



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

# **Μοντελοποίηση, Υπολογιστική Ανάλυση και Αυτόματη Ρύθμιση της Δυναμικής Κυψελών Καυσίμου Πολυμερικών Ηλεκτρολυτικών Μεμβρανών (PEMFC)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτριος Ε. Κάραλης

**Επιβλέπων :** Κωνσταντίνος Σιέπτος  
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2009





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

# Μοντελοποίηση, Υπολογιστική Ανάλυση και Αυτόματη Ρύθμιση της Δυναμικής Κυψελών Καυσίμου Πολυμερικών Ηλεκτρολυτικών Μεμβρανών (PEMFC)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτριος Ε. Κάραλης

**Επιβλέπων :** Κωνσταντίνος Σιέπτος  
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 10<sup>η</sup> Μαρτίου 2004 .

.....  
Κ. Σιέπτος  
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....  
Ι. Τσινιάς  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....  
Δ. Γκούσης  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2009

.....  
Δημήτριος Ε. Κάραλης

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών  
Ε.Μ.Π.

Copyright © Δημήτριος Ε. Κάραλης, 2009

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η υπολογιστική ανάλυση ενός μοντέλου κυψελών καυσίμου (STR-PEMFC) και η αυτόματη ρύθμιση της δυναμικής μεταβλητής του συστήματος. Οι κυψέλες καυσίμου εκτιμάται ότι θα διαδραματίσουν πρωταγωνιστικό ρόλο στον ενεργειακό τομέα της πράσινης ανάπτυξης προς την οποία στρέφεται η παγκόσμια ερευνητική και ακαδημαϊκή κοινότητα.

Αρχικά, στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο, γίνεται μια εισαγωγή στην ιστορική γέννηση και εξέλιξη των κυψελών καυσίμου. Ακολουθεί η παρουσίαση της αρχής λειτουργίας και των διαφόρων τύπων τους, ενώ εν συνεχεία γίνεται μια αναφορά στις πιο σημαντικές σύγχρονες εφαρμογές τους. Στην συνέχεια, στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται λεπτομερής ανάλυση της κυψέλης καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών στα δομικά της στοιχεία. Ακολουθεί η θερμοδυναμική προσέγγιση στο πρόβλημα και η παράθεση των λόγων που προκαλούν πτώση της αποδιδόμενης τάσης. Μια σύντομη αναφορά γίνεται και στα υποσυστήματα ενός ολοκληρωμένου συστήματος συστοιχίας κυψελών καυσίμου.

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα βασικά «εργαλεία» για την υπολογιστική μας ανάλυση, ενώ παρουσιάζεται ένα ενδιαφέρον εισαγωγικό παράδειγμα που αφορά σε έναν αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (CSRT). Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο, γίνεται η μοντελοποίηση της κυψέλης καυσίμου τύπου STR-PEM και στην συνέχεια η υπολογιστική ανάλυση ευστάθειάς της. Αυτή περιλαμβάνει την χρονική ολοκλήρωση των εξισώσεων του μοντέλου, την εξαγωγή των διαγραμμάτων φάσεως για τις διάφορες παραμέτρους και την ανάλυση ευστάθειας. Τέλος, αναλύεται η ευστάθεια της αποδιδόμενης ισχύος από το σύστημα. Στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο, επιχειρείται η αυτόματη ρύθμιση του συστήματος STR-PEMFC προς την μετατροπή ασταθών στάσιμων καταστάσεων σε ευσταθείς, με την χρήση ενός αναλογικού ρυθμιστή.

## Λέξεις κλειδιά

Κυψέλες καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών (PEMFC), μη γραμμικό δυναμικό σύστημα, μοντελοποίηση, ανάλυση καταστάσεων ευστάθειας, χρονική ολοκλήρωση, διάγραμμα διακλάδωσης, διάγραμμα φάσης, ανάλυση ευστάθειας, συνέχεια τόξου-μήκους, αυτόματη ρύθμιση, τοποθέτηση πόλων, αναλογικός ρυθμιστής, MATLAB.

## **ABSTRACT**

The purpose of this thesis is the computational steady-state analysis and the automatic control to the main dynamic variable of a STR-PEM fuel cell model. Fuel cells are estimated to play an important role in the energy sector of the “green development”, which attracts the global scientific and academic research.

Firstly, in chapter 1, there is an introduction to the historical view of the invention and evolution of fuel cells. Further, there is a reference of the basic principle of operation, the several types of fuel cells and the main up-to-date applications appeared. In chapter 2, a detailed analysis of a polymeric electrolyte membrane fuel cell into its partial structural components is made. In addition, the thermodynamic overview and the voltage drop reasons are presented. Lastly, there is a brief exposition of the subsystems of an integrated stack of fuel cells.

In chapter 3, we display the basic “tools” of our computational analysis, whereas an interesting introductory example of a continuous stirred tank reactor is presented. In chapter 4, we model and realize the computational steady-state analysis of a certain STR-PEM fuel cell. This type of analysis involves the time integration of the equations describing our model, the extract of phase portraits and bifurcation diagrams and the stability analysis. There is also a relevant analysis of the system power output. In chapter 5, a tackle for automatic control of the STR-PEM fuel cell system to stabilize unstable steady-states is made, using a proportional controller.

## **Keywords**

Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC), non linear dynamic system, modeling, steady-state analysis, time integration, bifurcation diagram, phase portrait, stability analysis, arc-length continuation, automatic control, pole placement, p-controller, MATLAB.





## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

*Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο του Τομέα Μηχανικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ. Κ. Σιέττου. Ευχαριστώ θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή Κωνσταντίνο Σιέττο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση ενός σύγχρονου και αρκετά ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη την πορεία εκπόνησης της εργασίας αυτής. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ι. Τσινιά για την εξαιρετική διδασκαλία του πάνω στο κεφάλαιο του άριστου ελέγχου κατά την διάρκεια της φοίτησής μου, καθώς και για την συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δ. Γκούση για την συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή. Τέλος, ευχαριστώ τους Κ. Σπηλιώτη (Riemann) και Α. Ρέππα για τις πολύ χρήσιμες συμβουλές που μου παρείχαν κατά την διεκπεραίωση του υπολογιστικού μέρους της εργασίας.*



<b>1. Τεχνολογία Κυψελών Καυσίμου .....</b>	<b>15</b>
1.1 Ενεργειακή Σκοπιά.....	15
1.2 Ιστορική Αναδρομή.....	16
1.3 Αρχή Λειτουργίας.....	18
1.4 Σύγκριση Κυψελών Καυσίμου με Θερμικές Μηχανές και Συσσωρευτές .....	21
1.4.1 Σύγκριση κυψελών καυσίμου με θερμικές μηχανές .....	21
1.4.2 Ηλεκτρόδια .....	23
1.5 Τύποι κυψελών καυσίμου.....	25
<b>2. Ανάλυση Κυψέλης Καυσίμου Πολυμερικής Ηλεκτρολυτικής Μembrάνης .....</b>	<b>28</b>
2.1 Εισαγωγή .....	28
2.2 Δομικά στοιχεία κυψέλης καυσίμου .....	29
2.2.1 Μembrάνη .....	30
2.2.2 Ηλεκτρόδια .....	32
2.2.3 Στρώμα διάχυσης αερίων .....	33
2.2.4 Πλάκα ροής αερίων και διπολική πλάκα .....	33
2.2.5 Στοιβα κυψελών καυσίμου .....	34
2.3 Θερμοδυναμική Προσέγγιση .....	35
2.3.1 Τάση και βαθμός απόδοσης .....	36
2.3.2 Παράγοντες επηρεασμού τάσης .....	40
2.4 Μηχανισμοί Πτώσης Τάσης .....	42
2.4.1 Πυκνότητα ρεύματος και ισχύος .....	43
2.4.2 Απώλειες ενεργοποίησης .....	44
2.4.3 Ροή καυσίμου και εσωτερικού ρεύματος .....	47
2.4.4 Ωμικές απώλειες .....	47
2.4.5 Απώλειες Συγκέντρωσης .....	48
2.4.6 Σύνοψη .....	49
2.5 Φαινόμενο Διπλοστοιβάδας .....	50
2.6 Υποσυστήματα Κυψέλης Καυσίμου .....	50
2.6.1 Υποσύστημα παροχής αερίων αντιδρώντων .....	52
2.6.2 Υποσύστημα εξάτμισης αερίων και ρύθμισης θερμοκρασίας .....	52
2.6.3 Υποσύστημα διαχείρισης ύδατος .....	53
2.6.4 Σύνοψη .....	53
2.6 Υποσυστήματα Κυψέλης Καυσίμου .....	53
2.7 Διαχείριση Ύδατος .....	54
2.7.1 Παροχή αέρα και εξάτμιση νερού .....	55
2.7.2 Ύγρανση αντιδρώντων αερίων .....	57
2.7.3 Τεχνικές εξωτερικής ύγρανσης .....	58
2.8 Παροχή και Ψύξη Αέρα .....	59
2.8.1 Ψύξη με την παροχή αερίου καθόδου .....	59
2.8.2 Ψύξη με ξεχωριστή παροχή αντιδρώντος και ψυκτικού αερίου .....	59
<b>3. Ανάλυση Δυναμικής Μη Γραμμικών Αντιδραστήρων .....</b>	<b>61</b>
3.1 Εισαγωγή .....	61
3.2 Μαθηματικό Υπόβαθρο .....	62
3.2.1 Κατηγοριοποίηση γραμμικών συστημάτων .....	62

3.2.2	Διάγραμμα φάσεως και αριθμητικές μέθοδοι βήματος .....	64
3.2.3	Γραμμικοποίηση διαφορικών συστημάτων .....	66
3.2.4	Γραμμικοποίηση αλγεβρικο-διαφορικών συστημάτων .....	67
3.2.5	Θεωρία διακλάδωσης .....	68
3.2.6	Μέθοδος <i>Newton</i> και <i>Arc-Length Continuation</i> .....	81
3.3	Κατάσρωση Αλγορίθμων Επίλυσης .....	86
3.3.1	Αριθμητικές μέθοδοι βήματος .....	86
3.3.2	Αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης εξισώσεων.....	89
3.4	Το Μοντέλο ενός Αντιδραστήρα Συνεχούς Ανάδευσης ( <i>CSRT</i> ) .....	93
3.4.1	Περιγραφή μοντέλου <i>CSRT</i> .....	93
3.4.2	Χρονική ολοκλήρωση συστήματος .....	94
3.4.3	Διαγράμματα φάσεως .....	96
2.4.4	Διαγράμματα διακλάδωσης .....	103

#### **4. Μοντελοποίηση και Ανάλυση Δυναμικής Συμπεριφοράς Κυψέλης Καυσίμου.109**

4.1	Εισαγωγή .....	109
4.2	Περιγραφή Μοντέλου Κυψέλης Καυσίμου Πολυμερικών Ηλεκτρολυτικών Μεμβρανών ( <i>PEMFC</i> )..	110
4.3	Χρονική Ολοκλήρωση Συστήματος .....	114
4.3.1	Αραιή συγκέντρωση αντιδρώντων αερίων $u=9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ .....	115
4.3.2	Πυκνή συγκέντρωση αντιδρώντων αερίων $u=10.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ .....	119
4.4	Διαγράμματα Διακλάδωσης .....	124
4.4.1	Διαγράμματα διακλάδωσης μεταβλητών συστήματος.....	124
4.4.2	Υπολογισμός επαυξημένου πίνακα <i>Jacobian</i> .....	130
4.5	Ανάλυση Ευστάθειας .....	133
4.6	Δυναμική Συμπεριφορά Αποδιδόμενης Ισχύος .....	135
4.6.1	$R_L$ -Παραμετρικά διαγράμματα διακλάδωσης .....	135
4.6.2	$U$ - Παραμετρικά διαγράμματα διακλάδωσης .....	143
4.6.3	Ανάλυση ευστάθειας για τα $U$ - Παραμετρικά διαγράμματα διακλάδωσης.....	152

