



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Πειραματική Μελέτη της Ενεργειακής Απόδοσης των Κυψελών Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αθανάσιος Ματθαίου

Επιβλέπων: Κοσμάς Καββαδίας

Καθηγητής ΠΑ.Δ.Α.

Copyright © Αθανάσιος Ματθαίου

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved

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

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο, εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη των κυψελών καυσίμου, η ανάλυση των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) καθώς και η πειραματική μελέτη της ενεργειακής απόδοσής τους.

Συγκεκριμένα, στο 1^ο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η ιστορική αναδρομή των κυψελών καυσίμου με ανάλυση χρονοδιαγράμματος, η βασική αρχή λειτουργίας τους και η συνοπτική αναφορά των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων χρήσης τους.

Στο 2^ο κεφάλαιο, γίνεται διάκριση των κυψελών καυσίμου ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Στη συνέχεια ακολουθεί συνοπτική περιγραφή των τρόπων λειτουργίας τους, των επιμέρους τμημάτων από τα οποία αποτελούνται, καθώς και αναφορά των οικονομικών και αποδοτικών στοιχείων κάθε τύπου ξεχωριστά.

Στο 3^ο κεφάλαιο, γίνεται λεπτομερής περιγραφή της αρχής λειτουργίας και των επιμέρους τμημάτων που αποτελούν μία κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Στη συνέχεια ακολουθεί ανάλυση των θερμοδυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της κυψέλης, αλλά και των φαινομένων που προκαλούν πτώση τάσης. Έπειτα, γίνεται προσδιορισμός των εξισώσεων που δίνουν την τερματική τάση της κυψέλης, ενώ τέλος συμπεριλαμβανομένων των παραπάνω παρουσιάζεται και αναλύεται η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μίας PEM κυψέλης.

Στο 4^ο κεφάλαιο, αρχικά, παρουσιάζεται αναλυτικά η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ισχύος 100 W του εργαστηρίου των Ηπίων Μορφών Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος, πάνω στην οποία στηρίχθηκε η πειραματική μελέτη της ενεργειακής απόδοσης των PEM κυψελών. Έπειτα αναλύεται λεπτομερώς το λογισμικό καταγραφής το οποίο διαθέτει το κουτί διασύνδεσης της κυψέλης με τον υπολογιστή, προκειμένου ο αναγνώστης να καταλάβει πλήρως τον τρόπο με τον οποίο ελήφθησαν τα πειραματικά αποτελέσματα. Στη συνέχεια, ακολουθούν έξι στον αριθμό, πειραματικές ασκήσεις, μέσα από τις οποίες κατανοούνται πρακτικά, όλες οι θεωρητικές γνώσεις που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, φθάνοντας τελικά στην πειραματική μελέτη της ενεργειακής απόδοσης της PEM κυψέλης του εργαστηρίου.

Στο 5^ο και τελευταίο κεφάλαιο, ακολουθεί ο σχολιασμός των μετρήσεων που καταγράφηκαν κατά την πραγματοποίηση των πειραματικών ασκήσεων και η παράθεση των συμπερασμάτων που ελήφθησαν υπόψιν, κατά τη διεκπεραίωση της διπλωματικής αυτής εργασίας.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ, ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC), ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ, ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ

ABSTRACT

The purpose of the dissertation is to study the fuel cells, the analysis of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) as well as the experimental study of their energy efficiency.

Specifically, in the 1st chapter, is presented the historical review of fuel cells with timeline analysis, their basic principle of operation and the brief report of their advantages and disadvantages are presented.

In the 2nd chapter, the fuel cells are distinguished according to the type of electrolyte they use. The following is a brief description of the modes of operation, the individual parts of which they consist, as well as a report of the financial and efficiency data of each type separately.

In Chapter 3, a detailed description of the principle of operation and the individual parts that make up a proton exchange membrane fuel cell. This is followed by an analysis of the thermodynamic phenomena that take place during the operation of the fuel cell, as well as the phenomena that cause a voltage drop. Then, the equations that give the terminal voltage of the fuel cell are determined, while finally, including the above, the characteristic operating curve of a PEM fuel cell is presented and analyzed.

In the 4th chapter, initially, the fuel cell of the 100 W proton exchange membrane of the Soft Energy Applications & Environmental Protection Laboratory is presented in detail, on which the experimental study of the energy efficiency of PEM cells was based. The recording software that the fuel cell's interface box has is then analyzed in detail, so that the reader can fully understand how the experimental results were obtained. This is followed by six experimental exercises, through which all the theoretical knowledge presented in the previous chapters is practically understood, finally reaching the experimental study of the energy efficiency of the laboratory's PEM fuel cell.

In the 5th and last chapter, the commentary on the measurements taken during the experimental exercises and the citation of the conclusions taken into account, during the performance of this dissertation, follow.

KEY WORDS

FUEL CELL, PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC),
EXPERIMENTAL STUDY, ENERGY EFFICIENCY

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Σχολής Μηχανικών του ΠΑ.Δ.Α, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κ. Καββαδία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της διπλωματικής αυτής εργασίας και ιδιαίτερα:

- Τον κ. Κ. Καββαδία για το αμέριστο ενδιαφέρον και την πλήρης και πάντα έγκαιρη καθοδήγηση που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου, για την ολοκλήρωση της διπλωματικής αυτής εργασίας.
- Τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Σ. Τζελέπη για την επιστημονική βοήθεια και συνεργασία του για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.
- Τη σύντροφό μου Αριστέα για την ηθική συμπαράσταση που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου.
- Τους γονείς μου Ευάγγελο και Άννα, καθώς και την αδερφή μου Δέσποινα για την ηθική συμπαράσταση και υλική υποστήριξη σε όλο το διάστημα διεκπεραίωσης της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευρετήριο Εικόνων	8
Ευρετήριο Διαγραμμάτων	8
Ευρετήριο Πινάκων.....	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
1.1 Ιστορική Αναδρομή.....	11
1.2 Αρχή Λειτουργίας της Κυψέλης Καυσίμου	13
1.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Κυψελών Καυσίμου	14
2. ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΥΤΩΝ.....	15
2.1 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (AFC)	15
2.2 Κυψέλες Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC).....	18
2.3 Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης (DMFC)	20
2.4 Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)	22
2.5 Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (MCFC).....	24
2.6 Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (SOFC)	26
3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC).....	28
3.1 Αρχή Λειτουργίας Μίας Κυψέλης Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC)	28
3.2 Δομή της Κυψέλης Καυσίμου Τύπου PEM	30
3.2.1 Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων	30
3.2.2 Ηλεκτρόδια Ανόδου και Καθόδου	32
3.2.3 Πλάκες Διάχυσης Αερίων.....	34
3.2.4 Διπολικές Πλάκες.....	36
3.2.5 Συστοιχία Στοιχειωδών Κυψελών (Fuel Cell Stack)	38
3.3 Θερμοδυναμική Ανάλυση των PEM Κυψελών Καυσίμου	40
3.4 Απόδοση των PEM Κυψελών Καυσίμου	49
3.5 Ενεργειακό Ισοζύγιο	52
3.6 Αρχή Διατήρησης της Μάζας.....	54
3.7 Φαινόμενα που Προκαλούν Πτώση Τάσης	57
3.7.1 Απώλειες Ενεργοποιήσεις (Active Losses).....	57
3.7.2 Διάχυση Καυσίμου και Εσωτερικό Ρεύμα (Fuel Crossover and Internal Current)	61
3.7.3 Ωμικές Απώλειες (Ohmic Losses).....	62
3.7.4 Απώλειες Μεταφοράς Μάζας ή Συγκέντρωσης (Mass Transport or Concentration Losses)	64

3.8	Χαρακτηριστική Καμπύλη Λειτουργίας Μίας PEM Κυψέλης	66
4.	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ PEM ΚΥΨΕΛΗΣ ΜΕΣΩ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	68
4.1	Αναλυτική Περιγραφή της Πειραματικής Διάταξης	68
4.1.1	Κεντρική Μονάδα της EC5C Κυψέλης (EC5C Unit)	69
4.1.2	Σύστημα Ρύθμισης Φορτίου (Load Regulation System)	73
4.1.3	Κουτί Διασύνδεσης της Κυψέλης με Υπολογιστικό Σύστημα (Control Interface Box)	74
4.2	Προετοιμασία της Εγκατάστασης.....	76
4.3	Αναλυτική Περιγραφή του Λογισμικού Καταγραφής της EC5C Κυψέλης.....	82
4.4	Πειραματική Διαδικασία.....	85
4.4.1	1 ^η Πειραματική Άσκηση: Υπολογισμός της ενεργειακής απόδοσης της EC5C κυψέλης.....	85
4.4.2	2 ^η Πειραματική Άσκηση: Επίδραση της κατανάλωσης υδρογόνου στην ενεργειακή απόδοση της EC5C κυψέλης.....	90
4.4.3	3 ^η Πειραματική Άσκηση: Μελέτη της Πυκνότητας Ρεύματος της EC5C κυψέλης.....	94
4.4.4	4 ^η Πειραματική Άσκηση: Παρουσίαση της πειραματικής καμπύλης λειτουργίας της EC5C κυψέλης	97
4.4.5	5 ^η Πειραματική Άσκηση: Προσδιορισμός της χαρακτηριστικής Τάσης και Πυκνότητας Ρεύματος της EC5C κυψέλης	100
4.4.6	6 ^η Πειραματική Άσκηση: Μελέτη της επίδρασης της κατανάλωση υδρογόνου στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας της EC5C κυψέλης	104
5.	ΣΧΟΛΙΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	107
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	108

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1.1: Χρονοδιάγραμμα Κυψελών Καυσίμου	12
Εικόνα 1.2.1: Αρχή Λειτουργίας Κυψέλης Καυσίμου.....	13
Εικόνα 2.1.1: Αλκαλική Κυψέλη Καυσίμου.....	16
Εικόνα 2.1.2: AFC κυψέλη η οποία χρησιμοποιήθηκε στην διαστημική αποστολή Apollo	17
Εικόνα 2.2.1: Κυψέλη Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων.....	18
Εικόνα 2.2.2: Εφαρμογή PEM κυψέλης καυσίμου σε όχημα της Hyundai	19
Εικόνα 2.3.1: Κυψέλη Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης.....	20
Εικόνα 2.3.2: Επαναφόρτιση κινητού τηλεφώνου κατασκευασμένου από την εταιρία Toshiba, εξοπλισμένου με DMFC κυψέλη καυσίμου.....	21
Εικόνα 2.4.1: Κυψέλη Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος.....	22
Εικόνα 2.4.2: Εφαρμογή PAFC σε λεωφορείο, 1996	23
Εικόνα 2.4.3: PAFC Κυψέλη ισχύος 100kW από την Fuji - Electric	23
Εικόνα 2.5.1: Κυψέλη Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων	24
Εικόνα 2.5.2: Χρήση MCFC σε σταθμό ηλεκτροπαραγωγής στο San Diego, California, 1997	25
Εικόνα 2.6.1: Κυψέλη Καυσίμου Στερεών Οξειδίων	26
Εικόνα 2.6.2: Το σύστημα Siemens Westinghouse ισχύος 220kW αποτελούμενο από μία κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων και έναν στρόβιλο	27
Εικόνα 3.1.1: Δομή και λειτουργία PEM Κυψέλης Καυσίμου.....	29
Εικόνα 3.2.1.1: Χημική Δομή Nafion.....	30
Εικόνα 3.2.1.2: Πολυμερική Μεμβράνη PEM Κυψέλης	31
Εικόνα 3.2.2.1: Δομή και Λειτουργία Ηλεκτροδίων Ανόδου και Καθόδου	33
Εικόνα 3.2.3.1: Σύνδεση Πλάκας Διάχυσης Αερίων - Καταλύτη - Μεμβράνης	34
Εικόνα 3.2.4.1: Διπολικές Πλάκες από Γραφίτη της Εταιρίας MGM - Carbon Industrial Company	36
Εικόνα 3.2.4.2: Διάφορες Δομές Διπολικών Πλακών	37
Εικόνα 3.2.5.1: Συστοιχία Τριών Στοιχειωδών Κυψελών Καυσίμου	38
Εικόνα 3.6.1: Σχηματική Απεικόνιση της Διατήρησης Μάζας για PEM Κυψέλη	55
Εικόνα 4.1.1: Το μοντέλο (EC5C) της πειραματικής διάταξης, κατασκευασμένο από την εταιρία Edibon	69
Εικόνα 4.1.2: Τα κύρια μέρη της EC5C μονάδας (α)	70
Εικόνα 4.1.3: Τα κύρια μέρη της EC5C μονάδας (β)	71
Εικόνα 4.1.4: Ανεμιστήρας ενσωματωμένος στην κυψέλη καυσίμου.....	72
Εικόνα 4.1.2.1: Σύστημα Ρύθμισης Φορτίου	73
Εικόνα 4.1.2.2: Μεταβλητό Φορτίο μέσω Ροοστάτη.....	73
Εικόνα 4.1.3.1: Το κουτί διασύνδεσης της μονάδας με υπολογιστικό σύστημα	74
Εικόνα 4.1.3.2: Διάγραμμα των Επιμέρους Τμημάτων της EC5C μονάδας.....	75

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.7.1.1: Διάγραμμα Tafel για αργές και γρήγορες αντιδράσεις	58
Διάγραμμα 3.8.1: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας (V - i) στοιχειώδους κυψέλης τύπου PEM.....	66

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 3.3.1: Τιμές των Δg_f της αντίδρασης $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$ για διάφορες θερμοκρασίες....	45
Πίνακας 3.3.2: Θερμοδυναμικές Ιδιότητες Νερού, Υδρογόνου και Οξυγόνου	46
Πίνακας 4.4.1.1: Τιμές της Θεωρητικής Ωφέλιμης Ισχύος του Υδρογόνου, σύμφωνα με τις αντίστοιχες θεωρητικές παροχές	86
Πίνακας 4.4.1.2: Πειραματικά αποτελέσματα της 1 ^{ης} πειραματικής άσκησης.....	88
Πίνακας 4.4.2.1: Τιμές της Θεωρητικής Ωφέλιμης Ισχύος του Υδρογόνου, σύμφωνα με τις αντίστοιχες θεωρητικές παροχές	91
Πίνακας 4.4.2.2: Πειραματικά αποτελέσματα της 2 ^{ης} πειραματικής άσκησης.....	92
Πίνακας 4.4.3.1: Πειραματικά αποτελέσματα της 3 ^{ης} πειραματικής άσκησης	95
Πίνακας 4.4.4.1: Πειραματικά αποτελέσματα της 4 ^{ης} πειραματικής άσκησης.....	98
Πίνακας 4.4.5.1: Πειραματικές μετρήσεις της 5 ^{ης} πειραματικής άσκησης.....	101
Πίνακας 4.4.6.1: Πειραματικές μετρήσεις της 6 ^{ης} πειραματικής άσκησης.....	105

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, ο κόσμος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από σχεδόν μία μόνο πηγή ενέργειας γνωστή ως ορυκτό καύσιμο, η οποία είναι μη βιοαποικοδομήσιμη και αρκετά περιορισμένη για την οικιακή και βιομηχανική του χρήση. Αυτή η κατάσταση οδήγησε σε ανομοιότητα μεταξύ της παγκόσμιας παραγωγής και ζήτησης ορυκτών καυσίμων, η οποία είχε ως επακόλουθο την ενεργειακή κρίση λόγω της έλλειψης παροχής και της μεγάλης διακύμανσης των τιμών τους.

Η αστάθεια των τιμών και η περιβαλλοντική ρύπανση των ορυκτών καυσίμων είναι μερικά από τα κύρια προβλήματα που προκύπτουν από την υπερβολική εξάρτηση από αυτήν την πηγή ενέργειας. Είναι ευρέως τεκμηριωμένο ότι η καύση ορυκτών καυσίμων είναι επιβλαβής για την ανθρώπινη υγεία, καθώς και για το περιβάλλον και αυτό είχε ως αποτέλεσμα, την αύξηση της εκστρατείας για καθαρότερη πηγή ενέργειας προκειμένου να προστατευθεί τόσο το περιβάλλον όσο και ο άνθρωπος από την εισπνοή τοξικών ουσιών. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι η εξάτμιση από την καύση ορυκτών καυσίμων, εκπέμπει επιβλαβή αέρια όπως CO₂, CO και SO₂ στην ατμόσφαιρα. Αυτά τα αέρια αποτελούν σοβαρό κίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον και ως εκ τούτου, δημιουργούν ένα σοβαρό παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η ανησυχία για την αστάθεια των τιμών λόγω υπερβολικής εξάρτησης από ορυκτά καύσιμα και η αυξανόμενη ευαισθητοποίηση σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της καύσης ορυκτών καυσίμων, έχει οδηγήσει σε αύξηση της ζήτησης εναλλακτικών πηγών ενέργειας, που μπορούν να ανταγωνιστούν καλά τις υπάρχουσες πηγές.

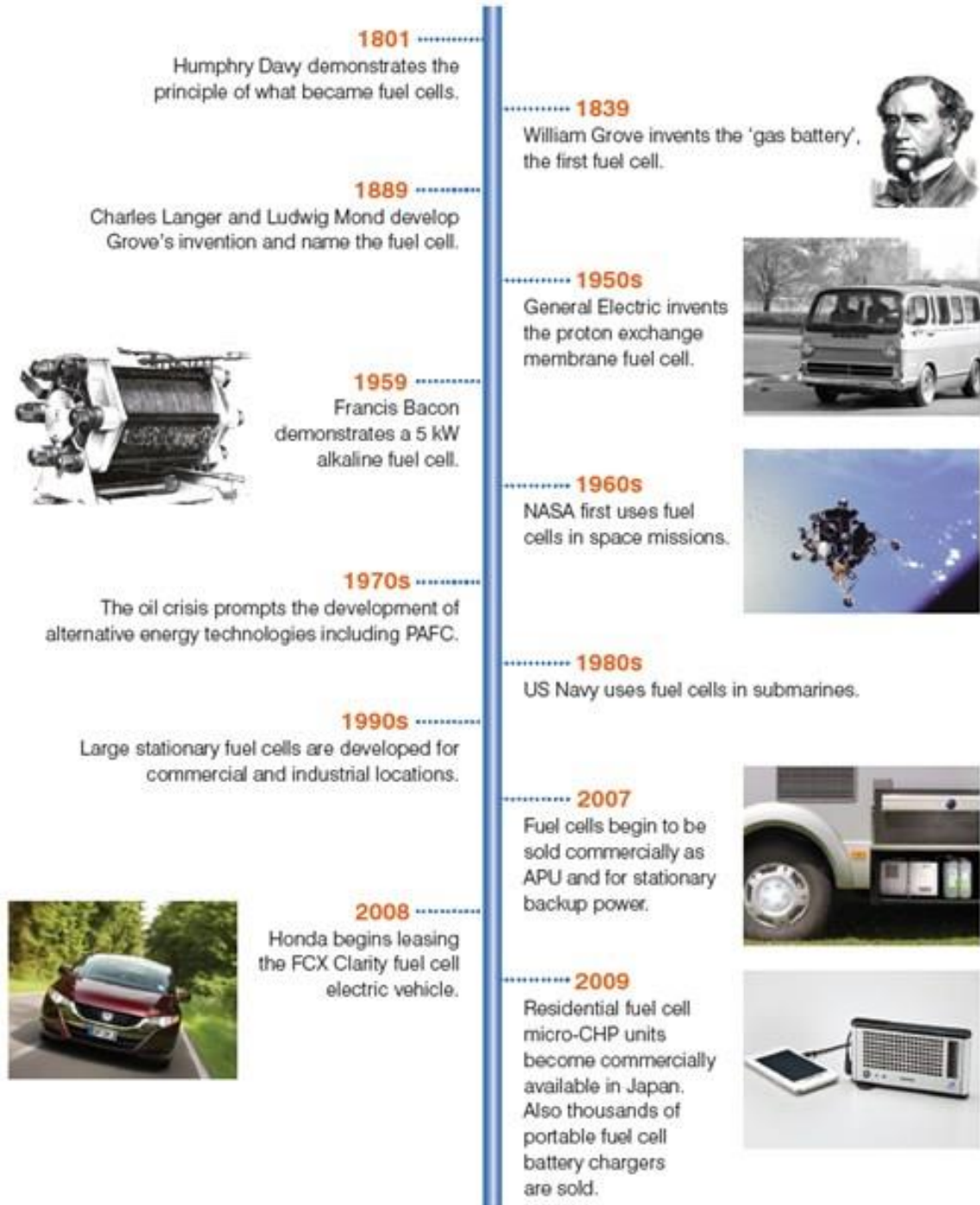
Οι κυψέλες καυσίμου που περιγράφονται ως ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την ενέργεια μιας χημικής αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια, με το νερό ως υποπροϊόν της, θεωρούνται πλέον μία πολλά υποσχόμενη, οικονομική και βιώσιμη εναλλακτική πηγή ενέργειας. Παράγουν λίγους ή καθόλου ρύπους ανάλογα με τον τύπο καυσίμου που χρησιμοποιείται. Επίσης, η ικανότητά τους να συλλάβουν την υπερβολική θερμότητα που παράγεται και να τη χρησιμοποιούν με τρόπο συμπαραγωγής ή για θέρμανση χώρου/νερού, αποτελεί ένα ακόμη πλεονέκτημα. Άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα που διαθέτουν οι κυψέλες καυσίμου έναντι των κινητήρων εσωτερικής καύσης, είναι η υψηλή απόδοση λειτουργίας και ταυτόχρονα η έλλειψη επιβλαβών εκπομπών ρύπων. Παρά το γεγονός ότι ερευνητές και κυβερνήσεις ανά τον κόσμο, αναγνώρισαν τις κυψέλες καυσίμου, ιδίως την κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), ως φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική πηγή ενέργειας που μπορεί να ανταγωνιστεί τις υπάρχουσες πηγές. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των επιμέρους τμημάτων της και το μονοπώλιο της τεχνολογίας, εμπόδισαν σημαντικά την εμπορική διαθεσιμότητα των κυψελών καυσίμου ως εναλλακτική πηγή ενέργειας.

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η έννοια της κυψέλης καυσίμου εγκαθιδρύθηκε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα απ' τον Humphry Davy, ενώ το 1838 ο Γερμανοελβετός επιστήμονας Christian Friedrich Schönbein μέσω πρωτοποριακής μελέτης για τα τότε δεδομένα της εποχής, παρουσιάζει την ιδέα στην οποία στηρίζονται οι κυψέλες καυσίμου. Ωστόσο η εφεύρεσή της πιστώνεται στον Άγγλο χημικό, φυσικό και δικηγόρο, τον William Grove το 1839. Ο Grove πραγματοποιώντας μια σειρά πειραμάτων με αυτό που ονόμασε "ηλεκτρικό συσσωρευτή αερίων" απέδειξε την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης του υδρογόνου με το οξυγόνο πάνω από έναν καταλύτη πλατίνας. Ο όρος όμως της κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1889 από τους Charles Langer και Ludwig Mond οι οποίοι διερεύνησαν πειραματικά τη δομή αλλά και τη λειτουργία της χρησιμοποιώντας ως καύσιμο αέριο άνθρακα.

Στηριζόμενος πάνω στον εξοπλισμό που χρησιμοποίησαν οι Langer και Mond και πραγματοποιώντας κάποιες τροποποιήσεις σ' αυτόν, το 1932 ένας ακόμη Άγγλος επιστήμονας ο Francis Bacon, κατάφερε να κατασκευάσει την πρώτη αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC) ενώ το 1959 κατασκευάζει μια συστοιχία με περισσότερες από 40 κυψέλες ισχύος 5 kW. Η πρώτη πρακτική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου πραγματοποιείται στα μέσα και τέλη της δεκαετίας του 60 από την Εθνική Υπηρεσία Αεροναυπηγικής και Διαστήματος της Αμερικής (NASA) σε συνεργασία με βιομηχανικούς εταίρους για τη δημιουργία συστήματος ηλεκτροδότησης όλων των διαστημικών αποστολών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η χρήση κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) στο διαστημόπλοιο Gemini το 1964, η οποία αναπτύχθηκε από την εταιρία General Electric, ενώ η δεύτερη εφαρμογή συστήματος κυψέλης καυσίμου ήταν η χρήση αλκαλικής κυψέλης (AFC) κατασκευασμένη από την United Aircraft Corporation στην επανδρωμένη διαστημική αποστολή Apollo για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και πόσιμου νερού στο πλήρωμα.

Τέλος η δεκαετία του 70 με αφορμή το εμπάργκο πετρελαίου από τον Οργανισμό Εξαγωγών Πετρελαιοπαραγωγών Χωρών (OPEC), αλλά και την αναπάντεχη εμφάνιση της περιβαλλοντικής συνείδησης μεταξύ κυβερνήσεων, επιχειρήσεων και ατόμων, αποτέλεσε εποχή ορόσημο για την τεχνολογική και εμπορική εξέλιξη των κυψελών καυσίμου. Φθάνοντας τελικά στο σήμερα, όπου η χρήση τους τίθεται ικανή να εξυπηρετήσει ενεργειακά πολλά διαφορετικά τμήματα της αγοράς, όπως μεγάλες αλλά και μικρές βιομηχανικές εγκαταστάσεις, αυτοκίνηση κ.ά. [1]

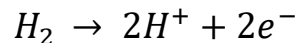


Εικόνα 1.1.1: Χρονοδιάγραμμα Κυψελών Καυσίμου

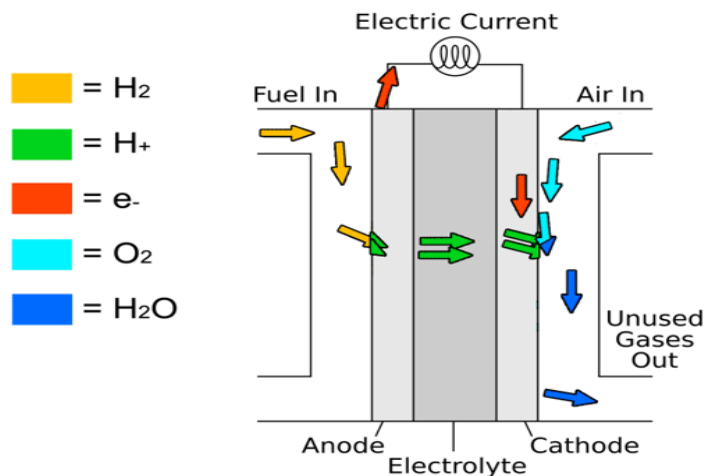
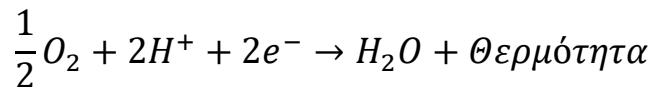
1.2 Αρχή Λειτουργίας της Κυψέλης Καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί όπως μία μπαταρία. Αποτελείται δηλαδή από ηλεκτρόδια και έναν ηλεκτρολύτη σε στερεή ή υγρή μορφή, παράγοντας έτσι ηλεκτρική ενέργεια. Αντιθέτως με μία μπαταρία, η κυψέλη καυσίμου δεν αποθηκεύει ενέργεια αλλά την παράγει όσο παρέχεται σ' αυτήν υδρογόνο (καύσιμο) και οξυγόνο (οξειδωτής). Επομένως αυτό που απαιτείται είναι ο ανεφοδιασμός και όχι η επαναφόρτισή της.

Αρχικά, το υδρογόνο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο, τροφοδοτείται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Το υδρογόνο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη, διασπάται σε δύο ξεχωριστά άτομα με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν, μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο παράγοντας ηλεκτρισμό, αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής.



