε υβριδικό σύστημα με ατμοστρόβιλο, στη μονάδα επεξεργασίας καυσίμου ή και με κάποιο τρόπο να γίνει απαγωγή της στο περιβάλλον.
- Διαχείριση νερού (Water Management): Ανάλογα με το είδος της κυψέλης καυσίμου ο ηλεκτρολύτης μπορεί να χρειάζεται νερό για να λειτουργήσει πιο αποδοτικά. Επομένως ένα μέρος του νερού που παράγεται μπορεί να εισάγεται ξανά με το καύσιμο. Βέβαια, υπερβολική εισαγωγή νερού μπορεί να οδηγήσει σε «πλημμύρα» τον ηλεκτρολύτη.
- Σύστημα μετατροπής της ισχύος (Power Conditioning System-PCS ή Power Conditioning Unit-PCU): Εφόσον η έξοδος της κυψέλης καυσίμου είναι συνεχής τάση(dc) και μάλιστα με πλάτος που μπορεί να αλλάζει, είναι απαραίτητη η μετατροπή της σε εναλλασσόμενη(ac) με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών ισχύος για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί τόσο από φορτία όσο και από το δίκτυο. Σε αυτό το σύστημα θα αναφερθούμε με περισσότερες λεπτομέρειες σε επόμενο κεφάλαιο.
- Διάφοροι ελεγκτές (Controllers): Για τον έλεγχο του καυσίμου, των ηλεκτρονικών ισχύος καθώς και των επιμέρους συστημάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι βασικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου. Ξεκινώντας με την επεξεργασία του καυσίμου, ένα συμβατικό καύσιμο(φυσικό αέριο, ή άλλοι αέριοι υδρογονάνθρακες, μεθανόλη, νάφθα ή άνθρακα) μετά από κατάλληλη διεργασία μετατρέπεται σε ένα αέριο υψηλής περιεκτικότητας υδρογόνου. Η ενεργειακή μετατροπή πραγματοποιείται όταν παράγεται ηλεκτρική ενέργεια(dc τάση) από τις μεμονωμένες κυψέλες καυσίμου οι οποίες

συνδυάζονται με τη δομή της στοίβας(stack). Τελικά οι μετατροπείς των ηλεκτρονικών ισχύος (PCS) μετατρέπουν την ηλεκτρική ισχύ από το dc σε ρυθμιζόμενο dc ή ac κατάλληλο πλέον για χρήση.



Σχήμα 2.3 : Οι σημαντικότερες διεργασίες σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου.

2.2. Δομή Κυψέλης Καυσίμου

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. Αξίζει να αναφερθεί πως εκείνη την εποχή η τεχνολογία καταλυτών ήταν τέτοια ώστε να απαιτούνται 28 mgg λευκόχρυσου για κάθε τετραγωνικό εκατοστό ηλεκτροδίου, ποσότητα που στις ημέρες μας έχει πέσει σε λιγότερο από 0,2 mgg 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

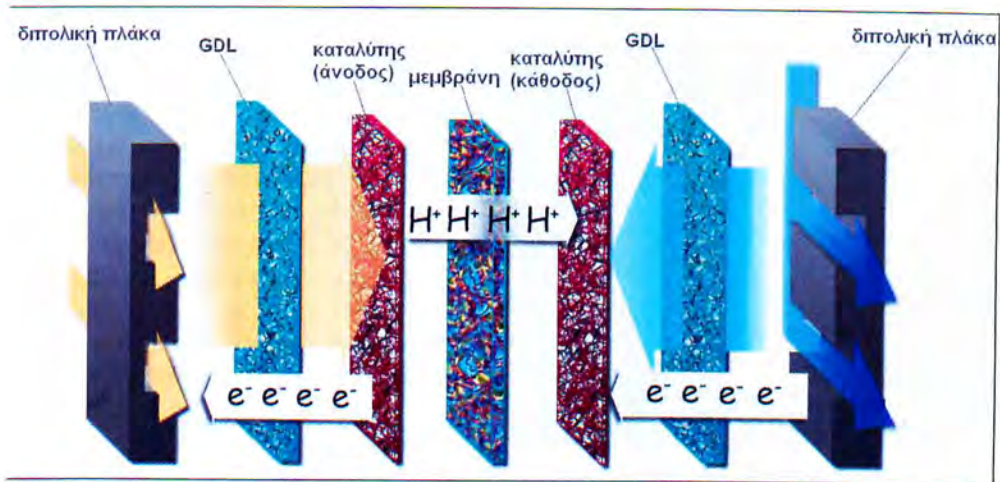
Άλλα σημαντικά στοιχεία του σχεδιασμού των κυψελών καυσίμου ποικίλουν αναλόγως την εφαρμογή και τον κατασκευαστή. Κάποια από αυτά είναι:

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

Τα κυριότερα μέρη της δομής μια κυψέλης καυσίμου είναι τα παρακάτω :

- τον ηλεκτρολύτη, δηλαδή τη μεμβράνη πρωτονίων (Proton Exchange Membrane-PEM)
- τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου
- το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layer-GDL)
- η πλάκα ροής αερίων (Flow Field Plate) και η διπολική πλάκα
- η συστοιχία κυψελών καυσίμου (Stack)

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η δομή μιας κυψέλης καυσίμου.



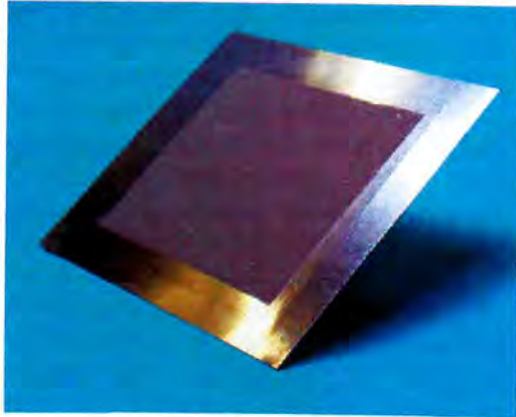
Εικόνα 2.1. : Δομή κυψέλης καυσίμου.

Ξεκινώντας την επεξήγηση από μέσα προς τα έξω ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται στο κέντρο και αποτελείται από μία πολυμερισμένη μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων. Στη συνέχεια ακολουθούν τα ηλεκτρόδια που είναι μεταλλικά υλικά στα οποία εφαρμόζεται το στρώμα του καταλύτη. Έπειτα, έχουμε το στρώμα διάχυσης των αερίων. Η κυψέλη καυσίμου τελειώνει με τις διπολικές πλάκες ανόδου – καθόδου, από τις οποίες εισέρχονται και εξέρχονται τα αντιδρώντα προϊόντα. Στη συνέχεια αναλύονται διεξοδικά τα μέρη μιας κυψέλης καυσίμου. [2]

A) Ηλεκτρολύτης (Proton Exchange Membrane-PEM)

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 το στοιχείο που προσδιορίζει της συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου και το πάχος της μεμβράνης μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τον τύπο της. 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. Έτσι το είδος του ηλεκτρολύτη είναι και αυτό που καθορίζει και τον τύπο μιας κυψέλης καυσίμου.



Εικόνα 2.2. : Μεμβράνη.

B) 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 τον 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). Τέλος, ο καταλύτης δεν καταναλώνεται, καθώς μετά την εκάστοτε αντίδραση μπορεί να ανακτηθεί από το αντιδρών μίγμα, χημικά αμετάβλητος.

Γ) Στρώματα Διάχυσης Αερίων (Gas Diffusion Layer - G.D.L.)

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 και μπορούν να αποτελούν μέρος του ηλεκτροδίου ή να είναι ξεχωριστό στρώμα. Τοποθετούνται δίπλα στην άνοδο και την κάθοδο 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.

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. Επίσης, 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 την «πλημμύρα» της κυψέλης από υπερβολική ποσότητα νερού.

Δ) Διπολικές Πλάκες (Bipolar Plates)

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.



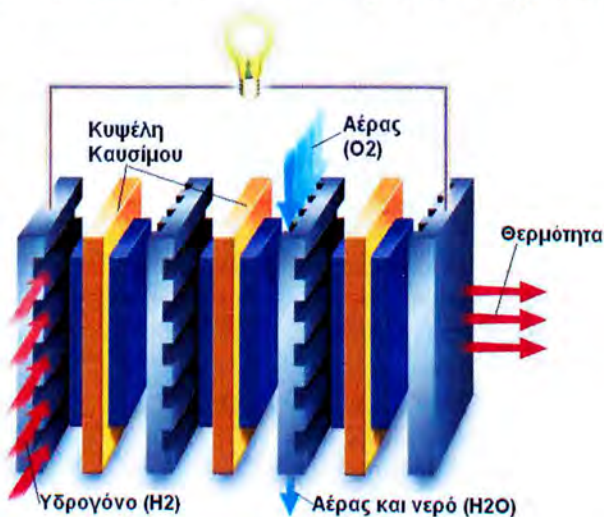
Εικόνα 2.3. : Διπολικές πλάκες.

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 οποία, 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, για την είσοδο του οξυγόνου. Κάθε πλάκα λειτουργεί και ως συλλέκτης ρεύματος και επηρεάζει την παροχή νερού στη μεμβράνη καθώς και την αφαίρεση νερού από την κάθοδο.

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.

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

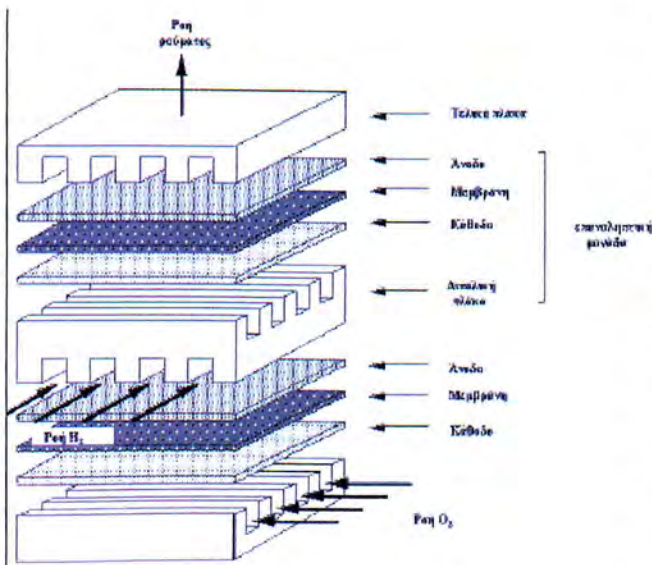


Εικόνα 2.4. : Διπολικές πλάκες.

διπολικής πλάκας ανόδου κάθε κυψέλης και οξυγόνο στα κανάλια της διπολικής πλάκας καθόδου. 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 αγωγίμη διπολική πλάκα της προηγούμενης της συστοιχίας. Εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα επιτρέπει τη ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο της πρώτης κυψέλης της συστοιχίας προς την κάθοδο της τελευταίας.

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.

Άλλα Μέρη ενός Συστήματος Κυψελών Καυσίμου



Εικόνα 2.5. : Διπολικές πλάκες.

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 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.

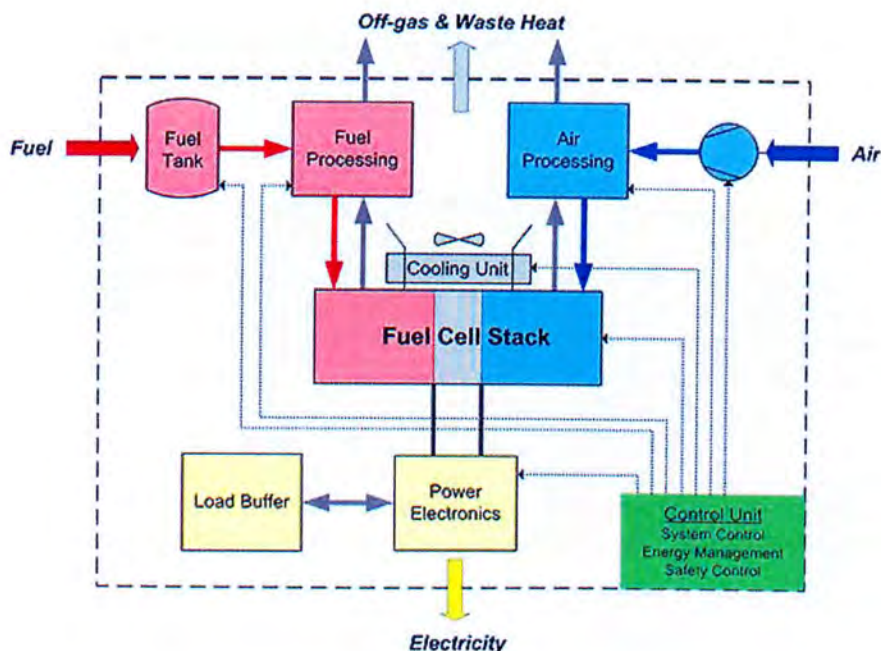
Το συνεχές ρεύμα που παράγεται από τη συστοιχία μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, για να μετατραπεί σε αξιοποιήσιμο, χρειάζεται να εισέλθει σε κάποιον μετατροπέα ηλεκτρονικών ισχύος. Ανυψωτές DC/DC και DC/AC αντιστροφείς παράγουν το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Αντλίες χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά καυσίμου και οξειδωτικού μέσου προς και μέσα στη συστοιχία κυψελών καυσίμου, ενώ σε συνδυασμό 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.



Σχήμα 2.4 : Μέρη κυψέλης

2.3) 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.

$$dH = TdS + Vdp \text{ (διαφορική εξίσωση της ενθαλπίας)} \quad (2.4)$$

$$dH = TdS \text{ (για σταθερή πίεση)} \quad (2.5)$$

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:

$$dH = TdS = dU + dW \quad (2.6)$$

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.

$$\Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}} = G_{\text{H}_2\text{O}} - G_{\text{H}_2} - G_{\text{O}_2} \quad (2.7)$$

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.

$$G = H - TS \quad (2.8)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (\text{διαφύραση της (2-8)}) \quad (2.9)$$

$$dG = dH - TdS \quad (\text{σταθερή } T \text{ για ισόθερμες διαδικασίες}) \quad (2.10)$$

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

$$W_{\text{elec}} = -\Delta G \quad (2.11)$$

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:

$$W_{\text{elec}} = E \cdot Q \quad (2.12)$$

Αν το φορτίο υποτεθεί ότι μεταφέρεται από ηλεκτρόνια, τότε:

$$Q = n \cdot F \quad (2.13)$$

όπου

n ο αριθμός moles των ηλεκτρονίων που μετακινούνται
 F η σταθερά Faraday

Από τις εξισώσεις (2.11) και (2.13) προκύπτει:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (2.14)$$

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

$$E_0 = -(\Delta G / n \cdot F) \quad (n=2 \text{ για το } H_2) \quad (2.15)$$

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τιμές της ενέργειας Gibbs, της ενθαλπίας και της αντιστρέψιμης τάσης για διάφορες τιμές θερμοκρασίας:

$H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$ (p=bar)				
T (°C)	Κατάσταση H ₂ O	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	E _{rev} (V)
25	LHV (ατμός) ¹	-241,8	-228,6	1,185
	HHV (υγρό) ²	-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 2.1 : Θερμοδυναμική Ανάλυση Κυψέλης Καυσίμου

2.3.1. 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.

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

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 εξαγάγουμε έργο από μια χημική αντίδραση, η απόδοση θα δίνεται από τη σχέση:

¹ κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value)

² ανώτερη θερμογόνο δύναμη (Higher Heating Value)

$$\varepsilon = \text{έργο}/\Delta H \quad (2.16)$$

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: $\frac{U_{f,\min}}{2k_p} * q_{in_{H_2}} \leq I \leq \frac{U_{f,\max}}{2k_p} * q_{in_{H_2}}$, θα γίνει:

$$\left[\left(U_{f,\min} \frac{\min}{2k_p} \right) * q_{in_{H_2}} \leftarrow I \leftarrow \left(U_{f,\max} \frac{\max}{2k_p} \right) * q_{in_{H_2}} \right] \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_{\text{θερμοδυναμική}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.18)$$

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, $\varepsilon_{\text{πραγμ}}$, μπορεί να υπολογιστεί από το εξής γινόμενο:

$$\varepsilon_{\text{πραγμ}} = \varepsilon_{\text{θερμοδυναμική}} * \varepsilon_{\text{τάσης}} * \varepsilon_{\text{καυσίμου}} \quad (2.19)$$

όπου $\varepsilon_{\text{θερμοδυναμική}}$ είναι η θερμοδυναμική απόδοση της κυψέλης, $\varepsilon_{\text{τάσης}}$ είναι η απόδοση τάσης της κυψέλης και $\varepsilon_{\text{καυσίμου}}$ είναι η απόδοση χρησιμοποίησης του καυσίμου. [1] [5]

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 αναπυχθούν 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:

$$\epsilon_{\text{τάσης}} = \frac{V}{E} \quad (2.20)$$

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 διαρρέυσει 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:

$$\epsilon_{\text{καυσίμου}} = \frac{i}{n * F * \mu} \quad (2.21)$$

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

$$\xi_{\text{πραγματική}} = \left(\frac{\Delta G}{\Delta H_{\text{HHV}}} \right) * \left(\frac{V}{E} \right) * \left(\frac{i}{n * F * \mu} \right) \quad (2.22)$$

T (°C)	Κατάσταση H ₂ O	η % (θεωρητικό)
25	LHV (ατμός)	94,5
	HHV (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 2.2.

2.3.2. 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. [11]

2.3.2.1. 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.

2.3.2.2. 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.

2.3.3.3. 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.

2.3.4. Η Εξίσωση του Nerst

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

$$E_{\text{nerst}} = E_{\text{rev}}^{\circ} + (T_{\text{op}} - T_0) * \frac{\Delta S^{\circ}}{2 * F} + \frac{R * T_0}{2 * F} * \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} * P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (2.23)$$

όπου :

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

T_{op} είναι η θερμοκρασία λειτουργίας,

$T_0 = 25^{\circ}\text{C}$,

ΔS° είναι η μεταβολή της εντροπίας της αντίδρασης σε πρότυπη θερμοκρασία,

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων,

F είναι η σταθερά Faraday και

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

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

$$T_0 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$\Delta_s^\circ = -163.15 \text{ mol}\cdot\text{K}$$

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

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

2.4. Μηχανισμοί που Προκαλούν Πτώση Τάσης

Όταν η κυψέλη λειτουργεί υπό φορτίο έχουμε την εμφάνιση των παρακάτω απωλειών :

2.4.1. Απώλειες Ενεργοποίησης (Activation Losses)

Οι απώλειες ενεργοποίησης σχετίζονται με την βραδύτητα των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ένα ποσοστό της τάσης που παράγεται στα άκρα της κυψέλης χάνεται, επειδή θα πρέπει να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης των χημικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια. Οι απώλειες αυτές εξαρτώνται από την ίδια την αντίδραση, από το υλικό και τη δομή του ηλεκτρο-καταλύτη, από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και σε μικρό βαθμό από την πυκνότητα του ρεύματος.

Για τον υπολογισμό της πτώσης τάσης λόγω των απωλειών ενεργοποίησης η πλέον διαδεδομένη εξίσωση είναι η παρακάτω ημι-εμπειρική εξίσωση του Tafel [3]:

$$V_{act} = R \cdot T_a \cdot n \cdot F \cdot \ln i = A + B \cdot \ln i \quad (2.24)$$

όπου :

α : είναι ο συντελεστής μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transfer coefficient) της αντίδρασης (με τυπικές τιμές μεταξύ 0 και 1)

R : είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων

i : είναι η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης

i_0 : είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (με τυπικές τιμές για Κ.Κ υδρογόνου και ατμοσφαιρικού αέρα στην άνοδο 200 mAcm⁻² και στην κάθοδο 0.1 mAcm⁻²)

T: είναι η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης

n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση (για την PEMFC είναι 2)

Και όπου

$$A = -\left(\frac{RT}{a * n * F}\right) \ln i_0$$

και

$$B = \frac{RT}{a * n * F}$$

Παρατήρηση: Ωστόσο, στην πράξη τόσο για τον υπολογισμό των απωλειών ενεργοποίησης όσο και για τον υπολογισμό των υπόλοιπων απωλειών που θα περιγραφούν παρακάτω χρησιμοποιούνται ευρέως εμπειρικές εξισώσεις βασισμένες όμως σε αναλυτικές εξισώσεις.

2.4.2. Απώλειες Μεταφοράς Μάζας ή Συγκέντρωσης (Concentration Losses ή Mass Transport Losses)

Οι απώλειες συγκέντρωσης οφείλονται στην περιορισμένη μεταφορά μάζας στο εσωτερικό της κυψέλης καυσίμου και εξαρτώνται από την πυκνότητα του ρεύματος, από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και από τη δομή των ηλεκτροδίων. Η φυσική εξήγηση είναι ότι τα μόρια δε διαχέονται ομοιόμορφα και δεν έρχονται ομοιόμορφα σε επαφή με τον ηλεκτροκαταλύτη και τη μεμβράνη.

Ουσιαστικά οι απώλειες αυτές οφείλονται στον περιορισμένο ρυθμό απομάκρυνσης των προϊόντων και ανανέωσης των αντιδρώντων. Πρακτικά, στις περιοχές όπου γίνονται αντιδράσεις χρειάζεται κάποιος χρόνος μέχρι να μεταφερθούν νέα μόρια καυσίμου και να απομακρυνθούν τα προϊόντα της αντίδρασης. Στις PEM κυψέλες καυσίμου η υγρή φάση του νερού μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα και επιπλέον η απομάκρυνση των προϊόντων συνήθως είναι πιο αργή. Οι απώλειες αυτές έχουν μικρή τιμή για μικρή πυκνότητα ρεύματος αλλά γίνονται σημαντικές σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος όπου δουλεύουν πρακτικά οι κυψέλες.

Η πτώση τάσης λόγω αυτών των απωλειών δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [3] :

$$V_{\text{conc}} = \frac{R * T}{n * F} * \ln \left(\frac{C_S}{C_B} \right) \quad (2.25)$$

όπου C_S είναι η επιφανειακή συγκέντρωση και C_B η συνολική συγκέντρωση.

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της διάχυσης του Fick και της εξίσωσης του Nernst η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως εξής [3] :

$$V_{\text{conc}} = - \frac{R * T}{n * F} * \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{limit}}} \right) \quad (2.26)$$

όπου I_{Limit} είναι το οριακό ρεύμα το οποίο είναι ένα μέτρο του μέγιστου ρυθμού μεταφοράς μάζας μιας ουσίας.

2.4.3. Ωμικές Απώλειες (Ohmic Losses)

Οι ωμικές απώλειες σε μια κυψέλη καυσίμου προκαλούνται λόγω:

- της αντίστασης που εμφανίζουν τα ηλεκτρόδια στη ροή των ηλεκτρονίων
- της αντίστασης που εμφανίζει ο ηλεκτρολύτης στη ροή των ιόντων
- και της αντίστασης που δημιουργείται από τις συνδέσεις μεταξύ διαφορετικών υλικών της κυψέλης.

Όλες αυτές συμβολίζονται με μια ισοδύναμη αντίσταση σε σειρά με την κυψέλη. Η οποία προκαλεί μια πτώση τάσης η οποία είναι γραμμική συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση(σύμφωνα με το νόμο του Ohm):

$$V_{ohm}=i \cdot r \quad (2.27)$$

όπου :

i: είναι η πυκνότητα ρεύματος (mA/cm²)

r: είναι η ειδική αντίσταση της κυψέλης (area specific resistance ASR)

δηλαδή η ωμική της αντίσταση σε επιφάνεια 1cm² (Ω·cm²)

2.4.4. Απώλειες Διαρροής Καυσίμου (Fuel Crossover) και Εσωτερικού Ρεύματος (Internal Current)

Στο εσωτερικό μιας κυψέλης καυσίμου έχουμε την εμφάνιση απωλειών που οφείλονται στο γεγονός ότι ένα μέρος του καυσίμου δεν αντιδρά στην άνοδο και διαπερνά τη μεμβράνη φτάνοντας στην κάθοδο χωρίς φυσικά να παράγει ρεύμα(φαινόμενο fuel crossover). Επίσης, σε μικρότερη έκταση, έχουμε απώλειες λόγω της δημιουργίας εσωτερικού ρεύματος στην κυψέλη(internal current), δηλαδή τη ροή ηλεκτρονίων μέσα από τη μεμβράνη, που θεωρητικά όπως αναφέραμε είναι μονωτής ηλεκτρονίων και καλός αγωγός ιόντων, και όχι μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Πάντα ένα ορισμένο ποσό διάχυσης καυσίμου και ροής ηλεκτρονίων διαμέσου της μεμβράνης θα είναι δυνατό. Το αποτέλεσμα αυτών των απωλειών είναι να μειώνουν τη θεωρητικά αναμενόμενη τάση ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης καυσίμου. Ιδιαίτερα στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, όπως η

PEMFC που εξετάζουμε, η διαφορά ανάμεσα στην αναμενόμενη και στη μετρούμενη τάση ανοιχτού κυκλώματος είναι αρκετά σημαντική, της τάξης του 20% [6]:

2.5. Φαινόμενο Ηλεκτρικής Διπλοστοιβάδας

Η **φόρτιση διπλού στρώματος** είναι ένα πολύπλοκο ηλεκτροχημικό φαινόμενο [6], το οποίο είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον 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. Δημιουργείται δηλαδή ένα στρώμα φορέων φορτίου στην επιφάνεια κάθε υλικού, για παράδειγμα στην επιφάνεια επαφής μεταξύ ημιαγωγών τύπου-p και τύπου-n συγκεντρώνονται οπές στην επιφάνεια του πρώτου και ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του δεύτερου. Αυτό είναι το φαινόμενο της φόρτισης διπλού στρώματος. 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 επαφής του ηλεκτρολύτη με το ηλεκτρόδιο συγκεντρώνονται ιόντα. Η αντίδραση που γίνεται εκεί είναι η εξής :

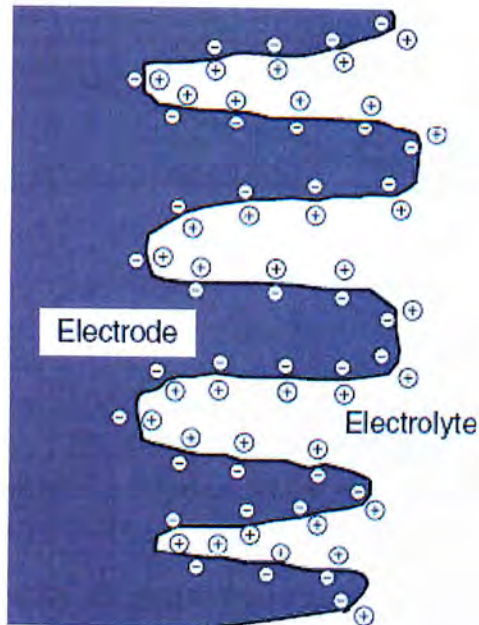


Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα του φορτίου, τόσο πιθανότερο είναι να αντιδράσει το υδρογόνο με το οξυγόνο και τόσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα της κυψέλης. Παράλληλα όμως, η μεγάλη πυκνότητα φορτίου δημιουργεί μεγάλη διαφορά δυναμικού που αντιτίθεται στη διέλευση του ρεύματος, αυτή ουσιαστικά η τάση είναι η πτώση τάσης ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Είναι φανερό, ότι η φόρτιση διπλού στρώματος είναι απαραίτητη προκειμένου να γίνει η αντίδραση και εξαιτίας της δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο αποθηκεύοντας ενέργεια. Επομένως, αυτό το φαινόμενο συμπεριφέρεται σαν πυκνωτής. Όταν μεταβάλλεται η τιμή του ρεύματος, χρειάζεται κάποιος χρόνος μέχρι να μεταβληθεί η ποσότητα του φορτίου. 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. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να προσομοιωθεί σε ένα κύκλωμα με την εισαγωγή ενός πυκνωτή, η χωρητικότητα του οποίου δίδεται από την σχέση:

$$C = \epsilon * \frac{A}{d} \quad (2.29)$$

όπου ϵ η ηλεκτρική αγωγιμότητα, A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και d η απόσταση μεταξύ των δύο στρωμάτων φορτίου.

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.



Σχήμα 2.5. : Φόρτιση διπλού στρώματος στην επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης καυσίμου.

