



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

**Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών**

**«Κατανεμημένη πράσινη ηλεκτρική ενέργεια και οι προηγμένες δικτυακές υποδομές για τη διαχείριση και την οικονομία της»**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία**  
**της Χριστίνας Σ. Στυλιανού**  
**Διπλωματούχου Ηλεκτρολόγου Μηχανικού και**  
**Μηχανικού Υπολογιστών**  
**Αριθμός Μητρώου: 1051047**

**Θέμα:**

**Λειτουργική Απόκριση Κυψέλης Καυσίμου**

**Επιβλέπων Σύμβουλος Καθηγητής:**  
**Καθηγητής Νικόλαος Α. Βοβός**

**Αριθμός Διατριβής: 1051047**  
**Πάτρα, 07/02/2017**

*Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας  
Υπολογιστών  
[Χριστίνα Σ. Στυλιανού]  
© [2017] – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος*

- Το σύνολο της εργασίας αποτελεί πρωτότυπο έργο, παραχθέν από την Χριστίνα Στυλιανού, και δεν παραβιάζει δικαιώματα τρίτων καθ' οιονδήποτε τρόπο.
- Αν η εργασία περιέχει υλικό, το οποίο δεν έχει παραχθεί από τον/ην ίδιο/α, αυτό είναι ευδιάκριτο και αναφέρεται ρητώς εντός του κειμένου της εργασίας ως προϊόν εργασίας τρίτου, σημειώνοντας με παρομοίως σαφή τρόπο τα στοιχεία ταυτοποίησής του, ενώ παράλληλα βεβαιώνει πως στην περίπτωση χρήσης αυτούσιων γραφικών αναπαραστάσεων, εικόνων, γραφημάτων κλπ., έχει λάβει τη χωρίς περιορισμούς άδεια του κατόχου των πνευματικών δικαιωμάτων για την συμπερίληψη και επακόλουθη δημοσίευση του υλικού αυτού.

# ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Πιστοποιείται ότι η Μεταπτυχιακή Διπλωματική  
Εργασία με θέμα:

«Λειτουργική Απόκριση Κυψέλης Καυσίμου»

της κας Χριστίνας Στυλιανού Διπλωματούχου Ηλεκτρολόγου Μηχανικού  
και Μηχανικού Υπολογιστών παρουσιάστηκε δημοσίως στο Τμήμα  
Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών του  
Πανεπιστημίου Πατρών στις 07/02/2017 και εξετάστηκε και εγκρίθηκε  
από την ακόλουθη Εξεταστική Επιτροπή:

Ν. Βοβός, Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών, Επιβλέπων Καθηγητής  
Α. Αλεξανδρίδης, Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών, Μέλος τριμελούς  
εξεταστικής επιτροπής  
Π. Βοβός, Λέκτορας Πανεπιστημίου Πατρών, Μέλος τριμελούς  
εξεταστικής επιτροπής

Πάτρα, 07/02/2017

Ο Επιβλέπων Σύμβουλος Καθηγητής

Ο Διευθυντής του ΔΜΔΕ

Καθηγητής Ν. Βοβός

Καθηγητής Ν. Βοβός



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μ.Δ.Ε. με τίτλο «Κατανεμημένη πράσινη ηλεκτρική ενέργεια και οι προηγμένες δικτυακές υποδομές για τη διαχείριση και την οικονομία της».

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Βοβό για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, καθώς και για τη συνεχή και πολύτιμη συμπαράσταση του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της. Ταυτόχρονα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Λέκτορα κ. Παναγή Βοβό για τις πολύτιμες συμβουλές του, την άριστη συνεργασία και τη σημαντική καθοδήγηση που παρείχε, ώστε να ολοκληρωθεί με επιτυχία η παρούσα εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου που με την αμέριστη ηθική και υλική συμπαράσταση της με στήριξε όλα αυτά τα χρόνια.



# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης την ανάπτυξη ενός υπολογιστικού μοντέλου για την αναπαράσταση μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου (ΣΚΚ). Στα πλαίσια της εργασίας εξετάσαμε τη λειτουργική συμπεριφορά μιας πραγματικής ΣΚΚ της εταιρίας Ballard, μελετήσαμε την απόκριση της σε διαφορετικά σενάρια λειτουργίας και αναγνωρίσαμε τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία της. Στη συνέχεια, προχωρήσαμε στην ανάπτυξη ενός μοντέλου εξομοίωσης με τη βοήθεια του προγράμματος Matlab / Simulink. Η συμπεριφορά του μοντέλου αξιολογήθηκε τόσο με βάση τα διαθέσιμα δεδομένα από τον κατασκευαστή, όσο και με βάση μετρήσεις που λάβαμε απευθείας από το πραγματικό σύστημα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το προτεινόμενο μοντέλο είναι σε θέση να περιγράψει αποτελεσματικά την πολύπλοκη συμπεριφορά μιας κυψέλης καυσίμου (ΚΚ) και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες εφαρμογές που χρησιμοποιούν μια ΣΚΚ ως μονάδα ισχύος.

Η διάρθρωση της διπλωματικής εργασίας γίνεται ως εξής:

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποια ιστορικά στοιχεία σχετικά με την εξέλιξη των ΚΚ, η βασική αρχή λειτουργίας τους και τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση τους.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται λεπτομερώς οι διάφοροι τύποι ΚΚ, τα διάφορα είδη απωλειών που σχετίζονται με τη λειτουργία τους και πως επηρεάζεται η τελική τους απόδοση. Για το σκοπό αυτό άλλωστε, πραγματοποιείται ανάλυση των θερμοδυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της ΚΚ.

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο προχωρούμε σε μια λεπτομερή ανάλυση της πειραματικής ΣΚΚ του εργαστηρίου. Παρουσιάζουμε τα διάφορα συστήματα από τα οποία αποτελείται και πως το καθένα από αυτά επηρεάζει τη λειτουργία της. Ταυτόχρονα παραθέτουμε χαρακτηριστικά γραφήματα που καταδεικνύουν τις ιδιαιτερότητες της συγκεκριμένης ΣΚΚ και τα βασικά συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε από τη λειτουργία της.

Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο, πραγματοποιείται η θεωρητική ανάλυση της λειτουργίας του μοντέλου του Simulink στο οποίο βασιστήκαμε. Παρουσιάζουμε τις βασικές παραδοχές - περιορισμούς στους οποίους υπόκειται και τις εξισώσεις βάση των οποίων υπολογίζονται οι παράμετροι του. Στη συνέχεια, αναλύουμε λεπτομερώς τις αλλαγές - τροποποιήσεις τις οποίες πραγματοποιήσαμε, έτσι ώστε το τελικό μοντέλο εξομοίωσης να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πειραματική ΣΚΚ.

Στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο, παρουσιάζονται όλα τα σενάρια που προσομοιώθηκαν για την εξέταση της απόκρισης του μοντέλου της ΣΚΚ στο λογισμικό Simulink. Το μοντέλο εξετάζεται τόσο σε βηματικές μεταβολές του φορτίου, όσο και μέσω χαρακτηριστικών λειτουργίας, με βάση τα διαθέσιμα δεδομένα από τον κατασκευαστή και μετρήσεις που λάβαμε από το πραγματικό σύστημα. Επίσης, το μοντέλο χρησιμοποιείται για την τροφοδότηση ενός απομονωμένου ωμικού φορτίου και συγκρίνεται με την αντίστοιχη πειραματική διάταξη του εργαστηρίου.

Τέλος, στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο καταγράφονται τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την τέλεση της εργασίας, αναλύεται η συνεισφορά της και δίνονται χρήσιμες προτάσεις για τη συνέχιση της.



# ABSTRACT

This MSc thesis is focused on the development of a computational model for the representation of a fuel cell stack. In this thesis, we examined the functional behavior of a real fuel cell stack made by Ballard Power Systems Inc., studied its response under several functional scenarios and identified the key factors that affect its operation. We then developed a simulation model using Matlab/Simulink. The model's behavior was then evaluated using the manufacturer provided data, as well as the measurements extracted from the real system. The results revealed that the proposed model can describe the complex behavior of a fuel cell (FC), and that it can be used for other applications that use fuel cell stacks as power units.

In the 1<sup>st</sup> chapter, some historical fuel cell evolution data are presented, as well as their basic operating principle and key advantages.

In the 2<sup>nd</sup> chapter, the various FC types, type of losses and how they relate to their function, and how their final performance is affected, are presented in detail. An analysis of the thermodynamic phenomena occurring during the FC operation is performed to achieve this.

In the 3<sup>rd</sup> chapter, the experimental system is analyzed in detail. The fuel cell stack's various components, and how each one affects the final performance are discussed. At the same time, characteristic graphs are presented, denoting the peculiarities and the main conclusions extracted by the fuel cell stack's operation.

In the 4<sup>th</sup> chapter, a theoretical analysis of the model's function is performed in Simulink. The basic assumptions and limitations of the model, as well as the equations that were used to calculate its parameters are also presented. We then analyze in detail the changes/adjustments that were made for the final simulation model to be as similar as possible to the experimental setup.

In the 5<sup>th</sup> chapter, all scenarios that were simulated in Simulink, in order to evaluate the fuel cell model's response, are presented. The model was then tested in step load changes, and through operating characteristics, based on manufacturer data as well as measurements taken from the real system. The model was also used to supply an isolated resistive load and then compared to the corresponding experimental laboratory setup.

Finally, in the 6<sup>th</sup> chapter, the main conclusions extracted by completing this thesis are listed. Its scientific contribution is then evaluated and valuable suggestions for continuing it are given.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΩΝ .....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	
1.1 Εισαγωγή .....	3
1.2 Ιστορική αναδρομή.....	5
1.3 Αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου .....	8
1.4 Κατασκευαστικά στοιχεία κυψέλων καυσίμου.....	10
1.4.1 Ηλεκτρολύτης.....	11
1.4.2 Ηλεκτρόδια.....	12
1.4.3 Στρώμα διάχυσης αερίων.....	14
1.4.4 Διπολικές πλάκες.....	14
1.5 Το υδρογόνο ως καύσιμο .....	16
1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κυψελών καυσίμου .....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	
2.1 Εισαγωγή .....	23
2.1.1 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC).....	25
2.1.2 Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) .....	27
2.1.3 Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC) .....	30
2.1.4 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) .....	33
2.1.5 Κυψέλη καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC) .....	35
2.1.6 Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) .....	38
2.2 Συμπεριφορά κυψέλης καυσίμου.....	42
2.2.1 Ελεύθερη Ενέργεια του Gibbs και Εξίσωση του Nernst.....	42
2.2.2 Απόδοση Κυψέλης Καυσίμου .....	46
2.2.3 Τάση κυψέλης καυσίμου σε πραγματική λειτουργία.....	49
2.2.3.1 Απώλειες ενεργοποίησης.....	53
2.2.3.2 Ωμικές απώλειες.....	57
2.2.3.3 Απώλειες συγκέντρωσης.....	59
2.2.4 Φαινόμενο φορτίου διπλού στρώματος (Double Layer Charging Effect).....	62
2.2.5 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα κυψέλης καυσίμου .....	63

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΣΚΚ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

3.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης .....	65
3.1.1 Ανάλυση λειτουργίας επιμέρους συστημάτων.....	66
3.2 Λειτουργική συμπεριφορά εκπαιδευτικού συστήματος ΝΕΧΑ .....	74
3.2.1 Απομόνωση ΣΚΚ από το υπόλοιπο σύστημα .....	75
3.2.2 Επίδραση παρασιτικών αντιστάσεων .....	76
3.2.3 Ανάλυση λειτουργίας ΣΚΚ .....	78

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΕΞΟΜΟΙΩΣΗΣ ΣΚΚ

4.1 Εισαγωγή .....	83
4.2 Περιγραφή μοντέλου αναφοράς .....	83
4.2.1 Παραδοχές- Περιορισμοί Μοντέλου.....	87
4.2.2 Μεθοδολογία εκτίμησης των παραμέτρων του μοντέλου .....	87
4.3 Υπολογισμός παραμέτρων μοντέλου.....	90
4.4 Δημιουργία μοντέλου .....	92

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ - ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Σύγκριση λειτουργικών χαρακτηριστικών .....	99
5.2 Εξέταση μοντέλου στην περίπτωση βηματικής μεταβολής φορτίου .....	104
5.3 Σύνδεση μοντέλου ΣΚΚ με εργαστηριακό μετατροπέα και εξέταση της συμπεριφορά της.....	108

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ – ΠΡΟΠΤΙΚΕΣ ΣΥΝΕΧΙΣΗΣ ΤΗΣ

6.1 Ανακεφαλαίωση .....	113
6.2 Συνεισφορά της διατριβής .....	114
6.3 Προοπτικές συνέχισης.....	115

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	117
--------------------	-----

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΩΝ

ΑΠΕ: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

ΚΚ: Κυψέλη Καυσίμου

ΣΚΚ: Συστοιχία Κυψελών Καυσίμου

Μ/Σ: Μετασχηματιστής

AFC: Alkaline Fuel Cell

ASR: Area Specific Resistance

CHP: Combined Heat and Power

CVC: Cell Voltage Checking system

DEFC: Direct Ethanol Fuel Cell

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

HHV: Higher Heating Value

HV: Heating Value

LHV: Lower Heating Value

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

PEM: Proton Exchange Membrane

PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell

PTFE: Polytetrafluoroethylene

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

SPFC: Solid Polymer Fuel Cell

SI: System International



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

### 1.1 Εισαγωγή

Οι περιβαλλοντικές εξελίξεις, καθιστούν το μέλλον του πλανήτη μας αβέβαιο. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που καλείται να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα σήμερα είναι η ολοένα αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση. Οι συμβατικές ενεργειακές τεχνολογίες αναγνωρίζονται ευρέως ως το κύριο αίτιο καταστροφής του περιβάλλοντος από την άποψη, τόσο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, όσο και της εξάντλησης των φυσικών πόρων. Υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι η κλιματική αλλαγή οφείλεται κυρίως στις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα, οι οποίες προέρχονται σε μεγάλο βαθμό από την παραγωγή και μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι επομένως επιτακτική ανάγκη, η στροφή σε εναλλακτικές μορφές ενέργειας και κυρίως στις ανανεώσιμες, οι οποίες όχι μόνο είναι φιλικές προς το περιβάλλον αλλά είναι και ανεξάντλητες.

Οι κυψέλες καυσίμου (ΚΚ) θεωρούνται μια ελκυστική ενεργειακή λύση αφού μπορούν να λειτουργήσουν συμπληρωματικά με τις μηχανές θέρμανσης και να μειώσουν την εξάρτηση της παραγωγής από ορυκτά καύσιμα. Για τον παραπάνω λόγο, η τεχνολογία των ΚΚ και η χρήση τους σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, σε οικιακές εφαρμογές και σε εφαρμογές μέσων μεταφοράς (λεωφορεία, αυτοκίνητα, κ.α.) μελετάται έντονα τα τελευταία χρόνια.

Οι ΚΚ είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια με υψηλή απόδοση και χαμηλή περιβαλλοντική επιβάρυνση. Επειδή αποφεύγονται τα ενδιάμεσα στάδια της παραγωγής θερμότητας και του μηχανικού έργου των συμβατικών μεθόδων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, οι ΚΚ δεν επηρεάζονται από τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς των θερμικών μηχανών, όπως η απόδοση Carnot. Επιπλέον, λόγω της απουσίας καύσης, οι ΚΚ έχουν ελάχιστους ρύπους. Αντίθετα με τις μπαταρίες, οι ΚΚ πρέπει να τροφοδοτούνται αδιάλειπτα με καύσιμο και οξειδωτική ουσία για να λειτουργούν συνεχώς. Παρόλο που έχουν τη δυνατότητα να επεξεργαστούν ένα μεγάλο εύρος καυσίμων και οξειδωτικών ουσιών, το ενδιαφέρον εστιάζεται στις κυψέλες που χρησιμοποιούν για καύσιμο τα συνηθισμένα καύσιμα (ή παράγωγα τους) ή υδρογόνο και για οξειδωτική ουσία ατμοσφαιρικό αέρα.

Τα συστήματα ΚΚ εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι παρουσιάζουν υψηλή ενεργειακή απόδοση, υψηλή πυκνότητα ισχύος και είναι αθόρυβα, αφού δεν

διαθέτουν κινούμενα μέρη. Τα συστήματα για αυτή τη μετατροπή αντλούν την πρωτογενή ενέργεια κυρίως από αποθηκευμένο υδρογόνο ή υδρογονάνθρακες και μέσω κατάλληλης ηλεκτροχημικής διεργασίας παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.

Η έξαρση του ενδιαφέροντος σε παγκόσμια κλίμακα γύρω από το υδρογόνο και τις τεχνολογίες αυτού έγκειται σε μια πληθώρα παραγόντων. Το υδρογόνο είναι σε θέση να προσφέρει:

- Μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα
- Διαφοροποίηση των ενεργειακών αποθεμάτων, μειώνοντας την εξάρτηση από τα συμβατικά καύσιμα, όπως είναι το πετρέλαιο
- Βελτιωμένη τοπική ατμοσφαιρική ποιότητα
- Βοήθεια στην εισαγωγή των νέων τεχνολογιών κυψελών καυσίμου
- Διαμόρφωση ενός πλήρους αειφόρου ενεργειακού μέλλοντος

Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στην χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, τα οποία και σχετίζονται σημαντικά με διάφορα τεχνικά προβλήματα λόγω έλλειψης της απαραίτητης υποδομής. Το σημαντικότερο εξ' αυτών είναι η αποθήκευση του υδρογόνου. Δεδομένου ότι το υδρογόνο είναι πάρα πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι πάρα πολύ δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση του. Πρόβλημα επίσης αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου για τη διανομή του. Τελευταίο, αλλά εξίσου σημαντικό πρόβλημα, είναι η προέλευση της ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή του. Αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί ενέργεια προερχόμενη από ορυκτά καύσιμα το συνολικό περιβαλλοντικό όφελος είναι μικρό. Για το λόγο αυτό είναι επιθυμητό η ενέργεια που δαπανάται για την παραγωγή του υδρογόνου να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) όπως αιολική, ηλιακή, κτλ.

Κλείνοντας αυτή τη σύντομη εισαγωγή γύρω από τη θεωρία των ΚΚ, είναι εμφανές για ποιους λόγους αποφασίσαμε να ασχοληθούμε μαζί τους στα πλαίσια αυτής της εργασίας, αλλά και γενικότερα για ποιους λόγους η διεθνής επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το βλέμμα της τα τελευταία χρόνια στην ανάπτυξη όλο και πιο αποδοτικών συστημάτων ΚΚ. Στο υπόλοιπο του κεφαλαίου θα πραγματοποιήσουμε μια σύντομη ιστορική αναδρομή γύρω από τα στάδια εξέλιξης των ΚΚ, τη βασική αρχή λειτουργίας τους και τα κυριότερα πλεονεκτήματα από τη χρήση τους.

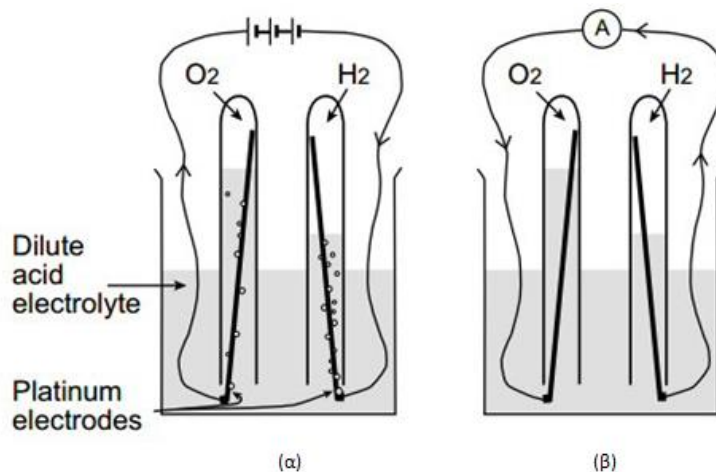


## 1.2 Ιστορική αναδρομή

Παρόλο που για πολλούς οι ΚΚ θεωρούνται ένα σύγχρονο τεχνολογικό επίτευγμα, η αρχή λειτουργίας τους ανακαλύφθηκε πριν από 150 χρόνια περίπου. Πιο συγκεκριμένα, η ιστορία των ΚΚ άρχισε το 1839 από το Βρετανό δικηγόρο/επιστήμονα Sir William Grove (1811 - 1896).

Ο Grove μέσω απλών πειραμάτων διαπίστωσε ότι η ηλεκτρόλυση του νερού σε αραιό θειικό οξύ ήταν αντιστρέψιμη, δηλαδή, χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρόδια πλατίνας ημιβυθισμένα σε ένα υδατικό όξινο διάλυμα και το υπόλοιπο απομονωμένο χωριστά σε δύο δεξαμενές που περιέχουν οξυγόνο και υδρογόνο, κατάφερε να παρατηρήσει ότι το σύστημα παρήγαγε ηλεκτρική ενέργεια.

Επιπλέον, διαπίστωσε ότι με συνδυασμό εν σειρά πολλών κυψελών θα μπορούσε να παράγει αρκετό ηλεκτρικό ρεύμα για να κάνει την ηλεκτρόλυση του νερού. Στο Σχήμα 1.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διάταξη που αναλύσαμε προηγουμένως. Πιο συγκεκριμένα στο Σχήμα 1.1α, παρουσιάζεται η ηλεκτρόλυση του νερού κατά την οποία το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ στο Σχήμα 1.1β, φαίνεται η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Σε τελικό στάδιο, το οξυγόνο και το υδρογόνο επανενώνονται. Τα βέλη στο σχήμα αναπαριστούν τη ροή των ηλεκτρονίων από το αρνητικό (-) στο θετικό (+).



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση της διάταξης του Sir William Grove. α) Ηλεκτρόλυση νερού. β) Ροή ηλεκτρικού ρεύματος

Η συσκευή αυτή ορίστηκε από τον Grove σαν μια μπαταρία βολταϊκού αερίου (gas voltaic battery), η οποία στην συνέχεια ορίστηκε ως η πρώτη ΚΚ.

Το 1889 ο χημικός Ludwig Mond (1839 - 1909) και ο βοηθός του Charles Langer επινόησαν τον όρο «κυψέλη καυσίμου» καθώς προσπαθούσαν να κατασκευάσουν την πρώτη συσκευή χρησιμοποιώντας ατμοσφαιρικό αέρα και βιομηχανικά αέρια

του άνθρακα. Επιστήμονες και μηχανικοί σύντομα κατάλαβαν ότι θα έπρεπε να ξεπεραστούν πολλά εμπόδια, ώστε αυτή η νέα τεχνολογία να είναι εμπορικά διαθέσιμη.

Το 1893, ο Sir Friedrich Wilhelm Ostwald (1853 - 1932), γερμανός χημικός, ο οποίος θεωρείται ένας από τους ιδρυτές της επιστήμης της φυσικοχημείας, ανέπτυξε ένα μεγάλο κομμάτι της αρχής λειτουργίας των ΚΚ. Πιο συγκεκριμένα κατάφερε συσχετίζοντας τις φυσικές ιδιότητες με τις χημικές αντιδράσεις να λύσει το γρίφο γύρω από τη θεωρία του Grove. Τα ευρήματα του αυτά αποτέλεσαν τη βάση για μελλοντικά πειράματα.

Ωστόσο, μέχρι το τέλος του 19<sup>ου</sup> αιώνα, οι μηχανές εσωτερικής καύσης ήταν στο επίκεντρο και η εκτεταμένη εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων απομάκρυνε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας από τις ΚΚ.

Το επόμενο μεγάλο κεφάλαιο στην ιστορία των κυψελών καυσίμου γράφτηκε από το μηχανικό Dr. Thomas Francis Bacon (1904 - 1992), στο πανεπιστήμιο του Cambridge της Αγγλίας. Το 1932, ο Bacon επανέφερε στο προσκήνιο την ΚΚ που είχαν αναπτύξει οι Mond και Langer, εφαρμόζοντας διάφορες τροποποιήσεις στο αρχικό τους σχέδιο. Οι τροποποιήσεις αυτές συμπεριλάμβαναν την αντικατάσταση των ηλεκτροδίων πλατίνας με νικελίου γάζας που είναι λιγότερο δαπανηρά. Επίσης, αντικατέστησε τους ηλεκτρολύτες θειικού οξέως με αλκαλικό υδροξείδιο του καλίου, μια ουσία λιγότερο διαβρωτική για τα ηλεκτρόδια.

Η συσκευή αυτή ονομάστηκε «Κυψέλη Bacon» και ήταν στην ουσία η πρώτη αλκαλική ΚΚ (Alkaline Fuel Cell - AFC). Θα περάσουν άλλα 27 χρόνια έως ότου ο Bacon μπορέσει να υλοποιήσει μια πραγματικά λειτουργική ΚΚ. Το 1959, ο Bacon παρουσίασε μια ΚΚ ικανή να παράγει 6 kW ηλεκτρική ισχύ. Η ΚΚ των 6kW παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το ίδιο έτος ο Harry Karl Ihrig κατασκεύασε το πρώτο όχημα που χρησιμοποιεί ΚΚ, με ικανότητα ιπποδύναμης 20 hp (15kW).



Σχήμα 1.2: Ο Dr. Thomas Francis Bacon με την ΚΚ των 6kW

Στο πρόσφατο παρελθόν και ξεκινώντας από τα μέσα της δεκαετίας του 50 και της αρχές της δεκαετίας του 60, έχουμε την εμφάνιση ενός ζωηρού ενδιαφέροντος για την ΚΚ. Πιο συγκεκριμένα, η NASA έψαχνε έναν τρόπο να τροφοδοτήσει μια σειρά από επικείμενες διαστημικές πτήσεις. Η χρήση μπαταριών για την τροφοδοσία είχε ήδη αποκλειστεί λόγω του πολύ μεγάλου βάρους που είχαν. Επίσης για εκείνη την εποχή η ηλιακή ενέργεια ήταν αρκετά ακριβή και η πυρηνική ενέργεια αρκετά επικίνδυνη. Για το λόγο αυτό η ΚΚ αποτέλεσε μια πιθανή λύση στην αναζήτηση της NASA για εναλλακτικό τρόπο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η NASA ξεκίνησε τη χρηματοδότηση ερευνών για την ανάπτυξη πρακτικά εφαρμόσιμων ΚΚ που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν κατά τη διάρκεια των διαστημικών πτήσεων. Οι έρευνες αυτές τελικά οδήγησαν στην κατασκευή της πρώτης ΚΚ ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC). Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τα διαστημικά προγράμματα Gemini, Apollo και Spacelab να χρησιμοποιήσουν ΚΚ οι οποίες βοήθησαν τον άνθρωπο να ταξιδέψει στο φεγγάρι το 1968.

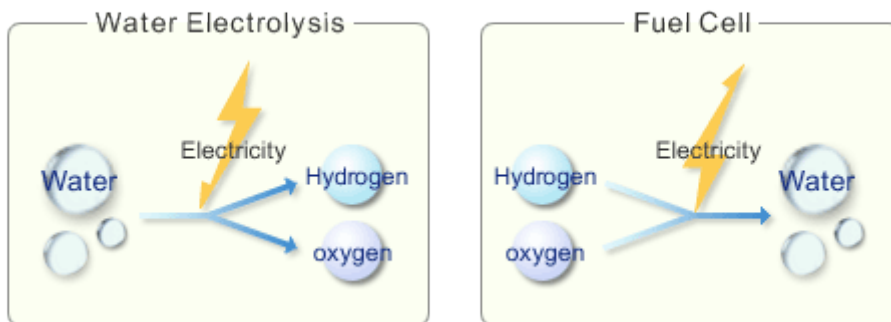
Κατά τη διάρκεια τώρα της δεκαετίας του 70, η τεχνολογία των ΚΚ άρχισε να αναπτύσσεται κυρίως σε συστήματα που χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους σε καθημερινή βάση. Το πετρελαϊκό εμπάρκο του 1973 και του 1979 έδωσε ώθηση στην ερευνητική προσπάθεια για τις ΚΚ, καθώς οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και οι ευρωπαϊκές χώρες αναζητούσαν τρόπους για μείωση της εξάρτησης τους από τις εισαγωγές πετρελαίου. Μια σειρά από εταιρείες και κυβερνητικές οργανώσεις ξεκίνησαν σοβαρή έρευνα για την αντιμετώπιση διαφόρων εμποδίων έτσι ώστε να υπάρξει εμπορική εκμετάλλευση των ΚΚ. Κατά τη χρονική περίοδο 1970 και 1980, όλη η ερευνητική προσπάθεια είχε επικεντρωθεί στην ανάπτυξη των υλικών που ήταν απαραίτητα, προσδιορίζοντας τη βέλτιστη πηγή καυσίμου και μειώνοντας δραστικά το κόστος της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Το 1995, η Καναδική εταιρία Ballard Power Systems Inc. ανακοίνωσε την κατασκευή συστοιχίας κυψελών καυσίμου (ΣΚΚ) ισχύος 30 kW με πυκνότητα ισχύος 1 kW/lit. Με τη σύνδεση του ηλεκτρικού φορτίου, το οποίο αποτελεί το δρόμο κυκλοφορίας των ηλεκτρονίων, αρχίζει η αντίδραση και συνεπώς η λειτουργία της κυψέλης, η οποία σταματά αμέσως με την αποσύνδεση του φορτίου.

Τέλος, τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μεγάλα τεχνολογικά άλματα με αποτέλεσμα οι ΚΚ να έχουν πλέον εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Πιο συγκεκριμένα οι ΚΚ, ανάλογα με τον τύπο και το μέγεθος τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για οικιακή ή βιομηχανική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε τέτοιου είδους εφαρμογές, πέραν της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, γίνεται εκμετάλλευση και της παραγόμενης θερμότητας για τη θέρμανση χώρων ή τη θέρμανση υλικών σε μια βιομηχανική διεργασία. Επιπλέον, ευρεία είναι η χρήση των ΚΚ τόσο σε επιβατικά οχήματα όσο και στα μέσα μαζικής μεταφοράς.

### 1.3 Αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω, οι ΚΚ είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική και κάποιο ποσοστό της σε θερμότητα. Η βασική αρχή λειτουργίας της ΚΚ είναι το αντίθετο της ηλεκτρόλυσης (Σχήμα 1.3). Ηλεκτρόλυση είναι η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, όταν μέσα από αυτό ρέει ηλεκτρικό ρεύμα. Στις ΚΚ, το υδρογόνο «ξαναενώνεται» με το οξυγόνο, παράγοντας έτσι ηλεκτρικό ρεύμα.



Σχήμα 1.3: Ηλεκτρόλυση νερού – Κυψέλη καυσίμου

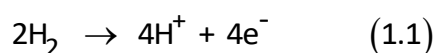
Τα κύρια στοιχεία από τα οποία αποτελείται μια ΚΚ είναι τρία: ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος επιτρέπει στα ιόντα να τον διαπερνούν, το ηλεκτρόδιο της ανόδου και το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Τα ηλεκτρόδια αυτά κατασκευάζονται από πορώδη αγώγιμα υλικά με στόχο τη διάχυση του καυσίμου και της οξειδωτικής ουσίας καθώς και την αγωγή των ηλεκτρονίων.

Δύο ηλεκτρόδια άνθρακα, με επίστρωση καταλύτη, βρίσκονται μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη (όξινο στην προκειμένη περίπτωση) και διαχωρίζονται από ένα φράγμα αερίων. Το καύσιμο, σε αυτή την περίπτωση το υδρογόνο, ιονίζεται στην επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου, ενώ ταυτόχρονα το οξειδωτικό μέσο, που είναι το οξυγόνο, ιονίζεται στο άλλο ηλεκτρόδιο. Όταν τα ηλεκτρόδια ενώνονται αγώγιμα, μέσω εξωτερικού κυκλώματος το υδρογόνο διασπάται στην επιφάνεια του καταλύτη του ενός ηλεκτροδίου, σχηματίζοντας κατιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη (και του φράγματος των αερίων), στην καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην πλευρά του οξυγόνου. Ταυτόχρονα, τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα, στην ίδια καταλυτική επιφάνεια. Τέλος, το οξυγόνο, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια ενώνονται στην καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζοντας έτσι νερό.

Η διαδικασία εξελίσσεται με φυσικό τρόπο και οφείλεται στο γεγονός ότι φορτισμένα σωματίδια κινούνται προς περιοχές χαμηλότερης ηλεκτροχημικής ενέργειας, για το σχηματισμό πιο σταθερών ενώσεων. Τα φορτισμένα σωματίδια του υδρογόνου και οξυγόνου κινούνται το ένα προς το άλλο και ενώνονται επειδή

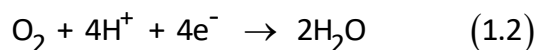
τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης έχουν χαμηλότερη ηλεκτροχημική ενέργεια. Η κίνηση αυτών των φορτισμένων σωματιδίων, χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Σε αυτή την ηλεκτροχημική διαδικασία η μια πλευρά ονομάζεται άνοδος και η άλλη κάθοδος. Η λειτουργία των ΚΚ βασίζεται στις θεμελιώδεις ηλεκτροχημικές αρχές. Πιο συγκεκριμένα, στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, πραγματοποιείται η αντίδραση της οξείδωσης, στην οποία τα άτομα του υδρογόνου διασπώνται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την πιο κάτω εξίσωση:

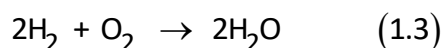


Στη συνέχεια τα ελεύθερα πρωτόνια περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, προς την πλευρά της καθόδου.

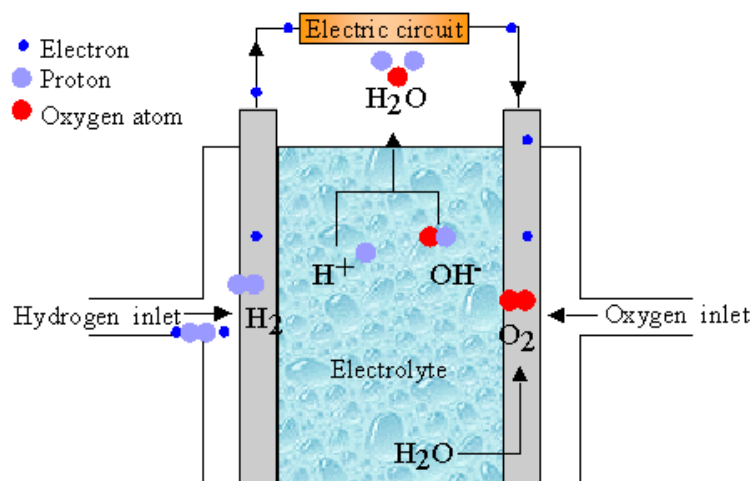
Στην κάθοδο ο ατμοσφαιρικός αέρας, δίνει το απαραίτητο οξυγόνο για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Τα άτομα του οξυγόνου διασπώνται και ενώνονται με τα πρωτόνια που έρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη και με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, σχηματίζοντας νερό σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



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



Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζεται μια παραστατική εικόνα μιας ΚΚ που λειτουργεί με υδρογόνο σαν καύσιμο (το οποίο μπορεί να προέρχεται από μια διεργασία αναμόρφωσης κάποιου υδρογονάνθρακα) και αέρα σαν οξειδωτικό.



Σχήμα 1.4: Τυπική αναπαράσταση της λειτουργίας μιας ΚΚ

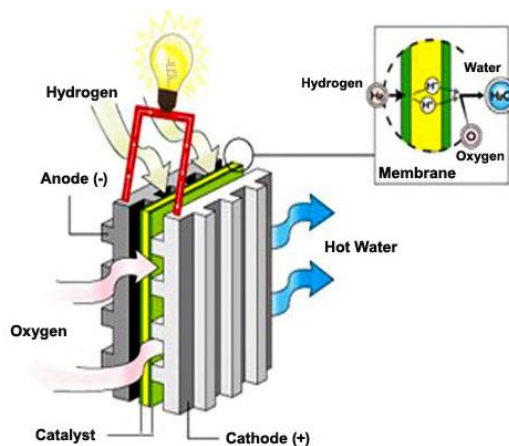
Η τάση που αναπτύσσεται, είναι συναρτημένη της ελεύθερης ενέργειας και των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Η τάση που παράγεται από μια και μόνο ΚΚ κυμαίνεται από 0 έως και 1 V, ανάλογα με τις συνθήκες της κυψέλης και το μέγεθος του φορτίου που είναι συνδεδεμένο σε αυτήν. Μια τυπική τιμή της τάσης λειτουργίας μιας ΚΚ είναι περίπου τα 0.7 V. Για ΚΚ που χρησιμοποιούν υδρογόνο – οξυγόνο, σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας η ιδανική τιμή του δυναμικού που αναπτύσσεται είναι 1.23 V. Για την επίτευξη υψηλότερης και εκμεταλλεύσιμης τάσης πολλές ΚΚ στοιβάζονται σε σειρά δημιουργώντας μια ΣΚΚ.

#### 1.4 Κατασκευαστικά στοιχεία κυψέλων καυσίμου

Τα κυριότερα δομικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται μια ΚΚ είναι τα εξής:

- Ηλεκτρολύτης
- Καταλύτης - Ηλεκτρόδια
- Στρώμα διάχυσης αερίων
- Διπολικές πλάκες ή Πλάκες ροής αερίων

Τα δομικά στοιχεία της ΚΚ, που αναφέρθηκαν πιο πάνω, παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.5. Ξεκινώντας από το κέντρο προς τα άκρα, ο ηλεκτρολύτης είναι μια στερεή πολυμερής μεμβράνη. Τα ηλεκτρόδια έχουν καταλυτική επιφάνεια και ακολουθεί το στρώμα διάχυσης αερίων. Η ΚΚ τελειώνει στις διπολικές πλάκες ανόδου και καθόδου, από τις οποίες εισέρχονται και εξέρχονται τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των αντιδράσεων.



Σχήμα 1.5: Δομή κυψέλης καυσίμου

Η δομή και η λειτουργία των επιμέρους αυτών στοιχείων της ΚΚ αναλύεται ξεχωριστά.

#### 1.4.1 Ηλεκτρολύτης

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

Ο ηλεκτρολύτης στην ουσία προσδιορίζει τις συνθήκες λειτουργίας στην ΚΚ. Έτσι η θερμοκρασία λειτουργίας εξαρτάται άμεσα από το είδος του ηλεκτρολύτη που αυτή διαθέτει. Στις ΚΚ που έχουν υγρό ηλεκτρολύτη, όπως ο αλκαλικός και αυτός του φωσφορικού οξέος, η θερμοκρασία λειτουργίας είναι σχετικά χαμηλή (<250°C). Ο περιορισμός στη θερμοκρασία είναι αναγκαίος, καθώς αν η ΚΚ λειτουργήσει σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο υγρός καταλύτης θα αλλοιωθεί λόγω εξάτμισης. Εξαιτίας αυτών των χαμηλών θερμοκρασιών, οι ΚΚ χρησιμοποιούν ακριβούς ηλεκτρολύτες για την επαρκή κατάλυση της αντίδρασης, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους.

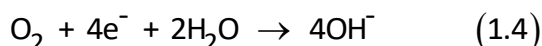
Αντίθετα, όταν ο ηλεκτρολύτης είναι σε στερεά κατάσταση, η θερμοκρασία λειτουργίας ξεπερνάει τους 650°C, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η χρήση ακριβού καταλύτη, αφού σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες οι αντιδράσεις καταλύονται επαρκώς και από λιγότερο δραστικούς καταλύτες, ενώ παράλληλα

αυξάνεται η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Κατάλληλα για τον ηλεκτρολύτη είναι κάποια αλκαλικά και όξινα διαλύματα καθώς και στερεά σώματα.

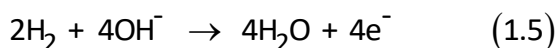
Στην άνοδο ενός όξινου ηλεκτρολύτη, το υδρογόνο ιονίζεται στο ηλεκτρόδιο, απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και δημιουργώντας πρωτόνια (Εξίσωση 1.1). Η αντίδραση αυτή απελευθερώνει ενέργεια. Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια, σχηματίζοντας έτσι νερό (Εξίσωση 1.2).

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

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



Τα ανιόντα υδροξυλίου περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη από την κάθοδο στην άνοδο. Στην άνοδο το υδρογόνο αντιδρά με τα ανιόντα υδροξυλίου απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια και παράγοντας νερό. Η αντίδραση αυτή φαίνεται στην εξίσωση που ακολουθεί:



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

#### 1.4.2 Ηλεκτρόδια

Η μετατροπή της χημικής ενέργειας που περιέχει το καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια, γίνεται στα ηλεκτρόδια, καθώς από τα άτομα του καυσίμου και του αέρα αποδεσμεύονται τα ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό, ενώ τα ιόντα διαπερνάνε τον ηλεκτρολύτη. Επομένως, τα ηλεκτρόδια πρέπει να



είναι πορώδη και διαπερατά από τα αέρια μόρια, τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια. Επίσης τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού.

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως μια ΚΚ αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Η άνοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο της ΚΚ, ενώ η κάθοδος το θετικό ηλεκτρόδιο της διάταξης. Πιο συγκεκριμένα, το ηλεκτρόδιο της ανόδου ερχόμενο σε επαφή με το υδρογόνο προκαλεί το διαχωρισμό του σε κατιόντα και ηλεκτρόνια, ώστε αυτά να οδηγηθούν στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, προκαλώντας έτσι τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τώρα, 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 πιο πάνω αντιδράσεις και να δημιουργηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί, είναι ότι ο ρυθμός με τον οποίο γίνονται οι αντιδράσεις, σχετίζεται με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η πορώδης κατασκευή τους αυξάνει την ενεργό επιφάνεια τους. Τα σύγχρονα ηλεκτρόδια έχουν τέτοια μικροδομή, που τους δίνει ενεργό επιφάνεια εκατοντάδες ή ακόμα χιλιάδες φορές μεγαλύτερη από τις πραγματικές τους διαστάσεις.

Η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις είναι μείζονος σημασίας για την απόδοση της ΚΚ. Η αύξηση της ταχύτητας γίνεται, εκτός από την αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, είτε με την προσθήκη καταλυτικών επενδύσεων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η πρώτη λύση, μειώνει την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης, επιτρέποντας στις αντιδράσεις να πραγματοποιηθούν ταχύτερα ή σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Ο καταλύτης προστίθεται στη διάταξη σαν μια λεπτή στρώση, η οποία εναποτίθεται στην πλευρά των ηλεκτροδίων που βλέπει προς την πλευρά του ηλεκτρολύτη. Είναι σκληρός και πορώδης, ώστε η μέγιστη επιφάνεια του να μπορεί να εκτεθεί στο υδρογόνο και το οξυγόνο, τα οποία διασκορπίζονται προς αυτόν ομοιόμορφα χάρη σε κανάλια χαραγμένα επί των ηλεκτροδίων.

Τέλος, στην περίπτωση όξινων ηλεκτρολυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες μόνο ευγενή μέταλλα, όπως λευκόχρυσος και ρουθίνιο. Αυτό γιατί λιγότερο πολύτιμα μέταλλα θα αντιμετώπιζαν προβλήματα διάβρωσης με την πάροδο του χρόνου.

### 1.4.3 Στρώμα διάχυσης αερίων

Το στρώμα διάχυσης των αερίων, μπορεί είτε να αποτελεί μέρος του ηλεκτροδίου, τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου, αλλά μπορεί να είναι και ξεχωριστό στρώμα. Ο πρωταρχικός του ρόλος είναι η διάχυση, δηλαδή η ισοκατανομή των αερίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η πορώδης φύση των υλικών του εξασφαλίζει αποτελεσματική διάχυση κάθε αντιδρώντος αερίου στον καταλύτη, με κατεύθυνση την κίνηση του από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης, δηλαδή την εσωτερική 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.

Ο βασικός σκοπός του στρώματος διάχυσης αερίων είναι η μεγιστοποίηση του ρεύματος που μπορεί να παραχθεί από τη διάταξη ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίων. Ταυτόχρονα όμως, δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στον καταλύτη και την διπολική πλάκα. Η πορώδης φύση του επιτρέπει στο αέριο να διασκορπιστεί, ώστε όταν εισέλθει σε αυτό, να είναι σε επαφή με ολόκληρη της επιφάνεια της μεμβράνης – καταλύτη. Επίσης απομακρύνει το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη κατά τη λειτουργία της κυψέλης, εξασφαλίζοντας έτσι την κατάλληλη ποσότητα νερού που θα κρατήσει τη μεμβράνη σε κατάλληλες συνθήκες υγρασίας, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια του καταλύτη.

### 1.4.4 Διπολικές πλάκες

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

Σε μια απλή ΚΚ οι διπολικές πλάκες αποτελούν το τελευταίο κατασκευαστικό κομμάτι της διάταξης. Κατασκευάζονται από ελαφρύ, σκληρό αδιαπέραστο από αέρια και καλό αγωγό του ηλεκτρισμού υλικό. Γραφίτης ή ανοξείδωτο ατσάλι είναι τα βασικότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των διπολικών πλακών.

Ο βασικός σκοπός που εξυπηρετεί κάθε διπολική πλάκα είναι η παροχή πεδίου ροής αερίων. Κανάλια χαράσσονται στην πλαϊνή επιφάνεια κάθε πλάκας δίπλα στο στρώμα διάχυσης αερίων. Τα κανάλια αυτά μεταφέρουν το αντιδρών αέριο από το σημείο εισόδου του στην ΚΚ ως το σημείο απ' όπου θα εξέλθει. Το σχήμα των καναλιών, καθώς το πλάτος και το βάθος τους έχει μεγάλο αντίκτυπο στο κατά πόσο τα αντιδρώντα αέρια θα εξαπλωθούν ομοιόμορφα κατά μήκος της ενεργού περιοχής της διάταξης (ηλεκτρολύτη - ηλεκτροδίων).