Έπειτα τα ελεύθερα πρωτόνια ταξιδεύουν κατά μήκος του ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο της καθόδου, όπου ανασυνδιάζονται με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο που παρέχεται στην κάθοδο. Ο ανασυνδιασμός αυτός, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή και απελευθέρωση θερμότητας και νερού ως υποπροϊόντα της μεταξύ τους αντίδρασης. [2] [3]



Εικόνα 1.2.1: Αρχή Λειτουργίας Κυψέλης Καυσίμου

1.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Κυψελών Καυσίμου

Το υδρογόνο είναι μία φιλική προς το περιβάλλον, εναλλακτική πηγή ενέργειας, έναντι των ορυκτών καυσίμων, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετούς τομείς ως καύσιμο, με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η κυψέλη καυσίμου είναι συσκευή η οποία συλλαμβάνει και μετατρέπει αποτελεσματικά την ισχύ του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, όπως κάθε συσκευή η οποία διαχειρίζεται ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, έτσι κι αυτή παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα τα οποία αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω:

➤ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

1. Φιλική προς το περιβάλλον καθώς χρησιμοποιούν ως καύσιμο υδρογόνο H_2 και οξυγόνο O_2
2. Μπορεί να χρησιμοποιήσει ανανεώσιμα καύσιμα όπως άνθρακα, νερό κ.α.
3. Δεν χρειάζεται επαναφόρτιση
4. Παρουσιάζει μεγάλη ενεργειακή αποδοτικότητα
5. Ευκολία στην μεταφορά καθώς δεν αποτελούνται από κινούμενα μέρη
6. Είναι αθόρυβες

➤ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:

1. Πολύ υψηλό κόστος καθώς χρησιμοποιούν υλικά όπως η πλατίνα
2. Η διανομή υδρογόνου είναι δύσκολη
3. Πολλές από τις διαθέσιμες τεχνολογίες κυψελών καυσίμου σήμερα, δεν έχουν ακόμη επικυρωθεί
4. Το υδρογόνο αποτελεί πολυδάπανο καύσιμο όσον αφορά την παραγωγή του και δεν είναι ευρέως διαθέσιμο [4]

2. ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΥΤΩΝ

Το κύριο διαχωριστικό χαρακτηριστικό μεταξύ των τύπων κυψελών καυσίμου, αποτελεί το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Εκτός αυτού, υπάρχουν κι άλλοι διαχωρισμοί μεταξύ αυτών όπως το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λειτουργούν, το είδος της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στο εσωτερικό τους, το είδος του καταλύτη που απαιτείται, και άλλους. Έτσι γίνεται εύκολα αντιληπτό, πως κάθε τύπος κυψέλης χρησιμοποιείται σε διαφορετικούς τομείς. Παρόλα αυτά, η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιείται με τον ίδιο τρόπο σε όλους τους τύπους. Δηλαδή, μέσα από μία ηλεκτροχημική αντίδραση, την ηλεκτρόλυση.

Έτσι λοιπόν τα είδη των κυψελών καυσίμου είναι τα εξής :

- 1) Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cells)
- 2) Κυψέλες Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- 3) Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells)
- 4) Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells)
- 5) Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells)
- 6) Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells)

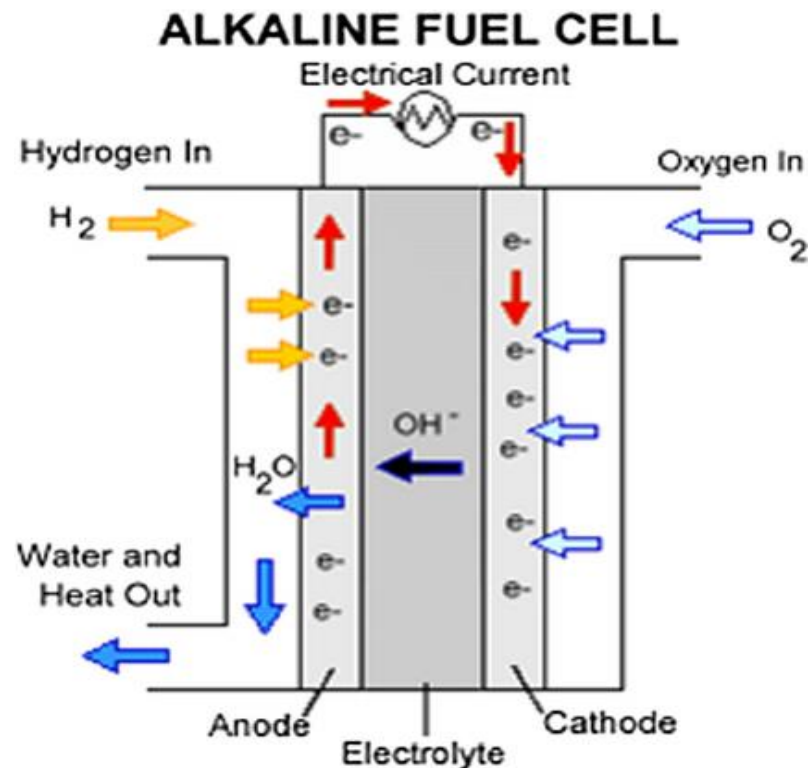
2.1 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (AFC)

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs) αποτελούν την αρχική τεχνολογία που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς από την Εθνική Υπηρεσία Αεροναυπηγικής και Διαστήματος της Αμερικής (NASA), για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και πόσιμου νερού σε επανδρωμένες διαστημικές αποστολές όπως το πρόγραμμα Απόλλων στα τέλη της δεκαετίας του 60.

Οι κυψέλες αυτές χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη ένα διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) σε νερό και ο καταλύτης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια της ανόδου και καθόδου μπορεί να κατασκευαστεί από μη πολύτιμα μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη ποικιλία. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα συνήθως από άνθρακα (carbon), ή μέταλλα όπως το νικέλιο ή ο λευκόχρυσος. Ενώ το καύσιμο που χρησιμοποιεί είναι αυστηρά καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο, λόγω της ευαισθησίας της κυψέλης να μολυνθεί από το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που περιέχεται στον αέρα.

Το νερό το οποίο παράγεται ως υποπροϊόν της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταξύ του καθαρού υδρογόνου με το καθαρό οξυγόνο, απομακρύνεται είτε με εξάτμιση απ' τον ηλεκτρολύτη χρησιμοποιώντας την παραγόμενη θερμότητα από την αντίδραση αυτή, είτε μέσω των ηλεκτροδίων ή σε ξεχωριστό εξατμιστή. Αξιοσημείωτο πρόβλημα που παρουσιάζοταν στις κυψέλες αυτού του τύπου ήταν η καταστροφή των πλαστικών απ' τον θερμό αλκαλικό ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα αυτός να τείνει να διεισδύσει στις δομικές ραφές και τις αρθρώσεις. Αυτό το πρόβλημα όμως έχει ξεπεραστεί καθώς η τεχνολογία τους έχει εξελιχθεί αρκετά.

Οι AFC κυψέλες συνήθως λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ των 100°C και 250°C, ενώ οι νεότερες τεχνολογίες αυτών λειτουργούν από 23°C έως 70°C περίπου. Τέλος η συνολική απόδοση των αλκαλικών κυψελών καυσίμου κυμαίνεται από 30% έως 80%, ποσοστά τα οποία εξαρτώνται άμεσα από την ποιότητα του καυσίμου και του οξειδωτικού που χρησιμοποιούνται σ' αυτές. Η παραγόμενη ισχύ υπολογίζεται από 0,2-0,3 W/cm², ενώ οι προβλεπόμενες ώρες λειτουργίας της ξεπερνούν τις 10.000 ώρες με κόστος γύρω στα 200€/kW. [5] [6]

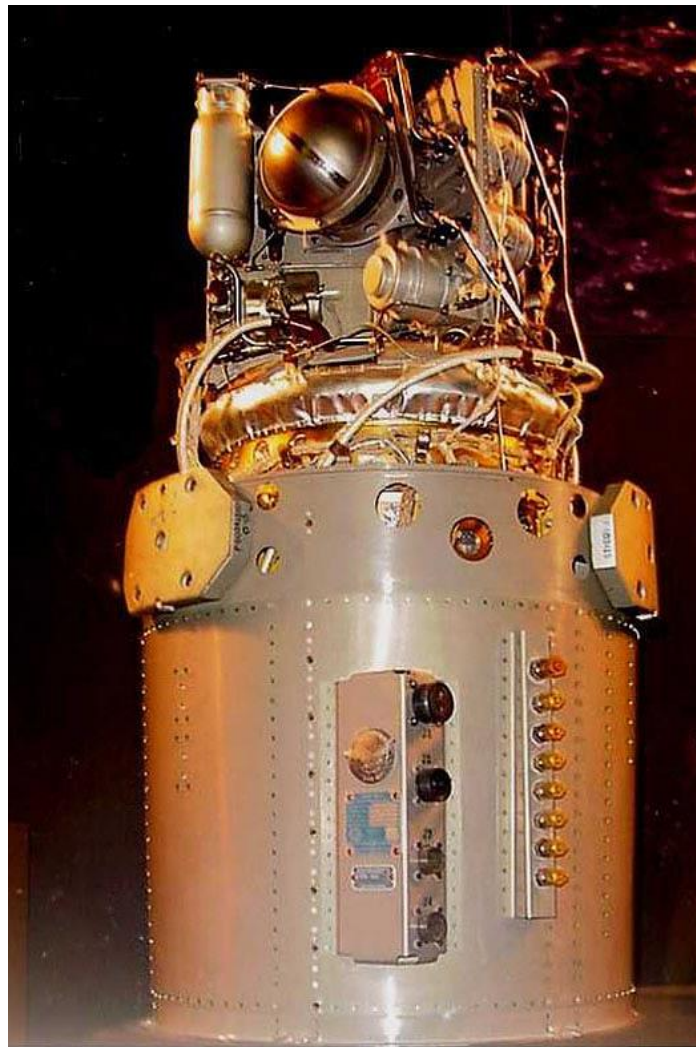


Εικόνα 2.1.1: Αλκαλική Κυψέλη Καυσίμου

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:

- ✓ **ΑΝΟΔΟΣ:** $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
- ✓ **ΚΑΘΟΔΟΣ:** $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- ✓ **ΣΥΝΟΛΙΚΗ:** $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

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



Εικόνα 2.1.2: AFC κυψέλη η οποία χρησιμοποιήθηκε στην διαστημική αποστολή Apollo

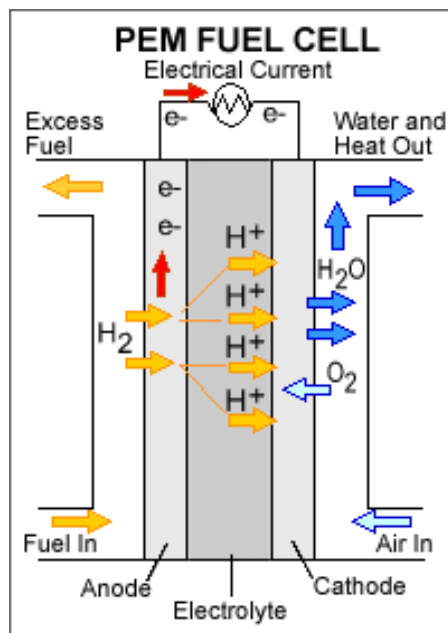
2.2 Κυψέλες Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC)

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs) αποτελούν την κύρια επιλογή σε εφαρμογές μέσω μεταφοράς όπως λεωφορεία και αυτοκίνητα, λόγω κυρίως του γρήγορου χρόνου εκκίνησής τους (δεν απαιτείται προθέρμανση) αλλά και της ικανοποιητικής αναλογίας $\frac{ΙΣΧΥΣ}{ΒΑΡΟΥΣ}$, με κύριο εμπόδιο στη χρήση τους τη δυσκολία αποθήκευσης του υδρογόνου σε αυτά.

Αυτός ο τύπος κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιεί στερεή πολυμερή μεμβράνη ως ηλεκτρολύτη, η οποία έχει τη μορφή ενός χαρτιού περιτυλίγματος σελοφάν με πάχος γύρω στα 175μm, ενώ τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου είναι κατασκευασμένα από πορώδη άνθρακα στα οποία εμπεριέχεται ο καταλύτης από πλατίνα ή λευκόχρυσο. Το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι κυρίως καθαρό υδρογόνο, ενώ απαιτείται υδρογόνο, οξυγόνο του αέρα και νερό για τη λειτουργία της.

Οι θερμοκρασίες λειτουργίας των PEM κυψελών καυσίμου είναι σχετικά χαμηλές από 50°C έως 100°C περίπου, το προσδόκιμο των συνολικών ωρών λειτουργίας υπολογίζεται πάνω από 40.000 ώρες, με αποδιδόμενη ισχύ από 0.35-0.6 W/cm² και η εκτίμηση του κόστους εκτιμάται γύρω στα 200€/kW. [3] [5] [6]

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



Εικόνα 2.2.1: Κυψέλη Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:

- ✓ **ΑΝΟΔΟΣ:** $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- ✓ **ΚΑΘΟΔΟΣ:** $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- ✓ **ΣΥΝΟΛΙΚΗ:** $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

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



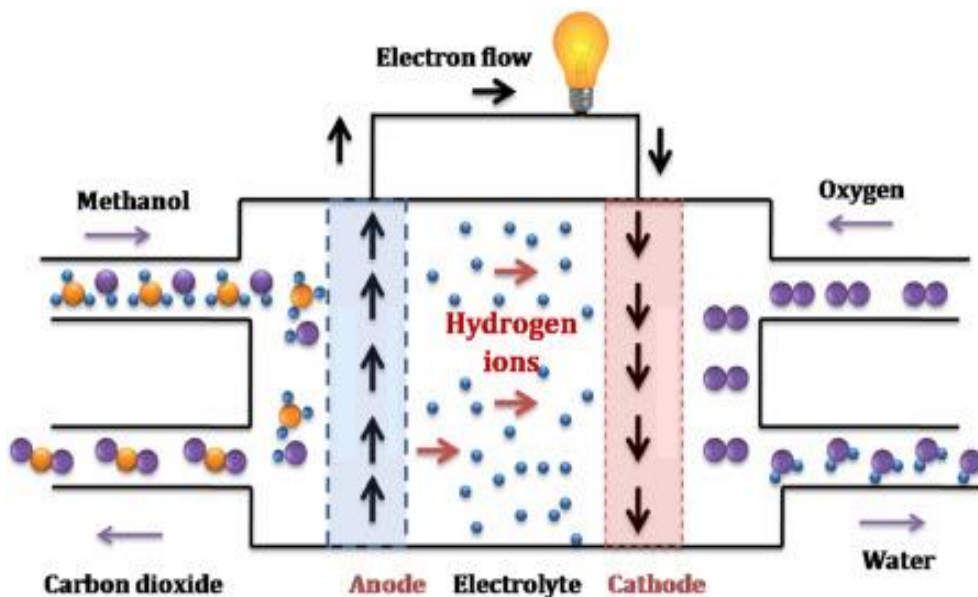
Εικόνα 2.2.2: Εφαρμογή PEM κυψέλης καυσίμου σε όχημα της Hyundai

2.3 Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης (DMFC)

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFCs) είναι πιο σύγχρονες σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους κυψελών, με τρανή απόδειξη την εφαρμογή τους σε ηλεκτρικές συσκευές μικρής ισχύος και μεγάλης διάρκειας όπως κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές κ.ά. Κύριος στόχος είναι η άρση της θέσης των μπαταριών λιθίου από τις συσκευές αυτές, καθώς επαναφορτίζονται σε μικρότερο χρονικό διάστημα με την απλή κίνηση της έγχυσης μίας μικρής ποσότητας μεθανόλης εσωτερικά της συσκευής.

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούν οι DMFCs κυψέλες είναι μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) όπως στον PEMFC τύπο αλλά μεγαλύτερου πάχους, ενώ ο καταλύτης στην άνοδο είναι διμεταλλικός από λευκόχρυσο και στην κάθοδο λευκόχρυσος. Χρησιμοποιούν ως καύσιμο καθαρή μεθανόλη η οποία αναμιγνύεται με νερό και τροφοδοτείται άμεσα στην άνοδο χωρίς να χρήζει έτσι απαραίτητη τη μετατροπή της σε υδρογόνο. Για το λόγο αυτό οι DMFCs κυψέλες δεν αντιμετωπίζουν προβλήματα στη μεταφορά και αποθήκευση του καυσίμου (έχει υγρή μορφή όπως η βενζίνη, ενώ μπορεί να παραχθεί μέσω επεξεργασίας φυσικού αερίου ή κάρβουνου).

Οι θερμοκρασίες λειτουργίας της είναι μεταξύ των 50°C έως 100°C, αποδίδοντας ισχύ 0,04-0,23W/cm². Τέλος το προσδόκιμο ζωής της κυψέλης εκτιμάται πάνω από 10.000 ώρες, με κόστος γύρω στα 200€/kW. [5] [6] [7]



Εικόνα 2.3.1: Κυψέλη Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:

- ✓ **ΑΝΟΔΟΣ:** $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
- ✓ **ΚΑΘΟΔΟΣ:** $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- ✓ **ΣΥΝΟΛΙΚΗ:** $2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$

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



Εικόνα 2.3.2: Επαναφόρτιση κινητού τηλεφώνου κατασκευασμένου από την εταιρία Toshiba, εξοπλισμένου με DMFC κυψέλη καυσίμου

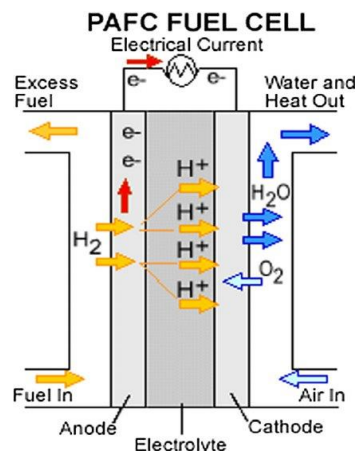
2.4 Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs) ανήκουν στον πιο εμπορικά ανεπτυγμένο τύπο των κυψελών, καθώς χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε νοσοκομεία, ξενοδοχεία, κτήρια γραφείων, ενώ κάποιες απ' αυτές χρησιμοποιούνται σε βαρέα και μεγάλα οχήματα όπως τα αστικά λεωφορεία.

Αυτός λοιπόν ο τύπος κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιεί για ηλεκτρολύτη υγρό φωσφορικό οξύ το οποίο επιτρέπει τη λειτουργία της σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (150°C περίπου μέχρι τους 210°C). Σε περίπτωση όμως που το φωσφορικό οξύ ξεπεράσει τα επιτρεπτά αυτά όρια θερμοκρασίας, προκαλείται διάβρωση ή και ολική καταστροφή στις αρθρώσεις, στις αντλίες στήριξης και στους αισθητήρες που υπάρχουν. Ο ηλεκτρολύτης περιβάλλεται από πορώδες ανθρακικό υλικό, το οποίο είναι καλυμμένο με Teflon και τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου είναι κατασκευασμένα από πορώδη άνθρακα. Ο καταλύτης είναι κατασκευασμένος από πλατίνα ενώ η δομή πλαισίωσης γι' αυτό το συγκρότημα είναι από γραφίτη αυξάνοντας σημαντικά το κόστος.

Το καύσιμο που χρησιμοποιείται στον συγκεκριμένο τύπο κυψέλης καυσίμου είναι υδρογόνο, ενώ μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί φυσικό αέριο ή μεθανόλη σε συνδυασμό με αναμορφωτή καυσίμου.

Η παραγόμενη ισχύς της PAFC κυψέλης είναι 0,2-0,25 W/cm² και οι αποδόσεις της αγγίζουν το ποσοστό των 85% όταν χρησιμοποιείται για συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού, ενώ 37% έως 42% κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος ο προσδόκιμος χρόνος ζωής της έγκειται στις 40.000 ώρες ενώ το κόστος της υπολογίζεται να είναι μεγαλύτερο των 900€/kW. [5] [6] [7]



Εικόνα 2.4.1: Κυψέλη Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:

- ✓ **ΑΝΟΔΟΣ:** $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- ✓ **ΚΑΘΟΔΟΣ:** $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- ✓ **ΣΥΝΟΛΙΚΗ:** $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

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



Εικόνα 2.4.2: Εφαρμογή PAFC σε λεωφορείο, 1996



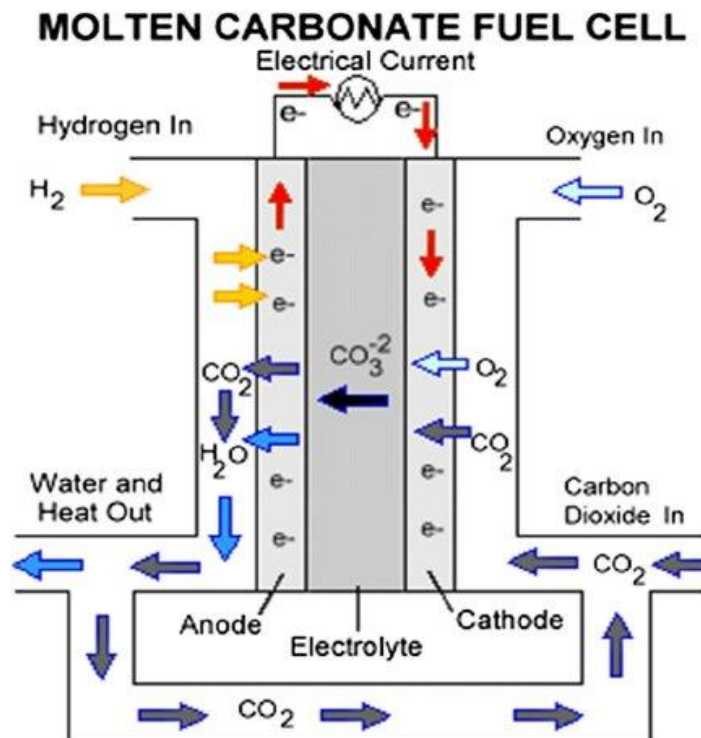
Εικόνα 2.4.3: PAFC Κυψέλη ισχύος 100kW από την Fuji - Electric

2.5 Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)

Οι κυψέλες καυσίμων τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFCs) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 300 kW έως 1 MW, για αυτό το λόγο άλλωστε εμφανίζονται σε βιομηχανικές και στρατιωτικές εγκαταστάσεις.

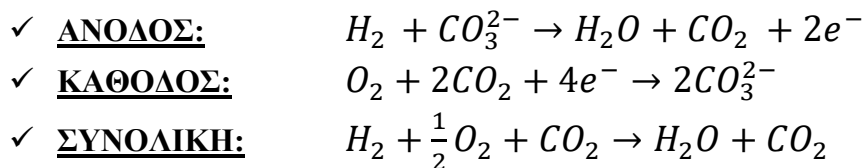
Το καύσιμο που χρησιμοποιούν αποτελείται από ένα μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από το νερό και ένα ορυκτό καύσιμο. Η MCFC κυψέλη χρησιμοποιεί έναν υγρό ηλεκτρολύτη (τετηγμένο ανθρακικό άλας) που αποτελείται από ανθρακικό νάτριο (Na) και κάλιο (K). Αυτός ο ηλεκτρολύτης υποστηρίζεται από μια κεραμική μήτρα (LiAlO_2) για να περιέχει το υγρό μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόδια έχουν ως βάση τους το μέταλλο, καθώς η άνοδος είναι φτιαγμένη από κράμα νικελίου-χρωμίου και η κάθοδος από οξείδιο του νικελίου.

Κύριο χαρακτηριστικό των κυψελών αυτών είναι η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας η οποία είναι μεταξύ των 600°C και 700°C , γεγονός που τις καθιστά μη εφαρμόσιμες στον τομέα της αυτοκίνησης. Και αυτό γιατί η προθέρμανση θα διαρκεί για αρκετές ώρες. Η απόδοση αυτού του τύπου κυψελών καυσίμου φτάνει το 60% για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ για τη συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας αγγίζει το 85%. Τέλος η ισχύς που προσδίδει είναι $0,1-0,2 \text{ W/cm}^2$, ενώ ο χρόνος ζωής της είναι γύρω στις 40.000 ώρες με κόστος στα 900€/kW . [5] [6] [7]



Εικόνα 2.5.1: Κυψέλη Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:



Στην κάθοδο το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα του αέρα, αντιδρούν μεταξύ τους και παράγουν ανθρακικά ιόντα, τα οποία διαπερνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη της κυψέλης. Αυτά αντιδρούν με το υδρογόνο ή το μονοξείδιο του άνθρακα στην άνοδο και παράγεται νερό, διοξείδιο του άνθρακα, ενώ τα ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται από την άνοδο στην κάθοδο. Όπως φαίνεται και από τις χημικές αντιδράσεις το διοξείδιο του άνθρακα ανακυκλώνεται από την άνοδο στην κάθοδο. Η μεταφορά γίνεται είτε μέσω της καύσης των καυσαερίων της ανόδου με περίσσεια αέρα, απομακρύνοντας στη συνέχεια το νερό, είτε χρησιμοποιώντας συσκευή ανταλλαγής προϊόντων για το διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια της ανόδου.



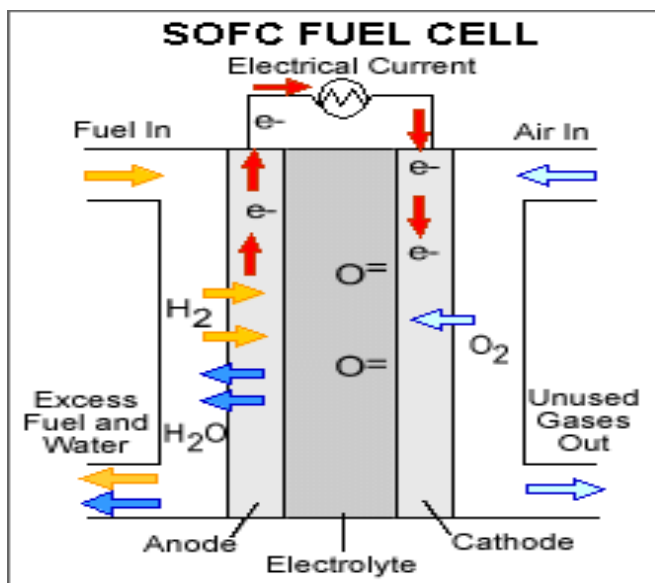
Εικόνα 2.5.2: Χρήση MCFC σε σταθμό ηλεκτροπαραγωγής στο San Diego, California, 1997

2.6 Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (SOFC)

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFCs) παράγουν ισχύ από 1 kW μέχρι 1 MW, γεγονός που τις καθιστά εφαρμόσιμες σε μεγάλες μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, λαμβάνοντας υπόψη όχι μόνο την παραγόμενη ισχύ αλλά και τις θερμοκρασίες λειτουργίας της οι οποίες κυμαίνονται από τους 800°C έως και τους 1000°C.

Αυτός ο τύπος λοιπόν χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη ένα σκληρό μη πορώδη κεραμικό υλικό (κράμα υττρίας Y_2O_3 και ζirkονίου ZrO_2), αντί έναν υγρό ηλεκτρολύτη όπως σε μερικούς από τους προηγούμενους τύπους, επιτρέποντας έτσι τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Αυτό λοιπόν έχει ως επακόλουθο τη μη αναγκαιότητα ύπαρξης καταλύτη από πολύτιμα μέταλλα αλλά συνδέσεις από ανοξειδωτο ασάλι. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι κατασκευασμένο από κεραμικό κράμα νικελίου και ζirkονίου, ενώ της καθόδου από μαγγανίτη λανθανίου ποτισμένο με στρόντιο. Επίσης, ο τύπος αυτός, δίνει τη δυνατότητα χρήσης μεγάλης ποικιλίας καυσίμων των οποίων η αναμόρφωση μπορεί να γίνει εντός της κυψέλης και όχι μέσω ξεχωριστής εξωτερικής συσκευής, μειώνοντας έτσι αρκετά το κόστος.