2.6. Πραγματική Τάση Εξόδου και V-I Χαρακτηριστική PEMFC

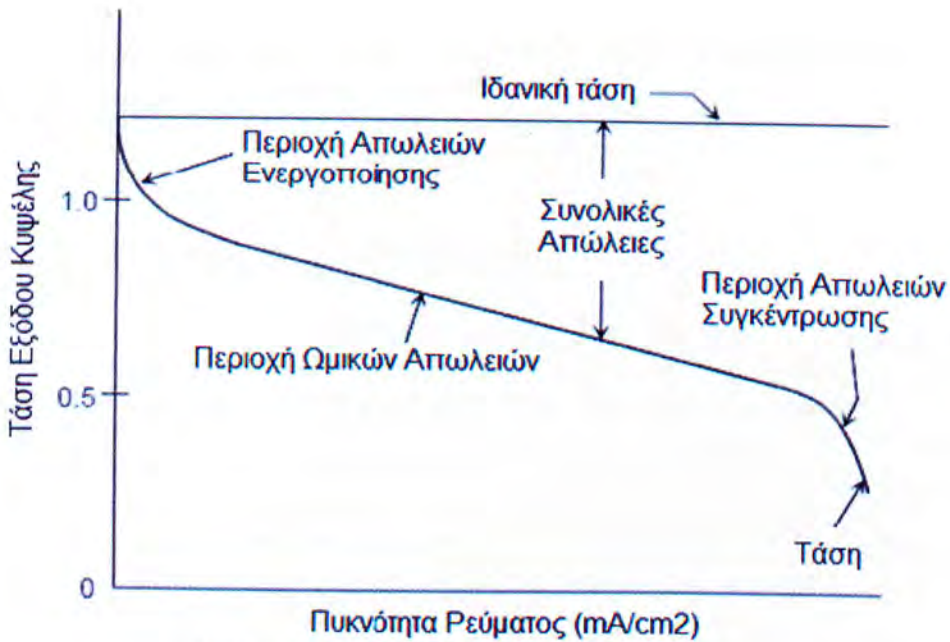
Λαμβάνοντας υπόψη τις απώλειες (ενεργοποίησης, συγκέντρωσης, ωμικές) και αμελώντας το φαινόμενο της φόρτισης διπλού στρώματος, η πραγματική τάση εξόδου της PEMFC είναι :

$$V_{cellout} = E - V_{act} - V_{conc} - V_{ohm} \quad (2.30)$$

Αν λάβουμε υπόψη το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος η τάση εξόδου γίνεται:

$$V_{cellout} = E - V_C - V_{ohm} \quad (2.31)$$

όπου V_C η τάση στα άκρα του πυκνωτή C.



Σχήμα 2.6. : V-I Χαρακτηριστική μιας κυψέλης καυσίμου.

Παρακάτω δίνεται η **χαρακτηριστική**, γνωστή και ως **καμπύλη πόλωσης** (polarization curve), η οποία χρησιμοποιείται για να μας δώσει μια εποπτική εικόνα των χαρακτηριστικών λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Η συμπεριφορά της κυψέλης είναι μη γραμμική και εξαρτάται όπως αναφέραμε από διάφορους παράγοντες όπως η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία της κυψέλης, οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων κ.α. Γενικά μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η τάση της κυψέλης μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος (δηλαδή του φορτίου).

Από την παραπάνω καμπύλη συμπεραίνουμε ότι για μηδενικό ρεύμα, η τάση εξόδου είναι η ιδανική τάση ανοιχτού κυκλώματος. Για μικρές πυκνότητες ρεύματος έχουμε μια απότομη πτώση τάσης που οφείλεται στις απώλειες ενεργοποίησης. Στη συνέχεια ακολουθεί μια γραμμική μείωση της τάσης λόγω των ωμικών απωλειών και τέλος για μεγάλες πυκνότητες ρεύματος έχουμε μια πολύ απότομη πτώση τάσης η οποία οφείλεται στις απώλειες συγκέντρωσης. Επιπλέον, από την παραπάνω χαρακτηριστική μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η κυψέλη καυσίμου έχει ένα κατώτατο όριο τάσης λειτουργίας κοντά στα 0.5 V, κάτω από το οποίο η κυψέλη υποφέρει από έλλειψη καυσίμου και καταστρέφεται. Μια PEMFC, στη στάσιμη κατάσταση λειτουργίας, θα πρέπει να λειτουργεί στην γραμμική περιοχή των ωμικών απωλειών.

2.7. Διαχείριση του Νερού και Επίδραση της Υγρασίας

2.7.1. Διαχείριση του Νερού

Έχει γίνει ήδη ξεκάθαρο από την περιγραφή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ότι είναι σημαντικό να υπάρχει αρκετή ποσότητα νερού στη μεμβράνη. Αυτό συμβαίνει διότι η αγωγιμότητα της είναι άμεσα εξαρτώμενη και ανάλογη της περιεκτικότητας της σε νερό. Παρόλα αυτά η υπερβολική ποσότητα νερού μπορεί να φέρει αντίθετα αποτελέσματα αφού είναι δυνατό να πλημμυρίσουν και έτσι να μπλοκάρουν οι πόροι των ηλεκτροδίων και το στρώμα διάχυσης των αερίων (Gas Diffusion Layer). Για αυτό είναι απαραίτητη η διαχείριση του νερού στη μεμβράνη ώστε να επιτευχθεί μια ισορροπία.

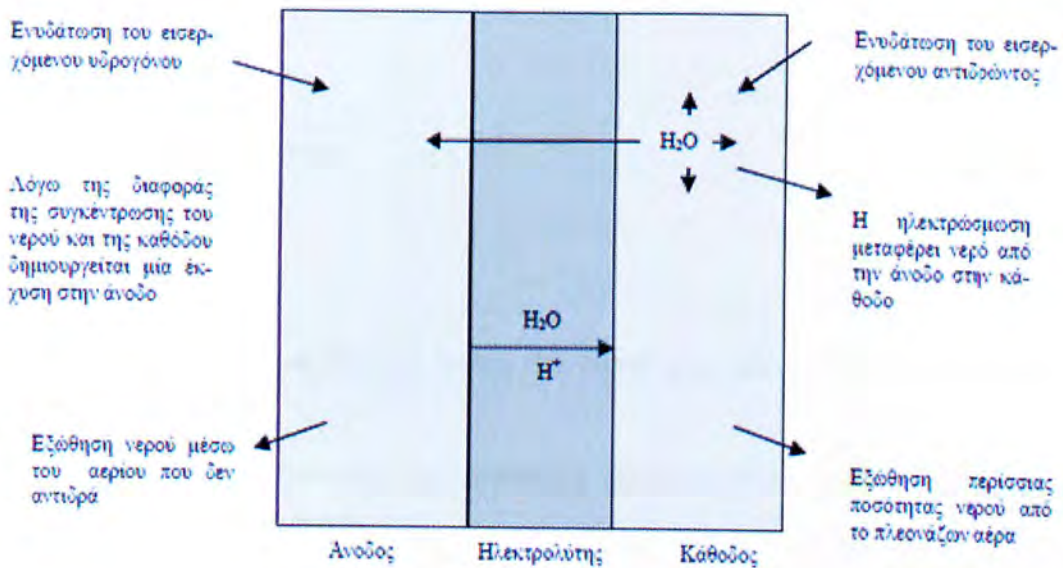
Στην ιδανική περίπτωση το νερό που διαμορφώνεται λόγω της αντίδρασης στην κάθοδο, είναι αρκετό για την επαρκή ενυδάτωση της μεμβράνης. Ο αέρας που τροφοδοτείται βοηθάει στην απομάκρυνση της περίσσειας ποσότητας νερού και η λεπτότητα της μεμβράνης συμβάλει στο να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό επίπεδο ενυδάτωσης ομοιόμορφα σε όλη την έκταση της. Παρόλα αυτά το ιδανικό αυτό σενάριο δεν επιτυγχάνεται πάντα μιας και εμφανίζονται κάποιες επιπλοκές.

Μηχανισμοί που επηρεάζουν και μπορεί να περιορίσουν το ποσοστό νερού και άρα την αγωγιμότητα είναι :

- Η παραγωγή νερού στην κάθοδο, η οποία είναι ανάλογη του φορτίου. Ιδανικά, το προϊόν νερού πρέπει να μην εξατμίζεται με τον ίδιο ρυθμό που παράγεται.
- Το ηλεκτροσωματικό φαινόμενο. Τα θετικά ιόντα υδρογόνου κατά τη μετακίνηση τους από την άνοδο στην κάθοδο παρασέρνουν μαζί τους μόρια νερού. Αυτό σημαίνει ότι σε ειδικά υψηλές πυκνότητες ρεύματος η άνοδος μπορεί να αφυδατωθεί σημαντικά ακόμη και αν η κάθοδος είναι πολύ καλά ενυδατωμένη.
- Η μη ομοιογενής συγκέντρωση νερού κατά μήκος της μεμβράνης.
- Η αφυδάτωση λόγω του αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασίες από 60° C και άνω περίπου, ο αέρας αφυδατώνει τα ηλεκτρόδια γρηγορότερα από τον ρυθμό παραγωγής νερού της αντίδρασης H₂/O₂.

- Η υδραυλική διείσδυση λόγω διαφοράς πίεσης μεταξύ ανόδου και καθόδου.

Τα προβλήματα που προκαλούν οι παραπάνω παράγοντες εντείνονται όσο η κυψέλη λειτουργεί σε μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος. Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές διατήρησης της ισορροπίας νερού της μεμβράνης είναι η παροχή καυσίμου και αέρα με περίπου 100% υγρασία και η λειτουργία σε όσο το δυνατόν πιο υψηλή πίεση [36].



Σχήμα 2.7. : Διαχείριση του νερού στο εσωτερικό της κυψέλης.

2.7.2. Υγρασία Αέρα που Εισάγεται στα PEMFC

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

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

$$\frac{P_w}{P_{exit}} = \frac{\text{Αριθμός μορίων νερού}}{\text{Συνολικός αριθμός μορίων}}$$

$$\frac{P_w}{P_{exit}} = \frac{n\dot{w}}{n\dot{w} + n\dot{o}_2 + n\dot{r}est} \quad (2.32)$$

Όπου:

$n\dot{w}$ είναι ο αριθμός των moles του νερού που φεύγουν από τη κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,

$n\dot{o}_2$ είναι ο αριθμός των moles του οξυγόνου που φεύγουν από την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,

$n\dot{r}est$ είναι ο αριθμός των moles των υπολοίπων αερίων που φεύγουν από την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,

P_w είναι η πίεση στην οποία εξατμίζεται το νερό και

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

Για το $n\dot{w}$ ισχύει:

$$n\dot{w} = \frac{Pe}{2 * Vfc * F}$$

Ενώ για το n_{O_2} :

$$n_{O_2} = (\lambda - 1) * \frac{Pe}{4 * V_{fc} * F}$$

Η ροή εξόδου των υπόλοιπων αερίων είναι ίδια με τη ροή εισόδου της αφού αυτά απλά περνάνε μέσα από την κυψέλη. Αυτά τα αέρια αποτελούν το 79% του αέρα οπότε η ροή είναι μεγαλύτερη από του οξυγόνου κατά

$$\frac{0.79}{0.21} = 3.76$$

$$n_{rest} = 3,76 * \lambda * \frac{Pe}{4 * V_{fc} * F}$$

Αντικαθιστώντας τις ροές στην εξίσωση (2.32) δίνεται η πίεση στην οποία εξατμίζεται το νερό, η οποία εξαρτάται από τη στοιχειομετρία του αέρα και την πίεση εξόδου του αέρα :

$$P_w = \frac{0.420 * P_{sat}}{\lambda + 0,210} \quad (2.33)$$

Η σχετική υγρασία δίνεται από τον τύπο :

$$\varphi = \frac{P_w}{P_{sat}} \quad (2.34)$$

Όπου :

P_{sat} είναι η πίεση κορεσμένου ατμού του νερού και
 P_w είναι η μερική πίεση εξάτμισης του νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

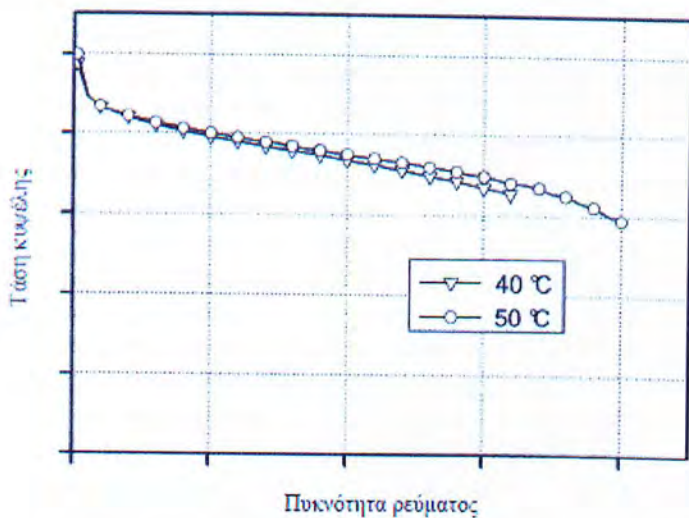
Η μοντελοποίηση της κυψέλης καυσίμου βοηθάει στην καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών λειτουργίας της, στην αξιολόγηση της απόδοσης της και κατ' επέκταση στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας της. Επιπλέον ένα τέτοιο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα ενσωμάτωσης της κυψέλης καυσίμου με μοντέλα ηλεκτρονικών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

3.1. Μόνιμη κατάσταση λειτουργίας

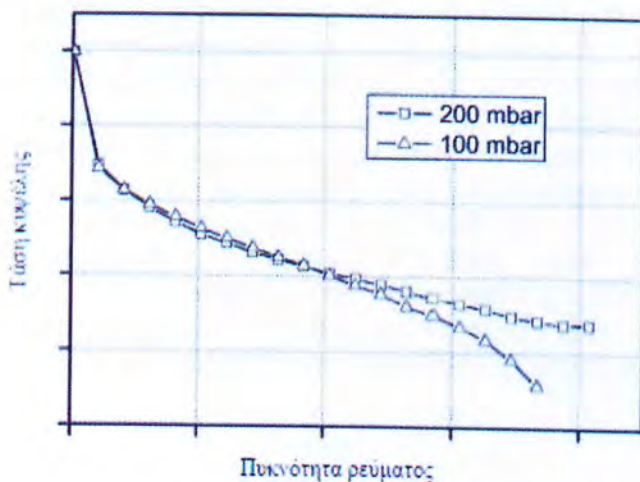
Η τάση της κυψέλης εξαρτάται επί το πλείστον από την πυκνότητα ρεύματος όπως αποδεικνύεται από την εξίσωση που δίνει τη τάση της λειτουργίας της κυψέλης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Όμως πέραν από τη πυκνότητα, η τάση εξαρτάται και άμεσα από τη θερμοκρασία και τη πίεση, όπως απεικονίζεται στις χαρακτηριστικές των διαγραμμάτων 3.1 και 3.2.

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης η χαρακτηριστική βρίσκεται υψηλότερα από την προηγούμενη κατάσταση λειτουργίας και συνεπώς οι απώλειες είναι μικρότερες (διάγραμμα 3.1). Η αντίσταση της μεμβράνης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που ευνοεί τη λειτουργία τη της κυψέλης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να παρουσιαστεί το πρόβλημα της μείωσης της υγρασίας της μεμβράνης, το οποίο με τη σειρά οδηγεί στην αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης και επομένως στην αύξηση της πτώσης τάσεως. Το φαινόμενο αυτό περιορίζεται καθώς υγροποιείται το οξυγόνο ή ο αέρας που εισέρχεται από την πλευρά της καθόδου. Σε μια συστοιχία κυψελών καυσίμου με καλό σχεδιασμένο σύστημα ενυδάτωσης κατά κανόνα η αντίσταση της μεμβράνης μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας.

Στο διάγραμμα 3.2 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική για διαφορετικές συνθήκες πιέσεων. Όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα με την αύξηση της λειτουργικής πίεσης επιτυγχάνεται μερικώς καλύτερη λειτουργία της κυψέλης. Αυτό οφείλεται στην καλύτερη μεταφορά των αερίων στα ηλεκτρόδια [10].



Διάγραμμα 3.1: Χαρακτηριστική σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας.



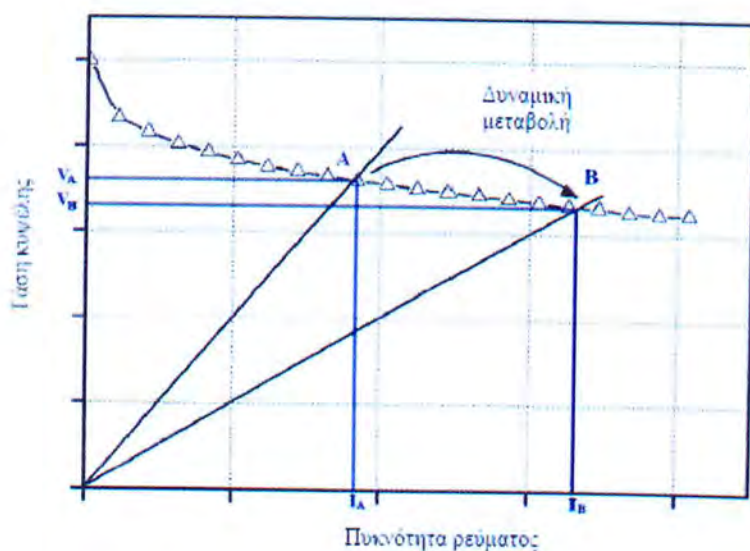
Διάγραμμα 3.2 : Χαρακτηριστική σε διαφορετικές λειτουργικές πιέσεις.

3.2. Δυναμική Συμπεριφορά

Σε εφαρμογές ηλεκτροκίνησης, όπου οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων πρωταγωνιστούν λόγω της χαμηλής θερμοκρασιακής λειτουργίας τους, η ισχύς μεταβάλλεται ραγδαία και συνεπώς η δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης πρέπει να μελετηθεί με λεπτομέρεια. Η ακαριαία μεταβολή της απαιτούμενης ισχύος φορτίου πρέπει να συνοδεύεται από ταυτόσημη μεταβολή της ισχύος τροφοδοσίας όπως είναι φυσικό. Εκτός από την τροφοδοτούμενη ισχύ που προσφέρει η κυψέλη και τη δυναμική συμπεριφορά που επιδεικνύει και θα μελετηθεί παρακάτω, σε ένα σύστημα αποτελούμενο από κυψέλες καυσίμου πρέπει να υπάρχουν επιμέρους πηγές ισχύος. Χαρακτηριστικές πηγές ισχύος αποτελούν οι πυκνωτές και οι συσσωρευτές. Η ενσωμάτωση τέτοιων πηγών έχει ως σκοπό την εύρυθμη προσαρμογή ακραίων μεταβολών του φορτίου που μπορούν να οδηγήσουν σε κακή λειτουργία της κυψέλης ή ακόμα και σε διακοπή της λειτουργίας του συστήματος στη χειρότερη περίπτωση. Αυτή η κατάσταση λειτουργίας δεν είναι επικίνδυνη μόνο για την κυψέλη καυσίμου αλλά και για τα βοηθητικά συστήματα, διότι σε περίπτωση μη αποδοτικής αντιστάθμισης της διαφοράς της απαιτούμενης ισχύος, τα ηλεκτρονικά στοιχεία που συνοδεύουν το σύστημα μπορούν να καταστραφούν. Συνεπώς είναι πρωταρχική ανάγκη να μελετηθούν τα μεταβατικά φαινόμενα που συνοδεύονται από τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου.

Η χαρακτηριστική τάση-ρεύματος έχει ένα μεγάλο μειονέκτημα, δεν απεικονίζει τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης με τις μεταβολές του φορτίου παρά μόνο με καθυστέρηση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι πρέπει πρώτα να πραγματοποιηθεί η μετάβαση από την προηγούμενη κατάσταση στην επόμενη. Η μεταβατική αυτή απόκριση που παρουσιάζεται με τη μεταβολή του φορτίου στην κυψέλη καυσίμου κυμαίνεται μεταξύ μερικών έως και δεκάδων δευτερολέπτων.

Η δυναμική συμπεριφορά μίας κυψέλης καυσίμου χαρακτηρίζεται από τη μεταβολή του φορτίου και συνεπώς από τη μεταβολή του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη. Η μεταβολή του φορτίου έχει ως συνέπεια τη μετάθεση του σημείου λειτουργίας που απεικονίζεται δια μέσου της χαρακτηριστικής τάσεως ρεύματος της κυψέλης. Το διάγραμμα 3.3 αναπαριστά τη μεταβολή του σημείου λειτουργίας (από το σημείο Α στο σημείο Β) πάνω στη χαρακτηριστική, που οφείλεται στη μεταβολή του φορτίου. Συγκεκριμένα καθώς μεταβάλλεται το φορτίο (μείωση του φορτίου) παρατηρείται αύξηση του ρεύματος της κυψέλης και ταυτόχρονη μείωση της τάσεως [2] [10].



Διάγραμμα 3.3: Δυναμική μεταβολή του σημείου λειτουργίας

Η δυναμική απόκριση της κυψέλης εξαρτάται όχι μόνο από το φαινόμενο της διπλοστιβάδας που παρουσιάζεται στα δύο ηλεκτρόδια αλλά και από το ισοζύγιο των μαζών των στοιχείων που αντιδρούν στο εσωτερικό της κυψέλης. Στη μόνιμη κατάσταση που απεικονίζεται μέσω της χαρακτηριστικής V-I, οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων (υδρογόνου και οξυγόνου) είναι σταθερές. Καθώς μεταβάλλεται το φορτίο ρεύματος το ισοζύγιο των μαζών των στοιχείων μεταβάλλεται αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει διότι το ηλεκτρικό ρεύμα είναι ανάλογο της ροής εισόδου των αερίων και στη μόνιμη κατάσταση ισχύει:

$$\dot{m}_{\text{H}_2}^{\text{react}} = 2\dot{m}_{\text{O}_2}^{\text{react}} = \frac{1}{2 * F} \quad (3.1)$$

Το υδρογόνο διαχέεται μέσω των καναλιών διάχυσης των αερίων στην άνοδο και συνεπώς στην ενεργή περιοχή της αντίδρασης. Καθώς πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική αντίδραση τα πρωτόνια εισέρχονται στη μεμβράνη. Η μεταφορά των πρωτονίων αυτών στη μεμβράνη συσχετίζεται άμεσα με την περιεκτικότητα της σε νερό. Από την άλλη πλευρά, στην άνοδο το οξυγόνο ή ο αέρας διαχέεται στην ενεργή επιφάνεια της καθόδου και αντιδρά με τα πρωτόνια. Όταν αυξάνεται ή μειώνεται η πυκνότητα ισχύος ακαριαία η συγκέντρωση των πρωτονίων υπόκειται σε αύξηση ή μείωση αντίστοιχα. Συνεπώς για την επίτευξη της μεταβολής της συγκέντρωσης των πρωτονίων στη μεμβράνη απαιτείται και αντίστοιχη μεταβολή των ροών των

αερίων. Η μεταβολή των ροών των αερίων, σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, επηρεάζει με τη σειρά τη μερική πίεση των αερίων μέσα στην κυψέλη:

$$\frac{V_A}{RT} * \frac{dp_{H_2}^{partial}}{dt} = \dot{m}_{H_2} - \frac{1}{2 * F} \quad (3.2)$$

$$\frac{V_A}{RT} * \frac{dp_{O_2}^{partial}}{dt} = \dot{m}_{O_2} - \frac{1}{4 * F} \quad (3.3)$$

Στη μόνιμη κατάσταση, οι μερικές πιέσεις των αερίων είναι σταθερές και επομένως η σχέση μας οδηγεί στη σχέση όπου μας δείχνει ότι το ηλεκτρικό ρεύμα είναι ανάλογο της ροής εισόδου των αερίων.

$$\frac{dp_{H_2}^{partial}}{dt} = \frac{dp_{O_2}^{partial}}{dt} = 0 \quad (3.4)$$

Συνεπώς η δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης παρουσιάζει καθυστέρηση μεταξύ ρεύματος και ροής αερίων ή ισοδύναμα μερικών πιέσεων, η οποία δίνεται από τους τύπους:[11]

$$\tau_A \frac{d\dot{m}_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2 * F} - \dot{m}_{H_2} \quad (3.5)$$

$$\tau_K \frac{d\dot{m}_{O_2}}{dt} = \frac{1}{4 * F} - \dot{m}_{O_2} \quad (3.6)$$

3.3. Ισοδύναμα Ηλεκτρικά Μοντέλα

Στις επόμενες ενότητες θα μελετηθούν τα ισοδύναμα ηλεκτρικά μοντέλα της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων που μοντελοποιούν τη δυναμική συμπεριφορά της, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραμετροποίηση άλλων τύπων κυψελών. Η μοντελοποίηση του ηλεκτρικού ισοδύναμου κυκλώματος μίας κυψέλης καυσίμου παρέχει πληροφορίες για τη συμπεριφορά της ως πηγή τάσεως, καθώς συνδέεται σε ηλεκτρικά συστήματα όπως είναι οι μετατροπείς ισχύος.

Η χρησιμότητα των ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων έγκειται στο γεγονός ότι επιτρέπουν την προσομοίωση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς ενός συστήματος. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, η περιγραφή ενός ηλεκτροχημικού φαινομένου, όπως αυτό στην κυψέλη καυσίμου μέσω των ισοδύναμων κυκλωμάτων, αποτελεί μία προσέγγιση. Αυτό έγκειται στο γεγονός ότι η περιγραφή ενός ηλεκτροχημικού συστήματος με ισοδύναμα κυκλώματα παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια και πολυπλοκότητα.

Τα παρακάτω μοντέλα που έχουν προταθεί, προσομοιώνουν τη δυναμική συμπεριφορά μίας κυψέλης σε βραχυχρόνια κλίμακα με ικανοποιητικό τρόπο. Τα δυναμικά μοντέλα αυτά όπως είναι φυσικό μπορούν να επεκταθούν και σε άλλα ηλεκτροχημικά συστήματα, όπως π.χ. σε μπαταρίες, συσσωρευτές και πυκνωτές διπλού στρώματος. Όλα τα φαινόμενα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον μέσα σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα – και επομένως και στην κυψέλη καυσίμου – μπορούν να περιγραφούν από τα ακόλουθα παθητικά στοιχεία:

- **Ωμικές Αντιστάσεις.** Η αντίσταση είναι ένα στοιχείο που μετατρέπει την εισερχόμενη ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα χωρίς να πραγματοποιείται αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας. Η χαρακτηριστική τάση-ρεύματος περιγράφεται από μία ευθεία (γραμμικό τμήμα). Η σχέση τάσεως ρεύματος είναι:

$$U_R(t) = R * i(t) \quad (3.7)$$

- **Πυκνωτές.** Ο πυκνωτής είναι ένα παθητικό στοιχείο που αποθηκεύει την εισερχόμενη ηλεκτρική ενέργεια σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Η σχέση ρεύματος τάσεως δίνεται από τη σχέση:

$$i_c(t) = C \frac{d_u(t)}{dt} \quad (3.8)$$

- **Πηνία.** Το πηνίο αποθηκεύει την εισερχόμενη ηλεκτρική ενέργεια σε ένα μαγνητικό πεδίο. Η σχέση τάσεως ρεύματος είναι:

$$U_L(t) = L \frac{d_i(t)}{dt} \quad (3.9)$$

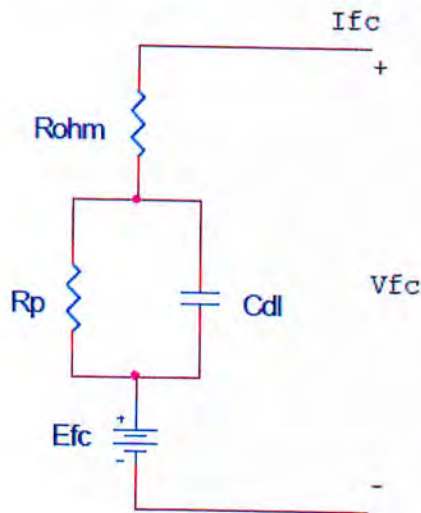
Τα σημαντικότερα μοντέλα στη βιβλιογραφία που έχουν προταθεί και συσχετίζουν τα ηλεκτροχημικά φυσικά χαρακτηριστικά με τα στοιχεία των μοντέλων είναι τα ακόλουθα:

- Μοντέλο Larminie-Dicks
- Μοντέλο Larminie
- Μοντέλο Wingelaar

Τα παραπάνω μοντέλα μπορούν να προσομοιώσουν τη βραχυχρόνια απόκριση της κυψέλης καυσίμου. Οι σταθερές χρόνου που παρουσιάζουν είναι της τάξεως των μερικών εκατοντάδων millisecond. Για τη μοντελοποίηση της μακρόχρονης απόκρισης, που κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως λεπτά, απαιτείται κατάλληλο μοντέλο που λαμβάνει υπόψη τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και τις αντίστοιχες σταθερές χρόνου.

3.3.1 Μοντέλο Larminie - Dicks

Ένα μοντέλο που παρουσιάζει τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων συναρτήσει των μηχανισμών απωλειών και το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος είναι το παρακάτω ηλεκτρικό ισοδύναμο [10] [2] [12] [13].