#### **5. Αυτόματη Ρύθμιση Κυψέλης Καυσίμου Προς Μεγιστοποίηση Ισχύος ..... 154**

5.1	Στοιχεία Θεωρίας Συστημάτων Αυτόματης Ρύθμισης .....	154
5.1.1	Συστήματα αυτόματης ρύθμισης .....	154
5.1.2	Μαθηματικός φορμαλισμός .....	156
5.2	Αυτόματη Ρύθμιση Συστήματος <i>PEMFC</i> .....	159

#### **6. Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα ..... 163**

6.1	Σύνοψη Αποτελεσμάτων .....	163
6.2	Ερεθίσματα Περαιτέρω Έρευνας .....	164

#### **Βιβλιογραφικός Κατάλογος ..... 165**

#### **Ευρετήριο ..... 169**

<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b> .....	<b>174</b>
<i>A. Στοιχεία Θερμοδυναμικής και Υπολογισμοί</i> .....	<i>174</i>
<i>B. Αναλυτικός Υπολογισμός Μερικών Πιέσεων</i> .....	<i>177</i>
<i>Γ. Χρήσιμες Σχέσεις Συστημάτων PEMFC</i> .....	<i>181</i>
<i>Δ. Αναλυτική Απλοποίηση Μοντέλου CSRT</i> .....	<i>183</i>
<i>Ε. Υπολογισμός Εξίσωσης Υπερεπιπέδου N</i> .....	<i>184</i>
<i>Ζ. Αναλυτικοί Υπολογισμοί Κεφαλαίου 4</i> .....	<i>185</i>
<i>Η. Κώδικας Σε MATLAB</i> .....	<i>189</i>



# 1. Τεχνολογία Κυψελών Καυσίμου

---

## 1.1 Ενεργειακή Σκοπιά

Η ολοένα επεκτεινόμενη εξάντληση των παγκόσμιων αποθεμάτων πετρελαίου, καθώς και οι δυσοίωνες γεωφυσικές μελέτες προς αναζήτηση νέων πετρελαϊκών πηγών «κρούουν» τον «κώδωνα» του κινδύνου για το ενεργειακό μέλλον του πλανήτη. Επιπλέον, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τους εκτεταμένους ρύπους (CO, NO's, HC) που διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα από την καύση υδρογονανθράκων (κίνηση, θέρμανση, παραγωγή οικιακής ενέργειας) καθιστά οικολογικά δυσβάσταχτη την ενεργειακή μας εξάρτηση από το πετρέλαιο.

Αντί αυτού, οι ηγεσίες των ισχυρών κρατών στρέφονται προς τις λεγόμενες εναλλακτικές μορφές παραγωγής ενέργειας. Από αυτές, σήμερα, ιδιαίτερη διάδοση γνωρίζουν εκείνες που στηρίζονται στην «εκμετάλλευση» των στοιχείων της ίδιας της φύσης (άνεμος, ηλιακό φώς, νερό, γεωθερμικά κοιτάσματα κ.α.). Με την εφαρμογή κατάλληλων διατάξεων (ανεμογεννήτριες, ηλιακά κάτοπτρα, υδροηλεκτρικές γεννήτριες, εγκαταστάσεις άντλησης γεωθερμικής ενέργειας) είναι εφικτή η παραγωγή ικανοποιητικών ποσών ενέργειας. Παίρνοντας, σα παράδειγμα την αιολική ενέργεια, τα ποσά αυτά μπορούν να καλύψουν πλήρως τις ανάγκες μιας μικρής πόλης μερικών εκατοντάδων κατοίκων, όπως τη νήσο Αϊ Στράτη (250 κάτοικοι, μέση ημερήσια κατανάλωση 1.500 MWH, αιχμή που δεν ξεπερνά τα 280 KWH), στην οποία έχουν ήδη ολοκληρωθεί οι μελέτες για την εγκατάσταση δικτύου ανεμογεννητριών, που αναμένεται να τεθεί σε λειτουργία μέχρι το τέλος του 2009 [45]. Μπορούν επίσης να καλύψουν τις ανάγκες ενός μεγάλου νομού όπως αυτού της Κεφαλληνίας, στο οποίο ήδη λειτουργούν δύο αιολικά πάρκα<sup>1</sup> (εκτιμώμενη προσφερόμενη ηλεκτρική ισχύς 70,8 MW, αιχμή που ανέρχεται στις 50MW) με προφανείς δυνατότητες επέκτασης του δικτύου ηλεκτροδότησης και σε γειτονικά νησιά [46].

Εντούτοις, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας απαιτούν συγκεκριμένες συνθήκες για τη λειτουργία τους, ενώ η εφαρμογή τους σε πραγματικά δεδομένα είναι συνήθως αρκετά δαπανηρή σε σύγκριση με την απόδοσή τους. Επιπλέον, η χρήση τους αφορά κυρίως στην ηλεκτροδότηση δικτύων. Έτσι η εξάπλωσή τους είναι σχετικά περιορισμένη. Αντίθετα με τα παραπάνω, οι κυψέλες καυσίμου δεν απαιτούν ιδιαίτερο περιβάλλον για την ομαλή λειτουργία τους, εκπέμπουν από μηδενικούς μέχρι ελάχιστους ρύπους, είναι αποδοτικές και βρίσκουν εφαρμογή σε φορητές ηλεκτρικές συσκευές, καλύπτοντας βασικές καθημερινές ανάγκες.

Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου στηρίζεται σε απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με υποπροϊόν κάποιο ποσό θερμότητας. Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν κυρίως υδρογόνο, υδρογονάνθρακες ή φυσικό αέριο σαν καύσιμο και σαν οξειδωτικό μέσο οξυγόνο (μηδενικοί ρύποι) ή ατμοσφαιρικός αέρας (ελάχιστοι ρύποι). Όπως ήδη αναφέραμε, οι κυψέλες καυσίμου, μαζί με την παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια, απελευθερώνουν θερμότητα σαν υποπροϊόν. Το υποπροϊόν αυτό είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών (θέρμανση διαμερισμάτων, παροχή στο ίδιο το σύστημα για αποφυγή «πλημμυρίσματος» της μεμβράνης κ.α.). Επιπλέον, λόγω της άμεσης (μερικής) μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, οι κυψέλες καυσίμου δεν υπόκεινται στον περιορισμό του Κύκλου Carnot, όπως οι θερμικές μηχανές προσφέροντας υψηλή απόδοση.

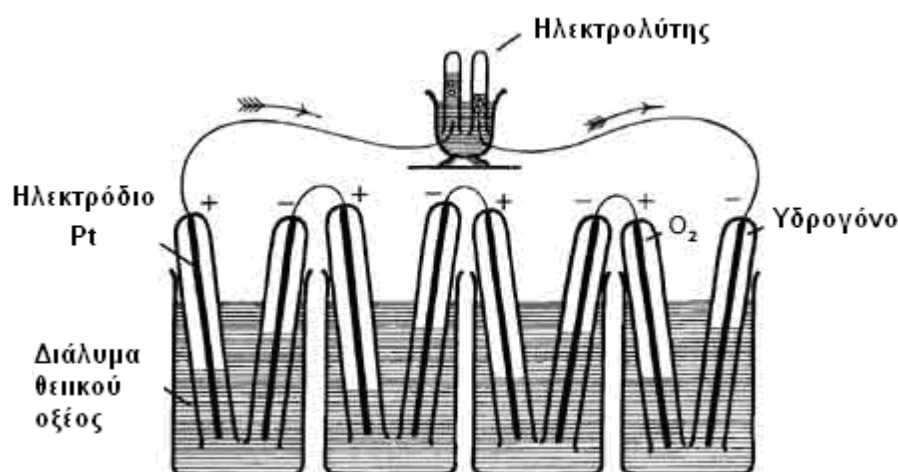
---

<sup>1</sup> Τα δύο αιολικά πάρκα: το πρώτο στο όρος Αγία Δυνατή του Δήμου Πυλαρέων και το δεύτερο στην θέση «Ημεροβίγλι» στα όρια μεταξύ των Δήμων Αργοστολίου και Πυλαρέων, ενώ αναμένονται να κατασκευαστούν πέντε ακόμα [31].

Έπειτα, παρά την δομική ομοιότητα (ύπαρξη ανόδου και καθόδου) με τους κλασσικούς συσσωρευτές, η βασική διαφορά των κυψελών καυσίμου έγκειται στο ότι απαιτείται συνεχής παροχή καυσίμου (υδρογόνο) και οξειδωτικού μέσου (συνήθως οξυγόνο). Στον συσσωρευτή, το οξειδωτικό μέσο και το καύσιμο περιέχονται στο εσωτερικό (με εξαίρεση τις μπαταρίες τύπου metal/air) και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της γαλβανικής διάταξης, όταν δε τα αντιδρώντα καταναλωθούν, ο συσσωρευτής πρέπει να αντικατασταθεί ή επαναφορτιστεί. Συγκεκριμένα, οι μικροκυψέλες καυσίμου φαίνεται σε κάποιες εφαρμογές (ηλεκτρικές φορητές συσκευές) να είναι μέχρι και δέκα φορές πιο ισχυρές από τις κοινές μπαταρίες<sup>2</sup> [47]. Οι σημαντικότερες εφαρμογές εντοπίζονται στην παραγωγή υβριδικών αυτοκινήτων, σε φορητές ηλεκτρικές συσκευές (κινητή τηλεφωνία, MP3 player κ.α.), σε συσκευές αδιάλειπτης παροχής ισχύος (UPS), ενώ μελετάται και σχεδιάζεται η δημιουργία μεγάλων σταθμών παραγωγής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου καθώς και η αξιοποίηση της παρεχόμενης ενέργειας και θερμότητας για την κάλυψη των αναγκών μιας πολυκατοικίας [48, 49, 10, 55].

## 1.2 Ιστορική Αναδρομή

Το ερέθισμα για τη μελέτη πρωτοδόθηκε, όταν οι W. Nicholson και A. Carlisle μελέτησαν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης<sup>3</sup> (1800), το οποίο σε γενικές γραμμές μπορεί να θεωρηθεί ως αντίστροφη διαδικασία από αυτή που συναντάμε στις κυψελίδες καυσίμου.



Σχήμα 1.1: Πρώτη κυψέλη καυσίμου [28]