Έτσι λοιπόν οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας έχουν ως αποτέλεσμα τα υψηλά ποσοστά απόδοσης καθώς για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κυμαίνεται από 50%-60%, ενώ σε εφαρμογές συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας αγγίζει το 80% έως 85%. Τέλος η παραγόμενη ισχύς είναι από 0,24-0,3 W/cm², με προσδόκιμο χρόνο ζωής της SOFC κυψέλης να είναι 40.000 ώρες και το κόστος της να ανέρχεται περίπου στα 1.500€/kW. [5] [6]



Εικόνα 2.6.1: Κυψέλη Καυσίμου Στερεών Οξειδίων

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:

- ✓ ΑΝΟΔΟΣ: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
- ✓ ΚΑΘΟΔΟΣ: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
- ✓ ΣΥΝΟΛΙΚΗ: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

Μέσα στην κυψέλη, τα ιόντα οξυγόνου που σχηματίζονται στην κάθοδο, μετακινούνται μέσω του αγωγού στη διαχωριστική επιφάνεια ηλεκτρολύτη - ανόδου. Εκεί αντιδρούν με το οξυγόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα που περιέχεται στο καύσιμο, ενώ τα ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται από την άνοδο στην κάθοδο.



Εικόνα 2.6.2: Το σύστημα Siemens Westinghouse ισχύος 220kW αποτελούμενο από μία κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων και έναν στρόβιλο

3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου που υπάρχουν αλλά και τα κατασκευαστικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνται. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μία πιο λεπτομερής περιγραφή της δομής και λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Επίσης, θα αναλυθούν και θα εξηγηθούν μέσω μαθηματικών τύπων, τα θερμοδυναμικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία αυτής, η απόδοσή της και τέλος τα φαινόμενα που προκαλούν πτώση της τάσης, φθάνοντας έτσι στην παρουσίαση της χαρακτηριστικής καμπύλης λειτουργίας της.

3.1 Αρχή Λειτουργίας Μίας Κυψέλης Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC)

Η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) είναι μία ηλεκτροχημική συσκευή η οποία παράγει ηλεκτρική ενέργεια μέσα από μία χημική αντίδραση μεταξύ του καυσίμου που χρησιμοποιείται (υδρογόνο H_2) και ενός οξειδωτή (οξυγόνο O_2). Έτσι λοιπόν η PEMFC κυψέλη αποτελείται από τη διπολική πλάκα στην άνοδο, το στρώμα διάχυσης αερίων, το ηλεκτρόδιο της ανόδου, τη μεμβράνη, το ηλεκτρόδιο της καθόδου, το στρώμα διάχυσης αερίων και τη διπολική πλάκα στην κάθοδο.

Αρχικά η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου ξεκινά με την τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο και οξυγόνου στην κάθοδο. Το υδρογόνο (H) περνά μέσα από τη διπολική πλάκα, οδηγείτε στην άνοδο και εισέρχεται στο στρώμα διάχυσης αερίων το οποίο είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη διασπορά του υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη.

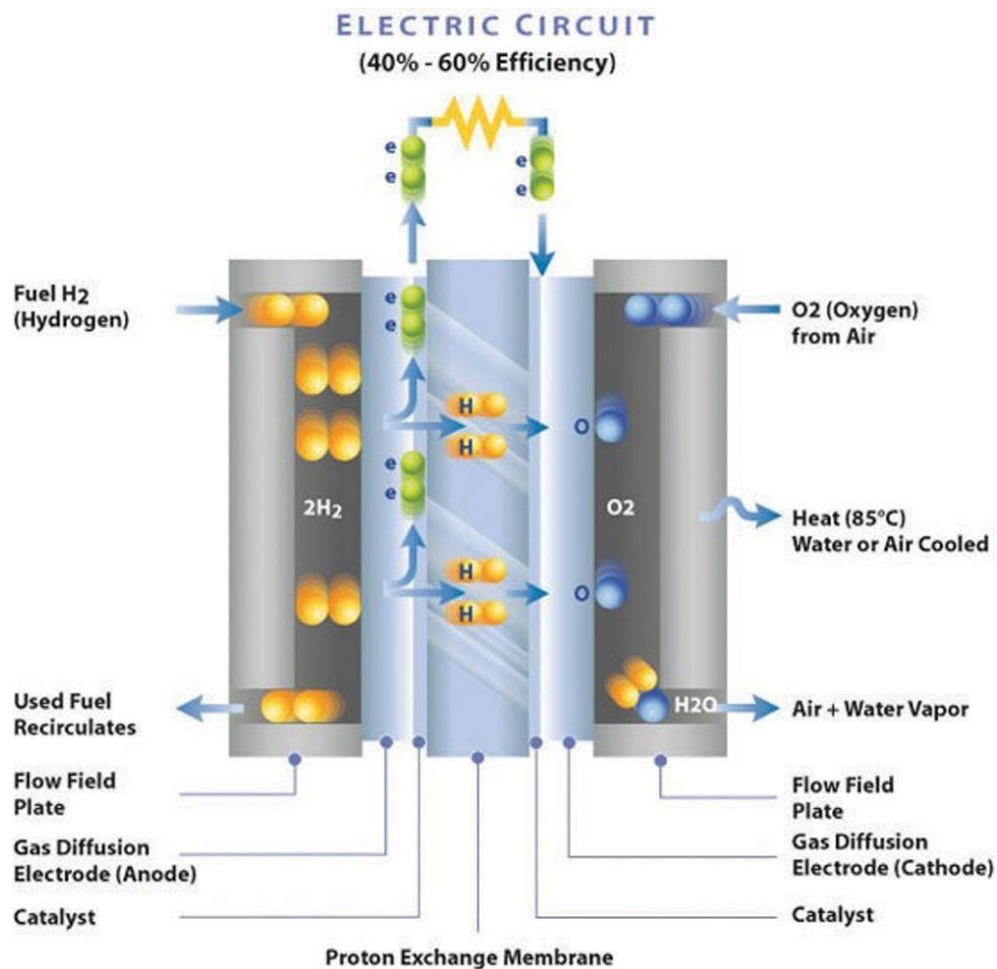
Η επαφή του υδρογόνου στον καταλύτη έχει ως επακόλουθο τη διάσπασή του σε δύο άτομα υδρογόνου αλλά και την απελευθέρωση των ηλεκτρονίων από τα άτομα αυτά, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πρωτόνια υδρογόνου και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια η μεμβράνη επιτρέπει τη διέλευση μόνο των πρωτονίων του υδρογόνου, "εγκλωβίζοντας" έτσι τα ηλεκτρόνια και αναγκάζοντας τα να περάσουν σε εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα.

Το οξυγόνο που τροφοδοτείται στη συσκευή, περνά μέσα από τη διπολική πλάκα, οδηγείται στην κάθοδο και εισέρχεται στο στρώμα διάχυσης αερίων κινούμενο προς τη μεμβράνη. Το μόριο του οξυγόνου (O_2) ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη της

καθόδου, διασπάται σε δύο άτομα (O-O). Ταυτόχρονα όμως τα ηλεκτρόνια της ανόδου επιστρέφουν στην κάθοδο και ενώνονται με τα ιόντα υδρογόνου που πέρασαν διά μέσου της μεμβράνης στην κάθοδο, σχηματίζοντας άτομα υδρογόνου (H). Η τάση των ατόμων υδρογόνου να έλκονται προς τα άτομα οξυγόνου και η ένωση μεταξύ τους ($H_2 + O$) έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό νερού (H_2O). [3] [8]

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:

- ✓ ΑΝΟΔΟΣ: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- ✓ ΚΑΘΟΔΟΣ: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- ✓ ΣΥΝΟΛΙΚΗ: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$



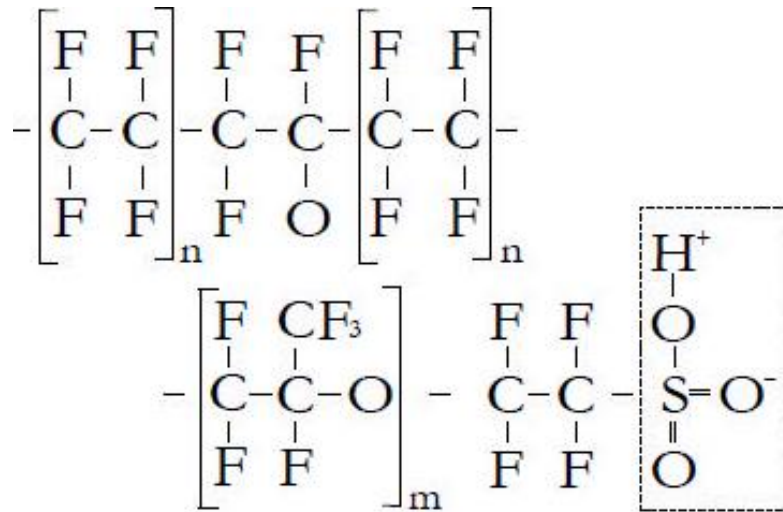
Εικόνα 3.1.1: Δομή και λειτουργία PEM Κυψέλης Καυσίμου

3.2 Δομή της Κυψέλης Καυσίμου Τύπου PEM

Στην προηγούμενη ενότητα αναλύθηκε η αρχή λειτουργίας και παρουσιάστηκαν μέσω εικόνας τα μέρη από τα οποία αποτελείται μία κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Σε αυτήν την ενότητα θα αναλυθούν λεπτομερώς τα δομικά χαρακτηριστικά της κυψέλης αυτής, καθώς και ο τρόπος σύνδεσης και λειτουργίας, παραπάνω από δύο στοιχειωδών κυψελών, οι οποίες αποτελούν τη συστοιχία.

3.2.1 Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων

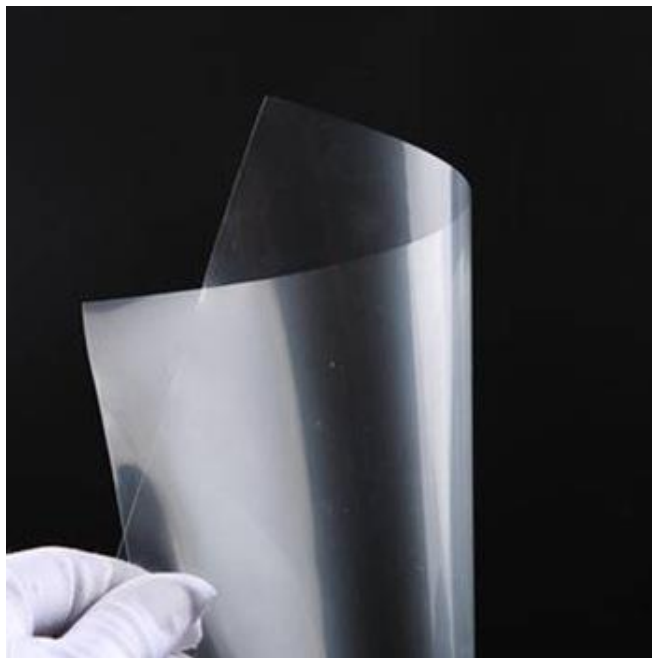
Ο στέρεος ηλεκτρολύτης από πολυμερές αποτελεί το κυριότερο χαρακτηριστικό των PEM κυψελών καυσίμου. Πρόκειται για πολυμερική μεμβράνη πάχους 50 έως 175μm, εμπορικά γνωστό ως Nafion, η οποία κατασκευάζεται από την εταιρεία Dupont. Η μεμβράνη Nafion είναι παράγωγο του Teflon και η χημική δομή της φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. [3] [9]



Εικόνα 3.2.1.1: Χημική Δομή Nafion

Γενικά ο ηλεκτρολύτης είναι μία ουσία η οποία με την παρουσία νερού διασπάται σε θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα. Στην περίπτωση όμως των PEM κυψελών, ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός (πλαστικό) και όχι υγρός, με μορφή παρόμοια με αυτή του σελοφάν. Η μεμβράνη αυτού του τύπου (Nafion) διαθέτει υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, καθώς είναι ανθεκτική τόσο στην οξείδωση όσο και στις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 80°C). Πολύ σημαντικό κομμάτι για τη σωστή λειτουργία της PEM κυψέλης είναι η ύπαρξη υγρασίας στη μεμβράνη. Έτσι, το νερό απορροφάται από τη μεμβράνη προκειμένου να διατηρούνται τα αρνητικά ιόντα εγκλωβισμένα μέσα στο Nafion, ενώ τα θετικά ιόντα κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο. Η αγωγιμότητα της μεμβράνης λοιπόν είναι άμεσα συνδεδεμένη με την περιεκτικότητά της σε νερό, με αποτέλεσμα την περίπου γραμμική πτώση της αγωγιμότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα νερού στον ηλεκτρολύτη.

Η κίνηση των θετικών μόνο ιόντων (ιόντα υδρογόνου ή πρωτόνια) σε μία κατεύθυνση εντός της κυψέλης αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία της. Για αυτό άλλωστε ονομάζεται και κυψέλη ανταλλαγής πρωτονίων. Επειδή λοιπόν η μεμβράνη είναι καλός αγωγός ιόντων και όχι ηλεκτρονίων, καθώς μετατρέπει τα τελευταία σε καλούς ηλεκτρικούς μονωτές, αναγκάζει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια στην άνοδο να κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, τροφοδοτώντας έτσι με φορτίο το ηλεκτρικό κύκλωμα. [3] [7] [10]

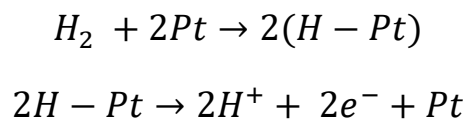


Εικόνα 3.2.1.2: Πολυμερική Μembrάνη PEM Κυψέλης

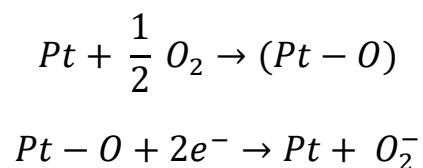
3.2.2 Ηλεκτρόδια Ανόδου και Καθόδου

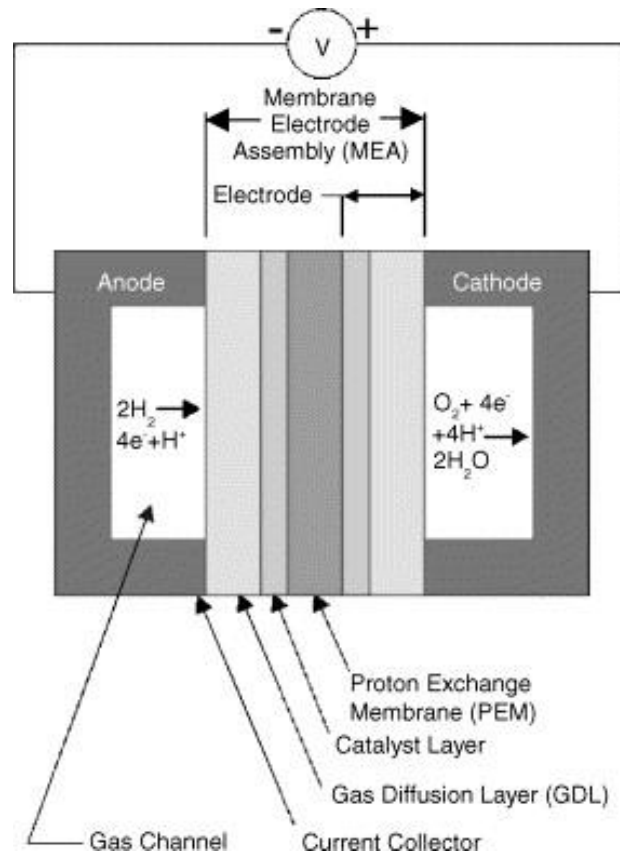
Πολύ βασικό μέρος μίας PEM κυψέλης καυσίμου αλλά και των κυψελών γενικά, εκτός από τη μεμβράνη, είναι τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Αυτά είναι υπεύθυνα για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας που περιέχεται στο καύσιμο σε ηλεκτρική, διασπώντας αρχικά τα άτομα του H και O και αποδεσμεύοντας τα ηλεκτρόνια από αυτά. Επομένως απαιτείται να παρουσιάζουν κάποια χαρακτηριστικά όπως: (α) καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, (β) χημική σταθερότητα και να είναι αντιδιαβρωτικά, (γ) μεγάλη επιφάνεια σύνδεσης με τον ηλεκτρολύτη και (δ) καλές ιδιότητες μεταφοράς ιόντων και αερίων.

Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πορώδη άνθρακα, επιτρέποντας έτσι την εύκολη διάχυση των αντιδρώντων αερίων (υδρογόνο και οξυγόνο) στον καταλύτη. Ο καταλύτης στην άνοδο και στην κάθοδο είναι κατασκευασμένος από πλατίνα (Pt) η οποία έχει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χημική σταθερότητα. Ο λόγος που χρησιμοποιείται το μέταλλο αυτό ως καταλύτης, είναι για την αύξηση του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο, αφού ο ρυθμός της οξείδωσης του υδρογόνου στην άνοδο είναι 100 φορές πιο γρήγορος. Στην αντίδραση της ανόδου η πλατίνα συμμετέχει αντιδρώντας με το υδρογόνο και διασπώντας το σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



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





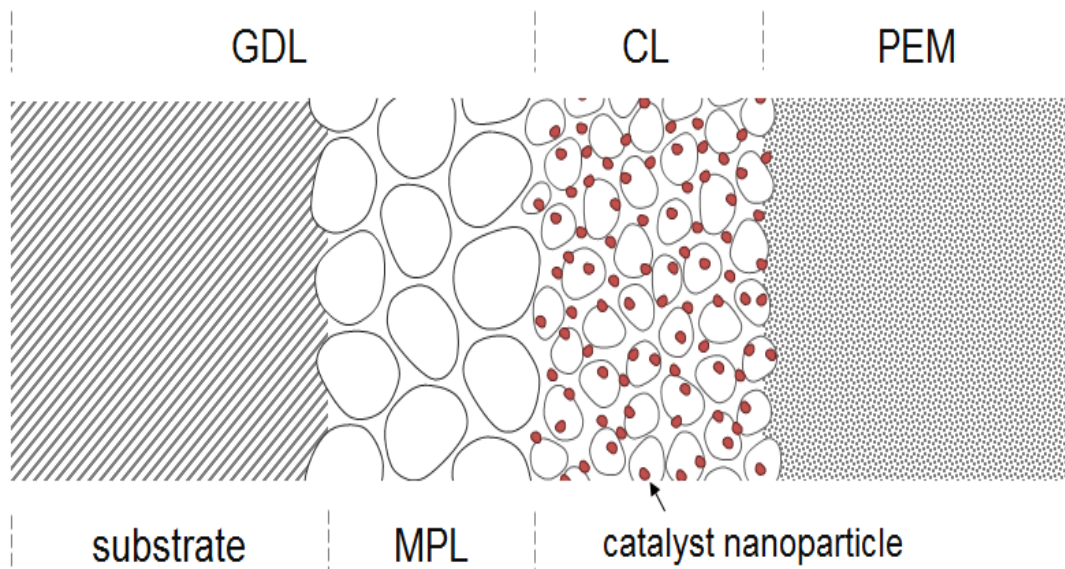
Εικόνα 3.2.2.1: Λομή και Λειτουργία Ηλεκτροδίων Ανόδου και Καθόδου

Η πλατίνα όμως αποτελεί ένα πανάκριβο και δυσεύρετο στοιχείο με επακόλουθο την αύξηση της τιμής της κυψέλης. Επομένως ήταν απολύτως αναγκαία η μείωση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας της. Αυτός είναι ένας ακόμη λόγος για τον οποίο τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πορώδη άνθρακα. Και αυτό γιατί ο καταλύτης φτιάχνεται σε πολύ μικρά σωματίδια πλατίνας, τα οποία προσκολλώνται στα άτομα άνθρακα, μεγιστοποιώντας έτσι τη συνολική επιφάνεια επαφής των αντιδρώντων αερίων με τον καταλύτη. Αυτή λοιπόν η διαδικασία έχει ως στόχο να μειώσει το κόστος των ηλεκτροδίων αλλά παράλληλα να αυξήσει την αποτελεσματικότητά τους. [3] [9] [10]

3.2.3 Πλάκες Διάχυσης Αερίων

Οι πλάκες διάχυσης αερίων ή στρώματα διάχυσης αερίων γνωστά και ως GDLs (Gas Diffusion Layers) βρίσκονται δίπλα στην άνοδο και κάθοδο σχηματίζοντας έτσι ηλεκτρική ένωση μεταξύ του καταλύτη και της διπολικής πλάκας. Αποτελούνται από πορώδη, ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά, όπως το ανθρακούχο χαρτί (carbon fiber) ή το ανθρακούχο πανί (carbon cloth), με πάχος 100-500μm. Το πορώδες των πλακών αυτών κυμαίνεται από 70% έως 90%, ποσοστό το οποίο εξαρτάται από τον κατασκευαστή, τον τύπο που χρησιμοποιείται αλλά και τα επίπεδα συμπίεσης στα οποία λειτουργεί η PEM κυψέλη καυσίμου.

Τα αποδεσμευόμενα ηλεκτρόνια περνούν μέσω ενός δικτύου από ανθρακικές ίνες στις πλάκες διάχυσης αερίων, ενώ τα προϊόντα της αντίδρασης όπως το νερό και τα παραγόμενα αέρια περνούν από τους πόρους των πλακών αυτών και οδηγούνται μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Για την ενίσχυση της απομάκρυνσης του νερού από την κυψέλη καυσίμου, προκειμένου να αποφευχθεί η υπερχειλίση εντός αυτής, τα GDLs είναι εμποτισμένα με πολυ-τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) ή άλλα υδρόφοβα υλικά.



Εικόνα 3.2.3.1: Σύνδεση Πλάκας Διάχυσης Αερίων - Καταλύτη - Μembrάνης

Έτσι λοιπόν συμπεριλαμβανομένων των παραπάνω φτάνει κάποιος στην παραδοχή πως οι πλάκες διάχυσης αερίων είναι υπεύθυνες για:

- 1) Την ομοιόμορφη κατανομή των αντιδρώντων αερίων στην επιφάνεια του καταλύτη
- 2) Την προσφορά μιας εισόδου (στην κάθοδο) και μιας εξόδου (στην άνοδο) στα ηλεκτρόνια
- 3) Τη μεταφορά του νερού και της παραγόμενης θερμότητας στις διπολικές πλάκες
- 4) Την βελτίωση της μηχανικής σταθερότητας της μονάδας Μεμβράνης – Ηλεκτροδίου ή αλλιώς MEA (Membrane – Electrode Assembly) [3] [9] [11]

3.2.4 Διπολικές Πλάκες

Οι διπολικές πλάκες βρίσκονται πριν τις πλάκες ή στρώματα διάχυσης αερίων (GDLs) στην άνοδο και κάθοδο της κυψέλης και είναι υπεύθυνες για:

(α) τη διοχέτευση των αερίων υδρογόνου και οξυγόνου στη μονάδα Μεμβράνης - Ηλεκτροδίου (MEA)

(β) την ηλεκτρική σύνδεση της κυψέλης με τους συλλέκτες ρεύματος

(γ) τη μεταφορά της παραγόμενης θερμότητας προς το περιβάλλον και το σύστημα ψύξης και τέλος

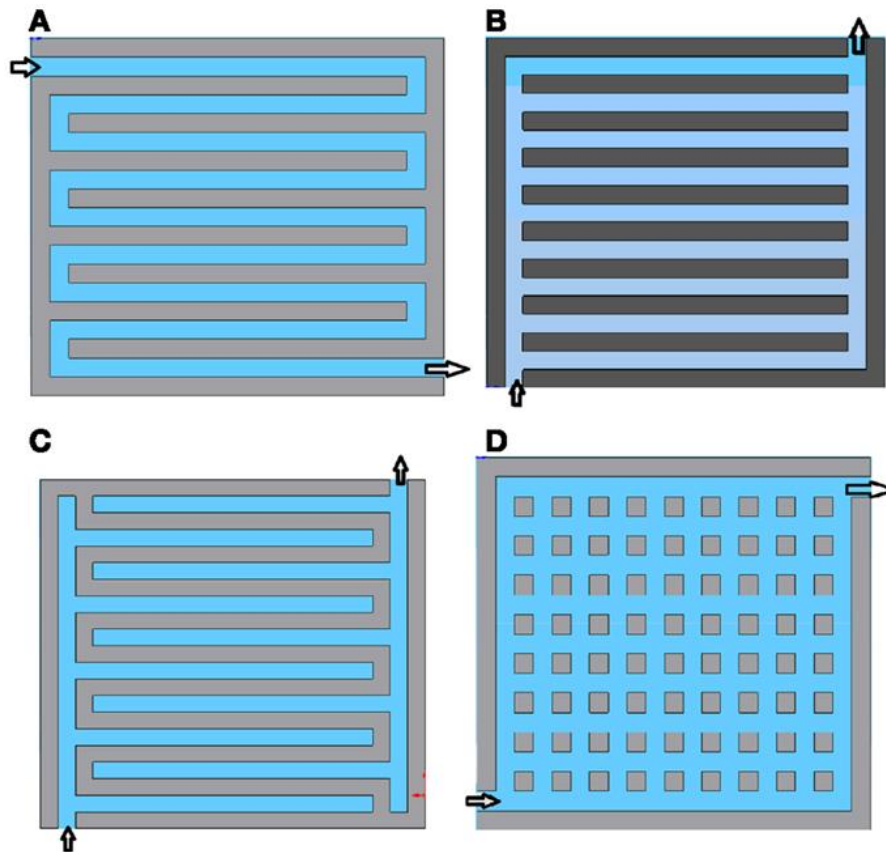
(δ) την απομάκρυνση του περισσευούμενου νερού από την κυψέλη καυσίμου. [11]

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των πλακών αυτών αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία της κυψέλης. Έτσι το υλικό που προτιμάται για την κατασκευή τους είναι ο γραφίτης, ο οποίος παρουσιάζει άριστη αγωγιμότητα και το κόστος του είναι χαμηλότερο σε σχέση με άλλα μέταλλα ή υλικά. Επιπλέον για την αποφυγή καταστροφής τους λόγω των υψηλών ποσοστών υγρασίας και οξύτητας που επικρατούν στις PEM κυψέλες, επικαλύπτονται με λεπτά αντιδιαβρωτικά φύλλα. [3] [9]



Εικόνα 3.2.4.1: Διπολικές Πλάκες από Γραφίτη της Εταιρίας MGM - Carbon Industrial Company

Κάθε διπολική πλάκα περιέχει αύλακες από τις οποίες περνούν τα αέρια (υδρογόνο και οξυγόνο) προς τη ΜΕΑ, αλλά και το παραγόμενο από την αντίδραση νερό, το οποίο πρέπει να απομακρύνεται για τη στεγανότητά της. Ο σχεδιασμός των αυλάκων αυτών ποικίλλει ανάλογα με τις εφαρμογές τους, όμως έχουν ως κύριο γνώμονα τη μέγιστη επαφή των αερίων με τη μονάδα Μembrάνης – Ηλεκτροδίου (ΜΕΑ). Τα κύρια σχέδια αυλάκων που χρησιμοποιούνται είναι τα παράλληλα και οφιοειδή τα οποία εκτός από πλεονεκτήματα παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα.