Σχήμα 3.1 : Larminie – Dicks.

Το μοντέλο αυτό προσεγγίζει τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Η σχεδίαση του μοντέλου, όπως αποδεικνύεται και στο σχήμα, προσομοιώνεται με ένα κύκλωμα RC. Η αντίσταση R_{ohm} μοντελοποιεί τις ωμικές απώλειες και επομένως μία

μεταβολή του ρεύματος τις κυψέλης οδηγεί σε άμεση μεταβολή της πτώσης τάσεως σε αυτήν την αντίσταση. Η αντίσταση R_p μοντελοποιεί τις απώλειες που οφείλονται στους μηχανισμούς ενεργοποίησης της κυψέλης. Σε αυτήν την αντίσταση συμπεριλαμβάνονται και οι απώλειες που προκαλούνται από τη μείωση των συγκεντρώσεων. Ο πυκνωτής C_{dl} μοντελοποιεί το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. Η επίδραση αυτού του πυκνωτή αντανακλάται στις μεταβολές του ρεύματος της κυψέλης.

Παρατηρούμε λοιπόν από το παραπάνω κύκλωμα ότι οποιαδήποτε αλλαγή στο ρεύμα της κυψέλης, προκαλεί άμεση μεταβολή στην ωμική πτώση τάσης της κυψέλης. Αντίθετα, η πτώση τάσεως λόγω ενεργοποίησης και η πτώση τάσεως λόγω συγκέντρωσης χρειάζονται ένα χρονικό διάστημα για να πάρουν τις τιμές που αντιστοιχούν στη μόνιμη κατάσταση. Ο χρόνος που χρειάζεται για να μεταβεί η τάση της κυψέλης στη νέα τιμή της εξαρτάται από την τιμή του πυκνωτή που χρησιμοποιούμε στο παραπάνω κύκλωμα. Η σταθερά χρόνου του κυκλώματος δίνεται από τη σχέση:

$$\tau = C_{dl}(R_{ACT} + R_{CON}) = C_{dl} * R_p \quad (3.10)$$

Οι τυπικές τιμές για τη σταθερά χρόνου είναι μερικά δευτερόλεπτα. Για το λόγο αυτό η τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή μπορεί να πάρει τιμές μερικών Farad.

Από το Σχήμα 3.1, η τάση του πυκνωτή ισούται με:

$$V_{dl} = \left(I_{FC} - C_{dl} \frac{dV_{dl}}{dt} \right) * (R_{ACT} + R_{CON}) \xrightarrow{R_{ACT} + R_{CON} = R_p} \frac{dV_{dl}}{dt} = \frac{1}{C_{dl}} \left[I_{FC} - \frac{V_{dl}}{R_p} \right] \quad (3.11)$$

Η τάση εξόδου VFC της κυψέλης με τη μεταβολή του ρεύματος φορτίου γράφεται σύμφωνα με το μοντέλο του Larminie-Dicks:

$$V_{FC} = E_{OCV} - V_{dl} - R_{OHM} * I_{FC} \quad (3.12)$$

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η προσομοίωση του μοντέλου σε περιβάλλον Simulink. Γίνεται προσαρμογή των μεγεθών έτσι ώστε να προσεγγιστεί η δυναμική απόκριση της κυψέλης που εξετάστηκε στο πείραμα. Η δυναμική απόκριση της πειραματικής συστοιχίας κυμαινόταν στο μισό περίπου δευτερόλεπτο. Η τιμή αυτή αναφέρεται στο χρονικό διάστημα που χρειάζεται η κυψέλη να μεταβεί από την προηγούμενη κατάσταση στην επόμενη, χωρίς αυτό όμως να σημαίνει ότι μέσα σε αυτό το χρονικό διάστημα ανακτούσε τη μόνιμη τιμή της τάσεως. Η μεγάλη καθυστέρηση στο χρόνο για να αποκτήσει η συστοιχία τη μόνιμη κατάσταση, όπως θα παρουσιαστεί και

στη συνέχεια, οφείλεται στις καθυστερήσεις των μηχανικών εξαρτημάτων του συστήματος.

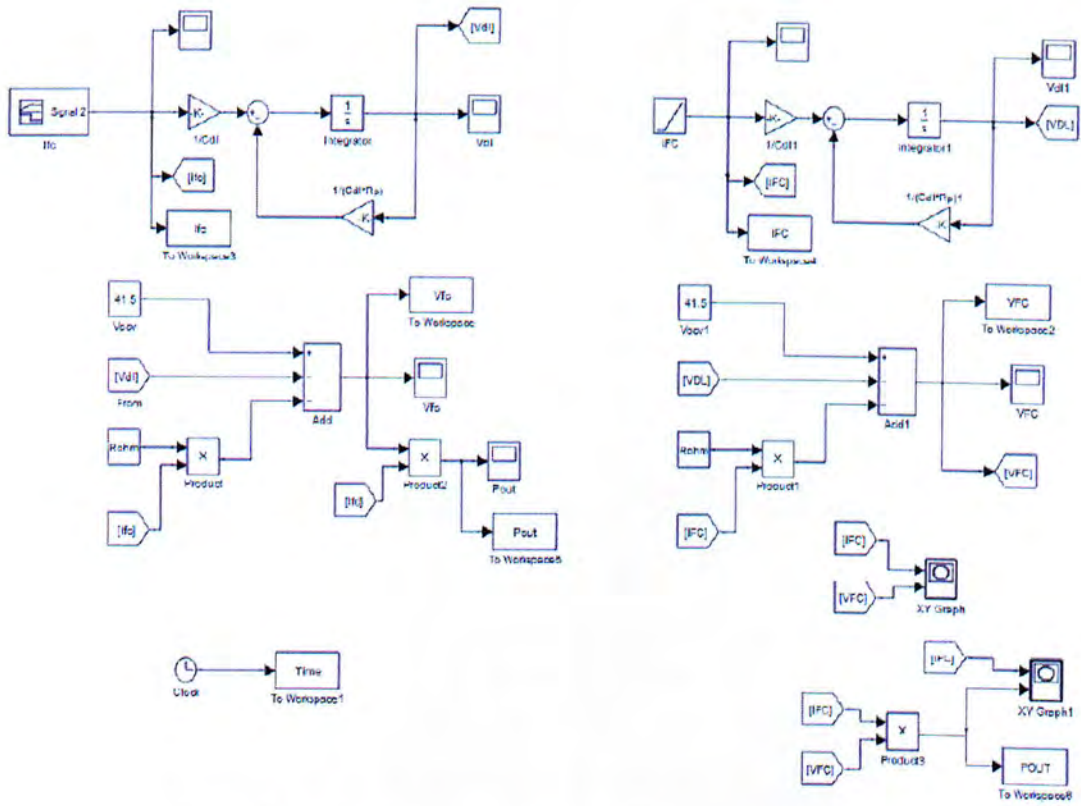
Σε βραχυχρόνια κλίμακα, η προσαρμογή των μεγεθών για το παραπάνω μοντέλο έδωσε τις ακόλουθες τιμές:

Μέγεθος	Τιμή
E_{ocv}	41.5V
R_p	0,03Ω
R_{ohmic}	0,3Ω
C_{dl}	4F

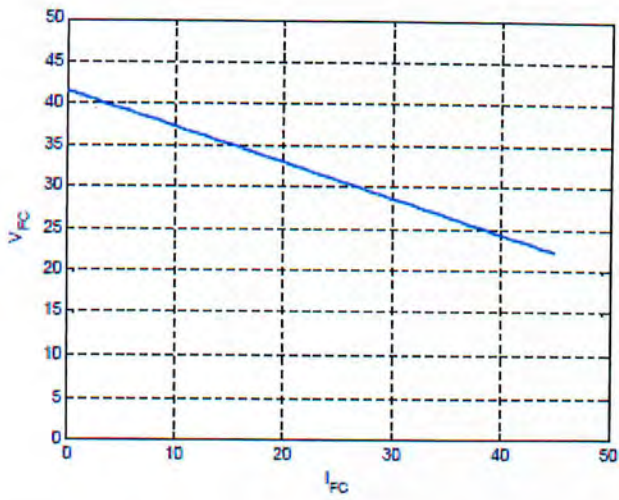
Πίνακας 3.1. : Τα αποτελέσματα έπεται από τη προσαρμογή των μεγεθών στο μοντέλο Laminie-Dicks.

Στο σχήμα 3.2 που επακολουθεί, υλοποιείται στην αριστερή πλευρά ο αλγόριθμος υπολογισμού της τάσεως της κυψέλης καθώς παρουσιάζεται δυναμική μεταβολή του φορτίου. Από τη δεξιά πλευρά αναπαριστάται ο αλγόριθμος υπολογισμού της χαρακτηριστικής V-I. Εν συνεχεία, εξάγονται τα αντίστοιχα διαγράμματα που παρουσιάζουν τις παρακάτω καταστάσεις:

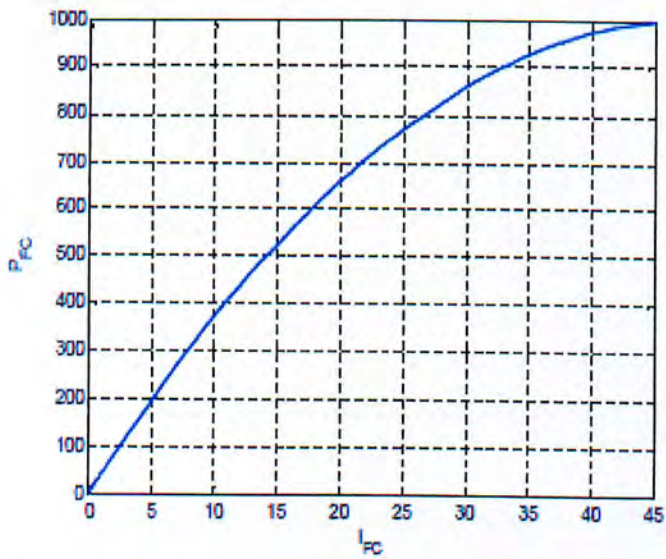
- τη μόνιμη κατάσταση (για το φάσμα των τιμών του ρεύματος που μας ενδιαφέρει, αμελώντας τη συμπεριφορά της συστοιχίας στο πεδίο κορεσμού του ρεύματος)
- τη μεταβατική απόκριση.



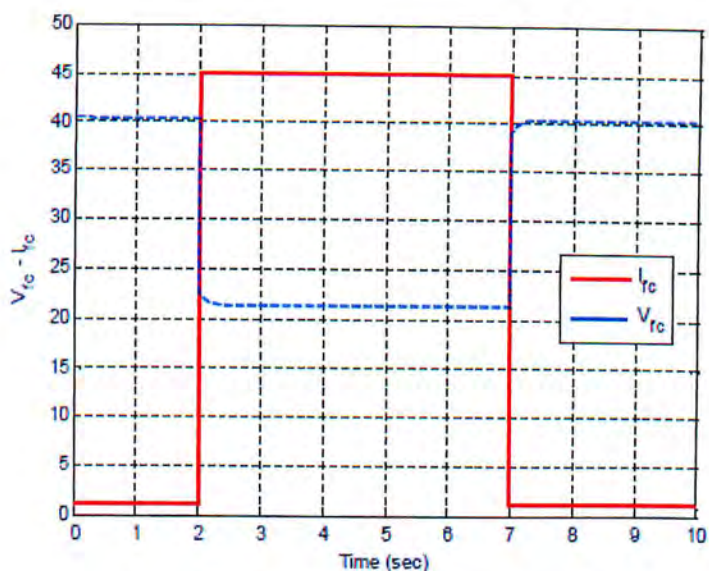
Σχήμα 3. 2 : Προσομοίωση μοντέλου Larminie-Dicks σε Simulink.



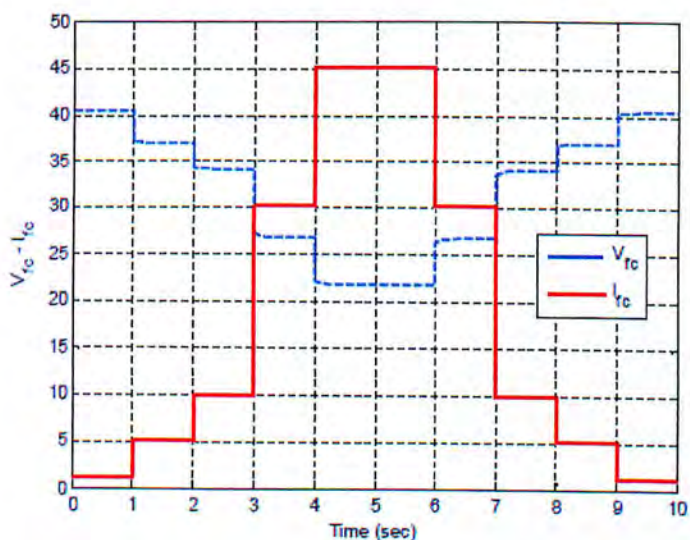
Διάγραμμα 3.4. : Χαρακτηριστική τάση-ρεύματος μοντέλου Laminie-Dicks.



Διάγραμμα 3.5. : Καμπύλη ισχύος του αντίστοιχου μοντέλου.



Διάγραμμα 3.6 : Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie-Dicks - 1.



Διάγραμμα 3.7 : Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie-Dicks - 2.

Η παραπάνω ανάλυση αγνοεί την απότομη πτώση τάσεως της κυψέλης για χαμηλά ρεύματα και συνεπώς δεν προσομοιώνει σωστά την απόκριση του συστήματος παρά μόνο την περίπτωση που η κυψέλη λειτουργεί στη γραμμική περιοχή (ωμικές απώλειες). Για να αποφευχθεί η κακή προσέγγιση του κυκλώματος για αρχικά ρεύματα πρέπει να προστεθεί ένας παράγοντας

που να προκαλεί εκθετική πτώση τάσεως στην αρχή. Αυτό επιτυγχάνεται, εισάγοντας έναν εκθετικό παράγοντα στο κύκλωμα που να αντιπροσωπεύει μια μεταβαλλόμενη αντίσταση. Στην παρακάτω ανάλυση που ακολουθεί η χαρακτηριστική τάση-ρεύματος που προσεγγίζεται αποτελείται από τα σημεία που έχουν συγκεντρωθεί από τα πειραματικά δεδομένα της συστοιχίας.

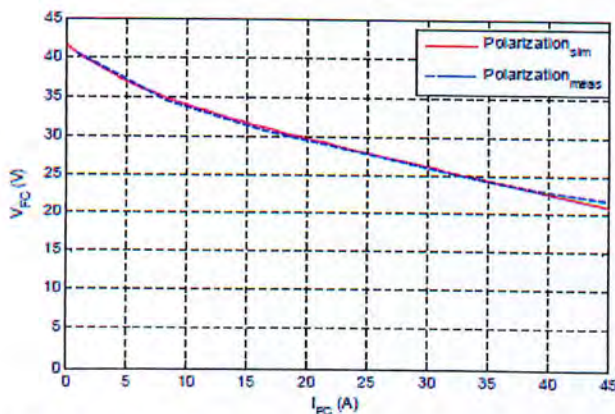
Η πτώση τάσεως της μεταβαλλόμενης αντίστασης που εισάγεται στο ισοδύναμο κύκλωμα για να προσεγγιστούν οι πειραματικές μετρήσεις, έχει τη μορφή:

$$V_{var} = V_A(1 - e^{-d}) \quad (3.13)$$

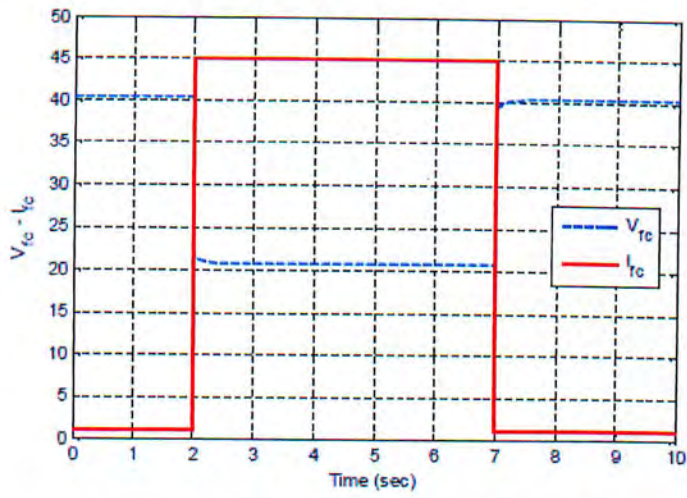
όπου V_A και c εμπειρικές σταθερές που επιλέγονται έτσι ώστε να προσεγγιστεί η χαρακτηριστική του πειράματος. Στην περίπτωση μας οι τιμές των παραπάνω σταθερών είναι ίσες με $V_A=5$ και $c=0.17$. Ενώ για την προσαρμογή των τιμών των ηλεκτρικών στοιχείων έχουμε:

Μέγεθος	Τιμή
E_{ocv}	41.5V
R_p	0,02Ω
R_{ohmic}	0,33Ω
C_{dl}	8F

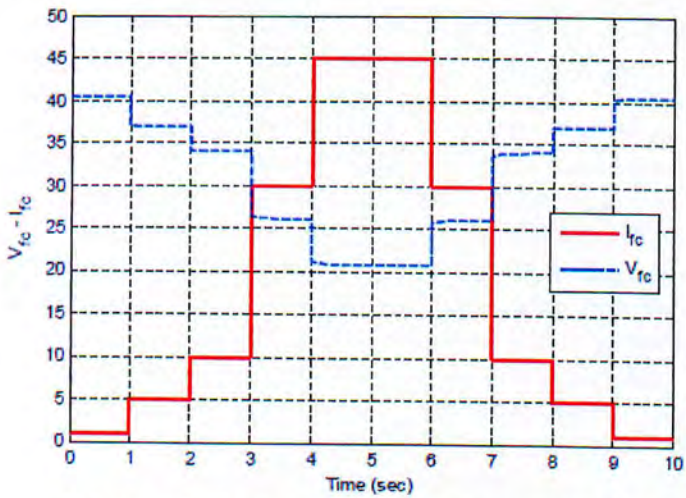
Πίνακας 3.2. : Τα αποτελέσματα έπειτα από τη προσαρμογή των τιμών των ηλεκτρικών στοιχείων στο μοντέλο Larminie-Dicks.



Διάγραμμα 3.8. : Χαρακτηριστική πειράματος προσομοίωσης.

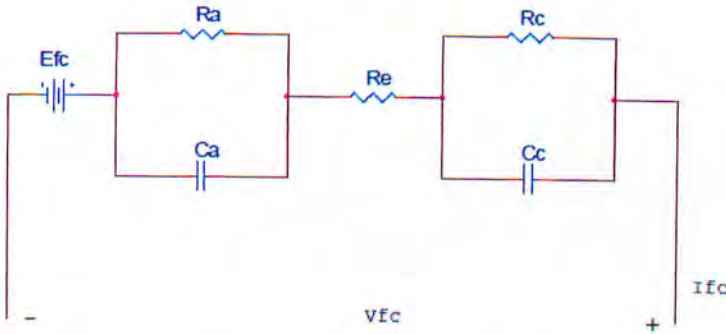


Διάγραμμα 3.9. : Δυναμική μεταβολή από $I=1A$ σε $I=45A$



Διάγραμμα 3.10. : Δυναμική απόκριση σε αυξομείωση του ρεύματος

3.3.2 Μοντέλο Larminie



Σχήμα 3.3. : Μοντέλο Larminie

Το παραπάνω μοντέλο δημοσιεύτηκε από τον Larminie το 1994 [14], και παρουσιάζει το ηλεκτρικό ισοδύναμο της κυψέλης καυσίμου, μοντελοποιώντας τα δύο ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη. Κάθε ηλεκτρόδιο αναπαριστάται από έναν πυκνωτή και μία αντίσταση εν παραλλήλω. Ο πυκνωτής αντιπροσωπεύει το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας που παρουσιάζεται σε κάθε ηλεκτρόδιο και οι αντιστάσεις R_a , R_c αντιπροσωπεύουν τις απώλειες ενεργοποίησης. Η πηγή τάσεως αποτελεί την τάση ανοικτοκύκλωσης της κυψέλης καυσίμου, δηλαδή την τάση που παρουσιάζει η κυψέλη όταν μεταξύ των ακροδεκτών δεν συνδέεται φορτίο και συνεπώς δεν καταπονείται. Η αντίσταση R_e μοντελοποιεί τον ηλεκτρολύτη και αποτελεί ένδειξη της μη περατότητας του υδρογόνου.

Η εύρεση των τιμών των στοιχείων του ισοδύναμου κυκλώματος επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας τη μέθοδο διακοπής ρεύματος που παρουσιάζεται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα. Η μέθοδος αυτή προϋποθέτει την απότομη αλλαγή του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Καθώς μεταβάλλεται το ρεύμα απότομα η τάση ακαριαία θα αυξηθεί ή θα μειωθεί ανάλογα με το αν το ρεύμα φορτίου μειώθηκε ή αυξήθηκε αντίστοιχα. Η απότομη μεταβολή του ρεύματος και η επακόλουθη ακαριαία αντίσταση του ηλεκτρολύτη R_e . Η εύρεση και ταυτοποίηση των επιμέρους στοιχείων του κυκλώματος πραγματοποιείται με την εφαρμογή της ηλεκτροχημικής φασματοσκόπησης της εμπέδησης.

Από το κύκλωμα του σχήματος 3 μπορούμε να εξάγουμε με εφαρμογή του νόμου ρευμάτων Kirchhoff τις παρακάτω σχέσεις:

$$I_{FC} = I_{R_a} + I_{C_a} \Rightarrow I_{FC} = \frac{V_{C_a}}{R_a} + C_a \frac{dV_{C_a}}{dt} \Rightarrow \frac{dV_{C_a}}{dt} = \frac{1}{C_a} \left(I_{FC} - \frac{V_{C_a}}{R_a} \right) \quad (3.14)$$

$$I_{FC} = I_{R_c} + I_{C_c} \Rightarrow I_{FC} = \frac{V_{C_c}}{R_c} + C_c \frac{dV_{C_c}}{dt} \Rightarrow \frac{dV_{C_c}}{dt} = \frac{1}{C_c} \left(I_{FC} - \frac{V_{C_c}}{R_c} \right) \quad (3.15)$$

Οι σχέσεις αποτελούν τις εξισώσεις καταστάσεις του ηλεκτρικού κυκλώματος. Η τάση εξόδου του κυκλώματος της κυψέλης σύμφωνα με το νόμο τάσεων του Kirchhoff ισούται με:

$$V_{FC} = E_{ocv} - \frac{(V_{Ca} + V_{Cc} + R_e I_{FC})}{y} \quad (3.16)$$

όπου y είναι η εξίσωση εξόδου. Συνεπώς σύμφωνα με τη θεωρία περί εξισώσεων κατάστασης [15], το σύνολο των εξισώσεων που απαιτείται για την περιγραφή της κατάστασης του συστήματος είναι το ακόλουθο:

$$\begin{bmatrix} \frac{dV_{Ca}}{dt} \\ \frac{dV_{Cc}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_a R_a} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{C_c R_c} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{Ca} \\ V_{Cc} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{C_a} \\ \frac{1}{C_c} \end{bmatrix} I_{FC} \quad (3.17)$$

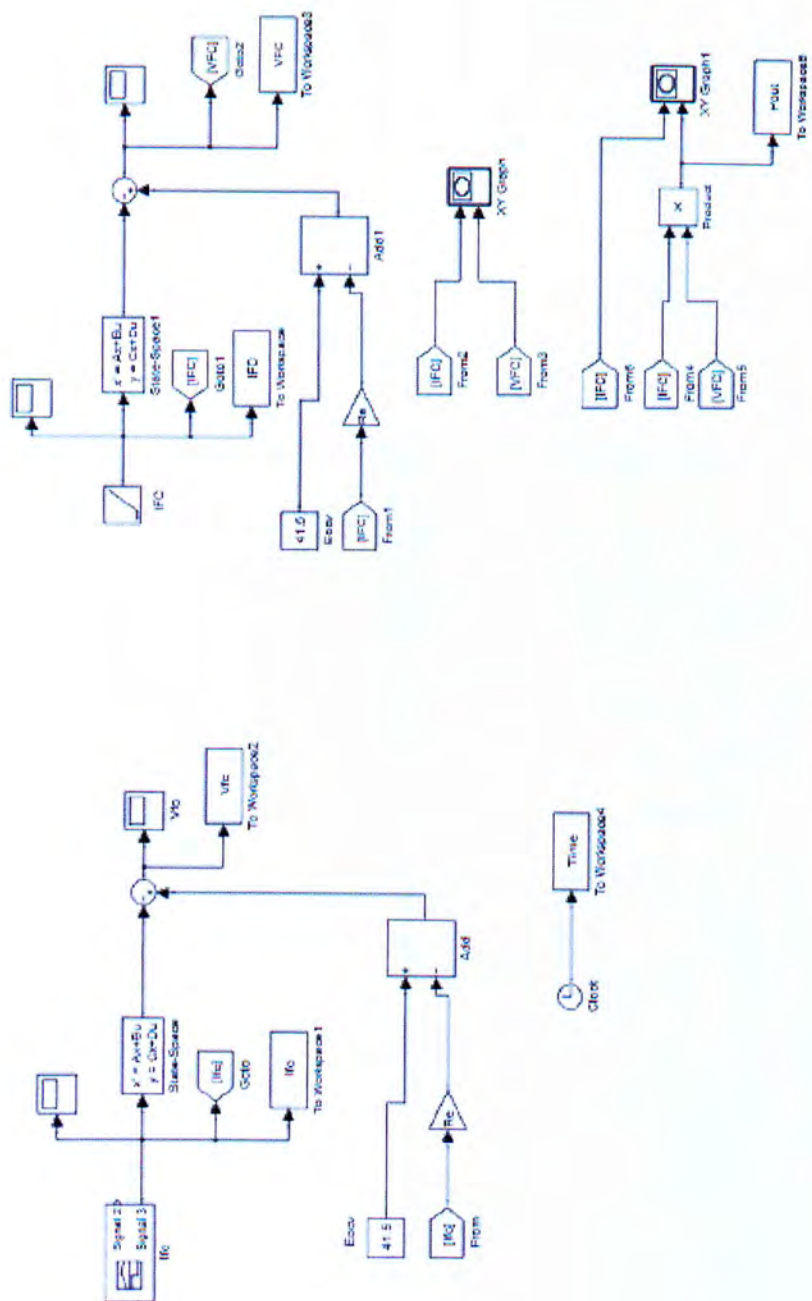
$$y = [1 \quad 1] \begin{bmatrix} V_{Ca} \\ V_{Cc} \end{bmatrix} + R_e I_{FC} \quad (3.18)$$

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η προσομοίωση του μοντέλου. Γίνεται προσαρμογή των μεγεθών έτσι ώστε να προσεγγιστεί η δυναμική απόκριση της κυψέλης. Η προσαρμογή των μεγεθών για το παραπάνω μοντέλο έδωσε τις ακόλουθες τιμές:

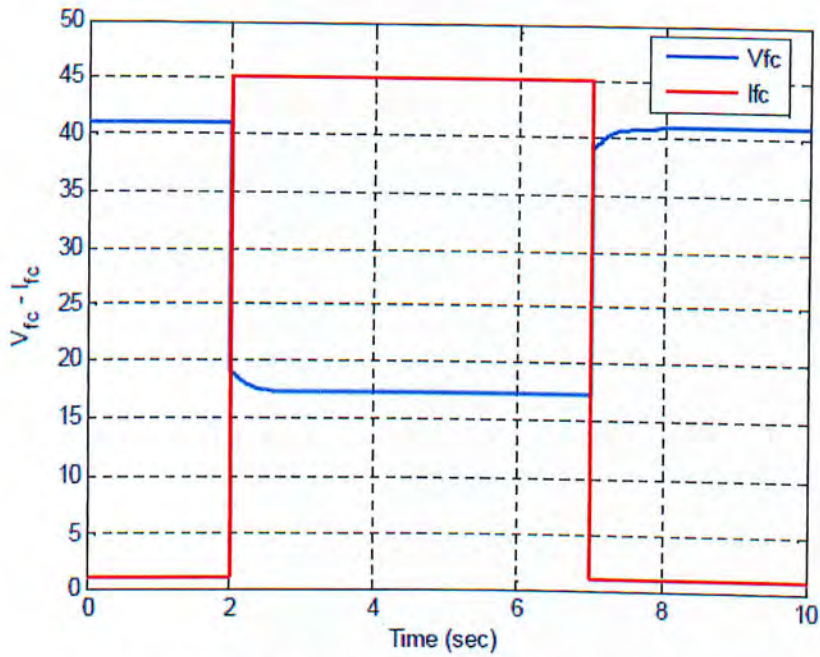
Μέγεθος	Τιμή	Μέγεθος	Τιμή
$E_{fc_{ocv}}$	41.5V	Re	0.35Ω
Ra	0.01Ω	Ca	4F
Rc	0.05Ω	Cc	4F

Πίνακας 3.3. : Τα αποτελέσματα έπαιτα από τη προσαρμογή των τιμών των ηλεκτρικών στοιχείων στο μοντέλο Larminie-Dicks

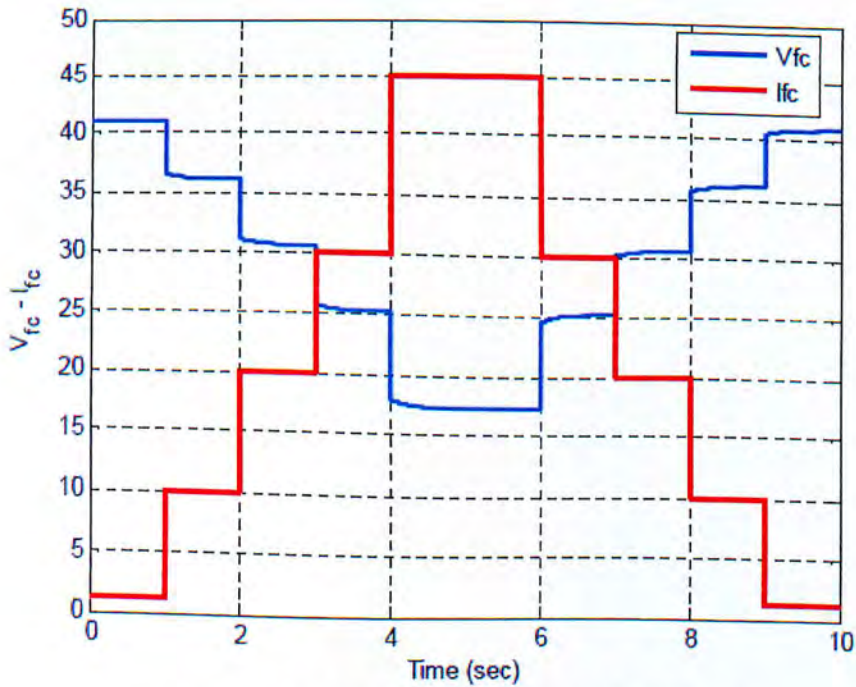
Στο σχήμα 4 που επακολουθεί υλοποιείται στην αριστερή πλευρά ο αλγόριθμος υπολογισμού της τάσεως της κυψέλης με τη μεταβολή του ρεύματος φορτίου. Από τη δεξιά πλευρά παρουσιάζεται ο αλγόριθμος υπολογισμού της χαρακτηριστικής V-I. Εν συνεχεία εξάγονται τα αντίστοιχα διαγράμματα που παρουσιάζουν τη δυναμική απόκριση.