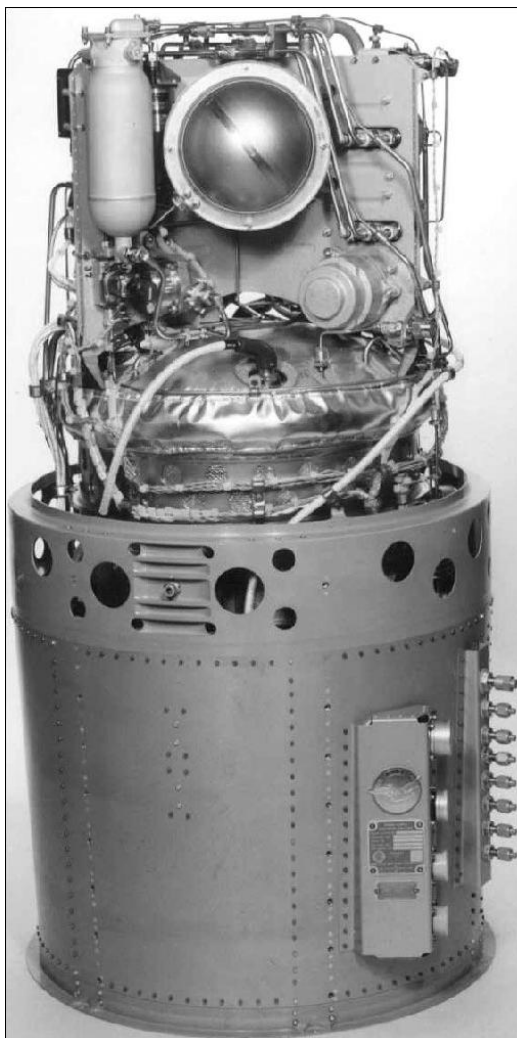
Έτσι, ο Άγγλος William Grove σε συνεργασία με τον Γερμανοελβετό Christian Friedrich Schönbein εφηύρε την πρώτη κυψελίδα καυσίμου (1839). Ο «ηλεκτρολυτικός συσσωρευτής αερίων» -όπως τον ονόμασε ο W.Grove- είχε τη δυνατότητα να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα κατά την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Η συσκευή του W. Grove αποτελείτο από δύο ηλεκτρόδια βυθισμένα σε διάλυμα θεικού οξέος εμποτισμένα με υδρογόνο και οξυγόνο. Ο ίδιος μάλιστα για να πετύχει μεγαλύτερη τάση ένωσε τέσσερις συστοιχίες σε σειρά (Βλ. Σχήμα 1.1).

<sup>2</sup> Για περισσότερες λεπτομέρειες βλ. Ενότητα 1.4.2 / Σύγκριση Κυψελίδων Καυσίμου-Συσσωρευτών

<sup>3</sup> **Ηλεκτρόλυση** είναι το φαινόμενο σύμφωνα με το οποίο χρησιμοποιείται ηλεκτρικό ρεύμα για τη διάσπαση του μορίου του νερού (H<sub>2</sub>O) σε υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και οξυγόνο (O<sub>2</sub>).



Έπειτα, ο F. Ostwald επιχείρησε να διενεργήσει πειράματα με αντιδρώντα άνθρακα και οξυγόνο, τα οποία όμως απέτυχαν λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας (~1000°C) που προκαλούσε προβλήματα λόγω αστοχίας των χρησιμοποιούμενων υλικών (1894), οπότε περιορίστηκε, απλά, στην ανάπτυξη της σχετικής θεωρίας που στοιχειοθετεί τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.



**Σχήμα 1.2:** 1.5-kW κυψέλη καυσίμου από το διαστημόπλοιο Apollo [9]

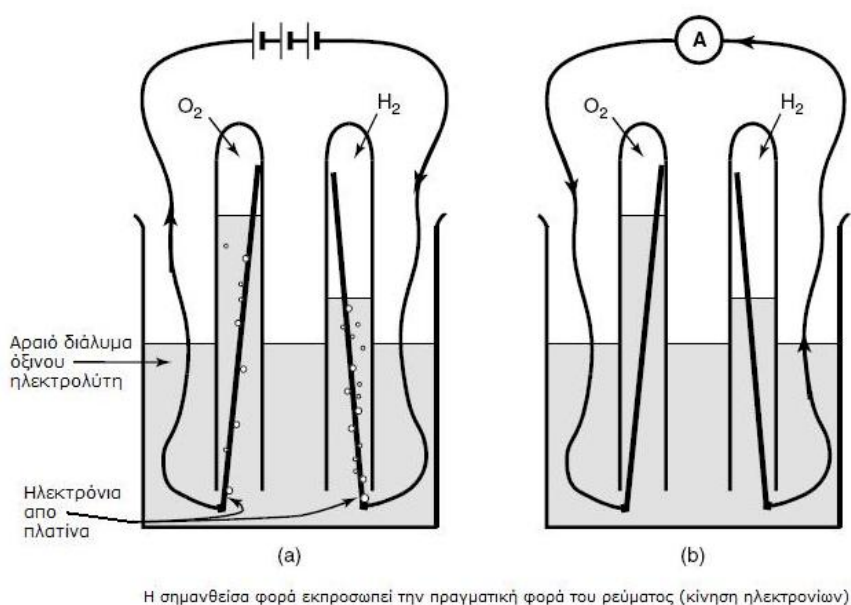
Μετά από μια μακρά περίοδο τεχνολογικής αδράνειας στις κυψέλες καυσίμου, τη δεκαετία του 1950 ο F. Bacon κατασκεύασε μια αλκαλική κυψέλη υψηλής τάσης (AFC) στο Cambridge. Παράλληλα, H. Ihrig παρουσίασε ένα τρακτέρ 20 ίπων, που λειτουργούσε με κυψέλες καυσίμου (1959) [11]. Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, οι T. Grubb και L. Niedrach εφηύραν την κυψέλη καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών (PEMFC) για την εταιρία General Electric, εν συνεχεία, η εταιρία Pratt & Whitney (USA) κατασκεύασε μια τέτοια κυψέλη με επαρκή χαρακτηριστικά λειτουργίας, που χρησιμοποιήθηκε στη δεύτερη (μετά την Mercury) αποστολή της NASA για το επανδρωμένο διαστημόπλοιο Gemini, ενώ η αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC) ήταν αυτή που «οδήγησε» τον πρώτο άνθρωπο στο φεγγάρι (May 25, 1961) με την αποστολή του Apollo (βλ. Σχήμα 1.2), παρέχοντας πόσιμο νερό και ηλεκτρική ενέργεια [9, 50, 51], οπότε και αναθερμάνθηκε το ενδιαφέρον για τη συγκεκριμένη τεχνολογία, η οποία ερευνάται και εξελίσσεται, διαρκώς, μέχρι και σήμερα σε Ευρώπη, Αμερική και Ιαπωνία [52].