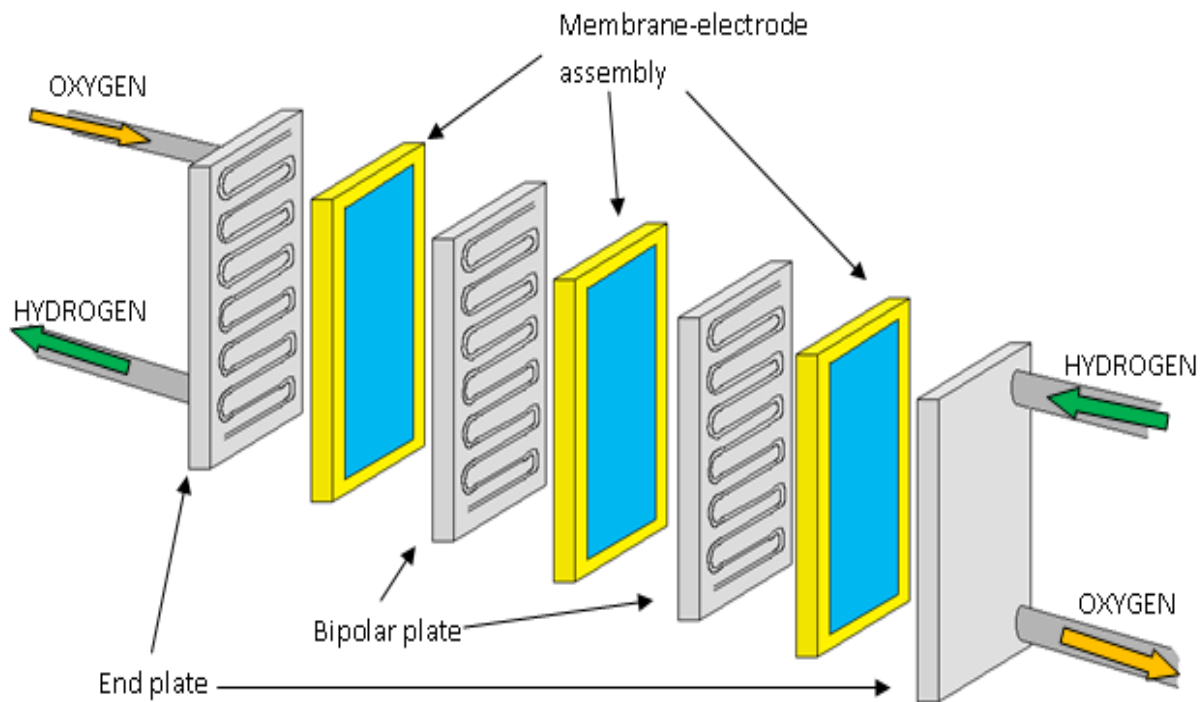


Εικόνα 3.2.4.2: Διάφορες Δομές Διπολικών Πλακών

Τα παράλληλα κανάλια (B) παρουσιάζουν κάποιες επιπλοκές στη λειτουργία τους, όπως το μπλοκάρισμα νερού καθώς τα αέρια παρακάμπτουν εύκολα τους αποκλεισμένους διαύλους με αποτέλεσμα τη μη συγκέντρωση απαραίτητης πίεσης για την απομάκρυνση του. Τα οφιοειδή (A) από την άλλη έχουν αρκετά μεγάλη διαδρομή με αποτέλεσμα τη μη ύπαρξη πτώσης πίεσης και την αλλαγή της σύστασης του αερίου κατά μήκος του καναλιού. [9]

3.2.5 Συστοιχία Στοιχειωδών Κυψελών (Fuel Cell Stack)

Οι στοιχειώδεις κυψέλες έχουν απόδοση όχι πολύ υψηλότερη από 60%, με τάση εξόδου ίση με 0,7 Volt. Η πλειοψηφία των εφαρμογών όμως έχει πολύ υψηλότερες απαιτήσεις ως προς την τάση. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η σύνδεση πολλών στοιχειωδών κυψελών προκειμένου να αποδοθεί η απαιτούμενη τάση στο σύστημα που πρόκειται να τροφοδοτηθεί, από τη συστοιχία στοιχειωδών κυψελών ή αλλιώς Fuel Cell Stack. Το παραγόμενο ρεύμα από την άλλη, δεν εξαρτάται από τον αριθμό των κυψελών αλλά από το εμβαδόν των ηλεκτροδίων. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η εν σειρά σύνδεση τριών στοιχειωδών κυψελών καυσίμου.



Εικόνα 3.2.5.1: Συστοιχία Τριών Στοιχειωδών Κυψελών Καυσίμου

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, οι διπολικές πλάκες έχουν αυλακώσεις και από τις δύο πλευρές. Το υδρογόνο τροφοδοτείται στη διπολική πλάκα ανόδου και το οξυγόνο στη διπολική πλάκα καθόδου κάθε κυψέλης. Για να πραγματοποιηθεί η συστοιχία επιβάλλεται η συνδεσμολογία μεταξύ των πλακών αυτών η οποία γίνεται με τη σύνδεση της διπολικής πλάκας καθόδου που είναι το τέλος κάθε κυψέλης με τη διπολική πλάκα ανόδου της αμέσως επόμενης κυψέλης που είναι η αρχή της. Ανάμεσά τους ρέει το ψυκτικό υγρό προκειμένου να αποφευχθεί η υπερθέρμανση της συστοιχίας.

Τέλος το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, στο οποίο ρέουν τα παραγόμενα από τη διάσπαση υδρογόνου ηλεκτρόνια, συνδέεται με την άνοδο της αρχικής και την κάθοδο της τελευταίας στοιχειώδης κυψέλης. [3] [13]

ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΟΙ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΠΑΡΕΧΟΜΕΝΗΣ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ ΙΣΧΥΣ:

- **ΙΣΧΥΣ:**

$$W_{PC} = V_{apl} \times I \quad (3.1)$$

V_{apl} : Παραγόμενη Τάση Συστοιχίας (V)

I : Ρεύμα το οποίο περνά απ' τη συστοιχία

- **ΡΕΥΜΑ:**

$$I = i \times A_{cell} \quad (3.2)$$

A_{cell} : Εμβαδόν των ηλεκτροδίων της κυψέλης (cm²)

i : Πυκνότητα ρεύματος (A/cm²)

- **ΤΑΣΗ:**

$$V_{apl} = \sum_{i=1}^{N_{cell}} V_i = V_{cell} \times n_{cell} \quad (3.3)$$

V_{cell} : Τάση κάθε κυψέλης (V)

n_{cell} : Συνολικός αριθμός κυψελών

3.3 Θερμοδυναμική Ανάλυση των PEM Κυψελών Καυσίμου

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη μελέτη της λειτουργίας αλλά και της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου, είναι η ανάλυση των θερμοδυναμικών φαινομένων που πραγματοποιούνται κατά τη λειτουργία της. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η PEM κυψέλη καυσίμου είναι μία συσκευή η οποία μετατρέπει την εσωτερική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρισμό. Η ενέργεια αυτού του είδους είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις κινήσεις και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων μίας ένωσης.

Σε αυτόν τον τύπο κυψέλης καυσίμου, μόνο ένα μέρος της εσωτερικής ενέργειας του καυσίμου (υδρογόνου) μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό. Τα όρια της μετατροπής αυτής καθορίζονται από τον Πρώτο και Δεύτερο Θερμοδυναμικό Νόμο, οι οποίοι αναλύονται παρακάτω.

1^{ΟΣ} ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος εκφράζει την αρχή διατήρησης της ενέργειας, δηλαδή η ενέργεια σε ένα απομονωμένο σύστημα ούτε δημιουργείται από το μηδέν ούτε καταστρέφεται, αλλά μετατρέπεται από μία μορφή σε μία άλλη και μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:

" Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας (ΔU) ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι ίση με το αλγεβρικό άθροισμα του ποσού θερμότητας (Q) που απορροφά ή αποβάλλει από το σύστημα και του έργου (W) που παράγει ή δαπανά το σύστημα."

Η μαθηματική έκφραση του 1^{ου} Θ.Ν. είναι:

$$\Delta U = Q - W = 0 \quad (3.4)$$

Όπου:

- ΔU : Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος
- Q : Το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος (Θετικό πρόσημο (+) όταν το σύστημα απορροφά θερμότητα, ενώ αρνητικό (-) όταν την αποβάλλει)

- W : Η ενέργεια που ανταλλάσσεται μέσω έργου μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος (θετικό πρόσημο (+) όταν το σύστημα παράγει έργο, ενώ αρνητικό (-) όταν δαπανά) [12] [13]

2^{ΟΣ} ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Σύμφωνα με το δεύτερο Θερμοδυναμικό Νόμο είναι αδύνατη η κατασκευή οποιουδήποτε θερμοδυναμικού συστήματος το οποίο βρίσκεται για πάντα σε λειτουργία χωρίς να δαπανάται ενέργεια για να συνεχίσει να λειτουργεί ή να απαιτείται κάποια εξωτερική ενεργειακή πηγή. Έτσι λοιπόν ο 2^{ος} Θ.Ν εισάγει την έννοια της εντροπίας, η οποία εκφράζει τη δυνατότητα του συστήματος να παράγει έργο καθώς μετράει το μέρος της εσωτερικής ενέργειας η οποία δεν μπορεί να αξιοποιηθεί και προσδιορίζεται από τον αριθμό των πιθανών ενεργειακών μικροκαταστάσεων που εισέρχονται στο σύστημα.

Για ένα απομονωμένο σύστημα όπως είναι η κυψέλη καυσίμου, χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$S = k \times \log \Omega \quad (3.5)$$

Όπου:

- S : Η ολική εντροπία του συστήματος
- k : Σταθερά Boltzmann
- Ω : Ο συνολικός αριθμός των ενεργειακών μικρό καταστάσεων του συστήματος. Δηλαδή των διακριτών διαμορφώσεων των ατόμων/μορίων που συνθέτουν τη φάση

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η σταθερά Boltzmann έχει τιμή $k=1,380649 \times 10^{-23}$ (J/K) και υπολογίζεται από τον τύπο: $k = \frac{R}{N_A}$

Όπου:

- R : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων με τιμή $R=8,314$ (J/mole×K)
- N_A : Η σταθερά Avogadro με τιμή $N_A=6,022 \times 10^{23}$ (mol⁻¹) [3] [13]

Οι θερμοδυναμικές ενέργειες είναι συναρτήσεις κατάστασης, οι οποίες περιγράφουν τη θερμοδυναμική κατάσταση (ή τη συμπεριφορά ισορροπίας) ενός συστήματος. Χρησιμοποιούν ένα σύνολο κατάλληλων μεταβλητών μέσα από το οποίο μπορούν να υπολογισθούν και να αναπαρασταθούν οι διάφορες λειτουργίες κατάστασης του συστήματος. Οι τέσσερις βασικές θερμοδυναμικές ενέργειες είναι οι εξής:

1. ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

U : Η ενέργεια που είναι απαραίτητη για τη δημιουργία ενός συστήματος

2. ΕΝΘΑΛΠΙΑ

$$H = U + p \times V \quad (3.6)$$

H : Η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός συστήματος συν το έργο που απαιτείται για την αύξηση του όγκου του

3. ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ HELMHOLZ

$$F = U - T \times S \quad (3.7)$$

F : Η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός συστήματος μείον την ενέργεια που παρέχεται από το περιβάλλον

4. ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS

$$G = U + p \times V - T \times S \quad (3.8)$$

G : Ενθαλπία ($H=U+p \times V$) μείον την ενέργεια που παρέχεται από το περιβάλλον ($T \times S$) [3] [12] [13]

Όπως φαίνεται στην παραπάνω σχέση (3.8), η ελεύθερη ενέργεια Gibbs εμπεριέχει όλες τις θερμοδυναμικές ενέργειες, γεγονός που την καθιστά ως το θερμοδυναμικό μέγεθος που αποτελεί τη βάση για την ενεργειακή ανάλυση των θερμοδυναμικών φαινομένων που πραγματοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου.

Ως ελεύθερη ενέργεια Gibbs ορίζεται « η διαθέσιμη ενέργεια για την παραγωγή εξωτερικού έργου αμελώντας το έργο που καταναλώνεται από τις αλλαγές πίεσης ή και του όγκου ». Στην κυψέλη καυσίμου τύπου PEM, η κίνηση των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα αποτελεί το εξωτερικό έργο αυτής, ενώ το γινόμενο της θερμοκρασίας της με τη μεταβολή της εντροπίας αντιπροσωπεύει την παραγόμενη θερμότητα. Έτσι η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs γράφεται ως εξής:

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (3.9)$$

Εκφράζει δηλαδή το μέρος της ενέργειάς του καυσίμου (υδρογόνου) το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Εκτός από το ποσό του αξιοποιήσιμου έργου το οποίο μπορεί να εξαχθεί από μία αντίδραση, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μπορεί να προσδιορίσει τον αυθορμητισμό της διαδικασίας αυτής. Έτσι στην περίπτωση όπου η ελεύθερη ενέργεια ισούται με μηδέν ($G=0$) το παραγόμενο από την αντίδραση αξιοποιήσιμο έργο δεν μπορεί να εξαχθεί. Εάν η ενεργειακή αυτή διακύμανση είναι θετική ($G>0$), τότε στη διαδικασία πρέπει να προστεθεί ενέργεια, ενώ τέλος εάν η ελεύθερη ενέργεια είναι αρνητική ($G<0$) τότε η διαδικασία είναι ενεργειακά ευνοϊκή (αυθόρμητη διαδικασία). [3] [12] [13] [14]

Στην περίπτωση όπου η PEM κυψέλη λειτουργεί σε πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, δηλαδή σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 25°C, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs στην είσοδο είναι μηδενική. Αυτό σημαίνει ότι $\Delta H=0$, επομένως:

$$\Delta G = -T \times \Delta S \quad (3.10)$$

Ένας ακόμη τρόπος για τον υπολογισμό της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας Gibbs της κυψέλης, είναι ο υπολογισμός της διαφοράς μεταξύ της εσωτερικής ενέργειας των προϊόντων και της εσωτερικής ενέργειας των αντιδρώντων. [3] [12] [13] [14]

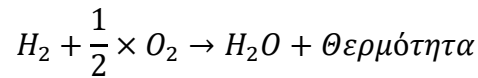
Δηλαδή:

$$\Delta G_f = \Delta G_f \text{ προϊόντων} - \Delta G_f \text{ αντιδρώντων} \quad (3.11)$$

Χρησιμοποιώντας τις ειδικές ποσότητες «ανά mol» η παραπάνω σχέση γράφεται ως εξής:

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_f \text{ προϊόντων} - \bar{g}_f \text{ αντιδρώντων} \quad (3.12)$$

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η συνολική αντίδραση της PEM κυψέλης είναι:



Επομένως σύμφωνα με τη σχέση (3.12) η παραπάνω αντίδραση γράφεται ως εξής:

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_f H_2O - \bar{g}_f H_2 - \bar{g}_f O_2 \quad (3.13)$$

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας τιμών $\Delta \bar{g}_f$ της αντίδρασης $H_2 + \frac{1}{2} \times O_2 \rightarrow H_2O$ για διάφορες θερμοκρασίες. [3] [14]

Πίνακας 3.3.1: Τιμές των $\Delta\bar{g}_f$ της αντίδρασης $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ για διάφορες θερμοκρασίες

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

Από τις παραπάνω σχέσεις, γίνεται αντιληπτό ότι η θερμότητα ή η ενθαλπία (H) είναι η διαφορά μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων. Έτσι για παράδειγμα, εάν η θερμότητα του νερού είναι ίση με -286 (kJ/mol) στους 25°C και οι θερμότητες του υδρογόνου και οξυγόνου, εξορισμού είναι ίσες με 0 (kJ/mol) τότε ο σχηματισμός του νερού γράφεται ως εξής:

$$\Delta H = h_{f H_2O} - h_{f H_2} - \frac{1}{2} \times h_{f O_2} = -286 - 0 - 0 = -286 \text{ (kJ/mol)} \quad (3.14)$$

Στην περίπτωση υπολογισμού της εντροπίας (S), ο σχηματισμός νερού γράφεται ως εξής:

$$\Delta S = S_{f H_2O} - S_{f H_2} - \frac{1}{2} \times S_{f O_2} \quad (3.15)$$

Έτσι υπολογίζοντας τα ΔH και ΔS με δεδομένη τη θερμοκρασία στους 25°C μπορεί να υπολογισθεί η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ως εξής:

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \Rightarrow$$

$$\Delta G = \left[h_{f H_2O} - (h_{f H_2} + \frac{1}{2} \times h_{f O_2}) \right] - (273 + 25) \times \left[s_{f H_2O} - (s_{f H_2} + \frac{1}{2} \times s_{f O_2}) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta G = (-286.02 - 0 - 0) - 298 \times \left[0.06996 - (0.13066 + \frac{1}{2} \times 0.20517) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta G = -237.34 \text{ (kJ/mol)}$$

Έτσι λοιπόν παρατηρείται πως από τα 286,02 kJ/mol της διαθέσιμης ενέργειας, μόνο 237,34 kJ/mol μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ τα υπόλοιπα 48,68 kJ/mol μετατρέπονται σε θερμότητα.

Παρακάτω δίδεται πίνακας με τις τιμές ενθαλπίας και εντροπίας για τα προϊόντα και τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε μία PEM κυψέλη καυσίμου.

Πίνακας 3.3.2: Θερμοδυναμικές Ιδιότητες Νερού, Υδρογόνου και Οξυγόνου

		Hf (kJ/mol)	Sf (kJ/mol)
H ₂		0	0.13066
O ₂		0	0.20517
Liquid water	H ₂ O (HHV)	-286.02	0.06996
Vapour water	H ₂ O (LHV)	-241.98	0.18884

Όσον αφορά το ηλεκτρικό έργο που καταναλώνεται για την κίνηση των ηλεκτρονίων σε εξωτερικό κύκλωμα, είναι το γινόμενο του ηλεκτρικού φορτίου με το ηλεκτρικό δυναμικό (τάση). Επομένως η εξίσωση του έργου αυτού γράφεται ως εξής: [3] [13]

$$W_{el} = q \times E \quad (3.16)$$

Όπου:

- W_{el} : Το ηλεκτρικό έργο (J/mol)
- q : Το ηλεκτρικό φορτίο (C/mol)
- E : Το ηλεκτρικό δυναμικό (V)

Ο τύπος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συνολικής ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρεται ανά mol καταναλισκομένου υδρογόνου, στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM, είναι ο εξής:

$$q = n \times N_A \times q_{el} \quad (3.17)$$

Όπου:

- n : Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μόριο υδρογόνου
- N_A : Η σταθερά Avogadro $N_A=6,022 \times 10^{23}$ (mol⁻¹)
- q_{el} : Το στοιχειώδες φορτίο ηλεκτρονίου ($q_{el} = 1,605 \times 10^{-19}$ *Coulombs*)

Χρησιμοποιώντας τη σταθερά Faraday η οποία ισούται με $F = N_A \times q_{el} = 6,022 \times 10^{23} \times 1,605 \times 10^{-19} = 96.485$ (C/mol) η παραπάνω σχέση γράφεται ως εξής:

$$\begin{aligned} q &= n \times N_A \times q_{el} \Rightarrow \\ q &= n \times F \quad (3.18) \end{aligned}$$

Η σχέση $n \times F$ αντιπροσωπεύει την ποσότητα των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται ως ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο ρέει μεταξύ του αντιδρώντος χημικού είδους. Στις PEM κυψέλες, τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται ανά mol αντιδρώντος υδρογόνου είναι δύο. Επομένως η σχέση (3.18) γράφεται ως εξής:

$$\begin{aligned} q &= n \times F \Rightarrow \\ q &= 2 \times F \end{aligned}$$

Από τις σχέσεις (3.16) και (3.18) προκύπτει ότι το ηλεκτρικό έργο ισούται με:

$$W_{el} = q \times E \Rightarrow$$
$$W_{el} = 2 \times F \times E \quad (3.19)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό πως το ελάχιστο ποσοστό ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να παραχθεί από την κυψέλη καυσίμου μπορεί να δοθεί και από την εξίσωση ελεύθερης ενέργειας Gibbs:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (3.20)$$

Επομένως το ηλεκτρικό δυναμικό (τάση) της PEM κυψέλης είναι ίσο με:

$$E = \frac{-\Delta G}{n \times F} = \frac{234 \left(\frac{kJ}{mol}\right)}{2 \times 96.400 \left(\frac{C}{mol}\right)} = 1.229 (V) \quad (3.21)$$

3.4 Απόδοση των PEM Κυψελών Καυσίμου

Όπως παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα, ο όρος $T \times \Delta S$ επηρεάζει το θεωρητικό μέγιστο δυναμικό της κυψέλης καυσίμου. Επίσης η ελάχιστη τιμή της τάσης που δίδεται απ' την PEM κυψέλη ισούται με $E=1,229$ V, εάν η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μετατραπεί εξ' ολοκλήρου σε ηλεκτρική ενέργεια.

Λαμβάνοντας υπόψιν λοιπόν τα παραπάνω παρατηρείται πως η απόδοση είναι ο λόγος μεταξύ της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας και του υδρογόνου που καταναλώνεται. Ο τύπος της απόδοσης δηλαδή είναι:

$$\eta = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} \times 100\% \quad (3.22)$$

Όπου:

- Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται είναι προϊόν μεταξύ τάσης και ρεύματος. Δηλαδή:

$$W_{el} = I \times V \text{ (W)}$$

- $W_{H_2} = \Delta H \times N_{H_2} \text{ (W)}$ (3.23)

- Το υδρογόνο που καταναλώνεται είναι (σύμφωνα με τον νόμο του Faraday) ανάλογο με το ρεύμα. Δηλαδή:

$$N_{H_2} = \frac{I}{n \times F} \text{ (mol/sec)}$$

- ΔH : Η ανώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου (High Heating Value, HHV) με τιμή $\Delta H=286$ (kJ/mol) [Πίνακας 3.2].

Αξίζει να σημειωθεί πως η σχέση $\frac{\Delta H}{n \times F}$ μπορεί να εκφραστεί και σε μονάδα μέτρησης Volt, καθώς αποτελεί το θερμο-ουδέτερο δυναμικό. Το δυναμικό δηλαδή το οποίο παράγεται χωρίς την απορρόφηση ή εκπομπή θερμότητας από την κυψέλη και έχει τιμή ίση με:

$$E = \frac{\Delta H}{n \times F} = 1,48 \text{ (V)} \quad (3.24)$$

Όπου:

- E: Η τάση ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης (V)

Έτσι από τις σχέσεις (3.22) και (3.23) προκύπτει ότι η απόδοση της κυψέλης καυσίμου είναι ίση με:

$$\eta_{HHV} = \frac{V}{1,482} \times 100\% \quad (3.25)$$

Μερικές φορές όμως εκτός από τη ανώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου (HHV) με τιμή $\Delta H_{HHV} = 286 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η τιμή της κατώτερης θερμογόνου δύναμης του υδρογόνου (Low Heating Value, LHV) με τιμές $\Delta H_{LHV} = 241 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$ και $E=1,229(V)$. Στην περίπτωση αυτή, η απόδοση της κυψέλης ισούται με: [3] [13]

$$\eta_{LHV} = \frac{V}{1,229} \times 100\% \quad (3.26)$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η διαφορά μεταξύ της ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου δύναμης του υδρογόνου (HHV και LHV αντίστοιχα), εκφράζει τη θερμότητα της συμπύκνωσης του παραγόμενου νερού και ισούται με:

$$\Delta H = \Delta H_{HHV} - \Delta H_{LHV} = 286 - 241 = 45 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$$

Επειδή το παραγόμενο νερό το οποίο εγκαταλείπει την κυψέλη καυσίμου μπορεί να έχει υγρή ή αέρια μορφή (ατμός), στην εκάστοτε περίπτωση πρέπει να προσδιοριστεί η θερμογόνος δύναμη (HHV ή LHV) ανάλογα με τον τύπο κυψέλης που χρησιμοποιείται, για τον υπολογισμό της απόδοσης της. [13]

Παρατηρείται λοιπόν ότι η απόδοση μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου, βασίζεται στην ενθαλπία του παραγόμενου νερού που αποβάλλεται από αυτήν. Έτσι η ακόλουθη σχέση δείχνει πως η ελάχιστη απόδοση μιας PEM κυψέλης ισούται με 83%.

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\frac{\Delta G}{n \times F}}{\frac{\Delta H}{n \times F}} = \frac{1,229}{1,482} = 0,83 \text{ ή } 83\% \quad (3.27)$$

Μπορεί επίσης κανείς να φτάσει στο παραπάνω συμπέρασμα, χρησιμοποιώντας την ενθαλπία και την ελεύθερη ενέργεια Gibbs:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237 \left(\frac{kJ}{mol}\right)}{286 \left(\frac{kJ}{mol}\right)} = 0.83 \quad (3.28)$$

Ωστόσο για τον ορθό υπολογισμό απόδοσης της κυψέλης καυσίμου, απαιτείται ο υπολογισμός του συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου (μ_f). Και αυτό γιατί στην πραγματικότητα μία κυψέλη δεν καταναλώνει όλο το καύσιμο με το οποίο τροφοδοτείται, με αποτέλεσμα ένα μέρος να διαφεύγει χωρίς να αντιδρά με το οξυγόνο. Έτσι ο συντελεστής χρησιμοποίησης του καυσίμου ορίζεται ως εξής: [17]

$$\mu_f = \frac{\text{Μάζα του καυσίμου που αντιδρά}}{\text{Μάζα του καυσίμου που τροφοδοτείται}} = \frac{m_{H_2}^{react}}{m_{H_2}} \quad (3.29)$$

Επομένως ο τελικός βαθμός απόδοσης της PEM κυψέλης καυσίμου ισούται με: [3] [13]

$$\eta = \mu_f \times \frac{V}{1,229} \times 100\% \quad (3.30)$$

3.5 Ενεργειακό Ισοζύγιο

Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας, σε μία κυψέλη καυσίμου, το άθροισμα της ενέργειας εισόδου ισούται με το άθροισμα της ενέργειας εξόδου:

$$\begin{aligned}\Sigma Q_{in} - \Sigma Q_{out} &= 0 \Rightarrow \\ W_{el} + Q_{dis} + Q_c &= 0 \quad (3.31)\end{aligned}$$

Όπου:

- Q_{in} : Η ενθαλπία (θερμότητα) των εισερχομένων στοιχείων
- ΣQ_{out} : Η ενθαλπία (θερμότητα) των εξερχομένων στοιχείων
- W_{el} : Το ηλεκτρικό έργο που δίνεται από την κυψέλη καυσίμου
- Q_{dis} : Η θερμότητα που διαχέεται μέσω μεταφοράς/ακτινοβολίας στο εσωτερικό της κυψέλης
- Q_c : Η θερμότητα που εξάγεται μέσω της ροής του ψυκτικού υγρού

Από τον παραπάνω τύπο παρατηρείται πως ένα μέρος της θερμότητας που παράγεται στο εσωτερικό της κυψέλης, απορροφάται με μεταφορά και ακτινοβολία από όλο τον εσωτερικό περιβάλλοντα χώρο της, ενώ το υπόλοιπο μέρος αυτής πρέπει να αποβάλλεται μέσω του συστήματος ψύξης. Και αυτό γιατί οι απώλειες τάσης συνδέονται άμεσα με την παραγωγή θερμότητας.

Σε μία κυψέλη καυσίμου τύπου PEM, τέτοιου είδους απώλειες αναπτύσσονται τόσο στα στρώματα του καταλύτη, όσο και στην πολυμερή μεμβράνη και στο εξωτερικό κύκλωμα στο οποίο πραγματοποιείται η κυκλοφορία της ηλεκτρικής ενέργειας.

Έτσι, μία καλή προσέγγιση για τον υπολογισμό του ενεργειακού ισοζυγίου μιας κυψέλης καυσίμου, είναι η ισότητα μεταξύ της ενθαλπίας των αντιδρώντων αερίων και του αθροίσματος της ηλεκτρικής ενέργειας και της θερμότητας που παράγεται από αυτήν. Δηλαδή:

$$\frac{I}{n \times F} \times H_{(HHV,LHV)} \times n_{cell} = Q_{gen} + I \times V_{cell} \times n_{cell} \quad (3.32)$$

Στην περίπτωση όπου το νερό εξερχόμενο από την κάθοδο έχει υγρή μορφή, χρησιμοποιείται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (HHV) και επομένως η θερμότητα που παράγεται ισούται με:

$$Q_{gen} = (1,482 - V_{cell}) \times I \times n_{cell} \quad (3.33)$$

Ενώ, στην περίπτωση όπου το νερό εξερχόμενο από την κάθοδο έχει αέρια μορφή (ατμός), χρησιμοποιείται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (LHV) και επομένως η θερμότητα που παράγεται ισούται με: [3] [13] [17]

$$Q_{gen} = (1,229 - V_{cell}) \times I \times n_{cell} \quad (3.34)$$

3.6 Αρχή Διατήρησης της Μάζας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτείται με υδρογόνο και οξυγόνο προκειμένου να παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο ο ρυθμός τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων που παρέχονται σε αυτήν, πρέπει να είναι ίδιος ή μεγαλύτερος από το ρυθμό με τον οποίο καταναλώνονται. Επίσης εξαρτάται άμεσα με την πυκνότητα ρεύματος. Για το λόγο αυτό, το υδρογόνο και οξυγόνο παρέχονται στην κυψέλη μέσω αντλιών ή μέσω δεξαμενών υπό πίεση, με σταθερή ή μεταβλητή στοιχειομετρική αναλογία.