Σχήμα 3.4 : Προσομοίωση μοντέλου Larminie σε Simulink.



Διάγραμμα 3.11. : Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie -1.

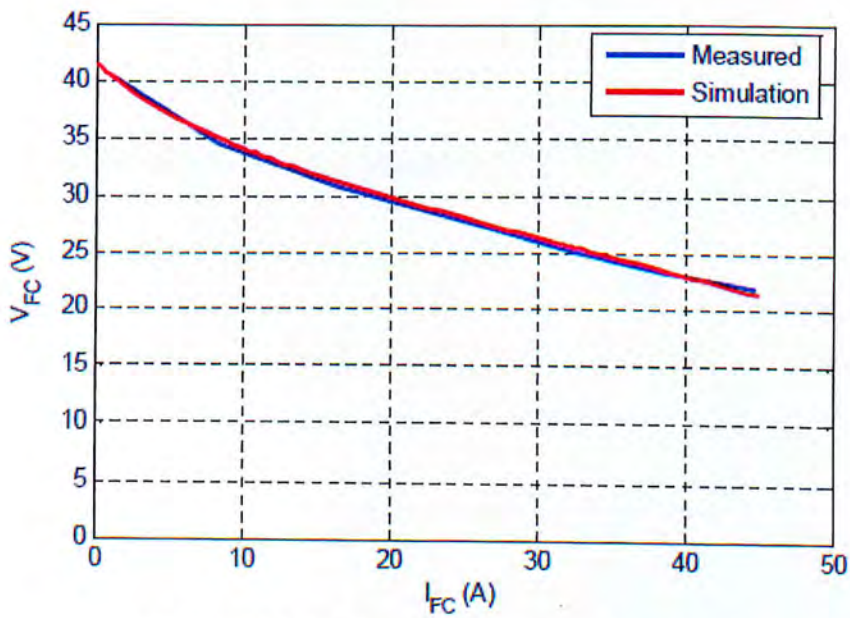


Διάγραμμα 3.12. : Δυναμική απόκριση μοντέλου Larminie -2.

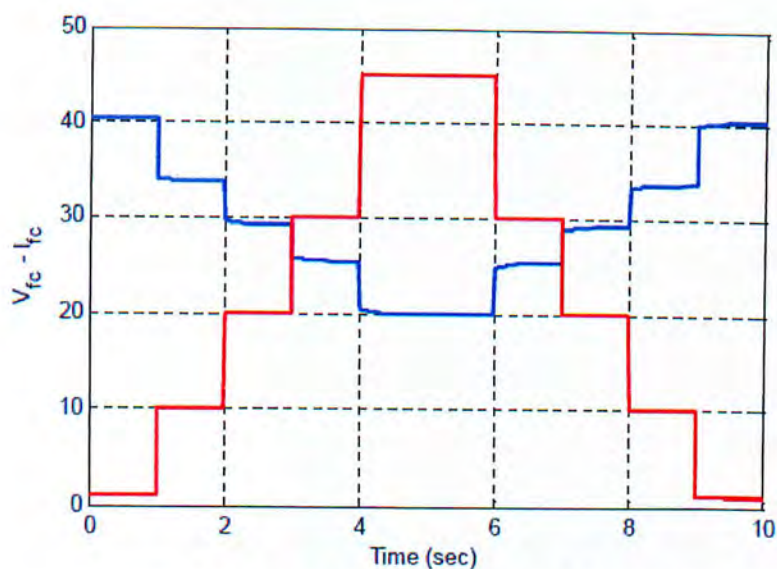
Εισάγοντας τώρα μία μεταβαλλόμενη αντίσταση ίδιας μορφής με αυτήν που προτάθηκε στο προηγούμενο μοντέλο για να μοντελοποιηθεί η συμπεριφορά της κυψέλης για αρχικά ρεύματα, θα προκύψει:

Μέγεθος	Τιμή	Μέγεθος	Τιμή
$E_{fc_{ocv}}$	41.5V	Re	0.35Ω
Ra	0.01Ω	Ca	4F
Rc	0.05Ω	Cc	4F
VA	5Ω	c	0,17

Πίνακας 3.4. : Τα αποτελέσματα έπεται από τη προσαρμογή των μεγεθών στο μοντέλο Larminie

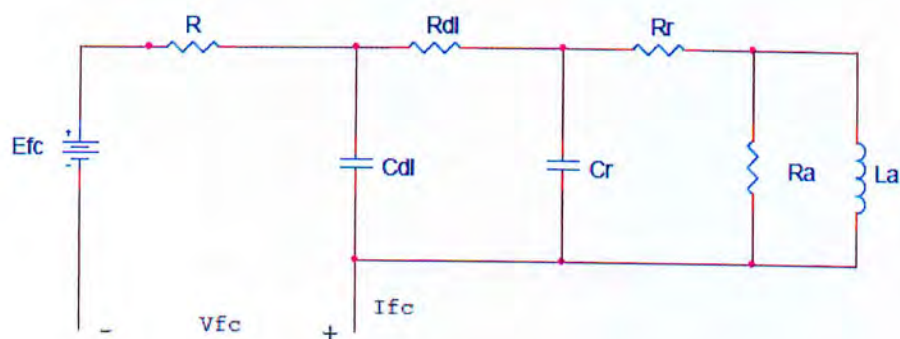


Διάγραμμα 3.13. : Χαρακτηριστική τροποποιημένου μοντέλου.



Διάγραμμα 3.14 : Δυναμική απόκριση τροποποιημένου μοντέλου

3.3.3 Μοντέλο Wingelaar



Σχήμα 3.5. : Μοντέλο Wingelaar.

Το παραπάνω ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο του Wingelaar προέκυψε ύστερα από ηλεκτροχημική φασματοσκόπηση της εμπέδησης. Η μέθοδος αυτή έχει αναδείξει επαγωγική και χωρητική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου υλοποιώντας ένα τρίτης τάξης ισοδύναμο κύκλωμα. Οι τιμές των στοιχείων που χρησιμοποιούνται [16] προκύπτουν από τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής φασματοσκόπησης και από τη μέθοδο διακοπής ρεύματος. Όπως έχουμε δει και στο προηγούμενο μοντέλο το φαινόμενο της ηλεκτρικής

διπλοστιβάδας που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου μοντελοποιείται με τη βοήθεια πυκνωτών (CDL, CR) και παράλληλων αντιστάσεων (RDL, RR), εισάγοντας 2 σταθερές χρόνου. Πέραν από το φαινόμενο της διπλοστιβάδας ένας άλλος σημαντικός λόγος που προκαλεί καθυστέρηση στην απόκτηση της μόνιμης κατάστασης, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, είναι η προσρόφηση του υδρογόνου στην καταλυτική επιφάνεια, εισάγοντας άλλη μία σταθερά χρόνου. Ο λευκόχρυσος που λειτουργεί ως καταλύτης έχει ως σκοπό να επιταχύνει τις αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο της κυψέλης. Καθώς αντιδρά το υδρογόνο στην καταλυτική επιφάνεια τα ηλεκτρόνια που διασπώνται έχουν ως αποτέλεσμα την ακαριαία αύξηση της τάσεως της κυψέλης. Σε αντιδιαστολή, το ρεύμα του συστήματος δεν επηρεάζεται τόσο ακαριαία λόγω της αργής μεταφοράς των πρωτονίων δια μέσου της μεμβράνης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετάθεση της φάσης μεταξύ τάσεως και ρεύματος και συνεπώς την εμφάνιση μίας ακόμη σταθεράς χρόνου.

Οι εξισώσεις κατάστασης που προκύπτουν ύστερα από εφαρμογή των νόμων Kirchhoff στο ηλεκτρικό ισοδύναμο του σχήματος 5 είναι:

$$\frac{dV_{CDL}}{dt} = -\frac{1}{C_{DL}R_{DL}}V_{CDL} + \frac{1}{C_{DL}R_{DL}}V_{CR} + \frac{1}{C_{DL}}i_{FC} \quad (3.19)$$

$$\frac{dV_{CR}}{dt} = \frac{1}{C_R R_{DL}}V_{CDL} - \frac{1}{C_R} \left(\frac{1}{R_A + R_R} + \frac{1}{R_{DL}} \right) V_{CR} + \frac{1}{C_R} \left(\frac{R_R}{R_A + R_R} - 1 \right) i_{LA} \quad (3.20)$$

$$\frac{di_{LA}}{dt} = \frac{1}{\left(1 + \frac{R_R}{R_A}\right)L_A}V_{CR} - \frac{R_R}{\left(1 + \frac{R_R}{R_A}\right)L_A}i_{LA} \quad (3.21)$$

ενώ η τάση της κυψέλης καυσίμου VFC θα ισούται με:

$$V_{FC} = E_{OCV} - \underbrace{(RI_{FC} + V_{CDL})}_y \quad (3.22)$$

Επομένως το σύνολο των εξισώσεων που περιγράφουν το ηλεκτρικό κύκλωμα σε μητρική μορφή είναι:

$$\begin{bmatrix} \frac{dV_{CDL}}{dt} \\ \frac{dV_{CR}}{dt} \\ \frac{di_{LA}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_{DL}R_{DL}} & \frac{1}{C_R R_{DL}} & 0 \\ \frac{1}{C_R R_{DL}} & -\frac{1}{C_R} \left(\frac{1}{R_A + R_R} + \frac{1}{R_{DL}} \right) & \frac{1}{C_R} \left(\frac{R_R}{R_A + R_R} - 1 \right) \\ 0 & \frac{1}{\left(1 + \frac{R_R}{R_A}\right) L_A} & -\frac{R_R}{\left(1 + \frac{R_R}{R_A}\right) L_A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{CDL} \\ V_{CR} \\ i_{LA} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} I_{FC} \quad (3.23)$$

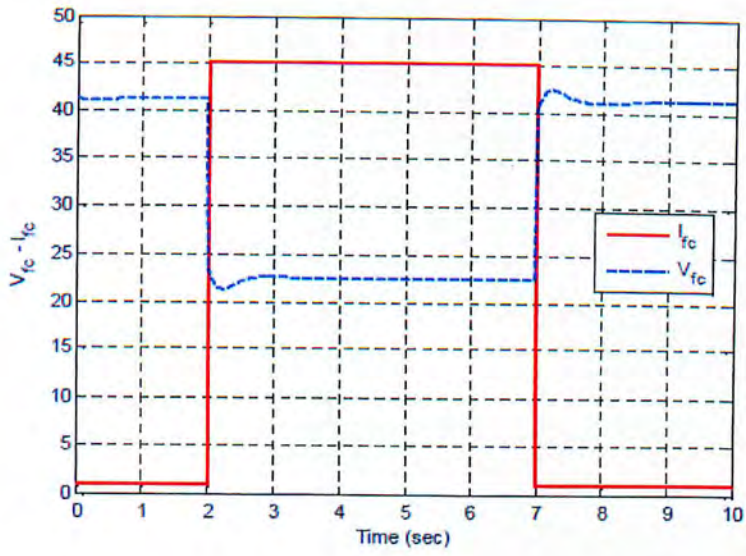
$$y = [1 \quad 0 \quad 0] \begin{bmatrix} V_{CDL} \\ V_{CR} \\ i_{LA} \end{bmatrix} + RI_{FC} \quad (3.24)$$

Ακολουθεί η προσομοίωση του μοντέλου σε περιβάλλον *Simulink*. Όπως και στα προηγούμενα μοντέλα έτσι και σε αυτό γίνεται προσαρμογή των μεγεθών έτσι ώστε να προσεγγιστεί η δυναμική απόκριση της κυψέλης. Η προσαρμογή των μεγεθών για το παραπάνω μοντέλο έδωσε τις ακόλουθες τιμές:

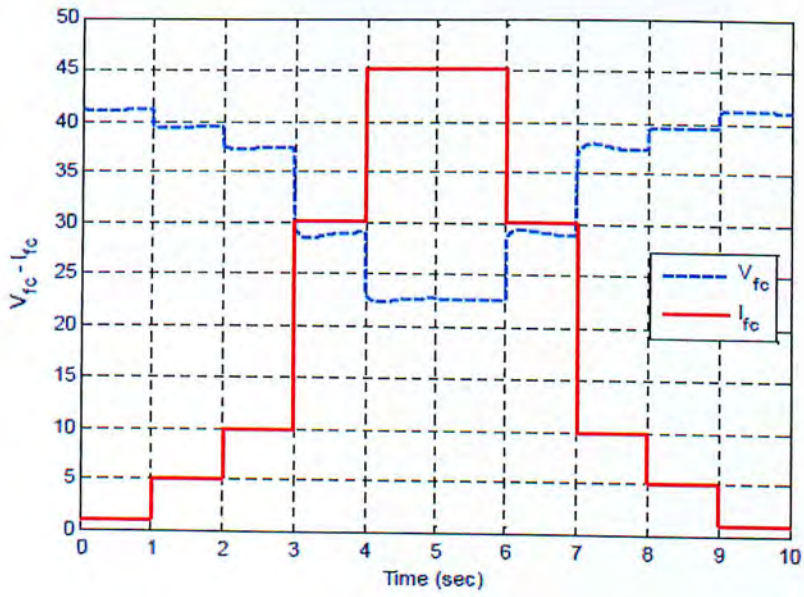
Μέγεθος	Τιμή	Μέγεθος	Τιμή
E_{OCV}	41.5V	R	0.40Ω
R_A	0.05Ω	L_A	0.01H
R_{DL}	0.01Ω	C_{DL}	1F
R_R	0.01Ω	C_R	1F

Πίνακας 3.5. : Τα αποτελέσματα κατά τη προσαρμογή των μεγεθών στο μοντέλο *Wingear*, για την προσέγγιση της δυναμικής απόκρισης

Στο σχήμα 6 υλοποιείται στην πάνω πλευρά ο αλγόριθμος υπολογισμού της τάσεως της κυψέλης με τη μεταβολή του ρεύματος φορτίου. Από την κάτω πλευρά παρουσιάζεται ο αλγόριθμος υπολογισμού της χαρακτηριστικής V-I. Στη συνέχεια εξάγονται τα αντίστοιχα διαγράμματα που παρουσιάζουν τη μεταβατική συμπεριφορά στις μεταβολές του φορτίου.



Διάγραμμα 3.15. : Δυναμική απόκριση μοντέλου



Διάγραμμα 3.16. : Δυναμική απόκριση μοντέλου Wingelaar-2.

Ωστόσο όμως, όπως και στα προηγούμενα μοντέλα είναι αναγκαίο η εισαγωγή ενός εκθετικού παράγοντα που επιφέρει μεγαλύτερη πτώση τάσεως για μικρά ρεύματα. Αυτός ο παράγοντας προσομοιώνεται με μία μεταβαλλόμενη αντίσταση της ίδιας μορφής που παρουσιάστηκε και στα προηγούμενα μοντέλα και παίρνει την ακόλουθη μορφή:

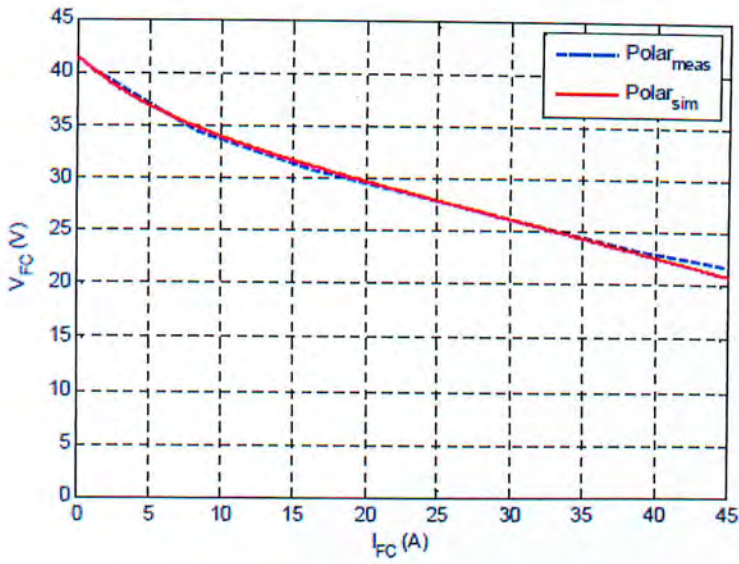
$$V_{\text{var}} = V_A(1 - e^{-d}) \quad (3.25)$$

Η παραμετροποίηση των ηλεκτρικών στοιχείων ώστε να προσεγγιστεί η χαρακτηριστική, οδήγησε στην εξής επιλογή των αντίστοιχων τιμών των ηλεκτρικών στοιχείων:

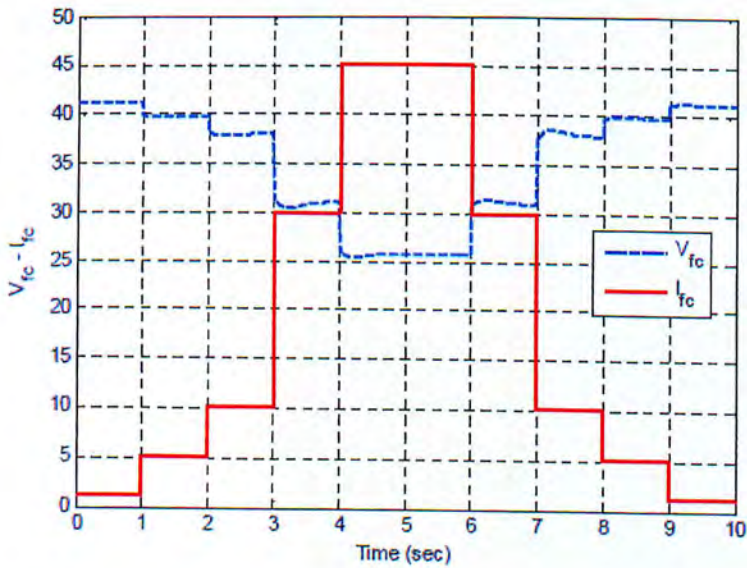
Μέγεθος	Τιμή	Μέγεθος	Τιμή
E_{OCV}	41.5V	R	0.33Ω
R_A	0.05Ω	L_A	0.01H
R_{DL}	0.01Ω	C_{DL}	1F
R_R	0.01Ω	C_R	1F
V_A	5V	c	0.17

Πίνακας 3.6.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.



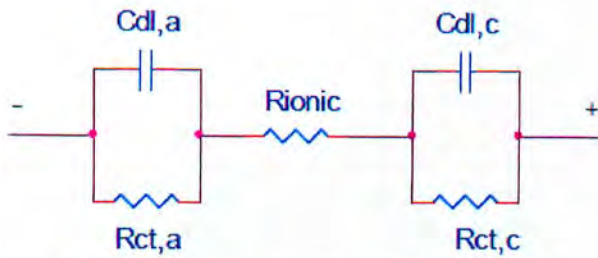
Διάγραμμα 3.17. : Χαρακτηριστική μοντέλου Wingelaar.



Διάγραμμα 3.18. : Δυναμική απόκριση τροποποιημένου μοντέλου Wingelaar.

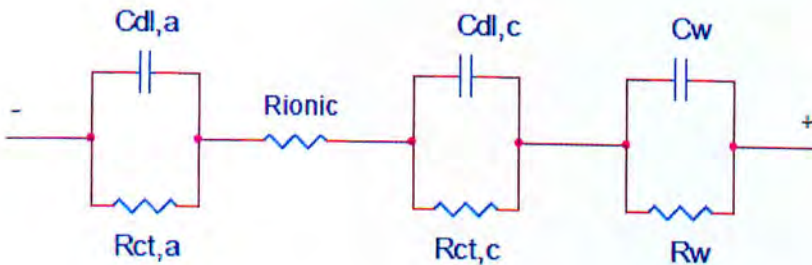
3.3.4 Περαιτέρω Ισοδύναμα Κυκλώματα

Όπως έχει τονιστεί και νωρίτερα τα προτεινόμενα μοντέλα που περιγράφονται συνδυάζουν τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που παρουσιάζονται στο εσωτερικό της κυψέλης. Το ηλεκτρικό ισοδύναμο μοντέλο του Larminie που παρουσιάστηκε παραπάνω αντιπροσωπεύει κάθε ηλεκτροχημική κυψέλη στη γενική περίπτωση (συμπεριλαμβανομένης και της μπαταρίας). Η αντίσταση R_{ionic} αντιπροσωπεύει την αντίσταση της μεμβράνης (αντίσταση ιόντων), ενώ η αντιστάσεις $R_{ct,a}$ και $R_{ct,c}$ αντιπροσωπεύουν τις απώλειες μεταφοράς στα άκρα των ηλεκτροδίων. Οι πυκνωτές $C_{dl,a}$ και $C_{dl,c}$ αντιπροσωπεύουν το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας.

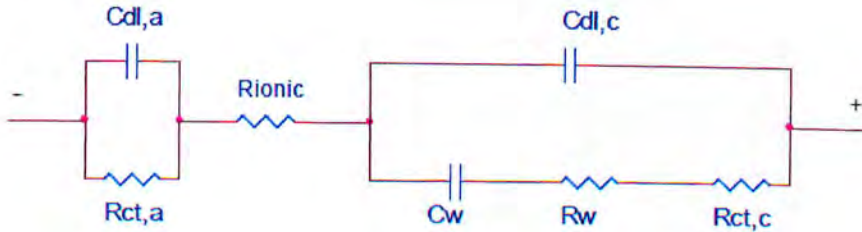


Σχήμα 3.6. : Ηλεκτρικό ισοδύναμο ηλεκτροχημικής κυψέλης καυσίμου.

Ένα άλλο μοντέλο που παρουσιάζει και τις απώλειες που προκύπτουν από τη μείωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος (απώλειες διάχυσης) στο ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι οι παρακάτω τροποποιήσεις του παραπάνω μοντέλου. Τα στοιχεία C_w και R_w των παρακάτω κυκλωμάτων μοντελοποιούν τις απώλειες διάχυσης και είναι γνωστές και ως απώλειες Warburg [17] [18]. Έχουν μεγάλη σταθερά χρόνου και ως συνέπεια αυτού παρουσιάζουν αργή μεταβατική απόκριση σε μεταβολές του φορτίου.

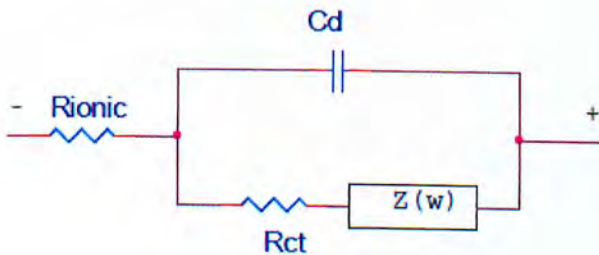


Σχήμα 3.7. : Ηλεκτρικό ισοδύναμο της κυψέλης καυσίμου συμπολογίζοντας τις απώλειες διάχυσης της καθόδου.



Σχήμα 3.8. : Ηλεκτρικό ισοδύναμο ηλεκτροχημικής κυψέλης συνυπολογίζοντας τις απώλειες διάχυσης της καθόδου.

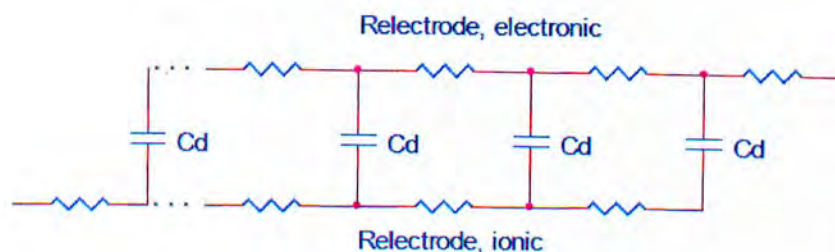
Το μοντέλο του Larminie που παρουσιάστηκε στην αρχή απορρέει από το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα που πρότεινε ο Randel και απεικονίζεται στο σχήμα 9. Σε αυτό το μοντέλο, πέραν από την αντίσταση ενεργοποίησης R_{ct} και τον πυκνωτή C_d , υπάρχει μία σύνθετη αντίσταση $Z(\omega)$ που μοντελοποιεί τις απώλειες διάχυσης. Το παραπάνω μοντέλο (και το αντίστοιχο του Larminie- Dicks, σχήμα 1) χρησιμοποιείται ώστε να προσομοιώσει τη στοιχειώδη δυναμική απόκριση μίας κυψέλης καυσίμου.



Σχήμα 3.9. : Ηλεκτρικό ισοδύναμο ηλεκτροχημικής κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιείται συχνά.

Η κλασική γραμμή μεταφοράς ενός πορώδες στρώματος ηλεκτροδίου παρουσιάζεται στο σχήμα 10. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται όταν ερευνούνται συγκεκριμένες ιδιότητες της καταλυτικής επιφάνειας. Αποτελείται από μία αλυσίδα αντιστάσεων, οφειλόμενη από ιόντα. Η αλυσίδα αυτή είναι συνδεδεμένη μέσω πυκνωτών με μία αλυσίδα αντιστάσεων που οφείλεται στα ηλεκτρόνια. Συνεπώς τα κατιόντα και τα ηλεκτρόνια πρέπει να διασχίσουν τα

αντίστοιχα μονοπάτια για να επιτευχθεί πλήρη φόρτιση της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. Το μοντέλο αυτό δεν λαμβάνει υπόψη τις απώλειες διάχυσης.



Σχήμα 3.10. : Κλασική γραμμή μεταφοράς ενός πορώδους ηλεκτροδίου.

3.3.5. Αξιολόγηση των Ισοδύναμων Μοντέλων

Η επιλογή του κατάλληλου ισοδύναμου ηλεκτρικού μοντέλου πρέπει να στηρίζεται στην ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ του μοντέλου προσομοίωσης και της δυναμικής απόκρισης της κυψέλης καυσίμου (εφόσον προσαρμοστούν οι τιμές των παραμέτρων κατάλληλα). Ένα δεύτερο κριτήριο, πέραν από την ελαχιστοποίηση του σφάλματος, είναι η απλότητα των ηλεκτρικών παραμέτρων και η ευκολία στην παραμετροποίηση του αντίστοιχου μοντέλου. Τα μοντέλα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες ενότητες παρουσιάζουν γραμμική χαρακτηριστική τάση-ρεύματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πτώσεις τάσεως που παρουσιάζονται στα διάφορα κυκλώματα έχουν γραμμική εξάρτηση από τα αντίστοιχα ρεύματα. Η εισαγωγή της μεταβαλλόμενης αντίστασης και η αντίστοιχη σχέση της τάσεως και του ρεύματος προσδίδουν στα αντίστοιχα κυκλώματα τη δυνατότητα της προσομοίωσης της απότομης πτώσης της τάσεως που παρουσιάζεται στις κυψέλες καυσίμου για αρχικά ρεύματα (απώλειες ενεργοποίησης).