Οι πλάκες αυτές έχουν κανάλια έτσι ώστε τα αέρια να ρέουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Τα κατακόρυφα κανάλια είναι για τη ροή του οξυγόνου στην κάθοδο. Επίσης επηρεάζουν την παροχή νερού στην μεμβράνη καθώς και την αφαίρεση νερού από την κάθοδο.

Κάθε διπολική πλάκα λειτουργεί και ως συλλέκτης ρεύματος. Ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την οξείδωση του υδρογόνου πρέπει να οδηγηθούν κατά μήκος της ανόδου, μέσω του στρώματος διάχυσης αερίων και της διπολικής 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.

Επιπλέον, όπως αναφέραμε και προηγουμένως, η τάση μιας ΚΚ υπό φορτίο, είναι αρκετά μικρή, της τάξης των 0.7 V. Για να φτάσουμε το επιθυμητό επίπεδο της τάσης, πολλές ΚΚ θα πρέπει να ενωθούν σε σειρά. Η εν σειρά ένωση των κυψελών καυσίμου, δημιουργεί μια ΣΚΚ. Ο πιο απλός τρόπος, είναι η σύνδεση της άκρης της καθόδου της μιας κυψέλης, στην άνοδο της επόμενης ΚΚ.

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

Η λύση στο πρόβλημα της σύνδεσης των ΚΚ είναι η χρήση διπολικών πλακών. Οι πλάκες συνδέουν ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης, με ολόκληρη την επιφάνεια της ανόδου της επόμενης κυψέλης. Την ίδια στιγμή οι διπολικές πλάκες τροφοδοτούν με οξυγόνο την κάθοδο και με καύσιμο την άνοδο. Παρόλο που τα δύο ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους, τα αέρια πρέπει να τροφοδοτούνται ξεχωριστά.

Η σύνδεση των κυψελών καυσίμου με τη χρήση διπολικών πλακών, έχει σαν αποτέλεσμα το ηλεκτρικό ρεύμα να περνά στην ουσία κατευθείαν από τη μια κυψέλη στην άλλη και όχι από την επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου στο άλλο.

Μια ιδανική διπολική πλάκα πρέπει να είναι λεπτή, για την ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής αντίστασης και του μεγέθους της ΚΚ. Αυτό όμως έχει σαν συνέπεια τον περιορισμό στη ροή των αερίων στα κανάλια με αποτέλεσμα να γίνεται δυσκολότερη η εισαγωγή τους μέσα 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 ΣΚΚ.

## 1.5 Το υδρογόνο ως καύσιμο

Οι ΚΚ χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια καύσιμα, όπως για παράδειγμα υδρογόνο, υδρογονάνθρακες, αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη), βιοκαύσιμα και φυσικό αέριο. Οι περισσότερες όμως χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο. Επομένως, όταν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, το μόνο παραπροϊόν είναι το νερό και η θερμότητα. Επίσης, το οξειδωτικό μέσω είναι ατμοσφαιρικός αέρας ή αέριο οξυγόνο.

Το υδρογόνο αποτελεί περίπου το 90% του σύμπαντος. Το συναντάμε συνήθως σε ενώσεις του όπως το νερό και οι υδρογονάνθρακες, ενώ σαν καθαρό στοιχείο υπάρχει μόνο σε ίχνη στην ατμόσφαιρα. Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους, όμως έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου, γεγονός που οφείλεται στην χαμηλή πυκνότητά του. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι το υδρογόνο είναι κατάλληλο για χρήση σε εφαρμογές όπου το βάρος έχει περισσότερη σημασία από τον όγκο.

Για την παραγωγή του υδρογόνου και πιο συγκεκριμένα για τη διάσπαση των ενώσεων του απαιτείται ενέργεια. Για το λόγο αυτό μπορούμε να πούμε ότι το υδρογόνο είναι ένας δευτερογενής ενεργειακός φορέας. Ως εκ τούτου, για να εκτιμηθεί η περιβαλλοντική διάσπαση του υδρογόνου, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο πλήρης κύκλος παραγωγής και χρήσης του.

Οι εμπορικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι οι ακόλουθες:

- αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό, κυρίως φυσικό αέριο
- μερική οξείδωση – αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων
- ηλεκτρόλυση του νερού.

Για την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα για την παραγωγή της ενέργειας που απαιτείται για τη διαδικασία με αποτέλεσμα τη δημιουργία αερίων του θερμοκηπίου. Το πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος παραμένει και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, εφόσον η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Στην περίπτωση όπου η ηλεκτρική ενέργεια έχει παραχθεί από ΑΠΕ, τότε κατά την παραγωγή του υδρογόνου ελκύονται μηδενικοί ρύποι.

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

Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτικό καύσιμο σε πλήθος (κατάλληλα τροποποιημένων) τεχνολογιών καύσης όπως καταλυτικούς καυστήρες, λέβητες αερίου, αεριοστρόβιλους και κινητήρες εσωτερικής καύσης. Με την καύση του υδρογόνου παράγεται νερό καθώς και οξείδια του αζώτου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών καύσης.

Το υδρογόνο καίγεται στον αέρα σε πολύ μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων από ότι το μεθάνιο και τα όρια έκρηξης του είναι επίσης μεγαλύτερα, αλλά διαχέεται πιο γρήγορα από το μεθάνιο ή τις βενζίνες. Είναι πολύ ελαφρύτερο σε σχέση με τον αέρα και επομένως ανεβαίνει γρήγορα ψηλά, σε αντίθεση με το προπάνιο και τους ατμούς βενζίνης που παραμένουν στο έδαφος. Κατά συνέπεια, η χρήση του ενδείκνυται για εξωτερικούς ή καλά αεριζόμενους χώρους. Οι ιδιότητες του υδρογόνου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί.

Πίνακας 1: Ιδιότητες υδρογόνου

	Υδρογόνο	Μεθάνιο	Προπάνιο
ΚΘΙ (kWh/Nm <sup>3</sup> )	3	9.9	25.9
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	0.09	0.7	2
Συγκέντρωση για καύση (όγκος %)	4.1 – 72.5	5.1 – 13.5	2.5 – 9.3
Όριο έκρηξης (όγκος %)	13 – 65	6.3 – 14	-
Συντελεστής διάχυσης (cm <sup>2</sup> /s)	0.61	0.15	-

## 1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κυψελών καυσίμου

Οι ΚΚ θεωρούνται μια ελκυστική ενεργειακή λύση λόγω του ότι παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα, με τα βασικότερα εξ' αυτών να είναι:

- Ευελιξία στην επιλογή καυσίμου (φυσικό αέριο, προπάνιο, αέριο χωματερών, αέριο από δεξαμενές αναερόβιας χώνευσης ιλύος, ντίζελ, νάφθα, μεθανόλη, υδρογόνο).
- Δυνατότητα μετατροπής περίπου του 90% της ενέργειας, που περιέχεται σε ένα καύσιμο, σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.
- Χαμηλότερες εκπομπές CO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> ανά KW παραγόμενης ισχύος. Ιδιαίτερα αν το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι το υδρογόνο το οποίο προέρχεται από ηλεκτρόλυση οδηγούμενη από ΑΠΕ, τότε έχουμε μηδενικές εκπομπές ρύπων σε ολόκληρο τον κύκλο λειτουργίας.
- Απουσία κινούμενων μερών το οποίο παραπέμπει σε στιβαρή κατασκευή με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και μικρότερη ανάγκη για συντήρηση.

- Ικανότητα για χρήση σε συστήματα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (Combined Heat and Power (CHP) systems), δηλαδή χρήση σε συστήματα ταυτόχρονης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.
- Απουσία ανάγκης για χρήση συμβατικών καυσίμων όπως είναι το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, μειώνοντας έτσι την εξάρτηση από τις χώρες που παράγουν πετρέλαιο και αποκτώντας σαν χώρα μεγαλύτερη ενεργειακή ασφάλεια.
- Άμεση παροχή ενέργειας όταν τροφοδοτούνται με καύσιμο.

Αλλά και το ίδιο το υδρογόνο ως καύσιμο έχει μια σειρά από πλεονεκτήματα όπως:

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.
- Κάνει καθαρή καύση και για το λόγο αυτό δεν επιβαρύνει το περιβάλλον.
- Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο απουσία αέρα.
- Μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των περιορισμένων φυσικών καυσίμων.

Εκείνο που ωστόσο στην πράξη μας ενδιαφέρει είναι αν οι ΚΚ μπορούν να ανταγωνιστούν τις συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Συνήθως, συγκρίνονται με τις μηχανές εσωτερικής καύσης και τις μπαταρίες και μπορούμε να πούμε ότι πλεονεκτούν σημαντικά έναντι αυτών για τους ακόλουθους λόγους.

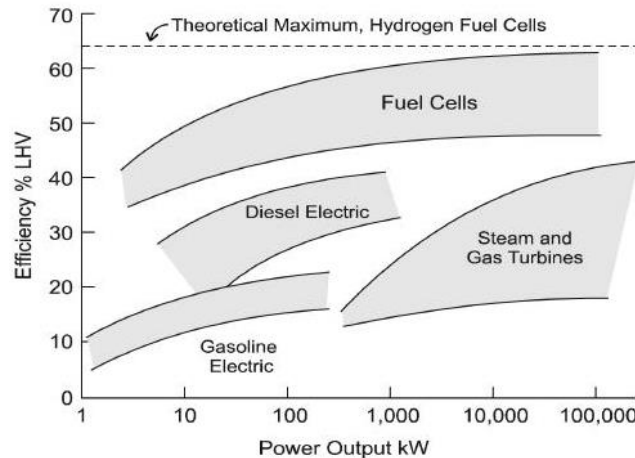
- Οι ΚΚ λειτουργούν με μηδενικές εκπομπές ρυπογόνων ενώσεων όπως υδρογονάνθρακες ή οξείδια του αζώτου, όταν χρησιμοποιείται καθαρό υδρογόνο σαν καύσιμο. Στην περίπτωση τώρα, όπου σαν καύσιμο χρησιμοποιείται μίγμα αερίων πλούσιο σε υδρογόνο οι εκπομπές ρύπων είναι ασύγκριτα χαμηλότερες με αυτές των συμβατικών μηχανών εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν συμβατικά ορυκτά καύσιμα.
- Τα συστήματα ΚΚ έχουν καλύτερη θερμοδυναμική απόδοση όταν συγκρίνονται με συμβατικές μηχανές θέρμανσης όπως μηχανές εσωτερικής καύσης και στροβίλους. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης μετατρέπουν την χημική ενέργεια σε θερμότητα μέσω της καύσης, κάνοντας χρήση της θερμότητας αυτής για χρήσιμο έργο. Η βέλτιστη θερμοδυναμική απόδοση μιας μηχανής δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Efficiency}_{\max} = 1 - \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (1.6)$$

Όπου  $T_1$ : είναι η απόλυτη θερμοκρασία του αερίου (θερμού) που εισέρχεται (K),

$T_2$ : είναι η απόλυτη θερμοκρασία του αερίου (ψυχρού) που εξέρχεται (K).

Από τον πιο πάνω τύπο είναι φανερό πως, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του εισερχόμενου αερίου και όσο μειώνεται η θερμοκρασία του αερίου που εξέρχεται η απόδοση αυξάνεται. Όμως στην πράξη η  $T_2$  δεν είναι άλλη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επιπλέον, η  $T_1$  δεν μπορεί να αυξηθεί αξιόλογα λόγω περιορισμών στην αντοχή των υλικών και ταυτίζεται με την θερμοκρασία λειτουργίας της μηχανής. Με δεδομένο ότι τα συστήματα ΚΚ δεν χρησιμοποιούν καύση η αποδοτικότητα τους δεν συνδέεται με την θερμοκρασία εισόδου. Η αποδοτικότητα τους συνδέεται με την απόδοση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης η οποία πραγματοποιείται στο εσωτερικό της ΚΚ και είναι σημαντικά καλύτερη από την αντίδραση της καύσης. Στο Σχήμα 1.6 φαίνεται παραστατικά η σύγκριση των ΚΚ με τις υπόλοιπες συμβατικές μηχανές θέρμανσης.

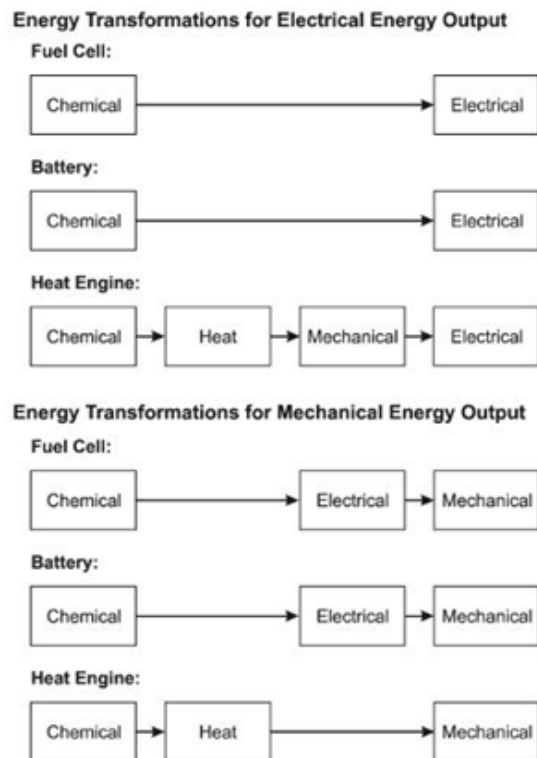


Σχήμα 1.6: Σύγκριση αποδοτικότητας συμβατικών τεχνολογιών με τις ΚΚ

- Η απόδοση των ΚΚ δεν επηρεάζονται σχεδόν καθόλου από τυχόν μεταβολές του φορτίου, κάτι που το οποίο τις καθιστά ιδανική λύση για λειτουργία με μερικό φορτίο, σε αντίθεση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης που η απόδοση τους μειώνεται σημαντικά αν εργάζονται υπό φορτίο με τιμή πολύ μικρότερη του ονομαστικού.
- Τα επίπεδα θορύβου των ΚΚ είναι πάρα πολύ χαμηλά σε αντίθεση με τις συμβατικές γεννήτριες. Αυτό τις καθιστά κατάλληλες για χρήση σε δημόσια

κτήρια, όπως για παράδειγμα νοσοκομεία, σε στρατιωτικές εφαρμογές και σε εφεδρικά συστήματα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας.

- Οι παραδοσιακοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καταλαμβάνουν μεγάλο χώρο έτσι ώστε να καταφέρουν να αποκτήσουν την απαραίτητη αποτελεσματικότητα, ενώ οι ΚΚ μπορούν να επιτύχουν μεγάλες αποδόσεις σε οποιαδήποτε κλίμακα. Συνεπώς οι ΚΚ είναι κατάλληλες για μικρές φορητές συσκευές, τη μεταφορά και τις κατοικίες.
- Η λειτουργία των ΚΚ είναι συνεχής και αδιάλειπτη όσο τροφοδοτούνται με καύσιμα σε αντίθεση με τις μπαταρίες όπου καθίστανται άχρηστες όταν τα χημικά τους εξαντληθούν.
- Για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ως προϊόν οι ΚΚ αποτελούν ιδανική επιλογή, σε αντίθεση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης και τις μπαταρίες, λόγω του ότι απαιτούνται λιγότερες μετατροπές ενέργειας (Σχήμα 1.7). Ακόμα ένας λόγος που οι ΚΚ επιτυγχάνουν καλύτερη απόδοση.



Σχήμα 1.7: Σύγκριση αποδοτικότητας συμβατικών τεχνολογιών με τις ΚΚ

- Σε αντίθεση με τις μπαταρίες, οι ΚΚ δεν παρουσιάζουν το «φαινόμενο μνήμης» (memory effect) όταν ανεφοδιάζονται. Ο όρος memory ή battery effect παρουσιάζεται κατά τη συχνή επαναφόρτιση των μπαταριών, κυρίως σε μπαταρίες τύπου Νικελίου Καδμίου (Ni-Cd), και οδηγεί στο να διαρκεί η φόρτιση της μπαταρίας λιγότερο χρόνο. Η μέγιστη χωρητικότητα της μπαταρίας σταδιακά μειώνεται, αφού η μπαταρία τείνει να «θυμάται» την προηγούμενη, μικρότερη χωρητικότητα.



Ωστόσο, παρά τα προφανή πλεονεκτήματα των ΚΚ υπάρχουν ακόμα μια σειρά από θέματα τα οποία πρέπει να ξεπεραστούν προκειμένου οι ΚΚ να γίνουν ανταγωνιστικές ως προς τις συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

- Είναι απαραίτητη η σημαντική μείωση του κόστους των ΚΚ προκειμένου να φτάσουν στη μαζική παραγωγή. Το κόστος αυτό προέρχεται όχι από το ίδιο το υδρογόνο το οποίο σαν καύσιμο βρίσκεται σε αφθονία, αλλά από τη δυσκολία στην παραγωγή, στην αποθήκευση και στη μεταφορά του.
- Οι υγροί υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου μπορεί να μην είναι διαθέσιμοι σε ποσότητες επαρκείς για συνεχή παραγωγή υδρογόνου.
- Λόγω του υψηλού χρόνου εκκίνησης που έχουν οι ΚΚ είναι απαραίτητη η χρήση ακριβών υλικών και ανθεκτικών στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Η θερμοδυναμική απόδοση (70-85%) της αντίδρασης εξαρτάται αποκλειστικά από την καθαρότητα του υδρογόνου.
- Το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προκαλέσει αρκετά προβλήματα στις ΚΚ με το βασικότερο να είναι η μείωση της απόδοσης της μεμβράνης της.
- Περιλαμβάνουν πολύ ακριβούς καταλύτες, των οποίων οι ιδιότητες μπορεί να αλλοιωθούν από τις θειικές ενώσεις του καυσίμου.

Με βάση τα παραπάνω είναι εμφανείς οι λόγοι για τους οποίους επιλέξαμε να ασχοληθούμε με το ζήτημα των ΚΚ, αφού αποτελούν μια τεχνολογία με αρκετές προοπτικές για το μέλλον, ιδιαίτερα σε ένα περιβάλλον με έντονη ενσωμάτωση μονάδων διεσπαρμένης παραγωγής. Στο επόμενο κεφάλαιο της εργασίας μας παρουσιάζονται λεπτομερώς οι διάφοροι τύποι ΚΚ, τα κύρια χαρακτηριστικά τους και στοιχεία σχετικά με τη λειτουργία τους. Επίσης, πραγματοποιείται ανάλυση των θερμοδυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία μιας ΚΚ.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

#### 2.1 Εισαγωγή

Οι ΚΚ μπορούν να ταξινομηθούν με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος τρόπος αφορά ίσως τον κυριότερο παράγοντα της λειτουργίας μιας ΚΚ, δηλαδή τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιεί. Ο παράγοντας αυτός καθορίζει τα κύρια τεχνικά χαρακτηριστικά και τις βασικές ιδιότητες της ΚΚ. Πιο συγκεκριμένα, καθορίζει το υλικό κατασκευής, το μέγεθος, την πυκνότητα ισχύος, τη θερμοκρασία λειτουργίας και το χρησιμοποιούμενο καύσιμο της κυψέλης, καθώς και τον τρόπο επεξεργασίας του. Η ταξινόμηση των ΚΚ με βάση των ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν είναι η εξής:

- Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (Alkaline Fuel Cell - AFC)
- Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC)
- Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell – DMFC)
- Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)
- Κυψέλη καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)
- Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)

Ο δεύτερος τρόπος ταξινόμησης των ΚΚ έχει να κάνει με τη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Ουσιαστικά ο παράγοντας αυτός είναι αποτέλεσμα του πρώτου κριτηρίου, παρ' όλα αυτά όμως συνήθως αποτελεί πρωταρχικό στάδιο στην πρακτική επιλογή μιας ΚΚ για το αν είναι κατάλληλη για την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί. Χαμηλής θερμοκρασίας (50 - 100 °C) είναι οι αλκαλικές ΚΚ (AFC), οι ΚΚ μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και οι ΚΚ άμεσης μεθανόλης (DMFC). Μεσαίας θερμοκρασίας (150 - 220 °C) είναι οι ΚΚ φωσφορικού οξέος (PAFC), ενώ υψηλής θερμοκρασίας (600 - 1000 °C) είναι οι ΚΚ στερεού οξειδίου (SOFC) και οι ΚΚ τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC).

Οι ΚΚ χαμηλής θερμοκρασίας, χρησιμοποιούν ως καύσιμο καθαρό υδρογόνο. Αυτό συμβαίνει γιατί, η παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα και αερίων που περιέχουν θείο στην ροή του καυσίμου, μπορούν να καταστρέψουν την άνοδο, καθώς επίσης και να υποβαθμίσουν τη λειτουργία της κυψέλης.

Αντίθετα στις ΚΚ υψηλών θερμοκρασιών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων επειδή, αφ' ενός μεν η χημική διεργασία στο ηλεκτρόδιο είναι εντονότερη, αφ' ετέρου δε η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας μειώνει την ανάγκη ηλεκτροκαταλυτικής δράσης. Επιπλέον σε αυτού του τύπου ΚΚ, η επεξεργασία του καυσίμου μπορεί να πραγματοποιηθεί στο εσωτερικό της κυψέλης επιτρέποντας έτσι τη χρήση άλλων καυσίμων που περιέχουν υδρογονάνθρακες.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι στις ΚΚ χαμηλής πίεσης, τα αρχικά φορτία είναι είτε πρωτόνια (θετικό φορτίο) είτε ιόντα υδροξυλίου (αρνητικό φορτίο), ενώ στις ΚΚ υψηλής πίεσης τα αρχικά φορτία είναι ιόντα άνθρακα και όξινα ιόντα.

Στον πίνακα που ακολουθεί παραθέτουμε συνοπτικά τα κύρια χαρακτηριστικά της κάθε κυψέλης.

Πίνακας 3: Πληροφορίες για τους διάφορους τύπους ΚΚ

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Υδροξείδιο του καλίου	Πολυμερές	Πολυμερές	Φωσφορικό οξύ	Μίγμα ανθρακικών αλκαλίων	Σταθεροποιημένο ζirkόνιο
Κατάσταση ηλεκτρολύτη	Υγρός	Στερεός	Στερεός	Ακίνητοποιημένο υγρό	Ακίνητοποιημένο υγρό	Στερεός
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	60 – 90	70 – 100	90	150 – 220	600 – 700	650 - 1000
Άνοδος	Νικέλιο ή Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος ή Ρουθίνιο	Λευκόχρυσος	Οξείδιο του νικελίου ή του χλωρίου	Νικέλιο
Κάθοδος	Λευκόχρυσος ή Οξείδιο του νικελίου	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος ή Ρουθίνιο	Λευκόχρυσος	Οξείδιο του νικελίου	Μαγγανιτής λανθανίου
Καύσιμο	Υδρογόνο	Υδρογόνο	Διάλυμα νερού – μεθανόλης	Υδρογόνο και από αναμόρφωση	Υδρογόνο, οξείδιο του άνθρακα, φυσικό αέριο	Υδρογόνο, οξείδιο του άνθρακα, φυσικό αέριο
Βαθμός απόδοσης (%)	50 – 70	40 - 50	25 – 40	40 – 45	50 – 60	50 – 60
Ισχύς	< 20 kW	< 250 kW	< 10 kW	> 50 kW	> 1 MW	> 200 kW
Εφαρμογές	Διαστημικές και Στρατιωτικές	Κίνηση, Φορητές Συσκευές, Συστήματα Ενεργειακής Εφεδρείας, Αυτονομίες		Διαστημικές και Στρατιωτικές	Συστήματα Παραγωγής και Συμπαγωγής Ενέργειας	

Στη συνέχεια γίνεται μια λεπτομερής περιγραφή της λειτουργίας της κάθε ΚΚ που αναφέραμε πιο πάνω, καθώς και τα διάφορα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζει η κάθε μια.

### 2.1.1 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC)

Η AFC ήταν από τις πρώτες τεχνολογίες ΚΚ που αναπτύχθηκαν. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ευρέως στο διαστημικό πρόγραμμα της NASA για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και νερού επί του διαστημικού σκάφους.

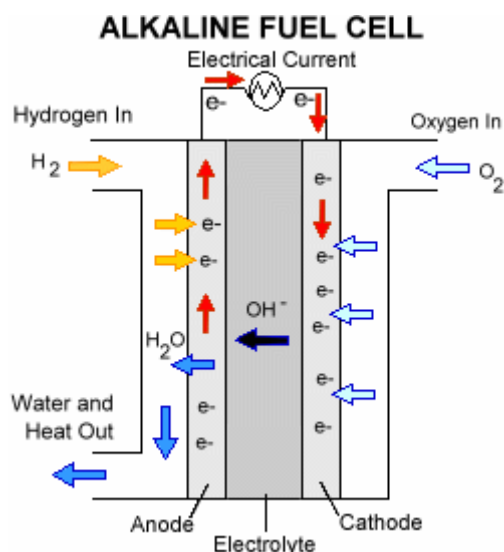
Στην κυψέλη αυτή χρησιμοποιείται συνήθως ένα διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (ΚΟΗ) ως ηλεκτρολύτης. Είναι επίσης δυνατή και η χρήση υδροξειδίου του νατρίου (ΝαΟΗ), με μερικά όμως μειονεκτήματα, με το κυριότερο να είναι η χαμηλότερη διαλυτότητα του ανθρακικού νατρίου (Να<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) σε σύγκριση με το ανθρακικό κάλιο (Κ<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη διατηρείται σε μια μήτρα που είναι συνήθως αμίαντος. Εκτός όμως από τον αμίαντο μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα υλικά, όπως για παράδειγμα, τιτανικό κάλιο (ΚΤiO<sub>3</sub>), φωσφορικό δημήτριο (CePO<sub>4</sub>) ή ζιρκόνιο (ZrO<sub>2</sub>). Η μήτρα του ηλεκτρολύτη ουσιαστικά λειτουργεί και σαν διαχωριστής μεταξύ του μίγματος των αερίων καυσίμου και του οξειδωτικού.

Στις πλείστες των περιπτώσεων ως καταλύτες χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια με υψηλή περιεκτικότητα σε ευγενή μέταλλα. Επίσης, στοχεύοντας στην περαιτέρω μείωση του κόστους έχουν δοκιμαστεί ως ηλεκτροκαταλύτες και μη ευγενή μέταλλα, όπως για παράδειγμα νικέλιο (Ni) και άργυρος (Ag). Οι περιεκτικότητες σε ευγενή μέταλλα είναι της τάξης των 5 g/m<sup>2</sup>. Επιπλέον ο ηλεκτρολύτης είναι διεσπαρμένος σε πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα.

Στην άνοδο της συγκεκριμένης ΚΚ μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε καθαρό υδρογόνο ή αμμωνία υπό τη μορφή προϊόντων διάσπασης της, δηλαδή 25% άζωτο, 75% υδρογόνο και μικρές ποσότητες αμμωνίας. Λόγω του υψηλού ποσοστού διάχυσης του υδρογόνου, στην περίπτωση της τροφοδοσίας με αμμωνία, το δυναμικό της κυψέλης μειώνεται σε μικρό βαθμό σε μέσες πυκνότητες ρεύματος. Ο καθαρισμός του αερίου από τα ανθρακούχα υπολείμματα θεωρείται απαραίτητος στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο το υδρογόνο.

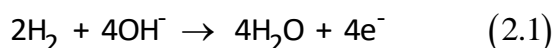
Συνήθως αυτός ο τύπος ΚΚ λειτουργεί σε θερμοκρασίες περίπου 60 – 70°C . Έχει την ικανότητα να λειτουργεί και ως χαμηλής θερμοκρασίας ΚΚ σε θερμοκρασίες από 23 έως 70°C και ως μεσαίας θερμοκρασίας από 100 έως 250°C, ανάλογα με το ποσοστό του υδροξειδίου του καλίου στο διάλυμα. Η απόδοση της κυψέλης είναι αρκετά υψηλή φτάνοντας μέχρι και το 60 – 70% λόγω του ότι οι χημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια γίνονται αρκετά γρήγορα και ειδικά σε σχέση με άλλους τύπους κυψελών καυσίμου γίνονται πολύ γρηγορότερα. Σε αυτό το γεγονός συντελεί επίσης και το ότι λειτουργεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, πράγμα που βοηθά και στο να έχει μικρή χρονική υστέρηση κατά την ψυχρή εκκίνηση. Η τυπική πυκνότητα ισχύος της είναι 0.1 – 0.3 W/cm<sup>2</sup> και οι προβλεπόμενες ώρες λειτουργίας της είναι πάνω από 10000 ώρες.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή και ο τρόπος λειτουργίας της AFC.

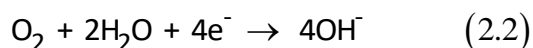


Σχήμα 2.1: Διάγραμμα λειτουργίας της AFC

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.1 η AFC παράγει ηλεκτρική ενέργεια μέσω μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου. Στην άνοδο, το υδρογόνο οξειδώνεται με τα ιόντα του υδροξειδίου σύμφωνα με την αντίδραση:

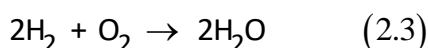


παράγοντας νερό (και μέσα στον ηλεκτρολύτη) και απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και επιστρέφουν στην κάθοδο, αντιδρώντας με το νερό που βρίσκεται μέσα στον ηλεκτρολύτη και το οξυγόνο σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:



παράγοντας έτσι ιόντα υδροξειδίου μέσα στον ηλεκτρολύτη, τα οποία με τη σειρά τους μετακινούνται στην άνοδο για να αντιδράσουν ξανά με το υδρογόνο.

Η συνολική αντίδραση:



καταναλώνει δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζοντας δύο μόρια νερού. Τα υποπροϊόντα που παράγονται από αυτή την αντίδραση είναι ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της AFC είναι η ευαισθησία που παρουσιάζει στο CO και στο CO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, το CO επηρεάζει τα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου που

δρουν ως καταλύτες των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, υποβαθμίζοντας έτσι την καταλυτική τους ενεργότητα. Το CO<sub>2</sub> από την άλλη αντιδρά με το υδροξείδιου του καλίου, παράγοντας έτσι ανθρακικά άλατα τα οποία φράζουν τους πόρους των ηλεκτροδίων. Συνεπώς, ακόμη και οι μικροποσότητες του περιβαλλοντικού CO<sub>2</sub> μπορούν να αποβούν καταστρεπτικές για την απόδοση και την διάρκεια ζωής της ΚΚ. Αυτό καθιστά απαραίτητο την ύπαρξη συστημάτων καθαρισμού τόσο του υδρογόνου όσο και του οξυγόνου που χρησιμοποιείται. Η διαδικασία του καθαρισμού είναι αρκετά δαπανηρή, αυξάνοντας έτσι σημαντικά το κόστος της κυψέλης.

Η AFC δεν έχει εμπορευματοποιηθεί πλήρως μέχρι σήμερα, γεγονός που αποδίδεται στα προβλήματα που έχουν να κάνουν με την διάρκεια ζωής και την υποβάθμιση της απόδοσης της λόγω της παρουσίας του CO<sub>2</sub>. Το κόστος περιορίζεται αρκετά για εφαρμογές σε απομακρυσμένες περιοχές όπως το διάστημα ή κάτω από τη θάλασσα, περιορίζοντας έτσι την ευρύτερη χρήση τους. Ωστόσο, για να ανταγωνιστεί αποτελεσματικά την επικρατούσα τάση των εμπορικών αγορών, θα πρέπει να γίνει αποδοτικότερη. Μέχρι τώρα έχει αποδειχθεί επαρκώς η διατήρηση σταθερής λειτουργίας για περισσότερο από 10000 ώρες, όμως για να είναι οικονομικά βιώσιμη σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας κοινής ωφέλειας, αυτή η ΚΚ θα πρέπει να φτάσει σε μια κλίμακα των 40000 ωρών και άνω, κάτι το οποίο δεν έχει επιτευχθεί ακόμα λόγω προβλημάτων αντοχής των υλικών.

### 2.1.2 Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)

Η PEMFC, γνωστή και ως ΚΚ στερεού πολυμερούς (Solid Polymer Fuel Cell (SPFC)), χρησιμοποιεί μια στερεή πολυμερή μεμβράνη αγωγό ιόντων H<sup>+</sup>, ως ηλεκτρολύτη. Ο πολυμερής ηλεκτρολύτης από Nafion, είναι κατασκευασμένος σαν μια διάφανη μεμβράνη πάχους από 25.4 έως 254μm και έχει την όψη ενός καθαρού χαρτιού περιτυλίγματος από σελοφάν. Όταν στην επιφάνεια της μεμβράνης υπάρχει η κατάλληλη ποσότητα υγρασίας, τότε η μεμβράνη γίνεται αγωγίμη μόνο για τα θετικά ιόντα του υδρογόνου και όχι για τα αρνητικά ιόντα του.

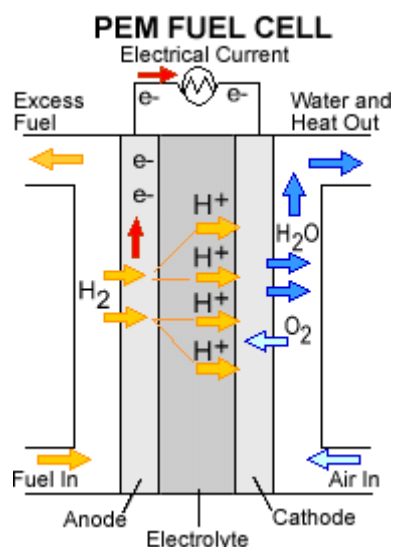
Στις δύο πλευρές της μεμβράνης τοποθετούνται ηλεκτρόδια άνθρακος στα οποία έχει εναποτεθεί ένα στρώμα από Teflon (Polytetrafluoroethylene (PTFE)) εμπλουτισμένο με λευκόχρυσο ή ρουθίνιο, το οποίο παίζει και το ρόλο του καταλύτη.

Στην συνέχεια υπάρχει το στρώμα διάχυσης αερίων, το οποίο αποτελείται συνήθως από υδροφοβικό χαρτί ή ύφασμα γραφίτη πάχους 0.2 – 0.5mm. Η κύρια λειτουργία αυτού του στρώματος είναι να διαχέει ομοιόμορφα τα αέρια αντιδρώντα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, καθώς και να διατηρεί την κατάλληλη

ποσότητα νερού επί της κυψέλης, ώστε να παρέχεται η απαραίτητη υγρασία στην μεμβράνη.

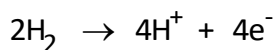
Η δομή της κυψέλης αυτής ολοκληρώνεται με τις πλάκες ροής αερίων και τις διπολικές πλάκες. Οι πλάκες ροής αερίων κατασκευάζονται από γραφίτη. Κάθε πλάκα ροής αερίων περιέχει κανάλια, από τα οποία περνούν τα αέρια αντιδρώντα, ώστε να διοχετευτούν στα ηλεκτρόδια και την μεμβράνη, και το παραγόμενο νερό το οποίο είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης. Η τάση που δημιουργεί μια ΚΚ μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων είναι μικρή, της τάξης των 0.7 V, γι' αυτό είναι αναγκαίο να ενώνονται σε σειρά πολλές ΚΚ αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την λειτουργική τάση, δημιουργώντας έτσι μια ΣΚΚ. Επομένως είναι αναγκαίο οι πλάκες να έχουν και από τις δύο πλευρές τους χαραγμένα κανάλια. Επιπλέον κάθε πλάκα πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγώγιμη, ώστε το ρεύμα που δημιουργείται κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση να μπορεί να ρέει από την μία κυψέλη στην επόμενη και τελικά να φθάνει στις μεταλλικές πλάκες από τις οποίες λαμβάνεται η ισχύς τις συστοιχίας των κυψελών.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή και ο τρόπος λειτουργίας της PEMFC.



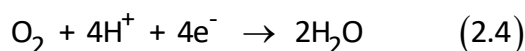
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα λειτουργίας PEMFC

Σε κάθε ΚΚ λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδοαναγωγής στα ηλεκτρόδια της. Στις PEMFC τώρα, το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως καύσιμο και το οξυγόνο ως οξειδωτικό. Πιο συγκεκριμένα, το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης. Ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και σε ηλεκτρόνια σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

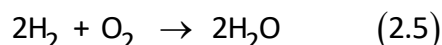




Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο δημιουργώντας έτσι ηλεκτρισμό. Στην κάθοδο τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από το ηλεκτρόδιο και τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου τα οποία διαπερνούν τη μεμβράνη ενώνονται με το οξυγόνο και παράγεται νερό. Η αντίδραση που μόλις περιγράψαμε είναι η εξής:



Η συνολική αντίδραση:



καταναλώνει δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζοντας έτσι δύο μόρια νερού. Τα παραπροϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.

Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης προσδιορίζεται από τη θερμική ευστάθεια και τα χαρακτηριστικά αγωγιμότητας της πολυμερούς μεμβράνης που χρησιμοποιείται. Έτσι για να επιτύχει ικανοποιητική αγωγιμότητα ιόντων χρειάζεται νερό και άρα θερμοκρασία λειτουργίας μικρότερη των 100°C. Στην περίπτωση αυτή η θερμοκρασία λειτουργίας είναι σχετικά χαμηλή, μεταξύ 60 - 80°C, γεγονός που της επιτρέπει να έχει γρήγορη εκκίνηση περιορίζοντας έτσι την φθορά των υλικών της. Η ηλεκτρική απόδοση της είναι περίπου 50% αλλά επειδή η θερμοκρασία της αποβαλλόμενης θερμότητας είναι χαμηλή για να αξιοποιηθεί στον αναμορφωτή, η συνολική απόδοση του συστήματος περιορίζεται στο 42% και διατηρείται υψηλή για μεγάλο εύρος μεταβολής της ζήτησης ισχύος, πράγμα που την κάνει να έχει γρήγορη απόκριση σε μεταβολές της ισχύος εξόδου. Ακόμα, η πυκνότητα ισχύος της κυμαίνεται από 0.2 έως 0.7 W/cm<sup>2</sup>, αρκετά υψηλή ώστε να την καθιστά συμπαγή και αρκετά ελαφριά. Επίσης έχει αποδειχθεί επαρκώς η διατήρηση σταθερής λειτουργίας της για περισσότερο από 40000 ώρες, επιτρέποντας της έτσι να είναι μια εμπορικά βιώσιμη εφαρμογή.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι μερικά από αυτά που καθιστούν, αυτό τον τύπο ΚΚ, ιδανική για διάφορες εφαρμογές κυρίως, στην αυτοκίνηση, σε μικρές οικιακές συσκευές και γενικά σε κινητές εφαρμογές, τομείς στους οποίους και υπάρχει μεγάλο ερευνητικό και επενδυτικό ενδιαφέρον. Οι πρώτες εκδοχές της PEM, χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα "Gemini" της NASA, έχοντας διάρκεια ζωής περίπου 500 ωρών, αρκετές για τις ανάγκες των πρώτων αποστολών. Οι συνεχείς έρευνες οδήγησαν το 1967, στη δημιουργία καινούργιας πολυμερούς μεμβράνης που ονομάστηκε Nafion, η οποία καθιερώθηκε και χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα.

Υπάρχουν, όμως ακόμη ορισμένα τεχνοοικονομικά προβλήματα τα οποία πρέπει να ξεπεραστούν. Λόγω της μεμβράνης Nafion οι κυψέλες PEM λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες πράγμα που καθιστά αναγκαία τη χρήση ευγενών μετάλλων, κυρίως λευκόχρυσου, ως καταλύτη. Στις θερμοκρασίες αυτές όμως το οξειδίο του άνθρακα χημειοροφάται έντονα στο λευκόχρυσο, υποβαθμίζοντας έτσι την καταλυτική του ενεργότητα και μειώνοντας την συνολική απόδοση της κυψέλης. Επομένως, το υδρογόνο, που χρησιμοποιείται ως καύσιμο, θα πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας αυξάνοντας έτσι σημαντικά το κόστος, που είναι ήδη επιβαρυνμένο λόγω του υψηλού κόστους της μεμβράνης και των μετάλλων του καταλύτη. Επίσης ένα ακόμη σημαντικό πρόβλημα της κυψέλης PEM είναι η διαχείριση του νερού, καθώς η μεμβράνη δεν πρέπει ούτε να υπερχειλίζει ούτε όμως να μένει και χωρίς καθόλου υγρασία για να λειτουργεί σωστά. Με την συνεχή έρευνα και ανάπτυξη που υπάρχει σύντομα αυτά τα προβλήματα θα ξεπεραστούν επιτρέποντας στην PEMFC την ανάπτυξη της οικονομίας της και την ευρεία παραγωγή της.

### 2.1.3 Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC)

Οι περισσότερες ΚΚ χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο το οποίο μπορεί να προέρχεται είτε από εσωτερική είτε από εξωτερική αναμόρφωση. Ωστόσο ο συγκεκριμένος τύπος ΚΚ χρησιμοποιεί ως καύσιμο μεθανόλη χωρίς να απαιτείται η μετατροπή της σε υδρογόνο. Σε αυτή την περίπτωση η μεθανόλη είναι αυτή που οξειδώνεται στην άνοδο. Η κατηγορία αυτή αποτελεί μια υποκατηγορία της PEMFC και είναι η πιο πρόσφατη τεχνολογία στην ιστορία των ΚΚ.

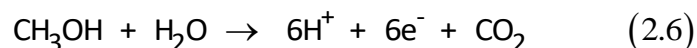
Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο ίδιος με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στην κυψέλη PEM, δηλαδή μια πολυμερής μεμβράνη συνήθως από Nafion με την διαφορά ότι έχει μεγαλύτερο πάχος. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται λευκόχρυσος ή κράματα λευκόχρυσου ρουθηνίου.

Η λειτουργία της DMFC είναι παρόμοια με αυτή της κυψέλης τύπου PEM μιας και είναι ίδια τόσο ο ηλεκτρολύτης όσο και ο ανταλλάξιμος φορέας, δηλαδή τα θετικά ιόντα υδρογόνου. Επίσης ίδια είναι και η αντίδραση στην κάθοδο, με την διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση γίνεται στην άνοδο, η οποία ελκύει μόνη της απευθείας το υδρογόνο μέσω της υγρής μεθανόλης με την οποία και τροφοδοτείται. Πιο συγκεκριμένα η μεθανόλη οξειδώνεται στην άνοδο παρουσία νερού δημιουργώντας έτσι CO<sub>2</sub>, πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται στην κάθοδο, παράγοντας ηλεκτρισμό. Τα πρωτόνια με τη σειρά τους διαπερνούν την μεμβράνη και οδηγούνται στην κάθοδο όπου αντιδρούν με το οξυγόνο σχηματίζοντας έτσι νερό. Η συνολική αντίδραση καταναλώνει μεθανόλη

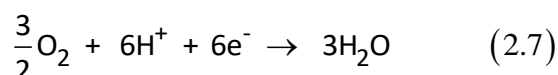
και νερό σχηματίζοντας νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Τα παραπροϊόντα αυτής της αντίδρασης είναι ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.

Σύμφωνα με την πιο πάνω περιγραφή, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια είναι οι εξής:

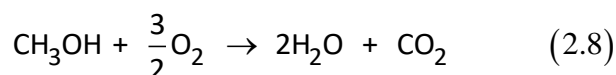
Στην άνοδο:



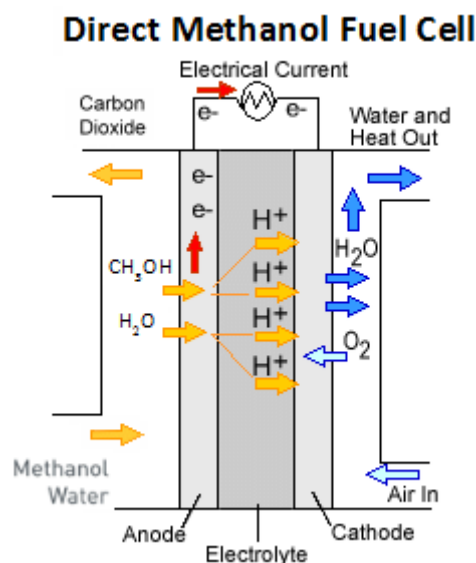
Στην κάθοδο:



Συνολική αντίδραση:



Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή και ο τρόπος λειτουργίας της ΚΚ άμεσης μεθανόλης.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα λειτουργίας DMFC

Η DMFC αναπτύχθηκε στις αρχές τις δεκαετίας του 90. Όμως η χαμηλή απόδοση, καθώς και η χαμηλή πυκνότητα ισχύος της σε συνδυασμό με άλλα προβλήματα που παρουσιάστηκαν δεν βοήθησαν στην ανάδειξη της τεχνολογίας αυτής. Ωστόσο, οι βελτιώσεις που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, κυρίως στον καταλύτη που χρησιμοποιείται, έχουν αυξήσει την πυκνότητα ισχύος της μέχρι και είκοσι φορές

κάνοντας την έτσι να φτάνει και τα  $0.25 \text{ W/cm}^2$ , ενώ η απόδοση της μπορεί να φτάσει πλέον και το 40%.

Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από  $50 - 120^\circ\text{C}$ , με τις υψηλές θερμοκρασίες να είναι συνήθως υπό πίεση. Στην περίπτωση αυτή όσο αυξημένη είναι η θερμοκρασία και η πίεση τόσο αυξάνεται η απόδοση της κυψέλης. Ωστόσο το πλεονέκτημα αυτό παύει να ισχύει λόγω των απωλειών που προκαλούνται τελικά στο πλήρες σύστημα με αποτέλεσμα να προτιμούνται διαμορφώσεις ατμοσφαιρικού αέρα.

Τα πλεονεκτήματα αυτού του τύπου προέρχονται κυρίως από το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Η μεθανόλη είναι το απλούστερο οργανικό καύσιμο, το οποίο μπορεί πολύ οικονομικά και αποδοτικά να παραχθεί σε μεγάλη κλίμακα, από καύσιμα όπως το κάρβουνο και το φυσικό αέριο. Επίσης η μεθανόλη είναι υγρό καύσιμο και έτσι μπορεί εύκολα να αποθηκευτεί και να διανεμηθεί ιδιαίτερα σε εφαρμογές όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, τομείς στους οποίους το υδρογόνο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αυτή της ΚΚ σε συνδυασμό με την απουσία ανάγκης αναμορφωτή υδρογονανθράκων και τα πλεονεκτήματα της μεθανόλης που προαναφέρθηκαν, καθιστούν την DMFC ιδανική για εφαρμογές μικρού και μεσαίου μεγέθους όπως για παράδειγμα κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές. Η αντικατάσταση των μπαταριών λιθίου, είναι ο κύριος στόχος τους, αφού επαναφορτίζονται πολύ γρήγορα, απλά βάζοντας λίγη μεθανόλη, μέσα στη συσκευή.

Από την άλλη, το σημαντικότερο μειονέκτημα των κυψελών αυτού του τύπου, είναι ότι η οξειδωση της μεθανόλης σε χαμηλή θερμοκρασία απαιτεί πολύ ενεργό καταλύτη. Αυτό συνεπάγεται αυξημένη ποσότητα λευκόχρυσου πράγμα που αυξάνει σημαντικά το κόστος. Ακόμα ένα σημαντικό μειονέκτημα της κυψέλης αυτής είναι ότι η μεθανόλη σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει την τάση να διαχέεται μέσω της μεμβράνης προς την κάθοδο χωρίς να αντιδρά με τον καταλύτη, ένα φαινόμενο το οποίο ονομάζεται *cross-over current*. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου αυτού η μεθανόλη τροφοδοτείται σαν ένα ασθενές διάλυμα, κάτι το οποίο μειώνει σημαντικά την απόδοση της ΚΚ. Ένα τελευταίο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι DMFC είναι η τοξικότητα της μεθανόλης.

Για όλους τους παραπάνω λόγους, έχει αρχίσει να αναπτύσσεται ένας άλλος τύπος ΚΚ, η ΚΚ άμεσης αιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cell - DEFC), η οποία βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο με απόδοση περίπου στο μισό της DMFC, πράγμα που με την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής αναμένεται να βελτιωθεί.

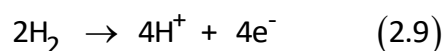
#### 2.1.4 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)

Η PAFC ήταν από τις πρώτες τεχνολογίες ΚΚ που εμπορευματοποιήθηκαν ευρέως. Αναπτύχθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 60 και ήδη από το 1970 προσέλκυαν μεγάλο ερευνητικό και δοκιμαστικό πεδίο. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να βελτιωθούν σημαντικά η σταθερότητα, η απόδοση και το κόστος τους, χαρακτηριστικά τα οποία τους κατέστησαν έναν καλό υποψήφιο για σταθερές, κυρίως, εφαρμογές αλλά και για κινητές εφαρμογές όπως για παράδειγμα σε μεγάλα οχήματα όπως τα αστικά λεωφορεία.

Η συγκεκριμένη ΚΚ χρησιμοποιεί έναν υγρό ηλεκτρολύτη ο οποίος αποτελείται από ένα πυκνό διάλυμα φωσφορικού οξέος ( $H_3PO_4$ ) το οποίο τοποθετείται σε μια μήτρα από καρβίδιο του πυριτίου (SiC) με πολυτετραφθοροαιθυλένιο (SiC - PTFE). Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης δρα ως το υγρό μεταφοράς των ιόντων υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο και άγει τα ιόντα φορτίου μεταξύ των ηλεκτροδίων, συμπληρώνοντας έτσι το ηλεκτρικό κύκλωμα. Επειδή ο ηλεκτρολύτης είναι υγρός, πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά η εξάτμιση και η μετακίνηση ιόντων.

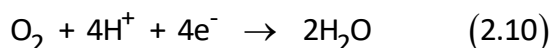
Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελείται από λευκόχρυσο ο οποίος υποστηρίζεται σε πορώδη φύλλα άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε λευκόχρυσο είναι περίπου ίση με  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  στην περίπτωση του ανοδικού ηλεκτροδίου και  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Επίσης, ως καθοδικά ηλεκτρόδια έχουν εξεταστεί μέταλλα μετάπτωσης, όπως σίδηρος (Fe) και κοβάλτιο (Co), κ.α., καθώς και κράματα λευκόχρυσου με μέταλλα μετάπτωσης, όπως τιτάνιο (Ti), βανάδιο (V), ζirkόνιο (Zr) και χρώμιο (Cr). Τα ηλεκτρόδια, όμως εκτός του ηλεκτροκαταλύτη περιέχουν και 30 – 50% πολυτετραφθοροαιθυλένιο, το οποίο αποτελεί υλικό σύνδεσης που χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση και την διατήρηση της δομής του ηλεκτροδίου. Οι διπολικοί δίσκοι διαχωρίζουν τις μοναδιαίες ΚΚ και τις συνδέουν ηλεκτρικά, διαμορφώνοντας ταυτόχρονα τα απαραίτητα κανάλια διάχυσης των αερίων μιγμάτων.

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.4 οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο της PAFC αναλύονται στη συνέχεια. Αρχικά το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης. Ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την αντίδραση:

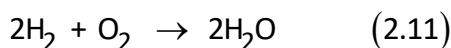


Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο δημιουργώντας έτσι ηλεκτρισμό. Στην κάθοδο τώρα, τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από το ηλεκτρόδιο και τα θετικά

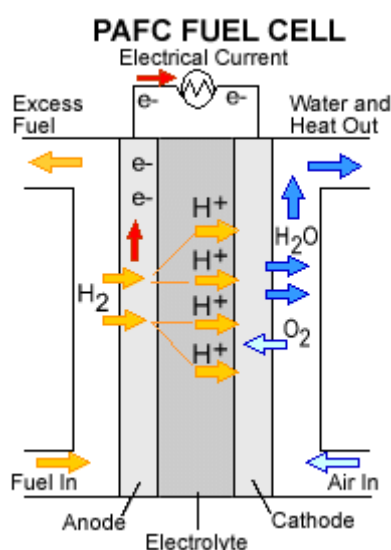
φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου τα οποία διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη ενώνονται με το οξυγόνο και παράγεται νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Η συνολική αντίδραση:



Καταναλώνει δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνο σχηματίζοντας δύο μόρια νερού. Τα παραπροϊόντα αυτή της αντίδρασης είναι ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα λειτουργίας PAFC

Στην περίπτωση αυτή λόγω της υψηλής σταθερότητας του πυκνού διαλύματος φωσφορικού οξέος, η ΚΚ PAFC λειτουργεί σε θερμοκρασίες μέχρι τους 200°C, κατατάσσοντας την έτσι στις μέσης θερμοκρασίας ΚΚ. Τα συμβατικά συστήματα PAFC λειτουργούν μεταξύ 150 και 200°C, επειδή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αγωγιμότητα του φωσφορικού οξέος είναι αρκετά χαμηλή. Επιπλέον σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ γίνεται κακός ιοντικός αγωγός και το CO το οποίο σχηματίζεται πάνω στον καταλύτη δηλητηριάζει την άνοδο ρίχνοντας πάρα πολύ την απόδοση της κυψέλης.

Η ηλεκτρική απόδοση της PAFC κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα, δηλαδή 37 – 42%, συγκριτικά με τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου. Ωστόσο όταν λειτουργούν σε εφαρμογές CHP η συνολική απόδοση φτάνει το 70 – 80%. Επίσης έχει διάρκεια ζωής μεγαλύτερη των 40000 ωρών λειτουργίας και μπορεί να ανταπεξέλθει σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος μεταξύ -32 και 49°C, επιτρέποντας της έτσι να είναι μια εμπορικά βιώσιμη εφαρμογή.

Η υψηλή απόδοση σε εφαρμογές CHP είναι ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα αυτού του τύπου ΚΚ. Επίσης, ακόμα ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι και η ανοχή η οποία παρουσιάζει στο CO και το CO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να ανεχθεί το CO σε συγκέντρωση περίπου 2%, λόγω του ότι χρησιμοποιείται λευκόχρυσος στα ηλεκτρόδια, συγκέντρωση η οποία διευρύνει την επιλογή των καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Ταυτόχρονα, υψηλή ανεκτικότητα παρουσιάζουν και στο CO<sub>2</sub> καθώς και στις «ακαθαρσίες» των ορυκτών καυσίμων που έχουν μετασχηματιστεί σε υδρογόνο. Η PAFC διαθέτει αρκετά υψηλή ωριμότητα σε επίπεδο ανάπτυξης και εμπορευματοποίησης βελτιώνοντας έτσι συνεχώς τα χαρακτηριστικά τους και μειώνοντας το κόστος.

Στα μειονεκτήματα αυτή της ΚΚ συγκαταλέγονται το μεγάλο μέγεθος και βάρος. Λόγω του ότι παράγει σχετικά μικρή πυκνότητα ισχύος, περίπου 0.1 – 0.15 W/cm<sup>2</sup>, σε σχέση με άλλα είδη ΚΚ, για διατάξεις ίδιου βάρους και όγκου, η κυψέλη αυτή είναι συχνά μεγάλη και βαριά. Η θερμοκρασία λειτουργίας της αποτελεί ακόμα ένα μειονέκτημα όσον αφορά τον χρόνο εκκίνησης, καθώς χρειάζονται αρκετό χρόνο για να φθάσουν στις συνθήκες κανονικής λειτουργίας. Επιπλέον, λόγω της διάβρωσης του ανθρακικού υπόβαθρου του καταλύτη και της πλάκας διαχωρισμού του φωσφορικού οξέος, καθώς και λόγω έναρξης της τήξης του λευκόχρυσου και υπερχειλίσης του ηλεκτρολύτη σε υψηλές θερμοκρασίες η απόδοση της PAFC μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Τέλος, η χρησιμοποίηση ακριβών μετάλλων, όπως ο λευκόχρυσος ως καταλύτη και η απαίτηση εξωτερικής μονάδας αναμόρφωσης του καυσίμου, αυξάνουν σημαντικά το κόστος.

#### 2.1.5 Κυψέλη καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC)

Η MCFC ανήκει στην κατηγορία των ΚΚ υψηλών θερμοκρασιών. Αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1960, ωστόσο οι μέθοδοι κατασκευής, η απόδοση και η διάρκεια λειτουργίας της έχει βελτιωθεί σημαντικά με τα χρόνια. Σήμερα, αυτό το είδος ΚΚ αναπτύσσεται για την κατασκευή μονάδων ισχύος για βιομηχανικές και στρατιωτικές εφαρμογές.

Η συγκεκριμένη ΚΚ χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη έναν συνδυασμό αλκαλικών ανθρακικών αλάτων, που διατηρούνται σε μια κεραμική μήτρα από κράμα οξειδίου του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και λιθίου (LiAlO<sub>2</sub>). Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη επιδρά σημαντικά στην απόδοση και την αντοχή της MCFC, καθώς ευθύνεται για το μεγαλύτερο ποσοστό (>70%) των ωμικών απωλειών στην ΚΚ. Λόγω του ότι η κυψέλη λειτουργεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 - 700°C, τα ανθρακικά άλατα σχηματίζουν ένα τηγμένο άλας, το οποίο είναι αγωγός ανθρακικών ιόντων CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Έτσι το ανθρακικό λίθιο (LiCO<sub>3</sub>) παρουσιάζει υψηλότερη αγωγιμότητα από το ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και το ανθρακικό κάλιο (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), εντούτοις, η

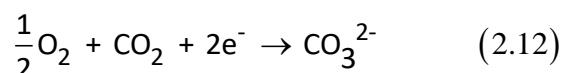
διαλυτότητα και διαχυτικότητα του αερίου μίγματος είναι σχετικά χαμηλή. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι μίγματα ανθρακικών αλάτων καλίου / λιθίου για λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση και ανθρακικά άλατα νατρίου / λιθίου για λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις.

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν μη πολύτιμα μέταλλα ως καταλύτες στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της κάθοδου μειώνοντας αρκετά το κόστος. Έτσι στην άνοδο συνήθως χρησιμοποιείται κράμα νικελίου – χρωμίου (Ni-Cr) και στην κάθοδο οξείδιο του νικελίου (NiO).

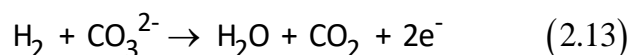
Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ΚΚ, η MCFC δεν δηλητηριάζεται από το CO και το CO<sub>2</sub>, αντιθέτως χρησιμοποιεί τα οξείδια του άνθρακα ως καύσιμο, επιτρέποντας της έτσι να λειτουργεί αποτελεσματικά με μίγματα καυσίμων που περιέχουν CO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να λειτουργεί με μίγματα που μπορούν να προέρχονται είτε από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων είτε από την αεριοποίηση του άνθρακα / λιγνίτη και της βιομάζας, μολονότι η ανάγκη για CO<sub>2</sub> στην κάθοδο απαιτεί είτε τη μεταφορά του από την έξοδο της ανόδου (συνήθης πρακτική) είτε την παραγωγή του από την καύση των απαερίων της ανόδου. Επιπλέον, έχει ευρέως παρατηρηθεί ότι υπάρχει ευπάθεια δηλητηρίασης από το θείο (S) το οποίο και θα πρέπει να αφαιρεθεί πριν από την είσοδο του στην κυψέλη.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια είναι οι εξής:

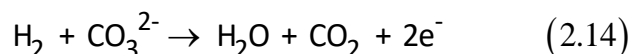
Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:



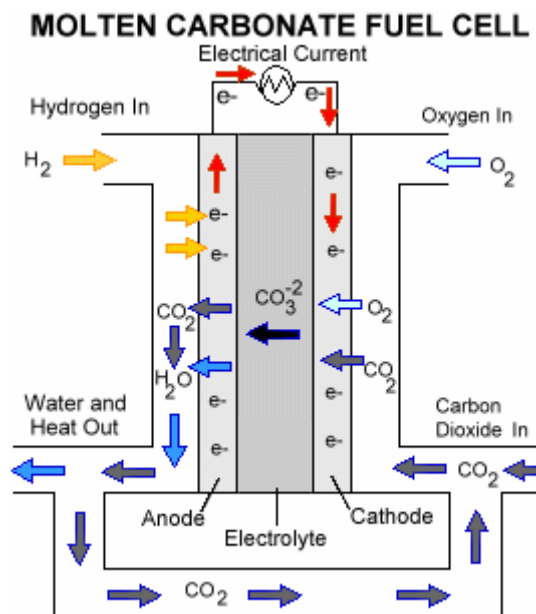
Συνολική αντίδραση:



Σύμφωνα με τα πιο πάνω, στην κάθοδο το οξυγόνο και το CO<sub>2</sub> αντιδρούν μεταξύ τους και παράγουν ανθρακικά ιόντα τα οποία διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη της κυψέλης. Στη συνέχεια, αυτά αντιδρούν με το υδρογόνο στην άνοδο και παράγεται νερό και CO<sub>2</sub>. Ταυτόχρονα, τα ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται από την άνοδο στην κάθοδο παράγοντας έτσι ηλεκτρισμό. Τα παραπροϊόντα της τελικής αντίδρασης είναι νερό, CO<sub>2</sub>, ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.



Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή και ο τρόπος λειτουργίας της MCFC όπως περιγράφηκε πιο πάνω.



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα λειτουργίας MCFC

Όπως φαίνεται και από τις χημικές αντιδράσεις, το CO<sub>2</sub> ανακυκλώνεται από την άνοδο στην κάθοδο. Η μεταφορά του γίνεται, είτε μέσω της καύσης των καυσαερίων της ανόδου, είτε χρησιμοποιώντας συσκευή ανταλλαγής πρωτονίων για τον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια στην άνοδο.

Η απόδοση της MCFC για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας φτάνει το 44%. Επίσης αν η αποβαλλόμενη θερμότητα χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία καυσίμου ή σε CHP συστήματα, ο βαθμός απόδοσης της μπορεί να φτάσει και το 85%.

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω, η MCFC έχει αρκετά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, κάτι το οποίο παρουσιάζει, τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα σε σχέση με τις ΚΚ με χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι δεν απαιτούν εξωτερική συσκευή αναμόρφωσης του καυσίμου, για τη μετατροπή καυσίμων υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας σε υδρογόνο. Αυτό συμβαίνει γιατί σε αυτή τη θερμοκρασία λειτουργίας η αναμόρφωση του καυσίμου μπορεί να προκύψει μέσα στην ΚΚ με μια διαδικασία που ονομάζεται «εσωτερική αναμόρφωση», εξαλείφοντας την ανάγκη ενός εξωτερικού επεξεργαστή καυσίμου, μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος. Συμπερασματικά, μπορεί να λειτουργήσει με μια μεγάλη γκάμα από καύσιμα υδρογονανθράκων, όπως για παράδειγμα το φυσικό αέριο, το βιοαέριο, το μεθάνιο, το προπάνιο και καύσιμα που προέρχονται από γαιάνθρακα. Επίσης, ακόμα ένα πλεονέκτημα είναι η ικανότητα χρησιμοποίησης μη ευγενών

μετάλλων ως καταλύτες, με αποτέλεσμα το σύστημα να γίνεται πιο απλό και πιο οικονομικό.

Από την άλλη, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας σε συνδυασμό με τον διαβρωτικό ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, επιταχύνουν την αστοχία και τη διάβρωση των υλικών, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής των κυψελών. Επιπλέον, απαιτείται σημαντικός χρόνος για την επίτευξη των θερμοκρασιών λειτουργίας με αποτέλεσμα την αργή εκκίνηση, ενώ οι αποκρίσεις σε μεταβολές της ζητούμενης ισχύος είναι αργές.

Τα πιο πάνω χαρακτηριστικά καθιστούν την κυψέλη MCFC, κατάλληλη για εφαρμογές σταθερής ισχύος, CHP παραγωγές, την αναμόρφωση μεθανίου και τις βιομηχανικές χρήσεις, τομείς στους οποίους σήμερα έχουν αρκετές εφαρμογές.

#### 2.1.6 Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)

Η SOFC έχει την υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας από όλους τους άλλους τύπους ΚΚ. Όπως και η MCFC ανήκει στην κατηγορία ΚΚ υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, παρουσιάζοντας πολλά κοινά τόσο σε χαρακτηριστικά όσο και σε εφαρμογές. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 800 έως 1000°C. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να επιτευχθούν γρήγοροι ρυθμοί αντιδράσεων χωρίς την χρήση πολύτιμων μετάλλων ως καταλύτη, ενώ υπάρχει η δυνατότητα ο μετασχηματισμός του καυσίμου σε υδρογόνο να γίνεται εσωτερικά της κυψέλης με εσωτερική αναμόρφωση εξαλείφοντας την ανάγκη εξωτερικής μονάδας μετασχηματισμού του καυσίμου. Έτσι μειώνεται αρκετά το κόστος και δίνεται η ευχέρεια για χρήση διαφόρων ειδών καυσίμου.

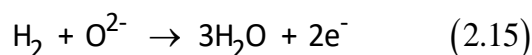
Η SOFC χρησιμοποιεί ως καταλύτη ένα σκληρό, μη πορώδες κεραμικό υλικό το οποίο άγει τα ανιόντα του οξυγόνου από την κάθοδο προς την άνοδο. Ο στερεός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το οξείδιο του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) σταθεροποιημένο με 8-9% οξείδιο του υτρίου ( $Y_2O_3$ ). Ο ηλεκτρολύτης αυτός εμφανίζει ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως δηλαδή σε αυτή την περίπτωση. Για τον λόγο αυτό, για την κατασκευή της συνολικής διάταξης της συστοιχίας SOFC απαιτούνται ακριβά κράματα που να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, αυξάνοντας κατά αυτό τον τρόπο αισθητά το κόστος. Για την μείωση αυτού του κόστους αναπτύχθηκαν και εξετάστηκαν εναλλακτικά υλικά ως στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως για παράδειγμα οξείδιο του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) ενισχυμένο με οξείδιο του σκανδίου ( $Sc_2O_3$ ), οξείδιο του δημητρίου ( $CeO_2$ ) ενισχυμένο με οξείδιο του γαδολινίου ( $Gd_2O_3$ ) και οξείδιο του βισμούθιου ( $Bi_2O_3$ ), τα οποία μπορούν επιτύχουν υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (600 - 800°C).

Η άνοδος της SOFC κατασκευάζεται από σύνθετα κονιοποιημένα μίγματα κεραμικών υλικών στερεών ηλεκτρολυτών, όπως αυτά που αναφέραμε πιο πάνω, καθώς επίσης και οξειδίου του νικελίου. Η επιλογή του νικελίου γίνεται λόγω της υψηλής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της σταθερότητας του κατά την διάρκεια των αντιδράσεων. Επίσης η χρήση του νικελίου και ως καταλύτη αναμόρφωσης, σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία, δίνει τη δυνατότητα της εσωτερικής αναμόρφωσης του καυσίμου κατευθείαν στην άνοδο.

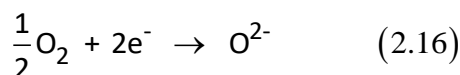
Όσον αφορά τώρα την κάθοδο, ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται συνήθως μικτό οξείδιο τύπου περοβσκίτη ( $\text{CaTiO}_3$ ), λανθανίου (La), στροντίου (Sr) και μαγνησίου (Mg), το οποίο έχει παρεμφερή συντελεστή θερμικής διαστολής, όπως ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στην άνοδο, και εμφανίζει ικανοποιητική απόδοση σε θερμοκρασίες άνω των  $800^\circ\text{C}$ .

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια ανεξαρτήτως καυσίμου είναι οι εξής:

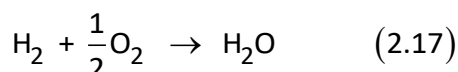
Στην άνοδο:



Στην κάθοδο:

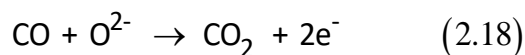


Συνολική αντίδραση:

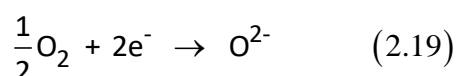


Από την άλλη, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια όταν χρησιμοποιείται υδρογονάνθρακας ως καύσιμο είναι οι εξής:

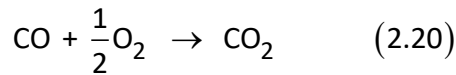
Στην άνοδο:



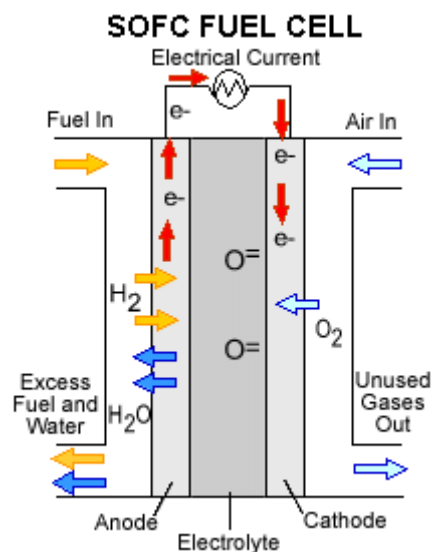
Στην κάθοδο:



Συνολική αντίδραση:



Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις τα ιόντα οξυγόνου που σχηματίζονται στην κάθοδο μετακινούνται μέσω του αγωγίμου ηλεκτρολύτη στην άνοδο. Στη συνέχεια αντιδρούν με το υδρογόνο και το CO που περιέχεται στο καύσιμο παράγοντας νερό και CO<sub>2</sub>, ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνεται θερμότητα και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται από την άνοδο στην κάθοδο παρέχοντας ηλεκτρική ισχύ. Στο σημείο αυτό τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα μόρια οξυγόνου του αέρα παράγοντας νέα ιόντα οξυγόνου.

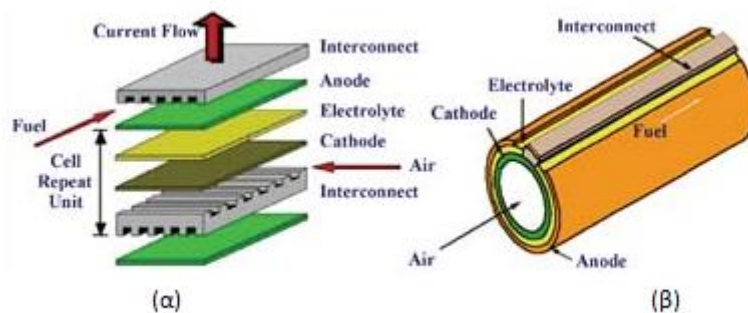


Σχήμα 2.6: Διάγραμμα λειτουργίας SOFC

Η απόδοση της SOFC για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κυμαίνεται από 50 έως 60 %. Στην περίπτωση που η SOFC χρησιμοποιηθεί σε συστήματα CHP, η απόδοση μπορεί να φτάσει και το 80 - 85 %. Η πυκνότητα ισχύος της κυμαίνεται από 0.15 έως 0.7 W/cm<sup>2</sup>. Επιπλέον, ο χρόνος ζωής της είναι 87600 -175200 ώρες λειτουργίας, που είναι δύο έως τέσσερις φορές μεγαλύτερος από το χρόνο ζωής των άλλων ΚΚ.

Σε αντίθεση με τους υπόλοιπους τύπους ΚΚ, η SOFC έχει περισσότερους του ενός γεωμετρικούς σχεδιασμούς. Πιο συγκεκριμένα οι γεωμετρικοί σχεδιασμοί της SOFC είναι δύο. Ο πρώτος είναι ο σχεδιασμός επίπεδης γεωμετρίας (planar SOFC), η οποία είναι η τυπική γεωμετρία τύπου «σάντουιτς» που χρησιμοποιείται από τους περισσότερους τύπους ΚΚ, όπου ο ηλεκτρολύτης είναι τοποθετημένος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ο δεύτερος είναι ο σχεδιασμός σωληνοειδούς γεωμετρίας (tubular SOFC), όπου το καύσιμο διέρχεται μέσα στο εσωτερικό του σωλήνα και ο αέρας διέρχεται κατά μήκος του εξωτερικού σωλήνα. Το βασικό πλεονέκτημα του τελευταίου σχεδιασμού είναι ότι μπορεί πιο εύκολα να σφραγιστεί ο αέρας από το καύσιμο. Ωστόσο, σήμερα επικρατεί ο επίπεδος σχεδιασμός λόγω του ότι η

απόδοση του είναι πολύ καλύτερη από την απόδοση του σωληνοειδούς σχεδιασμού. Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζονται οι δύο σχεδιασμοί που μόλις αναλύθηκαν.



Σχήμα 2.7: α) Επίπεδος σχεδιασμός της SOFC, β) Σωληνοειδής σχεδιασμός της SOFC

Η πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας της συγκεκριμένης ΚΚ παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Πιο συγκεκριμένα επιτρέπει τη χρήση σχετικά μη καθαρών καυσίμων, όπως αυτά που προκύπτουν από την αεριοποίηση άνθρακα καθώς η SOFC δεν μολύνεται από το CO, αναμορφώνοντας τα στο εσωτερικό της. Ακόμα ένα πλεονέκτημα είναι η μη ανάγκη χρήσης ακριβών καταλυτών. Επίσης, είναι σχετικά ανθεκτικότερη σε μικρές ποσότητες Si στο καύσιμο, σε σύγκριση με άλλους τύπους ΚΚ. Οι δυνατότητες αυτές της SOFC μειώνουν σημαντικά το κόστος κατασκευής.

Από την άλλη, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας εκτός από πλεονεκτήματα παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Πέραν της αργής εκκίνησης και των αργών αποκρίσεων σε μεταβολές της ζητούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούν σημαντική θερμική προστασία για τον περιορισμό της θερμότητας και την προστασία του προσωπικού. Το κύριο μειονέκτημα της όμως είναι τα ειδικά υλικά που απαιτούνται στην κατασκευή των βασικών της μερών, λόγω του ότι η χρήση ασυνήθιστων κεραμικών, σύνθετων ενώσεων μετάλλων – κεραμικών και η χρήση κραμάτων υψηλής θερμοκρασίας που απαιτούν ειδικές τεχνικές για την παραγωγή τους αυξάνουν πολύ το κόστος κατασκευής της. Για το λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες να μειωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας της στους περίπου 700 - 900°C.

Τέλος, η ανάπτυξη υλικών χαμηλού κόστους και μεγάλης ανθεκτικότητας σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας είναι η κυριότερη τεχνική πρόκληση που αντιμετωπίζει σήμερα η τεχνολογία αυτή.

## 2.2 Συμπεριφορά κυψέλης καυσίμου

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιείται μια αναλυτική περιγραφή τόσο της λειτουργίας όσο και της αποδοτικότητας μιας ΚΚ. Για το σκοπό αυτό είναι αναγκαία η ανάλυση των θερμοδυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της. Παράγοντες όπως, η θερμοκρασία, η πίεση και η σύνθεση των αερίων επηρεάζουν σημαντικά τη λειτουργία μιας ΚΚ καθορίζοντας την τελική της απόδοση.

Αρχικά, για την κατανόηση του τρόπου λειτουργίας μιας κυψέλης είναι αναγκαία η ανάλυση της λειτουργίας της σε ιδανικές συνθήκες. Ακολούθως θα περιγράψουμε τις απώλειες που προκύπτουν από τη λειτουργία της σε μη ιδανικές συνθήκες και πως αυτές επηρεάζουν την αποδοτικότητα της ΚΚ.

### 2.2.1 Ελεύθερη Ενέργεια του Gibbs και Εξίσωση του Nernst

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ΚΚ είναι μια συσκευή ηλεκτροχημικής μετατροπής ενέργειας η οποία αξιοποιεί την ενέργεια που ελκύεται από τη χημική αντίδραση του υδρογόνου και του οξυγόνου προς σχηματισμό νερού, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.

Το θερμοδυναμικό μέγεθος που αποτελεί τη βάση για την ενεργειακή ανάλυση των φαινομένων που πραγματοποιούνται σε μια ΚΚ το οποίο δίνει τη δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού της παραγόμενης από αυτό ηλεκτρικής ενέργειας, είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G). Ως ελεύθερη ενέργεια του Gibbs ορίζεται ως η διαθέσιμη ενέργεια για την παραγωγή εξωτερικού έργου αμελώντας το έργο που καταναλώνεται από τις αλλαγές της πίεσης ή και του όγκου. Στην ουσία αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ποσότητα ωφέλιμης ενέργειας που μπορεί να προσφερθεί από ένα σύστημα στο περιβάλλον, όταν η διεργασία που συμβαίνει σε αυτό είναι αντιστρεπτή και συντελείται σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο ( $W_{el}$ ) μιας ΚΚ σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση υπολογίζεται από τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια του Gibbs μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης:

$$W_{el} = \Delta G^0 = -zFE^0 \quad (2.21)$$

Όπου  $z$ : είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση.

$F$ : η σταθερά του Faraday (96487 Coulomb / g - mole electron).

$E^0$ : το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης (δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος) σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S \quad (2.22)$$

Όπου  $\Delta H$  : είναι η μεταβολή της ενθαλπίας (J).

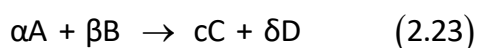
$\Delta S$  : είναι η μεταβολή της εντροπίας (J / K).

T : είναι η θερμοκρασία (K).

Σύμφωνα με την πιο πάνω σχέση η συνολική διαθέσιμη ελεύθερη ενέργεια είναι ίση με την διαφορά της ενθαλπίας και της ποσότητας  $T\Delta S$ . Η ενθαλπία είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος το οποίο αντιπροσωπεύει τη συνολική ενέργεια που κατέχει ένα θερμοδυναμικό σύστημα όταν αυτό βρίσκεται υπό σταθερή πίεση (1 atm), ενώ η εντροπία από την άλλη αποτελεί ένα μέτρο του ποσού της ενέργειας του συστήματος που δεν είναι διαθέσιμο για την παραγωγή έργου.

Η ποσότητα της θερμότητας που παράγεται από μια ΚΚ με αντιστρεπτή λειτουργία είναι ίσο με  $T\Delta S$ . Οι αντιδράσεις σε ΚΚ που παρουσιάζουν αρνητική μεταβολή  $\Delta S$  παράγουν θερμότητα. Τέτοιου είδους αντίδραση είναι η οξείδωση του υδρογόνου. Από την άλλη, οι αντιδράσεις που έχουν θετική μεταβολή του  $\Delta S$  όπως, είναι για παράδειγμα η άμεση οξείδωση στερεού άνθρακα, μπορούν να εξαγάγουν θερμότητα από το περιβάλλον τους μόνο, όταν η μη αντιστρεπτή παραγωγή θερμότητας είναι μικρότερη από την αντιστρεπτή απορρόφηση θερμότητας.

Η γενική αντίδραση των ΚΚ η οποία συνδυάζει την αντίδραση που γίνεται τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, δίνεται από την σχέση:

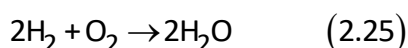


Για την περίπτωση αυτή η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs διαμορφώνεται ως εξής:

$$\Delta G^0 = \gamma G_C^0 + \delta G_D^0 - \alpha G_A^0 - \beta G_B^0 \quad (2.24)$$

Όπου  $G_i^0$  : είναι η μερική μοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs για πίεση 1 bar και μεταβάλλεται ανάλογα με την θερμοκρασία.

Κατά τη διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης στο εσωτερικό μιας PEMFC:



, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs ισούται με τη διαφορά μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs των προϊόντων και της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs των αντιδρώντων και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{prod}} - \Delta G_{\text{react}} = (G)_{\text{H}_2\text{O}} - (G)_{\text{H}_2} - (G)_{\text{O}_2} \quad (2.26)$$

Εάν η αντίδραση στο εσωτερικό της ΚΚ ήταν χωρίς απώλειες τότε όλη η ενέργεια του Gibbs θα μετατρεπόταν σε ηλεκτρική ενέργεια. Για κάθε mole υδρογόνου, δύο mole ηλεκτρονίων περνούν από το εξωτερικό κύκλωμα και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η ηλεκτρική αυτή ενέργεια σε ένα σύστημα χωρίς απώλειες είναι ίση με την μεταβολή της ενέργειας του Gibbs και άρα ίση με την εξίσωση 2.21. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση είναι ίσος με 2 και η εξίσωση έχει τη μορφή:

$$\Delta G^0 = -2FE^0 \quad (2.27)$$

Αυτή η εξίσωση δίνει την ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) ή αλλιώς την τάση ανοιχτού κυκλώματος χωρίς απώλειες για μια ΚΚ για κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας (298.15K ή 25°C) και πίεσης (1 atm). Στις πλείστες των περιπτώσεων το ιδανικό δυναμικό ( $E^0$ ) μιας ΚΚ στην οποία το  $\text{H}_2$  αντιδρά με το  $\text{O}_2$  είναι ίσο με 1.229 Volts για προϊόν το νερό σε υγρή μορφή και 1.18 Volts για προϊόν το νερό σε αέρια μορφή. Το δυναμικό αυτό στην ουσία αναπαριστά την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια του Gibbs η οποία προκύπτει από την αντίδραση μεταξύ  $\text{H}_2$  και  $\text{O}_2$ . Η διαφορά που υπάρχει μεταξύ 1.229 Volts και 1.18 Volts οφείλεται στην ενέργεια που απαιτείται για την μετατροπή του νερού από υγρή σε αέρια μορφή.

Στην πράξη, όμως, οι ΚΚ λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ένα μέρος της χημικής ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα με αποτέλεσμα η τάση ανοιχτού κυκλώματος της ΚΚ να δίνεται από τη σχέση που αναπτύσσεται μεταξύ του  $E^0$  και του δυναμικού  $E$  για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Το δυναμικό  $E$  ονομάζεται τάση ανοιχτού κυκλώματος ή δυναμικό Nernst. Στη συνέχεια, γίνεται μια αναλυτική περιγραφή για τον υπολογισμό του δυναμικού Nernst.

Για τη συγκεκριμένη περίπτωση όπου η ΚΚ λειτουργεί σε μη κανονικές συνθήκες (όχι δηλαδή σε 25°C θερμοκρασία και 1 atm πίεση), η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs εξαρτάται τόσο από την πίεση όσο και από την θερμοκρασία με αποτέλεσμα η σχέση που δίνεται από την Εξίσωση 2.22 να μεταβάλλεται ως εξής:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2} (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (2.28)$$

Όπου  $R$  : η παγκόσμια σταθερά των αερίων και είναι ίση με 8.31451 J / (kg\*K),



$p_{H_2}$ ,  $p_{O_2}$ ,  $p_{H_2O}$ : οι μερικές πιέσεις του υδρογόνου, του οξυγόνου και νερού αντίστοιχα εκφρασμένες σε bar.

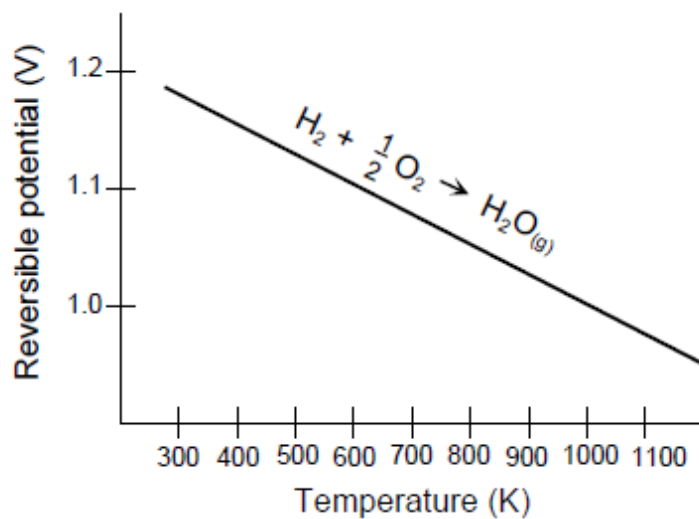
T: η θερμοκρασία λειτουργίας (K).

Με τη βοήθεια της σχέσης αυτής, η Εξίσωση 2.28 μετατρέπεται σε:

$$\begin{aligned}
 -2FE &= -2FE^0 - RT \ln \left( \frac{p_{H_2} (p_{O_2})^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \Rightarrow \frac{-2FE}{-2F} = \frac{-2FE^0}{-2F} - \frac{RT}{-2F} \ln \left( \frac{p_{H_2} (p_{O_2})^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \\
 \Rightarrow E &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2} (p_{O_2})^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται εξίσωση του Nernst. Η εξίσωση του Nernst στην ουσία καθορίζει το ανώτατο όριο ή τη μέγιστη απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί από μια ΚΚ. Όπως μπορούμε εύκολα να παρατηρήσουμε, το δυναμικό της κυψέλης αυξάνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης των αντιδρώντων και τη μείωση της μερικής πίεσης των προϊόντων. Το δυναμικό μιας PEMFC η οποία χρησιμοποιεί υδρογόνο ως καύσιμο, μπορεί να αυξηθεί με την αύξηση της πίεσης των αντιδρώντων ( $p_{H_2}$  και  $p_{O_2}$ ).

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η εξάρτηση που υπάρχει μεταξύ του E και της θερμοκρασίας της ΚΚ. Η τάση  $E^0$  είναι ίση με 1.18 Volts λόγω του ότι το νερό ως προϊόν είναι σε αέρια μορφή.



Σχήμα 2.8: Μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με την θερμοκρασία, για παραγόμενο νερό σε αέρια μορφή.

Ο πίνακας 4 παρουσιάζει τις εξισώσεις του Nernst που ποσοτικοποιούν τη συσχέτιση μεταξύ του  $E^0$  και του  $E$  για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου, μαζί με τις χαρακτηριστικές τιμές των δυναμικών της εξίσωσης Nernst στις αντίστοιχες θερμοκρασίες λειτουργίας τους.

Πίνακας 4: Εξισώσεις του Nernst και ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου.

Τύπος	Συνολική Αντίδραση	Εξίσωση Nernst	T (°C)	E (V)
AFC	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2H_2O$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2} p_{H_2O}^{anod}}{p_{H_2O} p_{H_2O}^{cat}}$	100	1.17
PEMFC	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}}$	80	1.17
PAFC			205	1.14
SOFC			1100	0.91
MCFC	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2} p_{CO_2}^{anod}}{p_{H_2O} p_{CO_2}^{cat}}$	650	1.03

### 2.2.2 Απόδοση κυψέλης καυσίμου

Ως θερμική απόδοση ορίζεται το ποσό της χρήσιμης ενέργειας που παράγεται από μια ΚΚ σε σχέση με τη σχετική μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H$ , η οποία και δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\eta = \frac{\text{χρήσιμη ενέργεια}}{\Delta H} \quad (2.30)$$

Η χημική ενέργεια του καυσίμου σε συμβατικές τεχνολογίες αρχικά, μετατρέπεται σε θερμότητα, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια και αυτή στη συνέχεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Για τη μετατροπή της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια είναι αναγκαία η χρήση μιας συμβατικής θερμικής μηχανής. Σύμφωνα με το θερμοδυναμικό κύκλο του Carnot η μέγιστη αποδοτικότητα μιας τέτοιας μηχανής περιορίζεται από την αναλογία των απόλυτων θερμοκρασιών, στις οποίες η θερμοκρασία απορρίπτεται και απορροφάται, αντίστοιχα.

Οι ΚΚ, σε αντίθεση με τις συμβατικές τεχνολογίες, μετατρέπουν κατευθείαν τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική, χωρίς να μεσολαβεί ενδιάμεση

μετατροπή σε μηχανική ενέργεια, με αυτό το χαρακτηριστικό να τις διαχωρίζει από τις θερμικές μηχανές, όπως οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Επομένως, τα ενδιάμεσα στάδια παραγωγής μηχανικού έργου και θερμότητας αποφεύγονται και η απόδοση της ΚΚ δεν περιορίζεται από το θερμοδυναμικό κύκλο του Carnot. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής τιμής απόδοσης συγκριτικά με μια συμβατική μηχανή εσωτερικής καύσης.

Στην ιδανική περίπτωση μιας ΚΚ η χρήσιμη ενέργεια είναι ίση με την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs ( $\Delta G$ ) και η Εξίσωση 2.10 μεταβάλλεται ως ακολούθως:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.31)$$

Υπάρχουν διάφοροι τύποι ΚΚ, όμως όλοι λειτουργούν με τον ίδιο τρόπο. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, αποτελούνται από τρία στοιχεία, την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη και την κάθοδο, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους. Στην επιφάνεια αυτών των τριών στοιχείων πραγματοποιούνται δύο χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την κατανάλωση του καυσίμου και την ταυτόχρονη παραγωγή νερού ή  $\text{CO}_2$ , καθώς και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η σύγκριση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας ανά mole καυσίμου με τη μεταβολή της πρότυπης  $\Delta H$  (ισούται με τη θερμότητα που θα απελευθερωνόταν αν καιγόταν πλήρως το  $\text{H}_2$ ) ονομάζεται θερμογόνος δύναμη (Heating Value - HV). Η  $\Delta H$  μεταβάλλεται ανάλογα με τη μορφή του προϊόντος (νερό σε υγρή ή αέρια μορφή) που παράγεται κατά την αντίδραση του  $\text{H}_2$  και  $\text{O}_2$ .

Η χημική αντίδραση που διεξάγεται στο εσωτερικό μιας ΚΚ τύπου PEM δίνεται από την Εξίσωση 2.25. Όταν το νερό που παράγεται είναι σε αέρια μορφή τότε το  $\Delta H$  ισούται με  $-241.8 \text{ kJ / mole}$ , ενώ όταν είναι σε υγρή μορφή είναι ίσο με  $-285.8 \text{ kJ / mole}$ . Το πρόσημο του  $\Delta H$  είναι αρνητικό επειδή ελευθερώνεται ενέργεια. Το πρώτο ονομάζεται κατώτερη θερμογόνος δύναμη (Lower Heating Value - LHV), ενώ το δεύτερο ανώτερη θερμογόνος δύναμη (Higher Heating Value - HHV).

Έτσι για τον υπολογισμό της απόδοσης θα πρέπει κάθε φορά να αναφέρουμε αν η βάση είναι το LHV ή το HHV. Στις περιπτώσεις που δεν αναφέρεται είναι σχεδόν σίγουρο ότι η απόδοση της ΚΚ έχει υπολογιστεί βάσει της LHV, καθώς οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις.

Για ιδανικές συνθήκες λειτουργίας και θεωρώντας ως βάση το HHV, η Εξίσωση 2.31 έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{237.1 \text{ kJ / mole}}{285.8 \text{ kJ / mole}} \Rightarrow \eta_{\text{ideal}} = 0.83 \quad (2.32)$$

Η ιδανική θερμική απόδοση για μια διαφορετική ηλεκτροχημική αντίδραση, δηλαδή για διαφορετικού τύπου ΚΚ, τροποποιείται ανάλογα. Το περίεργο με τον τύπο της ιδανικής απόδοσης είναι ότι για την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του άνθρακα το ΔG είναι μεγαλύτερο από το ΔH και κατά συνέπεια η ιδανική απόδοση της κυψέλης να είναι λίγο μεγαλύτερη από το 100%.