### 1.3 Αρχή Λειτουργίας

Οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές μετατροπής χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Συγκεκριμένα, τα αντιδρώντα είναι το υδρογόνο (καύσιμο) το οποίο ενώνεται (ή «καίγεται» όπως συνηθίζεται να λέγεται) με ένα οξειδωτικό μέσο (κυρίως οξυγόνο) δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού, η οποία μεταφράζεται σε ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στο κύκλωμα· ταυτόχρονα παράγεται νερό ( $H_2O$ ) και εκλύεται θερμότητα. Η συνεχής παροχή καυσίμου είναι απαραίτητη για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η χημική αντίδραση είναι απλή:



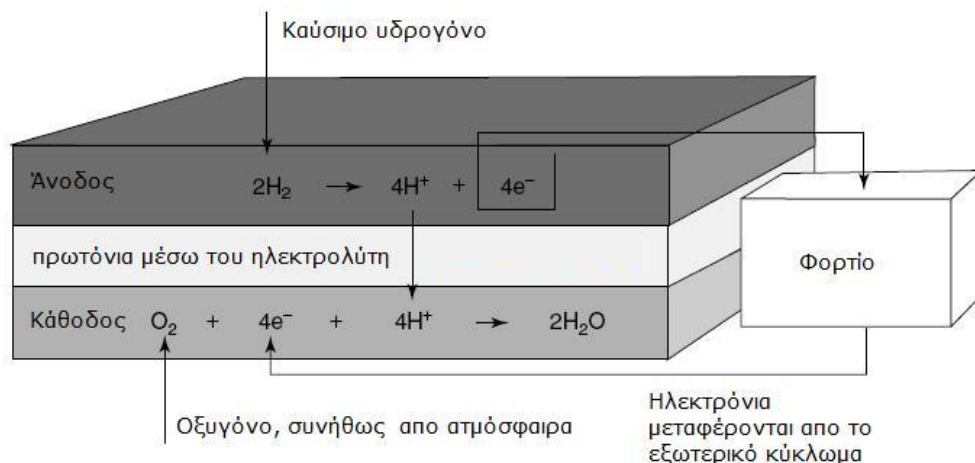
Παρ' όλα αυτά για να είναι αποδοτική μια κυψέλη καυσίμου, ως προς το ρεύμα που παράγει, πρέπει να διαχειριστούμε κατάλληλα κάποια δεδομένα που σχετίζονται με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης (Βλ. Σχήμα 1.3).



**Σχήμα 1.3:** (a) Ηλεκτρόλυση νερού (b) Δημιουργία ρεύματος και σχηματισμός νερού [9]

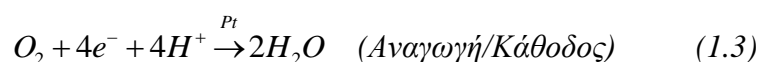
Πιο συγκεκριμένα, η επιφάνεια επαφής μεταξύ αερίου, ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη απαιτείται να είναι μεγάλη, ενώ τα ηλεκτρόδια πρέπει να μην απέχουν μεγάλη απόσταση και επιπλέον να εδράζονται εκατέρωθεν ενός μέσου, το οποίο να εμποδίζει τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Για το δεύτερο χρησιμοποιούμε έναν κατάλληλο ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, η πορώδης δομή του ηλεκτροδίου αυξάνει αισθητά την ενεργό επιφάνεια επαφής ανάμεσα σε ηλεκτρόδιο (καταλυτική επιφάνεια), ηλεκτρολύτη και αέριο καύσιμο<sup>4</sup>. Οπότε η μορφή μιας κυψέλης καυσίμου διαμορφώνεται ανάλογα (Βλ. Σχήμα 1.4).

<sup>4</sup> Η επαφή αυτή χαρακτηρίζεται σαν τριμέτωπη επαφή (three phase contact) [9].



**Σχήμα 1.4:** Αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια και ροή φορτίου κυψέλης καυσίμου [9]

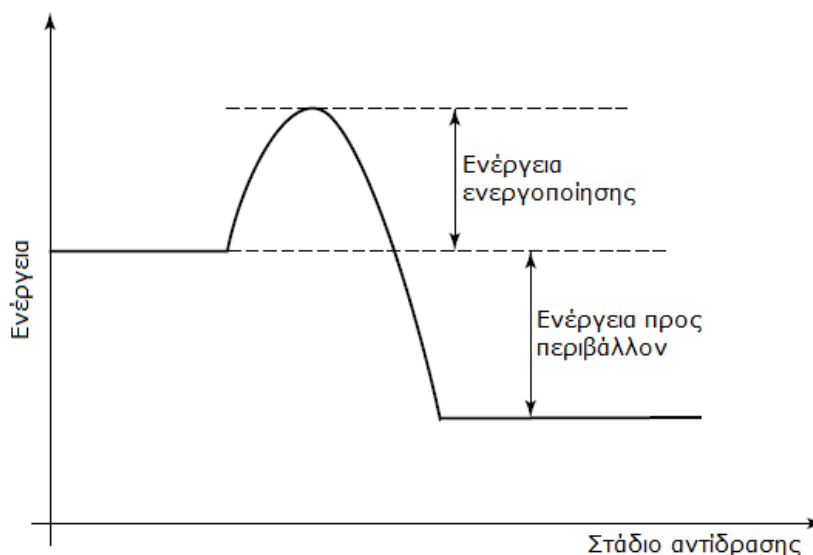
Έπειτα, η χημική εξίσωση αναλύεται στις ακόλουθες εξισώσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο της κυψέλης καυσίμου:



Στην άνοδο, το αέριο υδρογόνο οξειδώνεται και μετατρέπεται σε κατιόντα  $H^+$  (πρωτόνια) και ισάριθμα ηλεκτρόνια, απελευθερώνοντας θερμότητα (εξώθερμη αντίδραση). Στην κάθοδο, το οξυγόνο υπόκειται σε αναγωγή, αφού αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που «ταξιδεύουν» μέσω ενός αγωγίμου μέσου (εξωτερικό κύκλωμα) και με τα πρωτόνια τα οποία περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη<sup>5</sup>. Όλα αυτά πραγματοποιούνται παρουσία καταλύτη (Pt), οποίος επιταχύνει την αντίδραση. Με αυτό τον τρόπο, δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ παράγεται νερό. Στο στρώμα της ανόδου και της καθόδου είναι πακτωμένο το στρώμα διάχυσης αερίων, που είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη κατανομή των αερίων στην επιφάνεια του καταλύτη.