Το μοντέλο του Larminie-Dicks που παρουσιάστηκε, μπορεί να βρεθεί σε πολλά βιβλία και σε δημοσιεύσεις. Η βασική ιδέα είναι ότι η πτώση τάσεως που οφείλεται στις ωμικές απώλειες γίνεται ακαριαία με τις μεταβολές του ρεύματος, ενώ η πτώση τάσεως που οφείλεται στις πολώσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης εμφανίζει καθυστέρηση. Το μοντέλο αυτό μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις που η κυψέλη λειτουργεί στη γραμμική περιοχή. Για να μπορέσει το μοντέλο αυτό να προσομοιώσει την αρχική απότομη πτώση τάσεως έχει εισαχθεί (όπως και στα υπόλοιπα μοντέλα) μία μεταβαλλόμενη αντίσταση, η οποία μειώνεται εκθετικά.

Τα δύο υπόλοιπα μοντέλα που παρουσιάστηκαν στη συνέχεια, το μοντέλο του Larminie και το μοντέλο του Wingelaar προέκυψαν ύστερα από εφαρμογή της ηλεκτροχημικής φασματοσκόπησης της εμπέδησης σε μεμονωμένες κυψέλες καυσίμου. Η αύξηση των παραμέτρων των αντίστοιχων μοντέλων, αν και εισάγουν ξεχωριστές μεταβλητές για τις απώλειες στην κάθοδο και στην άνοδο και συνεπώς προσεγγίζουν την

πραγματική κυψέλη πληρέστερα, είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με σαφήνεια. Ταυτόχρονα αυξάνουν την πολυπλοκότητα και απαιτούν τη χρήση εξειδικευμένων μεθόδων για την παραμετροποίηση των τιμών των ισοδύναμων ηλεκτρικών μοντέλων. Το μοντέλο του Wingelaar εισάγει και ένα πηνίο με σκοπό να μοντελοποιήσει την ακαριαία μεταβολή της τάσεως καθώς μεταβάλλεται το ρεύμα της κυψέλης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μεταβολή του ρεύματος όταν η πειραματική κυψέλη από την κατάσταση ανοικτού κυκλώματος ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις πλήρους φορτίου. Στην περίπτωση αυτή η αντλία του αέρα πρέπει να ανταποκριθεί σε αυτήν τη μεταβολή του ρεύματος και επομένως να αύξηση τη ροή του αέρα. Ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η μεταβολή αυτή είναι περίπου 0,5 δευτερόλεπτα. Η προσωρινή έλλειψη του αέρα, που είναι το αντιδρών, οδηγεί την κυψέλη σε αυτήν τη μικρή πτώση τάσεως.

Ανακεφαλαιώνοντας, η επιλογή του κατάλληλου ισοδύναμου κυκλώματος πρέπει να χαρακτηρίζεται από απλότητα και αξιοπιστία. Η εύκολη προσαρμογή των παραμέτρων ενός μοντέλου για μία πειραματική διάταξη πρέπει να είναι ο πρωταρχικός παράγοντας επιλογής αντίστοιχου ισοδύναμου μοντέλου. Η άμεση προσαρμογή όμως των παραμέτρων του κυκλώματος, όπως είναι φυσικό, πρέπει να συνοδεύεται και από ένα ανεκτικό επίπεδο του σφάλματος μεταξύ προσομοίωσης και πειραματικών αποτελεσμάτων.

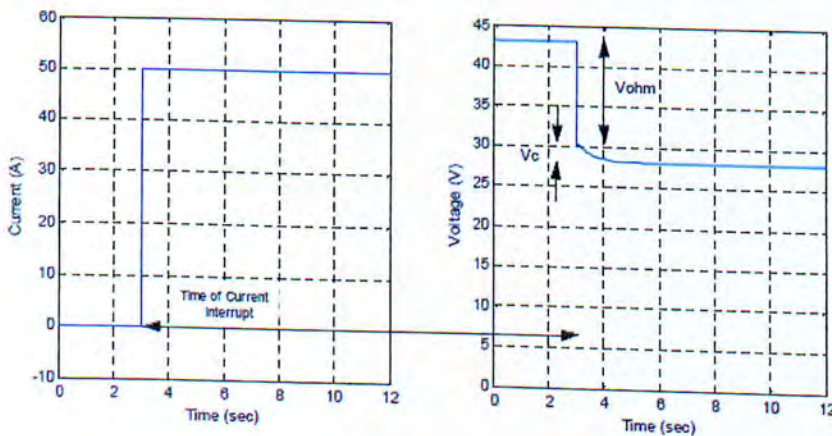
3.4. Μέθοδοι Υπολογισμού Στοιχείων Ισοδύναμου Κυκλώματος Κυψέλης

Υπάρχουν δύο μέθοδοι για τον υπολογισμό των συντελεστών ενός δυναμικού ισοδύναμου μοντέλου μιας κυψέλης καυσίμου. Η πιο εύκολη μέθοδος προς υλοποίηση είναι η μέθοδος διακοπής ρεύματος (Current interrupt method) σύμφωνα με την οποία μεταβάλλεται ακαριαία το ρεύμα φορτίου της κυψέλης σε χαμηλότερη η υψηλότερη τιμή. Η τάση της κυψέλης εν συνεχεία μεταβάλλεται δυναμικά και αποκτά τη μόνιμη τιμή της. Η δεύτερη μέθοδος ονομάζεται ηλεκτροχημική φασματοσκόπηση της εμπέδησης (Impedance spectroscopy). Το ρεύμα εξόδου της κυψέλης καυσίμου διεγείρεται με ένα ασθενές ημιτονοειδές σήμα που υπερτίθεται σε ένα συνεχές ρεύμα (DC), ενώ παράλληλα παρακολουθείται η τάση της κυψέλης και η μετατόπιση της φάσης. Η σύνθετη αντίσταση (εμπέδηση) της κυψέλης καθορίζεται και προσαρμόζεται στο ισοδύναμο κύκλωμα. Οι δύο μέθοδοι, η διακοπή ρεύματος και η ηλεκτροχημική φασματοσκόπηση της εμπέδησης αποτελούν συνεπώς δύο χρήσιμα εργαλεία για την εύρεση των μηχανισμών απωλειών που εμφανίζονται στις κυψέλες καυσίμου. Στη συνέχεια ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των δύο αυτών μεθόδων.

3.4.1. Μέθοδος Διακοπής Ρεύματος (Current Interrupt Method)

Η μέθοδος διακοπής ρεύματος είναι μία απλή μέθοδος που επιτρέπει τον προσδιορισμό της εσωτερικής αντίστασης μίας κυψέλης καυσίμου. Χρησιμοποιώντας ένα μεταβαλλόμενο φορτίο το ρεύμα μεταβάλλεται ακαριαία με την εναλλαγή του φορτίου. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι οι ωμικές απώλειες εξασθενούν πολύ γρηγορότερα από τις υπόλοιπες ηλεκτροχημικές απώλειες. Χρησιμοποιώντας έναν παλμογράφο και ένα μεταβαλλόμενο φορτίο η μέθοδος διακοπής ρεύματος αποτελεί μία εύκολη και άμεση υλοποιήσιμη μέθοδος προσδιορισμού του ηλεκτρικού ισοδύναμου κυκλώματος μίας κυψέλης καυσίμου. Έστω ότι μία κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ρεύμα και προκαλεί πτώση τάσεως τέτοια ώστε να μπορούν να αμεληθούν οι απώλειες διάχυσης. Σε αυτήν την περίπτωση οι ωμικές απώλειες και οι απώλειες ενεργοποίησης θα συντελέσουν στην πτώση τάσεως της κυψέλης. Υπό αυτές τις συνθήκες, αν διακοπεί το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, οι πυκνωτές θα ενεργήσουν και θα αρχίσουν να φορτίζονται ενώ οι τάση της κυψέλης θα προσεγγίζει την τιμή της μόνιμης κατάστασης της .

Η παρακάτω ανάλυση απευθύνεται στο κυκλωματικό μοντέλο του Larminie- Dicks που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Οι ωμικές απώλειες τη στιγμή που διακόπτεται το ρεύμα (πρόκειται για αύξηση ή μείωση του ρεύματος) θα μηδενιστούν άμεσα και θα παρουσιαστεί απότομη αύξηση ή μείωση της τάσεως αντίστοιχα (βλ σχήμα 3.11). Στη συνέχεια η τάση θα αυξηθεί (ή θα μειωθεί) με αργό ρυθμό λόγω της εκφόρτισης (φόρτισης) του πυκνωτή που μοντελοποιεί το φαινόμενο της διπλοστιβάδας ($\tau=RC$). Το σχήμα 3.11 παρουσιάζει τη μέθοδο στην περίπτωση που έχουμε αύξηση του ρεύματος φορτίου.



Σχήμα 3.11. : Μέθοδος διακοπής ρεύματος.

Συμπερασματικά πρέπει να επισημανθεί ότι η μέθοδος διακοπής του ρεύματος είναι μία εύκολη προς υλοποίηση μέθοδος άλλα ταυτόχρονα περιορίζεται στον προσδιορισμό μόνο των ισοδύναμων κυκλωματικών στοιχείων που σχετίζονται με τις ωμικές απώλειες και τις απώλειες ενεργοποίησης.

3.4.2. Ηλεκτροχημική φασματοσκόπηση της Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Η Φασματοσκόπηση της Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), παρέχει σαφείς κινητικές και μηχανιστικές πληροφορίες κατά τη μελέτη διαφόρων ηλεκτροχημικών συστημάτων και χρησιμοποιείται ευρέως στη μελέτη των κυψελών καυσίμου. Η φασματοσκοπία της εμπέδησης συνίσταται στη διαταραχή ενός συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία ή στατική κατάσταση με την εφαρμογή ενός ημιτονικού σήματος και στην ταυτόχρονη παρακολούθηση της χρονικής ή συχνοτικής απόκρισης του συστήματος ως προς το αίτιο της διαταραχής. Ως παράδειγμα αναφέρεται η μέτρηση του εναλλασσόμενου ρεύματος που διαρρέει ένα ηλεκτροχημικό σύστημα μετά την εφαρμογή σε αυτό ενός σήματος εναλλασσόμενης τάσεως. Οι κυματομορφές διέγερσης είναι συνήθως μικρής έντασης, έτσι ώστε η απόκριση του συστήματος να θεωρείται γραμμική και ο ρυθμός αποκατάστασης του συστήματος να είναι ανάλογος της εφαρμοζόμενης διαταραχής. Διεγέρσεις αυτής της έντασης θεωρούνται κατά κανόνα ανώδυνες και επιτρέπουν στο υπό μελέτη σύστημα να διατηρεί τις αρχικές του ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο μειώνονται οι πιθανότητες εξαγωγής εσφαλμένων συμπερασμάτων λόγω μεταβολής ή καταστροφής του συστήματος από την τεχνική μέτρησης [19].

Σημαντικό πλεονέκτημα της EIS είναι η δυνατότητα προσομοίωσης του υπό μελέτη ηλεκτροχημικού συστήματος με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (equivalent circuit). Η διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου που υφίσταται μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι τυπικά ανάλογη προς ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από ένα συγκεκριμένο συνδυασμό αντιστάσεων, πυκνωτών και πηνίων. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα γίνεται με χρήση κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων, απαιτείται όμως ιδιαίτερη προσοχή αφού ένα συγκεκριμένο φάσμα εμπέδησης μπορεί λόγω ατελειών του συγκεκριμένου αλγορίθμου, να απεικονισθεί με περισσότερα από ένα ισοδύναμα κυκλώματα. Μόλις επιλεγεί ένα συγκεκριμένο μοντέλο, μπορούν να συσχετιστούν διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες ή διεργασίες με τα στοιχεία

του κυκλώματος και να εξαχθούν αριθμητικές τιμές για τα επιμέρους στοιχεία. Σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, η αργή κινητική μιας ηλεκτροδιακής αντίδρασης, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα φαινόμενα διάχυσης, μπορούν να παρεμποδίσουν τη ροή ηλεκτρονίων και να θεωρηθούν ανάλογα με αντιστάσεις, πυκνωτές ή επαγωγικές αντιστάσεις που παρεμποδίζουν τη ροή ηλεκτρονίων σε ένα κύκλωμα εναλλασσόμενου ρεύματος.

Η θεωρία της ηλεκτροχημικής φασματοσκόπησης της εμπέδησης περιγράφει την απόκριση ενός κυκλώματος σε ένα σήμα εναλλασσόμενου ρεύματος ή τάσεως ως συνάρτηση της συχνότητας.

Ανακεφαλαιώνοντας, παρατηρούμε ότι η μέθοδος της διακοπής του ρεύματος είναι γρηγορότερη και αμεσότερη στην εφαρμογή της από τη φασματοσκόπηση της εμπέδησης. Αυτό οφείλεται στην ευκολία προσδιορισμού των ωμικών απωλειών άμεσα από τα δεδομένα καταγραφής στην περίπτωση της μεθόδου διακοπής ρεύματος. Η φασματοσκόπηση της εμπέδησης όμως αποκαλύπτει περισσότερες πληροφορίες για την κυψέλη και επομένως είναι πιο χρήσιμη παρά το γεγονός ότι η ανάλυση των δεδομένων είναι πιο πολύπλοκη. Η πολυπλοκότητα της μεθόδου οφείλεται στον έμμεσο υπολογισμό των διαφόρων αντιστάσεων. Η ταυτοποίηση των διαφόρων μεγεθών προκύπτει από ταυτόχρονες μετρήσεις του πλάτους και της συχνότητας της εμπέδησης.

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Υλοποίηση του Μοντέλου στο MATLAB / SIMULINK

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η υλοποίηση του δυναμικού μοντέλου, το οποίο περιγράφηκε και τεκμηριώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στο περιβάλλον του Matlab/Simulink.

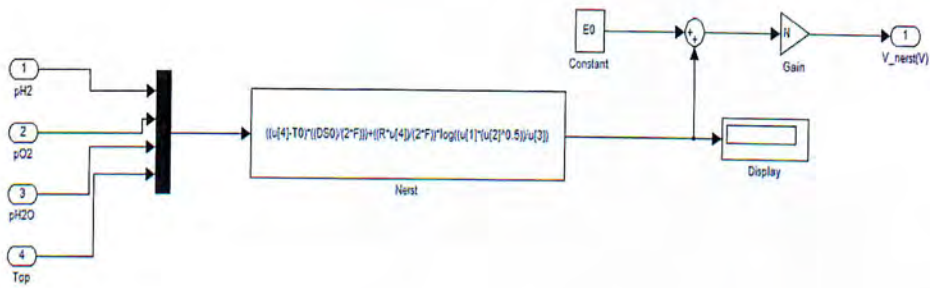
4.1. Υλοποίηση του προτεινόμενου δυναμικού μοντέλου στο MATLAB/SIMULINK

4.1.1. Μοντέλο μόνιμης κατάστασης

1) Η αντιστρεπτή τάση ανοικτού κυκλώματος E_{nerst} [6] υπολογίζεται από την σχέση:

$$E_{Nerst} = N * \left[E_{rev}^0 + (T_{op} - T_0) * \frac{\Delta S^0}{2 * F} + \frac{R * T_{op}}{2 * F} * \ln \left(\frac{P_{H_2} * P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \right] \quad (4.1)$$

Όπου N ο αριθμός των κελιών της συστοιχίας.

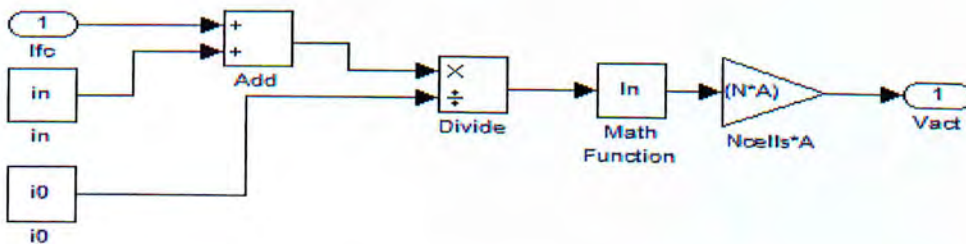


Σχήμα 4.1. : Block- Diagram μοντελοποίησης της εξίσωσης Nernst συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας και των μερικών πιέσεων των H₂, O₂, H₂O.

2) Οι απώλειες ενεργοποίησης V_{act} [6] δίνονται από τον τύπο:

$$V_{act} = N * A * \ln \left(\frac{I_{fc} + i_n}{i_0} \right) \quad (4.2)$$

όπου N ο αριθμός των κελιών της συστοιχίας.

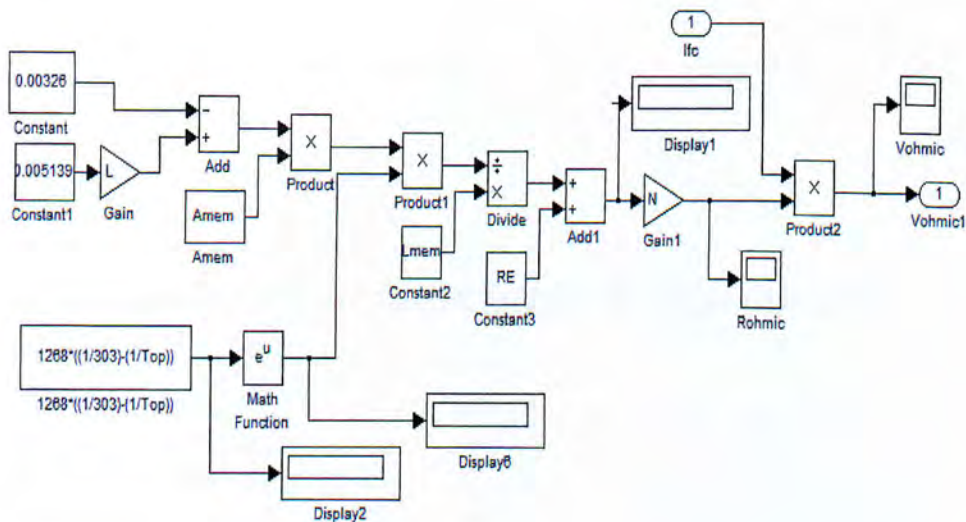


Σχήμα 4.2. : Block - Diagram μοντελοποίησης των απωλειών ενεργοποίησης συναρτήσει του ρεύματος της κυψέλης.

3) Οι ωμικές απώλειες [6] προσδιορίζονται από τη σχέση:

$$V_{ohmic} = N * I_{fc} * \left(\frac{I_{mem}}{A_{mem} * (0.005139 * \lambda - 0.00326) * \exp \left[1268 * \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}} \right) \right] + R_E} \right) \quad (4.3)$$

όπου N ο αριθμός των κελιών της συστοιχίας.

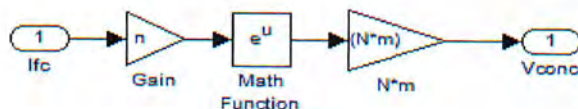


Σχήμα 4.3. : Block - Diagram υπολογισμού της R_m και R_{ohmic} της συστοιχίας κυψελών.

4) Η πτώση τάσεως λόγω απωλειών μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης [6] υπολογίζεται από τον τύπο:

$$V_{conc} = N * m * \exp (n * I_{fc}) \quad (4.4)$$

όπου N ο αριθμός των κελιών της συστοιχίας.



Σχήμα 4.4. : Block -Diagram υπολογισμού των απωλειών συγκέντρωσης.

4.1.2. Υλοποίηση της Δυναμικής Συμπεριφοράς

Το ηλεκτρικό ισοδύναμο μοντέλο των Larminie- Dicks παρουσιάστηκε και αναλύθηκε στην ενότητα 3.3.1. Σύμφωνα με αυτό, κατά τη μεταβατική κατάσταση, ο πυκνωτής Cdl, που συνδέεται παράλληλα στην αντίσταση $R_p=(R_{act}+R_{conc})$, ομαλοποιεί την πτώση τάσης πάνω στην R_p . Η τάση V_{cdl} είναι όλη η πτώση τάσης πάνω στην R_p , οπότε τα δυναμικά χαρακτηριστικά της κυψέλης μπορούν να εκφραστούν από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{dV_{cdl}}{dt} = \frac{I_{fc}}{C_{dl}} - \frac{V_{cdl}}{t} \quad (4.5)$$

όπου t , η σταθερά χρόνου, η οποία αλλάζει τιμή με την μεταβολή του φορτίου, καθώς η πτώση τάσης λόγω των απωλειών ενεργοποίησης και των απωλειών συγκέντρωσης μεταβάλλεται με το ρεύμα της κυψέλης.

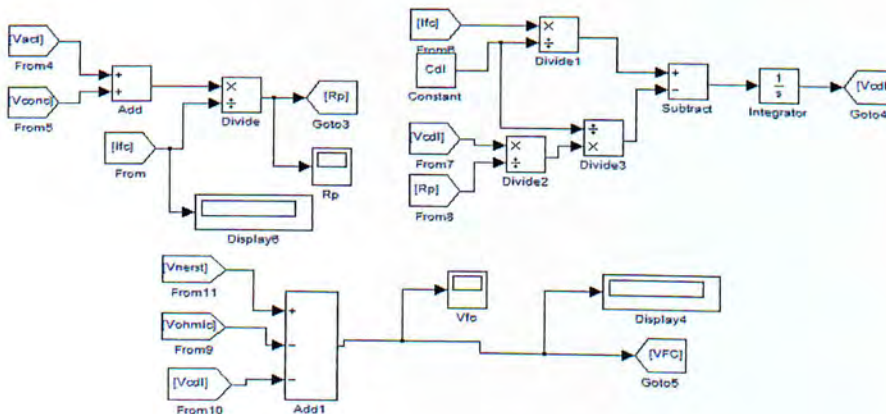
$$T = C_{dl} * R_p = \frac{C_{dl} * (V_{act} + V_{conc})}{I_{fc} - I_{Cdl}} \quad (4.6)$$

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

Ο πυκνωτής μπορεί να αμεληθεί στη μόνιμη κατάσταση.

Για τον υπολογισμό του V_{Cdl} , γίνονται τα ακόλουθα βήματα:

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



Σχήμα 4.5. : Block - Diagram που υλοποιεί τη μεταβατική συμπεριφορά της κυψέλης.

4.1.3. Ολοκληρωμένο Δυναμικό Μοντέλο Συστοιχίας Κυψελών Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC).

Το ολοκληρωμένο μοντέλο προσομοίωσης ,που προσομοιώνει τη μόνιμη κατάσταση και τη δυναμική συμπεριφορά μιας συστοιχίας κυψελών τύπου PEM παρουσιάζεται στο σχήμα 4.6.

Στο μοντέλο περιλαμβάνονται και τα ακόλουθα:

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

$$P_{FC} = V_{FC} * I_{fc}$$

- Στη μόνιμη κατάσταση υπολογίζεται η ισχύς από τον τύπο:

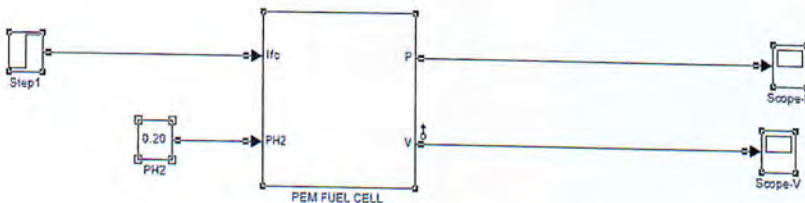
$$P_{fc} = V_{FC} * I_{fc}$$

- Ο βαθμός απόδοσης στη μόνιμη κατάσταση υπολογίζεται με βάση την LHV, από τη σχέση:

$$\eta = mf * \frac{V_{fc}}{N * 1.24}$$

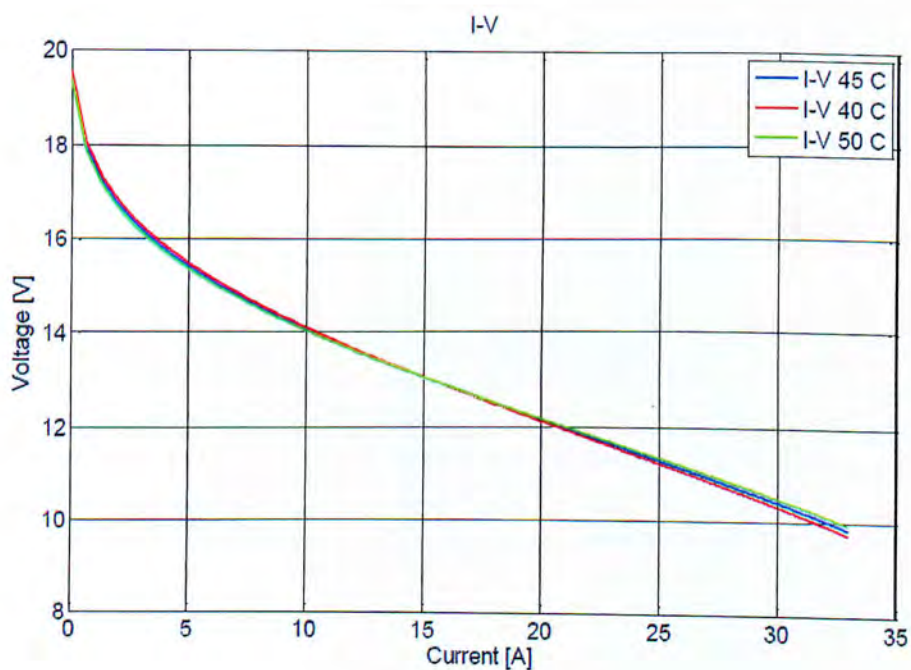
- Τα σχετικά σφάλματα για το ρεύμα που προσομοιώνεται στη μεταβατική λειτουργία και για την τάση της κυψέλης τόσο στη μόνιμη, όσο και στη μεταβατική υπολογίζονται από τον παρακάτω γενικό τύπο:

$$\sigma = \frac{\Psi_{\text{μέτρηση}} - \Psi_{\text{προσομοίωση}}}{\Psi_{\text{μέτρηση}}} * 100\%$$



Σχήμα 4.6. : Μοντέλο κυψέλης καυσίμου.

Το παρακάτω διάγραμμα (4.1) απεικονίζει την επίδραση της θερμοκρασίας στην χαρακτηριστική καμπύλη I-V. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως συνέπεια την ανύψωση της χαρακτηριστικής καμπύλης, πράγμα που επαληθεύει τα θεωρητικά αναμενόμενα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 4.1 : I-V χαρακτηριστικές καμπύλες για διαφορετική θερμοκρασία

4.2. Παραμετροποίηση του Μοντέλου με Βάση Κυψέλη 500W

Η παραμετροποίηση του μοντέλου γίνεται με κριτήριο τη σύγκλιση της δυναμικής συμπεριφοράς του παραπάνω μοντέλου με τη μεταβατική απόκριση μιας κυψέλης 500W [20].

Η μερική πίεση του υδρογόνου, υπολογίζεται σε σχέση με την πίεση εισόδου του στην κυψέλη και τον συντελεστή χρησιμοποίησης του. Η πίεση εισόδου του υδρογόνου θεωρείται σταθερή σε 1.35 bar(1.36 atm). Επίσης η κυψέλες καυσίμου τύπου PEM έχουν γενικά υψηλό βαθμό χρησιμοποίησης. Έτσι, θεωρείται συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου 85% , διότι σε αυτόν επιτυγχάνεται βέλτιστη λειτουργία (δεν υπάρχει μεγάλη ανεκμετάλλευτη ποσότητα υδρογόνου και η μερική πίεση του δεν είναι πολύ μικρή). Κατά συνέπεια η μερική πίεση του υδρογόνου προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$P_{H_2} = P_{H_2}^{inlet} * (1 - 0.85) = 0.2atm \quad (4.7)$$

Θεωρούμε ότι το οξυγόνο τροφοδοτείται μέσω του αέρα. Συνεπώς η μερική του πίεση ισούται με την μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα, δηλαδή $P_{O_2}=0.21 \text{ atm}$. Ακόμη, θεωρούμε τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης αρκετά μικρότερη από 100° C , οπότε το παραγόμενο νερό είναι όλο σε υγρή μορφή με αποτέλεσμα η μερική του πίεση να είναι $P_{H_2O}=1 \text{ atm}$.

Ακολουθεί πίνακας με το σύνολο των παραμέτρων και των αντίστοιχων τιμών τους:

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

Πίνακας 4.1. : Παράμετροι του δυναμικού μοντέλου της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM.