Στον Πίνακα 5, παρουσιάζεται η μέγιστη απόδοση μιας κυψέλης υδρογόνου καθώς και η τάση ανοιχτού κυκλώματος σε διάφορες θερμοκρασίες για αέρια και υγρή μορφή του νερού.

Πίνακας 5: ΔG, τάση ανοιχτού κυκλώματος και όριο απόδοσης (HHV) για το προϊόν νερό σε υγρή ή αέρια μορφή, σε διάφορες θερμοκρασίες για μια κυψέλη υδρογόνου.

Form of water product	Temp °C	$\Delta\bar{g}_f$ kJ/mole	Max EMF	Efficiency limit
Liquid	25	-237.2	1.23V	83%
Liquid	80	-228.2	1.18V	80%
Gas	100	-225.3	1.17V	79%
Gas	200	-220.4	1.14V	77%
Gas	400	-210.3	1.09V	74%
Gas	600	-199.6	1.04V	70%
Gas	800	-188.6	0.98V	66%
Gas	1000	-177.4	0.92V	62%

Για λόγους ευκολίας, η απόδοση μιας πραγματικής ΚΚ εκφράζεται συχνά σε όρους του λόγου της τάσης λειτουργίας ως προς την ιδανική τάση της ΚΚ. Όπως θα περιγραφεί και στη συνέχεια, η πραγματική τάση μιας ΚΚ είναι πάντοτε μικρότερη από την ιδανική της τάση εξαιτίας κάποιων απωλειών όπως είναι οι απώλειες ενεργοποίησης, οι απώλειες συγκέντρωσης και οι ωμικές απώλειες. Επομένως, η θερμική απόδοση μιας ΚΚ H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\eta = \frac{\text{χρήσιμη ενέργεια}}{\Delta H} = \frac{\text{χρήσιμη ενέργεια}}{(\Delta G / 0.83)} = \frac{V_{\text{actual}} I}{V_{\text{ideal}} I / 0.83}$$

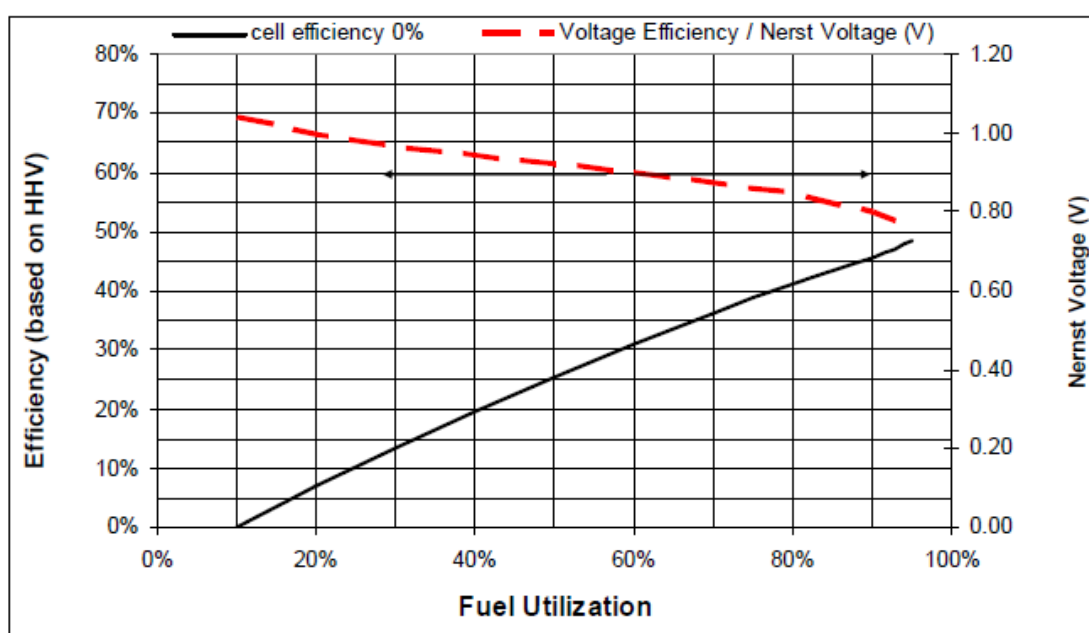
$$\Rightarrow \eta = \frac{0.83 E}{E^0} \quad (2.33)$$

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ιδανική τάση μιας ΚΚ που χρησιμοποιεί υδρογόνο και οξυγόνο, με αντιστρεπτή λειτουργία για πίεση 1 atm και θερμοκρασία 25 °C, είναι ίση με 1.229 V. Έτσι, η ιδανική θερμική απόδοση μιας πραγματικής ΚΚ που λειτουργεί με μια τάση E, με βάση το HHV δίνεται από:

$$\eta = \frac{0.83 E}{E^0} \Rightarrow \eta = \frac{0.83 E}{1.229} \Rightarrow \eta = 0.675 E \quad (2.34)$$

Η προηγούμενη υπόθεση βασίζεται στο γεγονός ότι στο εσωτερικό της ΚΚ πραγματοποιείται πλήρης μετατροπή του διαθέσιμου καυσίμου όπως συμβαίνει στις θερμικές μηχανές. Αυτή η απόδοση είναι γνωστή και ως η απόδοση δυναμικού. Ωστόσο, στις ΚΚ το καύσιμο δεν μετατρέπεται πλήρως όπως συμβαίνει στις θερμικές μηχανές. Για να προκύψει η καθαρή απόδοση της κυψέλης, η απόδοση δυναμικού πρέπει να πολλαπλασιαστεί με το συντελεστή χρήσης των καυσίμων.

Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζεται η επίδραση του συντελεστή χρήσης σε σχέση με το δυναμικό Nernst, την απόδοση δυναμικού και τη συνολική μέγιστη απόδοση της ΚΚ SOFC για τυπικές συνθήκες λειτουργίας (800°C, αρχική συγκέντρωση H<sub>2</sub> 50%). Από το σχήμα μπορούμε εύκολα να παρατηρήσουμε ότι για να επιτευχθεί συντελεστής χρήσης καυσίμων 90%, το δυναμικό του Nernst πρέπει να μειωθεί περίπου κατά 200mV. Κατά συνέπεια, η μέγιστη απόδοση της κυψέλης (με βάση το HHV) δεν είναι 66%, όπως υπολογίσθηκε με βάση το ιδανικό δυναμικό, αλλά είναι περίπου 54%. Προφανώς, η μη ιδανική λειτουργία της κυψέλης και κάποια φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας μειώνουν περαιτέρω την απόδοση της.



Σχήμα 2.9: Επίδραση του συντελεστή χρήσης σε σχέση με το δυναμικό Nernst, την απόδοση δυναμικού και τη συνολική μέγιστη απόδοση της ΚΚ SOFC για 800°C και αρχική συγκέντρωση H<sub>2</sub> 50%.

### 2.2.3 Τάση κυψέλης καυσίμου σε πραγματική λειτουργία

Το πραγματικό δυναμικό μιας ΚΚ μειώνεται σε σχέση με το ιδανικό δυναμικό της λόγω μη αντιστρεπτών απωλειών. Οι απώλειες αυτές αναφέρονται συχνά ως

απώλειες ενεργοποίησης (activation losses), ωμικές απώλειες (ohmic losses) και απώλειες συγκέντρωσης (concentration losses).

#### Απώλειες ενεργοποίησης

Οι απώλειες ενεργοποίησης προέρχονται από την ενέργεια ενεργοποίησης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια. Εξαρτώνται από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, από το υλικό και τη δομή του καταλύτη, από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και λιγότερο από την πυκνότητα του ρεύματος.

#### Ωμικές απώλειες

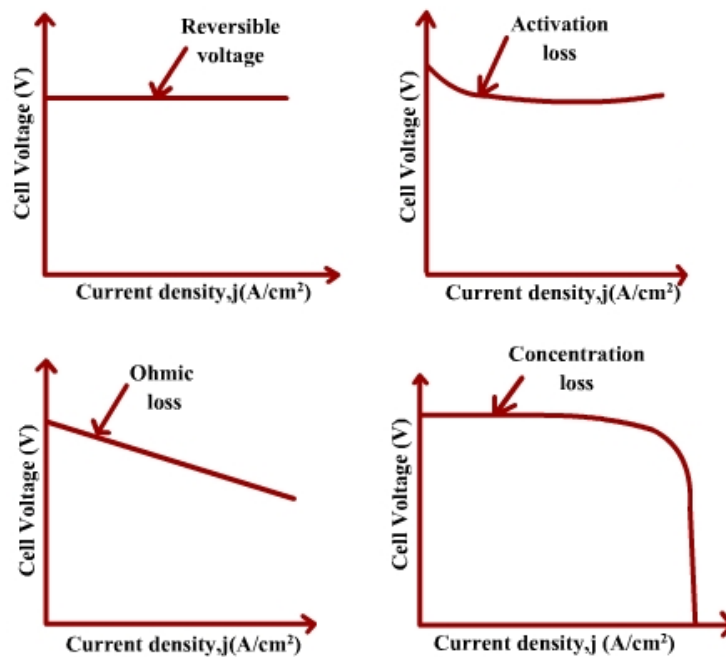
Οι ωμικές απώλειες δημιουργούνται από τις ιοντικές αντιστάσεις στον ηλεκτρολύτη και στα ηλεκτρόδια, την ηλεκτρονική αντίσταση στα ηλεκτρόδια και από τις αντιστάσεις επαφής. Είναι ανάλογες της πυκνότητας του ρεύματος και εξαρτώνται από την επιλογή των υλικών, τη γεωμετρία της συστοιχίας, και τη θερμοκρασία.

#### Απώλειες συγκέντρωσης

Οι απώλειες συγκέντρωσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πυκνότητα ρεύματος και τη δομή του ηλεκτροδίου. Παρουσιάζονται σε όλο το εύρος των τιμών της πυκνότητας ρεύματος αλλά γίνεται ιδιαίτερα σημαντικές στις υψηλές, οριακές τιμές.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι υπάρχει και ένα τέταρτο είδος απωλειών το οποίο οφείλονται στη δημιουργία εσωτερικών ρευμάτων λόγω του ότι μια μικρή ποσότητα ηλεκτρονίων περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και όχι από το εξωτερικό κύκλωμα. Οι απώλειες αυτές είναι σημαντικές μόνο σε πάρα πολύ μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ενώ σε άλλες περιοχές είναι αμελητέες για αυτό το λόγο και δεν τις λαμβάνουμε υπόψη.

Στο Σχήμα 2.10 φαίνονται σε ξεχωριστές γραφικές οι πτώσεις τάσης που οφείλονται σε κάθε μια από τις κατηγορίες απωλειών.



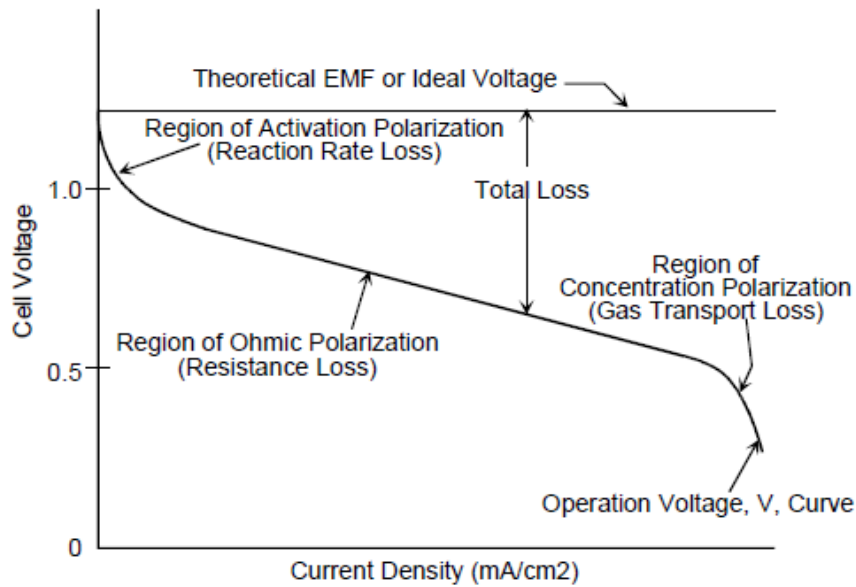
Σχήμα 2.10: Γραφική απεικόνιση απωλειών μιας ΚΚ

Ο άξονας  $y$  είναι η πραγματική τάση εξόδου της ΚΚ και ο άξονας  $x$  είναι η πυκνότητα ρεύματος της ΚΚ και ισούται με το ρεύμα της συστοιχίας  $I_{st}$  ανά εκατοστό ενεργής περιοχής  $A_{fc}$  ( $cm^2$ ) μιας ΚΚ. Η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$i = \frac{I_{st}}{A_{fc}} \quad (2.35)$$

Το ρεύμα της συστοιχίας ισοδυναμεί με το ρεύμα μιας κυψέλης λόγω της σύνδεσης των κυψελών σε σειρά.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η χαρακτηριστική τάσης - ρεύματος ( $V-I$  χαρακτηριστική ή καμπύλη πόλωσης) μιας ΚΚ λαμβάνοντας υπόψη της απώλειες που αναφέραμε πιο πάνω. Οι απώλειες αυτές είναι ευδιάκριτες ιδιαίτερα για χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Καθώς όμως η θερμοκρασία λειτουργίας αυξάνεται η επίδραση των απωλειών ενεργοποίησης μειώνεται, ενώ ο ρόλος των απωλειών συγκέντρωσης γίνεται αρκετά σημαντικός με αποτέλεσμα να γίνεται πιο δύσκολος ο διαχωρισμός μεταξύ των διαφόρων απωλειών.



Σχήμα 2.11: Μεταβολή της τάσης εξόδου μιας ΚΚ συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (V-I χαρακτηριστική).

Όπως μπορούμε εύκολα να διακρίνουμε από το γράφημα, η συμπεριφορά μιας ΚΚ είναι μη γραμμική, γεγονός που οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως είναι η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία ή η πίεση της κυψέλης, η υγρασία της μεμβράνης και η μερική πίεση των αντιδρώντων. Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε ότι με την αύξηση του ρεύματος (αύξηση φορτίου) η τάση εξόδου της κυψέλης μειώνεται, έχουν δηλαδή αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά. Ακόμα, για μηδενικό ρεύμα, η τάση είναι ίση με την ιδανική τάση ή τάση ανοιχτού κυκλώματος  $E^0$  της κυψέλης.

Στις χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση της τάσης λόγο του ότι σε αυτό το σημείο κυρίαρχες είναι απώλειες ενεργοποίησης. Στην ουσία συνδέονται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ηλεκτροχημικές αντιδράσεις).

Σε ενδιάμεσες τιμές της πυκνότητας ρεύματος παρατηρούμε μια γραμμική μείωση της τάσης της κυψέλης, καθώς αυξάνεται το ρεύμα λόγω της επίδρασης των ωμικών απωλειών. Είναι η περιοχή στην οποία δρα η αντίσταση του ηλεκτρολύτη στην διέλευση φορτίων (ιόντων). Επίσης από την κλίση της μπορεί να προσδιοριστεί η εσωτερική ωμική αντίσταση της κυψέλης ( $iR$ ).

Εάν τέλος προχωρήσουμε σε υπερβολικά μεγάλες τιμές της πυκνότητας ρεύματος, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος με αποτέλεσμα να μην μπορούν να τροφοδοτηθούν επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Έχουμε δηλαδή την εμφάνιση φαινομένων μεταφοράς μάζας τα οποία καθορίζουν την λειτουργία της κυψέλης. Στην περιοχή αυτή κυρίαρχο ρόλο έχουν οι απώλειες συγκέντρωσης, γεγονός που οδηγεί σε επιπλέον μείωση της τάσης εξόδου.



Επιπλέον, από τη χαρακτηριστική καμπύλη μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι υπάρχει ένα κατώτατο όριο τάσης λειτουργίας, τα 0.5 V, κάτω από το οποίο η ΚΚ υποφέρει από έλλειψη καυσίμου και οδηγείται στην καταστροφή.

Λαμβάνοντας υπόψη της απώλειες που μόλις αναφέρθηκαν η τάση εξόδου μιας ΚΚ δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

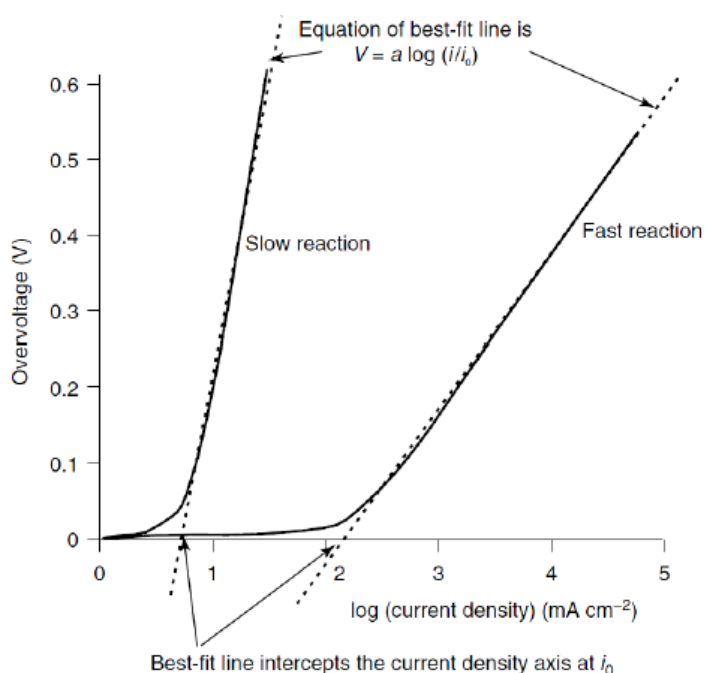
$$V_{\text{out}} = E - V_{\text{act}} - V_{\text{ohmic}} - V_{\text{con}} \quad (2.36)$$

Στη συνέχεια γίνεται μια αναλυτική περιγραφή των απωλειών που αναφέρθηκαν πιο πάνω.

### 2.2.3.1 Απώλειες ενεργοποίησης

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

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



Σχήμα 2.12: Διάγραμμα του Tafel για γρήγορες και αργές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει από την εξίσωση του Tafel, η οποία δίνει τις τιμές της υπέρτασης και δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$V_{\text{act}} = A \ln \left( \frac{i}{i_0} \right), \quad i > i_0 \quad (2.37)$$

Όπου  $A$  : η σταθερά Tafel της ηλεκτροχημικής αντίδρασης,

$i$  : η πυκνότητα ρεύματος,

$i_0$  : η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.

Η σταθερά  $A$  είναι αρκετά μεγαλύτερη σε μια αντίδραση, στην οποία η ταχύτητα της είναι μικρότερη. Επίσης, η πυκνότητα ρεύματος  $i_0$  μπορεί να θεωρηθεί η πυκνότητα ρεύματος στην οποία αρχίζει να δημιουργείται η υπέρταση. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό ότι η εξίσωση Tafel ισχύει μόνο για τιμές πυκνότητας ρεύματος μεγαλύτερες από την  $i_0$ .

Παρ' όλο που η εξίσωση Tafel ήταν αποτέλεσμα πειραματικών παρατηρήσεων, έχει και θεωρητική βάση. Σε μια ΚΚ, που χρησιμοποιεί ως καύσιμο υδρογόνο, μεταφέρονται δύο ηλεκτρόνια ανά mole με αποτέλεσμα το  $A$  να δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$A = \frac{RT}{z\alpha F} \quad (2.38)$$

Ο συντελεστής  $\alpha$  καλείται συντελεστής μεταφοράς φορτίου (charge transfer coefficient) και είναι το κλάσμα της διαφοράς δυναμικού στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου το οποίο βοηθάει στην μείωση του ενεργειακού φράγματος που απαιτείται να ξεπεραστεί για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί η ηλεκτροχημική αντίδραση. Οι τιμές του συντελεστή  $\alpha$  κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1 και εξαρτώνται από το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένο το ηλεκτρόδιο. Για το ηλεκτρόδιο της ανόδου και για μια μεγάλη ποικιλία υλικών η τιμή του συντελεστή  $\alpha$  είναι 0.5. Από την άλλη, στο ηλεκτρόδιο της καθόδου ο συντελεστής  $\alpha$  παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση, αλλά οι τιμές του παραμένουν στην περιοχή μεταξύ 0.1 και 0.5. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι η επίδραση των υλικών κατασκευής των ηλεκτροδίων στην τιμή του  $\alpha$  είναι μικρή.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$ , είναι η πυκνότητα ρεύματος που παρατηρείται όταν η αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο είναι σε ισορροπία, δηλαδή όταν οι ταχύτητες των αντιδράσεων της ανόδου και της καθόδου και κατά συνέπεια οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος, είναι ίσες χωρίς όμως να είναι μηδενικές. Η τιμή που έχει το  $i_0$  σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση, είναι μεγαλύτερη

όσο ταχύτερη είναι η ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει και εξαρτάται από παράγοντες όπως είναι η σύνθεση του ηλεκτροδίου, η ταχύτητα του, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των οξειδωτικών και αναγωγικών συστατικών στο σύστημα.

Αξίζει, να σημειωθεί ότι αν και από την Εξίσωση 2.38 φαίνεται ότι η πτώση τάσης αυξάνεται ανάλογα με την θερμοκρασία, αυτό δεν ισχύει μιας και η αύξηση της θερμοκρασίας έχει επίδραση στην τιμή του  $i_0$ , επίδραση σημαντικότερη από τη μεταβολή που προκαλείται στην τιμή της σταθεράς  $A$ . Στην πραγματικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες οι απώλειες ενεργοποίησης όχι απλώς δεν αυξάνονται αλλά αντίθετα γίνονται λιγότερο σημαντικές.

Επίσης η τιμή του  $i_0$  έχει πολύ σημαντική επίδραση στην απόδοση των ηλεκτροδίων της ΚΚ και επιδιώκεται να είναι όσο υψηλότερη είναι εφικτό, μιας και αυτό ισοδυναμεί σε χαμηλότερη πτώση τάσης. Αν μετατρέψουμε τη λογαριθμική εξίσωση του Tafel (Εξίσωση 2.37) σε εκθετική μορφή, τότε μπορούμε να πάρουμε μια σχέση για το  $i_0$ :

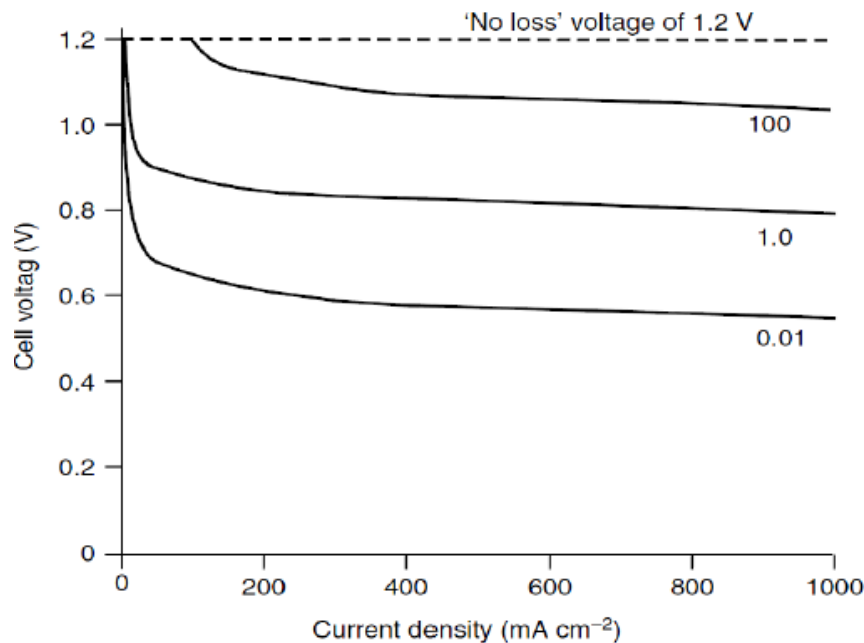
$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \Delta V_{act}}{RT}\right) \quad (2.39)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως η εξίσωση Butler – Vollmer και χρησιμοποιείται αρκετά συχνά σαν μια ισοδύναμη εναλλακτική της εξίσωσης Tafel.

Υποθέτοντας ότι σε μια ΚΚ οι απώλειες που υπάρχουν είναι μόνο οι απώλειες ενεργοποίησης στο ένα ηλεκτρόδιο, τότε η τάση εξόδου της θα δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$V_{out} = E - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.40)$$

Για διάφορες τιμές του  $i_0$ , όπως για παράδειγμα 0.01, 1 και 100  $\text{mAcm}^{-2}$  και για την τυπική τιμή του  $A$  τα 0.06 V, η πιο πάνω εξίσωση έχει την μορφή όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13. Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται καθαρά αυτό που αναφέραμε πιο πάνω, ότι όσο μεγαλύτερο είναι το  $i_0$  τόσο πιο μικρή είναι η πτώση τάσης και το αντίθετο. Σε αυτό το συμπέρασμα καταλήγουμε και από την εξίσωση του Tafel. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι όταν το  $i_0$  παίρνει την τιμή 100  $\text{mAcm}^{-2}$ , δεν υπάρχει πτώση τάσης μέχρι η πυκνότητα ρεύματος να πάρει τιμή μεγαλύτερη από 100  $\text{mAcm}^{-2}$ .



Σχήμα 2.13: Γραφική απεικόνιση του δυναμικού μιας ΚΚ σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος για διάφορες τιμές της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής.

Από τα πιο πάνω συμπεραίνουμε ότι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  είναι ο κύριος παράγοντας για να μειωθούν οι απώλειες ενεργοποίησης. Συνεπώς, είναι ένας κύριος παράγοντας για να βελτιωθεί η απόδοση μιας ΚΚ κάτι το οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί με την αύξηση της τιμής του  $i_0$  και ειδικά στην κάθοδο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- Αυξάνοντας την θερμοκρασία της κυψέλης. Αυτό εξηγεί πλήρως το διαφορετικό σχήμα που έχει η χαρακτηριστική τάσης / ρεύματος των ΚΚ χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας. Για τις ΚΚ χαμηλής θερμοκρασίας, το  $i_0$  στην κάθοδο θα είναι περίπου  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ , ενώ για τις ΚΚ υψηλής θερμοκρασίας θα είναι περίπου  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Χρησιμοποιώντας αποτελεσματικότερους καταλύτες.
- Αυξάνοντας την ταχύτητα της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Αυτό αυξάνει την πραγματική επιφάνεια των ηλεκτροδίων από την τιμή του εμβαδού της και κατά συνέπεια αυξάνει και το  $i_0$ .
- Αυξάνοντας την συγκέντρωση των αντιδρώντων, για παράδειγμα χρησιμοποιώντας καθαρό οξυγόνο αντί για αέρα. Αυτό έχει άμεσο αποτέλεσμα γιατί οι καταλύτες επεμβαίνουν αμεσότερα στα αντιδρώντα.
- Αυξάνοντας την πίεση. Η αύξηση της πίεσης θα αυξήσει τα κέντρα του καταλύτη τα οποία καταλαμβάνονται από τα αντιδρώντα, καθώς επίσης και την αντιστρεπτή τάση ανοιχτού κυκλώματος.

### 2.2.3.2 Ωμικές απώλειες

Οι ωμικές απώλειες που παρατηρούνται σε μια ΚΚ προκύπτουν από την αντίσταση που προβάλλουν τα διάφορα στοιχεία που συνθέτουν την κυψέλη στη διέλευση του ηλεκτρικού φορτίου. Στην αντίσταση αυτή συμβάλλουν όλα τα στοιχεία που παρεμβάλλονται στη διαδρομή του φορτίου, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη, του στρώματος διάχυσης καυσίμου, των διπολικών πλακών και των επαφών διασύνδεσης. Γενικά οι προκαλούμενες απώλειες διακρίνονται κυρίως σε δύο είδη, στις απώλειες λόγω της αντίστασης που προβάλλεται στη ροή των μετακινούμενων ηλεκτρονίων κατά μήκος της διαδρομής τους ( $R_{elec}$ ) καθώς και στις απώλειες λόγω της αντίστασης που προβάλλει ο ηλεκτρολύτης στη ροή των ιόντων μέσα από αυτόν ( $R_{ionic}$ ). Οι απώλειες αυτές μπορούν να εκφραστούν από τη σχέση:

$$V_{ohmic} = iR_{ohmic} \Rightarrow V_{ohmic} = i(R_{elec} + R_{ionic}) \quad (2.41)$$

Στις περισσότερες ΚΚ, εκ των δύο αντιστάσεων η συμβολή της  $R_{ionic}$  είναι κυρίαρχη αν και η  $R_{elec}$  που μπορεί να εμφανιστεί λόγω έλλειψης καλής επαφής μεταξύ των κυψελών και των διαφόρων στρωμάτων επαφής μπορεί επίσης να παίζει σημαντικό ρόλο. Αυτό συμβαίνει γιατί η μετακίνηση των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι αρκετά πιο δύσκολη από τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων κατά μήκος του σχηματιζόμενου κυκλώματος, με αποτέλεσμα οι κυριότερες ωμικές απώλειες να προκύπτουν από την αντίσταση που προβάλλεται στη ροή των ιόντων.

Κοινές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μείωση των ωμικών απωλειών αποτελούν η κατασκευή ηλεκτρολυτών με όσο το δυνατόν μικρότερο πάχος καθώς και η χρήση υλικών υψηλής αγωγιμότητας με καλές διασυνδέσεις μεταξύ τους.

Η πτώση τάσης που προκύπτει λόγω ωμικών απωλειών εκφράζεται συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος  $i$  ως ακολούθως:

$$V_{ohmic} = iA_{cell}R_{ohmic} \Rightarrow V_{ohmic} = iASR_{ohmic} \quad (2.42)$$

Όπου  $A_{cell}$  : είναι η ενεργή επιφάνεια της ΚΚ, σε  $cm^2$  και

$ASR_{ohmic}$ : η ανά επιφάνεια ειδική αντίσταση (area – specific resistance) κάθε ΚΚ, σε  $\Omega cm^2$ .

Για τον υπολογισμό των απωλειών τάσης που εμφανίζονται από την αντίσταση της μεμβράνης στη ροή των ιόντων εκφράζεται ως εξής:

$$V_{\text{ionic}} = iR_{\text{ionic}} \Rightarrow V_{\text{ionic}} = iA_{\text{cell}}R_{\text{ionic}} \Rightarrow V_{\text{ionic}} = iA_{\text{cell}}\left(\frac{d_m}{A_{\text{cell}}}\right)r_m$$

$$\Rightarrow V_{\text{ionic}} = id_m r_m \quad (2.43)$$

Όπου  $r_m$  : είναι η ειδική αντίσταση της μεμβράνης στη ροή των πρωτονίων ( $\Omega \text{ cm}$ )  
 $d_m$  : το πάχος της πολυμερούς μεμβράνης (cm).

Από την παραπάνω εξίσωση επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι οι ωμικές απώλειες μπορούν να μειωθούν χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με μικρότερο πάχος και υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα.

Η ειδική αντίσταση του ηλεκτρολύτη είναι συνάρτηση του τύπου και των χαρακτηριστικών της μεμβράνης, της περιεκτικότητας της σε νερό, της θερμοκρασίας και της πυκνότητας ρεύματος. Για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης μεμβράνης Nafion έχει προταθεί η χρήση της πιο κάτω εξίσωσης:

$$r_m = \frac{181.6 \left[ 1 + 0.03i + 0.062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 i^{2.5} \right]}{[\lambda - 0.634 - 3i] \exp \left( 4.18 \left[ \frac{T - 303}{T} \right] \right)} \quad (2.24)$$

Όπου  $\lambda$  : παράμετρος εξαρτώμενη από τον βαθμό ενυδάτωσης της κυψέλης.

Τα βασικά στοιχεία της εξίσωσης αυτής είναι τα ακόλουθα:

- Ο όρος  $\frac{181.6}{\lambda - 0.634}$  αντιπροσωπεύει την ειδική αντίσταση σε μηδενικό ρεύμα και σε θερμοκρασία 30°C.
- Ο εκθετικός όρος στον παρονομαστή αντιστοιχεί σε παράγοντα διόρθωσης αν η θερμοκρασία της κυψέλης δεν είναι στους 30°C.
- Ο όρος μέσα στις τετραγωνικές παρενθέσεις στον αριθμητή και ο όρος 3i στον παρονομαστή, αντιπροσωπεύουν μια εμπειρική διόρθωση της ειδικής αντίστασης, έτσι ώστε να συμπεριληφθεί η εξάρτηση της περιεκτικότητας σε νερό από την πυκνότητα ρεύματος και τη θερμοκρασία.
- Ο όρος  $\lambda$  ουσιαστικά αποτελεί παράμετρο προσαρμογής για την εξίσωση και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Οι τιμές που μπορεί να πάρει είναι μεταξύ 14 και 23.

Επιπλέον, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που υπολογίσαμε την αντίσταση της μεμβράνης στη ροή των ιόντων, θα υπολογίσουμε και τις απώλειες τάσης που

παρουσιάζονται λόγω της ωμικής αντίστασης των διπολικών πλακών από γραφίτη. Οι απώλειες αυτές δίνονται από την ακόλουθη σχέση:

$$V_{\text{elec}} = iR_{\text{elec}} \Rightarrow V_{\text{elec}} = iA_{\text{cell}}R_{\text{elec}} \Rightarrow V_{\text{elec}} = iA_{\text{cell}}\left(\frac{d_g}{A_{\text{cell}}}r_g\right)$$

$$\Rightarrow V_{\text{elec}} = id_g r_g \quad (2.45)$$

Όπου  $r_g$  : είναι η ειδική αντίσταση των διπολικών πλακών γραφίτη, σε  $\Omega \text{ cm}$  και  $d_g$  : το πάχος των διπολικών πλακών, σε  $\text{cm}$ .

Συνεπώς, η Εξίσωση 2.41 με βάση την πιο πάνω ανάλυση μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$V_{\text{ohmic}} = iR_{\text{ohmic}} \Rightarrow V_{\text{ohmic}} = i(R_{\text{elec}} + R_{\text{ionic}}) \Rightarrow V_{\text{ohmic}} = i(d_m r_m + d_g r_g) \quad (2.46)$$

Τέλος οι κυριότεροι τρόποι που εφαρμόζονται για τη μείωση των ωμικών απωλειών είναι:

- Χρήση ηλεκτροδίων με τη μέγιστη δυνατή αγωγιμότητα.
- Χρήση διπολικών πλακών με μικρότερο πάχος και υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη όσο αυτό είναι δυνατό. Αυτό τις περισσότερες φορές είναι ιδιαίτερα δύσκολο, όμως σε κάθε περίπτωση, πρέπει να έχει αρκετό πάχος για να εμποδίζει οποιαδήποτε επαφή των ηλεκτροδίων μέσω του ηλεκτρολύτη, πράγμα το οποίο υπονοεί και την ανάλογη μηχανική αντοχή.

### 2.2.3.3 Απώλειες συγκέντρωσης

Απαραίτητη προϋπόθεση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μια ΚΚ είναι η συνεχής τροφοδοσία της με καύσιμο και οξειδωτικό. Κατά τη λειτουργία της κυψέλης, λόγω των διεξαγόμενων αντιδράσεων η συγκέντρωση των παρεχόμενων αερίων υφίσταται μια διαρκή μείωση, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από την ποσότητα ρεύματος που παρέχεται στο τροφοδοτούμενο φορτίο καθώς και από φυσικούς παράγοντες που σχετίζονται με την αποτελεσματικότητα της κυκλοφορίας του κάθε αερίου.

Η πτώση της συγκέντρωσης των αερίων προκαλεί αντίστοιχα πτώση στη μερική πίεση τους, το οποίο συνεπάγεται την ύπαρξη απωλειών τάσης. Λόγω του γεγονότος ότι οι απώλειες αυτές οφείλονται στην αδυναμία του συστήματος να καλύψει άμεσα την παρατηρούμενη πτώση στη συγκέντρωση των αερίων, οι απώλειες αυτές ονομάζονται απώλειες μεταφοράς μάζας (mass transport losses), ή αλλιώς απώλειες συγκέντρωσης (concentration losses). Η δράση των απωλειών γίνεται ιδιαίτερα εμφανής στις υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος.

Για τον υπολογισμό της πτώσης τάσης λόγω των απωλειών συγκέντρωσης θα θεωρήσουμε μια μεταβολή στην τιμή της μερικής πίεσης του υδρογόνου από την τιμή  $P_1$  στην τιμή  $P_2$ , θεωρώντας ότι οι μερικές πιέσεις του οξυγόνου  $p_{O_2}$  και του νερού  $p_{H_2O}$  αντίστοιχα παραμένουν αμετάβλητες. Σύμφωνα με την εξίσωση 2.47, η πτώση τάσης που παρατηρείται είναι:

$$\Delta V = E_1 - E_2 \Rightarrow \Delta V = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left( p_{H_2(2)} \right) - E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left( p_{H_2(1)} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta V = \frac{RT}{2F} \ln(P_2) - \frac{RT}{2F} \ln(P_1) \Rightarrow \Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.47)$$

Η πιο πάνω εξίσωση συνδέει την πτώση τάσης της κυψέλης με τη μεταβολή στη μερική πίεση του τροφοδοτούμενου υδρογόνου. Επίσης, η μεταβολή της μερικής πίεσης του υδρογόνου μπορεί να συνδεθεί με την πυκνότητα ρεύματος. Αν υποθέσουμε ότι η πυκνότητα ρεύματος  $i$  της κυψέλης είναι γραμμική συνάρτηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου  $P$  και ότι το αέριο υδρογόνο που εισέρχεται στην άνοδο καταναλώνεται με ρυθμό ίσο με το μέγιστο δυνατό ρυθμό παροχής του, τότε η μερική πίεση είναι μηδενική και το ρεύμα που παράγεται λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του  $i_{max}$ . Από την άλλη, αν η  $P_{OC}$  είναι η πίεση που αντιστοιχεί στην τάση ανοιχτού κυκλώματος τότε το παραγόμενο ρεύμα στην πίεση αυτή θα είναι μηδενικό. Έτσι γνωρίζοντας τα δύο σημεία της συνάρτησης  $i(P)$ , η εξίσωση της ευθείας της προκύπτει από τον ακόλουθο τύπο:

$$i - i_{max} = \frac{i_{max} - 0}{0 - P_{OC}} (P - 0) \Rightarrow \frac{P}{P_{OC}} = 1 - \frac{i}{i_{max}} \quad (2.48)$$

Στο σημείο αυτό αν θεωρήσουμε ότι η αρχική πίεση  $P_1$  είναι η πίεση που αντιστοιχεί στην τάση ανοιχτού κυκλώματος  $P_{OC}$  ενώ η πίεση  $P_2$  αντιστοιχεί στην πίεση για πυκνότητα ρεύματος  $i$ , τότε με βάση τις εξισώσεις 2.47 και 2.48 προκύπτει ότι:



$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P}{P_{OC}}\right) \Rightarrow V_{conc} = \left| \frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{max}}\right) \right| \Rightarrow V_{conc} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{max}}\right) \quad (2.49)$$

Ο όρος  $\frac{RT}{2F}$  είναι διαφορετικός για το κάθε αντιδρών αέριο, για παράδειγμα για το οξυγόνο θα είναι  $\frac{RT}{4F}$ , αφού  $z=4$ . Γενικά, ο όρος αυτός στη γενική έκφραση των απωλειών συγκέντρωσης αντικαθιστάται από μια σταθερά  $B$ , η οποία εξαρτάται από το είδος της ΚΚ και τις συνθήκες λειτουργίας του. Έτσι, η εξίσωση υπολογισμού των απωλειών συγκέντρωσης έχει την εξής μορφή:

$$V_{conc} = -B \ln\left(1 - \frac{i}{i_{max}}\right) \quad (2.50)$$

Ωστόσο, η παραπάνω θεωρητική προσέγγιση έχει πολλές αδυναμίες, ειδικά στην περίπτωση ΚΚ που τροφοδοτούνται με αέρα αντί καθαρό οξυγόνο, που είναι και το πιο συνηθισμένο. Υπάρχουν επίσης προβλήματα με τις ΚΚ χαμηλών θερμοκρασιών και αυτές που τροφοδοτούνται στην άνοδο με υδρογόνο αναμεμιγμένο με άλλα αέρια, όπως το  $CO_2$ . Σε αυτή την περίπτωση δεν λαμβάνεται καθόλου υπόψη η παραγωγή και η απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης, όπως το νερό και δεν γίνεται καθόλου αναφορά στη συγκέντρωση του αζώτου στις ΚΚ που τροφοδοτούνται στην κάθοδο με αέρα.

Μια άλλη προσέγγιση στην επίλυση του προβλήματος της μοντελοποίησης των απωλειών συγκέντρωσης, είναι η παρακάτω εξίσωση, η οποία δεν έχει θεωρητική βάση, αλλά βασίζεται σε εμπειρικά αποτελέσματα και προσομοιώνει με επιτυχία τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, με την προϋπόθεση ότι οι σταθερές  $m$  και  $n$  θα επιλεγούν σωστά.

$$V_{conc} = m \exp(ni) \quad (2.51)$$

Όπου  $m=3 \times 10^{-5} V$  και  $n=8 \times 10^{-3} cm^2 mA^{-1}$ .

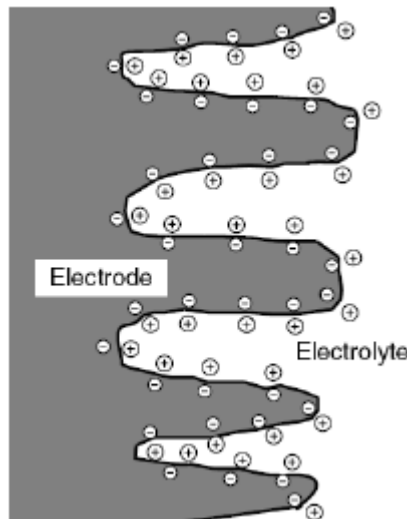
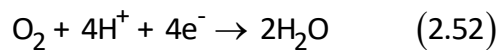
Παρόλο που οι Εξισώσεις 2.50 και 2.51 φαινομενικά είναι πολύ διαφορετικές, με κατάλληλη επιλογή των σταθερών τα αποτελέσματα μπορεί να είναι αρκετά παρόμοια. Ωστόσο, η Εξίσωση 2.51 μπορεί να χρησιμοποιείται πιο συχνά γιατί προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα.

Οι απώλειες συγκέντρωσης είναι ιδιαίτερα σημαντικές στις περιπτώσεις όπου:

- το υδρογόνο παρέρχεται από κάποιον αναμορφωτή, λόγω του ότι είναι πολύ δύσκολη η γρήγορη αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας του, ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις καυσίμου από το σύστημα
- δεν υπάρχει καλή κυκλοφορία του αέρα στην κάθοδο
- το άζωτο που παραμένει μετά την κατανάλωση του οξυγόνου, μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα μεταφοράς μάζας σε υψηλά ρεύματα, λόγω του ότι εμποδίζεται η τροφοδοσία του οξυγόνου
- πραγματοποιείται η απομάκρυνση του νερού, ιδιαίτερα στις ΚΚ τύπου PEM.

#### 2.2.4 Φαινόμενο φορτίου διπλού στρώματος (Double Layer Charging Effect)

Αυτό το φαινόμενο παίζει σημαντικό ρόλο στη δυναμική συμπεριφορά της ΚΚ. Στα ηλεκτροχημικά συστήματα, το φαινόμενο φορτίου διπλού στρώματος (Σχήμα 2.14) οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης, όπως στους ημιαγωγούς, στις αντιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια και των ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια θα μαζευτούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τα θετικά ιόντα υδρογόνου θα έλκονται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Αυτά τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα μαζί με το οξυγόνο που τροφοδοτείται στην κάθοδο θα πάρουν μέρος στην αντίδραση καθόδου:



Σχήμα 2.14: Φαινόμενο φορτίου διπλού στρώματος στην επιφάνεια της καθόδου.

Η πιθανότητα να συμβεί η αντίδραση προφανώς εξαρτάται από την πυκνότητα των φορτίων, των ηλεκτρονίων και των θετικών ιόντων υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο, τόσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα. Ωστόσο, οποιαδήποτε συγκέντρωση φορτίου όπως

αυτή των ηλεκτρονίων και των θετικών ιόντων υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη θα δημιουργήσουν ηλεκτρική ενέργεια. Επίσης σημαντική είναι και η καταλυτική ικανότητα του ηλεκτροδίου, καθώς ένας αποδοτικότερος καταλύτης θα αυξήσει την πιθανότητα να συμβεί η αντίδραση με αποτέλεσμα να ρέει μεγαλύτερο ρεύμα χωρίς να απαιτείται μεγάλη συγκέντρωση φορτίου.