Έτσι λοιπόν η αρχή διατήρησης της μάζας μπορεί να εκφραστεί μέσω ενός στοιχειομετρικού αριθμού, που μας φανερώνει την ταχύτητα με την οποία παρέχονται τα αντιδρώντα αέρια σε συνάρτηση με την ταχύτητα κατανάλωσής τους. Μπορεί επίσης να εκφραστεί σε συνάρτηση με τη συνολική μάζα και τα μοριακά βάρη των αερίων. [3] [13] [17]

Δηλαδή:

$$S = \frac{N_{real}}{N_{cons}} = \frac{m_{real}}{m_{cons}} \quad (3.35)$$

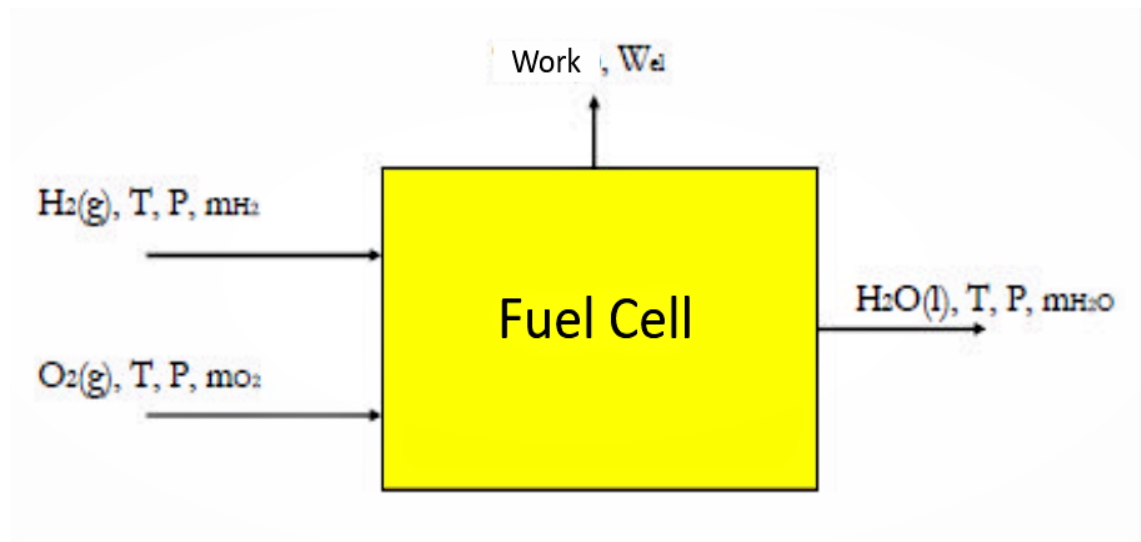
Όπου:

- S : Ο λόγος ροής μάζας των αερίων
- N_{real} : Πραγματικό μοριακό βάρος των παρεχόμενων αντιδρώντων αερίων
- N_{cons} : Μοριακό βάρος των αερίων που καταναλώνει η κυψέλη
- m_{real} : Πραγματική μάζα των παρεχόμενων αντιδρώντων αερίων
- m_{cons} : Μάζα των αερίων που καταναλώνει η κυψέλη

Στην περίπτωση όπου ο στοιχειομετρικός αυτός ο αριθμός είναι πολύ υψηλός, είναι πολύ πιθανό να σπαταληθεί μόνο καύσιμο από την κυψέλη, με αποτέλεσμα να παραχθούν εσωτερικά ρεύματα που προκαλούν απώλειες. Ενώ στην αντίθετη περίπτωση, όπου ο στοιχειομετρικός αριθμός είναι πολύ χαμηλός, είναι πολύ πιθανό τα αέρια να μην παρέχονται με αρκετή ταχύτητα. Με αποτέλεσμα η κυψέλη να μην μπορεί να ανταπεξέλθει σε περιπτώσεις ζήτησης ισχύος αιχμής (μέγιστη ισχύς).

Όπως αναφέρθηκε πριν, η αρχή διατήρησης της μάζας σε μία κυψέλη καυσίμου, απαιτεί το άθροισμα της μάζας των εισερχομένων ειδών να είναι ίσο με το άθροισμα της μάζας των εξερχομένων. Σε μία κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, τα εισερχόμενα είδη είναι το υδρογόνο, το οξυγόνο και οι υδρατμοί που υπάρχουν σε αυτά. Ενώ τα εξερχόμενα ήδη είναι οι αχρησιμοποίητες ποσότητες καυσίμου και οξειδωτικού καθώς και νερό σε υγρή ή αέρια μορφή (ατμός).

Έτσι λοιπόν, το υδρογόνο και οξυγόνο παρέχονται στην κυψέλη σε θερμοκρασία T , πίεση P με ποσότητα " m ". Μόλις αντιδράσουν τα αέρια αυτά, δημιουργείται νερό σε συνθήκες θερμοκρασίας T , πίεσης P με ποσότητα " m ".



Εικόνα 3.6.1: Σχηματική Απεικόνιση της Διατήρησης Μάζας για PEM Κυψέλη

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, για την PEM κυψέλη ισχύει η παρακάτω ισότητα:

$$m_{H_2} + m_{O_2} = m_{H_2O} + W_{el} \quad (3.36)$$

Όπου:

- m_{H_2} : Μάζα του υδρογόνου που συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση (g)
- m_{O_2} : Μάζα του οξυγόνου που συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση (g)
- m_{H_2O} : Μάζα του νερού που συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση (g)
- W_{el} : Η ισχύς εξόδου της κυψέλης (W)

Με την παραπάνω σχέση, γίνεται αντιληπτό πως η ροή των αντιδρώντων αερίων είναι άμεσα συνδεδεμένη και με το μέγεθος της κυψέλης. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η κυψέλη τόσο μεγαλύτερη ποσότητα των αερίων αυτών θα απαιτείται. Έτσι λοιπόν, στην περίπτωση όπου το σύστημα δεν αποτελείται από μία στοιχειώδη κυψέλη αλλά από μία συστοιχία αυτών, ο λόγος ροής μάζας είναι ανάλογος με τον αριθμό των κυψελών και του ρεύματος που περνά από αυτές. Ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογος με την τάση της κυψέλης: [3] [13]

$$I \times n_{cell} = \frac{W_{el}}{V_{cell}} \quad (3.37)$$

Όπου:

- I : Το ρεύμα που περνά από τις στοιχειώδεις κυψέλες (A)
- n_{cell} : Ο συνολικός αριθμός των κυψελών που αποτελούν τη συστοιχία
- W_{el} : Ηλεκτρική ισχύς εξόδου της συστοιχίας (W)
- V_{cell} : Η τάση της κάθε κυψέλης (V)

3.7 Φαινόμενα που Προκαλούν Πτώση Τάσης

Στις προηγούμενες ενότητες παρουσιάστηκε πως μία κυψέλη καυσίμου τύπου PEM, η οποία λειτουργεί σε θερμοκρασία κατώτερη των 100°C, αποδίδει τάση ίση με 1.229 Volt. Ωστόσο η τιμή αυτή δεν προσδίδεται πάντα, καθώς αποτελεί θεωρητική προσέγγιση και όχι πραγματική τιμή. Έτσι, παρατηρούνται συχνά χαμηλότερες τιμές αυτής κατά τη λειτουργία της κυψέλης, ενώ μερικές φορές η τάση είναι σημαντικά χαμηλότερη από τη θεωρητική.

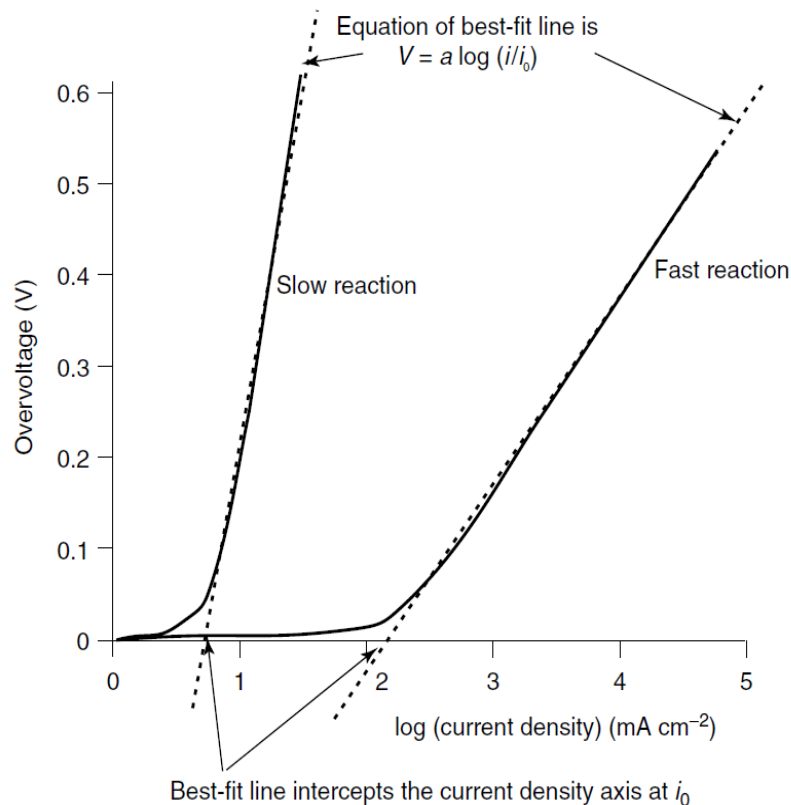
Αυτή λοιπόν η αισθητή πτώση τάσης οφείλεται στα παρακάτω φαινόμενα:

1. Απώλειες Ενεργοποιήσεις (Active Losses)
2. Διάχυση Καυσίμου και Εσωτερικό Ρεύμα (Fuel Crossover and Internal Current)
3. Ωμικές Απώλειες (Ohmic Losses)
4. Απώλειες Μεταφοράς Μάζας ή Συγκέντρωσης (Mass Transport or Concentration Losses)

3.7.1 Απώλειες Ενεργοποιήσεις (Active Losses)

Οι απώλειες ενεργοποίησης είναι άμεσα συνδεδεμένες με την ταχύτητα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η συγκέντρωση των πρωτονίων και ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, δημιουργούν ένα εμπόδιο κίνησης το οποίο καθυστερεί τις χημικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα ένα μέρος της παραγόμενης τάσης να χάνεται. Αυτό σημαίνει ότι, όσο πιο αργή είναι η ταχύτητα των αντιδράσεων, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των απωλειών αυτών.

Το 1905 ο επιστήμονας Tafel στηριζόμενος στην παραπάνω θεωρία, απέδειξε πειραματικά ότι η υπέρταση στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ακολουθεί το ίδιο πρότυπο για ένα μεγάλο εύρος ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.



Διάγραμμα 3.7.1.1: Διάγραμμα Tafel για αργές και γρήγορες αντιδράσεις

Για τη γραφική απεικόνιση του παραπάνω διαγράμματος, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του Tafel με την οποία μπορούν να υπολογισθούν οι τιμές της υπέρτασης:

$$V_{act} = A \times \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (V) \quad (3.38)$$

Η σταθερά A ονομάζεται σταθερά Tafel και έχει υψηλότερη τιμή για αργές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε σχέση με τις γρήγορες, ενώ στην πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής ισχύει το αντίθετο. Για τον υπολογισμό της σταθεράς A μιας κυψέλης η οποία τροφοδοτείται με υδρογόνο, χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$A = \frac{R \times T}{2 \times a \times F} \quad (3.39)$$

Όπου:

- R : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων με τιμή $R=8,314$ (J/mole×K)
- T : Θερμοκρασία της κυψέλης (K)
- F : Σταθερά Faraday με τιμή $F = 96.400$ ($\frac{C}{mol}$)
- a : Συντελεστής μεταφοράς φορτίου

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Ο συντελεστής a παίρνει τιμές από 0 έως 1, και είναι άμεσα εξαρτώμενες από το υλικό με το οποίο είναι φτιαγμένα τα ηλεκτρόδια. Για το ηλεκτρόδιο της ανόδου και για μία μεγάλη γκάμα υλικών από τα οποία κατασκευάζονται, η τιμή του συντελεστή είναι συνήθως $a=0,5$ ενώ για το ηλεκτρόδιο της καθόδου οι τιμές του συντελεστή κυμαίνονται από 0,1 έως 0,5. [3]

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_0 εκφράζει τη συνεχή ροή ηλεκτρονίων από και προς τον ηλεκτρολύτη και αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την απόδοση των ηλεκτροδίων. Και αυτό γιατί όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό της πτώσης τάσης. Η τιμή αυτή μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Butler - Vollmer, η οποία είναι η εξής:

$$i = i_0 \times e^{\frac{2 \times a \times F \times \Delta V_{act}}{R \times T}} \quad (mA \times cm^{-2}) \quad (3.40)$$

Στην PEM κυψέλη καυσίμου η τιμή του i_0 στην κάθοδο θα πρέπει να είναι περίπου 0,1 ($mA \times cm^{-2}$).

Αξίζει να σημειωθεί πως σε μία PEM κυψέλη, οι απώλειες ενεργοποίησης της καθόδου είναι πολύ μικρότερες από αυτές της ανόδου και μπορούν να αμεληθούν. Ωστόσο οι απώλειες αυτές αποτελούν το σημαντικότερο παράγοντα για την πτώση τάσης στην κυψέλη.

Όπως προαναφέρθηκε, η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής πρέπει να είναι όσο υψηλότερη γίνεται προκειμένου να έχουμε μικρότερη πτώση τάσης. Η αύξηση της τιμής επιτυγχάνεται με τους εξής τρόπους: [3]

- Αυξάνοντας τη θερμοκρασία της κυψέλης
- Χρησιμοποιώντας αποτελεσματικότερους καταλύτες
- Αυξάνοντας την τραχύτητα της επιφάνειας των ηλεκτροδίων

- Αυξάνοντας τη συγκέντρωση των αντιδρώντων (π.χ. χρησιμοποίηση καθαρού οξυγόνου αντί του αέρα)
- Αυξάνοντας την πίεση

3.7.2 Διάχυση Καυσίμου και Εσωτερικό Ρεύμα (Fuel Crossover and Internal Current)

Ένα ακόμη σημαντικό φαινόμενο που συμβαίνει σε μία κυψέλη καυσίμου, είναι η διάχυση ενός ποσοστού καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Εκεί η ύπαρξη του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα το καύσιμο (υδρογόνο) να αντιδρά αμέσως με το οξυγόνο με επακόλουθο τη μη παραγωγή ρεύματος για την κυψέλη. Το ποσοστό αυτό ονομάζεται διάχυση του καυσίμου (fuel Crossover).

Η διάχυση όμως του υδρογόνου και η απευθείας αντίδρασή του με το οξυγόνο, έχει ως επακόλουθο να απελευθερώνονται δύο ηλεκτρόνια μέσω του ηλεκτρολύτη εσωτερικά και όχι να περνούν από το εξωτερικό κύκλωμα. Αυτό το ποσοστό των ηλεκτρονίων ονομάζεται εσωτερικό ρεύμα (internal current).

Σε μία PEM κυψέλη, η διάχυση καυσίμου και η ύπαρξη εσωτερικού ρεύματος είναι υπεύθυνες για την πτώση τάσης κατά την ανοιχτοκύκλωση.

Εάν i_n είναι η τιμή της εσωτερικής πυκνότητας ρεύματος, τότε συμπεριλαμβανομένων αυτής και των απωλειών ενεργοποίησης (σχέση 3.38), η τελική τάση εξόδου της PEM κυψέλης θα είναι: [3]

$$V_{FC} = E_{Nernst} - A \times \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) \quad (3.41)$$

Όπου:

- i : Η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης ($mA \times cm^{-2}$)
- i_0 : Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής ($mA \times cm^{-2}$)
- E_{Nernst} : Η αντιστρεπτή τάση ανοιχτού κυκλώματος (V)

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η αντίστροφη τάση ανοιχτού κυκλώματος κατά τον νόμο του Nernst υπολογίζεται ως εξής:

$$E_{Nernst} = E_0 + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \frac{(OX)^b}{(red)^a} \quad (3.42)$$

Όπου:

- E_0 : Ονομαστική Τάση
- OX : Συγκέντρωση οξειδωτή (οξυγόνου)
- red : Συγκέντρωση αναγωγέα (υδρογόνου)
- a, b : Αριθμός moles από τη στοιχειομετρική αντίδραση [16]

3.7.3 Ωμικές Απώλειες (Ohmic Losses)

Οι ωμικές απώλειες οφείλονται στην ηλεκτρική αντίσταση των ηλεκτροδίων και διπολικών πλακών, αλλά κυρίως οφείλονται στην αντίσταση ροής των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη. Η πτώση τάσης σε αυτήν την περίπτωση είναι ανάλογη του ρεύματος της PEM κυψέλης και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$V_{Ohmic} = i \times R_M \quad (3.43)$$

Όπου:

- i : Ρεύμα της κυψέλης (A)
- R_M : Αντίσταση της μεμβράνης (Ω)

Η αντίσταση μεμβράνης εκφράζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$R_M = \frac{l_{mem} \times r_M}{A_{mem}} \quad (3.44)$$

Όπου:

- l_{mem} : Το πάχος της PEM μεμβράνης (m)
- A_{mem} : Η ενεργή επιφάνεια της PEM μεμβράνης (m^2)
- r_M : Ειδική αντίσταση της μεμβράνης ($\Omega \times m$)

Έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετοί τύποι για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης της Nafion μεμβράνης, συναρτήσει της περιεκτικότητάς της σε νερό (λ) και της θερμοκρασίας της. Ενδεικτικά αναφέρεται ο εξής τύπος: [3]

$$r_M = \frac{181,6 \times \left[1 + 0,03 \times \left(\frac{i}{A} \right) + 0,062 \times \left(\frac{T}{303} \right)^2 \times \left(\frac{i}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\lambda - 0,634 - 3 \times \left(\frac{i}{A} \right) \right] \times e^{4,18 \times \left[\frac{T-303}{T} \right]}} \quad (3.45)$$

Η μείωση των ωμικών απωλειών μπορεί να επιτευχθεί ακολουθώντας μία εκ των τριών παρακάτω ενεργειών:

- Μείωση του πάχους της μεμβράνης εντός των ορίων 10-100μm
- Χρήση ηλεκτροδίων με την υψηλότερη δυνατή αγωγιμότητα
- Καλός σχεδιασμός και χρήση των κατάλληλων υλικών για την κατασκευή των διπολικών πλακών [3]

3.7.4 Απώλειες Μεταφοράς Μάζας ή Συγκέντρωσης (Mass Transport or Concentration Losses)

Είναι γνωστό πως για να λειτουργήσει μία κυψέλη καυσίμου, πρέπει να τροφοδοτείται συνεχώς με υδρογόνο στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο, προκειμένου να παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Όταν η άνοδος τροφοδοτείται με υδρογόνο, υπάρχει πτώση πίεσης του καυσίμου. Αυτό οφείλεται στο ότι το καύσιμο καθώς ρέει προς τους αγωγούς και τους σωλήνες του ανεφοδιασμού αντιμετωπίζει αντίσταση στη ροή αυτή. Επίσης παρατηρείται μία μικρή πτώση της μερικής πίεσης του υδρογόνου, λόγω του ρεύματος που λαμβάνεται από την κυψέλη.

Το ίδιο συμβαίνει και στην κάθοδο όταν το ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται με οξυγόνο του αέρα. Η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου εξαρτάται, αφενός από το ρεύμα το οποίο λαμβάνεται από την κυψέλη και αφετέρου από την καλή ροή αυτού στην κάθοδο και την επαρκή τροφοδοσία της κυψέλης με οξυγόνο.

Στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), η απομάκρυνση του νερού μπορεί επίσης να είναι αιτία ύπαρξης απωλειών μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης λόγω υπέρτασης.

Εικάζεται μια τιμή της πυκνότητας ρεύματος περιορισμού i_l , σύμφωνα με την οποία το καύσιμο εξαντλείται με ρυθμό ίσο με τη μέγιστη ταχύτητα τροφοδοσίας του. Οι απώλειες μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης σε μία κυψέλη καυσίμου, μπορούν να υπολογισθούν μέσω των παρακάτω σχέσεων: [3]

- ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ Ή ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ:

$$V_{conc} = \frac{-R \times T}{n \times F} \times \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (3.46)$$

Όπου:

- R : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων με τιμή $R=8,314$ (J/mole×K)
- T : Θερμοκρασία της κυψέλης (K)
- n : Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μόριο χημικού στοιχείου
- F : Σταθερά Faraday με τιμή $F = 96.400$ ($\frac{C}{mol}$)
- i : Η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης (A/cm²)
- i_l : Η πυκνότητα ρεύματος περιορισμού της κυψέλης (A/cm²)

- ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ:

$$V_{conc_{H_2}} = \frac{-R \times T}{2 \times F} \times \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (3.47)$$

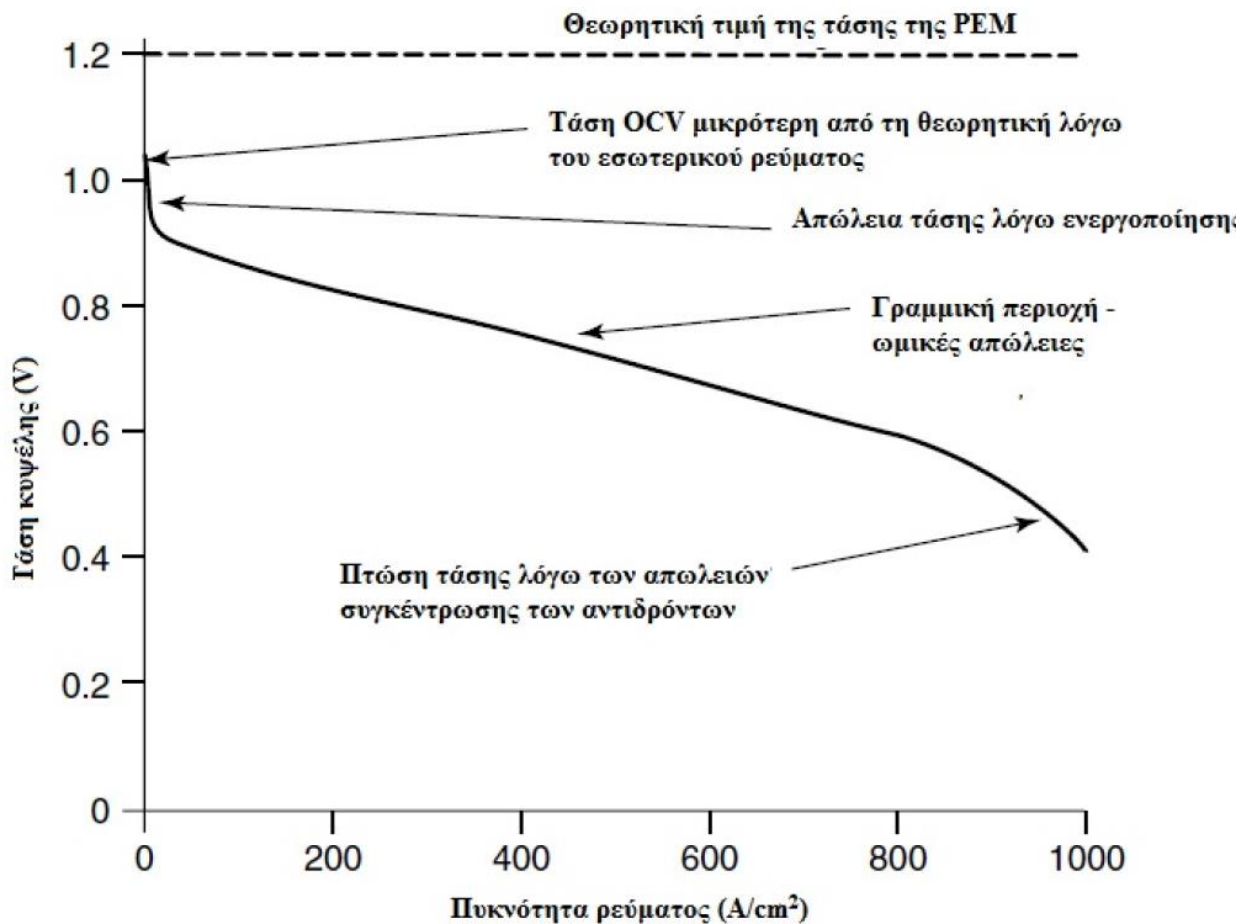
- ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ:

$$V_{conc_{O_2}} = \frac{-R \times T}{4 \times F} \times \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (3.48)$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος περιορισμού i_l ορίζεται με βάση το μέγιστο αριθμό τροφοδοσίας του καυσίμου. Δηλαδή ο ρυθμός κατανάλωσης πρέπει να είναι ίσος με το μέγιστο ρυθμό τροφοδοσίας. Επίσης, η τρέχουσα πυκνότητα ρεύματος i , δεν μπορεί να αυξηθεί πάνω από αυτήν την τιμή, επειδή το αέριο καύσιμο δεν μπορεί να τροφοδοτηθεί με μεγαλύτερο ρυθμό. [3]

3.8 Χαρακτηριστική Καμπύλη Λειτουργίας Μίας PEM Κυψέλης

Όπως παρουσιάστηκε στην ενότητα 3.4, η θεωρητική τάση μιας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, η οποία λειτουργεί σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C, είναι ίση με 1,229 volt. Ωστόσο η θεωρητική αυτή τιμή δεν συμβαδίζει με την πραγματική. Παρακάτω παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας PEM κυψέλης. [3] [13]



Διάγραμμα 3.8.1: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας (V - i) στοιχειώδους κυψέλης τύπου PEM

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η χαρακτηριστική καμπύλη χωρίζεται σε τρεις περιοχές: [3] [13]

ΠΕΡΙΟΧΗ I: Για τις τιμές από 0-150 A/cm² της πυκνότητας ρεύματος, παρατηρείται μία απότομη μη γραμμική πτώση τάσης η οποία οφείλεται στις απώλειες ενεργοποίησης.

ΠΕΡΙΟΧΗ II: Για τις τιμές από 150-600 A/cm² της πυκνότητας ρεύματος, παρατηρείται μία γραμμική πτώση της τάσης η οποία οφείλεται στις ωμικές απώλειες που επικρατούν στην κυψέλη.

ΠΕΡΙΟΧΗ III: Για τις τιμές της πυκνότητας ρεύματος από 600 A/cm² μέχρι και το όριο των τιμών της, παρατηρείται πάλι μία μη γραμμική πτώση της τάσης η οποία οφείλεται στις απώλειες συγκέντρωσης.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Οι παραπάνω παράγοντες που προκαλούν πτώση της τάσης, υπάρχουν καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης. [3] [13]

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η τελική σχέση που δίνει την τιμή της τάσης λειτουργίας σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος είναι η εξής:

$$V_{FC} = E_{Nernst} - V_{Ohmic} - V_{act} - V_{conc} \quad (3.49) \quad \Rightarrow$$

$$V_{FC} = E_{Nernst} - i \times R_M - \frac{R \times T_o}{2 \times \alpha \times F} \times \ln\left(\frac{i}{i_o}\right) - \frac{R \times T_o}{n \times F} \times \ln\left(1 - \frac{i}{i_l}\right) \quad (3.50)$$

4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ PEM ΚΥΨΕΛΗΣ ΜΕΣΩ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύεται εκτενώς η δομή της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων στην οποία στηρίχθηκε η πειραματική διαδικασία, καθώς και το λογισμικό καταγραφής το οποίο χρησιμοποιείται τόσο από το κουτί διασύνδεσης της κυψέλης με τον υπολογιστή όσο και από τον υπολογιστή.