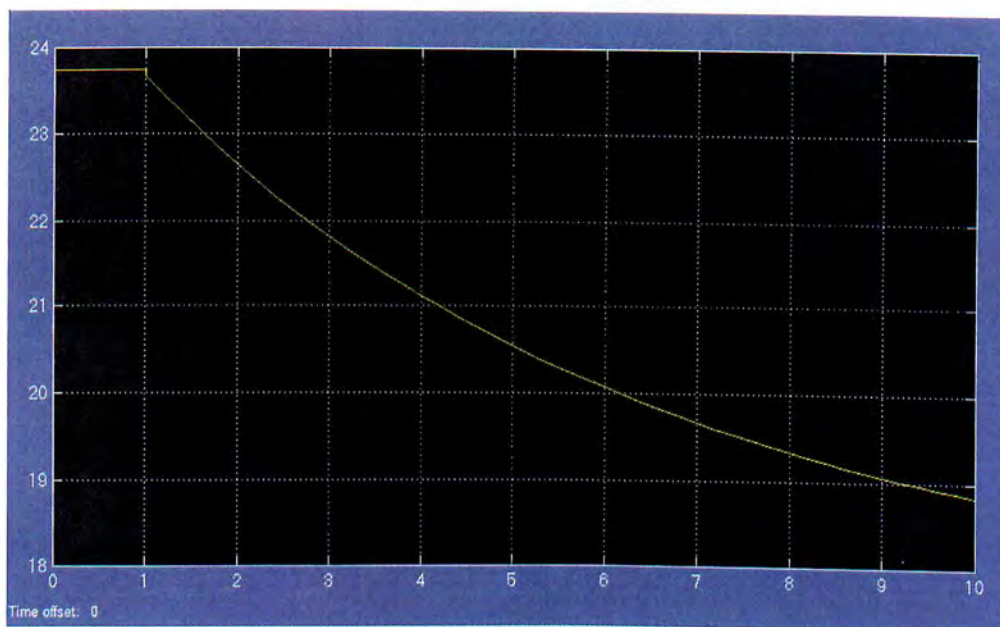
5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Πειραματική Επιβεβαίωση του Μοντέλου και Έλεγχος.

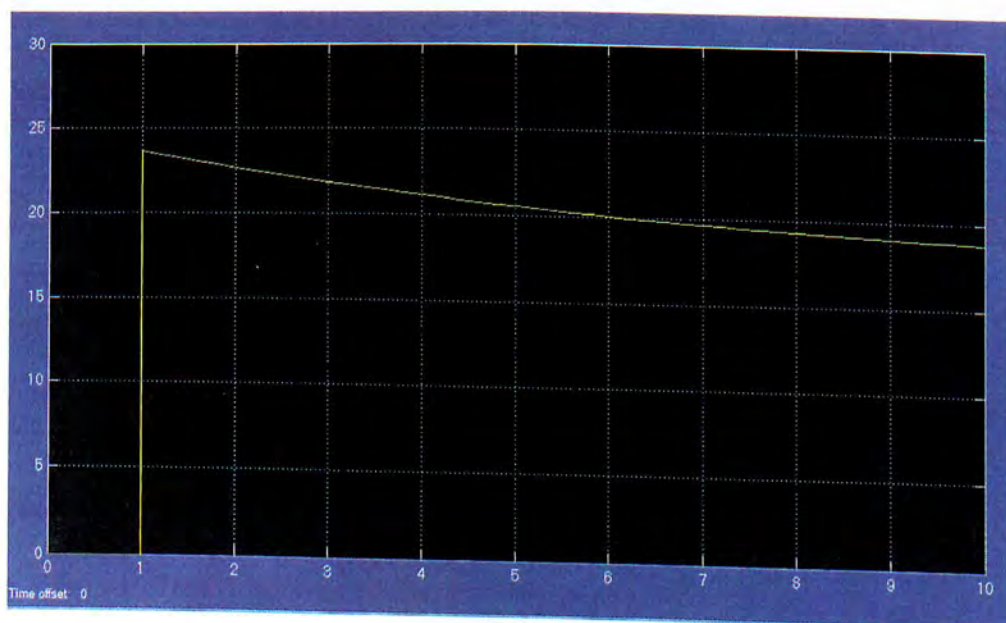
Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται η πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου που αναφέραμε και αναπτύξαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στη συνέχεια γίνεται έλεγχος της τάσης εξόδου με μεταβολή της πίεσης του υδρογόνου στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου, με την βοήθεια PI controller. Τέλος, ακολουθεί θεωρητική προσέγγιση για τον έλεγχο της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με την βοήθεια Fuzzy PID Controller.

5.1. Πειραματική επιβεβαίωση

Στο μοντέλο που αναπτύξαμε στο κεφάλαιο 4.1.3 και με τις παραμετροποιήσεις του κεφαλαίου 4.2, έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα μετά την εκτέλεση του στο περιβάλλον του Simulink:



Γραφική απεικόνιση 5.1. : Γραφική παράσταση τάσης εξόδου V_{fc} (V) της κυψέλης καυσίμου, συναρτήσει του χρόνου t (sec).



Γραφική απεικόνιση 5.2. : Γραφική παράσταση πίεσεως εξόδου P_{fc} (atm) της κυψέλης καυσίμου, συναρτήσει του χρόνου t (sec).

5.2. Έλεγχος

Ο στόχος της πτυχιακής είναι ο έλεγχος της τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου με την μεταβολή της ροής του υδρογόνου στην είσοδο της κυψέλης. Για τον έλεγχο έγινε χρήση PI ελεγκτή. Στα παρακάτω υποκεφάλαια ακολουθεί ο έλεγχος της κυψέλης καυσίμου με την χρήση PI ελεγκτή καθώς επίσης και η θεωρητική προσέγγιση ελέγχου με την χρήση Fuzzy PID Controller.

5.2.1. Ελεγκτής τύπου PID

Ο ελεγκτής τύπου PID αποτελείται από τον αναλογικό όρο (P), από τον ολοκληρωτικό όρο (I) και από τον διαφορικό όρο (D).

Αναλογικός Ελεγκτής

Τα κύρια χαρακτηριστικά του αναλογικού ελέγχου είναι τα εξής :

- 1) Το κέρδος του ελεγκτή (K) μπορεί να ρυθμιστεί έτσι ώστε η έξοδος του ελεγκτή να γίνει ευαίσθητη στις μεταβολές μεταξύ της εισόδου αναφοράς (Set Point) και της ελεγχόμενης μεταβλητής (Measurement Value) σύμφωνα με τις σχεδιαστικές απαιτήσεις .
- 2) Το πρόσημο του κέρδους μπορεί να είναι θετικό ή και αρνητικό έτσι ώστε η έξοδος να αυξάνεται ή να μειώνεται όσο η διακύμανση μεταξύ εισόδου αναφοράς και ελεγχόμενης μεταβλητής μεγαλώνει.

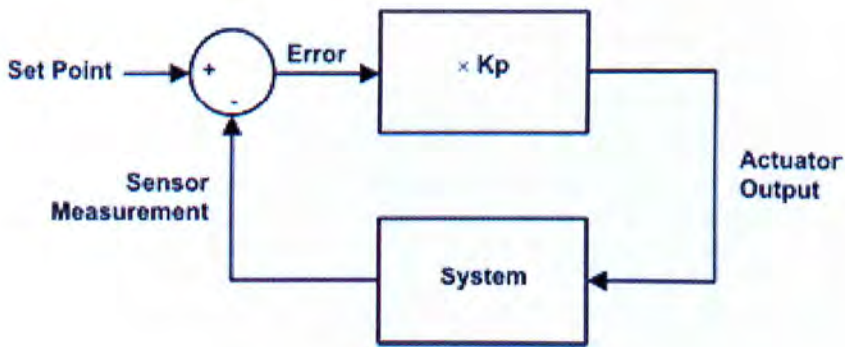
Ένα μειονέκτημα του αναλογικού ελέγχου είναι η αδυναμία του να εξαφανίσει το σφάλμα τελικής κατάστασης. Μια κακή επιλογή της παραμέτρου του (Kp) μπορεί να οδηγήσει σε αστάθεια του συστήματος.

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι ο αναλογικός έλεγχος έχει την εξής επίδραση στα χαρακτηριστικά απόκρισης ενός συστήματος:

- Μειώνει το χρόνο ανόδου
- Αυξάνει την υπερύψωση
- Έχει μικρή επίδραση στο χρόνο αποκατάστασης
- Μειώνει το σφάλμα τελικής κατάστασης

Ο Αναλογικός έλεγχος είναι πολύ διαδεδομένος τόσο στην βιομηχανία όσο και στην ρομποτική.

Τέλος ακολουθεί το μπλοκ διάγραμμα του αναλογικού ελέγχου. Στην είσοδο του συγκριτή πηγαίνει η επιθυμητή και η πραγματική τιμή (έξοδος του συστήματος). Στην συνέχεια στην έξοδο του συγκριτή έχουμε το σφάλμα το οποίο και πρέπει να διορθώσει ο ελεγκτής. Ο Αναλογικός ελεγκτής P προσπαθεί να εξαλείψει το σφάλμα πολλαπλασιάζοντας το με κάποια σταθερά (Kp).



Εικόνα 5.1. : Μπλοκ Διαγράμμα του Αναλογικού Ελέγχου (P).

Ολοκληρωτικός Ελεγκτής

Ο ολοκληρωτικός έλεγχος χρησιμοποιείται ευρέως λόγω του ότι προσφέρει ένα σημαντικό πλεονέκτημα, την εξάλειψη της υπερύψωσης. Αυτό εξηγείται από την θεώρηση, ότι η ελεγχόμενη διεργασία είναι σε σταθερή κατάσταση με αποτέλεσμα το σφάλμα και η έξοδος του ελεγκτή να έχουν σταθερές τιμές. Αυτό όμως συνεπάγεται, ότι η έξοδος θα αλλάζει με το χρόνο μέχρι να μηδενιστεί το σφάλμα (e). Έτσι όταν χρησιμοποιείται ολοκληρωτικός έλεγχος η έξοδος παίρνει μία τιμή η οποία οδηγεί σε μηδενικό σφάλμα τελικής κατάστασης. Παρόλο που η εξάλειψη της υπερύψωσης αποτελεί βασικό σχεδιαστικό κριτήριο, σπάνια ο ολοκληρωτικός ελεγκτής χρησιμοποιείται μόνος του. Συνήθως γίνεται ο

συνδυασμός του με τον αναλογικό όρο. Αυτό γίνεται διότι, για να ενεργήσει ο ολοκληρωτικός έλεγχος πρέπει το σφάλμα να υπάρχει για κάποιο χρονικό διάστημα προκειμένου το διάστημα ολοκλήρωσης να έχει κάποιο ουσιαστικό μέγεθος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, για κάποιο χρονικό διάστημα, το σφάλμα να μεγαλώνει χωρίς έλεγχο. Αντίθετα, ο αναλογικός όρος ενεργεί μόλις εμφανιστεί το σφάλμα. Όμως, ο ολοκληρωτικός έλεγχος έχει το προσόν να μπορεί να εξαλείψει το σφάλμα, κάτι που δεν μπορεί να κάνει ο ελεγκτής P.

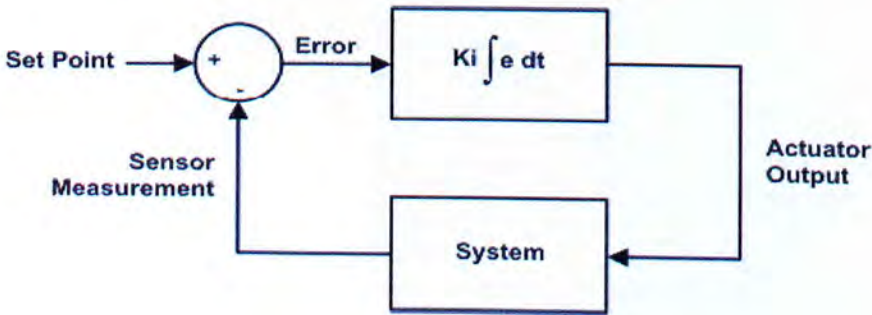
Ένα βασικό μειονέκτημα του ολοκληρωτικού όρου είναι ότι μπορεί να δημιουργήσει ανεπιθύμητες ταλαντώσεις επηρεάζοντας την ευστάθεια του συστήματος.

Ο ολοκληρωτικός έλεγχος έχει την εξής επίδραση στη χαρακτηριστική απόκριση ενός συστήματος:

- Μειώνει το χρόνο ανόδου
- Μειώνει την υπερύψωση
- Αυξάνει το χρόνο αποκατάστασης
- Εξαφανίζει το σφάλμα στην τελική κατάσταση

Με την προσθήκη του ολοκληρωτικού όρου δίνετε η δυνατότητα, κατά κάποιο τρόπο, της "παρακολούθησης" της πορείας του σφάλματος σε σχέση με το χρόνο και κατ' επέκταση την μηδένιση του. Αυτό επιτυγχάνεται με την αριθμητική ολοκλήρωση.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το μπλοκ διάγραμμα του Ολοκληρωτικού ελέγχου. Ο όρος $K_i \int e dt$ σημαίνει ότι το κέρδος – σταθερά K_i πολλαπλασιάζεται με το ολοκλήρωμα του σφάλματος e ως προς τον χρόνο.



Εικόνα 5.2. : Μπλοκ Διάγραμμα του Ολοκληρωτικού Ελέγχου (I).

Διαφορικός Ελεγκτής

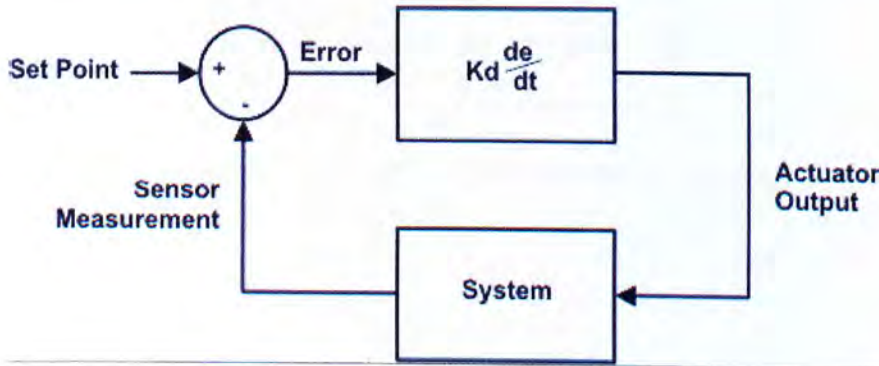
Ο διαφορικός έλεγχος δεν χρησιμοποιείται ποτέ μόνος του αλλά σε συνδυασμό με τους άλλους δύο όρους και συμβάλλει περισσότερο στη σταθεροποίηση του συστήματος και στην καλύτερη συμπεριφορά του σε απότομες αλλαγές. Αυτό συμβαίνει γιατί στην περίπτωση που το σφάλμα είναι σταθερό, η έξοδος του ελεγκτή είναι μηδενική.

Ο διαφορικός έλεγχος έχει την εξής επίδραση στη χαρακτηριστική απόκριση ενός συστήματος:

- Έχει μικρή επίδραση στο χρόνο ανόδου
- Μειώνει την υπερύψωση
- Μειώνει το χρόνο αποκατάστασης
- Έχει μικρή επίδραση στο σφάλμα τελικής κατάστασης

Στο κύριο χαρακτηριστικό του διαφορικού ελέγχου είναι ότι μπορεί να αντιληφθεί τις απότομες αλλαγές του σφάλματος, οι οποίες συνήθως προέρχονται από εξωτερικές πηγές (διαταραχές, θόρυβος κλπ) και προκαλούν αστάθεια στα συστήματα.

Η πράξη που κρύβεται πίσω από την λειτουργία του είναι η πράξη της παραγώγισης. Η παράγωγος ή ο ρυθμός μεταβολής δείχνει τον ρυθμό δηλ. το πόσο γρήγορα μεταβάλλεται ένα σήμα σε σχέση με το χρόνο. Έτσι λοιπόν, κύριος σκοπός του ελεγκτή είναι η "παρακολούθηση" του ρυθμού μεταβολής του σφάλματος και ο υπολογισμός της εξόδου του με βάση αυτήν την τιμή, με αποτέλεσμα την αύξηση της σταθερότητας του συστήματος.

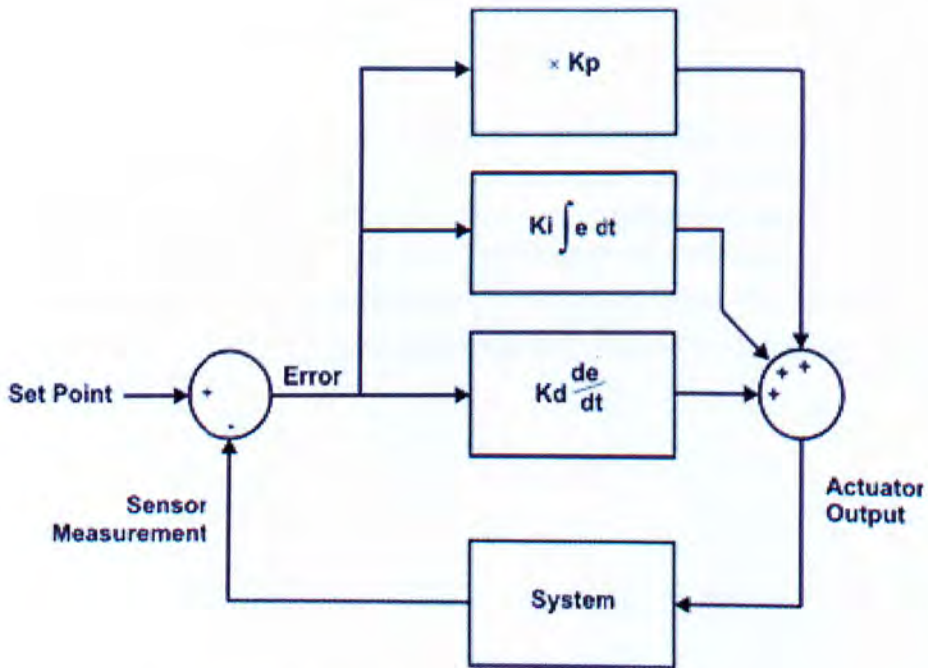


Εικόνα 5.3. : Μπλοκ Διάγραμμα του Ολοκληρωτικού Ελέγχου (D).

Ελεγκτής Τριών Όρων (PID)

Ρυθμίζοντας το κέρδος του κάθε όρου K_p , K_i , και K_d και αλλάζοντας τις αναλογίες γίνεται και η αλλαγή της συμπεριφοράς του ελεγκτή. Οι βέλτιστες τιμές που θα δώσουν την καλύτερη απόκριση έρχονται μετά από πολλές δοκιμές και εξαρτώνται από το σύστημα που πρέπει να ελεγχθεί κάθε φορά. Π.χ. ένα σύστημα μπορεί να χρειάζεται πολύ λίγο I , λίγο P και δυνατότερο D , ενώ άλλο σύστημα να ανταποκρίνεται καλύτερα σε P - I έλεγχο και καθόλου D , και άλλο και τους τρεις όρους P - I - D .

Στο παρακάτω σχήμα αποδίδεται το μπλοκ διάγραμμα του ελεγκτή τριών όρων (PID).



Εικόνα 3.4. : Μπλοκ Διαγράμμα του ελεγκτή τριών όρων (PID).

5.2.2. Μέθοδοι Εύρεσης Συντελεστών PID Ελεγκτή

ΜΕΘΟΔΟΣ ZIEGLER-NICHOLS

A) Γνωστό Μοντέλο Διεργασίας

Η περίπτωση αυτή εφαρμόζεται όταν η συνάρτηση μεταφοράς $G(s)$ της διεργασίας είναι γνωστή.

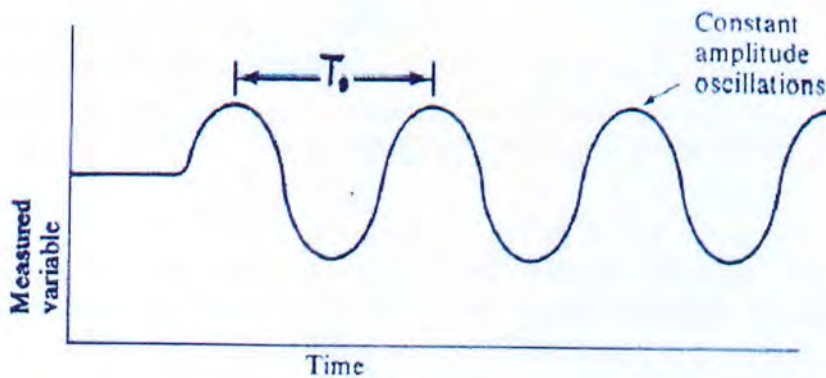
Διάφοροι τρόποι υπολογισμού των παραμέτρων του PID ελεγκτή στηρίζονται στις εξισώσεις που αναπτύχθηκαν εμπειρικά από τους Ziegler-Nichols και αναφέρονται παρακάτω.

1. Οι παράμετροι των όρων ολοκλήρωσης και διαφόρισης τοποθετούνται στη χαμηλότερη δυνατή τιμή (δηλαδή τα T_i , T_d) και το κέρδος K_c αυξάνεται σταδιακά μέχρι να παρατηρηθεί ταλάντωση σταθερού εύρους στην έξοδο (Εικόνα 5.5). Το κέρδος σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται κρίσιμο $K_{κρ}$ και η περίοδος T_0 υπολογίζεται από τη κυματομορφή με παλμογράφο, στη συνέχεια από τις παρακάτω εξισώσεις υπολογίζονται οι παράμετροι του PID ελεγκτή [21]:

PID:	$K_p = 0.6 * K_{κρ}$	ή	$K_c = 0.6 * K_{κρ}$
	$K_i = 2 * \frac{K_p}{T_0}$		$T_i = 0.5 * T_0 = \frac{T_0}{2}$
	$K_d \geq 0.125 K_p * T_0$		$T_d = 0.125 * T_0 = \frac{T_0}{8}$
PI:	$K_p = 0.5 * K_{κρ}$		$K_c = 0.5 * K_{κρ}$
	$K_i \leq \frac{1.2 K_p}{T_0}$		$T_i = 0.83 * T_0 = \frac{T_0}{1.2}$
P:	$K_p = 0.5 * K_{κρ}$		

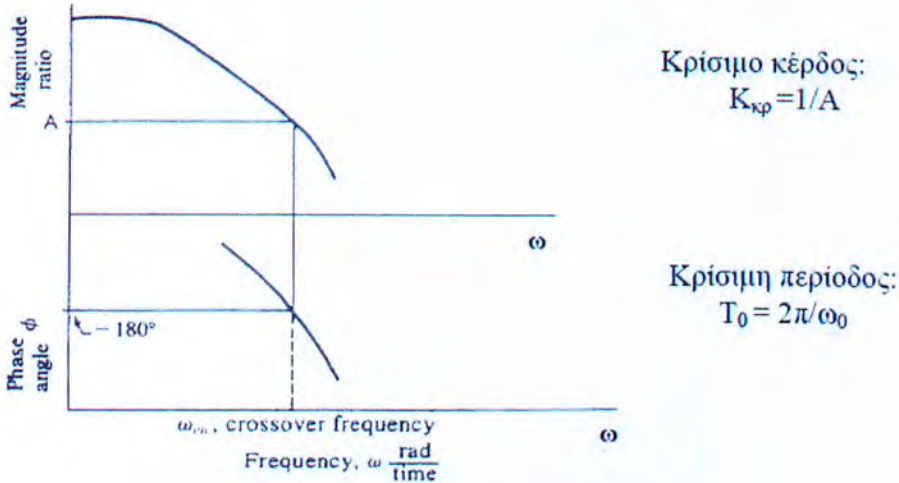
Πίνακας 5.1. : Εξισώσεις υπολογισμού παραμέτρων του PID ελεγκτή.

2. Οι παράμετροι $K_{κρ}$ και T_0 μπορούν εναλλακτικά να υπολογιστούν και από



Εικόνα 5.5. : Κυματομορφή εξόδου διεργασίας.

τα διαγράμματα BODE (απόκριση στο πεδίο της συχνότητας) της εικόνας 5.5.



Εικόνα 5.6. : Διάγραμμα BODE.

Από το διάγραμμα φάσης υπολογίζεται η συχνότητα θλάσης ω_0 και από την καμπύλη εύρους υπολογίζεται το A που αντιστοιχεί στο ω_0 , και υπολογίζονται $K_{κρ} = 1/A$ και $T_0 = 2\pi/\omega_0$.

Στη συνέχεια υπολογίζονται οι τιμές του K_p , T_i και T_d από τις εξισώσεις Ziegler-Nichols. Επισημάνεται πως οι τιμές αυτές χρειάζονται περαιτέρω ρύθμιση για να επιτευχθεί τέλεια απόκριση, όμως, αποτελούν ένα πρώτο αποδεκτό ζεύγος τιμών.

3. Οι τιμές των παραμέτρων του PID ελεγκτή μπορούν επίσης να υπολογιστούν και με αλγεβρικό τρόπο. Αρχικά βρίσκεται τη συχνότητα θλάσης ή κρίσιμη συχνότητα ω_0 που αντιστοιχεί στο σημείο όπου η καμπύλη φάσεως τέμνει ή προσεγγίζει τις -180° και δίνεται από την σχέση:

$$-180^\circ = G(s)|_{s=j\omega} = G(j\omega) \quad (5.1)$$

Επιλέγονται τιμές του ω μέχρις ότου βρεθεί μία και μοναδική τιμή του ω που ονομάζεται ω_0 και ικανοποιεί την εξίσωση. Από την εξίσωση κερδών της $G(s)$:

$$20\log A = 20\log|G(s)|_{s=j\omega}, \quad \text{για } \omega = \omega_0 \text{ βρίσκεται η τιμή του } A \quad (5.2)$$

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα T_0 και $K_{κρ}$ από τις σχέσεις:

$$K_{κρ} = \frac{1}{A} \quad (5.3)$$

και

$$T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} \quad (5.4)$$

Τέλος οι τιμές των παραμέτρων του PID υπολογίζονται από τις εξισώσεις Ziegler-Nichols (πίνακας 5.1).

B) Άγνωστο Μοντέλο Διεργασίας

Στην περίπτωση αυτή, πρώτα βρίσκεται η άγνωστος $G(s)$ της διεργασίας και στη συνέχεια βρίσκονται οι παράμετροι του PID ελεγκτή.

Το μοντέλο της αγνώστου διεργασίας υπολογίζεται από την καμπύλη απόκρισης στο πεδίο του χρόνου της μεταβλητής εξόδου $C(s)$, σε βηματική μεταβολή της εισόδου $R(s)$.

(α) Εφαρμόζεται βηματική μεταβολή μοναδιαίας τιμής στην είσοδο της διεργασίας και ταυτόχρονα καταγράφεται η μεταβολή στην έξοδο C . Από τις τιμές αυτές, σχηματίζεται η καμπύλη απόκρισης στο πεδίο του χρόνου της αγνώστου διεργασίας.

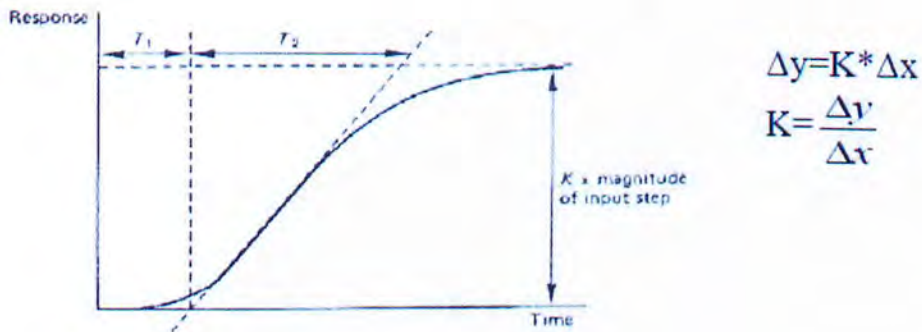
(β) Από την χρονική απόκριση ανοιχτού βρόγχου υπολογίζονται, κατά προσέγγιση, οι παράμετροι της αγνώστου συνάρτησης μεταφοράς $G(s)$. Συνήθως, επιλέγεται μοντέλο προσομοίωσης 1^{ου} βαθμού με καθυστέρηση της μορφής:

$$G(s) = \frac{K}{1 + sT_2} * e^{-sT_1}$$

(γ) Οι τιμές των παραμέτρων K , T_1 , T_2 της $G(s)$ βρίσκονται γραφικά από την κυματομορφή βηματικής απόκρισης στο πεδίο του χρόνου που απεικονίζονται στην εικόνα 5.7.

(δ) Οι μέσες τιμές των παραμέτρων του ελεγκτή PID υπολογίζονται αν είναι οι K , T_1 , T_2 της $G(s)$.