Το στρώμα φορτίου, γνωστό και ως στρώμα διπλής φόρτισης, πάνω ή κοντά στη διεπαφή ηλεκτροδίου / καταλύτη είναι μια αποθήκη ηλεκτρικού φορτίου και ενέργειας και έτσι συμπεριφέρεται ως ηλεκτρικός πυκνωτής. Κατά τη μεταβολή του ρεύματος απαιτείται κάποιος χρόνος για το φορτίο και την σχετική τάση να διασκορπιστεί (όταν το ρεύμα μειώνεται) ή να συσσωρευτεί (όταν το ρεύμα αυξάνεται). Η συλλογή φορτίου παράγει μια ηλεκτρική τάση που ανταποκρίνεται στις απώλειες ενεργοποίησης και απώλειες συγκέντρωσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Επομένως, όταν το ρεύμα αλλάζει ξαφνικά, χρειάζεται κάποιος χρόνος πριν οι απώλειες αντίδρασης και συγκέντρωσης ακολουθήσουν αυτήν την αλλαγή. Αντίθετα, οι ωμικές απώλειες ακολουθούν ακαριαία την αλλαγή αυτή. Συνεπώς, σε μια ξαφνική μεταβολή του ρεύματος, η τάση στην έξοδο της ΚΚ θα ισορροπήσει μετά από κάποιο διάστημα σε μια νέα τιμή, λόγω της παρουσίας του πυκνωτή, ο οποίος δρα και σαν πυκνωτής εξομάλυνσης.

Όπως αναφέραμε και πιο πάνω, ένας τρόπος για να προσομοιώσουμε το φαινόμενο αυτό είναι μέσω ενός ηλεκτρικού πυκνωτή. Η χωρητικότητα του πυκνωτή δίνεται από τη σχέση:

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2.53)$$

Όπου  $\epsilon$  : είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα, σε F/m,

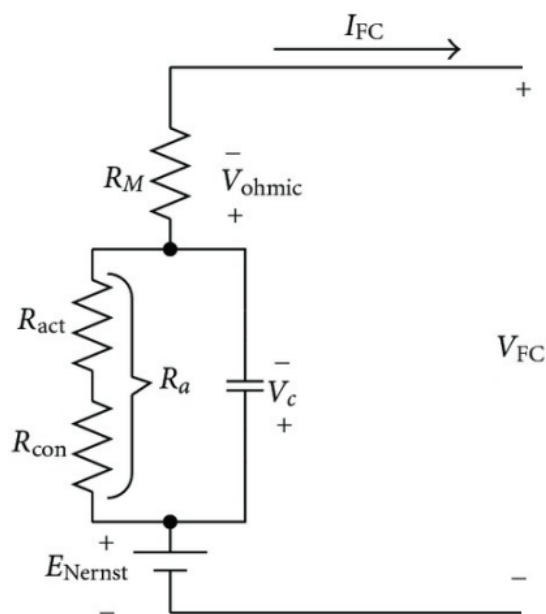
$A$  : είναι η πραγματική επιφάνεια του ηλεκτροδίου η οποία είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από την ονομαστική επιφάνεια (μήκος x πλάτος) και

$d$  : η απόσταση μεταξύ των ελασμάτων η οποία είναι πολύ μικρή, τυπικά μόνο μερικά νανόμετρα.

### 2.2.5 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα κυψέλης καυσίμου

Από τα παραπάνω προκύπτει η μορφή του ηλεκτρικού ισοδύναμου μιας ΚΚ που φαίνεται στο Σχήμα 2.15. Για την μοντελοποίηση των ωμικών απωλειών, των απωλειών ενεργοποίησης και απωλειών συγκέντρωσης χρησιμοποιούνται οι

αντιστάσεις  $R_M$ ,  $R_{act}$ , και  $R_{con}$ , αντίστοιχα. Επίσης ο πυκνωτής  $C$  τοποθετείται για να αναπαραστήσει το φαινόμενο του διπλού στρώματος.



Σχήμα 2.15: Ηλεκτρικό ισοδύναμο μιας ΚΚ

Σύμφωνα με το ηλεκτρικό ισοδύναμο της ΚΚ η τάση εξόδου της καθορίζεται ως ακολούθως:

$$V_{FC} = E_{Nernst} - V_c - I_{FC} R_M \quad (2.54)$$

$$\text{Όπου } V_c = \left(1 - C \frac{dV_c}{dt}\right) (R_{act} + R_{con}) \Rightarrow V_c = \left(1 - C \frac{dV_c}{dt}\right) R_a \quad (2.55)$$

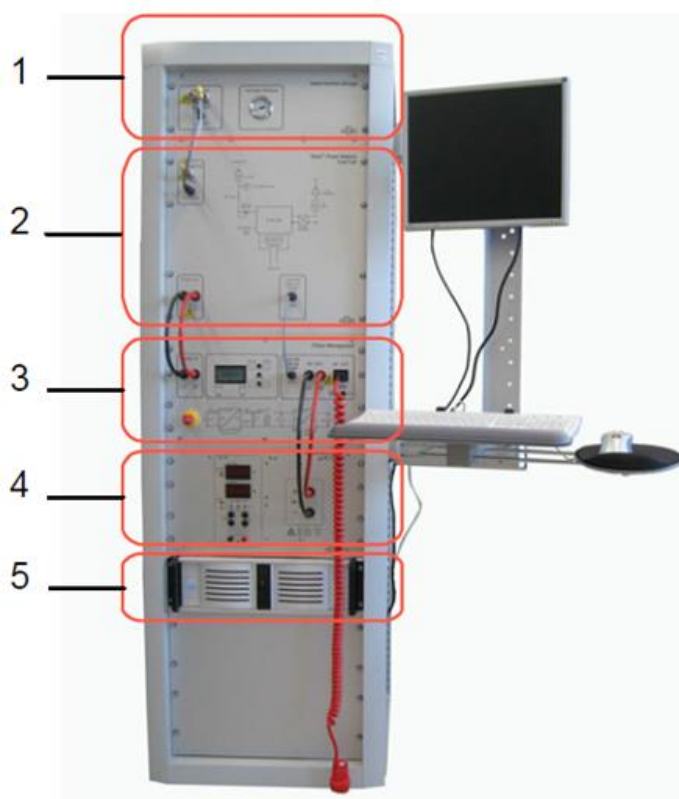
Με βάση τις καμπύλες πόλωσης του Σχήματος 2.10, βλέπουμε ότι οι  $R_{act}$  και  $R_{con}$  επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο ανάλογα με την τιμή του ρεύματος της ΣΚΚ. Για παράδειγμα οι  $R_{act}$  γίνονται σημαντικές για μικρά ρεύματα, ενώ οι  $R_{con}$  για μεγάλες τιμές ρεύματος. Συνεπώς δεν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι έχουν μια σταθερή τιμή σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας της ΚΚ. Η  $R_M$  από την άλλη, σε πολλά μοντέλα παίρνει μια σταθερή τιμή, αλλά μια τέτοια θεώρηση είναι συχνά εσφαλμένη αφού τα πραγματικά συστήματα ΚΚ δεν έχουν εντελώς γραμμική συμπεριφορά. Τέλος, ο πυκνωτής  $C$  δηλώνει την καθυστέρηση στην απόκριση της τάσης σε μια μεταβολή του ρεύματος και παίρνει μια σταθερή τιμή που προκύπτει από μετρήσεις σε βηματικές μεταβολές φορτίου. Η καθυστέρηση για μια ΚΚ είναι της τάξης των  $10^{19}$  sec κάτι το οποίο δείχνει ένα ιδιαίτερα γρήγορο δυναμικό φαινόμενο. Για μια ΣΚΚ προφανώς αυτή η τιμή είναι μεγαλύτερη, αλλά και πάλι η απόκριση της είναι αρκετά γρήγορη και συχνά αμελείται κατά τη μοντελοποίηση μιας ΣΚΚ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΣΚΚ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

#### 3.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Στο παρόν κεφάλαιο θα πραγματοποιήσουμε μια αναλυτική περιγραφή της πειραματικής ΚΚ που είχαμε στη διάθεση μας στο εργαστήριο. Πρόκειται για μια ΚΚ τεχνολογίας PEM, η οποία και αναλύθηκε τόσο σε θεωρητικό επίπεδο, όσο και μέσω της διενέργειας πειραμάτων, βάση των οποίων καταφέραμε να εξακριβώσουμε τα ακριβή λειτουργικά χαρακτηριστικά της. Η ΣΚΚ που μελετήσαμε είναι ένα εκπαιδευτικό σύστημα της εταιρίας Nexa το οποίο ακολουθεί το δομοστοιχειωτό (modular) σχεδιασμό. Πιο συγκεκριμένα αποτελείται από πέντε επιμέρους διατάξεις (blocks) οι οποίες έχουν την δυνατότητα να λειτουργούν και να ελέγχονται τόσο αυτόνομα, όσο και όλα μαζί, σαν ένα ενιαίο σύστημα. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται το ολοκληρωμένο σύστημα μπαταρίας – ΚΚ το οποίο χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 3.1: Εκπαιδευτικό σύστημα της εταιρίας Nexa

Τα δομικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται το σύστημα, όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα είναι τα ακόλουθα:

1. Σύστημα αποθήκευσης και παροχής υδρογόνου (Metal Hybrid Storage Module)
2. Σύστημα κυψέλης καυσίμου (Fuel Cell Module)
3. Σύστημα διαχείρισης ενέργειας (Power Management Module)
4. Ηλεκτρονικό φορτίο (Electronic Load Module)
5. Υπολογιστής και λογισμικό (PC and software)

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε το σύστημα Nexa™ είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα το οποίο αποτελείται από μια ΣΚΚ της εταιρείας BALLARD®, καθώς και από όλα εκείνα τα υποσυστήματα, όπως το σύστημα παροχής υδρογόνου, το σύστημα παροχής αέρα και το σύστημα ψύξης, τα οποία είναι απαραίτητα για τη σωστή λειτουργία των κυψελών καυσίμου. Το σύστημα έχει ονομαστική ισχύ εξόδου 1200W και ονομαστική τάση εξόδου 26 VDC. Επιτυγχάνεται συνεχής λειτουργία μέσω της χρήσης μιας εξωτερικής μονάδας παροχής καυσίμου.

### 3.1.1 Ανάλυση λειτουργίας επιμέρους συστημάτων

#### 1. Σύστημα αποθήκευσης και παροχής υδρογόνου

Το σύστημα αυτό, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2, αποτελείται από 3 φιάλες άμεσης παροχής υδρογόνου οι οποίες είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Κάθε μια από τις 3 φιάλες έχει ικανότητα αποθήκευσης 760 sl (στους 0°C και στα 1013 bar ). Υπάρχει, ακόμα, δυνατότητα για συνεχή έλεγχο της πίεσης του υδρογόνου μέσω ενός μανόμετρου που περιλαμβάνεται στο σύστημα. Το υδρογόνο που εισάγεται στις φιάλες προμηθεύεται από το εμπόριο σε υγροποιημένη μορφή σε μεγάλες μπουκάλες (Σχήμα 3.3). Όπως φαίνεται και από το σχήμα, στο μπροστινό μέρος τις μπουκάλας υπάρχει μια βαλβίδα αντεπιστροφής η οποία εμποδίζει τη διαρροή υδρογόνου κατά το γέμισμα των φιαλών. Επιπλέον, στο πάνω μέρος της μπουκάλας υπάρχει ένας ρυθμιστής πίεσης ο οποίος χρησιμοποιείται για τον περιορισμό της πίεσης του υδρογόνου (1 έως 17 bar) που εισάγεται στις φιάλες.



Σχήμα 3.2: Φιάλες άμεσης παροχής υδρογόνου

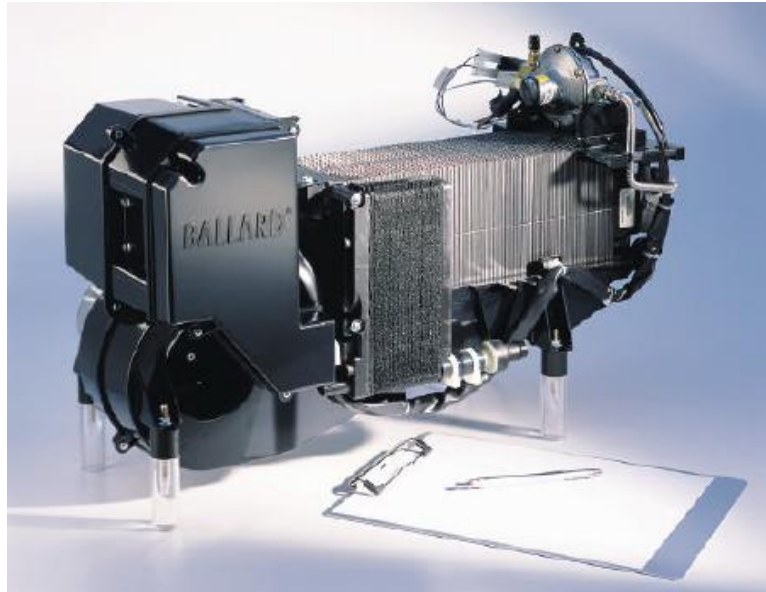


Σχήμα 3.3: Φιάλη αποθήκευσης υδρογόνου

## 2. Σύστημα κυψέλης καυσίμου

Το σύστημα ΚΚ αποτελεί τον πυρήνα του εκπαιδευτικού αυτού συστήματος. Κατασκευάζεται από την εταιρεία Ballard και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4. Αποτελείται από:

- τη συστοιχία κυψελών καυσίμου,
- ειδικές υποδοχές που εξασφαλίζουν την παροχή υδρογόνου και αέρα στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα,
- το σύστημα ψύξης και
- τον ελεγκτή του υποσυστήματος.

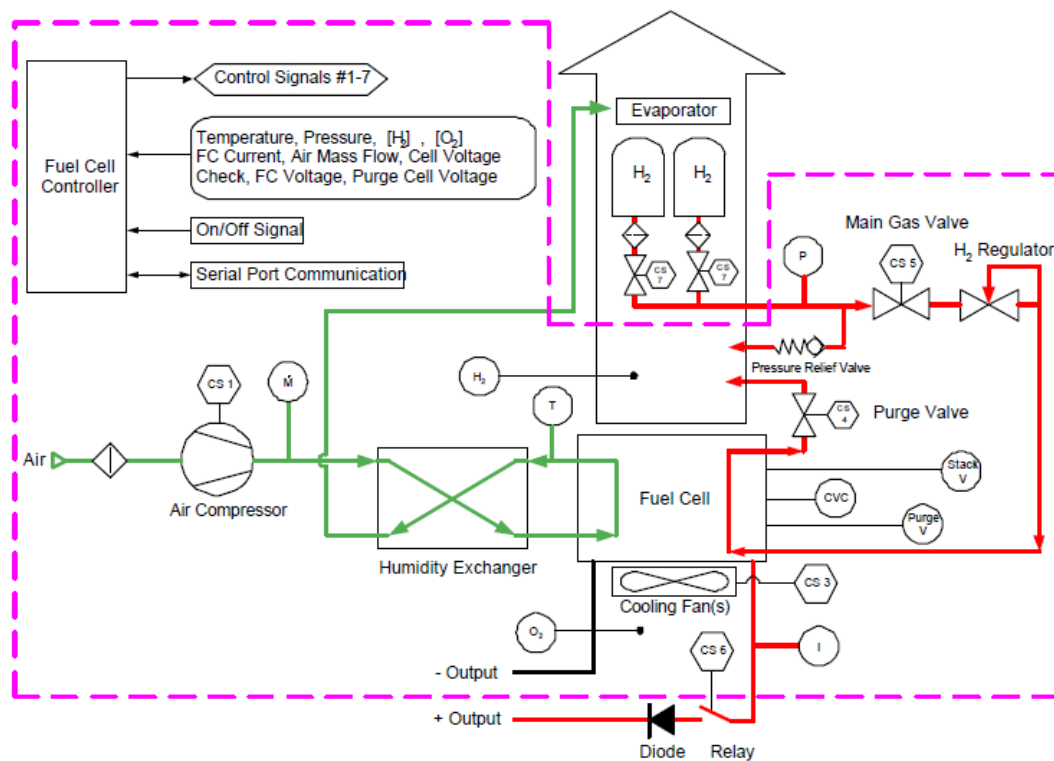


Σχήμα 3.4: ΣΚΚ της εταιρίας Ballard

Πραγματοποιείται αυτόματη ρύθμιση όλων των παραμέτρων του συστήματος, έτσι ώστε όταν παρέχεται υδρογόνο στην άνοδο, στην έξοδο να παίρνουμε ένα ρεύμα εξαρτώμενο από το φορτίο. Επίσης υπάρχει ηλεκτρονική ένδειξη για την λειτουργία της συστοιχίας η οποία συνδέεται με τον διαχειριστή ενέργειας (block 3). Για να είναι εφικτή η λειτουργία της ΚΚ, πρέπει να είναι συνδεδεμένη με το διαχειριστή ενέργειας και ο τελευταίος να βλέπει μια τάση στην είσοδο του ίση με 42 – 48 V.

Στο σχήμα 3.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα λειτουργίας του συστήματος της Nexa, καθώς και όλες οι απαραίτητες συνδέσεις με τα υπόλοιπα κομμάτια του συστήματος. Το σύστημα πρέπει να τροφοδοτείται συνεχώς με υδρογόνο, οξυγόνο και ψυχρό αέρα, ενώ στην έξοδο του δίνει μια μη ρυθμιζόμενη DC τάση που τροφοδοτείται στο σύστημα διαχείρισης ενέργειας ή σε έναν εξωτερικά συνδεδεμένο μετατροπέα. Το σύστημα απορροφά ισχύ από τις μπαταρίες για την εκκίνηση και τον τερματισμό της λειτουργίας του, ενώ απαραίτητη είναι και η ύπαρξη διεπαφής επικοινωνίας, ώστε να παρέχονται στο σύστημα τα δεδομένα από τους αισθητήρες, αλλά και όλα εκείνα τα σήματα που είναι απαραίτητα για την εκκίνηση/τερματισμό του συστήματος. Στη συνέχεια αναλύουμε λεπτομερώς όλα τα επιμέρους κομμάτια του σχήματος 3.5.





Σχήμα 3.5: Λειτουργικό διάγραμμα ΚΚ

### Συστοιχία κυψέλης καυσίμου

Η ΣΚΚ δίνει στη έξοδο της ένα συνεχές ρεύμα από την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Τα μοναδικά προϊόντα της αντίδρασης είναι η θερμότητα και το νερό. Η ΣΚΚ που έχει κατασκευαστεί από την εταιρία Ballard και ενσωματώνεται στο υπάρχον σύστημα, έχει μια σειρά από συγκριτικά πλεονεκτήματα. Πρώτα απ' όλα, η ΣΚΚ λειτουργεί σε χαμηλή πίεση, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των παρασιτικών απωλειών, το μειωμένο θόρυβο και την αυξημένη αξιοπιστία του συστήματος. Επιπλέον, εξαιτίας της αρχιτεκτονικής της ΣΚΚ, δεν απαιτείται εξωτερική υγρανση των καυσίμων. Η ΣΚΚ έχει ονομαστική ισχύ 1.2 kW, με την τάση εξόδου να κυμαίνεται από τα 43 V στην εν κενό λειτουργία, μέχρι τα περίπου 26 V σε πλήρες φορτίο. Ταυτόχρονα, διαθέτει σύστημα παρακολούθησης της λειτουργίας των κυψελών (CVC) μέσω του οποίου εντοπίζονται «ελαττωματικά» κύτταρα.

### Σύστημα Υδρογόνου

Το σύστημα αυτό ρυθμίζει την παροχή υδρογόνου στο εσωτερικό της ΣΚΚ και αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- Ένα μετατροπέα πίεσης (pressure transducer) που εξασφαλίζει επαρκή παροχή καυσίμου.
- Μια βαλβίδα εκτόνωσης (pressure relief valve) που προστατεύει από συνθήκες υπέρ-πίεσης.

- Μια ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα (solenoid valve) που διακόπτει την τροφοδοσία καυσίμων κατά τον τερματισμό της λειτουργίας του συστήματος.
- Ένα ρυθμιστής πίεσης (pressure regulator) διατηρεί την πίεση του υδρογόνου που παρέχεται στις κυψέλες στα κατάλληλα επίπεδα.
- Έναν ανιχνευτή διαρροής υδρογόνου (leak detector) που παρακολουθεί τα επίπεδα του υδρογόνου στην αμόσφαιρα.

Η λειτουργίας του συστήματος παροχής υδρογόνου έχει ως εξής: Η ΣΚΚ τροφοδοτείται συνεχώς με υδρογόνο, με τον ρυθμιστή πίεσης να αναπληρώνει το υδρογόνο που καταναλώνεται κατά την τέλεση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η σταδιακή συγκέντρωση αζώτου και νερού στην άνοδο, έχει σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή πτώση της απόδοσης κάποιων κρίσιμων κελιών που ονομάζονται κύτταρα εκκαθάρισης (purge cells). Για το σκοπό αυτό, ανοίγει περιοδικά η βαλβίδα εξαέρωσης (purge valve) για να αποβάλλει τα αδρανή συστατικά και να αποκαταστήσει την απόδοση. Μόνο μια μικρή ποσότητα υδρογόνου, σε σχέση με τη συνολική κατανάλωση καυσίμου, αποβάλλεται από το σύστημα (μικρότερη από 1%) η οποία γρήγορα διαχέεται μέσα από το σύστημα ψύξης. Ο ανιχνευτής διαρροής υδρογόνου διασφαλίζει ότι η συγκέντρωση του υδρογόνου δεν έχει φτάσει σε εύφλεκτα όρια. Έτσι διασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία του συστήματος και σε κλειστούς χώρους.

### Σύστημα Οξυγόνου

Ένας μικρός συμπιεστής (Air Compressor) παρέχει οξυγόνο στη ΣΚΚ προκειμένου να πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ταχύτητα του συμπιεστή προσαρμόζεται ανάλογα με τη ζήτηση που υπάρχει από τη ΣΚΚ. Το οξυγόνο που παρέχεται υγροποιείται πριν φτάσει στο εσωτερικό της κυψέλης προκειμένου να διατηρήσει τον κορεσμό της μεμβράνης και να αυξήσει τη διάρκεια ζωής της. Ένας εναλλάκτης υγρασίας μεταδίδει το νερό και τη θερμότητα που παράγεται στην κάθοδο, προς τον ξηρό εισερχόμενο αέρα. Το επιπλέον νερό αποβάλλεται από το σύστημα υπό μορφή ατμών ή και σε υγρή μορφή. Το νερό αυτό μπορεί είτε να εξατμιστεί από το περιβάλλον είτε να συλλεχθεί και να αποστραγγιστεί.

### Σύστημα Ψύξης

Η θερμοκρασία λειτουργίας της ΣΚΚ διατηρείται σταθερή στους 65 °C μέσω ενός μικρού ανεμιστήρα που βρίσκεται στη βάση της μονάδας. Η ταχύτητα του ανεμιστήρα μεταβάλλεται για να ρυθμίζει αποτελεσματικά τη θερμοκρασία, η οποία και μετράται στο σύστημα εξαερισμού της καθόδου. Ο ζεστός αέρας από το σύστημα ψύξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για σκοπούς θερμικής ολοκλήρωσης. Το σύστημα ψύξης επίσης χρησιμοποιείται για την αποβολή υδρογόνου από το εσωτερικό της κυψέλης μέσω της σωληνοειδούς βαλβίδας.

## Ηλεκτρονικό Σύστημα Ελέγχου

Η λειτουργία του συστήματος της Nexa είναι πλήρως αυτοματοποιημένη μέσω ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου. Το σύστημα δέχεται ένα σύνολο από σήματα εισόδου που περιλαμβάνουν: τη θερμοκρασία της ΣΚΚ, την πίεση του υδρογόνου, την πίεση της ροής του αέρα, το ρεύμα και την τάση της συστοιχίας, συγκεντρώσεις διαρροής υδρογόνου, ενώ σαν είσοδος χρησιμοποιείται και το σύστημα CVC, το οποίο και παίρνει μια τιμή 0 ή 1, ανάλογα με το αν οι συνθήκες που επικρατούν επιτρέπουν την ομαλή λειτουργία του συστήματος. Τέλος, μετράται η συγκέντρωση οξυγόνου του περιβάλλοντος μέσω ενός ενσωματωμένου αισθητήρα και αποστέλλεται στον ελεγκτή, για να εξασφαλίσει ένα ασφαλές περιβάλλον λειτουργίας για το χρήστη.

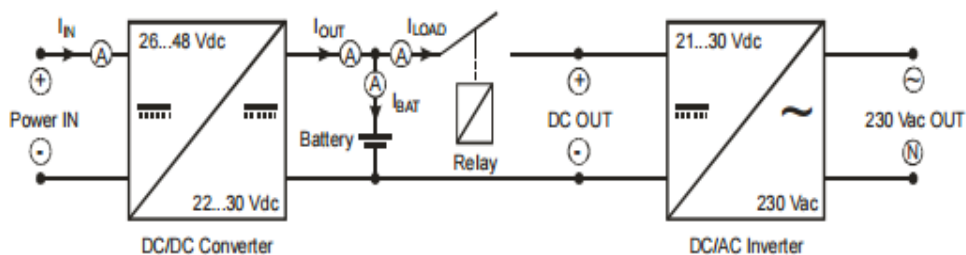
Με βάση αυτά τα δεδομένα, ένας εσωτερικός πίνακας ελέγχου (control board) λαμβάνει ένα σύνολο από αποφάσεις που καθορίζουν τη λειτουργία του συστήματος. Για παράδειγμα η ταχύτητα του συμπιεστή αέρα μεταβάλλει το ρεύμα στην έξοδο της ΣΚΚ, ενώ η ταχύτητα του ανεμιστήρα καθορίζει τη θερμοκρασία. Ταυτόχρονα, ένα εξωτερικό ρελέ φορτίου ανοίγει ή κλείνει το σύστημα ελέγχου Nexa™ για την εμπλοκή ή απεμπλοκή της συστοιχία κυψελών καυσίμου σε εξωτερικά φορτία. Η επικοινωνία του πίνακα ελέγχου με τον εξωτερικό εξοπλισμό πραγματοποιείται μέσω της σειριακής σύνδεσης RS-485, με τα δεδομένα να μεταδίδονται κάθε 200ms.

### 3. Σύστημα διαχείρισης ενέργειας

Το σύστημα διαχείρισης ενέργειας χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της ισχύς εξόδου της ΚΚ. Περιλαμβάνει έναν ενσωματωμένο dc-dc μετατροπέα και έναν αντιστροφέα ο οποίος μετατρέπει τη συνεχή τάση σε εναλλασσόμενη. Ο dc-dc μετατροπέας χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση της τάσης εξόδου της κυψέλης σε μια ονομαστική τιμή 24 V. Οι μπαταρίες που περιλαμβάνονται στο σύστημα αποθηκεύουν ισχύ όποτε αυτό καθίσταται εφικτό. Το σύστημα μας δίνει τη δυνατότητα απευθείας χρησιμοποίησης της dc τάσης εξόδου μέσω καλωδίων για σύνδεση για παράδειγμα με έναν εξωτερικό αντιστροφέα.

Ο αντιστροφέας τώρα δίνει στην έξοδο μια AC τάση με ενεργό τιμή 230 Vrms ικανή να τροφοδοτήσει φορτία έως 1200 W. Πρόκειται για ένα απλό αντιστροφέα τύπου “pure sine wave” της εταιρίας COTEK, με ονομαστική ισχύ 1500 W, εύρος τάσης εισόδου από 21 έως 30 V, απόδοση της τάξης του 93%, THD μικρότερο του 3% και συστήματα προστασίας από βραχυκυκλώματα, υπερεντάσεις και ανάστροφες ροές ρευμάτων. Ένα εσωτερικό ρελέ φορτίου προσφέρει αξιόπιστη σύνδεση/αποσύνδεση της εξόδου του μετατροπέα και του αντιστροφέα.

Μέσω του συστήματος διαχείρισης ενέργειας γίνεται η εκκίνηση αλλά και ο τερματισμός λειτουργίας ολόκληρου του συστήματος, ενώ περιλαμβάνει μια οθόνη αλλά και πληθώρα λυχνιών μέσω των οποίων ενημερωνόμαστε για την ορθή λειτουργία της συσκευής.



Σχήμα 3.6: Σύστημα διαχείρισης ενέργειας

#### 4. Ηλεκτρονικό φορτίο

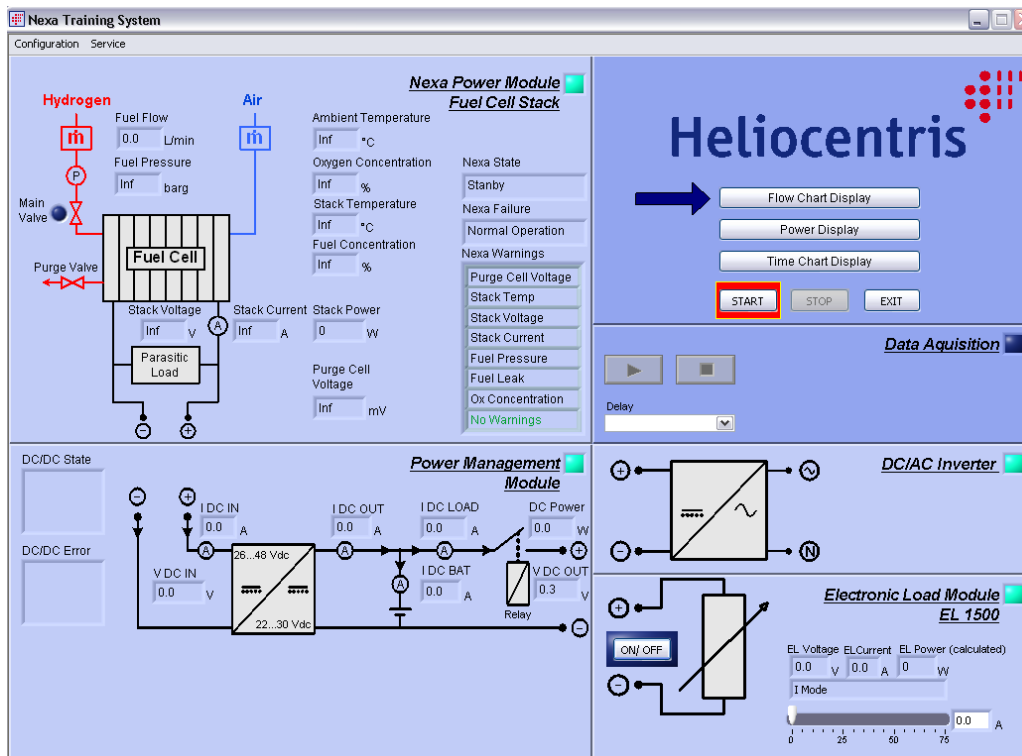
Το εκπαιδευτικό σύστημα της Nexa, παρέχει ένα ενσωματωμένο ηλεκτρονικό φορτίο μέσω του οποίου μπορούμε να διεξάγουμε πειράματα που προσομοιώνουν πραγματικές εφαρμογές και έτσι να εξετάσουμε τη συμπεριφορά της κυψέλης σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Συνεπώς, μπορούμε να διαβάσουμε τους παράγοντες που δίνουν πληροφορίες για την κατάσταση λειτουργίας της ΣΚΚ και την κατανάλωση του συστήματος και να τις χρησιμοποιήσουμε για περαιτέρω μελέτες. Το ηλεκτρονικό φορτίο δρα ως μια ηλεκτρονικά ελεγχόμενη αντίσταση, δηλαδή μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα με ελεγχόμενο τρόπο. Το σύστημα μας δίνει τη δυνατότητα ελέγχου του ηλεκτρονικού φορτίου τόσο χειροκίνητα όσο και μέσω προγράμματος. Είναι σε θέση να υποστηρίξει λειτουργία σταθερού ρεύματος, ισχύος ή σταθερής εμπέδησης.

#### 5. Υπολογιστής και Λογισμικό

Το τελευταίο κομμάτι του συστήματος της Nexa είναι ένας ενσωματωμένος υπολογιστής που συνοδεύεται από LCD οθόνη. Περιλαμβάνει δυο εγκατεστημένα προγράμματα για την παρακολούθηση του συστήματος, το λογισμικό Nexa training system και το λογισμικό NEXA OEM. Το πρώτο περιγράφει κυρίως τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του συστήματος, δηλαδή την τάση εξόδου της συστοιχίας, την τάση στο μετατροπέα, το ρεύμα στο φορτίο κ.α., ενώ το δεύτερο μας ενημερώνει κυρίως για τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της ΣΚΚ, δίνοντας πληροφορίες για μεταβλητές όπως η κατανάλωση καυσίμου, η πίεση των αερίων, η θερμοκρασία της στοίβας κ.λπ.

Στο Σχήμα 3.7 παραθέτουμε μια εικόνα του προγράμματος Nexa Training System. Όπως βλέπουμε μας δίνει μια πλήρη εικόνα των παραμέτρων του συστήματος που λαμβάνουμε από όλους τους εξωτερικά τοποθετημένους αισθητήρες. Ταυτόχρονα

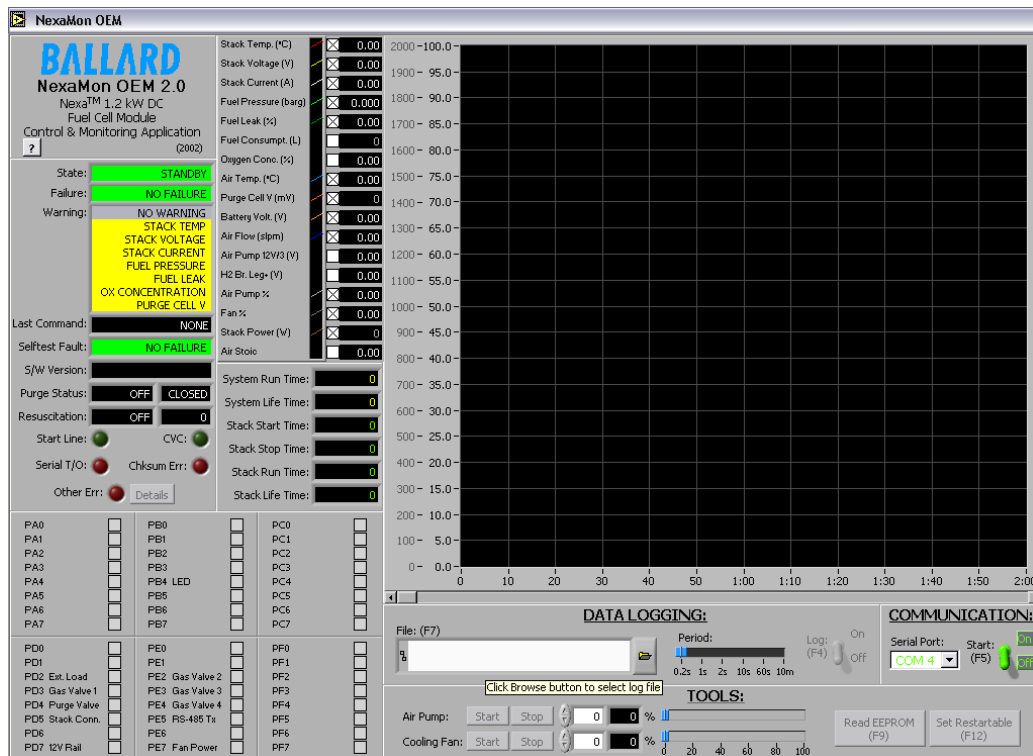
όντας συνδεδεμένο με το ηλεκτρονικό φορτίο δίνει τη δυνατότητα απομακρυσμένου ελέγχου. Πιο συγκεκριμένα δίνει τη δυνατότητα επιλογής του ακριβές ποσού του ρεύματος ή της ισχύος που θέλουμε να δούμε στην έξοδο και έτσι να εξετάσουμε τη συμπεριφορά της ΚΚ σε απότομες μεταβολές του φορτίου.



Σχήμα 3.7: Nexa Training System

Το πρόγραμμα ακόμα προσφέρει τη δυνατότητα παρουσίασης των δεδομένων τόσο υπό μορφή διαγράμματος ροής ισχύος (Power Display), όσο και σαν συνάρτηση του χρόνου (Time chart Display). Στην επιλογή Power Display βλέπουμε την απόδοση και τις απώλειες μετά από κάθε υποσύστημα, ενώ στο Time Display βλέπουμε τη συμπεριφορά κάποιων ποσοτήτων καθώς μεταβάλλεται ο χρόνος προσομοίωσης, ενώ μπορούμε να δούμε τη σχέση μεταξύ τάσης και ρεύματος.

Αντίστοιχα και στο πρόγραμμα NEXA OEM μια εικόνα του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8 βλέπουμε τη μεταβολή ποσοτήτων όπως η θερμοκρασία, η υγρασία ή και πίεση των αερίων συναρτήσει του χρόνου. Έτσι, μπορούμε να δούμε αν και κατά πόσο κάποιες μεταβλητές επηρεάζουν την τάση και το ρεύμα στην έξοδο της κυψέλης. Τέλος και τα δυο προγράμματα δίνουν τη δυνατότητα εξαγωγής των μετρήσεων σε αρχεία τύπου excel ή txt, για την πραγματοποίηση περαιτέρω αναλύσεων.



Σχήμα 3.8: Nexa OEM

### 3.2 Λειτουργική συμπεριφορά εκπαιδευτικού συστήματος NEXA

Προκειμένου να δημιουργήσουμε ένα ισοδύναμο μαθηματικό μοντέλο της ΚΚ του εργαστηρίου, το οποίο θα είναι κατάλληλο για χρήση σε προσομοιώσεις ηλεκτρικών κυκλωμάτων, ήταν απαραίτητο σε πρώτη φάση να κατανοήσουμε πλήρως τη λειτουργία αλλά και τυχόν ιδιαιτερότητες στη συμπεριφορά της. Ωστόσο, έπρεπε πάντοτε να έχουμε στο μυαλό μας ότι η υπό-μελέτη ΣΚΚ πρόκειται για ένα ολοκληρωμένο εκπαιδευτικό σύστημα, που περιλαμβάνει συστήματα προστασίας που πιθανώς επηρεάζουν την ανεξάρτητη λειτουργία της κυψέλης, ενώ ταυτόχρονα απαρτίζεται από διάφορα ανεξάρτητα τμήματα τα οποία και συνδυάζονται μεταξύ τους. Ταυτόχρονα, λόγω του γεγονότος ότι πρόκειται για ένα πραγματικό σύστημα, το οποίο μάλιστα ήταν για χρόνια εκτός λειτουργίας, δεν μπορούσαμε να βασιστούμε στα δεδομένα που είχαμε από τον κατασκευαστή (datasheet), αφού η λειτουργική συμπεριφορά του μπορεί να ήταν αρκετά διαφοροποιημένη. Συνεπώς, ήταν απαραίτητη η διενέργεια πειραμάτων για την ανάλυση της συμπεριφοράς της ΣΚΚ.

### 3.2.1 Απομόνωση ΣΚΚ από το υπόλοιπο σύστημα

Το εκπαιδευτικό σύστημα της Nexa ακολουθεί το δομοστοιχειωτό σχεδιασμό, όπως εξηγήσαμε αναλυτικά στην ενότητα 3.1. Υπό κανονικές συνθήκες το συνολικό σύστημα έχει κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε ανάμεσα στην ΣΚΚ και στο φορτίο να παρεμβάλλεται πάντα το σύστημα διαχείρισης ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, η τροφοδότηση ενός φορτίου γίνεται είτε από την dc τάση στην έξοδο του μετατροπέα, είτε από την ac τάση στην έξοδο του αντιστροφέα. Αυτό είναι εμφανές και από το Σχήμα 3.9. Βλέπουμε ότι η τάση εξόδου της κυψέλης (Power Out) τροφοδοτείται σαν είσοδος στον μετατροπέα (Power IN) και στη συνέχεια συνδέουμε το ηλεκτρονικό φορτίο με τους ακροδέκτες εξόδου (DC OUT) του μετατροπέα. Η παρεμβολή όμως του συστήματος διαχείρισης ενέργειας είναι πιθανό να επηρεάζει την λειτουργική απόκριση της κυψέλης και η τάση ή το ρεύμα στην έξοδο της συστοιχίας να είναι διαφορετικό από ότι στην πραγματικότητα.

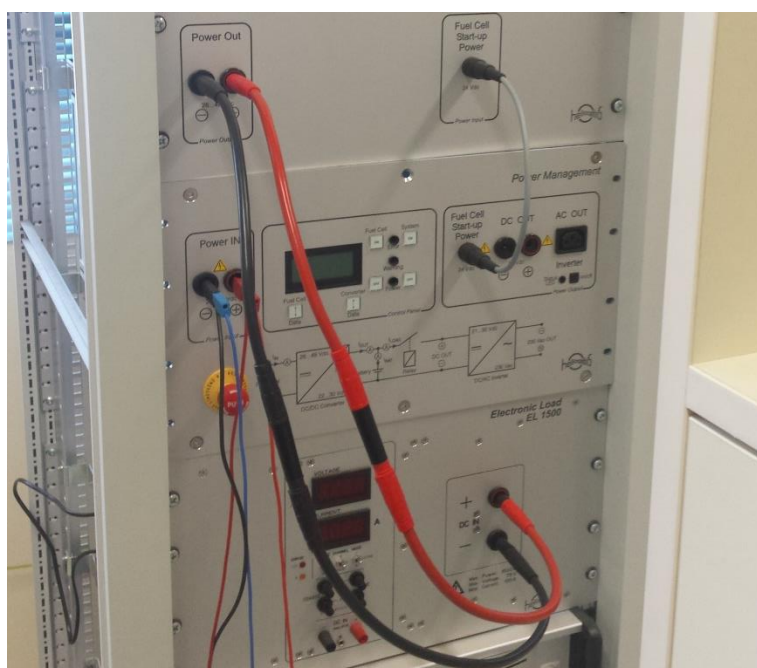


Σχήμα 3.9: Εκπαιδευτικό σύστημα της εταιρίας Nexa

Δυστυχώς όμως, η πλήρης παράκαμψη του συστήματος διαχείρισης ενέργειας δεν ήταν απλή υπόθεση, αφού περιλαμβάνει συστήματα ελέγχου και συστήματα προστασίας που είναι αναγκαία για τη λειτουργία του συνολικού συστήματος. Παρατηρήσαμε ότι για να διατηρείται το σύστημα σε λειτουργία, έπρεπε ο boost μετατροπέας να βλέπει στην είσοδο του συστήματος ισχύος μια dc τάση μεγαλύτερη των 42 V. Εάν τώρα ο μετατροπέας, δεν έβλεπε κάποια τάση ή η τάση αυτή ήταν μικρή οδηγούσε το σύστημα σε απενεργοποίηση ύστερα από σφάλμα (shut down failure). Στην ουσία το σύστημα διαχείρισης ενέργειας για να λειτουργήσει και κατ' επέκταση να επιτρέψει την ομαλή λειτουργία ολόκληρης της

συνδεσμολογίας, απαιτεί μια τάση πόλωσης. Λόγω του γεγονότος ότι η ΣΚΚ της Nexa αποτελείται από 46 κύτταρα, τα οποία στην έξοδο τους δίνουν μια τάση 42-46 V, είναι πιθανό ο μετατροπέας να αναμένει αυτό το επίπεδο της τάσης σε standby mode.

Για να ξεπεράσουμε αυτό το ζήτημα συνδέσαμε στην είσοδο του μετατροπέα ένα dc τροφοδοτικό με τάση ρυθμισμένη στα 43 V, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.χ. Βλέπουμε ότι στους ακροδέκτες του Power IN εισέρχονται τα καλώδια από το τροφοδοτικό, ενώ το φορτίο πια τροφοδοτείται απευθείας από την έξοδο της ΣΚΚ, παρακάμπτοντας έτσι πλήρως το block 'Power Management'. Βεβαίως, αντί του ηλεκτρονικού φορτίου μπορούμε να συνδέσουμε οποιοδήποτε άλλο φορτίο ή και έναν εξωτερικό μετατροπέα.

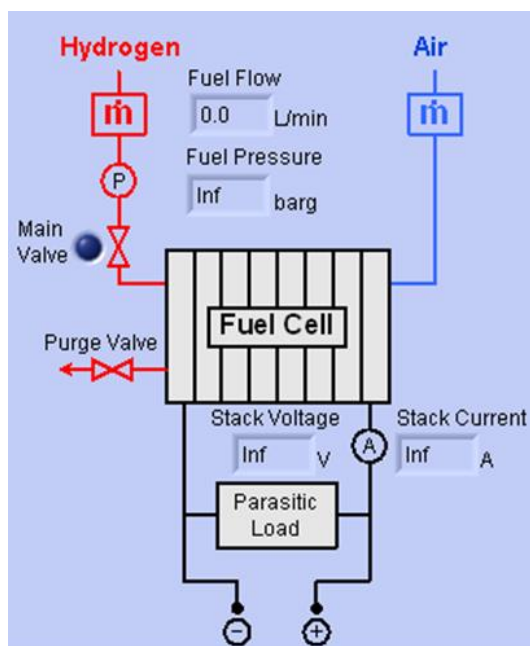


Σχήμα 3.10: Εκπαιδευτικό σύστημα της εταιρίας Nexa

### 3.2.2 Επίδραση παρασιτικών αντιστάσεων

Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζουμε ένα σχηματικό διάγραμμα που περιγράφει τη λειτουργία της ΣΚΚ. Η κυψέλη τροφοδοτείται με υδρογόνο και αέρα και στην έξοδο της δίνει μια τάση (Stack Voltage) και ένα ρεύμα (Stack Current). Παρατηρούμε ότι το ρεύμα αυτό δεν τροφοδοτείται απευθείας στους ακροδέκτες εξόδου, αλλά ένα μέρος του καταναλώνεται σε ένα εσωτερικό φορτίο. Το φορτίο αυτό ονομάζεται παρασιτικό φορτίο (Parasitic Load) και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος καταναλώνει ένα ρεύμα περίπου 1.3 A.