Στη συνέχεια αναλύεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, η οποία περιλαμβάνει μετρήσεις αφενός σε μόνιμη κατάσταση, από τις οποίες προκύπτουν διάφορες χαρακτηριστικές καμπύλες και αφετέρου σε απότομες μεταβολές του φορτίου μέσω του συστήματος ρύθμισης φορτίου που διαθέτει η μονάδα της κυψέλης.

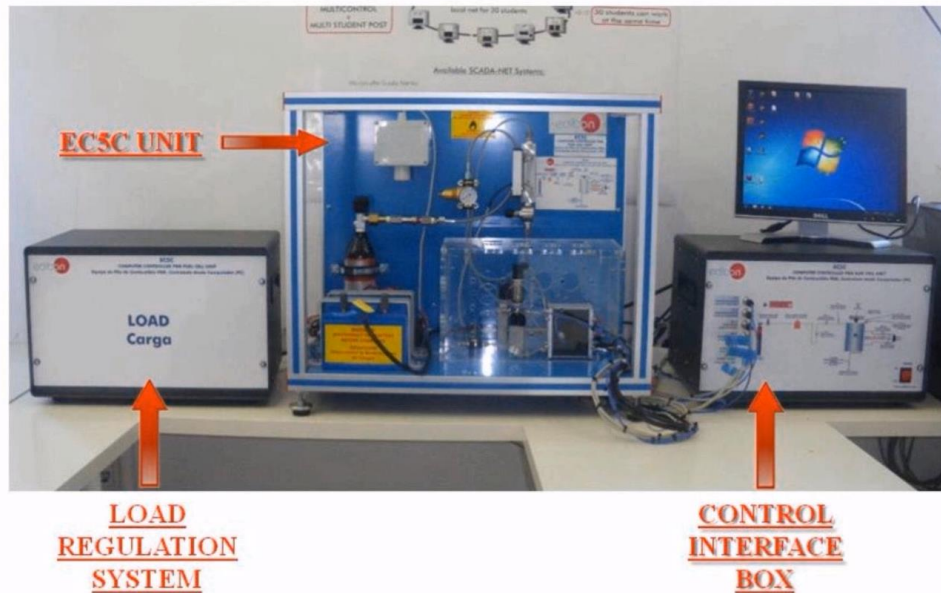
Σκοπός της πτυχιακής αυτής, είναι να κατανοήσει κανείς, πώς λειτουργεί μία κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και να δει έμπρακτα όλες τις θεωρητικές γνώσεις, θέτοντας σε λειτουργία μία τέτοιου τύπου κυψέλη.

4.1 Αναλυτική Περιγραφή της Πειραματικής Διάταξης

Η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) πάνω στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές μελέτες, βρίσκεται στο χώρο του εργαστηρίου των Ήπιων Μορφών Ενέργειας του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής (Πανεπιστημιούπολη 1) και είναι κατασκευασμένη από την ισπανική εταιρία Edibon.

Το μοντέλο της κυψέλης αυτής (EC5C) αποτελείται από την κεντρική μονάδα της κυψέλης τύπου PEM (EC5C UNIT), το σύστημα ρύθμισης φορτίου (Load Regulation System) και το κουτί διασύνδεσης της κυψέλης με τον υπολογιστή (Control Interface Box), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

EC5C Hydrogen Fuel Cell Unit



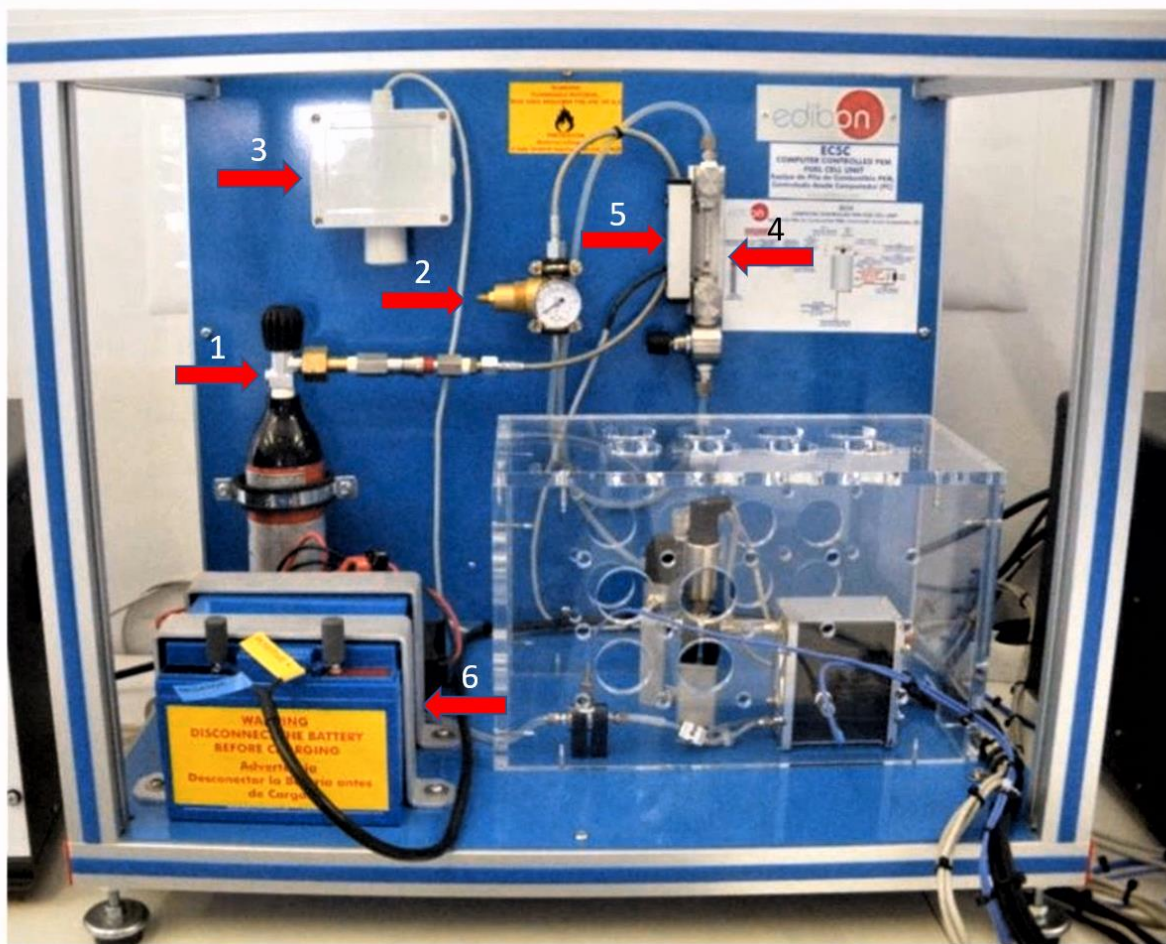
Εικόνα 4.1.1: Το μοντέλο (EC5C) της πειραματικής διάταξης, κατασκευασμένο από την εταιρία Edibon

4.1.1 Κεντρική Μονάδα της EC5C Κυψέλης (EC5C Unit)

Η κεντρική μονάδα της PEM κυψέλης (EC5C UNIT), όπως παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνες 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4), αποτελείται από:

1. Τη μεταλλική φιάλη υδριδίου για την αποθήκευση και παροχή υδρογόνου
2. Το ρυθμιστή πίεσης εκκένωσης του υδρογόνου
3. Τον ανιχνευτή διαρροής υδρογόνου
4. Το ρυθμιστή πίεσης παροχής του υδρογόνου στην κυψέλη
5. Τον αισθητήρα ροής του υδρογόνου που παρέχεται στην κυψέλη
6. Τη μπαταρία (που τροφοδοτεί 12V το κουτί διασύνδεσης) και έναν μετασχηματιστή για τη φόρτισή της
7. Την ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα εισόδου του υδρογόνου
8. Τον αισθητήρα πίεσης εισόδου του υδρογόνου στην κυψέλη
9. Τη συστοιχία των κυψελών (Fuel Cell Stack)
10. Τον αισθητήρα θερμοκρασίας εξόδου του νερού και υδρογόνου
11. Τον αισθητήρα θερμοκρασίας της κυψέλης
12. Την ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα απομάκρυνσης νερού και υδρογόνου απ' την κυψέλη
13. Τον ανεμιστήρα ο οποίος είναι ενσωματωμένος στην κυψέλη

EC5C Unit



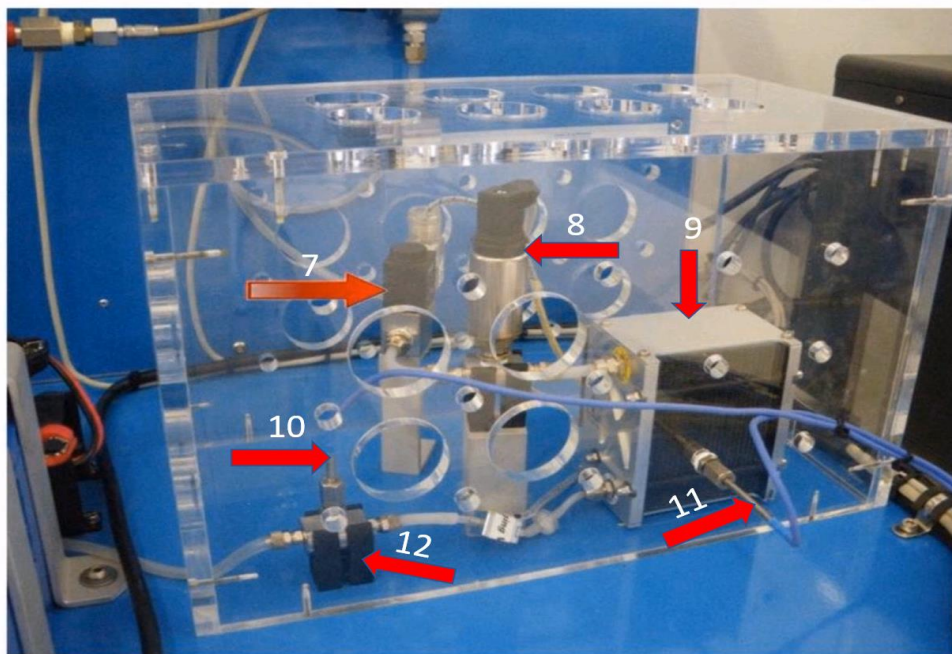
Εικόνα 4.1.2: Τα κύρια μέρη της EC5C μονάδας (α)

Η EC5C μονάδα διαθέτει μία συστοιχία από 24 κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), με ονομαστική ισχύ ίση με 100 W. Η δομή της συστοιχίας είναι όμοια με αυτήν που παρουσιάστηκε στην ενότητα 3.2.5. Αξίζει να σημειωθεί, πως οι κυψέλες αυτές είναι αυτό-υγραντικές, με αποτέλεσμα να μην χρειάζονται παροχή υγρασίας από κάποιον εξωτερικό παράγοντα.

Πολύ σημαντικό κομμάτι σε μία μονάδα κυψέλης είναι η αποθήκευση και παροχή του υδρογόνου. Για το λόγο αυτό, η EC5C μονάδα διαθέτει μία μεταλλική φιάλη υβριδίου, η οποία χάρη στο υλικό της απορροφά και αποθηκεύει το υδρογόνο με μεγάλη ασφάλεια. Η εσωτερική της πίεσης σε θερμοκρασίες δωματίου (20-25°C) είναι ίση με 8 bar, ενώ η πίεση εκκένωσης του υδρογόνου από τη φιάλη παίρνει τιμές από 15-20 bar.

Για το λόγο αυτόν, η EC5C η μονάδα διαθέτει δύο ρυθμιστές πίεσης. Ο πρώτος βρίσκεται πάνω στη φιάλη προκειμένου να ρυθμιστεί η πίεση εξόδου του υδρογόνου στα 30 bar, ενώ ο δεύτερος βρίσκεται στην έξοδο της φιάλης υβριδίου και είναι υπεύθυνος για τη ρύθμιση της πίεσης εισόδου του υδρογόνου στη συστοιχία, με εύρος τιμών από 0,4-0,5 bar.

Επίσης για λόγους ασφαλείας που σχετίζονται με τη χρήση του υδρογόνου, η μονάδα αυτή περιλαμβάνει έναν ανιχνευτή διαρροής υδρογόνου με εύρος ανίχνευσης 0.2-1.5 L/min και σε χαμηλότερο εκρηκτικό εύρος από 0-100% L.E.L. (Low Explosive Limit). Αξίζει να σημειωθεί πως οι εύκαμπτοι σωλήνες που συνδέουν τη φιάλη παροχής υδρογόνου με τη συστοιχία, κατασκευάζονται από υλικά που επιτρέπουν τη χρήση υδρογόνου. Αν και οι πιέσεις στις οποίες θα διεξαχθεί η πειραματική διαδικασία δεν θα ξεπερνούν τα 30 bar, οι σωληνώσεις αυτές αντέχουν πίεση έως και 210 bar.

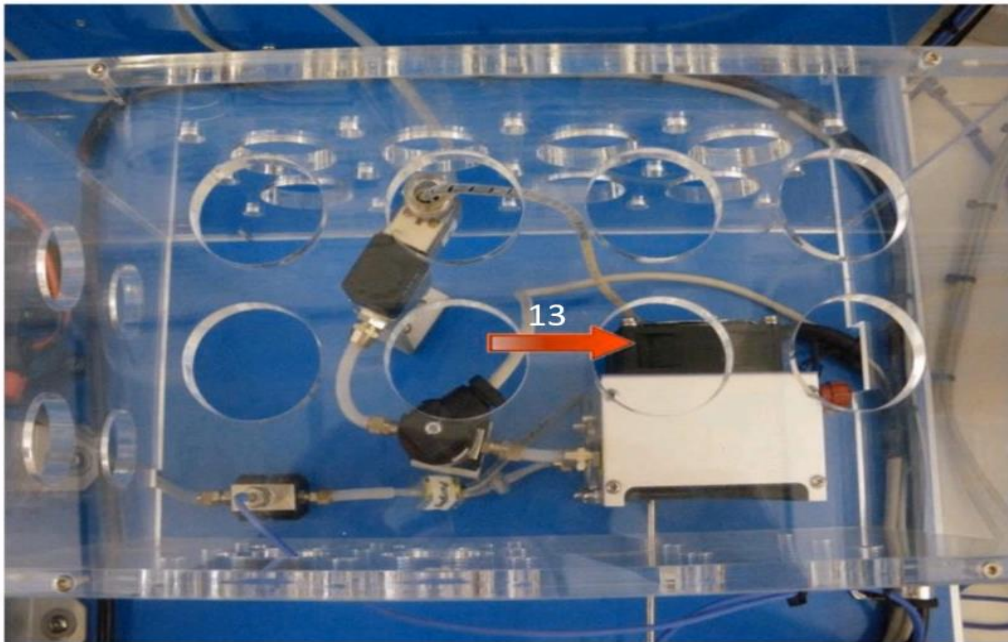


Εικόνα 4.1.3: Τα κύρια μέρη της EC5C μονάδας (β)

Επιπροσθέτως, η μονάδα EC5C περιλαμβάνει και δύο ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες. Η μία εντοπίζεται πριν τη συστοιχία και είναι υπεύθυνη για τον έλεγχο εισόδου του υδρογόνου σε αυτήν. Έτσι όταν η συσκευή είναι κλειστή, η βαλβίδα αυτή παραμένει κλειστή προκειμένου να αποφευχθεί κάποια διαρροή υδρογόνου. Επίσης η βαλβίδα αυτή κλείνει αυτόματα σε περίπτωση όπου η θερμοκρασία της κυψέλης υπερβεί τους 65°C . Η άλλη βαλβίδα εντοπίζεται στην έξοδο της κυψέλης και είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση της περίσσειας νερού και υδρογόνου, προκειμένου να εξασφαλιστεί η σωστή λειτουργία της συστοιχίας.

Ολόκληρο το ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψέλης προστατεύεται από μια μονάδα βραχυκυκλώματος σε περίπτωση υπερβολικού ρεύματος (12A) και απενεργοποίησης σε περίπτωση χαμηλής τάσης (12V). Στην ύπαρξη μίας από τις παραπάνω καταστάσεις, η ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα εισόδου υδρογόνου κλείνει αυτόματα.

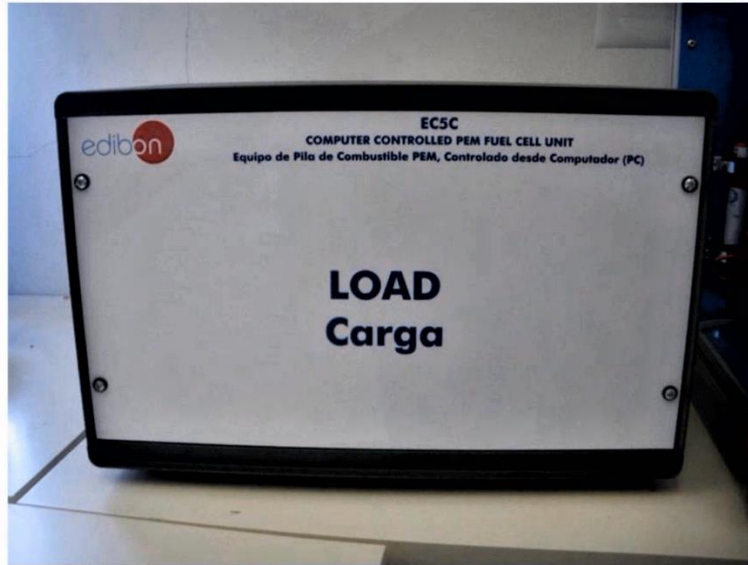
Τέλος, η κυψέλη διαθέτει ενσωματωμένο ανεμιστήρα, ικανό να παρέχει τον απαιτούμενο αέρα για την καλή λειτουργία της και να διατηρεί την κατάλληλη θερμοκρασία σ' αυτήν.



Εικόνα 4.1.4: Ανεμιστήρας ενσωματωμένος στην κυψέλη καυσίμου

4.1.2 Σύστημα Ρύθμισης Φορτίου (Load Regulation System)

Η EC5C μονάδα διαθέτει επίσης σύστημα ρύθμισης φορτίου, μέσω του οποίου επιτρέπεται η μελέτη της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας, η αναπαράσταση των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας και η σύγκριση τους με τις αντίστοιχες θεωρητικές. Τέλος, η μεταβολή του παραγόμενου ρεύματος επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας το φορτίο, μέσω του ροοστάτη που βρίσκεται στο πίσω μέρος του ρυθμιστή φορτίου.



Εικόνα 4.1.2.1: Σύστημα Ρύθμισης Φορτίου

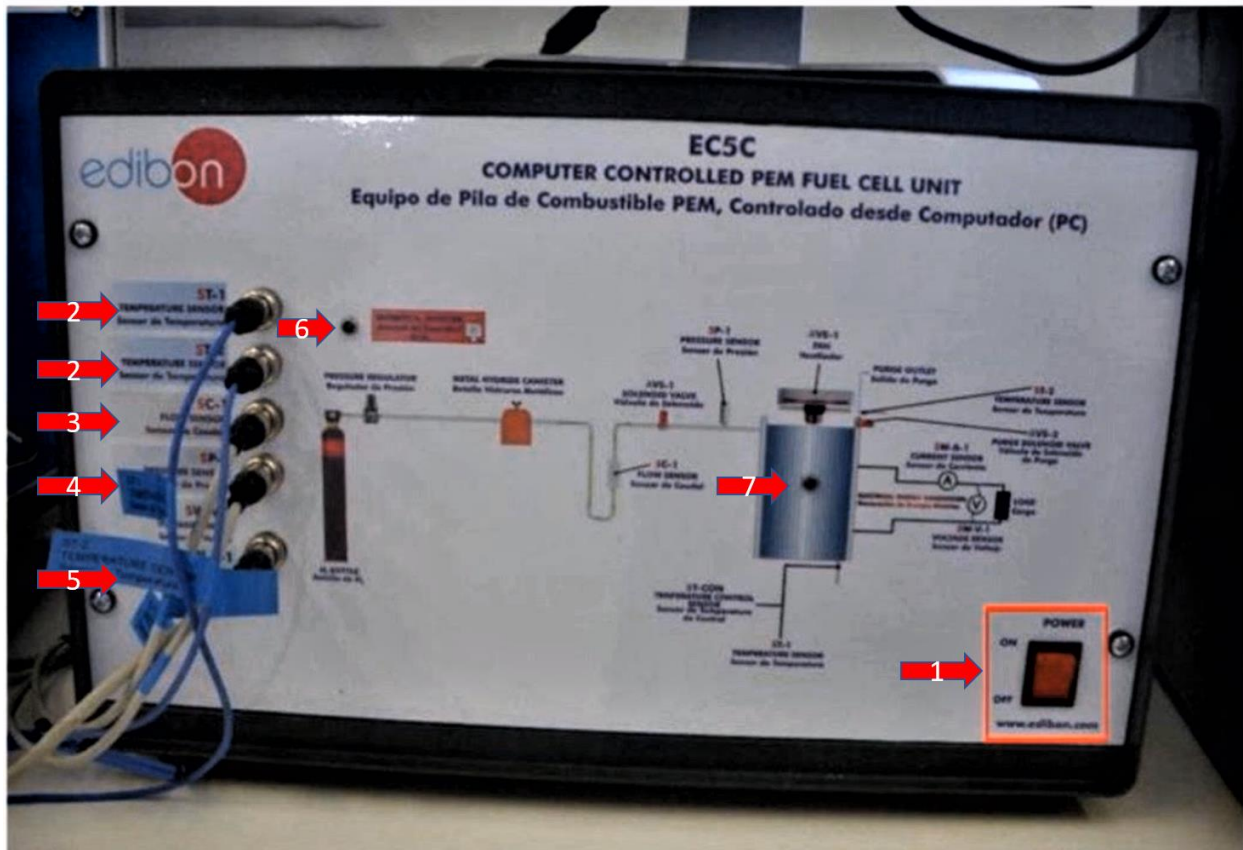


Εικόνα 4.1.2.2: Μεταβλητό Φορτίο μέσω Ροοστάτη

4.1.3 Κουτί Διασύνδεσης της Κυψέλης με Υπολογιστικό Σύστημα (Control Interface Box)

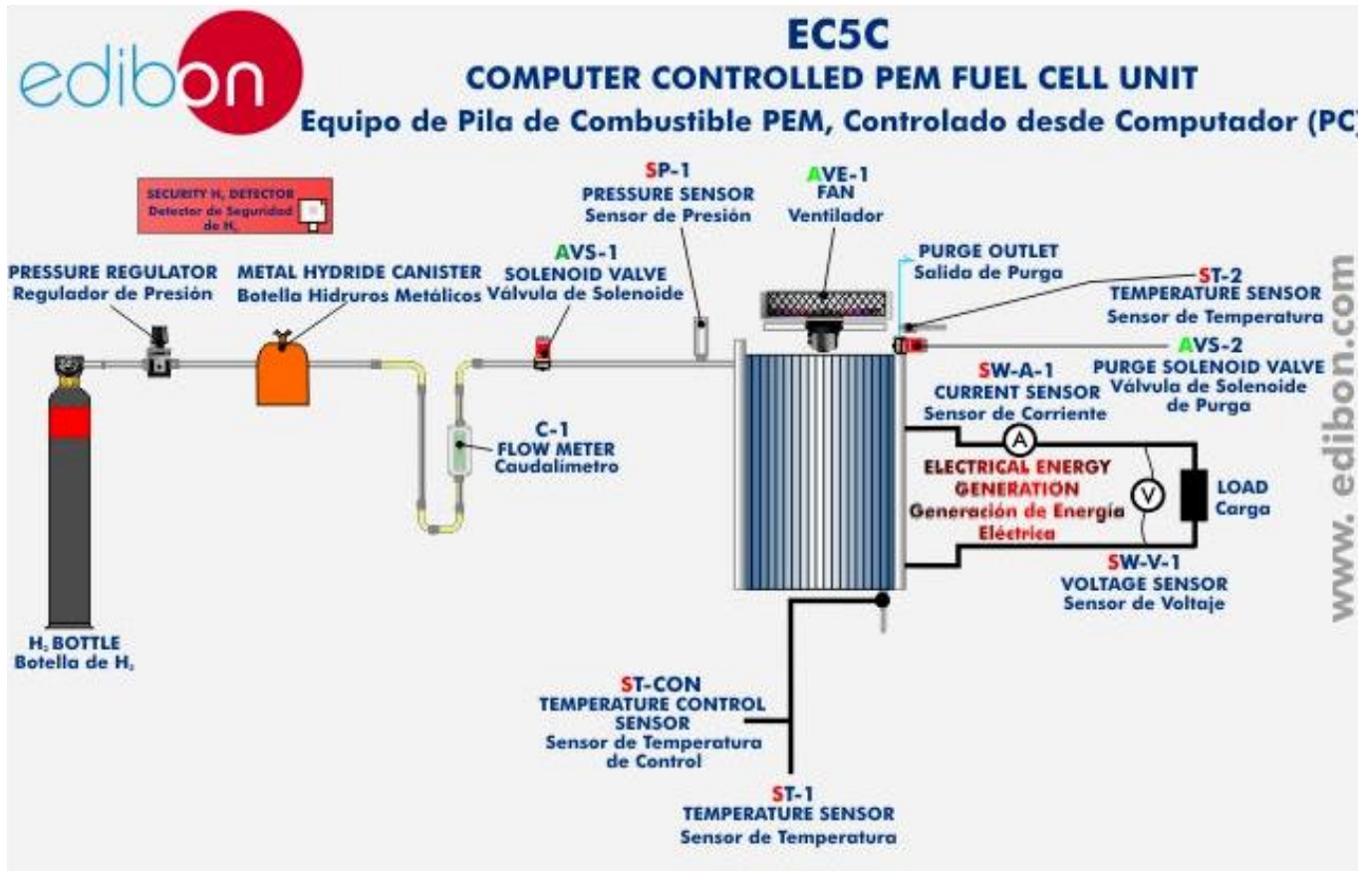
Τέλος η μονάδα EC5C διαθέτει το κουτί διασύνδεσης της κυψέλης (Control Interface Box) με το υπολογιστικό σύστημα. Όλες οι πληροφορίες της μονάδας, περνούν απ' το κουτί διασύνδεσης πριν φτάσουν στον υπολογιστή, απ' τον οποίο έπειτα βλέπουμε ψηφιακά την "συμπεριφορά" της κυψέλης. Στο μπροστινό πάνελ του κουτιού υπάρχουν τα εξής:

1. Ο διακόπτης on/off της μονάδας
2. Οι υποδοχές των αισθητήρων θερμοκρασίας
3. Η υποδοχή του αισθητήρα ροής του υδρογόνου
4. Οι υποδοχές των αισθητήρων πίεσης
5. Οι υποδοχές του ρεύματος και τάσης
6. Φωτεινή ένδειξη ασφάλειας υδρογόνου
7. Φωτεινή ένδειξη η οποία υποδεικνύει ότι η κυψέλη καυσίμου βρίσκεται σε λειτουργία



Εικόνα 4.1.3.1: Το κουτί διασύνδεσης της μονάδας με υπολογιστικό σύστημα

Επιπροσθέτως, παρατηρούνται δύο διαγράμματα της μονάδας, στην κεντρική μονάδα της κυψέλης (EC5C UNIT) και στο κουτί διασύνδεσης (Control Interface Box), τα οποία αντιπροσωπεύουν την κατανομή των επιμέρους τμημάτων της EC5C μονάδας.