(ε) Τέλος με ρύθμιση γύρω από τις μέσες τιμές, επιλέγονται οι τελικές τιμές για τον έλεγχο της μεταβλητής C .



Εικόνα 5.7. : Βηματική απόκριση ανοιχτού βρόγχου.

Επομένως, με προσομοίωση μοντέλου $1^{ου}$ βαθμού και για συνάρτηση μεταφοράς του PID έχουμε:

$$D_{(s)} = K_c \left(1 + \frac{1}{T_1 s} + T_d s \right)$$

Οι παράμετροι του ελεγκτή PID, υπολογίζονται από τις εξισώσεις του Ziegler – Nichols του πίνακα 5.2

	K_c	T_i	T_d
PID	$\frac{1.2}{S * T_1}$	$2 * T_1$	$0.5 * T_1$
PI	$\frac{0.9}{S * T_1}$	$3 * T_1$	
P	$\frac{1}{S * T_1}$		

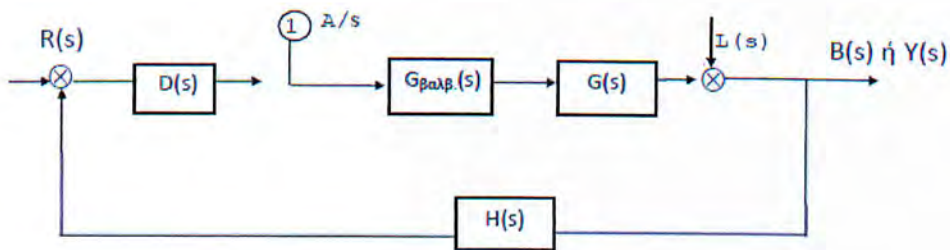
Πίνακας 5.2. : Εξισώσεις του Ziegler – Nichols.

Όπου $S = \frac{K}{T_2}$ είναι η κλίση της καμπύλης απόκρισης.

ΜΕΘΟΔΟΣ COHEN-COON

Οι Cohen-Coon ανέπτυξαν μια μέθοδο παραπλήσιας αυτής των Ziegler – Nichols για τον υπολογισμό του μοντέλου αγνώστου διεργασίας. Στη προσομοίωση με μοντέλο 1ου βαθμού χρησιμοποιείται είτε γνωστή συνάρτηση μεταφοράς, είτε άγνωστη.

Το σύστημα ελέγχου του διαγράμματος (Εικόνα 5.8) ανοίγεται στο σημείο 1 και εισάγεται η βηματική διέγερση A/s στον ανοιχτό βρόγχο του υπολοίπου διαγράμματος. Δηλαδή εισάγεται στην είσοδο της βαλβίδος, και συγχρόνως καταγράφεται η έξοδος. Το σημείο 1 επιλέγεται ως άνοιγμα του βρόγχου, για να μην συμπεριλαμβάνεται η συνάρτηση μεταφοράς $D(s)$ του ελεγκτή που προκαλεί ημιτονοειδή απόκριση. Η καμπύλη που σχηματίζεται από τις τιμές, συναρτήσει του χρόνου ονομάζεται βηματική απόκριση του συστήματος στο πεδίο του χρόνου.



Εικόνα 5.8. : Κύκλωμα ανοιχτού βρόγχου.

Υποθέτουμε ένα κατ' εκτίμηση μοντέλο προσομοίωσης 1^{ου} βαθμού με συνάρτηση μεταφοράς της μορφής:

$$G_{\text{εκτ}}(s) = \frac{K * e^{-t_d s}}{s * \tau + 1}$$

Οι παράμετροι του μοντέλου κέρδους (K), σταθερά απόκρισης (t_d) και σταθερά της διεργασίας (τ) υπολογίζονται με δύο τρόπους:

(α) Από την καμπύλη απόκρισης στο πεδίο του χρόνου (Εικόνα 5.9), η οποία ονομάζεται και καμπύλη εκτίμησης όπου υπολογίζονται οι παράμετροι του μοντέλου προσομοίωσης K, t_d , τ .

$$K = B/A, \quad (5.5)$$

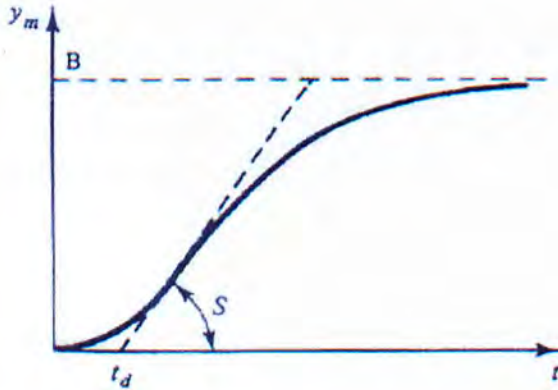
όπου B είναι η τελική τιμή της εξόδου στην αποκατάσταση και A το αντίστοιχο σήμα στην είσοδο 1 που προκαλεί τη μεταβολή.

$$\tau = B/S = \Delta C/T = \Delta B/\Delta t \quad (5.6)$$

όπου S είναι η κλίση της καμπύλης και t_d , η σταθερά καθυστέρησης.

$$\text{και } \alpha = t_d / \tau \quad (5.7)$$

Οι παράμετροι του ελεγκτή PID υπολογίζονται από τις εξισώσεις του πίνακα 5.3,



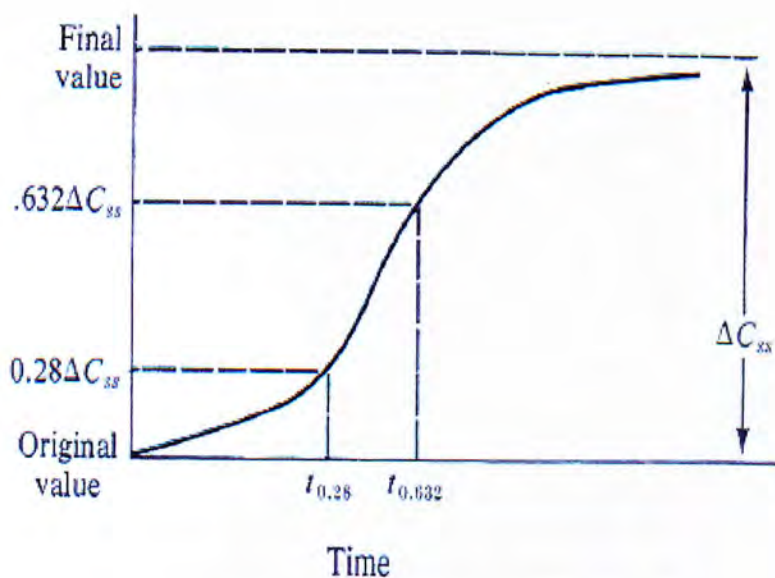
Εικόνα 5.9. : Καμπύλη απόκρισης στο πεδίο του χρόνου.

(β) Εναλλακτικά, οι παράμετροι K , t_d , και τ του μοντέλου μπορούν επίσης να υπολογιστούν και από την χρονική καμπύλη απόκρισης C της εικόνας 5.10 που σχηματίζεται από μοναδιαία τιμή βηματικής μεταβολής στην είσοδο του ενεργοποιητή ή της διεργασίας (Εικόνα 5.8). Στη συνέχεια, από την καμπύλη βηματικής απόκρισης στο πεδίο του χρόνου της διεργασίας, υπολογίζονται οι παράμετροι K , t_d και τ της διεργασίας, για συνάρτηση μεταφοράς $1^{ου}$ βαθμού

$$G(s) = \frac{K * e^{-t_d s}}{s * \tau + 1}$$

από τις εξισώσεις:

$$K = \frac{\Delta C}{\Delta m}, \quad \tau = 1.5(t_{0.63} - t_{0.28}), \quad \tau = 1.5 \left(t_{0.28} - \frac{1}{3} t_{0.63} \right), \quad a = \frac{t_d}{\tau}$$



Εικόνα 5.10. : Βηματική απόκριση Cohen-Coon.

Στη συνέχεια υπολογίζονται οι παράμετροι του ελεγκτή με τη βοήθεια των εξισώσεων του πίνακα 5.3.

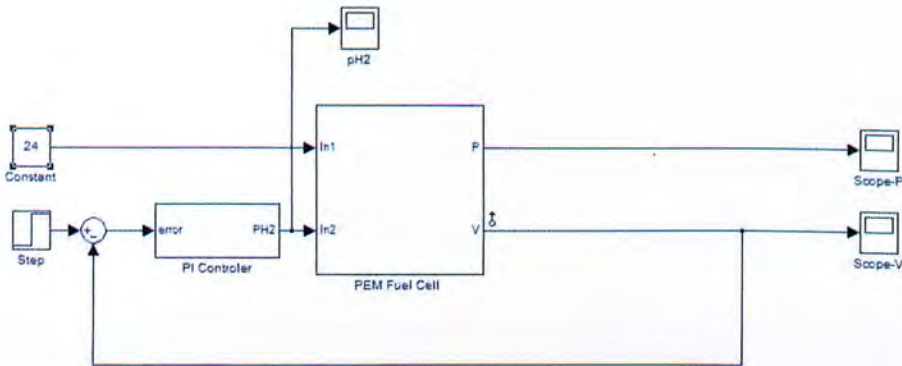
Στον Πίνακα 5.2 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι εξισώσεις όλων των παραπάνω περιπτώσεων που χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό των παραμέτρων των ελεγκτών **P**, **PI**, **PID**.

Τύπος ελεγκτή	Ziegler-Nichols	Μέθοδος τροποποίησης	Cohen-Coon
Proportional(P)	$K_c = 0.5 * K_{κρ}$	Προσαρμόζεται το κέρδος για να επιτευχθεί στη δεύτερη περίοδο το ¼ του εύρους που αντιστοιχεί στη πρώτη περίοδο.	$K_c = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{\alpha} + 0,333 \right)$
Proportional & Integral(PI)	$K_c = 0.5 * K_{κρ}$ $T_i = 0.83 * T_0 = \frac{T_0}{1.2}$	Προσαρμόζεται το κέρδος για να επιτευχθεί στη δεύτερη περίοδο το ¼ του εύρους που αντιστοιχεί στη πρώτη περίοδο. $T_i = T_0(\text{min})$	$K_c = \frac{1}{K} \left(\frac{0,9}{\alpha} + 0,082 \right)$ $T_i = \tau \left[\frac{3,33a + 0,333a^2}{1 + 2,2a} \right]$
Proportional, Integral, Derivative(PID)	$K_c = 0.6 * K_{κρ}$ $T_i = 0.5 * T_0 = \frac{T_0}{2}$ $T_d = 0.125 * T_0 = \frac{T_0}{8}$	Προσαρμόζεται το κέρδος για να επιτευχθεί στη δεύτερη περίοδο το ¼ του εύρους που αντιστοιχεί στη πρώτη περίοδο. $T_i = T_0/1.5(\text{min})$ $T_d = T_0/6(\text{min})$	$K_c = \frac{1}{K} \left(\frac{1,35}{\alpha} + 0,270 \right)$ $T_i = \tau \left[\frac{2,5a + 0,5a^2}{1 + 0,6a} \right]$ $T_d = \tau \left[\frac{0,37a}{1 + 0,2a} \right]$

Πίνακας 5.3. : Εξισώσεις Συντονισμού των παραμέτρων PID.

5.3. Έλεγχος του μοντέλου κυψέλης καυσίμου με τη χρήση ελεγκτή τύπου PI

Για τον έλεγχο του μοντέλου κυψέλης καυσίμου που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 4, έγινε χρήση ελεγκτή τύπου PI.

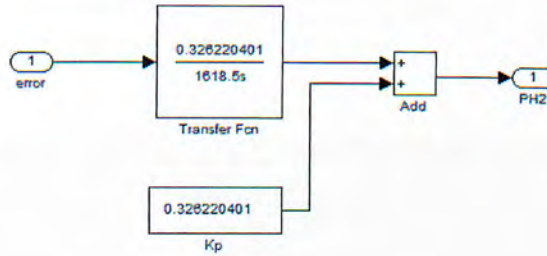


Εικόνα 5.11. : Μοντέλο κυψέλης καυσίμου τύπου PEM και έλεγχος με PI ελεγκτή.

Στο παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι τιμές προσδιορισμού του ελεγκτή με την βοήθεια της μεθόδου Ziegler- Nichols.

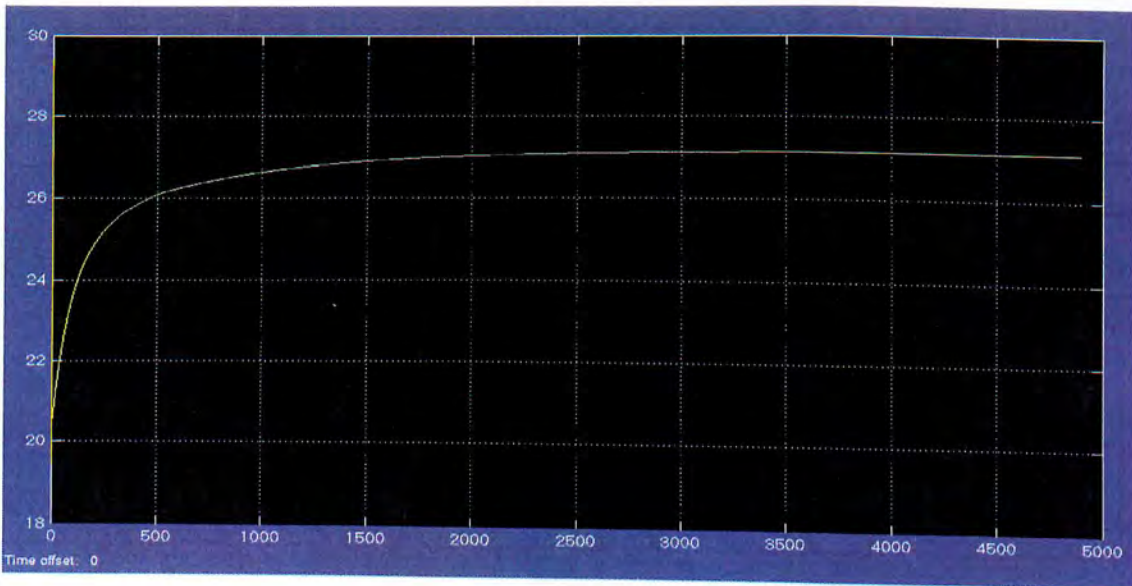
t1	539,5
t2	1121,5
K	5,735076578
S	0,005113755
Kc	0,326220401
Ti	1618,5

Πίνακας 5.4. : Τιμές προσδιορισμού του ελεγκτή με την βοήθεια της μεθόδου Ziegler- Nichols.



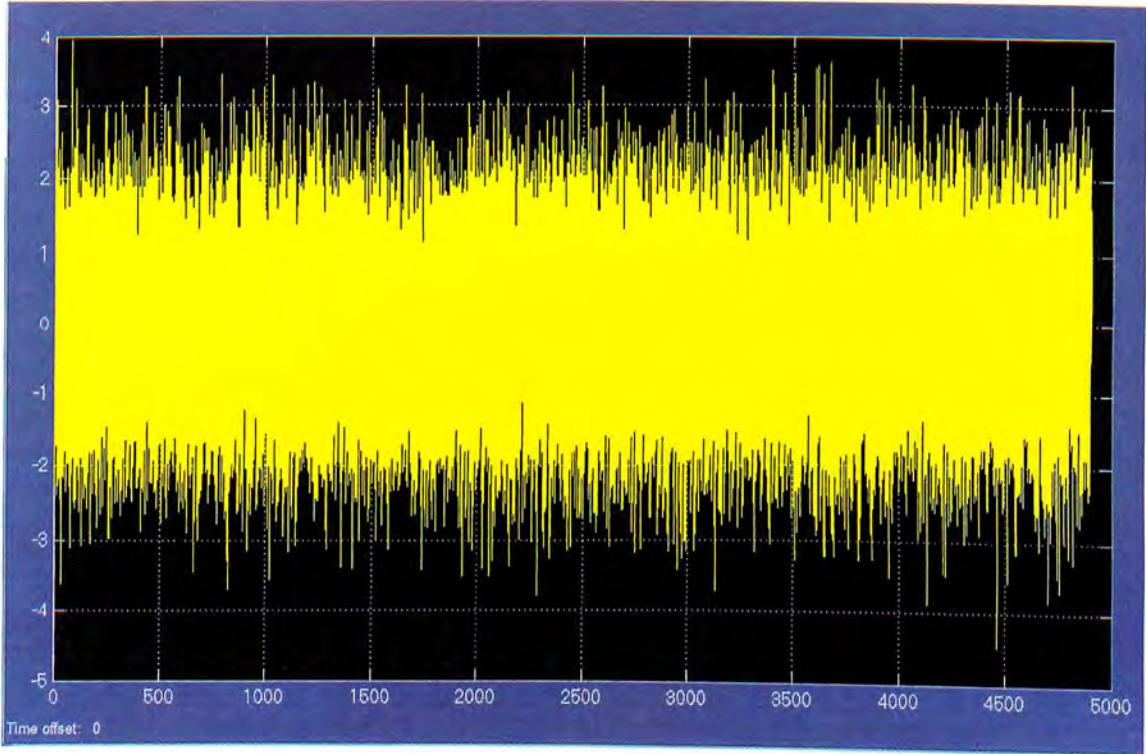
Εικόνα 5.12. : Μοντέλο PI ελεγκτή.

Με την εφαρμογή του ελεγκτή παρατηρούμε τα παρακάτω αποτελέσματα:

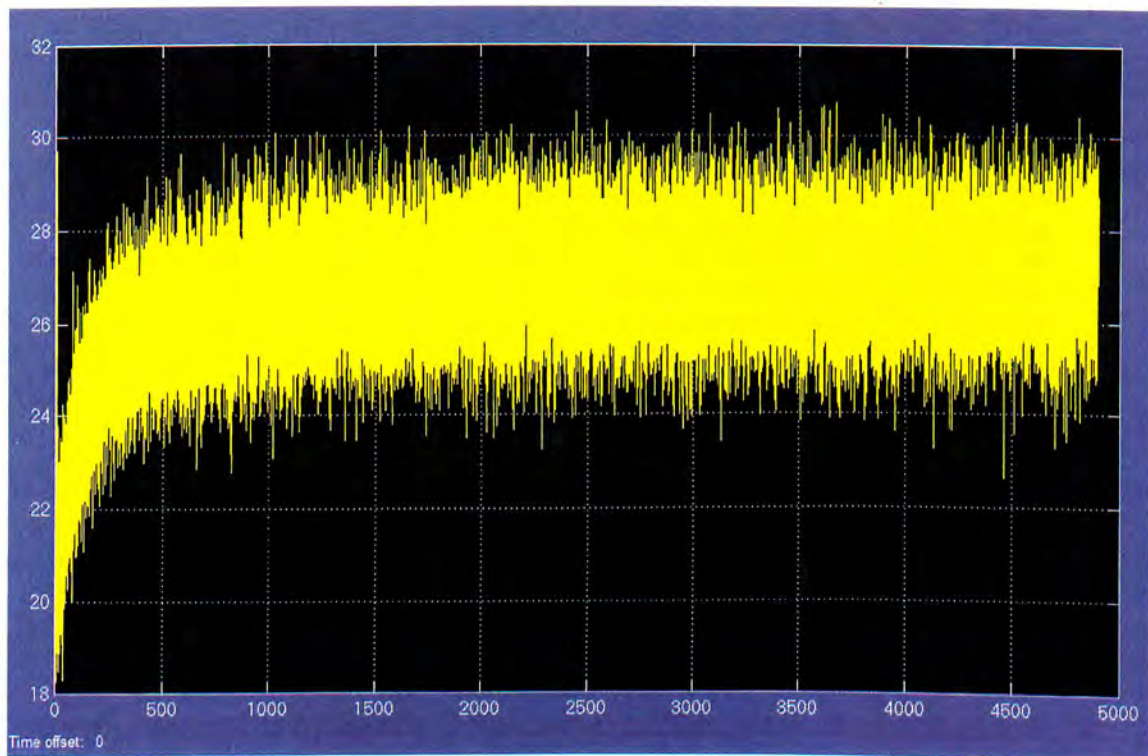


Γραφική απεικόνιση 5.3. : Τάση εξόδου (V) του μοντέλου κυψέλης καυσίμου συναρτήσει του χρόνου t (sec) με τη χρήση ελεγκτή PI.

Για να γίνει έλεγχος της συμπεριφοράς του ελεγκτή σε περίπτωση διαταραχής του συστήματος, εφαρμόστηκε διαταραχή τύπου θορύβου αρχικά στην είσοδο(I_{fc}) της κυψέλης και εν συνεχεία στην έξοδο της(V_{fc}). Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:



Γραφική απεικόνιση 5.4 : Διαταραχή στην έξοδο V_{fc} (V) της κυψέλης καυσίμου, συναρτήσει του χρόνου t (sec).



Γραφική απεικόνιση 5.5. : Χρονική απόκριση της εξόδου V_{fc} (V) της κυπέλης καυσίμου, συναρτήσει του χρόνου t (sec), με εφαρμογή της διαταραχής στο V_{fc} (V).

Συμπεράσματα:

Παρατηρούμε ότι ο ελεγκτής ανταποκρίνεται επιθυμητά και στην εφαρμογή της διαταραχής στο σύστημα.

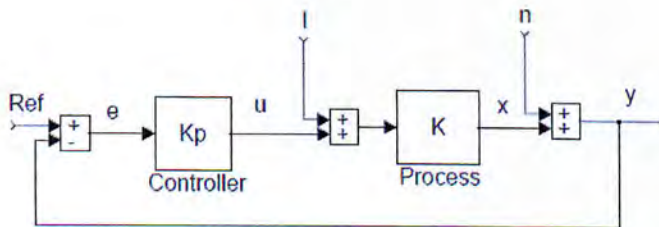
5.4. Fuzzy PID

5.4.1 Θεωρητική προσέγγιση

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, ο συντονισμός των παραμέτρων του ελεγκτή τριών όρων (PID) βασίζεται σε απλούς κανόνες όπως αυτοί των Ziegler και Nichols ή Cohen Coon. Κανονικά, οι παράμετροι του ελεγκτή ορίζονται για μια διαδεδομένη κατάσταση λειτουργίας της διαδικασίας υπό έλεγχο και συνεπώς η συμπεριφορά του κλειστού συστήματος μεταβάλλεται σε περίπτωση που οι συνθήκες αλλάξουν. Κλασικές λύσεις στο πρόβλημα παρακολούθησης των συνθηκών λειτουργίας είναι μέσω προγραμματισμένων ή αυτοσυντονιζόμενων ελεγκτών. Μια άλλη και σχετικά πρόσφατη αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού είναι η χρήση γλωσσικών κανόνων και η υλοποίηση τους γίνεται με μηχανισμούς συμπερασμού της ασαφούς λογικής.

Παρακάτω παρουσιάζεται μια τεχνική υλοποίησης ενός ασαφούς ελεγκτή τριών όρων (PID). Η στρατηγική που προτείνεται [26] για το σχεδιασμό του ελεγκτή είναι :

1. Συντονισμός του PID ελεγκτή με χρήση κάποιας από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.
2. Αντικατάσταση του ελεγκτή με τον ισοδύναμο γραμμικό ασαφή ελεγκτή τριών όρων (Fuzzy PID controller)
3. Μετατροπή του ελεγκτή σε μη γραμμικό
4. Τελικός συντονισμός

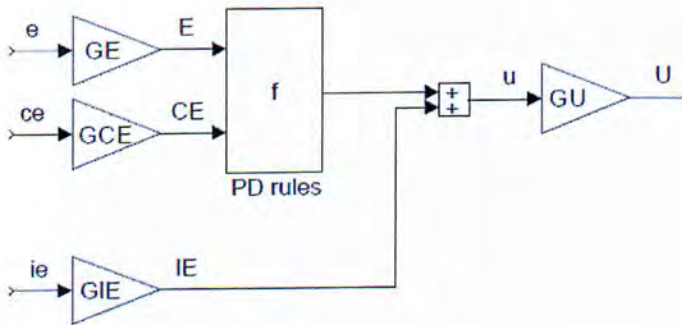


Εικόνα 5.13. : Αναλογικός ελεγκτής με εισαγωγή διαταραχής l και θορύβου n .

Ο Fuzzy PID που θα αντικαταστήσει τον απλό θα πρέπει να συμπεριφέρεται όπως το σύνολο του ελεγκτή αυτού. Έτσι, θα πρέπει το κλειστό κύκλωμα του συστήματος να έχει ακριβώς την ίδια χρονική απόκριση.

Οι εισόδους ενός ασαφούς ελεγκτή τριών όρων είναι συνήθως το σφάλμα e , η παράγωγος του σφάλματος $De=de/dt$ και το ολοκλήρωμα του σφάλματος $\int e dt$. Λόγω της ύπαρξης των τριών εισόδων, ο πίνακας κανόνων μπορεί να γίνει πολύ μεγάλος. Επίσης οι κανόνες που αφορούν το ολοκληρωτικό όρο δημιουργούν αρκετά προβλήματα. Έτσι, για το σχεδιασμό του ελεγκτή συνήθως επιλέγεται ο διαχωρισμός του ολοκληρωτικού όρου με αποτέλεσμα τον Fuzzy PD+I ελεγκτή. Το ολοκληρωτικό σφάλμα υπολογίζεται ως:

$$ie_n = \sum_i (e_i * T_g) \tag{5.8}$$



Εικόνα 5.14. : Ελεγκτής Fuzzy PD+I.

Ως αποτέλεσμα, η έξοδος του ελεγκτή είναι μια συνάρτηση των τριών εισόδων:

$$U_n = [f(GE * e_n, GCE * ce_n) + GIE * ie_n] * GU \tag{5.9}$$

Η γραμμική προσέγγιση της είναι:

$$\begin{aligned}
U_n &= [f(GE * e_n, GCE * ce_n) + GIE * ie_n] * GU \\
&= GE * GU * [e_n + \frac{GCE}{GE} * ce_n + \frac{GIE}{GE} ie_n]
\end{aligned}
\tag{5.10}$$

όπου στην τελευταία γραμμή θεωρείται μη μηδενικό GE. Συγκρίνοντας την παραπάνω συνάρτηση με την συνάρτηση μεταφοράς ενός ιδανικού ελεγκτή PID, τα κέρδη του ελεγκτή έχουν την εξής συσχέτιση:

$$u_n = K_p(e_n + \frac{1}{T_i} \sum_{j=1}^n e_j T_s + T_d \frac{e_n - e_{n-1}}{T_s})
\tag{5.11}$$

$$GE * GU = K_p
\tag{5.12}$$

$$\frac{GCE}{GE} = T_d
\tag{5.13}$$

$$\frac{GIE}{GE} = \frac{1}{T_i}
\tag{5.14}$$

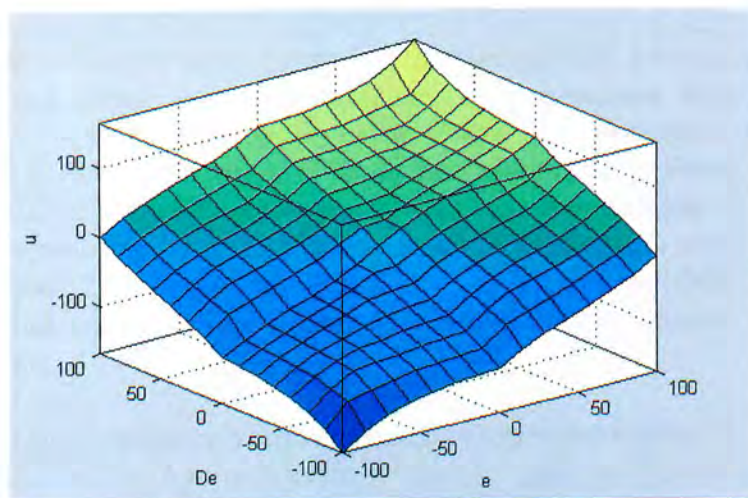
Ο παραπάνω ελεγκτής παρέχει όλα τα πλεονεκτήματα ενός απλού PID, αλλά επίσης και κάποια από τα μειονεκτήματα του(derivative kick, integrator windup).

Στη συνέχεια, ακολουθώντας την αρχική στρατηγική σχεδίασης, θα πρέπει να γίνει ο Fuzzy PID μη γραμμικός. Αυτό επιτυγχάνεται με την δημιουργία κανόνων με όρους Pos, Zero και Neg που αντιπροσωπεύουν τις απαιτούμενες πράξεις του ασαφούς ελεγκτή. Κάθε μια από τις εισόδους του ελεγκτή μπορεί να αποτελείται από τους παραπάνω τρεις όρους. Έτσι στην περίπτωση μας, έχοντας δύο εισόδους, θα έχουμε $3 \times 3 = 9$ κανόνες.