<sup>5</sup> **Ηλεκτρολύτης** καλείται κάθε χημική ουσία η οποία όταν διαλυθεί σε ορισμένους διαλύτες (συνήθως νερό) δίνουν ηλεκτρικά αγωγίμο διάλυμα [17]. Εδώ ηλεκτρολύτης είναι η ενδιάμεση στρώση μιας στοιβας κυψέλης καυσίμου, η οποία λόγω ιδιοτήτων του υλικού από την οποία είναι κατασκευασμένη, επιτρέπει την διέλευση πρωτονίων ( $H^+$ ), χωρίς όμως να συμβαίνει το ίδιο για τα ανιόντα ( $e^-$ ). Σε αυτό το γεγονός οφείλεται η ονομασία μεμβρανών με τις συγκεκριμένες ιδιότητες ως **μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων**.

Ακόμα και όταν ικανοποιούνται οι παραπάνω γεωμετρικές προδιαγραφές κατασκευής σε μια κυψέλη καυσίμου, υπάρχουν κάποια ανώτατα όρια στην παραγωγή ενέργειας. Αυτό συμβαίνει σε περιπτώσεις που υπάρχουν -με τη στατιστική έννοια του όρου- αρκετά στο σύνολο μόρια, τα οποία δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια, ώστε να ξεπεράσουν το απαιτούμενο ενεργειακό «κατώφλι» που απαιτεί ο μηχανισμός της αντίδρασης (Βλ. Σχήμα 1.5), με αποτέλεσμα ο ρυθμός της αντίδρασης να είναι χαμηλός.



**Σχήμα 1.5:** Ενεργειακό διάγραμμα απλής εξώθερμης αντίδρασης

Στην συνήθη αυτή περίπτωση, αντεπεξερχόμαστε με: α) τη χρήση καταλυτών, β) την αύξηση της θερμοκρασίας και γ) την αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Τα δύο πρώτα είναι εφαρμόσιμα σε κάθε χημική αντίδραση. Το τρίτο κατέχει ειδικό βάρος στις κυψέλες καυσίμου και αποτελεί αντικείμενο έρευνας. Έτσι, το ηλεκτρόδιο κατασκευάζεται από πορώδες, πολυμερές υλικό, ώστε η «ενεργός» επιφάνεια να αυξάνεται ακόμα περισσότερο (Βλ. Ενότητα 2.2.2). Τέλος, ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η θεωρητική (αναμενόμενη) τιμή της τάσεως για κυψέλες καυσίμου υδρογόνου ισούται προσεγγιστικά με 1.23V για θερμοκρασία 25°C. Στην πράξη, εντούτοις, η τάση παίρνει τιμές 0.5-1V. Για την επίτευξη μεγαλύτερης τιμής τάσεως συνδέονται πολλές κυψέλες μαζί, δημιουργώντας μια συστοιχία (στοίβα) κυψελών όπως θα δούμε παρακάτω (Βλ. Ενότητα 2.2.5).

## 1.4 Σύγκριση Κυψελών Καυσίμου με Θερμικές Μηχανές και Συσσωρευτές

### 1.4.1 Σύγκριση Κυψελών Καυσίμου με Θερμικές Μηχανές

Αρχικά συγκρίνουμε τις κυψέλες καυσίμου με τις θερμικές μηχανές ως προς τον βαθμό απόδοσης που είναι ικανές να παρέχουν.

Πρώτον, οι θερμικές μηχανές περιορίζονται ως προς την απόδοση από τα όρια που θέτει ο κύκλος *Carnot*. Σύμφωνα με τον αυτόν, είναι αδύνατη η ολική μετατροπή της παραγόμενης θερμικής ενέργειας σε μηχανική, αφού ένα μέρος αυτής απορρίπτεται προς το περιβάλλον (*θερμικές μηχανές Carnot*). Σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης, παρέχεται θερμότητα σε υψηλή θερμοκρασία  $T_1$ , μέρος της οποίας μετατρέπεται σε μηχανικό έργο και το υπόλοιπο απορρίπτεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία  $T_2$ . Είναι επόμενο να έχουμε μεγαλύτερη απόδοση για μεγαλύτερες θερμοκρασιακές μεταβολές. Η θερμική απόδοση  $\eta$  είναι ο λόγος του μηχανικού παραγόμενου έργου προς το ποσό της θερμότητας το οποίο διοχετεύεται αρχικά στη μηχανή σε θερμοκρασία  $T_1$ . Από τον 2<sup>ο</sup> Θεμελιώδη Νόμο της Θερμοδυναμικής (Βλ. Παράρτημα Α) έπεται ότι:

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.4)$$

όπου  $[T_1], [T_2] = 1 \text{ Kelvin}$  [12, 15, 39]

Από την άλλη πλευρά, οι κυψέλες καυσίμου μετατρέπουν την χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια σε ένα στάδιο, χωρίς να παρεμβάλλεται η μετατροπή σε μηχανική ενέργεια. Για το λόγο αυτό, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η απόδοση των κυψελών καυσίμου μπορεί να υπερβαίνει το όριο του κύκλου *Carnot*, ακόμα και για λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ). Ο (μέγιστος) βαθμός απόδοσης<sup>6</sup> των κυψελών καυσίμου ορίζεται ως εξής (Βλ. Ενότητα 2.3.1) [12, 15, 39]:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.5)$$

όπου  $\Delta G$  : η ελεύθερη ενέργεια Gibbs που απελευθερώνεται κατά την αντίδραση  
 $\Delta H$  : η μεταβολή της ενθαλπίας