Εικόνα 4.1.3.2: Διάγραμμα των Επιμέρους Τμημάτων της EC5C μονάδας

4.2 Προετοιμασία της Εγκατάστασης

Απαραίτητη ενέργεια πριν την διεξαγωγή των πειραματικών μελετών, είναι η προετοιμασία και ο έλεγχος της εγκατάστασης, προκειμένου να επιβεβαιωθεί η σωστή και ασφαλής λειτουργία της κυψέλης. Όπως σε κάθε προετοιμασία εγκατάστασης, έτσι και στην περίπτωση της εργαστηριακής διάταξης, ακολουθούνται αυστηρά κάποια βήματα τα οποία εξασφαλίζουν τη σωστή και ασφαλής λειτουργία της EC5C κυψέλης. Τα βήματα αυτά είναι τα εξής:

ΒΗΜΑ 1^ο (ΑΠΟΣΥΝΔΕΣΗ ΤΗΣ ΦΙΑΛΗΣ ΥΔΡΙΔΙΟΥ): Αρχικά όσο η κυψέλη καυσίμου είναι απενεργοποιημένη, ελέγχουμε την περιεκτικότητα της μεταλλικής φιάλης υδριδίου σε υδρογόνο. Σε περίπτωση που η φιάλη είναι άδεια, θα πρέπει να την αποσυνδέσουμε από το σύστημα, με τον εξής τρόπο:

1. Ξεβιδώνουμε τα στοιχεία που στερεώνουν τη φιάλη υδριδίου και τραβάμε τους σφιγκτήρες προς τα επάνω όπως επιδεικνύεται στις παρακάτω εικόνες



2. Αποσυνδέουμε το κιτ σύνδεσης της φιάλης υδριδίου με την κυψέλη, σύροντας την ασφάλεια της φιάλης προς τα δεξιά και τραβώντας προς την ίδια πλευρά τη σωλήνα παροχής υδρογόνου στην κυψέλη.



ΒΗΜΑ 2^ο (ΑΝΕΦΟΔΙΑΣΜΟΣ): Αφού έχουμε αποσυνδέσει τη φιάλη υδριδίου από το σύστημα της κυψέλης, ακολουθούμε το επόμενο βήμα που αφορά την συμπλήρωσή της με υδρογόνο από τη μπουκάλια υδρογόνου με τον ακόλουθο τρόπο:

1. Αρχικά πρέπει να βεβαιωθούμε πως ο ρυθμιστής πίεσης της μπουκάλιας υδρογόνου και η φιάλη υδριδίου έχουν τις αντίστοιχες συνδέσεις (υποδοχές), προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο ανεφοδιασμός. Η υπάρχουσα μπουκάλια υδρογόνου του εργαστηρίου διαθέτει τις υποδοχές αυτές, με επακόλουθο την μη αναγκαία χρησιμοποίηση επιπλέον εξοπλισμού για την πραγματοποίηση της σύνδεσης των δύο φιαλών αυτών.



2. Αφού έχουμε συνδέσει τη φιάλη υδριδίου στη μπουκάλια υδρογόνου, ανοίγουμε αριστερόστροφα τη στρόφιγγα της μπουκάλιας προκειμένου να απελευθερωθεί απ' αυτήν το αέριο υδρογόνο.



3. Στη συνέχεια ελέγχουμε αν η μικρή βάνα που βρίσκεται επάνω στη σωλήνα παροχής έχει φορά προς τα κάτω. Στην περίπτωση που βρίσκεται προς τα αριστερά, σημαίνει πως η σωλήνα είναι κλειστή με αποτέλεσμα να μην κυκλοφορεί υδρογόνο προς τη φιάλη υδριδίου.



4. Έπειτα, ελέγχουμε την πίεση της φιάλης υδριδίου βλέποντας την ένδειξη του δεξιούμανομέτρου. Όπως έχουμε πει, η μέγιστη πίεση που μπορεί να αντέξει η φιάλη υδριδίου είναι μέχρι 210 bar. Έτσι, σε περίπτωση που το μανόμετρο έχει ένδειξη πάνω από 200 bar, η παύση της διαδικασίας είναι υποχρεωτική.



5. Στη συνέχεια, περιστρέφουμε το ρυθμιστή πίεσης αριστερόστροφα (μπλε στρόφιγγα) προκειμένου το συμπιεσμένο υδρογόνο να περάσει από τη μπουκάλα υδρογόνου στη φιάλη υδριδίου. Όταν η πίεση της φιάλης υδριδίου φτάσει τα 20-30 bar αυστηρά, σημαίνει πως η φιάλη είναι πλέον γεμάτη.
6. Τέλος, αφού έχουμε κλείσει τη βάνα της σωλήνας, το ρυθμιστή πίεσης και τη στρόφιγγα της μπουκάλας υδρογόνου, αποσυνδέουμε τη φιάλη υδριδίου τραβώντας προς τα επάνω την ασφάλεια της σωλήνας και προς τα κάτω τη φιάλη.

ΒΗΜΑ 3^ο (ΕΠΑΝΑΣΥΝΔΕΣΗ ΤΗΣ ΦΙΑΛΗΣ ΥΔΡΙΔΙΟΥ): Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι πειραματικές ασκήσεις, είναι αναγκαία η επανασύνδεση της γεμάτης με υδρογόνο φιάλης υδριδίου με το σύστημα της κυψέλης καυσίμου (EC5C UNIT). Η σύνδεση αυτή πραγματοποιείται ως εξής:

- 1) Τοποθετούμε τη φιάλη στα στοιχεία που τη συγκρατούν, τραβάμε τους σφιγκτήρες προς τα κάτω και τους βιδώνουμε, εξασφαλίζοντας έτσι τη σταθερότητα της φιάλης υδριδίου.
- 2) Επανασυνδέουμε το κιτ σύνδεσης της φιάλης υδριδίου με την κυψέλη, κουμπώνοντας την υποδοχή του ρυθμιστή πίεσης παροχής υδρογόνου με τη φιάλη υδριδίου, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



BHMA 4^ο (Σύνδεση του Control Interface Box): Τέλος, συνδέουμε το κουτί διασύνδεσης της κυψέλης με τον υπολογιστή, συνδέοντας το πρίσμα του Interface Box στην υποδοχή του υπολογιστή που βρίσκεται στο πίσω μέρος του πύργου. Στη συνέχεια, αφού έχουμε θέσει σε λειτουργία τον υπολογιστή και έχουμε ανοίξει το πρόγραμμα καταγραφής που έχει δοθεί από τον κατασκευαστή, θέτουμε το διακόπτη του Interface Box στη θέση ON. Η EC5C κυψέλη είναι πλέον έτοιμη για να τεθεί σε πλήρη λειτουργία, προκειμένου να διεξαχθούν οι πειραματικές μελέτες επί αυτής.

BHMA 5^ο (Έλεγχος σωστής λειτουργίας της κυψέλης): Ο έλεγχος της σωστής λειτουργίας της κυψέλης πραγματοποιείται ακολουθώντας τις εξής ενέργειες:

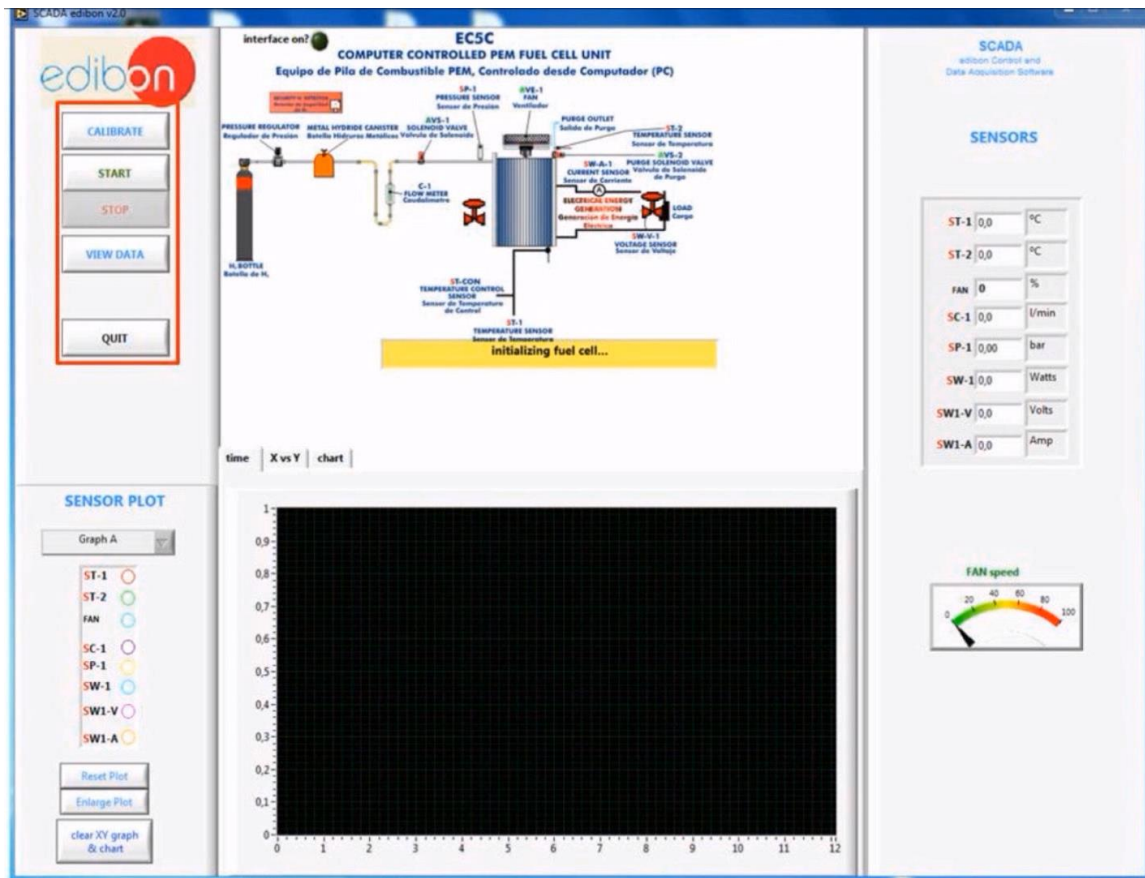
- 1) Ανοίγεται με πολύ αργό ρυθμό η φιάλη υδριδίου, στρέφοντας τη βάνα της αριστερόστροφα, προκειμένου να τροφοδοτηθεί η κυψέλη με υδρογόνο. Στη συνέχεια, όσο πιο γρήγορα γίνεται, εκτελείται το λογισμικό καταγραφής του υπολογιστή πατώντας την επιλογή *start* και στρέφεται η βάνα του ρυθμιστή πίεσης εισόδου του υδρογόνου προς τα πάνω μέχρις ότου η πίεση που φανερώνει ο δείκτης SP-1 του λογισμικού, να φτάσει τα 0,4 έως 0,5 bar.
- 2) Ελέγχεται η βαλβίδα AVS-1 αν είναι ανοιχτή και επιτρέπει την είσοδο υδρογόνου στην κυψέλη.
- 3) Παρακολουθείται το γράφημα του ανεμιστήρα το οποίο δείχνει το ποσοστό του παρεχόμενου στην κυψέλη οξυγόνου.
- 4) Ελέγχεται η βαλβίδα εξαέρωσης αν είναι κλειστή. Η βαλβίδα αυτή ανοίγει για μισό δευτερόλεπτο στην αρχή και κάθε τρία δευτερόλεπτα στη συνέχεια προκειμένου η κυψέλη να αποβάλει την περίσσεια υδρογόνου και νερού.

- 5) Αμέσως μετά την εισαγωγή υδρογόνου στην κυψέλη, ελέγχεται η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το ρεύμα (SW1-A), η τάση (SW1-V) και η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς (SW-1) μπορούν να μετρηθούν.

4.3 Αναλυτική Περιγραφή του Λογισμικού Καταγραφής της EC5C Κυψέλης

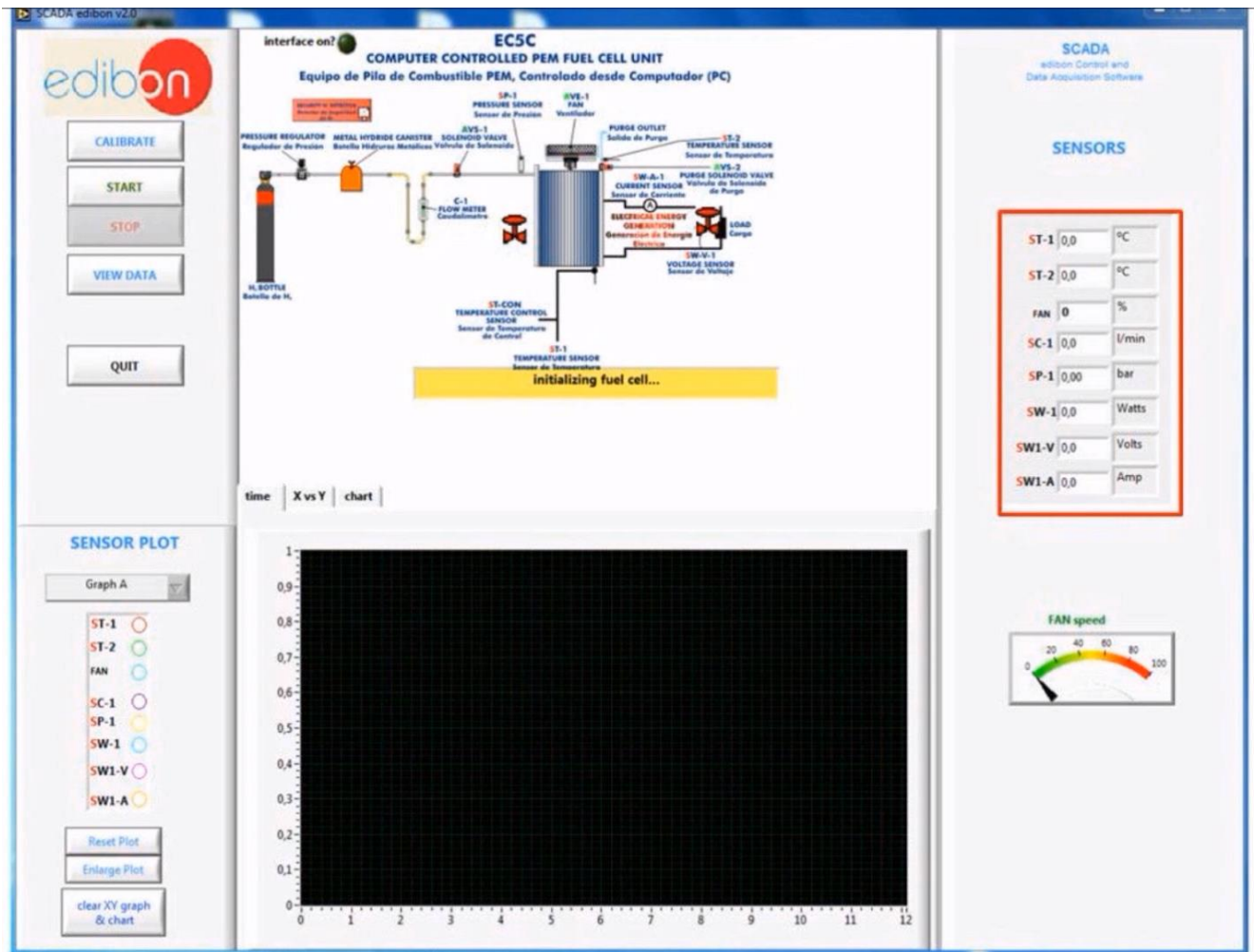
Πολύ σημαντικό κομμάτι πριν τεθεί σε λειτουργία η μονάδα, είναι η επεξήγηση και κατανόηση του λογισμικού καταγραφής της κυψέλης που εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή.

Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, οι κύριες ρυθμίσεις της μονάδας βρίσκονται στο επάνω αριστερά μέρος της οθόνης. Περιλαμβάνει τις επιλογές της βαθμονόμησης (calibration), της έναρξης και παύσης λειτουργίας της μονάδας (start/stop), της προβολής δεδομένων (view data) και της διακοπής λειτουργίας της μονάδας (quit).

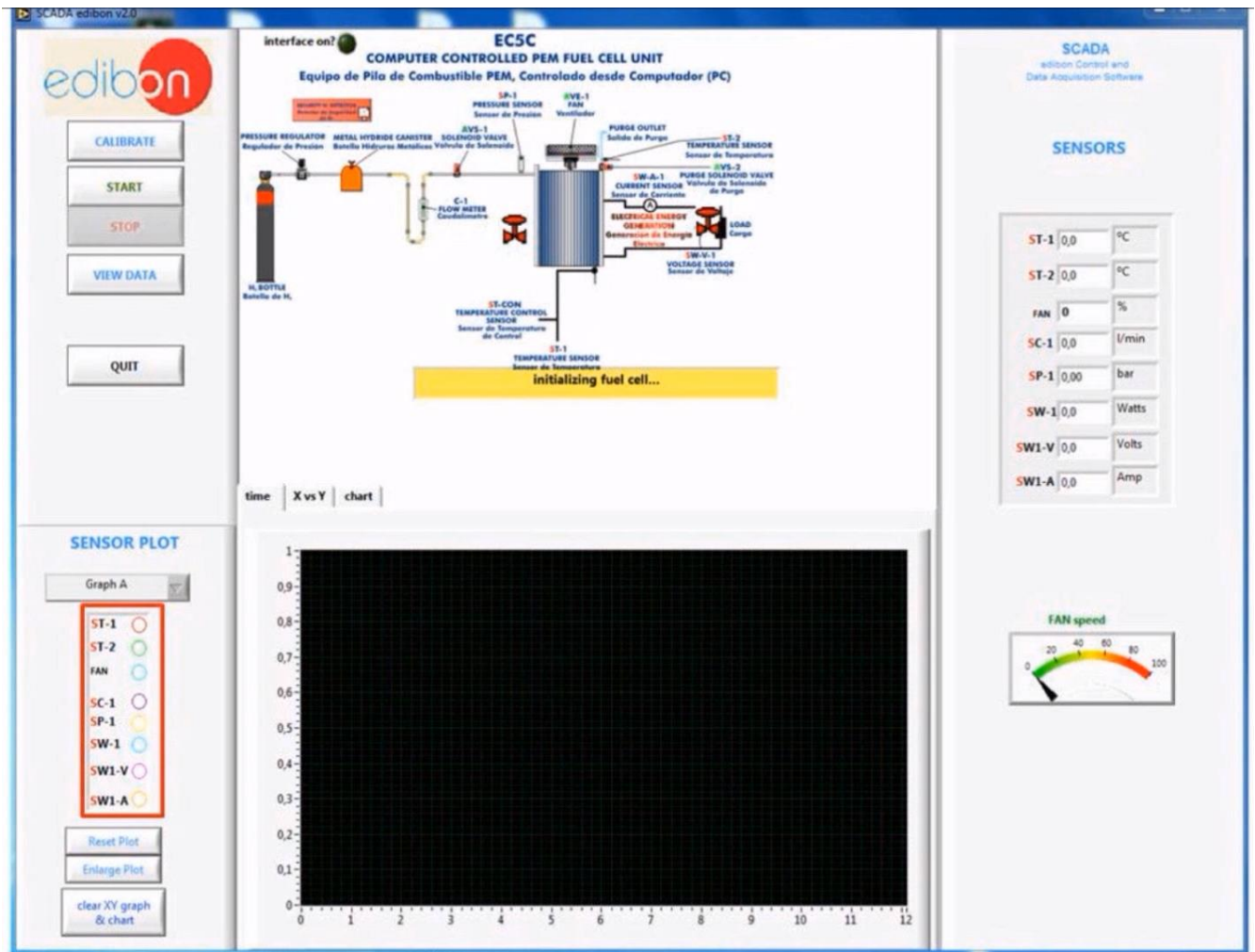


Οι τιμές που καταγράφουν οι αισθητήρες βρίσκονται στο επάνω δεξιά μέρος της οθόνης και περιλαμβάνουν :

1. Τον αισθητήρα θερμοκρασίας της κυψέλης (ST-1)
2. Τον αισθητήρα θερμοκρασίας εξόδου του νερού και υδρογόνου (ST-2)
3. Την ταχύτητα του ανεμιστήρα (FAN speed)
4. Τον αισθητήρα ροής του υδρογόνου που παρέχεται στην κυψέλη (SC-1)
5. Τον αισθητήρα πίεσης παροχής του υδρογόνου στην κυψέλη (SP-1)
6. Τον αισθητήρα ισχύος της κυψέλης (SW-1)
7. Τον αισθητήρα τάσης της κυψέλης (SW1-V)
8. Τον αισθητήρα ρεύματος της κυψέλης (SW1-A)



Το λογισμικό καταγραφής που χρησιμοποιεί τόσο το κουτί διασύνδεσης όσο και το υπολογιστικό σύστημα, μπορεί να αναπαραστήσει δύο ανεξάρτητα γραφήματα ή ένα μεγάλο γράφημα, χρησιμοποιώντας την αναπτυσσόμενη επιλογή που βρίσκεται κάτω αριστερά στην οθόνη. Τα δεδομένα που δίνουν οι αισθητήρες της μονάδας, μπορούν να αναπαραχθούν σε συνάρτηση με το χρόνο, ή μεταξύ τους σε γράφημα X-Y αξόνων. Οι παράμετροι που εμφανίζονται στο γράφημα, μπορούν να επιλεγθούν στην κάτω αριστερά περιοχή, ενώ αν θέλουμε να δούμε μόνο τις αριθμητικές τους τιμές, χρησιμοποιούμε την επιλογή Chart που βρίσκεται πάνω από την απεικόνιση του γραφήματος.



4.4 Πειραματική Διαδικασία

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται πειραματικές ασκήσεις, οι οποίες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα της λειτουργίας της κυψέλης. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μίας σειράς μετρήσεων, οι οποίες λαμβάνονται σε συνθήκες μεταβαλλόμενου φορτίου και μεταβαλλόμενης παροχής. Δίνοντας έτσι τη δυνατότητα παρουσίασης διάφορων καμπυλών λειτουργίας, μέσω των οποίων μπορεί να μελετηθεί η συμπεριφορά της EC5C κυψέλης.

4.4.1 1^η Πειραματική Άσκηση: Υπολογισμός της ενεργειακής απόδοσης της EC5C κυψέλης

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

Σκοπός της πειραματικής αυτής άσκησης, είναι ο υπολογισμός της ενεργειακής απόδοσης της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (EC5C).

ΒΗΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

ΒΗΜΑ 1^ο: Ανοίγεται με πολύ αργό ρυθμό η φιάλη υδριδίου, στρέφοντας τη βάνα της αριστερόστροφα, προκειμένου να τροφοδοτηθεί η κυψέλη με υδρογόνο. Στη συνέχεια, όσο πιο γρήγορα γίνεται, εκτελείται το λογισμικό καταγραφής του υπολογιστή πατώντας την επιλογή *start* και στρέφεται η βάνα του ρυθμιστή πίεσης εισόδου του υδρογόνου προς τα πάνω μέχρις ότου η πίεση που φανερώνει ο δείκτης SP-1 του λογισμικού, να φτάσει τα 0,4 έως 0,5 bar.

ΒΗΜΑ 2^ο: Ελέγχεται αν η βαλβίδα AVS-1 είναι ανοιχτή και επιτρέπει την είσοδο υδρογόνου.

ΒΗΜΑ 3^ο: Αναμονή 5 λεπτών μέχρι το σύστημα να σταθεροποιηθεί.

BHMA 4^ο: Ορίζεται μια μέση παροχή (τιμές αιχμής ροής όταν ανοίγει η βαλβίδα εξαέρωσης) με τη βαλβίδα βελόνας του μετρητή ροής και στη συνέχεια καταγράφεται.

BHMA 5^ο: Αναμονή 5 λεπτών και στη συνέχεια ορίζεται ένα ποσοστό φορτίου με τον ροοστάτη (μονάδα φορτίου).

BHMA 6^ο: Καταγραφή της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος (SW-1).

BHMA 7^ο: Επαναλαμβάνονται τα βήματα 5 και 6 για 5 διαφορετικά ποσοστά φορτίου, αλλά με την ίδια τρέχουσα παροχή υδρογόνου.

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για τον υπολογισμό της απόδοσης μίας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της θεωρητικής ισχύος. Η θεωρητική ισχύς της κυψέλης περιέχει τον όρο της κατώτερης θερμογόνου δύναμης (LHV), η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψιν.

Πίνακας 4.4.1.1: Τιμές της Θεωρητικής Ωφέλιμης Ισχύος του Υδρογόνου, σύμφωνα με τις αντίστοιχες θεωρητικές παροχές

<i>Παροχή Υδρογόνου Q_{H_2} (kg/h)</i>	<i>Παροχή Υδρογόνου Q_{H_2} (Nm³/h)</i>	<i>Θεωρητική Ωφέλιμη Ισχύς Υδρογόνου P_{H_2} (kWh)</i>
1	11,12	33,33
0,0899	1	3,00
0,0708	0,788	2,359

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, η παροχή υδρογόνου (Q_{H_2}) στην κυψέλη καυσίμου μετριέται σε δύο μονάδες μέτρησης (kg/h) και (Nm³/h). Τα “κανονικά” κυβικά μέτρα (Normal m³/h), εκφράζουν τον όγκο που θα καταλαμβάνεται σε πρότυπες συνθήκες λειτουργίας (Πίεση: 1 bar, Θερμοκρασία: 0 °C) και όχι σε πραγματικές. Σε πρότυπες συνθήκες, ένα mol υδρογόνου καταλαμβάνει 22,414 Lit, και έχει γραμμομοριακή μάζα 2,016 g/mol. Επομένως οι παραπάνω τιμές βγαίνουν με τον εξής τρόπο:

- $11,12 \left(\frac{Nm^3}{h} \right) \times \frac{1 mol}{0,022414 m^3} \times 0,002016 \left(\frac{kg}{mol} \right) = 1 \left(\frac{kg}{h} \right)$
- $1 \left(\frac{Nm^3}{h} \right) \times \frac{1 mol}{0,022414 m^3} \times 0,002016 \left(\frac{kg}{mol} \right) = 0,0899 \left(\frac{kg}{h} \right)$
- $0,788 \left(\frac{Nm^3}{h} \right) \times \frac{1 mol}{0,022414 m^3} \times 0,002016 \left(\frac{kg}{mol} \right) = 0,0708 \left(\frac{kg}{h} \right)$

Όσον αφορά την ωφέλιμη ισχύ του υδρογόνου P_{H_2} , θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν η ελάχιστη θερμογόνος δύναμη LHV του υδρογόνου. Εξ' ορισμού, η ελάχιστη θερμογόνος δύναμη του υδρογόνου ισούται με LHV=120MJ/kg. Επομένως, η ωφέλιμη ισχύς του υδρογόνου ισούται με:

$$P_{H_2} = H_{LHV} = 33,33 \frac{kWh}{kg}$$

Δηλαδή, 1 kg υδρογόνου έχει ωφέλιμη ισχύ 33,33 kW. [18] Έτσι, με εφαρμογή της απλής μεθόδου των τριών, προκύπτουν οι υπόλοιπες τιμές για τις αντίστοιχες τιμές παροχής υδρογόνου. Δηλαδή:

- | | | | |
|--------------------|------------------|--------------------------|-----------------|
| 1 kg/h | υδρογόνου | έχει ωφέλιμη ισχύ | 33,33 kWh/h |
| <u>0,0899 kg/h</u> | <u>υδρογόνου</u> | <u>έχει ωφέλιμη ισχύ</u> | <u>x; kWh/h</u> |

$$X = 33,33 \times 0,0899 = 3 \text{ kWh}$$

- | | | | |
|--------------------|------------------|--------------------------|-----------------|
| 1 kg/h | υδρογόνου | έχει ωφέλιμη ισχύ | 33,33 kWh/h |
| <u>0,0708 kg/h</u> | <u>υδρογόνου</u> | <u>έχει ωφέλιμη ισχύ</u> | <u>x; kWh/h</u> |

$$X = 33,33 \times 0,0708 = 2,359 \text{ kWh}$$

Οι καταγεγραμμένες πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.4.1.2: Πειραματικά αποτελέσματα της 1^{ης} πειραματικής άσκησης

<i>Παροχή Υδρογόνου</i> Q_{H_2} (L/min)	<i>Παραγόμενο Ρεύμα</i> I (A)	<i>Παραγόμενη Ισχύς</i> P (kW)	<i>Απόδοση</i> η (%)

Ο υπολογισμός της θεωρητικής ισχύος της κυψέλης σύμφωνα με την παροχή υδρογόνου που τέθηκε, υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$\triangleright P_{\theta} = \frac{Q_{H_2} \left(\frac{L}{min} \right) \times 0.060 \times 3kW}{1 \left(\frac{Nm^3}{h} \right)} \quad (4.1)$$

Η απόδοση της PEM κυψέλης, υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\triangleright \eta = \frac{P}{P_{\theta}} \times 100\% \quad (4.2)$$

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

Παρακάτω παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση της ενεργειακής απόδοσης της κυψέλης (η) συναρτήσει της παραγόμενης ισχύος από αυτήν (P).