1. If *error* is Neg and *Change in error* is Neg then output is NH
2. If *error* is Neg and *Change in error* is Zero then output is NM
3. If *error* is Neg and *Change in error* is Pos then output is ZO
4. If *error* is Zero and *Change in error* is Neg then output is NM
5. If *error* is Zero and *Change in error* is Zero then output is ZO

6. If *error* is Zero and *Change in error* is Pos then output is PM
7. If *error* is Pos and *Change in error* is Neg then output is ZO
8. If *error* is Pos and *Change in error* is Zero then output is PM
9. If *error* is Pos and *Change in error* is Pos then output is PH

Παρακάτω δίνεται η γραφική αναπαράσταση των παραπάνω κανόνων:



Εικόνα 5.15. : Γραφική απεικόνιση των κανόνων του Fuzzy PD ελεγκτή.

Τέλος, θα πρέπει να γίνει ο τελικός συντονισμός των κερδών του ελεγκτή. Η επιλογή αυτή γίνεται κυρίως με βάση την εμπειρία. Μερικοί κανόνες που προέρχονται από γραμμικές προσεγγίσεις είναι οι εξής:

- Περίοδος δειγματοληψίας: Εάν οι περίοδος δειγματοληψίας είναι πολύ μικρή, τότε ο υπολογισμός του Ce_n θα γίνει πολύ ευαίσθητος στο θόρυβο.
- GE: Εάν θεωρηθεί ότι ο ελεγκτής μπορεί να χρησιμοποιήσει όλο το εύρος των τιμών των μεταβλητών του, τότε το μέγιστο όριο των μεταβλητών είναι:
 $|e_{max} * GE| = |Universe_{max}|$

Έστω ότι έχουμε ένα εύρος $[-100,100]$, τότε σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση $GE=100$. Εάν το GE είναι πολύ μεγάλο, τότε ο ελεγκτής θα γίνει λιγότερο σταθερός, επειδή το κέρδος του ολοκληρωτικού όρου θα είναι πολύ μεγάλο. Σε έναν ελεγκτή τύπου Fuzzy PD, το GE επηρεάζει το αναλογικό και διαφορικό κέρδος. Έτσι, κάποιος μπορεί να έχει όσο το δυνατό μεγαλύτερο GE για να μειώσει τα προβλήματα θορύβου και ταυτόχρονα να έχει υψηλό

αναλογικό κέρδος. Στη περίπτωση του Fuzzy PD+I, κάποιος μπορεί να προτιμά όσο δυνατόν μεγαλύτερο GE, για να προβιβάσει το αναλογικό κέρδος, σε βάρος του αναλογικού και διαφορικού κέρδους.

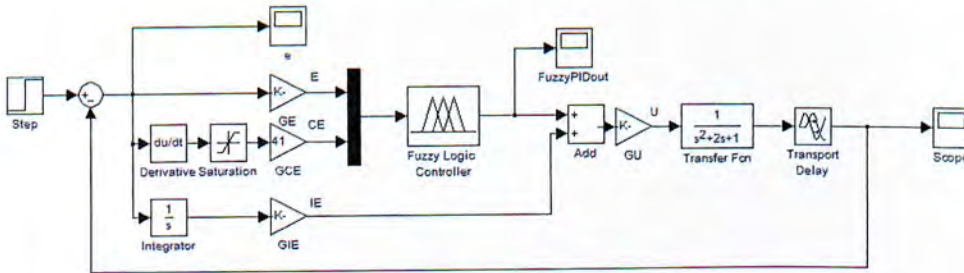
- GCE: Παρόμοια περίπτωση όπως παραπάνω υπάρχει όταν η αλλαγή του σφάλματος βρίσκεται στο μέγιστο των τιμών του:
 $|ce_{max} * GCE| = |Universe_{max}|$

Σε έναν ελεγκτή τύπου Fuzzy PD, μεγαλύτερο GCE σημαίνει μεγαλύτερο διαφορικό κέρδος χωρίς επίδραση όμως στο αναλογικό. Κάποιος για να κρατήσει τα επίπεδα θορύβου χαμηλά, μπορεί να προσπαθήσει να κρατήσει όσο το δυνατόν μικρότερο το GCE. Σε έναν ελεγκτή τύπου Fuzzy I, η αύξηση του GCE θα μειώσει το ολοκληρωτικό κέρδος και θα αυξήσει το αναλογικό. Έτσι, κρατώντας το GCE όσο το δυνατόν μεγαλύτερο, επιτυγχάνεται η ευστάθεια. Σε έναν ελεγκτή FuzzyPD+I, η αύξηση του GCE αυξάνει το διαφορικό κέρδος, οπότε πρέπει να κρατηθεί όσο το δυνατόν σε χαμηλά επίπεδα.

- GCU ή GU: Η μεταβλητή αυτή επηρεάζει το αναλογικό κέρδος. Έτσι, κάποιος μπορεί να το έχει όσο το δυνατόν πιο υψηλό χωρίς να δημιουργείτε μεγάλη υπερέψωση. Σε περίπτωση που είναι πολύ μικρό το σύστημα θα γίνει πολύ αργό, ενώ στην περίπτωση που είναι πολύ μεγάλο το σύστημα θα γίνει ασταθές.

5.4.2 Υλοποίηση του Fuzzy PID στο Περιβάλλον του Simulink / Matlab

Παρακάτω υλοποιείται ο Fuzzy PID στο περιβάλλον του Simulink ακολουθώντας την προσέγγιση που αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποενότητα.



Εικόνα 5.16. : Fuzzy PID

Ο παραπάνω ελεγκτής έχει σχεδιαστεί για τον έλεγχο μιας απλής συνάρτησης μεταφοράς της:

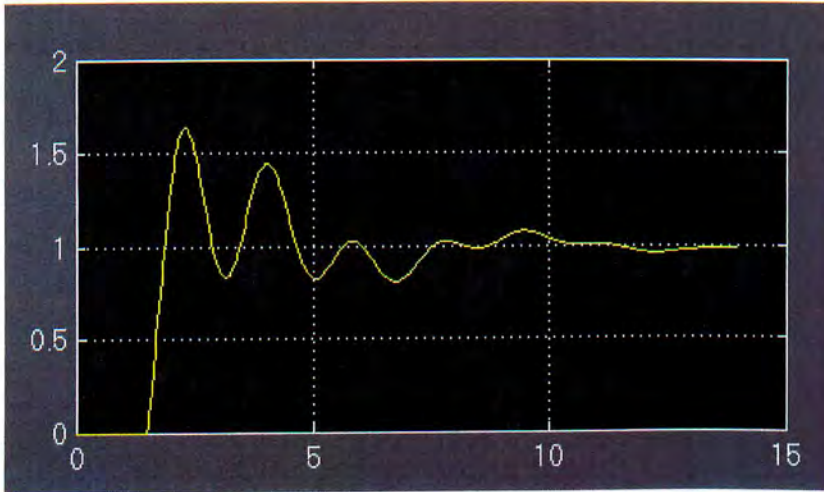
$$G(s) = \frac{e^{-0.5s}}{(s+1)^2}$$

Με εφαρμογή της τεχνικής που αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα έχουμε:

GE	100
GCE	41
GIE	60.97561
GU	0.02806

Πίνακας 5.5. : Τιμές προσδιορισμού του Fuzzy PID.

Ελέγχοντας την συνάρτηση μεταφοράς με έναν απλό PID controller(πίνακας 5.6), έχουμε την παρακάτω χρονική απόκριση:

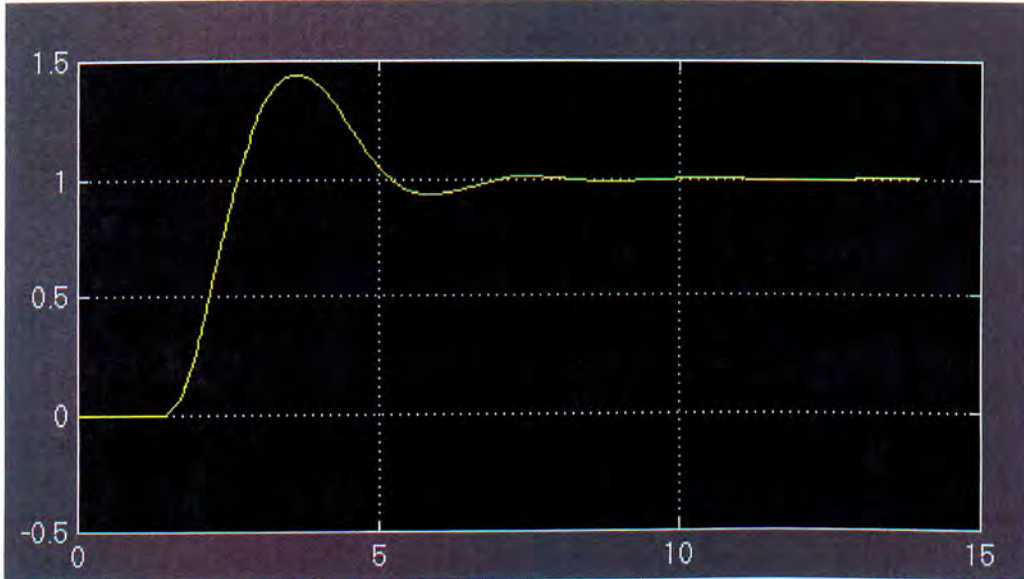


Γραφική απεικόνιση 5.6.: Χρονική απόκριση με χρήση απλού PID ελεγκτή.

K_p	2.808
K_i	1.712195122
K_d	1.15128

Πίνακας 5.6. : Τιμές προσδιορισμού του PID.

Εν συνεχεία, ελέγχοντας την συνάρτηση μεταφοράς με τον Fuzzy PID που σχεδιάστηκε παραπάνω, έχουμε την εξής χρονική απόκριση:



Γραφική απεικόνιση 5.7. : Χρονική απόκριση με χρήση του Fuzzy PID ελεγκτή.

Απλός PID	IAE=1.6285	ISE=0.8111
Fuzzy PID	IAE=1.4356	ISE=0.9341

Πίνακας 5.7.: Αποτελέσματα εξομοίωσης όπου IAE η ολοκλήρωση της απόλυτης τιμής του σφάλματος και ISE η ολοκλήρωση του τετραγώνου του σφάλματος.

Συμπεράσματα: Συγκρίνοντας τις παραπάνω χρονικές αποκρίσεις και τα στοιχεία του πίνακα 5.7, μπορούμε να πούμε ότι ο Fuzzy PID προσφέρει καλύτερη απόδοση ελέγχου σε σχέση με τον απλό ελεγκτή .

6^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

6.1. Εφαρμογές

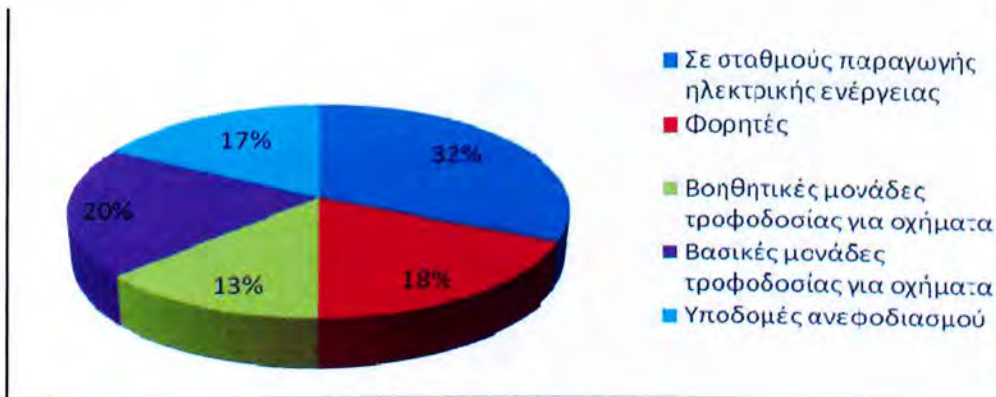
Οι κυψέλες καυσίμου βρίσκουν πολλές χρήσεις, με τους κυριότερους κατασκευαστές αυτοκινήτων να δουλεύουν με στόχο την εμπορευματοποίηση ενός οχήματος. Τροφοδοτούν με ενέργεια λεωφορεία, πλοία, τρένα, αεροπλάνα, μηχανές, επαγγελματικά οχήματα, ακόμη και ποδήλατα. Υπάρχουν αυτόματοι πωλητές με κέρμα, ηλεκτρικές 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] [8] [36] [33].

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%.

Σε μια παγκόσμια έρευνα αγοράς που διεξήγαγε το «US Fuel Cell Council» αναφέρεται η κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου ανά εφαρμογή.



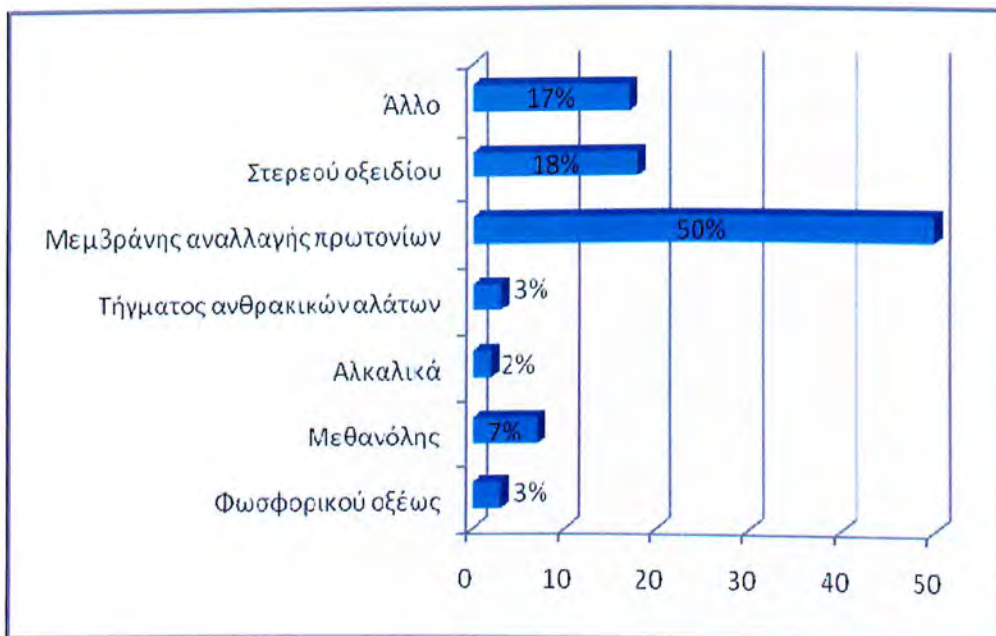
(α)

Εφαρμογές	Η.Π.Α.	Ιαπωνία	Ευρώπη	Καναδάς
Σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	55	17	30	33
Φορητές	42	2	16	20
Βοηθητικές μονάδες τροφοδοσίας για οχήματα	27	5	17	25
Βασικές μονάδες τροφοδοσίας για οχήματα	28	10	15	36
Υποδομές ανεφοδιασμού	33	-	23	-
Σύνολο	185	35	101	114

(β)

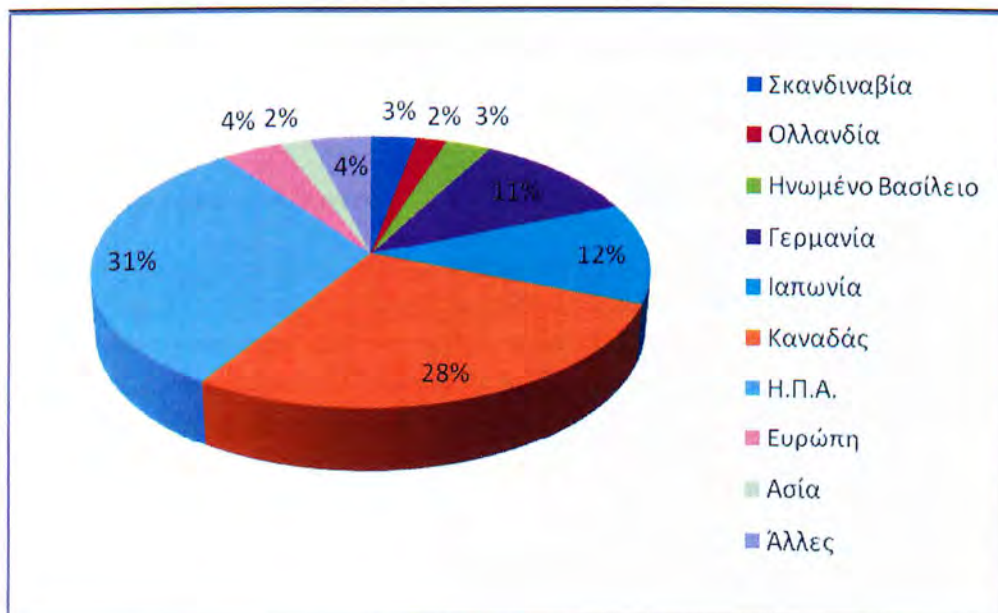
Σχήμα 6.1. : Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου (α) ανάεφαρμογή και (β) ανά χώρα.

Οι εφαρμογές σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας αγοράς (32%), ενώ ακολουθούν τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα με 20%. Οι εταιρίες και οι δραστηριότητες των ερευνητικών κέντρων επικεντρώνονται στην ανάπτυξη κυρίως κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και λιγότερο σε αυτές του στερεού οξειδίου, όπως φαίνεται στην έρευνα που έκανε το «US Fuel Cell Council» το 2007.



Σχήμα 6.2 : Η κατανομή των παραγόμενων κυψελών καυσίμου ανά είδος το έτος 2007 .

Ακολουθεί η γεωγραφική κατανομή των εταιριών και των ερευνητικών κέντρων, που αναπτύσσουν την τεχνολογία κυψελών καυσίμου. Παρατηρούμε ότι την πρώτη θέση καταλαμβάνει ο Καναδάς και στη συνέχεια ακολουθούν οι Η.Π.Α. και η Γερμανία



Σχήμα 6.3 : Γεωγραφική κατανομή των εταιριών και ερευνητικών κέντρων που αναπτύσσουν την τεχνολογία κυψελών καυσίμου .

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.

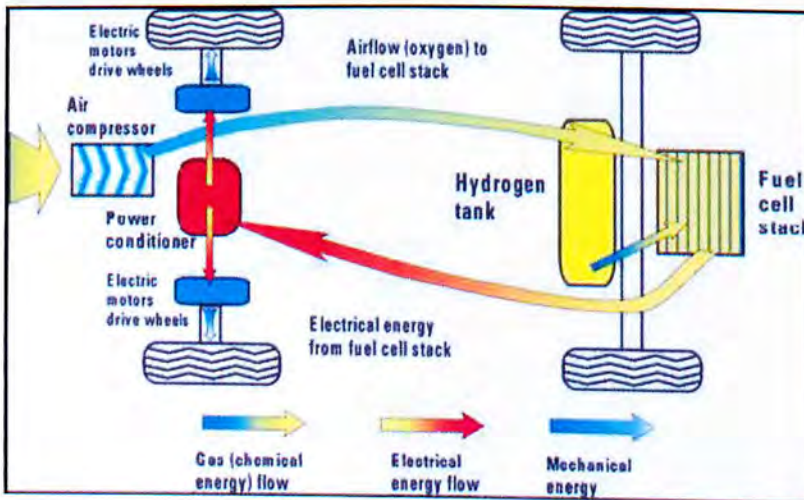
Απορρίμματα – Λύματα

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 6.1 : 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 εξάτμισης 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.

6.2. 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 [7].

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 προσαρμοστικότητά 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.

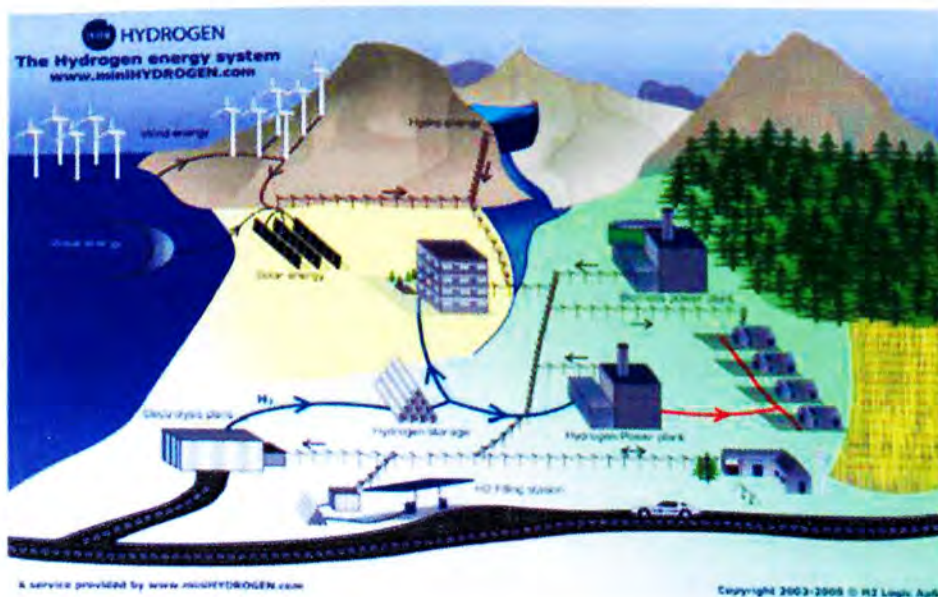
Προς το παρόν είναι αβέβαιο πότε η «οικονομία υδρογόνου» θα γίνει πραγματικότητα. Πολλές μελέτες έχουν εξετάσει τα τεχνοοικονομικά εμπόδια που παρουσιάζονται και καθιστούν σαφές ότι η μετάβαση στην «οικονομία υδρογόνου» θα είναι χρονοβόρα, δύσκολη και δαπανηρή. Παρ' όλα αυτά, είναι σημαντική η συνειδητοποίηση 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».

Υδρογόνο και Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

μπορεί να διαρρεύσει κατά τη μεταφορά του 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, 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 επίτηδες στον αέρα, όπως γίνεται για παράδειγμα σε μερικές κυψέλες καυσίμου που το χρησιμοποιούν σα μηχανισμό απομάκρυνσης υλικών – κατά κύριο λόγο νερού- από την περιοχή



Εικόνα 6.2 : Σύστημα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

αντίδρασης της ανόδου, ή όπως γίνεται σε ταμειυτές 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 υπερθέρμανη του πλανήτη είναι με την απευθείας αύξηση του CH₄, ενός εκ των σημαντικότερων αερίων του θερμοκηπίου. Στα χαμηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα) το H₂ 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 CH₄ 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.

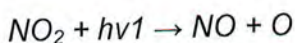
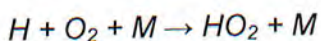
Υδρογόνο και Μόλυνση της Ατμόσφαιρας

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 O₃. 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 O₂ υπό την παρουσία φωτονίων από το φως του ήλιου, αυξάνοντας εν τέλει το O₃ 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.

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 (NOX), 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 αερίου

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.

Εργασίες για Περεταίρω Διερεύνηση

Με την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής, αναδεικνύονται τα παρακάτω σημεία για περεταίρω διερεύνηση:

1. Πειραματική υλοποίηση του ελέγχου σε πραγματική κυψέλη καυσίμου
2. Υλοποίηση του ελέγχου του μοντέλου κυψέλης καυσίμου με χρήση του Fuzzy PID Controller.
3. Έλεγχος του συστήματος για τις μεταβολές όλων των αερίων στις πλάκες της κυψέλης
4. Βελτίωση του μοντέλου με σκοπό την κίνηση ενός κινητήρα αυτοκινήτου καθώς και ο έλεγχος αυτού με χρήση Fuzzy PID Controller

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] : Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz: "Fuel Cell Fundamentals"
- [2] : James Larminie, Andrew Dicks: "Fuel Cell Systems Explained" . Wiley, 2000
- [3] : U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory Fuel Cell Handbook (Seventh Edition).
- [4] : Lin Wang, Attila Husar, Tianhong Zhou, Hongtan Liu: "A Parametric Study of P.E.M.F.C. Performances", International Journal of Hydrogen Energy, 2003
- [5] : Chris Young: "Introduction to Fuel Cell Science and Engineering", Hydrogen Economy, University of California UC Davis, Institute of Transportation Studies
- [6] : James Larminie, Andrew Dicks Fuel Cell Systems Explained (2nd Edition) John Wiley & Sons Ltd 2003.
- [7] : 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
- [8] : B. J. Holland, J. G. Zhu, L. Jamet: "Fuel Cell Technology and Applications"
- [9] : ωάννης Μεξής: Τεχνικές προσομοίωσης συστημάτων κυψελών καυσίμου. Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2006.
- [10] : Γκούμας Η. Ανάλυση Λειτουργίας και Ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για τη μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Ε.Μ.Π. Αθήνα 2009
- [11] : Haubrock, Jens: Parametrierung elektrischer äquivalentschaltbilder von PEM Brennstoffzellen. _ιδαστορική _ιατριβή Πανεπιστημίου Μαγδεμβούργου Γερμανίας, 2007.
<http://diglib.uni-magdeburg.de/Dissertationen/2007/jenhaubrock.pdf>

[12] : Lazarou S., Karavotas K., Pyrgioti E., Alexandridis A.: PEM Fuel Cell Equivalent Circuit Models, a Review, Proceedings of the Eighth IASTED International Conference Power and Energy Systems (EuroPES 2008), Corfu, Greece, June 2008

[13] : Karris Steven T.: Introduction to Simulink with Engineering Applications. Orchard Publications, 2nd edition, 2008

[14] : J.R.J. Larminie: Current Interrupt Techniques for Circuit Modelling. IEEE Colloquium on Electrochemical Measurement, pp. 12/1-12/6, 2004.

[15] : Παρασκευόπουλος Ν. Π.: Εισαγωγή στον Αυτόματο Έλεγχο, Θεωρία και Εφαρμογές. Πρώτη έκδοση, Αθήνα 2004.

[16] : P. J. H. Wingelaar, J. L. Duarte, M.A.M. Hendrix: Dynamic characteristics of Pem fuel cells. Power Electronics Specialists Conference, 2005. IEEE 36th Volume, Issue, Page(s):1635 – 1641, 16-16 June 2005.

[26] : Shannon C. Page, Adam H. Anbuky, Susan ÄP. Krumdieck, and Jack Brouwer: Test Method and Equivalent Circuit Modeling of a PEM Fuel Cell in a Passive State. Energy Conversion, IEEE Transaction on Volume 22, Issue 3, Page(s):764 – 773, Sept. 2007.

[18] : Garnier, J., Pera, M.C., Hissel, D. Harel, F. Candusso, D. Glandut, N. Diard, J.P. De Bernardinis, A. Kauffmann, J.M. Coquery, G.: Dynamic PEM fuel cell modeling for automotive applications. IEEE 58th Vehicular Technology Conference, 2003. VTC 2003-Fall. 2003.

[19] : Μάμαντος Ι. Προδρομίδης: Εμπειρομετρικοί βιοαισθητήρες. Σημειώσεις για το μάθημα «Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία: Ανάπτυξη Χημικών και Βιοχημικών Αισθητήρων», Ιωάννινα, 2007.

[20] : Νικόλαος- Ιάσων Σ. Αβραμιώτης- Φαληρέας: Ανάλυση λειτουργίας και ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου προσομοίωσης κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Διπλωματική εργασία Ε.Μ.Π, Αθήνα, Ιούλιος 2010.

[21] : Βιβλίο Αλαφοδήμου Βιομηχανικοί ελεγκτές?

[22] : Wolfgang Altmann: Practical Process Control for Engineers and Technicians. Netherlands, 2005.

[23] : J.O. Schumacher, P. Gemmar, M. Denne, M. Zedda, M. Stueber: Control of miniature proton exchange membrane fuel cell based on fuzzy logic. 21 may 2003

[24] : George K.I. Mann, Bao-Gang Hu, Raymond G. Gosine: Analysis of direct action Fuzzy PID controller structures. June 1999.

[25] : Zhen-Yu Zhao, Massayoshi Tomizuka, Satoru Isaka: Fuzzy gain scheduling of PID controllers. September/October 1993.

[26] : Jan Jantzen: Tuning of fuzzy PID controllers. 30 September 1998.

[27] : James Vernon: Fuzzy logic systems. www.control-systems-principles.co.uk

[28] : <http://www.allaboutenergy.gr/>

[29] : Ιστοσελίδα Στ. Γ. Φραγκόπουλου
<http://www.sfrang.com/>

[30] : Selas Energy-Heliosystems O.E.
<http://www.selasenergy.gr/>

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

[32] : U. S. Department of Energy-Energy Efficiency & Renewable Energy
<http://www.eecbg.energy.gov/>

[33] : Τεχνολογικό Παρατηρητήριο Ενέργειας Δυτικής Μακεδονίας
<http://www.tw.innopolos-wm.eu/>

[34] : National Fuel Cell Research Center-University of California, Irvine
<http://www.nfrcr.uci.edu/>

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

[36] : Wikipedia

6937047009
Πετροποιήτου Κλειώ