Σχήμα 3.11: Σχηματικό διάγραμμα λειτουργίας της ΣΚΚ

Όπως αναλύσαμε και στις αρχές αυτού του κεφαλαίου, η ΚΚ απαιτεί πολύπλοκα συστήματα υποστήριξης και ελέγχου για την εύρυθμη λειτουργία της. Η ΚΚ από μόνη της είναι μια στιβαρή κατασκευή, χωρίς απώλειες, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα συστήματα που την απαρτίζουν. Πιο συγκεκριμένα, σε συστήματα υδρογόνου – οξυγόνου, το οξυγόνο συνήθως προέρχεται από έναν ανεμιστήρα ή από ένα συμπιεστή για τα υπό πίεση συστήματα. Στην πρώτη περίπτωση το οξυγόνο αποβάλλεται άμεσα στο περιβάλλον, ενώ στη δεύτερη η πίεση διατηρείται σταθερή με τη χρήση ενός ρυθμιστή πίεσης, όπως άλλωστε συμβαίνει και στη δική μας περίπτωση. Σε κάθε περίπτωση, είτε μιλάμε για έναν ανεμιστήρα, είτε για έναν συμπιεστή, πρόκειται για έναν ηλεκτρικό κινητήρα που απαιτεί ηλεκτρική ενέργεια και ως εκ τούτου αντιπροσωπεύει μια απώλεια ισχύος ή την ύπαρξη ενός παρασιτικού φορτίου. Η ύπαρξη του παρασιτικού φορτίου ενδέχεται να έχει μεγάλη επίδραση στην τελική απόδοση της ΣΚΚ γεγονός που αποτελεί αντικείμενο μελέτης.

Προκειμένου να εξακριβώσουμε την ακριβή τιμή του ρεύματος που καταναλώνεται στο παρασιτικό φορτίο ( $I_{par}$ ), πραγματοποιήσαμε ένα μεγάλο αριθμό δοκιμών και παρατηρήσαμε ότι η τιμή του  $I_{par}$  μεταβάλλεται καθώς αλλάζει και το ρεύμα της κυψέλης ( $I_{stack}$ ). Συνεπώς, δεν μπορούμε να θεωρήσουμε το παρασιτικό φορτίο σαν μια σταθερής τιμής αντίσταση, κάτι απόλυτα φυσιολογικό, αφού όσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα εξόδου, τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία του συστήματος και συνεπώς τόσο μεγαλύτερες είναι και οι απαιτήσεις σε ψύξη. Το ωφέλιμο ρεύμα, δηλαδή το ρεύμα που εν τέλει φτάνει στην έξοδο, προκύπτει από την αφαίρεση μεταξύ του ρεύματος στην έξοδο της ΣΚΚ και του ρεύματος που καταναλώνεται στο παρασιτικό φορτίο.

$$I_{stack} = I_{out} + I_{par} \Rightarrow I_{out} = I_{stack} - I_{par} \quad (3.1)$$

Οι τιμές του παρασιτικού φορτίου συναρτήσει του  $I_{out}$  παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Κατανάλωση ρεύματος στο παρασιτικό φορτίο

$I_{out}$ (A)	$I_{par}$ (A)
0	1.26
1-4	1.3
5-7	1.4
8-9	1.5
10-11	1.6
12-13	1.7
>14	1.8

Στο σχήμα 3.11 το παρασιτικό φορτίο φαίνεται σαν να είναι συνδεδεμένο παράλληλα με την τάση εξόδου της ΣΚΚ και συνεπώς θεωρητικά η τάση στους ακροδέκτες εξόδου θα έπρεπε να είναι η ίδια. Στην πράξη όμως κάτι τέτοιο δεν ισχύει. Ύστερα από μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε με τη χρήση πολύμετρου, διαφάνηκε ότι υπάρχει μια περίπου σταθερή διαφορά τάσης της τάξης του 1 V ανάμεσα στην τάση της ΣΚΚ ( $V_{stack}$ ) και στην τάση στην έξοδο ( $V_{out}$ ). Στην ουσία δηλαδή μπορούμε να πούμε ότι ένα μέρος του παρασιτικού φορτίου είναι συνδεδεμένο σε σειρά και δημιουργεί αυτή την πτώση τάσης την οποία και προφανώς θα έπρεπε να λάβουμε υπόψη μας κατά το σχεδιασμό του ισοδύναμου μοντέλου στο Simulink.

$$V_{out} = V_{stack} - 1 \quad (3.2)$$

### 3.2.3 Ανάλυση λειτουργίας ΣΚΚ

Αφού ολοκληρώσαμε τις απαραίτητες συνδέσεις, ήμασταν έτοιμοι να εξετάσουμε τη συμπεριφορά της ΚΚ, ώστε να αναγνωρίσουμε τυχόν ιδιαιτερότητες στη λειτουργία της. Για το σκοπό αυτό συνδέσαμε στην έξοδο της κυψέλης το ηλεκτρονικό φορτίο και ρυθμίζοντας κατάλληλα την τιμή του πήραμε μετρήσεις για διαφορετικά επίπεδα ισχύος.

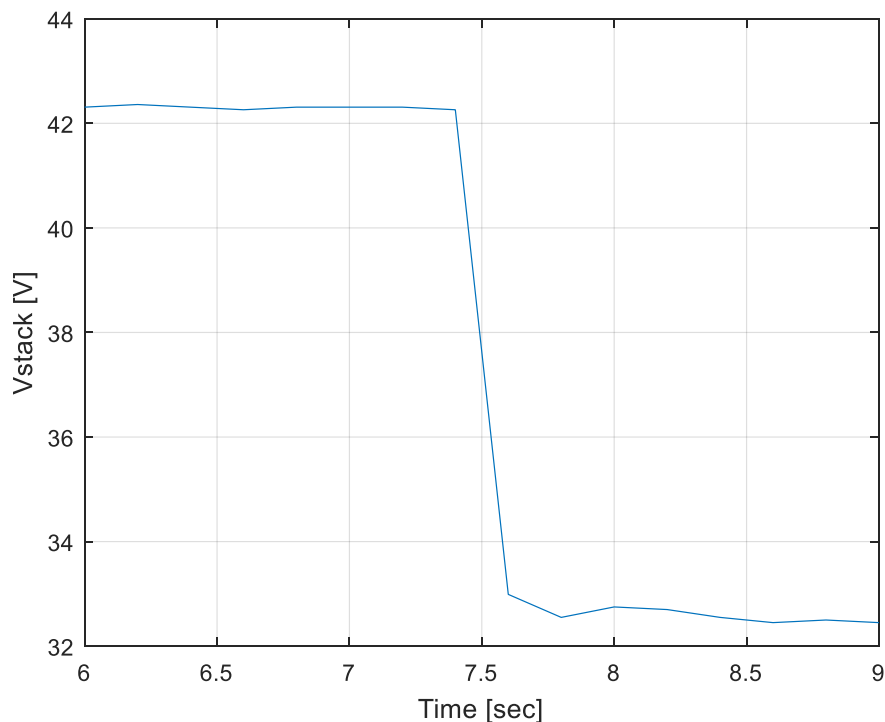
Η πρώτη παρατήρηση που κάναμε είναι ότι επειδή ακριβώς πρόκειται για ένα πραγματικό σύστημα, το οποίο επηρεάζεται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων, δεν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι έχει συνεχώς μια σταθερή συμπεριφορά. Η τάση και το ρεύμα στην έξοδο της ΣΚΚ, επηρεάζονται από παράγοντες όπως η

θερμοκρασία περιβάλλοντος, η πίεση των αερίων, η υγρασία της μεμβράνης, κ.α, οι οποίοι μεταβάλλονται καθώς το σύστημα εργάζεται και παράγει ισχύ.

Προκειμένου, λοιπόν, το σύστημα να μεταβεί σε «σταθερή κατάσταση» απαιτείται αρχικά η κυψέλη να λειτουργήσει για κάποιο χρονικό διάστημα υπό φορτίο, να μεταβληθούν οι τιμές των παραμέτρων που επηρεάζουν τη λειτουργία της και να δράσουν τα εσωτερικά συστήματα ελέγχου (ο ρυθμιστής πίεσης, το σύστημα ψύξης, κ.λ.π) για να σταθεροποιηθούν κατά το δυνατόν αυτές οι τιμές. Με απλά λόγια δηλαδή, το σύστημα πρέπει να «ζεστάνει» και στη συνέχεια είναι σε θέση να λειτουργήσει με ένα σταθερό τρόπο. Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την κατάλληλη προσαρμογή των παραμέτρων του συστήματος προσδιορίζεται σε 3 - 5 λεπτά λειτουργίας, υπό χαμηλό φορτίο της τάξης των 200 – 300 W. Σε αντίθετη περίπτωση εκείνο που παρατηρήσαμε ήταν ότι καθώς πέρναγε ο χρόνος βλέπαμε ένα διαφορετικό ρεύμα στην έξοδο για το ίδιο επίπεδο τάσης, κάτι που φυσικά δεν μπορεί να είναι αποδεκτό.

Η δεύτερη παρατήρηση που κάναμε έχει να κάνει με τον τρόπο που ανταποκρίνεται η ΣΚΚ σε μια βηματική μεταβολή του φορτίου. Σε μια τέτοια περίπτωση, θεωρητικά η τάση και το ρεύμα στην έξοδο της κυψέλης θα έπρεπε να μεταβάλλουν την τιμή τους ακαριαία, προκειμένου να καλύψουν τις νέες απαιτήσεις του φορτίου. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει αλλά στην πράξη παρουσιάζεται μια μικρή καθυστέρηση. Ένα στιγμιότυπο της τάσης σε μια βηματική μεταβολή του φορτίου φαίνεται στο Σχήμα 3.12.

Όπως βλέπουμε από την εικόνα, η τάση παρουσιάζει μια μικρή καθυστέρηση της τάξης των 400 ms έως ότου πάρει την καινούργια τιμή της. Η τάση της κυψέλης έχει αυτή την συμπεριφορά γιατί καθώς το φορτίο μεταβάλλεται, στην προκειμένη περίπτωση αυξάνεται, αυξάνονται και οι απαιτήσεις σε ρεύμα. Για να μπορέσει η ΣΚΚ να καλύψει την αυξανόμενη αυτή ζήτηση πρέπει να δώσει περισσότερη ισχύ και άρα να αυξήσει τη ροή υδρογόνου στην άνοδο και οξυγόνου στην κάθοδο. Από αυτό, λοιπόν, συμπεραίνουμε ότι η καθυστέρηση αυτή οφείλεται στην αργή μεταβολή του υδρογόνου και του οξυγόνου μέσα στην κυψέλη. Στα σύγχρονα συστήματα ΚΚ, όπως αυτό που έχουμε στη διάθεση μας στο εργαστήριο, υπάρχει αποθηκευμένη μια ποσότητα υδρογόνου σε μια μικρή «δεξαμενή» ώστε να είναι άμεσα διαθέσιμο στην περίπτωση βηματικών μεταβολών του φορτίου. Με αυτό τον τρόπο οι μεταβολές καλύπτονται σε μερικά msec και στη συνέχεια υδρογόνο μεταφέρεται από τις μπουκάλες για να αναπληρώσει την ποσότητα που δαπανήθηκε.

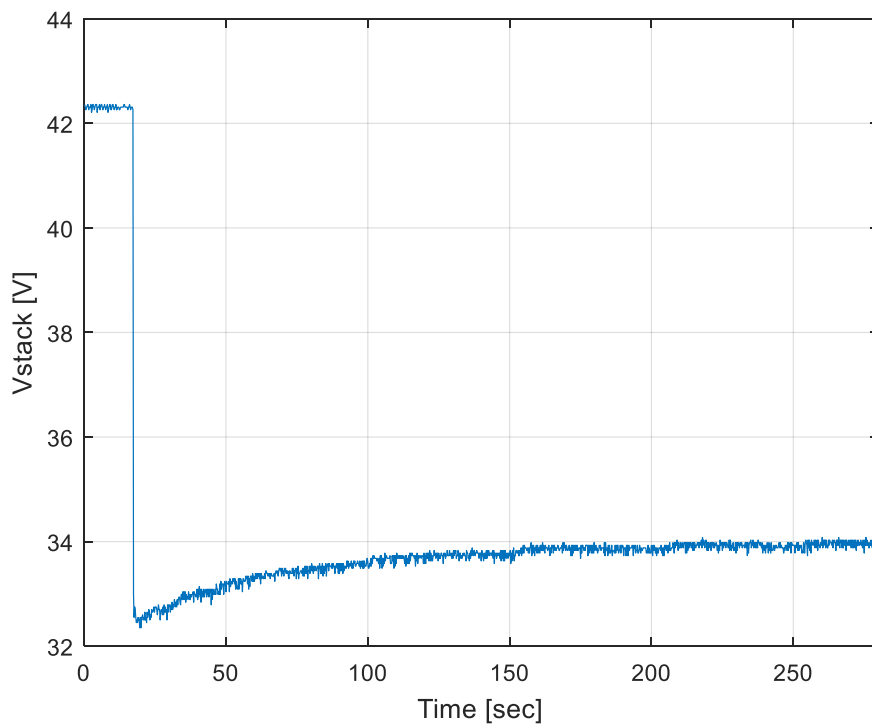


Σχήμα 3.12: Μεταβολή τάσης για βηματική μεταβολή φορτίου

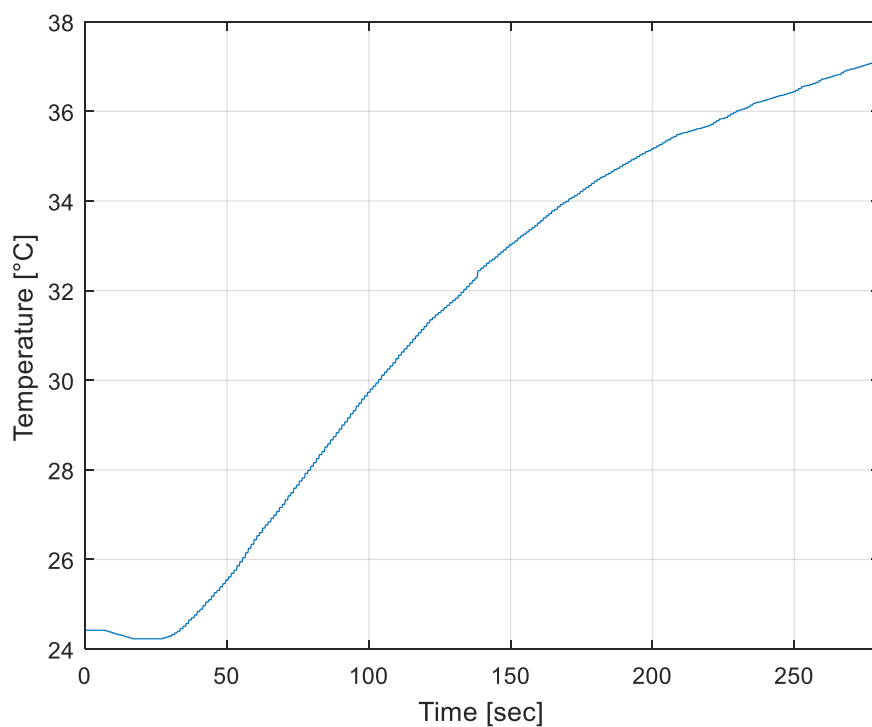
Ωστόσο, η καθυστέρηση στη μεταβολή της τάσης δεν ήταν το μόνο που παρατηρήσαμε, κατά τη διάρκεια μιας βηματικής μεταβολής του φορτίου. Όπως είναι εύκολο να δούμε και από το Σχήμα 3.13 η τάση δεν παίρνει άμεσα την τελική της τιμή, αλλά συνεχίζει να αυξάνει με εκθετικό ρυθμό, για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα της τάξης των 100 sec, μέχρι που στο τέλος φτάνει στη σταθερή κατάσταση όπου και σταθεροποιείται.

Προκειμένου η ΣΚΚ να καλύψει τις αυξημένες απαιτήσεις ισχύος, εξαναγκάζεται να λειτουργήσει πιο έντονα για να αυξήσει την παραγωγή της κάτι που έχει σαν συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κυψέλης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του παρασιτικού φορτίου με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας επιπλέον πτώσης τάσης. Το παρασιτικό φορτίο αυξάνεται λόγω της δράσης του ανεμιστήρα στην προσπάθεια του να σταθεροποιήσει τη θερμοκρασία της κυψέλης. Συνεπώς, η κυψέλη πρέπει να αυξήσει την τάση της για να συνεχίσει να ικανοποιεί το σταθερό φορτίο στην έξοδο. Άρα βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας, αυξάνεται και η τάση της ΣΚΚ.

Η κατάσταση αυτή συνεχίζεται έως ότου η θερμοκρασία πιάσει μια ελάχιστη τιμή πάνω από την οποία η συμπεριφορά της αρχίζει να ομαλοποιείται. Στο Σχήμα 3.14 παρουσιάζουμε τη μεταβολή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κυψέλης για τη βηματική μεταβολή που εξετάσαμε.



Σχήμα 3.13: Μεταβολή τάσης για βηματική μεταβολή φορτίου



Σχήμα 3.14: Μεταβολή θερμοκρασίας για βηματική μεταβολή φορτίου

Βλέπουμε πως όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 33 °C, κάτι που συμβαίνει για χρόνο  $t=150$  sec, η τάση αρχίζει να σταθεροποιείται και δεν μεταβάλλεται παρά το γεγονός ότι η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνει λόγω της διαρκούς λειτουργίας της

κυψέλης. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι το σύστημα πρέπει να πιάσει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, με απλά λόγια να «ζεστάνει» και από εκείνο το σημείο και μετά μεταβαίνει σε σταθερή κατάσταση. Η θερμοκρασία θα συνεχίσει να αυξάνεται έως ότου σε κάποιο σημείο φτάσει σε μια μέγιστη τιμή και το σύστημα ψύξης δράσει με έντονο τρόπο ώστε να την επαναφέρει στα επιθυμητά επίπεδα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΕΞΟΜΟΙΩΣΗΣ ΣΚΚ

#### 4.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα κυψελών καυσίμου στη διεθνή βιβλιογραφία. Αυτά σε γενικές γραμμές μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: στα χημικά μοντέλα, στα εμπειρικά-πειραματικά μοντέλα και στα ηλεκτρικά. Τα πρώτα περιλαμβάνουν πολύπλοκα χημικά και θερμοδυναμικά φαινόμενα και απαιτούν ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων που είναι δύσκολο να είναι γνωστοί εκ των προτέρων και είναι ακόμα πιο δύσκολο να ενσωματωθούν σε ένα πρόγραμμα προσομοίωσης ηλεκτρικών κυκλωμάτων, τύπου Simulink. Τα πειραματικά μοντέλα βασίζονται σε πίνακες λειτουργίας και σε εμπειρικές εξισώσεις, είναι πιο απλά στην κατανόηση, αλλά δεν μπορούν να περιγράψουν τη δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης στη μεταβολή κάποιων παραμέτρων, όπως της ροής καυσίμου, της θερμοκρασίας κ.λπ. Τα ηλεκτρικά μοντέλα τώρα αντιπροσωπεύουν την ΚΚ μέσω ηλεκτρικών στοιχείων (πυκνωτές, αντιστάσεις). Δεν χρησιμοποιούν θερμοδυναμικές εξισώσεις, αλλά είναι κατάλληλα για την εξομοίωση ηλεκτρικών συστημάτων.

Στο μοντέλο που περιλαμβάνεται στη βιβλιοθήκη του Simulink και παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στην [10], παρουσιάζεται μια νέα προσέγγιση στη μοντελοποίηση των ΚΚ. Πρόκειται για ένα μοντέλο που συνδυάζει τα χαρακτηριστικά των ηλεκτρικών και των χημικών μοντέλων και απαιτεί δεδομένα για την κυψέλη που περιλαμβάνονται στα datasheet των κατασκευαστών και άρα είναι εύκολα διαθέσιμα. Είναι κατάλληλο για προσομοιώσεις και μπορεί να δείξει την επίδραση που έχουν οι λειτουργικές συνθήκες στη συμπεριφορά της κυψέλης.

#### 4.2 Περιγραφή μοντέλου αναφοράς

Το αναλυτικό μοντέλο του block 'Fuel Cell Stack' που περιλαμβάνεται στο Simulink παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16. Πρόκειται για ένα μοντέλο που αναπαριστά μια ΣΚΚ, ενώ δίνει τη δυνατότητα διακυμάνσεων σε εξωτερικές μεταβλητές όπως η θερμοκρασία, οι πιέσεις των αντιδρώντων, η σύνθεση του καυσίμου και του αέρα κ.α. Αυτές οι μεταβολές επηρεάζουν την κλίση Tafel ( $A$ ), το ρεύμα ανταλλαγής ( $i_0$ ) και την τάση ανοιχτού κυκλώματος  $E_{OC}$ . Η συστοιχία αναπαρίσταται μέσω μιας ελεγχόμενης πηγής τάσης σε σειρά με μια αντίσταση. Η τάση στα άκρα της αντίστασης ( $E$ ) δίνεται από την Εξίσωση 4.1, ενώ η τάση εξόδου της ΣΚΚ ( $V_{fc}$ ) από την Εξίσωση 4.2:

$$E = E_{oc} - NA \cdot \ln\left(\frac{i_{fc}}{i_0}\right) \frac{1}{sT_d/3+1} \quad (4.1)$$

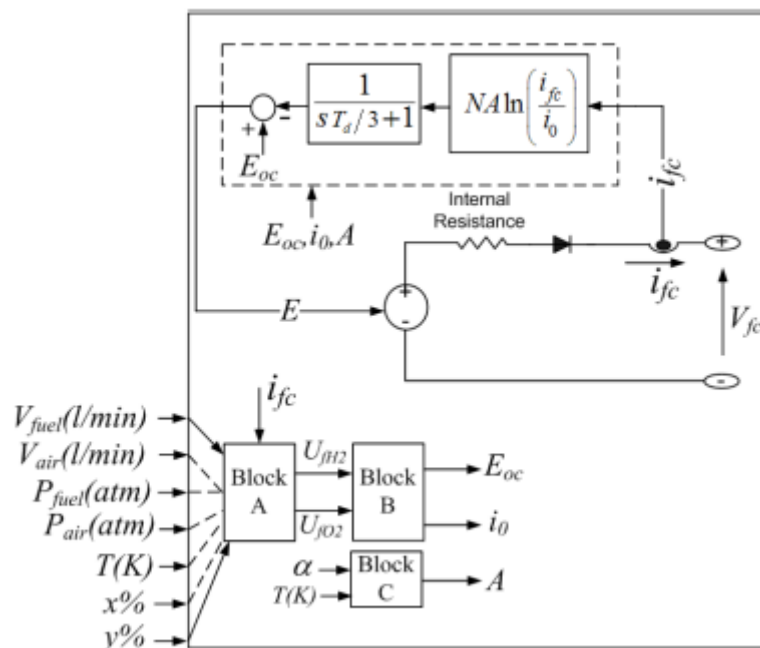
$$V_{fc} = E - R_{ohm} i_{fc} \quad (4.2)$$

Όπου  $N$  : ο αριθμός των κυψελών,

$T_d$  : ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το 95% της μεταβολής,

$i_{fc}$  : το ρεύμα της συστοιχίας,

$R_{ohm}$  : η εσωτερική αντίσταση



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα αναπαράστασης ΣΚΚ

Το συγκεκριμένο μοντέλο λαμβάνει υπόψη του μόνο το ένα από τα τρία είδη απωλειών, τις απώλειες ενεργοποίησης κάτι που φαίνεται από την Εξίσωση 4.1. Αυτές οι απώλειες μοντελοποιούνται ηλεκτρικά μέσω ενός παράλληλου βρόχου RC. Συνεπώς, στην περίπτωση μιας απότομης αλλαγής στο ρεύμα της ΣΚΚ, θα υπάρξει μια καθυστέρηση στην μεταβολή της τάσης η οποία είναι περίπου ίση με 3 φορές την τιμή της σταθεράς χρόνου ( $\tau=RC$ ). Αυτή η καθυστέρηση ενσωματώνεται στο μοντέλο μέσω μιας πρωτοβάθμιας συνάρτησης μεταφοράς  $\left(\frac{1}{sT_d/3+1}\right)$ , όπου  $T_d$  είναι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει στο 95% της μεταβολής.

Η Εξίσωση 4.2 από την άλλη δίνει την τάση στην έξοδο της ΣΚΚ, λαμβάνοντας υπόψη τις ωμικές απώλειες. Η τοποθέτηση της διόδου στο Σχήμα 4.1 γίνεται για την



αποφυγή ανάστροφης ροής ρεύματος προς την κυψέλη. Συνεπώς, μια πρώτη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι ότι από το συγκεκριμένο μοντέλο αμελούνται οι απώλειες συγκέντρωσης και λαμβάνονται υπόψη μονάχα τα δυο άλλα είδη απωλειών, ωμικές και απώλειες ενεργοποίησης.

Για τον υπολογισμό τώρα της τάσης εξόδου της κυψέλης ( $V_{fc}$ ) πρέπει να υπολογίζουμε την τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $E_{oc}$ ), το ρεύμα  $i_0$  και την κλίση Tafel (A). Η κλίση Tafel προκύπτει με τον ίδιο τρόπο όπως υπολογίστηκε και από την Εξίσωση 2.18. Οι εξισώσεις για τον υπολογισμό τόσο της τάσης ανοιχτού κυκλώματος όσο και του ρεύματος  $i_0$  είναι οι ακόλουθες:

$$E_{oc} = K_c E_n \quad (2.38)$$

$$i_0 = \frac{zFk(p_{H_2} + p_{O_2})}{Rh} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (2.39)$$

Όπου  $K_c$  : σταθερά τάσης σε ονομαστικές συνθήκες λειτουργίας,

$E_n$  : η εξίσωση του Nernst,

$k$  : η σταθερά του Boltzmann ( $= 1.38 \times 10^{-23}$  J/K),

$h$  : η σταθερά του Planck ( $= 6.626 \times 10^{-34}$  J s),

$T$ : θερμοκρασία λειτουργίας (K) και

$\Delta G$ : Φράγμα ενεργοποίησης της ΚΚ το οποίο εξαρτάται από τον τύπο του ηλεκτροδίου και τον καταλύτη που χρησιμοποιείται.

Για τον υπολογισμό των μερικών πιέσεων  $p_{H_2}$  και  $p_{O_2}$  πρέπει πρώτα να υπολογιστούν οι συντελεστές χρήσης  $U_{f_{H_2}}$  και  $U_{f_{O_2}}$  οι οποίοι με τη σειρά τους υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$U_{f_{H_2}} = \frac{60000 R T i_{fc}}{z F P_{fuel} V_{fuel} x\%} \quad (2.40)$$

$$U_{f_{O_2}} = \frac{60000 R T i_{fc}}{2 z F P_{air} V_{air} y\%}$$

Όπου  $P_{fuel}$  : Πίεση υδρογόνου (atm)

$P_{air}$  : Πίεση ατμοσφαιρικού αέρα (atm)

$V_{fuel}$  : Ροή υδρογόνου (l/min)

$V_{\text{air}}$  : Ροή ατμοσφαιρικού αέρα (l/min)

$x$  : Περιεκτικότητα υδρογόνου στο καύσιμο (%)

$y$  : Περιεκτικότητα οξυγόνου στον αέρα (%)

Στη συνέχεια, με βάση τους συντελεστές χρήσης υπολογίζονται οι μερικές πιέσεις για το υδρογόνο, το οξυγόνο και το νερό σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$p_{\text{H}_2} = \left(1 - U_{f_{\text{H}_2}}\right) x\% P_{\text{fuel}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \left(1 - U_{f_{\text{O}_2}}\right) y\% P_{\text{air}} \quad (2.41)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \left(w + 2 y\% U_{f_{\text{O}_2}}\right) P_{\text{air}}$$

Όπου  $w$  : Ποσοστό υδρατμών στον αέρα (%).

Για τον υπολογισμό, όμως, της τάσης στην έξοδο της κυψέλης σύμφωνα με την Εξίσωση 2.38 πρέπει να υπολογιστεί η τάση του Nernst. Η εξίσωση για τον υπολογισμό της τάσης Nernst, εξαρτάται από μια σειρά από παράγοντες ανάμεσα στους οποίους οι μερικές πιέσεις της Εξίσωσης 2.41, ενώ η μορφή της αλλάζει ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα:

$$E_n = 1.229 + (T - 298) \frac{-44.43}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \left( p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2} \right) \quad T \leq 100^\circ\text{C} \quad (2.43)$$

$$E_n = 1.229 + (T - 298) \frac{-44.43}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad T > 100^\circ\text{C}$$

Έχοντας όλα τα παραπάνω στην διάθεση μας, ο υπολογισμός της νέας τιμής της τάσης ανοιχτού κυκλώματος αλλά και του ρεύματος ανταλλαγής είναι εύκολος μέσω των Εξισώσεων 2.38 και 2.39. Η νέα τιμή της κλίσης Tafel προκύπτει μέσα από την εξίσωση 2.18.

#### 4.2.1 Παραδοχές- Περιορισμοί Μοντέλου

Η λειτουργία του μοντέλου που μόλις περιγράφηκε βασίζεται σε μια σειρά από παραδοχές, με τις σημαντικότερες εξ' αυτών να είναι:

1. Όλα τα αέρια θεωρούνται ιδανικά
2. Η ΣΚΚ τροφοδοτείται με υδρογόνο και αέρα
3. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με ένα μηχανισμό ψύξης ο οποίος διατηρεί τη θερμοκρασία της ανόδου και της καθόδου σταθερή και ίση με τη θερμοκρασία της στοίβας.
4. Η ΣΚΚ είναι εξοπλισμένη με ένα σύστημα ύγρανσης της μεμβράνης, ώστε να διατηρεί την υγρασία στο εσωτερικό της κυψέλης σταθερή ανεξάρτητα από το φορτίο.
5. Η πτώση της πίεσης κατά μήκος των καναλιών (σωληνάκια) είναι αμελητέα
6. Η αντίσταση της κυψέλης ( $R_{ohm}$ ) είναι σταθερή κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης.

Σε αυτά το σημείο, εκείνο που πρέπει να τονίσουμε είναι ότι οι παραδοχές του συγκεκριμένου μοντέλου είναι συμβατές με την υπό μελέτη ΚΚ. Το σύστημα της Ballard που έχουμε διαθέσιμο στο εργαστήριο και μελετάμε, περιλαμβάνει συστήματα ύγρανσης και ψύξης, ενώ τροφοδοτείται με υδρογόνο και αέρα. Συνεπώς, το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να αποτελέσει βάση εξέλιξης για το δικό μας, αφού δεν παραβιάζουμε καμία από τις βασικές αρχές του.

Στον αντίποδα, όπως και καθετί άλλωστε, το μοντέλο έχει κάποιους περιορισμούς στη λειτουργία του, όπως το γεγονός ότι δεν λαμβάνει υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στη μεμβράνη για τον καθορισμό της  $R_{ohm}$ , ενώ δεν εξετάζει τις ροές των αερίων και του νερού μέσω της μεμβράνης. Ούτως η άλλως, όμως, η επίδραση των δυο αυτών παραγόντων είναι σχεδόν αμελητέα στο τελικό σύστημα.

#### 4.2.2 Μεθοδολογία εκτίμησης των παραμέτρων του μοντέλου

Προκειμένου να είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε την τάση και το ρεύμα στην έξοδο της ΚΚ, σύμφωνα με το μοντέλο που αναλύθηκε, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός 8 παραμέτρων. Οι παράμετροι αυτοί είναι:

- Η τάση ανοιχτού κυκλώματος  $E_{oc}$
- Η εσωτερική αντίσταση  $R_{ohm}$
- Το ρεύμα ανταλλαγής  $i_0$
- Ο λόγος NA
- Ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου ( $\alpha$ )

- Το φράγμα ενεργοποίησης της κυψέλης ( $\Delta G$ )
- Οι σταθερές  $K_1$  και  $K_c$

Το μεγάλο πλεονέκτημα του συγκεκριμένου μοντέλου είναι ότι για την εύρεση αυτών των παραμέτρων απαιτούνται δεδομένα που είναι διαθέσιμα στα φυλλάδια των κατασκευαστών, συνεπώς η πρόσβαση σε αυτά είναι εύκολη. Συγκεκριμένα, για την εκτίμηση των πρώτων 4 μεταβλητών απαιτείται η επίλυση ενός συστήματος 4 εξισώσεων. Χρειάζονται δυο σημεία από την ωμική περιοχή και δυο σημεία από την περιοχή ενεργοποίησης. Ειδικότερα χρειαζόμαστε:

- Την τάση και το ρεύμα στο ονομαστικό σημείο λειτουργίας ( $I_{nom}, V_{nom}$ )
- Την τάση και το ρεύμα στο μέγιστο σημείο λειτουργίας ( $I_{max}, V_{max}$ )
- Την τάση για ρεύμα 0 και 1 A ( $E_{oc}, V_1$ )

Για τους υπόλοιπους 4 παράγοντες χρειαζόμαστε τα εξής:

- Τον αριθμό των κυψελών (N)
- Ονομαστική LHV απόδοση ΣΚΚ ( $\eta_{nom}$ ), %
- Ονομαστική θερμοκρασία λειτουργίας ( $T_{nom}$ ) σε °C
- Ονομαστική ροή οξυγόνου ( $V_{air(nom)}$ ) σε l/min
- Ονομαστικές πιέσεις υδρογόνου και αέρα ( $P_{fuel(nom)}, P_{air(nom)}$ ) σε atm
- Ονομαστική σύνθεση καυσίμου, αέρα και υδρατμών ( $x_{nom}, y_{nom}, w_{nom}$ ), %

Από τις Εξισώσεις 2.36 και 2.37 μπορούμε να εξαγάγουμε σε σταθερή κατάσταση το ακόλουθο σετ εξισώσεων:

$$V_1 = E_{oc} - NA \ln i_0 - R_{ohm}$$

$$V_{nom} = E_{oc} - NA \ln \left( \frac{I_{nom}}{i_0} \right) - R_{ohm} I_{nom} \quad (2.43)$$

$$V_{min} = E_{oc} - NA \ln \left( \frac{I_{max}}{i_0} \right) - R_{ohm} I_{max}$$

Με κατάλληλη αναπροσαρμογή των όρων μας δίνει:

$$NA = \frac{(V_1 - V_{nom}) (I_{max} - 1) - (V_1 - V_{max}) (I_{nom} - 1)}{\ln(I_{nom}) (I_{max} - 1) - \ln(I_{max}) (I_{nom} - 1)}$$

$$R_{ohm} = \frac{V_1 - V_{nom} - NA \ln(I_{nom})}{I_{nom} - 1} \quad (2.44)$$

$$i_0 = e^{\frac{V_1 - E_{oc} + R_{ohm}}{NA}}$$

Οι υπόλοιποι τώρα παράγοντες υπολογίζονται με βάση τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\alpha = \frac{NR T_{nom}}{z F NA} \quad (2.45)$$

$$\Delta G = -R T_{nom} \ln\left(\frac{i_0}{K_1}\right) \quad (2.46)$$

$$K_1 = \frac{2 F k \left( p_{H_2(nom)} + p_{O_2(nom)} \right)}{h R} \quad (2.47)$$

$$p_{H_2(nom)} = x_{nom} \% \left( 1 - U_{f_{H_2(nom)}} \right) P_{fuel(nom)} \quad (2.48)$$

$$p_{O_2(nom)} = y_{nom} \% \left( 1 - U_{f_{O_2(nom)}} \right) P_{air(nom)} \quad (2.49)$$

$$K_c = \frac{E_{oc}}{E_{n(nom)}}, \quad E_{n(nom)} = E_n | U_{f_{H_2}} = U_{f_{H_2(nom)}}, \quad U_{f_{O_2}} = U_{f_{O_2(nom)}} \quad (2.50)$$

$$K = \frac{V_u}{K_c \left( U_{f_{O_2(max)}} - U_{f_{O_2(nom)}} \right)} \quad (2.51)$$

Συνεπώς, βλέπουμε ότι επιλύοντας ένα σχετικά μικρό αριθμό γραμμικών εξισώσεων είμαστε σε θέση να μοντελοποιήσουμε μια πραγματική ΚΚ. Το μοντέλο αυτό έχει παρουσιαστεί και έχει δοκιμαστεί επιτυχώς για διάφορα σενάρια λειτουργίας και έχει επιδείξει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ταυτόχρονα, κράτα την πολυπλοκότητα των εξισώσεων σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, προσφέροντας έτσι ικανοποιητική ταχύτητα εξομοίωσης. Επίσης, όπως εξηγήσαμε απαιτεί πληροφορίες οι οποίες στην πλειοψηφία τους είναι εύκολο να εξαχθούν από τα datasheet των κατασκευαστών. Από την άλλη, η κυριότερη αδυναμία του είναι η ευαισθησία που παρουσιάζει σε μεταβολές της πίεσης του αέρα και της θερμοκρασίας.

### 4.3 Υπολογισμός παραμέτρων μοντέλου

Το επόμενο βήμα αφορά την εξαγωγή των δεδομένων που μας είναι απαραίτητα από το datasheet του κατασκευαστή και στη συνέχεια τον υπολογισμό εκείνων των παραμέτρων που χρειάζονται ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζουμε τα δεδομένα που λάβαμε από τον κατασκευαστή, καθώς και μια σειρά από στοιχεία τα όποια δεν αναφέρονται στα φυλλάδια λειτουργίας, αλλά θεωρούνται σταθερά για όλες τις ΚΚ τύπου PEM. Σε αυτά περιλαμβάνονται η καθαρότητα του υδρογόνου που σχεδόν αγγίζει το 100%, το οξυγόνο στην ατμόσφαιρα που θεωρείται ίσο με 21%, οι υδρατμοί κ.α.

Πίνακας 7: Δεδομένα από datasheet και διεθνή βιβλιογραφία

Τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $E_{oc}$ )	43 V
Τάση για ρεύμα 1 A ( $V_1$ )	42.6 V
Ρεύμα στο ονομαστικό σημείο λειτουργίας ( $I_{nom}$ )	46 A
Τάση στο ονομαστικό σημείο λειτουργίας ( $V_{nom}$ )	26 V
Ρεύμα στο μέγιστο σημείο λειτουργίας ( $I_{max}$ )	70 A
Τάση στο μέγιστο σημείο λειτουργίας ( $V_{max}$ )	20 V
Αριθμός κυψελών ( $N$ )	46
Ονομαστική LHV απόδοση ΣΚΚ ( $\eta_{nom}$ )	38 %
Ονομαστική θερμοκρασία λειτουργίας ( $T_{nom}$ )	65 °C
Ονομαστική ροή οξυγόνου ( $V_{air(nom)}$ )	90 l/min
Ονομαστική πίεση υδρογόνου ( $P_{fuel(nom)}$ )	1.1709 atm
Ονομαστική πίεση αέρα ( $P_{air(nom)}$ )	1 atm
Ονομαστική σύνθεση καυσίμου ( $x_{nom}$ )	99.99 %
Ονομαστική σύνθεση αέρα ( $y_{nom}$ )	21 %
Ονομαστική σύνθεση υδρατμών ( $w_{nom}$ )	1 %

Επίσης, στον Πίνακα 8 παραθέτουμε όλες τις σταθερές που χρησιμοποιήσαμε για τον υπολογισμό των παραμέτρων εισόδου του μοντέλου. Οι σταθερές αυτές προέκυψαν από τη διεθνή βιβλιογραφία και ακολουθούν το διεθνές σύστημα μονάδων (SI).

Πίνακας 8: Σταθερές συστήματος

Σταθερά Faraday (F)	96485 A s/mol
Παγκόσμια σταθερά των αερίων (R)	8.3145 J/(mol K)
Σταθερά Boltzmann (k)	$1.38 \times 10^{-23}$ J/K
Σταθερά Planck (h)	$6.626 \times 10^{-34}$ J s
Μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta h^0(\text{H}_2\text{O}(\text{gas}))$ )	$241.83 \times 10^3$ J/mol

Τέλος, στον Πίνακα 9 παρουσιάζουμε τις εισόδους του μοντέλου όπως υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις της ενότητας 4.2. Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 7 και 8, δημιουργήσαμε ένα αρχείο στη Matlab (m file) το οποίο είναι ενσωματωμένο στο τελικό μοντέλο του Fuel Cell. Το αρχείο αυτό περιλαμβάνει όλες εκείνες τις εξισώσεις που είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό των στοιχείων του Πίνακα 9 και εκτελείται κάθε φορά πριν τη χρήση του μοντέλου. Σε περίπτωση που θέλουμε να μελετήσουμε μια διαφορετικής τεχνολογίας ΣΚΚ, το μόνο που έχουμε να κάνουμε είναι να αλλάξουμε τα δεδομένα του Πίνακα 7 και να τρέξουμε ξανά το ίδιο αρχείο.

Πίνακας 9: Δεδομένα εισόδου για το μοντέλο της ΣΚΚ

Συντελεστής χρήσης υδρογόνου ( $U_{f_{\text{H}_2}}$ )	84.25 %
Συντελεστής χρήσης οξυγόνου ( $U_{f_{\text{O}_2}}$ )	48.27 %
Μερική πίεση υδρογόνου ( $P_{\text{H}_2}$ )	0.1650 atm
Μερική πίεση οξυγόνου ( $P_{\text{O}_2}$ )	0.1085 atm
Μερική πίεση νερού ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ )	0.2128 atm
Τάση Nernst ( $E_n$ )	1.1774 V
Σταθερά τάσης σε ονομαστικές συνθήκες ( $K_c$ )	36.5207 V
Αριθμός κυψελών – κλίση Tafel (NA)	2.3632
Συντελεστής μεταφοράς φορτίου ( $\alpha$ )	0.2835
Εσωτερική αντίσταση της ΚΚ ( $R_{\text{ohm}}$ )	0.1878 Ohms
Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής ( $i_0$ )	1.0827 A
Σταθερά τάσης σε undershoot ( $K_1$ )	$1.3397 \times 10^{19}$
Φράγμα ενεργοποίησης της ΚΚ ( $\Delta G$ )	$1.2355e \times 10^5$

#### 4.4 Δημιουργία μοντέλου

Παρά ωστόσο τα σημαντικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το μοντέλο που μόλις αναλύσαμε, αν προσπαθούσαμε να το χρησιμοποιήσουμε αυτούσιο για τη μοντελοποίηση της ΚΚ του εργαστηρίου, είναι σίγουρο ότι η προσπάθεια μας θα οδηγούταν σε αποτυχία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ΣΚΚ της εταιρίας Ballard που έχουμε στο εργαστήριο έχει μια σειρά από «ιδιομορφίες» τις οποίες το μοντέλο του Simulink δεν είναι σε θέση να συμπεριλάβει.

Πρώτα απ' όλα, το μοντέλο αμελεί εντελώς την επίδραση που έχουν οι παρασιτικές αντιστάσεις και οι οποίες στην πράξη υπάρχουν σε κάθε σύγχρονο σύστημα ΚΚ το οποίο περιλαμβάνει συστήματα σταθεροποίησης της θερμοκρασίας, συστήματα ύγρανσης της μεμβράνης, διατήρησης της πίεσης κ.ο.κ. Οι παρασιτικές αυτές αντιστάσεις δημιουργούν μια πτώση της τάσης και του ρεύματος εξόδου της ΣΚΚ, σε σχέση με τις τιμές που θεωρητικά παράγουν. Με απλά λόγια δηλαδή, η ΣΚΚ δίνει στην έξοδο ένα ρεύμα  $I_{out}$  και μια τάση  $V_{out}$  που είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα  $I_{stack}$  και  $V_{stack}$ . Όπως εξηγήσαμε στο κεφάλαιο 3, παρατηρήσαμε μια πτώση τάσης της τάξης του 1 Volt και μια μεταβολή στο ρεύμα η οποία επηρεάζεται από το φορτίο που έχουμε στην έξοδο.

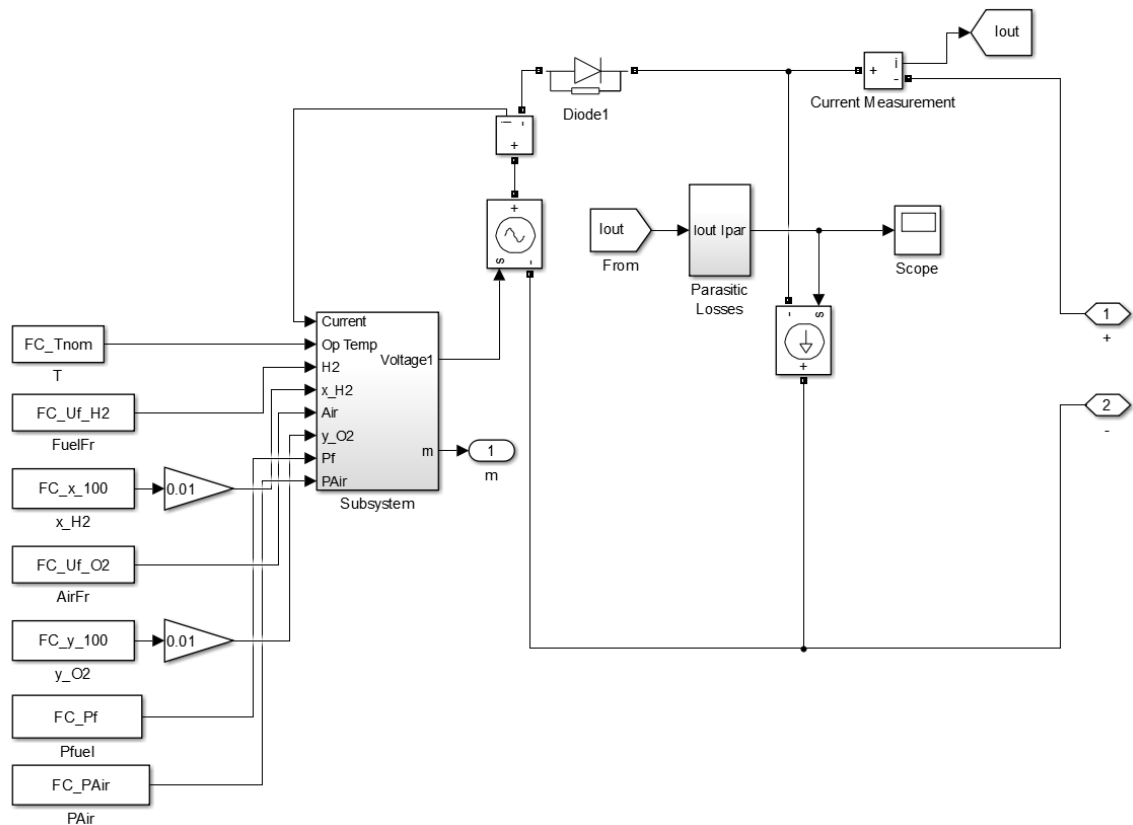
Επίσης, το μοντέλο της προηγούμενης παραγράφου θεωρεί σταθερή την τιμή της  $R_{ohm}$  σε όλη της διάρκεια της προσομοίωσης. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η VI χαρακτηριστική του μοντέλου θα έχει γραμμική συμπεριφορά στο μεγαλύτερο τμήμα της, εκεί δηλαδή που επηρεάζεται από τις ωμικές απώλειες (βλέπε Σχήμα 2.11). Σε πραγματικά συστήματα ωστόσο, μια τέτοια υπόθεση δεν είναι δυνατόν να ισχύει, αφού η κλίση της VI χαρακτηριστικής μεταβάλλεται ανάλογα με την τιμή του ρεύματος εξόδου.