4.4.2 2^η Πειραματική Άσκηση: Επίδραση της κατανάλωσης υδρογόνου στην ενεργειακή απόδοση της EC5C κυψέλης

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

Σκοπός της πειραματικής αυτής άσκησης, είναι η μελέτη της επίδρασης της κατανάλωσης υδρογόνου στον υπολογισμό της ενεργειακής απόδοσης της PEM κυψέλης, χρησιμοποιώντας διαφορετικές ροές υδρογόνου στην είσοδο.

ΒΗΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

ΒΗΜΑ 1^ο: Ανοίγεται με πολύ αργό ρυθμό τη φιάλη υδριδίου, στρέφοντας τη βάνα της αριστερόστροφα, προκειμένου να τροφοδοτηθεί η κυψέλη με υδρογόνο. Στη συνέχεια, όσο πιο γρήγορα γίνεται, εκτελείται το λογισμικό καταγραφής του υπολογιστή πατώντας την επιλογή *start* και στρέφεται η βάνα του ρυθμιστή πίεσης εισόδου του υδρογόνου προς τα πάνω μέχρις ότου η πίεση που φανερώνει ο δείκτης SP-1 του λογισμικού, να φτάσει τα 0,4 έως 0,5 bar.

ΒΗΜΑ 2^ο: Ελέγχεται αν η βαλβίδα AVS-1 είναι ανοιχτή και επιτρέπει την είσοδο υδρογόνου.

ΒΗΜΑ 3^ο: Αναμονή 5 λεπτών μέχρι το σύστημα να σταθεροποιηθεί.

ΒΗΜΑ 4^ο: Ορίζεται μια μέση ροή (τιμές αιχμής ροής όταν ανοίγει η βαλβίδα εξαέρωσης) με τη βαλβίδα βελόνας του μετρητή ροής και την καταγράφεται.

ΒΗΜΑ 5^ο: Αναμονή 5 λεπτών και στη συνέχεια ορίζεται ένα ποσοστό φορτίου με τον ροοστάτη (μονάδα φορτίου).

ΒΗΜΑ 6^ο: Καταγράφεται η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ (SW-1).

ΒΗΜΑ 7^ο: Επαναλαμβάνονται τα βήματα 4 και 6 για 5 διαφορετικές ροές υδρογόνου, αλλά με την ίδια τρέχουσα ρύθμιση στον ροοστάτη.

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για τον υπολογισμό της ενεργειακής απόδοσης μίας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της θεωρητικής ισχύος. Η θεωρητική ισχύς της κυψέλης περιέχει τον όρο της κατώτερης θερμογόνου δύναμης LHV, η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψιν.

Πίνακας 4.4.2.1: Τιμές της Θεωρητικής Ωφέλιμης Ισχύος του Υδρογόνου, σύμφωνα με τις αντίστοιχες θεωρητικές παροχές

Παροχή Υδρογόνου Q_{H_2} (kg/h)	Παροχή Υδρογόνου Q_{H_2} (Nm³/h)	Θεωρητική Ωφέλιμη Ισχύς Υδρογόνου P_{H_2} (kW)
1	11,12	33,33
0,0899	1	3,00
0,0708	0,788	2,359

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, η παροχή υδρογόνου (Q_{H_2}) στην κυψέλη καυσίμου μετριέται σε δύο μονάδες μέτρησης (kg/h) και (Nm³/h). Τα “κανονικά” κυβικά μέτρα (Normal m³/h), εκφράζουν τον όγκο που θα καταλαμβάνεται σε πρότυπες συνθήκες λειτουργίας (Πίεση: 1 bar, Θερμοκρασία: 0 °C) και όχι σε πραγματικές. Σε πρότυπες συνθήκες, ένα mol υδρογόνου καταλαμβάνει 22,414 Lit, και έχει γραμμομοριακή μάζα 2,016 g/mol. Επομένως οι παραπάνω τιμές βγαίνουν με τον εξής τρόπο:

- $11,12 \left(\frac{Nm^3}{h} \right) \times \frac{1 mol}{0,022414 m^3} \times 0,002016 \left(\frac{kg}{mol} \right) = 1 \left(\frac{kg}{h} \right)$
- $1 \left(\frac{Nm^3}{h} \right) \times \frac{1 mol}{0,022414 m^3} \times 0,002016 \left(\frac{kg}{mol} \right) = 0,0899 \left(\frac{kg}{h} \right)$
- $0,788 \left(\frac{Nm^3}{h} \right) \times \frac{1 mol}{0,022414 m^3} \times 0,002016 \left(\frac{kg}{mol} \right) = 0,0708 \left(\frac{kg}{h} \right)$

Όσον αφορά την ωφέλιμη ισχύ του υδρογόνου P_{H_2} , θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν η ελάχιστη θερμογόνος δύναμη LHV του υδρογόνου. Εξ’ ορισμού, η ελάχιστη θερμογόνος δύναμη του υδρογόνου ισούται με $H_{LHV}=120MJ/kg$. Επομένως, η ωφέλιμη ισχύς του υδρογόνου υπολογίζεται με τον εξής τρόπο:

$$P_{H_2} = H_{LHV} = 33,33 \frac{kWh}{kg}$$

Δηλαδή, 1 kg υδρογόνου έχει ωφέλιμη ισχύ 33,33kW. [18] Έτσι, με εφαρμογή της απλής μεθόδου των τριών, προκύπτουν οι υπόλοιπες τιμές για τις αντίστοιχες τιμές παροχής υδρογόνου. Δηλαδή:

- 1 kg/h υδρογόνου έχει ωφέλιμη ισχύ 33,33 kWh/h
0,0899 kg/h υδρογόνου έχει ωφέλιμη ισχύ x; kWh/h

$$X = 33,33 \times 0,0899 = 3 \text{ kWh}$$

- 1 kg/h υδρογόνου έχει ωφέλιμη ισχύ 33,33 kWh/h
0,0708 kg/h υδρογόνου έχει ωφέλιμη ισχύ x; kWh/h

$$X = 33,33 \times 0,0708 = 2,359 \text{ kWh}$$

Οι καταγεγραμμένες πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.4.2.2: Πειραματικά αποτελέσματα της 2^{ης} πειραματικής άσκησης

<i>Παροχή Υδρογόνου</i> Q_{H_2} (L/min)	<i>Παραγόμενο Ρεύμα</i> I (A)	<i>Παραγόμενη Ισχύς</i> P (W)	<i>Απόδοση</i> η (%)

Ο υπολογισμός της θεωρητικής ισχύος της κυψέλης σύμφωνα με την παροχή υδρογόνου που τέθηκε, υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$\triangleright P_{\theta} = \frac{Q_{H_2} \left(\frac{L}{min} \right) \times 0.060 \times 3kW}{1 \left(\frac{Nm^3}{h} \right)} \quad (4.1)$$

Η απόδοση της PEM κυψέλης, υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\triangleright \eta = \frac{P}{P_{\theta}} \times 100\% \quad (4.2)$$

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

Παρακάτω παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση της ενεργειακής απόδοσης της κυψέλης (η), συναρτήσει της παροχής υδρογόνου (Q_{H_2}) σε αυτήν.

4.4.3 3^η Πειραματική Άσκηση: Μελέτη της Πυκνότητας Ρεύματος της EC5C κυψέλης

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

Σκοπός της πειραματικής αυτής άσκησης, είναι η μελέτη της πυκνότητας ρεύματος μίας PEM κυψέλης καυσίμου, λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις των ηλεκτροδίων.

ΒΗΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

ΒΗΜΑ 1^ο: Ανοίγεται με πολύ αργό ρυθμό τη φιάλη υδριδίου, στρέφοντας τη βάνα της αριστερόστροφα, προκειμένου να τροφοδοτηθεί η κυψέλη με υδρογόνο. Στη συνέχεια, όσο πιο γρήγορα γίνεται, εκτελείται το λογισμικό καταγραφής του υπολογιστή πατώντας την επιλογή *start* και στρέφεται η βάνα του ρυθμιστή πίεσης εισόδου του υδρογόνου προς τα πάνω μέχρις ότου η πίεση που φανερώνει ο δείκτης SP-1 του λογισμικού, να φτάσει τα 0,4 έως 0,5 bar.

ΒΗΜΑ 2^ο: Ελέγχεται αν η βαλβίδα AVS-1 είναι ανοιχτή και επιτρέπει την είσοδο υδρογόνου.

ΒΗΜΑ 3^ο: Αναμονή 5 λεπτών μέχρι το σύστημα να σταθεροποιηθεί.

ΒΗΜΑ 4^ο: Ορίζεται μια μέση ροή (τιμές αιχμής ροής όταν ανοίγει η βαλβίδα εξαέρωσης) με τη βαλβίδα βελόνας του μετρητή ροής και καταγράφεται.

ΒΗΜΑ 5^ο: Αναμονή 5 λεπτών και στη συνέχεια ορίζεται ένα ποσοστό φορτίου με τον ροοστάτη (μονάδα φορτίου).

ΒΗΜΑ 6^ο: Αναμονή 5 λεπτών και στη συνέχεια καταγράφεται το παραγόμενο ρεύμα (SW1- A).

ΒΗΜΑ 7^ο: Επαναλαμβάνονται τα βήματα 4 και 6 για 5 διαφορετικές ροές υδρογόνου, αλλά με την ίδια τρέχουσα ρύθμιση στον ροοστάτη.

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 3.2.5, είναι πολύ φυσιολογικό να χρησιμοποιείται ο όρος **Πυκνότητα Ρεύματος** αντί του ρεύματος, στη φάση σχεδίασης κυψελών καυσίμου:

$$I = i \times A_{cell} \quad (4.3)$$

Όπου:

A_{cell} : Εμβαδόν των ηλεκτροδίων της κυψέλης (cm²)

i : Πυκνότητα ρεύματος (A/cm²)

Οι καταγεγραμμένες πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.4.3.1: Πειραματικά αποτελέσματα της 3^{ης} πειραματικής άσκησης

Παροχή Υδρογόνου Q_{H_2} (L/min)	Παραγόμενο Ρεύμα I (A)	Πυκνότητα Ρεύματος i (A/cm²)

Λαμβάνοντας υπόψιν το εμβαδόν των ηλεκτροδίων της κυψέλης (σχέση 4.4), υπολογίζεται η πυκνότητα ρεύματος της συστοιχίας (σχέση 4.5) και καταγράφεται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 7).

➤ Εμβαδόν των ηλεκτροδίων: $A_{cell} = 9 \text{ (cm)} \times 4,5 \text{ (cm)} = 40,5 \text{ (cm}^2\text{)} \quad (4.4)$

➤ Πυκνότητα ρεύματος: $i = \frac{I (A)}{A_{cell} (cm^2)}$ (4.5)

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

Παρακάτω παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης (i), συναρτήσει της παροχής υδρογόνου (Q_{H_2}) σε αυτήν.

4.4.4 4^η Πειραματική Άσκηση: Παρουσίαση της πειραματικής καμπύλης λειτουργίας της EC5C κυψέλης

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

Σκοπός της πειραματικής αυτής άσκησης, είναι η μελέτη και αναπαράσταση της καμπύλης Τάσης-Ρεύματος μίας PEM κυψέλης καυσίμου, καθώς και η σύγκρισή της με την χαρακτηριστική.

ΒΗΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

ΒΗΜΑ 1^ο: Ανοίγεται με πολύ αργό ρυθμό τη φιάλη υδριδίου, στρέφοντας τη βάνα της αριστερόστροφα, προκειμένου να τροφοδοτηθεί η κυψέλη με υδρογόνο. Στη συνέχεια, όσο πιο γρήγορα γίνεται, εκτελείται το λογισμικό καταγραφής του υπολογιστή πατώντας την επιλογή *start* και στρέφεται η βάνα του ρυθμιστή πίεσης εισόδου του υδρογόνου προς τα πάνω μέχρις ότου η πίεση που φανερώνει ο δείκτης SP-1 του λογισμικού, να φτάσει τα 0,4 έως 0,5 bar.

ΒΗΜΑ 2^ο: Ελέγχεται αν η βαλβίδα AVS-1 είναι ανοιχτή και επιτρέπει την είσοδο υδρογόνου.

ΒΗΜΑ 3^ο: Αναμονή 5 λεπτών μέχρι το σύστημα να σταθεροποιηθεί.

ΒΗΜΑ 4^ο: Ορίζεται μια μέση παροχή (τιμές αιχμής ροής όταν ανοίγει η βαλβίδα εξαέρωσης) με τη βαλβίδα βελόνας του μετρητή ροής και καταγράφεται.

ΒΗΜΑ 5^ο: Αναμονή 5 λεπτών και στη συνέχεια ορίζεται ένα ποσοστό φορτίου με τον ροοστάτη (μονάδα φορτίου).

ΒΗΜΑ 6^ο: Καταγραφή της παραγόμενης τάσης που αντιστοιχεί σε αυτό το ρεύμα (SW1-V).

ΒΗΜΑ 7^ο: Επαναλαμβάνεται η διαδικασία, θέτοντας διάφορα ποσοστά φορτίου με τον ροοστάτη και τα αποτελέσματα καταγράφονται. (Προκειμένου να υπάρχει μία πλήρης και σαφής εικόνα όσον αφορά τα πειραματικά αποτελέσματα, θα ήταν ορθό να καλυφθεί ολόκληρο το φάσμα του ρεύματος της κυψέλης, δηλαδή από 0-7 A).

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι καταγεγραμμένες πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.4.4.1: Πειραματικά αποτελέσματα της 4^{ης} πειραματικής άσκησης

<i>Παροχή Υδρογόνου Q_{H_2} (L/min)</i>	<i>Ρεύμα I (A)</i>	<i>Πυκνότητα Ρεύματος i (A/cm²)</i>	<i>Τάση V (V)</i>

Λαμβάνοντας υπόψιν το εμβαδόν των ηλεκτροδίων της κυψέλης (σχέση 4.4), υπολογίζεται η πυκνότητα ρεύματος της συστοιχίας (σχέση 4.5) και καταγράφεται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 9).

➤ Εμβαδόν των ηλεκτροδίων: $A_{cell} = 9 \text{ (cm)} \times 4,5 \text{ (cm)} = 40,5 \text{ (cm}^2\text{)}$ (4.4)

➤ Πυκνότητα ρεύματος: $i = \frac{I (A)}{A_{cell} (cm^2)}$ (4.5)

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

Παρακάτω παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση της πειραματικής καμπύλης λειτουργίας, της EC5C κυψέλης.

4.4.5 5^η Πειραματική Άσκηση: Προσδιορισμός της χαρακτηριστικής Τάσης και Πυκνότητας Ρεύματος της EC5C κυψέλης

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

Σκοπός της πειραματικής αυτής άσκησης, είναι να προσδιοριστούν και να σχεδιαστούν οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της Τάσης ανάλογα με το ρεύμα και της Ισχύος ανάλογα με το ρεύμα, μίας PEM κυψέλης, καθώς και η σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες του κατασκευαστή.

ΒΗΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

ΒΗΜΑ 1^ο: Ανοίγεται με πολύ αργό ρυθμό τη φιάλη υδριδίου, στρέφοντας τη βάνα της αριστερόστροφα, προκειμένου να τροφοδοτηθεί η κυψέλη με υδρογόνο. Στη συνέχεια, όσο πιο γρήγορα γίνεται, εκτελείται το λογισμικό καταγραφής του υπολογιστή πατώντας την επιλογή *start* και στρέφεται η βάνα του ρυθμιστή πίεσης εισόδου του υδρογόνου προς τα πάνω μέχρις ότου η πίεση που φανερώνει ο δείκτης SP-1 του λογισμικού, να φτάσει τα 0,4 έως 0,5 bar.

ΒΗΜΑ 2^ο: Ελέγχεται αν η βαλβίδα AVS-1 είναι ανοιχτή και επιτρέπει την είσοδο υδρογόνου.

ΒΗΜΑ 3^ο: Αναμονή 5 λεπτών μέχρι το σύστημα να σταθεροποιηθεί.

ΒΗΜΑ 4^ο: Ορίζεται μια μέση παροχή (τιμές αιχμής ροής όταν ανοίγει η βαλβίδα εξαέρωσης) με τη βαλβίδα βελόνας του μετρητή ροής και καταγράφεται.

ΒΗΜΑ 5^ο: Αναμονή 5 λεπτών και στη συνέχεια ορίζεται ένα ποσοστό φορτίου με τον ροοστάτη (μονάδα φορτίου).

ΒΗΜΑ 6^ο: Καταγραφή της παραγόμενης τάσης που αντιστοιχεί σε αυτό το ρεύμα (SW1-V) και της παραγόμενης ισχύος (SW-1).

ΒΗΜΑ 7^ο: Επαναλαμβάνεται η διαδικασία, θέτοντας διάφορα ποσοστά φορτίου με τον ροοστάτη και τα αποτελέσματα καταγράφονται. (Προκειμένου να υπάρχει μία πλήρης και σαφής εικόνα όσον αφορά τα πειραματικά αποτελέσματα, θα ήταν ορθό να καλυφθεί ολόκληρο το φάσμα του ρεύματος της κυψέλης, δηλαδή από 0-7 A).

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι καταγεγραμμένες πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.4.5.1: Πειραματικές μετρήσεις της 5^{ης} πειραματικής άσκησης

<i>Παροχή Υδρογόνου Q_{H_2} (L/min)</i>	<i>Ρεύμα I (A)</i>	<i>Τάση V (V)</i>	<i>Παραγόμενη Ισχύς P (W)</i>

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

1. Παρουσίαση των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας:
 - Τάσης (V) συναρτήσει του ρεύματος (I)
 - Ισχύος (P) συναρτήσει του ρεύματος (I)

2. Σύγκριση των πειραματικών καμπυλών με τις αντίστοιχες του κατασκευαστή.

4.4.6 6^η Πειραματική Άσκηση: Μελέτη της επίδρασης της κατανάλωση υδρογόνου στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας της EC5C κυψέλης

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΑΣΚΗΣΗΣ

Σκοπός της πειραματικής αυτής άσκησης, είναι η μελέτη και η ανάλυση της επίδρασης της κατανάλωσης υδρογόνου στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας της PEM κυψέλης, χρησιμοποιώντας διαφορετικές ροές υδρογόνου στην είσοδο.

ΒΗΜΑΤΑ ΕΚΤΕΛΕΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

ΒΗΜΑ 1^ο: Ανοίγεται με πολύ αργό ρυθμό τη φιάλη υδριδίου, στρέφοντας τη βάνα της αριστερόστροφα, προκειμένου να τροφοδοτηθεί η κυψέλη με υδρογόνο. Στη συνέχεια, όσο πιο γρήγορα γίνεται, εκτελείται το λογισμικό καταγραφής του υπολογιστή πατώντας την επιλογή *start* και στρέφεται η βάνα του ρυθμιστή πίεσης εισόδου του υδρογόνου προς τα πάνω μέχρις ότου η πίεση που φανερώνει ο δείκτης SP-1 του λογισμικού, να φτάσει τα 0,4 έως 0,5 bar.

ΒΗΜΑ 2^ο: Ελέγχεται αν η βαλβίδα AVS-1 είναι ανοιχτή και επιτρέπει την είσοδο υδρογόνου.

ΒΗΜΑ 3^ο: Αναμονή 5 λεπτών μέχρι το σύστημα να σταθεροποιηθεί.

ΒΗΜΑ 4^ο: Ορίζεται μια μέση παροχή (τιμές αιχμής ροής όταν ανοίγει η βαλβίδα εξαέρωσης) με τη βαλβίδα βελόνας του μετρητή ροής και την καταγράφουμε.

ΒΗΜΑ 5^ο: Αναμονή 5 λεπτών και στη συνέχεια ορίζεται ένα ποσοστό φορτίου με τον ροοστάτη (μονάδα φορτίου).

ΒΗΜΑ 6^ο: Καταγραφή της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος (SW-1).

ΒΗΜΑ 7^ο: Επαναλαμβάνεται η διαδικασία για 5 διαφορετικές παροχές υδρογόνου, αλλά με την ίδια τρέχουσα ρύθμιση στον ροοστάτη.

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι καταγεγραμμένες πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.4.6.1: Πειραματικές μετρήσεις της 6^{ης} πειραματικής άσκησης

<i>Παροχή Υδρογόνου Q_{H_2} (L/min)</i>	<i>Ρεύμα I (A)</i>	<i>Παραγόμενη Ισχύς P (W)</i>

ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

1. Παρακάτω παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση της παροχής υδρογόνου στην κυψέλη (Q_{H_2}), συναρτήσει της παραγόμενης ισχύος από αυτήν (P).

2. Σύγκριση της πειραματικής καμπύλης με την αντίστοιχη του κατασκευαστή.

5. ΣΧΟΛΙΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η μελέτη λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Η καταγραφή των μετρήσεων για την συμπλήρωση των πινάκων, καθώς επίσης και η παρουσίαση των αντίστοιχων διαγραμμάτων, δεν ολοκληρώθηκαν με επιτυχία λόγω σοβαρής βλάβης στο ρυθμιστή πίεσης παροχής του υδρογόνου στην EC5C κυψέλη.

Ωστόσο, το μοντέλο EC5C κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, αποτελεί έναν απλοϊκό εξοπλισμό για την μελέτη ενός τέτοιου τύπου κυψέλης. Κι αυτό, γιατί η κεντρική μονάδα της κυψέλης αποτελείται από εξαρτήματα τα οποία είναι εκτεθειμένα και σχετικά λίγα σε αριθμό, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πολυπλοκότητα της εγκατάστασης και να γίνεται ευκολότερα αντιληπτός ο τρόπος λειτουργίας της, από τον εκάστοτε μελετητή. Επιπροσθέτως, η ύπαρξη του ρυθμιστή φορτίου (LOAD UNIT) και του Interface Box, επιτρέπουν τη δυναμική μελέτη της κυψέλης. Έτσι, κατά τη διάρκεια ενός πειράματος, δίνεται στο μελετητή η δυνατότητα της άμεσης επίδρασης στην κεντρική μονάδα της κυψέλης (EC5C UNIT), μέσω της αλλαγής πολλαπλών παραμέτρων (φορτίο, πίεση και παροχή υδρογόνου) στον ίδιο χρόνο.

Ένα ακόμη πλεονέκτημα της EC5C μονάδας, εκτός από την ευκολία που προσφέρει στην κατανόηση του τρόπου λειτουργίας της, είναι η ευκολία στη χρήση της. Η προετοιμασία της εγκατάστασης, για τη διεξαγωγή πειραμάτων, πραγματοποιείται με τις ακόλουθες ενέργειες:

- ✓ Έναρξη λειτουργίας της κυψέλης, θέτοντας τον διακόπτη του Interface Box στη θέση on
- ✓ Έναρξη του προγράμματος καταγραφής στον υπολογιστή
- ✓ Ρύθμιση της πίεσης εισόδου του υδρογόνου στην κυψέλη στα 0,4-0,5 bar

Βάση των παραπάνω, γίνεται εύκολα αντιληπτή η δυνατότητα που προσφέρει η συγκεκριμένη εγκατάσταση στην πλήρη μελέτη μίας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Έτσι, μέσω της πραγματοποίησης μίας μεγάλης γκάμας πειραμάτων, ο μελετητής μπορεί να κατανοήσει και να εφαρμόσει στην πράξη, όλες τις θεωρητικές γνώσεις επί των PEM κυψελών.

Τέλος, μέσω των γραφικών απεικονίσεων που παρέχονται από το εγχειρίδιο του κατασκευαστή και αφορούν διάφορες παραμέτρους σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας, δίνεται η ευκαιρία αξιολόγησης της ορθής λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Η αξιολόγηση αυτή, επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των καμπυλών που προκύπτουν βάση των πειραματικών μετρήσεων με τις αντίστοιχες του κατασκευαστή.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] “Fuel Cell History - Fuel Cell Today.” <http://www.fuelcelltoday.com/history>
- [2] *FUEL CELLS Clean Energy for the Future.*
<https://www.youtube.com/watch?v=R15R54oZAdA>
- [3] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd ed. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2003.
- [4] “Benefits and Disadvantages | Fuel Cells - University of Illinois at Urbana-Champaign.”
<https://publish.illinois.edu/fuel-cells/benefits-and-disadvantages/>
- [5] “Types of Fuel Cells,” *Energy.gov.* [https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells.](https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells)
- [6] “Fuel cells | Hydrogen.” [https://hydrogeneurope.eu/fuel-cells?fbclid=IwAR0bXx-71Ibm3M7z4V5j2KCvwGF4PoQcSXdkY4Br7F0JMxwJmS1rOZYbfc.](https://hydrogeneurope.eu/fuel-cells?fbclid=IwAR0bXx-71Ibm3M7z4V5j2KCvwGF4PoQcSXdkY4Br7F0JMxwJmS1rOZYbfc)
- [7] “Κυψέλες καυσίμου.”
[http://www.cres.gr/energy_saving/biomixania/paragogi_energeias_kypseles_kaysimou.htm?fbclid=IwAR2xkDPmUjhpBKgjemnhTPIPvgmls3NhXkHW07GHwybUAr3yJXU-XcW2R4.](http://www.cres.gr/energy_saving/biomixania/paragogi_energeias_kypseles_kaysimou.htm?fbclid=IwAR2xkDPmUjhpBKgjemnhTPIPvgmls3NhXkHW07GHwybUAr3yJXU-XcW2R4)
- [8] “fuel cell | Definition, Types, Applications, & Facts,” *Encyclopedia Britannica.*
[https://www.britannica.com/technology/fuel-cell.](https://www.britannica.com/technology/fuel-cell)
- [9] “Parts of a Fuel Cell,” *Energy.gov.* [https://www.energy.gov/eere/fuelcells/parts-fuel-cell.](https://www.energy.gov/eere/fuelcells/parts-fuel-cell)
- [10] A. Baroutaji, J. G. Carton, M. Sajjia, and A. G. Olabi, “Materials in PEM Fuel Cells,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016, p. B9780128035818040000.
- [11] “(PDF) PEM Fuel Cells, Modeling,” *ResearchGate.*
[https://www.researchgate.net/publication/322367301_PEM_Fuel_Cells_Modeling.](https://www.researchgate.net/publication/322367301_PEM_Fuel_Cells_Modeling)
- [12] “(PDF) Describing a fuel cell’s performance and efficiency,”
http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/ThermodynamicsFuelCells.pdf
- [13] “(PDF) Practical Exercises Manual For EC5C Fuel Cell By Edibon,”
- [14] “Ελεύθερη ενέργεια Γκιμπς,” *Βικιπαίδεια.*
[https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%95%CE%BB%CE%B5%CF%8D%CE%B8%CE%B5%CF%81%CE%B7_%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1_%CE%93%CE%BA%CE%B9%CE%BC%CF%80%CF%82&oldid=7981261.](https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%95%CE%BB%CE%B5%CF%8D%CE%B8%CE%B5%CF%81%CE%B7_%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1_%CE%93%CE%BA%CE%B9%CE%BC%CF%80%CF%82&oldid=7981261)
- [15] “Νόμος του Νερνστ,” *Βικιπαίδεια.*
https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CF%8C%CE%BC%CE%BF%CF%82_%CF%84%CE%BF%CF%85_%CE%9D%CE%B5%CF%81%CE%BD%CF%83%CF%84
- [16] “Εξίσωση Nernst,” *Science Wiki.*
https://science.fandom.com/el/wiki/%CE%95%CE%BE%CE%AF%CF%83%CF%89%CF%83%CE%B7_Nernst

- [17] I. D. Gimba, A. S. Abdulkareem, A. Jimoh, and A. S. Afolabi, “Theoretical Energy and Exergy Analyses of Proton Exchange Membrane Fuel Cell by Computer Simulation,” *J. Appl. Chem.*, vol. 2016, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1155/2016/2684919.
- [18] “H2data.de - Hydrogen fact sheet.” <http://www.h2data.de>