Επιπλέον, το μοντέλο αυτό δεν λαμβάνει υπόψη του τις απώλειες συγκέντρωσης οι οποίες και επηρεάζουν το κάτω άκρο της γραφικής VI, εκεί που το ρεύμα γίνεται μέγιστο. Τέλος, φυσικά δεν καλύπτει τη διαπίστωση που κάναμε ότι για ένα δεδομένο φορτίο, η τάση συνεχώς αυξάνεται (με αργό ρυθμό) όσο η θερμοκρασία αυξάνεται και η τάση εν τέλει σταθεροποιείται μόνο όταν το σύστημα φτάσει σε μια ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας. Το block που περιλαμβάνεται στο Simulink θεωρεί ένα δεδομένο ζεύγος ρεύματος-τάσης για κάθε σημείο λειτουργίας με τις τιμές να μένουν σταθερές, ανεξάρτητα του χρόνου ή της θερμοκρασίας.

Για όλους αυτούς τους λόγους προχωρήσαμε σε κάποιες προσθέσεις-μετατροπές του υπάρχοντος μοντέλου ώστε να προσομοιώσουμε όσο το δυνατόν καλύτερα τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του εργαστηριακού συστήματος.

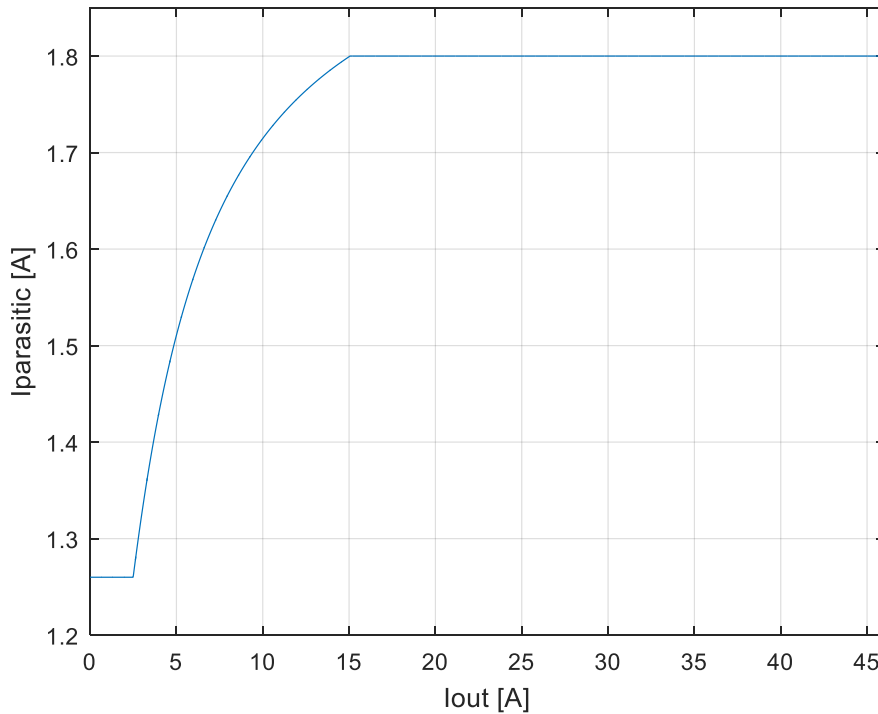


Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζουμε το συνολικό μοντέλο της ΣΚΚ με την προσθήκη του παρασιτικού φορτίου στην έξοδο. Το παρασιτικό φορτίο έχει μοντελοποιηθεί ως μια ελεγχόμενη πηγή ρεύματος της οποίας η τιμή μεταβάλλεται ανάλογα με την είσοδο, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το ρεύμα στην έξοδο. Ανάλογα με το ρεύμα εξόδου, μεταβάλλεται και το ρεύμα που καταναλώνεται στο παρασιτικό φορτίο σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 6.



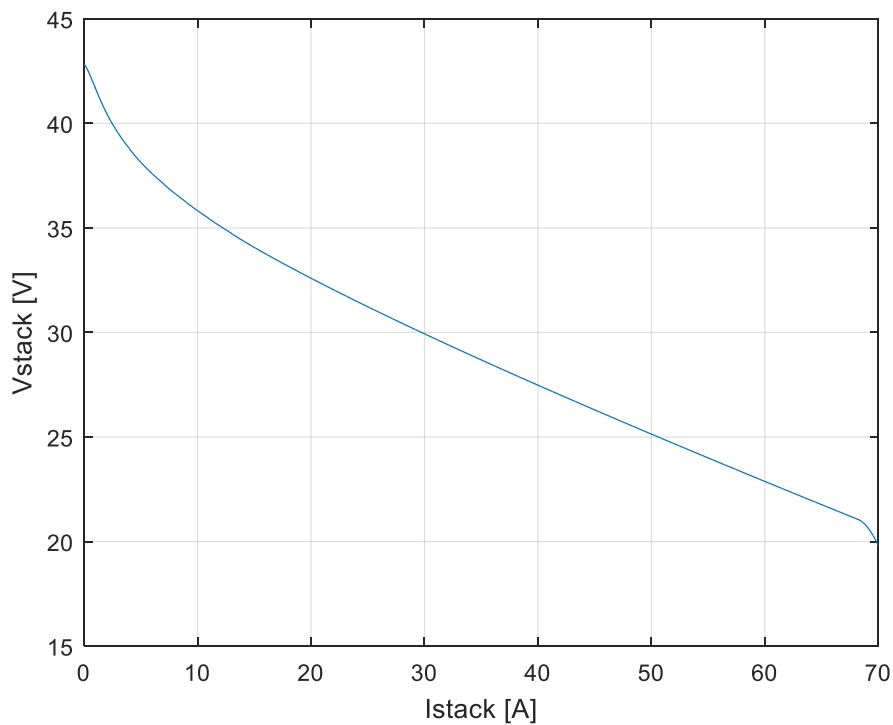
Σχήμα 4.2: Συνολικό μοντέλο ΣΚΚ

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζουμε τη μορφή που έχουν οι παρασιτικές απώλειες. Επιλέξαμε η τιμή του ρεύματος να μεταβάλλεται με ομαλό τρόπο ούτως ώστε να μην έχουμε προβλήματα κατά τη διάρκεια της εξομείωσης. Σε περίπτωση που το ρεύμα ακολουθούσε βηματικές μεταβολές στην τιμή του, αυτό θα είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ασυνέχειας στο μοντέλο και την αδυναμία επίλυσης του συστήματος από τους solver του Simulink. Το πρόβλημα αυτό γίνεται ακόμα πιο έντονο εφόσον το σύστημα περιλαμβάνει πηνία και πυκνωτές, των οποίων η τιμή είναι αρκετά ευαίσθητη σε κάθε μεταβολή του ρεύματος. Με αυτό τον τρόπο ωστόσο, καταφέραμε να ξεπεράσουμε το συγκεκριμένο ζήτημα.

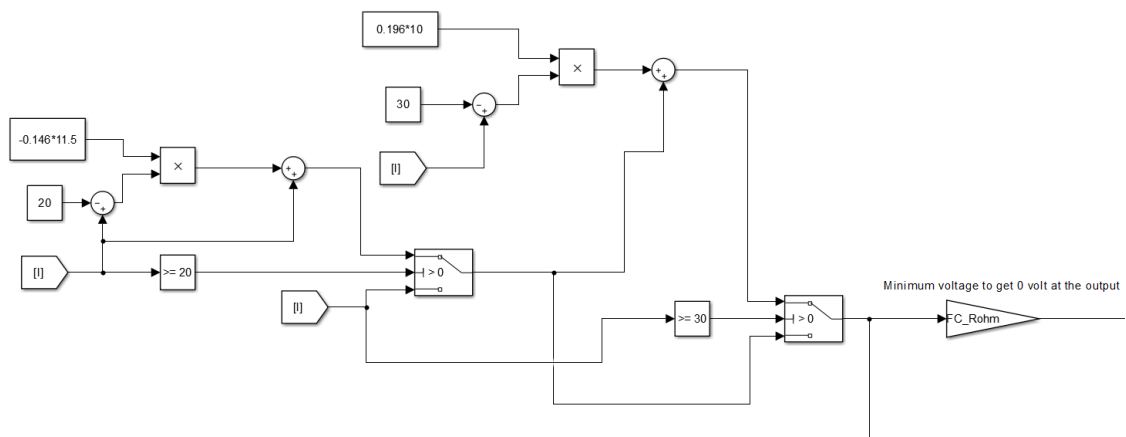


Σχήμα 4.3: Μεταβολή ρεύματος στο παρασιτικό φορτίο

Προχωρώντας τώρα, προς το εσωτερικό του μοντέλου η πρώτη μας τροποποίηση είχε να κάνει σε σχέση με τη μεταβολή της τιμής της  $R_{ohm}$ . Όπως βλέπουμε από το Σχήμα 4.4 το μοντέλο θεωρεί σταθερή την  $R_{ohm}$  για όλο το εύρος τιμών του ρεύματος. Έτσι οδηγούμαστε σε μια γραμμική VI χαρακτηριστική. Στην πράξη κάτι τέτοιο δεν ισχύει, αλλά αντίθετα υπάρχουν έντονες μεταβολές στην κλίση της χαρακτηριστικής ανάλογα με την τιμή του ρεύματος εξόδου. Για το σκοπό αυτό βασιστήκαμε στην VI χαρακτηριστική που έχουμε στη διάθεση μας από το datasheet του κατασκευαστή και με αυτή ως γνώμονα τροποποιήσαμε κατάλληλα την τιμή της  $R_{ohm}$ . Στο Σχήμα 4.5 βλέπουμε τις αλλαγές που κάναμε ώστε το μοντέλο να έχει την επιθυμητή συμπεριφορά. Οι αλλαγές που κάναμε επηρεάζουν κατά κύριο λόγο το ωμικό κομμάτι της γραφικής και ιδιαίτερα το τμήμα από 20 έως 50 A για το  $I_{stack}$ .



Σχήμα 4.4: VI χαρακτηριστική με σταθερή  $R_{ohm}$

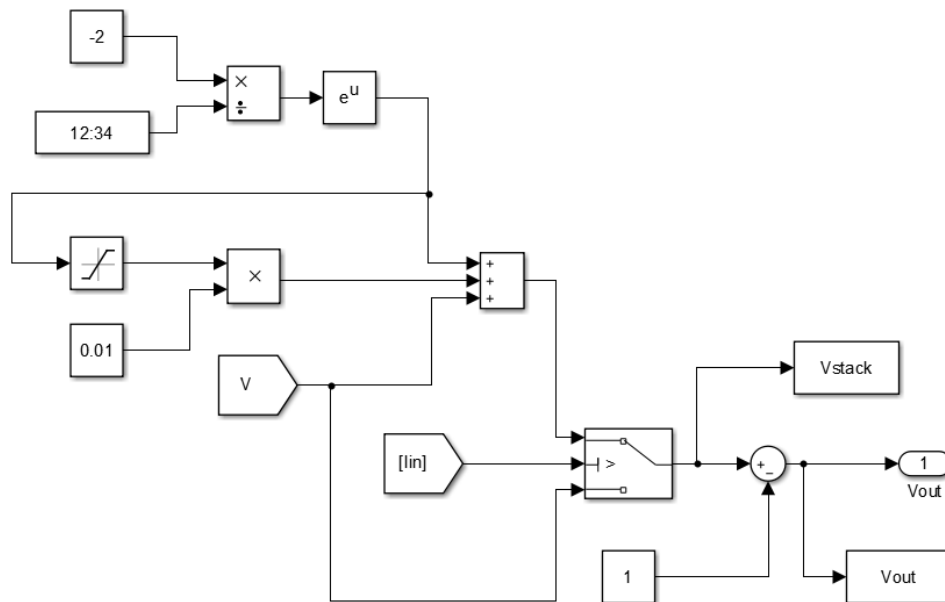


Σχήμα 4.5: Block ρύθμισης  $R_{ohm}$

Η επόμενη τροποποίηση που πραγματοποιήσαμε στο μοντέλο, είχε να κάνει με την παρατήρηση που κάναμε ότι για ένα δεδομένο φορτίο και για ένα δεδομένο ρεύμα εξόδου, η τάση της ΣΚΚ σταδιακά αυξάνεται και σταθεροποιείται αφού περάσει ένα ικανό χρονικό διάστημα της τάξης των 100 sec. Η τάση, όπως αναφέραμε, αυξάνεται αρχικά με αργό ρυθμό και εν τέλει σταθεροποιείται όταν το σύστημα φτάσει σε μια ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας. Για να επιτύχουμε αυτή την τροποποίηση, ιδανικά θα έπρεπε να επέμβουμε στη θερμοκρασία, κάτι το οποίο

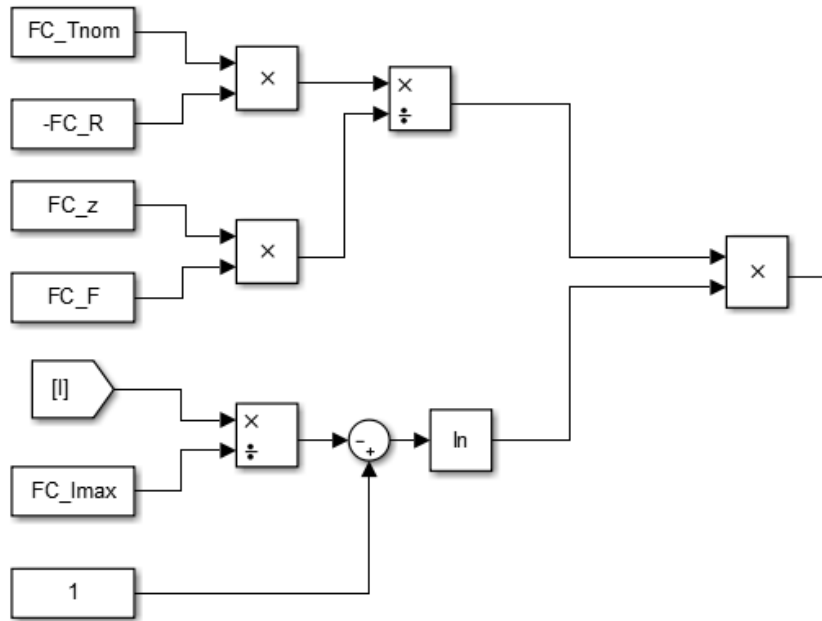
όμως δεν μπορούσε να γίνει μιας και το μοντέλο θεωρεί σταθερή τη θερμοκρασία λειτουργίας της ΣΚΚ. Για το λόγο αυτό αποφασίσαμε η μεταβολή της τάσης να εξαρτάται από τον χρόνο και όχι από την θερμοκρασία.

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζουμε τον τρόπο με τον οποίο μοντελοποιήσαμε την αύξηση αυτή της τάσης σε μια μεταβολή του φορτίου. Επιλέξαμε η τάση να αυξάνεται με βάση το χρόνο, μέσω μιας εκθετικής συνάρτησης η οποία έχει προκύψει μετά από μια σειρά μετρήσεων του χρόνου που χρειάζεται το σύστημα μετά από μια μεταβολή να φτάσει στην ελάχιστη επιθυμητή θερμοκρασία. Έτσι η τελικά τιμή της τάσης που παίρνουμε συνυπολογίζει και αυτό τον παράγοντα. Ταυτόχρονα, στο σχήμα αυτό βλέπουμε ότι στην έξοδο παίρνουμε μια τάση  $V_{stack}$  από την οποία στη συνέχεια αφαιρείται 1 V, εξαιτίας της επίδρασης του παρασιτικού φορτίου, ώστε τελικά να πάρουμε στην έξοδο την επιθυμητή τάση  $V_{out}$  που είναι η τάση που θα δει το οποιοδήποτε φορτίο συνδεθεί στην έξοδο.



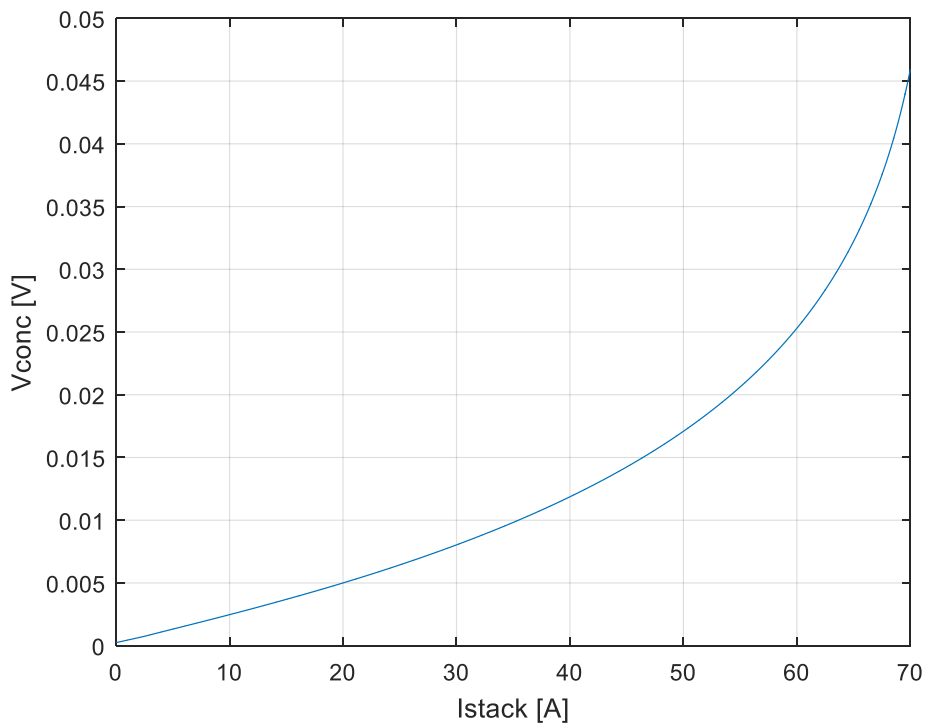
Σχήμα 4.6: Block ρύθμιση τάσης

Η τελευταία τροποποίηση στην οποία και προχωρήσαμε είχε να κάνει με την πρόσθεση των απωλειών συγκέντρωσης οι οποίες αμελούνται στο παρόν μοντέλο. Η μοντελοποίηση των απωλειών συγκέντρωσης έγιναν με βάση την Εξίσωση 2.30 και παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7.



Σχήμα 4.7: Block μοντελοποίησης απώλειες συγκέντρωσης

Οι απώλειες αυτές έχουν τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 4.8. Βλέπουμε ότι η τιμή τους είναι πάρα πολύ μικρή, σχεδόν αμελητέα και αυτό πιθανώς εξηγεί το λόγο για τον οποίο εξαρχής είχαν αμεληθεί από το μοντέλο. Παρόλα αυτά επιλέξαμε να τις συμπεριλάβουμε ούτως ώστε το τελικό μοντέλο να είναι όσο το δυνατόν πιο ολοκληρωμένο.



Σχήμα 4.8: Απώλειες συγκέντρωσης συναρτήσει ρεύματος



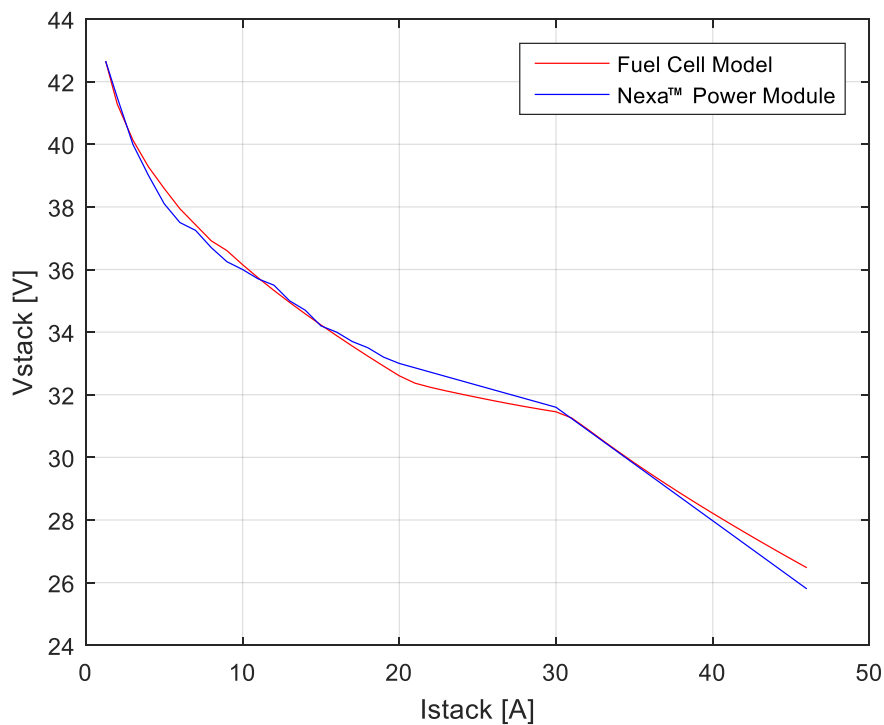
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ - ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

#### 5.1 Σύγκριση λειτουργικών χαρακτηριστικών

Αφού ολοκληρώσαμε τις απαραίτητες τροποποιήσεις στο μοντέλο, και υπολογίσαμε όλες τις παραμέτρους εισόδου, είμαστε πλέον σε θέση να εξάγουμε διάφορα αποτελέσματα με σκοπό τη σύγκριση του μοντέλου του Fuel Cell που σχεδιάσαμε στο Simulink, με το πραγματικό σύστημα του εργαστηρίου.

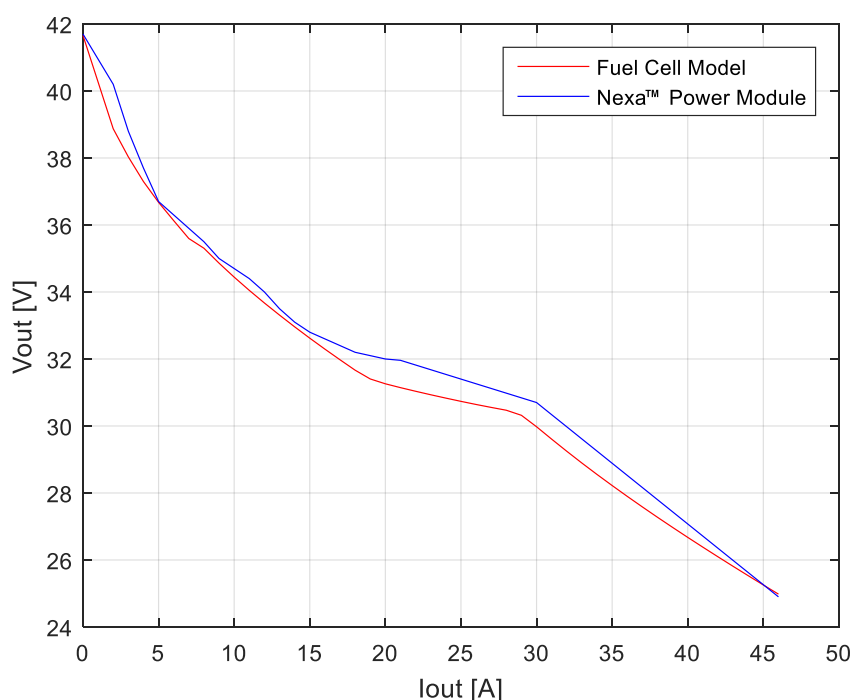
Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζουμε τη VI χαρακτηριστική της ΣΚΚ του εργαστηρίου την οποία και συγκρίνουμε με τη VI χαρακτηριστική που εξάγαμε από το μοντέλο. Όπως είναι εύκολο να παρατηρήσουμε η VI χαρακτηριστική του μοντέλου μας έχει τροποποιηθεί αρκετά σε σχέση με την γραφική του Σχήματος 4.4. Είναι εμφανές ότι η σχεδόν γραμμική VI του αρχικού μοντέλου δεν θα ήταν σε θέση να αναπαραστήσει κατάλληλα τη συμπεριφορά του πραγματικού συστήματος. Με βάση τις τροποποιήσεις που κάναμε, βλέπουμε ότι η VI χαρακτηριστική του μοντέλου είναι αρκετά κοντινή σε σχέση με εκείνης του εργαστηρίου.



Σχήμα 5.1: Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης ΣΚΚ

Μάλιστα, η ταύτιση αυτή είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική στο εύρος τιμών που μας ενδιαφέρει, δηλαδή για ένα ρεύμα έως 20 A, το οποίο αντιστοιχεί σε μια ισχύ εξόδου ίση με περίπου 600 W. Στα πλαίσια του εργαστηρίου δεν πρόκειται να εργαστούμε σε μεγαλύτερες τιμές ρευμάτων, συνεπώς η όποια ανομοιομορφία παρατηρείται για μεγάλες τιμές ρεύματος είναι μειωμένης βαρύτητας. Επίσης, να τονίσουμε ότι για αυτή τη μικρή διαφορά που παρατηρείται μετά τα 600 W, ίσως δεν ευθύνεται το ίδιο το μοντέλο, αλλά ευθύνεται ο περιορισμένος αριθμός μετρήσεων που λάβαμε, λόγω του ότι για σκοπούς ασφαλείας δεν θελήσαμε να δουλέψουμε το σύστημα για πολύ υψηλές τιμές ισχύος και για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζουμε αυτή τη φορά τη VI χαρακτηριστική της τάσης εξόδου του εργαστηριακού συστήματος και τη συγκρίνουμε με τη VI χαρακτηριστική του μοντέλου στο Simulink. Παρατηρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματά μας συμπίπτουν, ιδιαίτερα για το εύρος ισχύων που μας ενδιαφέρει. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι η απόκλιση που βλέπουμε να υπάρχει για  $I_{out}$  μεγαλύτερο από 20 A οφείλεται και πάλι στον περιορισμένο αριθμό μετρήσεων που λάβαμε για μεγάλες τιμές ρεύματος. Συγκεκριμένα, για ρεύματα μικρότερα των 20 A, παρατηρήσαμε μια πτώση τάσης σε σχέση με την τιμή του  $V_{stack}$  που κυμαινόταν μεταξύ 0.9 και 1.1 V. Έτσι θεωρήσαμε μια σταθερή πτώση τάσης της τάξης του 1 V. Είναι πιθανό, για μεγαλύτερες τιμές ρεύματος η πτώση τάσης να είναι διαφορετική, για αυτό και παρατηρείται αυτή η μικρή απόκλιση. Επίσης, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι όλες οι μετρήσεις που λάβαμε είναι από αισθητήρες οπότε πάντοτε επηρεάζονται από την παρουσία θορύβου.

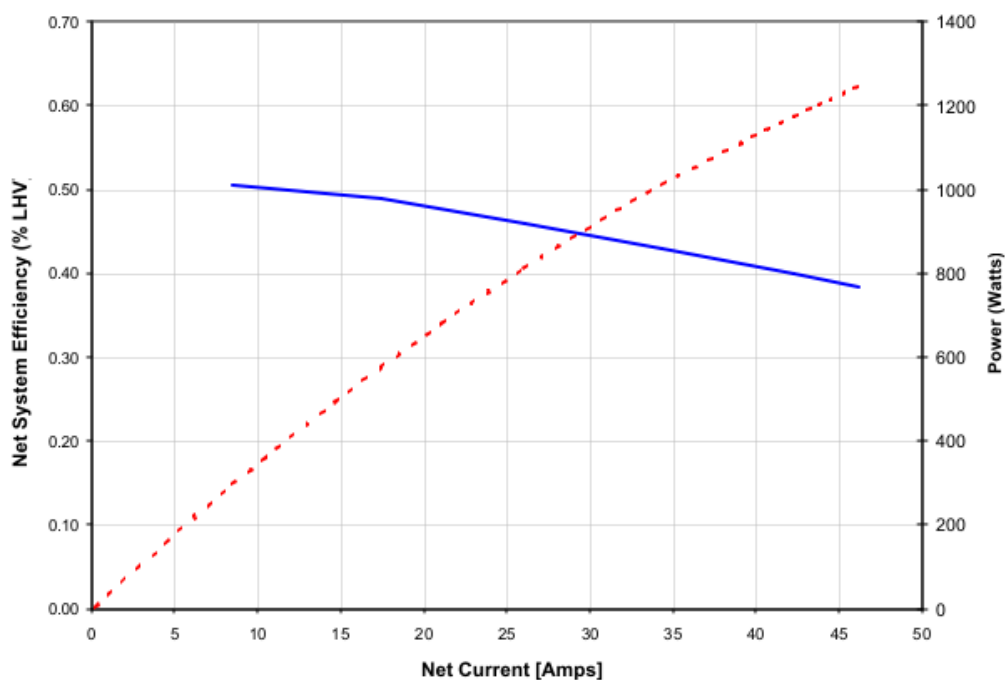


Σχήμα 5.2: Χαρακτηριστική ρεύματος – τάσης εξόδου



Στη συνέχεια, προκειμένου να εξετάσουμε την επιτυχία του μοντέλου, θελήσαμε να μελετήσουμε μια σειρά από παράγοντες που δύναται να επηρεάζουν σημαντικά την τελική του συμπεριφορά. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν την απόδοση της ΣΚΚ, την ισχύ που αποδίδει στην έξοδο καθώς και την κατανάλωση του υδρογόνου σε ονοματικές συνθήκες λειτουργίας. Προφανώς τέτοια δεδομένα δεν θα ήταν εύκολο να τα λάβουμε μέσα από μετρήσεις στο πραγματικό σύστημα, οπότε στηριχθήκαμε στα διαθέσιμα δεδομένα από το φυλλάδιο του κατασκευαστή.

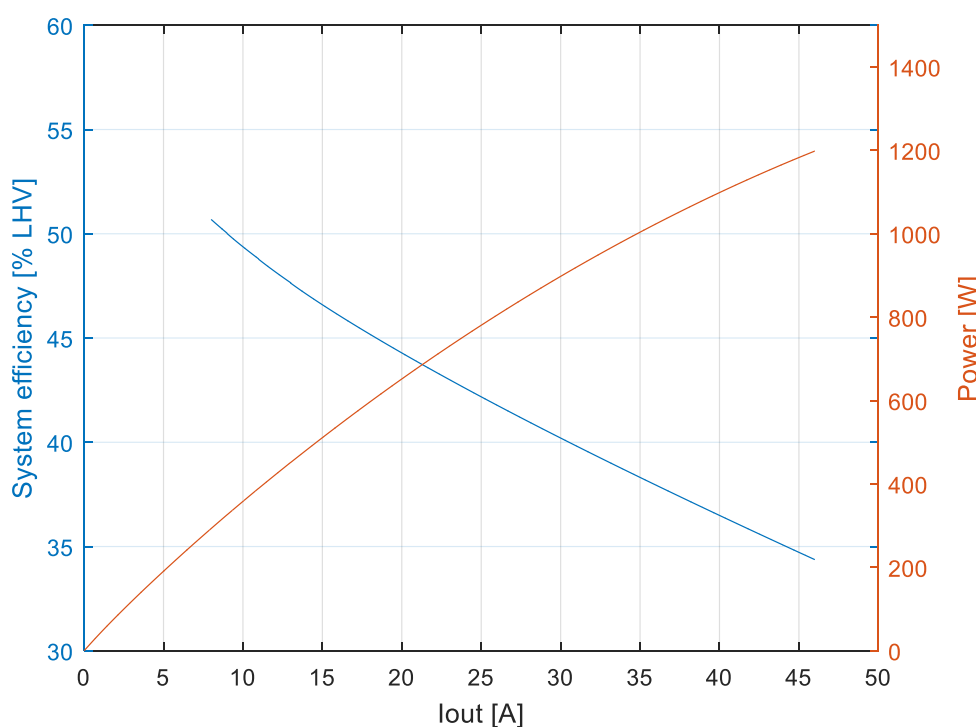
Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζουμε τη γραφική που πήραμε από το datasheet του κατασκευαστή και παρουσιάζει τη μεταβολή της απόδοσης και της ισχύος στην έξοδο της ΣΚΚ συναρτήσει του ρεύματος εξόδου. Στο γράφημα αυτό δηλαδή λαμβάνονται υπόψη οι απώλειες εξαιτίας του παρασιτικού φορτίου. Παρατηρούμε ότι η απόδοση του συστήματος της Nexa™ είναι σε πλήρη ισχύ περίπου ίση με 38%, ενώ η μέγιστη απόδοση του είναι περίπου 50% και εμφανίζεται σε μερικό φορτίο, για ρεύμα εξόδου 8 A που αντιστοιχεί σε ισχύ 300W. Για ισχύ μεγαλύτερη των 300 W, βλέπουμε ότι η απόδοση μειώνεται με αργό ρυθμό, ενώ από τα περίπου 17 A και μετά, δηλαδή για ισχύ μεγαλύτερη των 600 W, βλέπουμε ότι η απόδοση μειώνεται απότομα με μια κλίση που αγγίζει το -0.375% ανά A. Για ισχύ μικρότερη των 300 W, το γράφημα δεν μας δίνει πληροφορίες για την απόδοση, όμως στην πράξη αυτό που συμβαίνει είναι ότι το παρασιτικό φορτίο αρχίζει να κυριαρχεί στην απαίτηση για κατανάλωση υδρογόνου και έτσι η απόδοση μειώνεται αρκετά γρήγορα.



Σχήμα 5.3: Μεταβολή της απόδοσης και της ισχύος στην έξοδο της ΣΚΚ συναρτήσει του ρεύματος εξόδου

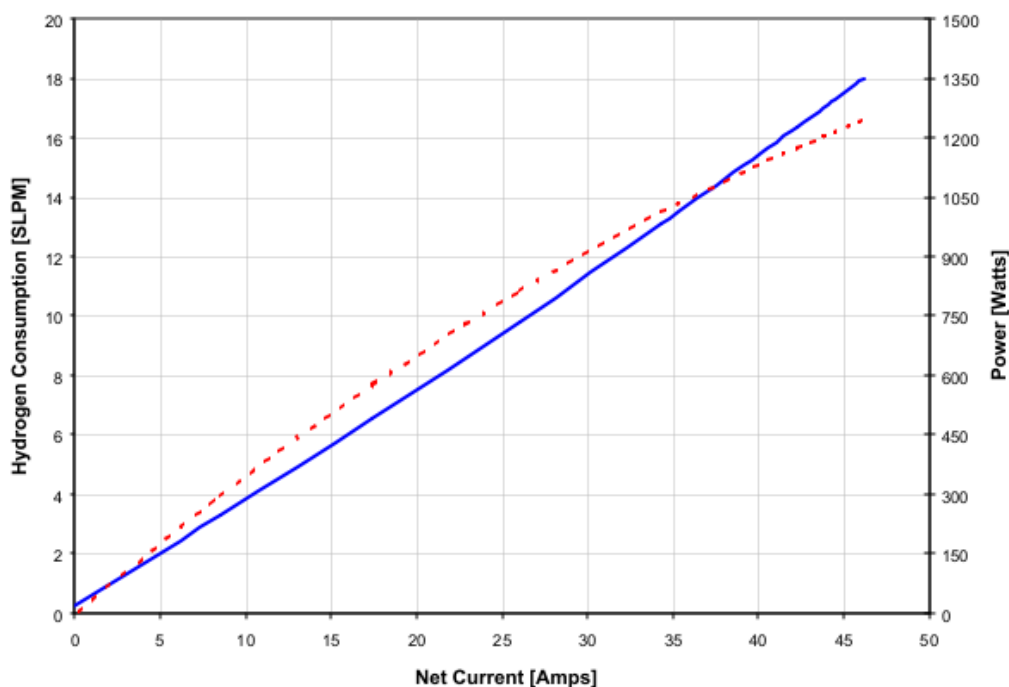
Η ισχύς τώρα του συστήματος αυξάνεται όσο αυξάνεται η τιμή του  $I_{out}$  και φτάνοντας σε πλήρη ισχύ γίνεται ίση με 1260 W περίπου. Η ισχύς στην έξοδο βλέπουμε ότι ιδανικά μπορεί να ξεπεράσει και τα 1200 W που δίνει ο κατασκευαστής και αυτό γιατί για ονομαστικό ρεύμα 46 A, η τάση στην έξοδο μπορεί να κυμαίνεται από 26 έως 29 V. Βέβαια, αυτά τα στοιχεία έχουν ως βάση την «αρχή της ζωής» του συστήματος και είναι προφανές ότι με τα χρόνια η απόδοση και η ισχύς εξόδου μειώνονται.

Στο Σχήμα 5.4 παραθέτουμε τα αντίστοιχα αποτελέσματα που εξάγαμε από το μοντέλο του Simulink. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τα αποτελέσματα μας και σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά κοντινά. Πιο συγκεκριμένα, για ρεύμα εξόδου ίσο με 8 A, η απόδοση της ΚΚ είναι ίση με περίπου 50% όπως άλλωστε είδαμε και με βάση το datasheet. Η ισχύς για αυτό το ρεύμα είναι και στη δική μας περίπτωση ίση με 300 W περίπου. Σε ονομαστικό φορτίο τώρα, παρατηρούμε ότι στο μοντέλο η απόδοση αγγίζει το 35%, είναι δηλαδή περίπου 3% μικρότερη από ότι υποδεικνύει ο κατασκευαστής. Η απόκλιση αυτή είναι λογική διότι εμείς μελετήσαμε ένα σύστημα το οποίο λειτουργεί εδώ και κάποια χρόνια, ενώ η απόδοση του 38%, είναι η ιδεατή και αναφέρεται στους πρώτους μήνες λειτουργίας. Σε κάθε περίπτωση, η ονομαστική ισχύς εξόδου του μοντέλου είναι καθόλα ικανοποιητική και εντός των ορίων που θέτει ο κατασκευαστής, αφού αγγίζει το 1.2 kW.



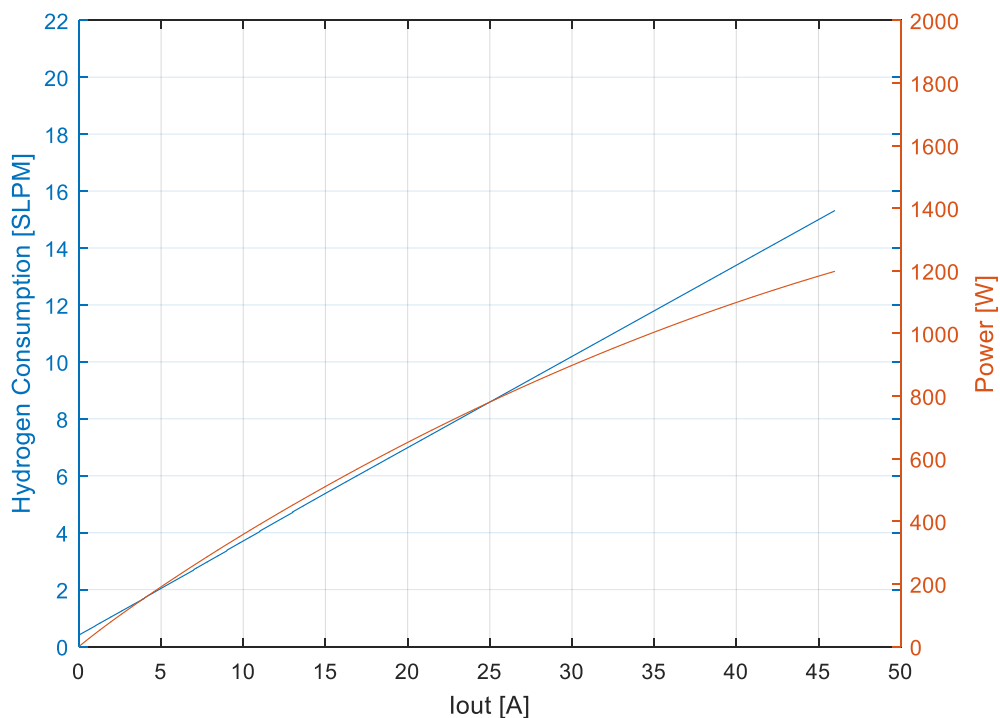
Σχήμα 5.4: Μεταβολή της απόδοσης και της ισχύος στην έξοδο της ΣΚΚ συναρτήσει του ρεύματος εξόδου

Ακολουθως, στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζουμε την κατανάλωση του υδρογόνου ως συνάρτηση του ρεύματος εξόδου και της ισχύος, σύμφωνα πάντα με τα στοιχεία που δίνει ο κατασκευαστής. Όπως μπορούμε να δούμε το μέγιστο ποσοστό κατανάλωσης υδρογόνου της μονάδας ισχύος Nexa™ είναι μικρότερο από 18.5 slpm, για ονομαστική ισχύ εξόδου. Παρατηρούμε ότι η σχέση μεταξύ της κατανάλωσης υδρογόνου και του ρεύματος εξόδου είναι γραμμική, ενώ ανάλογη είναι και η σχέση της με την ισχύ εξόδου.



Σχήμα 5.5: Κατανάλωση του υδρογόνου ως συνάρτηση του ρεύματος εξόδου και της ισχύος

Αυτή η γραμμική σχέση διατηρείται και στα αποτελέσματα που εξάγαμε από το μοντέλο. Βλέπουμε ότι για τη ονομαστική ισχύ των 1.2 kW, η κατανάλωση υδρογόνου είναι ίση με περίπου 16 slpm. Επίσης, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ακόμα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, όπου το ρεύμα στην έξοδο είναι μηδέν, υπάρχει μια ελάχιστη κατανάλωση υδρογόνου για την τροφοδότηση του παρασιτικού φορτίου. Η κατανάλωση αυτή είναι κάτω από 0.5 slpm και είναι εμφανής τόσο μέσω της εξομοίωσης, όσο και από τα δεδομένα που μας δίνει ο κατασκευαστής.

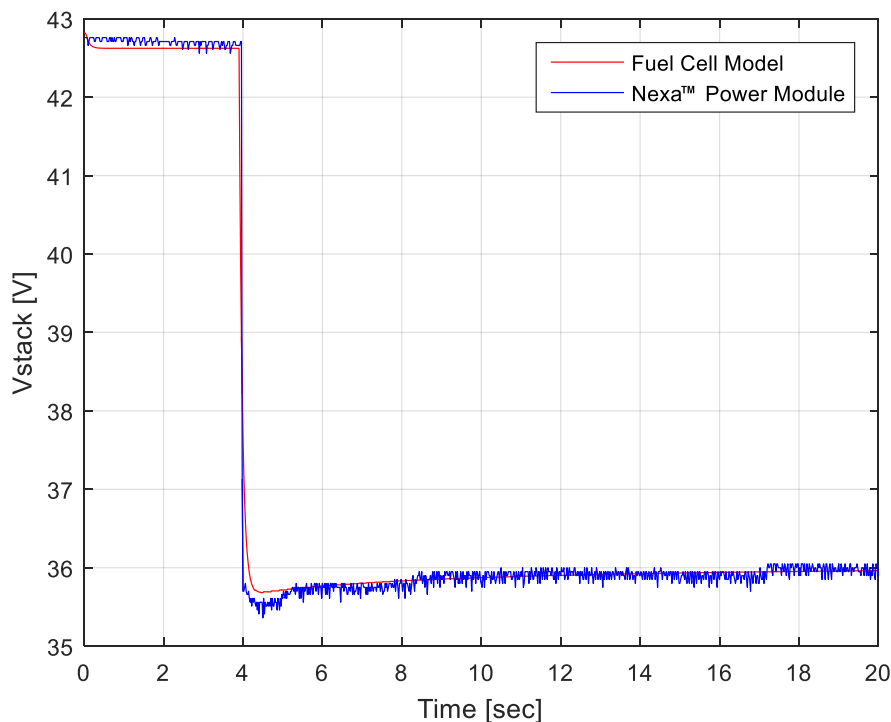


Σχήμα 5.6: Κατανάλωση του υδρογόνου ως συνάρτηση του ρεύματος εξόδου και της ισχύος

## 5.2 Εξέταση μοντέλου στην περίπτωση βηματικής μεταβολής φορτίου

Με σκοπό τον έλεγχο της αξιοπιστίας του μοντέλου που δημιουργήσαμε στο Simulink, προχωρήσαμε σε μια σειρά από βηματικές μεταβολές στο φορτίο. Ο βασικός μας στόχος είναι να ελέγξουμε αν και κατά πόσο το μοντέλο μας ανταποκρίνεται σε αυτές τις μεταβολές, όπως και το πραγματικό σύστημα του εργαστηρίου.

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζουμε την απόκριση του μοντέλου αλλά και την απόκριση του εργαστηριακού συστήματος για μια μεταβολή φορτίου της τάξης των 375 W. Συγκεκριμένα μεταβάλαμε το ρεύμα εξόδου από το μηδέν στα 12 A, με τη μεταβολή να γίνεται σχεδόν ακαριαία. Στο Σχήμα 5.7 βλέπουμε πως μεταβάλλεται η τάση εξόδου τόσο από την εργαστηριακή ΚΚ, όσο και από το μοντέλο του Simulink. Βλέπουμε, ότι το μοντέλο αποκρίνεται απόλυτα σωστά, τόσο σε σχέση με την αρχική και την τελική τιμή της τάσης, όσο και σε σχέση με το χρόνο που χρειάζεται για να πάρει τη νέα τιμή. Η καθυστέρηση (της τάξης των msec) που εισάγαμε μέσω της πρωτοβάθμιας συνάρτησης μεταφοράς, βλέπουμε ότι προσομοιώνει με αρκετά μεγάλη ακρίβεια την καθυστέρηση στη μεταβολή της τάσης που παρατηρήσαμε στο πραγματικό σύστημα.

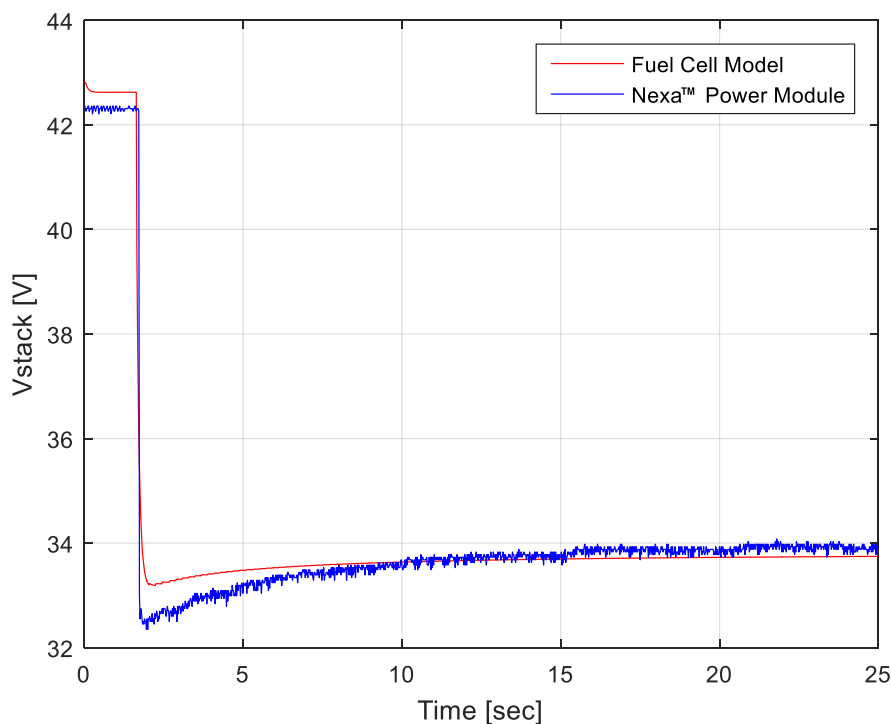


Σχήμα 5.7: Λειτουργική απόκριση ΣΚΚ και εξομοιωμένου μοντέλου για βηματική μεταβολή φορτίου

Επίσης, παρατηρούμε εκείνο που είχαμε λεπτομερώς αναφέρει στην ενότητα 3.2.3, ότι σε μια μεταβολή η τάση δεν παίρνει απευθείας την τελική τιμή της, αλλά η τάση συνεχώς αυξάνεται (με αργό ρυθμό βέβαια) όσο αυξάνεται και η θερμοκρασία λειτουργίας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, μέσα σε ένα σχετικά μικρό χρονικό διάστημα των 20 sec, η τάση έχει αυξηθεί κατά περίπου 0.3 V. Βλέπουμε ότι το μοντέλο με την τροποποίηση που κάναμε και την εισαγωγή της εκθετικής συνάρτησης στην τάση εξόδου, είναι σε θέση να μοντελοποιήσει αυτή τη σταδιακή αύξηση με αρκετά μεγάλη επιτυχία.

Στη συνέχεια, δοκιμάσαμε την απόκριση του μοντέλου για μια πιο μεγάλη μεταβολή της τάξης των 480 W. Σε αυτή την δοκιμή το ρεύμα στην έξοδο γίνεται ίσο με 16 A, ενώ αρχικά ήταν μηδέν. Παρατηρούμε ότι και για αυτή τη μεγάλη μεταβολή, η συμπεριφορά του μοντέλου είναι άκρως ικανοποιητική. Αρχικά σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, η τάση της κυψέλης είναι λίγο πιο χαμηλά σε σχέση με την τάση του μοντέλου. Το γεγονός αυτό, δεν μας προκαλεί ιδιαίτερη εντύπωση, αφού μιλάμε για ένα πραγματικό σύστημα το οποίο επηρεάζεται από πληθώρα παραμέτρων, οπότε αυξομειώσεις μικρότερες του 1 V, είναι απόλυτα λογικές. Στη συνέχεια το μοντέλο «πιάνει» αρκετά ικανοποιητικά την ταχύτητα στη μεταβολή της τάσης, αλλά και τη σταδιακή αύξηση στην τιμή της, με αποτέλεσμα μετά το πέρας περίπου 15 δευτερολέπτων, οι δυο τάσεις να συμπίπτουν. Εκείνο, που ίσως δεν πετυχαίνει το μοντέλο σε αυτή την περίπτωση είναι αυτό το έντονο

βύθισμα που παρατηρείται στην τάση της εργαστηριακής ΣΚΚ τη στιγμή της μεταβολής, ωστόσο και πάλι η απόκλιση μεταξύ των δυο διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, μικρότερα από 1 V.

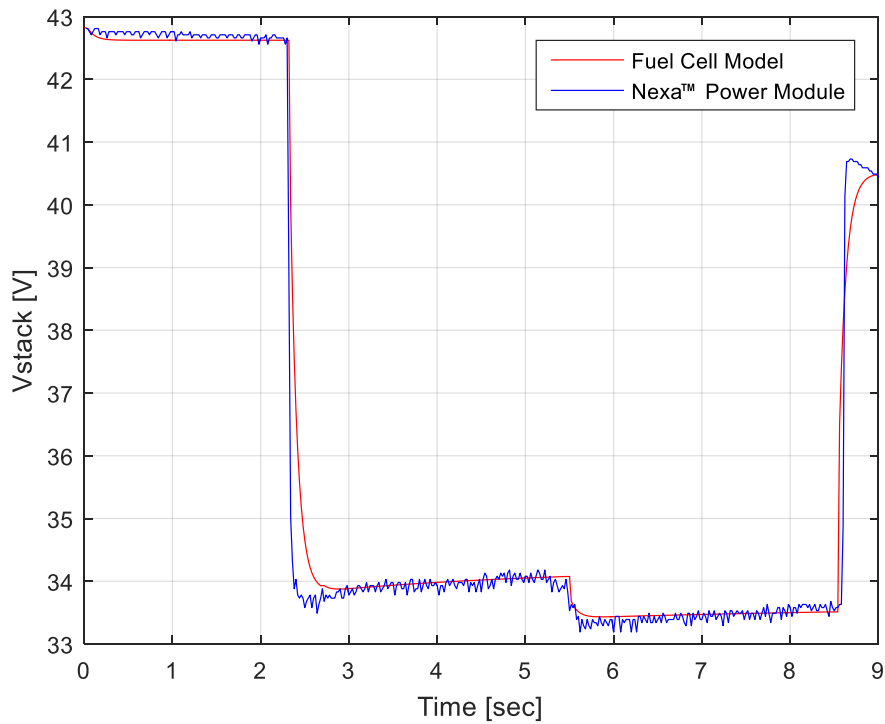


Σχήμα 5.8: Λειτουργική απόκριση ΣΚΚ και εξομοιωμένου μοντέλου για βηματική μεταβολή φορτίου

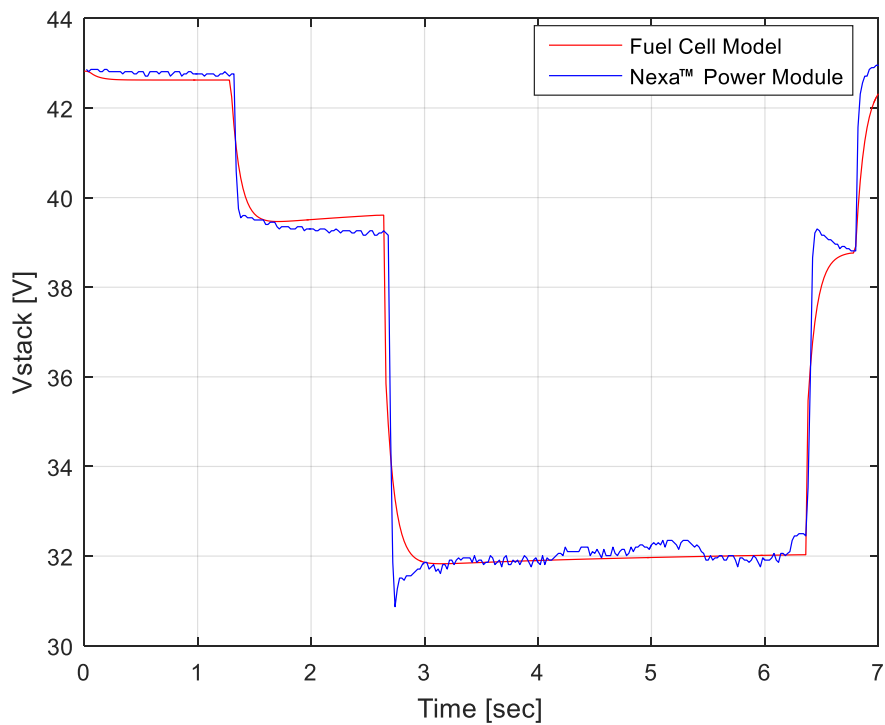
Έπειτα, το επόμενο σενάριο που θελήσαμε να εξετάσουμε αφορούσε τη δημιουργία πολλαπλών μεταβολών στην ισχύ του φορτίου, μέσα σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα, ώστε να ελέγξουμε αν το μοντέλο είναι πράγματι σε θέση να τις αντιληφθεί αποτελεσματικά. Στο Σχήμα 5.9 βλέπουμε ότι για  $t=2.3$  sec, πραγματοποιούμε μια αύξηση της τάξης των 540 W στην ισχύ του φορτίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιούμε μια νέα αύξηση στην ισχύ του φορτίου, αυτή τη φορά πολύ μικρότερου πλάτους 600 W και μετά από 3 δευτερόλεπτα περίπου, το φορτίο απελευθερώνεται κάνοντας την τάση της ΣΚΚ να αυξηθεί σημαντικά. Βλέπουμε ότι μοντέλο μας είναι σε θέση να αντιληφθεί όλες τις μεταβολές έχοντας εξαιρετικά ικανοποιητική απόκριση, τόσο ως προς την ταχύτητα μεταβολής της τάσης, όσο και σε σχέση με το τελικό της επίπεδο.

Το μοναδικό αρνητικό, είναι η αδυναμία που δείχνει το μοντέλο στο να ακολουθήσει την απότομη αύξηση της τάσης της ΣΚΚ η οποία ακολουθείται από μια μικρή υπερύψωση (overshoot). Βλέπουμε, ότι όταν το φορτίο μειώνεται και άρα η τάση της ΣΚΚ αυξάνεται απότομα και κάνει ένα μικρό overshoot, το οποίο για να μοντελοποιηθεί απαιτούσε την εισαγωγή μιας δευτεροβάθμιας συνάρτησης μεταφοράς. Ωστόσο, επειδή αυτή η υπερύψωση είναι πολύ μικρή και διαρκεί

ελάχιστα, αποφασίστηκε ότι είναι προτιμότερο να αμεληθεί κατά τη μοντελοποίηση της κυψέλης. Τα ζητήματα που μόλις περιγράψαμε είναι εμφανή και από το δεύτερο σετ μεταβολών του Σχήματος 5.9.



Σχήμα 5.8: Λειτουργική απόκριση ΣΚΚ και εξομοιωμένου μοντέλου για βηματικές μεταβολή φορτίου



Σχήμα 5.9: Λειτουργική απόκριση ΣΚΚ και εξομοιωμένου μοντέλου για βηματικές μεταβολή φορτίου

### 5.3 Σύνδεση μοντέλου ΣΚΚ με εργαστηριακό μετατροπέα και εξέταση της συμπεριφορά του

Το τελευταίο κομμάτι της εργασίας αφορά τη σύνδεση της ΣΚΚ με έναν εξωτερικό μετατροπέα με σκοπό την τροφοδότηση ενός ωμικού φορτίου. Ο μετατροπέας που έχουμε στη διάθεση μας στο εργαστήριο αποτελείται από έναν μετατροπέα ανύψωσης/υποβιβασμού (buck/boost) της συνεχής τάσης της συστοιχίας, συνδεδεμένος σε σειρά με έναν αντιστροφέα εναλλαγής πολικότητας. Ο buck/boost μετατροπέας λειτουργεί σε υψηλή διακοπτική συχνότητα της τάξης των 20 kHz και έχει στην είσοδο του δυο παράλληλα συνδεδεμένους πυκνωτές των 100  $\mu\text{F}$ , και στην έξοδο του έναν πυκνωτή σταθεροποίησης της τάσης των 10  $\mu\text{F}$ . Ανάμεσα στην έξοδο της κυψέλης και στην είσοδο του μετατροπέα παρεμβάλλουμε ένα μονοφασικό διακόπτη μέσω του οποίου χειροκίνητα συνδέουμε-αποσυνδέουμε την κυψέλη από το υπόλοιπο σύστημα.

Ο μετατροπέας δημιουργεί μια συνεχή τάση στην έξοδο του, που στην ουσία πρόκειται για ένα ανορθωμένο ημίτονο με ενεργό (rms) τιμή ίση με την ενεργό τιμή του δικτύου ή κάποια χαμηλότερη τιμή σε περίπτωση που παρεμβάλλεται μετασχηματιστής. Ο λόγος κατάτμησης του μετατροπέα υπολογίζεται από την εξίσωση:

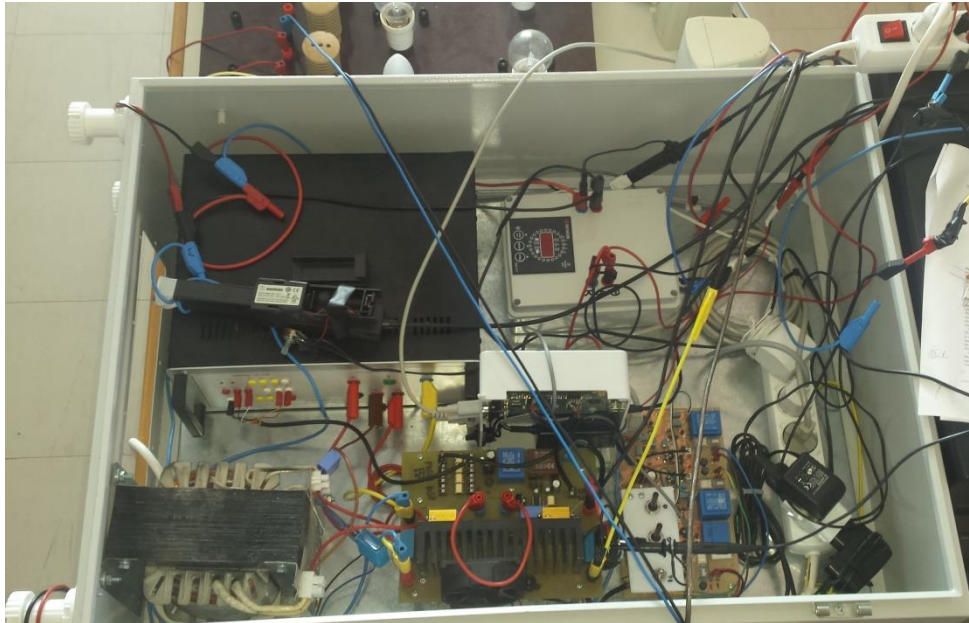
$$D = \frac{V_{\text{DC,out}}}{V_{\text{DC,out}} + V_{\text{DC,in}}} \quad (5.1)$$

όπου,  $V_{\text{DC,in}}$  είναι η συνεχής τάση που δίνει η ΣΚΚ και  $V_{\text{DC,out}}$  η επιθυμητή ημιτονοειδής τάση στην έξοδο.

Ο αντιστροφέας τώρα είναι υπεύθυνος για την μετατροπή της συνεχής τάσης εξόδου, σε εναλλασσόμενη κατάλληλου πλάτους και συχνότητας. Πρόκειται για έναν κλασικό αντιστροφέα πλήρους γέφυρας. Τέλος, στην έξοδο του αντιστροφέα έχει τοποθετηθεί και ένας μονοφασικός Μ/Σ, με λόγω μετασχηματισμού 1 προς 7. Η τοποθέτηση του Μ/Σ είναι απαραίτητη, προκειμένου στην έξοδο να πάρουμε τάση με ενεργό τιμή  $230 V_{\text{rms}}$ , δεδομένου ότι η ΣΚΚ δεν μπορεί να δώσει τάση μεγαλύτερη των 43 V.

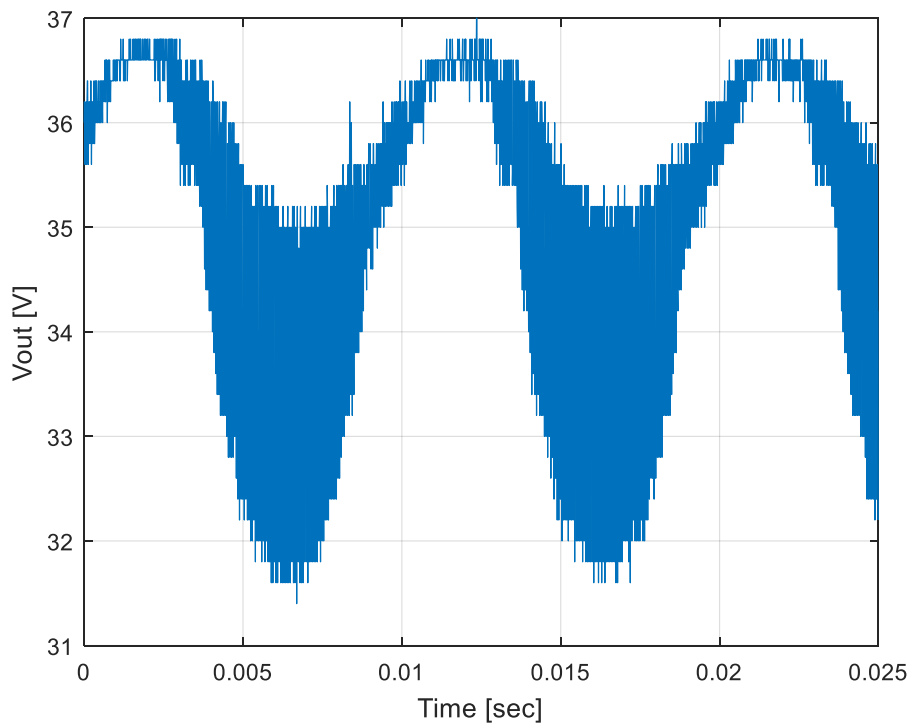
Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται το σύνολο της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήσαμε για αυτή τη δοκιμή. Στην έξοδο έχουμε τοποθετήσει μια ηλεκτρονική αντίσταση ως φορτίο της τάξης των 330  $\Omega$ .





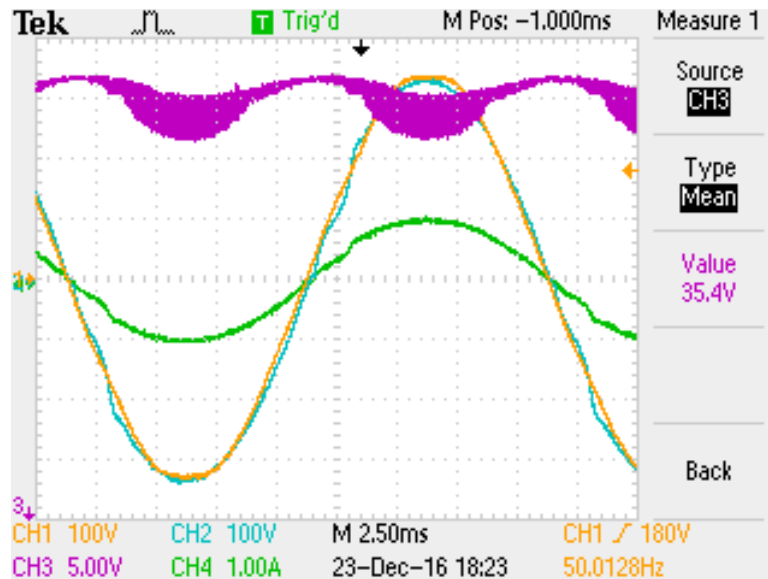
Σχήμα 5.10: Εργαστηριακός μετατροπέας

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζουμε ένα στιγμιότυπο της τάσης εξόδου της ΣΚΚ κατά την τροφοδότηση του ωμικού φορτίου. Το φορτίο καταναλώνει στην έξοδο ισχύ ίση με 175 W. Λόγω του γεγονότος ότι η απόδοση του μετατροπέα κυμαίνεται περίπου στο 70%, η ισχύς στην έξοδο της ΣΚΚ είναι περίπου ίση με 250 W.



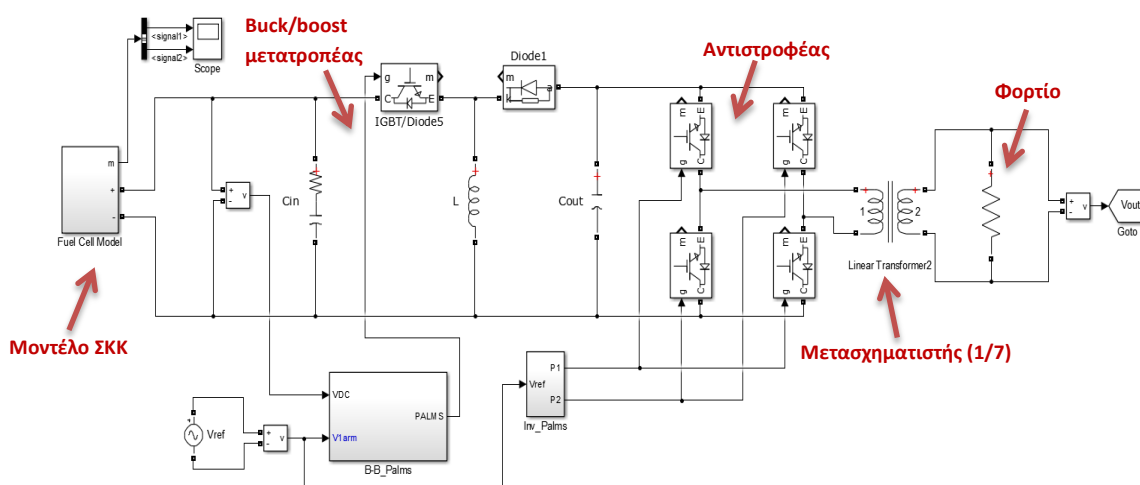
Σχήμα 5.10: Στιγμιότυπο τάσης εισόδου του μετατροπέα

Παρατηρούμε ότι η τάση εξόδου έχει ημιτονοειδή μορφή, όπως άλλωστε αναμέναμε, αφού στην ουσία η λειτουργία του μετατροπέα αναγκάζει την κυψέλη να παρέχει ένα ημιτονοειδές ρεύμα. Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζουμε το αντίστοιχο στιγμιότυπο από τον παλμογράφο όπου βλέπουμε σε ένα κοινό γράφημα την τάση στην είσοδο του μετατροπέα (μωβ γραφική), στην έξοδο του Μ/Σ (με γαλάζιο), την τάση του δικτύου (με κίτρινο χρώμα) και το ρεύμα στο φορτίο (με πράσινο χρώμα). Παρατηρούμε ότι η μέση τιμή της τάσης στην έξοδο της ΣΚΚ, η οποία τροφοδοτείται στο μετατροπέα, είναι ίση με 35.4 V.



Σχήμα 5.11: Στιγμιότυπο της τάσης εισόδου του μετατροπέα από τον παλμογράφο

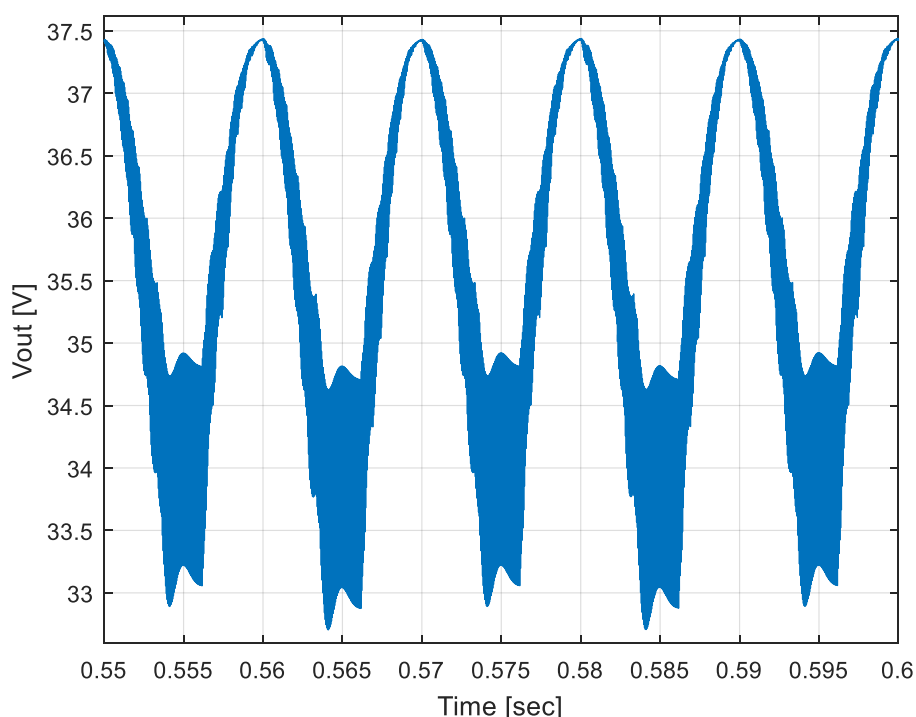
Προκειμένου να ελέγξουμε τη συμπεριφορά του μοντέλου σε αυτό το σενάριο λειτουργίας χρησιμοποιήσαμε τη διάταξη του Σχήματος 5.12, όπου εξομοιώνεται επιπλέον το κομμάτι του μετατροπέα που τροφοδοτεί το απομονωμένο φορτίο.



Σχήμα 5.12: Ισοδύναμο κύκλωμα πειραματικής διάταξης στο Simulink

Το συνολικό μοντέλο που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.12 αποτελείται από το μοντέλο της ΣΚΚ που δημιουργήσαμε, καθώς και από το ισοδύναμο κύκλωμα του μετατροπέα, του αντιστροφέα και του Μ/Σ που χρησιμοποιούμε στο εργαστήριο. Οι τιμές των στοιχείων των διατάξεων επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ταύτιση με την πειραματική διάταξη.

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζουμε ένα στιγμιότυπο της τάσης εξόδου της ΣΚΚ που τροφοδοτείται στο μετατροπέα. Όπως παρατηρούμε έχει παρόμοια συμπεριφορά με τις μετρήσεις που πήραμε από το εργαστήριο, με τη μέση τιμή της τάσης αυτή τη φορά να είναι ίση με 35.7 V. Αυτή η μικρή διαφορά που παρατηρείται εξηγείται από το γεγονός ότι στο πραγματικό σύστημα υπάρχουν κάποιες περαιτέρω απώλειες εξαιτίας των επαγωγών των καλωδίων οι οποίες δεν μπορούν να μοντελοποιηθούν σε ένα υπολογιστικό περιβάλλον. Για αυτό το λόγο και η τάση που βλέπει ο μετατροπέας στο πραγματικό σύστημα είναι ελάχιστα μικρότερη. Ταυτόχρονα, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι αναφερόμαστε σε ένα πραγματικό σύστημα, το οποίο επηρεάζεται από τις λειτουργικές συνθήκες (πίεση υδρογόνου, θερμοκρασία περιβάλλοντος κ.λπ.), οπότε μικρές αυξομειώσεις στην συμπεριφορά του είναι λογικές.



Σχήμα 5.13: Τάση εξόδου της ΣΚΚ που τροφοδοτείται στον μετατροπέα για το εξομοιωμένο σύστημα

Κλείνοντας, λοιπόν και αυτό το κεφάλαιο βλέπουμε ότι η αρχική μας στόχευση που αφορούσε τη δημιουργία ενός ισοδύναμου μοντέλου για την αναπαράσταση της λειτουργίας της εργαστηριακής ΣΚΚ της εταιρίας Ballard στέφθηκε με επιτυχία. Πράγματι, το μοντέλο που δημιουργήσαμε είναι σε θέση να περιγράψει αποτελεσματικά τις χαρακτηριστικές λειτουργίες του πραγματικού συστήματος, αλλά και την εξάρτηση που έχει από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η απόδοση, η κατανάλωση του υδρογόνου κ.α. Ταυτόχρονα, ανταποκρίνεται ικανοποιητικά σε βηματικές μεταβολές του φορτίου, προσεγγίζοντας σε μεγάλο βαθμό την πραγματική απόκριση. Τέλος, το μοντέλο δοκιμάστηκε σε συνεργασία με το ισοδύναμο κύκλωμα μιας πειραματικής διάταξης που περιλαμβάνει έναν μετατροπέα ανύψωσης/υποβιβασμού της τάσης, έναν αντιστροφέα και έναν Μ/Σ για την τροφοδότηση ενός απομονωμένου ωμικού φορτίου και έδωσε παρόμοια αποτελέσματα με εκείνα που εξάγαμε από την πραγματική πειραματική διάταξη.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ – ΠΡΟΠΤΙΚΕΣ ΣΥΝΕΧΙΣΗΣ ΤΗΣ

#### 6.1 Ανακεφαλαίωση

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία μελετήσαμε τη λειτουργική απόκριση μιας πραγματικής ΚΚ, με σκοπό τη δημιουργία ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού μοντέλου, κατάλληλο για εξομοιώσεις σε υπολογιστικό περιβάλλον. Για την πραγματοποίηση της έρευνας μας χρησιμοποιήσαμε μια ΣΚΚ της εταιρίας Ballard, με ονομαστική ισχύ 1.2 kW η οποία ανήκει στο εργαστήριο «Συστημάτων Ισχύος, Ανανεώσιμης και Κατανεμημένης Παραγωγής» του Πανεπιστημίου Πατρών. Η συμπεριφορά της ΣΚΚ μελετήθηκε για διάφορα σενάρια λειτουργίας, τόσο σε σταθερή κατάσταση, όσο και κατά τη διάρκεια απότομων μεταβολών του φορτίου. Στη συνέχεια, με βάση τα αποτελέσματα τα οποία εξάγαμε προχωρήσαμε στην μοντελοποίηση της ΣΚΚ στο λογισμικό Simulink.

Το πρώτο κομμάτι της εργασίας ασχολήθηκε με την σε βάθος ενημέρωση του αναγνώστη γύρω από τη θεωρία των ΚΚ, τα στάδια εξέλιξης τους, την παρουσίαση των διαφόρων τεχνολογιών που υπάρχουν σήμερα στην αγορά, αλλά και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που αυτές παρουσιάζουν. Ειδικότερα δόθηκε έμφαση στην ανάλυση των θερμοδυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία μιας ΚΚ, ώστε αφενός να γίνει περισσότερο κατανοητή η συμπεριφορά της και αφετέρου να κατανοήσουμε με ποιο τρόπο επηρεάζεται η λειτουργική της απόκριση λόγω της μεταβολής διαφόρων ποσοτήτων.

Στη συνέχεια, προχωρήσαμε σε μια λεπτομερή ανάλυση της πειραματικής ΣΚΚ του εργαστηρίου. Περιγράψαμε τα διάφορα συστήματα από τα οποία αποτελείται, τη σημασία τους και το πώς το καθένα από αυτά επηρεάζει τη λειτουργία της. Έπειτα, διενεργήσαμε μια σειρά από δοκιμές, βάση των οποίων καταλήξαμε στα βασικά συμπεράσματα σε σχέση με τη λειτουργία της. Ταυτόχρονα μέσω γραφημάτων, παρουσιάζουμε τις όποιες ιδιαιτερότητες παρατηρήσαμε στη συμπεριφορά της.

Ακολούθως προχωρήσαμε στη μοντελοποίηση της εργαστηριακής ΣΚΚ στο περιβάλλον του Simulink. Περιγράψαμε τη θεωρία πίσω από το μοντέλο στο οποίο βασιστήκαμε και στη συνέχεια αναλύσαμε τις διορθώσεις – τροποποιήσεις τις

οποίες πραγματοποιήσαμε προκειμένου το τελικό μοντέλο να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πειραματική μας διάταξη.

Έπειτα, προχωρήσαμε σε μια σειρά από δοκιμές προκειμένου να αξιολογήσουμε την τελική επιτυχία του μοντέλου που δημιουργήσαμε. Η απόκριση του μοντέλου στο Simulink, εξετάστηκε για διαφορετικά σενάρια λειτουργίας και συγκρίθηκε τόσο με βάση τα διαθέσιμα δεδομένα από το datasheet του κατασκευαστή, όσο και με αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην πειραματική μας διάταξη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μοντέλο της ΣΚΚ που δημιουργήσαμε είναι σε θέση να περιγράψει αποτελεσματικά το πραγματικό σύστημα.

## 6.2 Συνεισφορά της διατριβής

Μέσα από την έρευνα την οποία πραγματοποιήσαμε καταλήξαμε σε μια σειρά από ενδιαφέροντα συμπεράσματα όσον αφορά τη λειτουργική απόκριση των ΚΚ.

- Οι ΚΚ αποτελούν μια τεχνολογία η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε αποκεντρωμένη βάση. Τα σύγχρονα συστήματα ΚΚ, όπως αυτό της εργασίας, παράγουν «καθαρή» ηλεκτρική ενέργεια, έχουν αρκετά υψηλή απόδοση, παρουσιάζουν γρήγορους χρόνους εκκίνησης και σβέσης, πολύ γρήγορη απόκριση στις μεταβολές του φορτίου, σχετικά χαμηλή κατανάλωση υδρογόνου και λειτουργούν με χαμηλή παραγωγή θορύβου. Με λίγα λόγια, πρόκειται για αρκετά αξιόπιστα συστήματα τα οποία αν συνδυαστούν και με μια μπαταρία είναι σε θέση να συνεισφέρουν αποτελεσματικά στην κάλυψη των ηλεκτρικών αναγκών στο περιβάλλον ενός μικροδικτύου.
- Από τη λειτουργία της εργαστηριακής ΣΚΚ και από τις δοκιμές που πραγματοποιήσαμε, καταλήξαμε σε μια σειρά από ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Πρώτα από όλα, παρατηρήσαμε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η ΣΚΚ έδινε μια διαφορετική τάση ανάλογα με τη χρονική στιγμή της μέτρησης, η οποία μπορεί να διέφερε μέχρι και κατά περίπου 2 V, για ένα δεδομένο φορτίο στην έξοδο. Ο κύριος παράγοντας που είναι υπεύθυνος για αυτή την ανισορροπία είναι η θερμοκρασία στο εσωτερικό της κυψέλης. Προκειμένου το σύστημα να μεταβεί σε «σταθερή κατάσταση» απαιτείται αρχικά η κυψέλη να λειτουργήσει για κάποιο χρονικό διάστημα, το οποίο προσδιορίζεται στα 3 – 5 λεπτά, να σταθεροποιηθούν οι τιμές των παραμέτρων που επηρεάζουν τη λειτουργία της, μέσω της δράσης των εσωτερικών συστημάτων ελέγχου. Με απλά λόγια δηλαδή, το σύστημα πρέπει να «ζεστάνει» και στη συνέχεια είναι σε θέση να λειτουργήσει με ένα σταθερό τρόπο. Η θερμοκρασία πάνω από την οποία παρατηρείται σταθερή συμπεριφορά προσδιορίζεται περίπου στους 28 – 30 °C.

- Από τα πειράματα που διεξήγαμε, είδαμε ότι οι υπόλοιποι παράγοντες όπως η πίεση των αερίων ή η υγρασία στο εσωτερικό της μεμβράνης δεν επηρεάζουν ιδιαίτερα τη συμπεριφορά της κυψέλης. Πιθανώς, τα αντίστοιχα συστήματα ελέγχου να δρουν άμεσα και αποτελεσματικά μην επιτρέποντας να δούμε κάποια αισθητή διαφορά στη τάση εξόδου.
- Κατά τη διάρκεια μιας βηματικής μεταβολής του φορτίου η ΣΚΚ παρουσιάζει μια μικρή καθυστέρηση της τάξης των 300 – 400 msec. Η καθυστέρηση αυτή οφείλεται στην αργή μεταβολή του υδρογόνου και του οξυγόνου μέσα στην κυψέλη. Επίσης, η τάση δεν σταθεροποιείται απευθείας στη νέα τιμή, αλλά για κάποιο χρονικό διάστημα συνεχίζει και αυξάνεται (με αργό ρυθμό βέβαια), ώπου τελικά μεταβαίνει σε σταθερή κατάσταση.
- Δημιουργήσαμε ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό μοντέλο της εργαστηριακής ΣΚΚ, στο περιβάλλον του Simulink, το οποίο είναι σε θέση να περιγράψει αποτελεσματικά τη λειτουργική απόκριση της κυψέλης και τις πολύπλοκες σχέσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των διαφόρων υποσυστημάτων της. Το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μελλοντικές εξομοιώσεις που περιλαμβάνουν ως μονάδα ισχύος μια ΚΚ.

Ταυτόχρονα, ιδιαίτερα σημαντικά είναι και τα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε σε σχέση με το προτεινόμενο μοντέλο:

- Όπως αποδείχθηκε μέσω των δοκιμών που εκτελέσαμε, το τελικό μοντέλο είναι σε θέση να αναπαραστήσει αποτελεσματικά τη λειτουργική συμπεριφορά του πραγματικού συστήματος της Nexa. Συνεπώς, μπορεί στο μέλλον να χρησιμοποιηθεί για μελλοντικές εφαρμογές που περιλαμβάνουν ως μικροπηγή μια ΣΚΚ, για την πραγματοποίηση εξομοιώσεων στο περιβάλλον του Simulink.
- Το μοντέλο που επιλέχθηκε αποτελεί ένα συνδυασμό των ηλεκτρικών και των χημικών μοντέλων που συναντώνται στη διεθνή βιβλιογραφία. Με αυτό τον τρόπο συνδυάζει τα επιμέρους επιθυμητά χαρακτηριστικά, δηλαδή ταχύτητα κατά την εκτέλεση των προσομοιώσεων και συμβατότητα με τις λοιπές ηλεκτρονικές διατάξεις που απαιτούνται, ενώ παράλληλα μπορεί να δείξει την επίδραση που έχουν οι συνθήκες λειτουργίας στη συμπεριφορά της κυψέλης.
- Τέλος, το γεγονός ότι απαιτεί ένα σχετικά μικρό αριθμό δεδομένων εισόδου, τα περισσότερα από τα οποία είναι διαθέσιμα στο datasheet του κατασκευαστή, δίνει ευκολία στη μοντελοποίηση και άλλων ειδών ΚΚ.

### 6.3 Προοπτικές συνέχισης

Οι βασικοί στόχοι που είχαν οριστεί κατά την έναρξη της εργασίας ολοκληρώθηκαν με επιτυχία. Ωστόσο, είναι προφανές ότι η έρευνα θα μπορούσε να συνεχιστεί στην κατεύθυνση της βελτίωσης των αποτελεσμάτων. Πρώτα απ' όλα θα

μπορούσαν να παρθούν ακόμα περισσότερες μετρήσεις από το πραγματικό σύστημα, ιδιαίτερα για μεγαλύτερη ισχύ εξόδου, ούτως ώστε να πάρουμε πιο πολλές πληροφορίες σχετικά με το πώς ακριβώς επηρεάζουν οι παράμετροι του συστήματος, τη συμπεριφορά της κυψέλης. Για παράδειγμα, για πιο χαμηλή ισχύ εξόδου είδαμε ότι η πίεση του υδρογόνου δεν επηρεάζει σημαντικά την τάση και το ρεύμα εξόδου. Το γεγονός αυτό όμως μπορεί να μην ισχύει καθώς η ισχύς εξόδου προσεγγίζει την ονομαστική ισχύ. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η τιμή του παρασιτικού φορτίου καθώς η ισχύς εξόδου αυξάνεται. Είναι πιθανό για πολύ μεγάλα ρεύματα εξόδου η τιμή του παρασιτικού φορτίου να μεγαλώνει και αυτή με τη σειρά της.

Όσον αφορά το μοντέλο τώρα, θα είχε ενδιαφέρον να επεκταθεί η λειτουργία του ώστε να μπορεί να αντιλαμβάνεται μεταβολές στη θερμοκρασία. Στο υπάρχον μοντέλο, η θερμοκρασία θεωρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας και η μεταβολή της τάσης δίνεται με την προσθήκη μιας εκθετικής συνάρτησης η οποία εξαρτάται από το χρόνο. Τέλος, μια ακόμα βελτίωση θα ήταν να λαμβάνει υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στη μεμβράνη για τον καθορισμό της  $R_{ohm}$ . Με αυτό τον τρόπο η μοντελοποίηση των ωμικών απωλειών του συστήματος θα ήταν πιο ακριβής.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ν. Α. Βοβός, «Εξελιγμένα δίκτυα συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας», εκδ. Πανεπιστημίου Πατρών, 2016.
- [2] Ι. Γεντεγάκης, «Σύγχρονες Μέθοδοι Μετατροπής & Εκμετάλλευσης Ενέργειας - Κελιά Καυσίμου», εκδ. Πανεπιστημίου Πατρών, 1998.
- [3] EG & G Technical Services, Inc., “Fuel Cell Handbook” (Seventh Edition), U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, 2004.
- [4] James Larminie, Andrew Dicks, “Fuel Cell Systems Explained” (Second edition), Wiley Editions (2003)
- [5] J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, H. Peng, “Control of Fuel Cell Power Systems - Principles, Modeling, Analysis and Feedback Design”, Springer, 2004.
- [6] Ballard Power Systems, “An Introduction to Fuel Cells and Related Technologies”.
- [7] Ballard Power Systems Inc, “Nexa™ Power Module User’s Manual”, 2003.
- [8] Heliocentris, “Nexa Training System Instruction Manual”, 2008.
- [9] Ε. Μπουλμέτης, «Μελέτη της συμπεριφοράς διεσπαρμένης παραγωγής από σταθμό με κυψέλες καυσίμου που συνδέεται σε ένα μικροδίκτυο», Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2010.
- [10] S. M. Njoya, O. Tremblay, L. A. Dessaint, “A generic fuel cell model for the simulation of fuel cell vehicles”, Vehicle Power and Propulsion Conference, 2009, VPPC '09, IEEE®. Sept. 7–10, 2009, pp. 1722–29.
- [11] S. N. Motapon, O. Tremblay, L. A. Dessaint, “Development of a generic fuel cell model: application to a fuel cell vehicle simulation” Int. J. of Power Electronics. Vol. 4, No. 6, 2012, pp. 505–22.
- [12] Ε. Ι. Ζουντουρίδου, «Ανάλυση – Λειτουργία Κυψελών Καυσίμου και Προσομοίωση Λειτουργίας Κυψέλη Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC) για την Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας», Διπλωματική Εργασία, 2006.
- [13] [http://www.twinkletoesengineering.info/hydrogen\\_car.html](http://www.twinkletoesengineering.info/hydrogen_car.html)
- [14] <http://fuelcells101.weebly.com/history-of-the-fuel-cell.html>
- [15] [http://www.jari.or.jp/Portals/0/jhfc/e/beginner/about\\_fc/index.html](http://www.jari.or.jp/Portals/0/jhfc/e/beginner/about_fc/index.html)

- [16] <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/fuelcells>
- [17] [https://www.learner.org/courses/envsci/visual/visual.php?shortname=fuel\\_cell](https://www.learner.org/courses/envsci/visual/visual.php?shortname=fuel_cell)
- [18] <http://www.fuelcellmarkets.com/>
- [19] <http://www.ceramicindustry.com/articles/86115-ceramic-energy-advances-in-sofc-materials-and-manufacturing>
- [20] <http://nptel.ac.in/courses/103102015/10>
- [21] [https://www.researchgate.net/figure/224830192\\_fig2\\_Fig-4-The-charge-double-layer-at-the-surface-of-a-fuel-cell-electrode-James-Larminie](https://www.researchgate.net/figure/224830192_fig2_Fig-4-The-charge-double-layer-at-the-surface-of-a-fuel-cell-electrode-James-Larminie)
- [22] [https://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=PMC3540761\\_TSWJ2012-896508.002&req=4](https://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=PMC3540761_TSWJ2012-896508.002&req=4)