Έτσι, όταν το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε υγρή μορφή ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) έχουμε :

$$\Delta G = -228.2 \text{ KJ / mole} \text{ και } \Delta H = 182.6 \text{ KJ / mole} \Rightarrow \eta_l = 0.8$$

Ενώ, όταν το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε αέρια μορφή ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) έχουμε :

$$\Delta G = -220.4 \text{ KJ / mole} \text{ και } \Delta H = 169.7 \text{ KJ / mole} \Rightarrow \eta_g = 0.77$$

Αναφορικά, ο πραγματικός βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου ορίζεται πειραματικά, ως ο λόγος της μετρούμενης (αποδιδόμενης) τάσης  $V_{cell}$  προς την ηλεκτρεγερτική δύναμη<sup>7</sup> (ΗΕΔ) [9]:

<sup>6</sup> Είναι ο μέγιστος για τον εξής απλούστατο λόγο : η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι η θεωρητική ενέργεια που απελευθερώνεται από το σύστημα, η οποία είναι πάντα μεγαλύτερη από την μετρούμενη ηλεκτρική ενέργεια ανά mole καυσίμου που παράγεται. Αυτό συμβαίνει λόγω εσωτερικής αντίστασης της κυψέλης καυσίμου [9].

<sup>7</sup> Στα αγγλικά **Electromotive Force (EMF)**

$$efficiency = n = \frac{V_{cell}}{\left(\frac{-\Delta H}{2F}\right)} \quad (1.6)$$

όπου  $V_{cell}$  : μετρούμενη τάση κυψέλης καυσίμου (V)

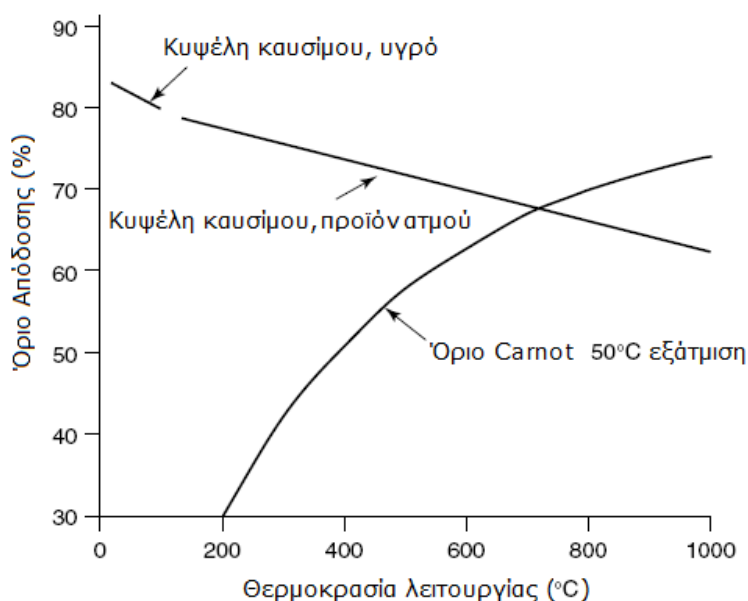
F : σταθερά Faraday  $\left(\frac{Cb}{mole}\right)$

Ο πίνακας που ακολουθεί είναι ενδεικτικός για τον βαθμό απόδοσης ισχύος εξόδου των δύο κατηγοριών συστημάτων σε θερμοκρασίες της κλίμακας (~300-500°C) [13]:

	Ηλεκτρικός (%)	Συμπαραγωγή (%)	Συνολικός(%)
Κυψέλη καυσίμου	40-60	20-30	60-80
Μηχανή Diesel	30-40	0	30-40

**Πίνακας 1.1 :** Βαθμοί απόδοσης κυψελών καυσίμου και μηχανής εσωτερικής καύσης

Επομένως, παρατηρούμε ότι οι κυψέλες καυσίμου εγγυώνται μεγαλύτερη απόδοση σε σύγκριση με τις θερμικές μηχανές σε πρακτικές θερμοκρασίες λειτουργίας (Βλ. Σχήμα 1.6).



**Σχήμα 1.6:** Μέγιστη απόδοση κυψέλης καυσίμου σε κανονική πίεση και απόδοση θερμικών μηχανών, HHV [9]

Έτσι συνολικά, έχουμε τα ακόλουθα σημεία όπου οι κυψέλες καυσίμου φαίνεται να υπερτερούν έναντι των θερμικών μηχανών:

- Μεγαλύτερος βαθμός απόδοσης, ο οποίος αυξάνεται ακόμα περισσότερο στην περίπτωση συμπαραγωγής θερμότητας.
- Αποτελούν καθαρή πηγή ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υδρογόνο<sup>8</sup> (καύσιμο) και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό.
- Μεγαλύτερη αξιοπιστία.
- Αθόρυβη λειτουργία (απουσία μηχανικών μερών).
- Χαμηλό κόστος και ευκολία συντήρησης.
- Πιο άμεση απόκριση σε μεταβολές του φορτίου.

Από την άλλη οι κυψέλες καυσίμου φαίνεται ότι παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα σε σύγκριση με τις θερμικές μηχανές:

- Μεγαλύτερος όγκος και βάρος εξοπλισμού για την παραγωγή ίδιας ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας
- Το υδρογόνο (καύσιμο) σε αέρια μορφή καταλαμβάνει μεγάλο όγκο με αποτέλεσμα την δυσκολία στην αποθήκευση και μεταφορά του. Το υδρογόνο ακόμα και σε υγρή μορφή έχει περισσότερο όγκο σε σχέση με την ποσότητα πετρελαίου που αποδίδει το ίδιο ποσό ενέργειας.
- Μεγαλύτερο συνολικό κόστος λειτουργίας

#### 1.4.2 Σύγκριση Κυψελίδων Καυσίμου με Συσσωρευτές

Παρά την δομική ομοιότητα (ύπαρξη ανόδου και καθόδου) μεταξύ κυψελών καυσίμου και κλασσικών συσσωρευτών, καθώς και τη συνάφειά τους καθώς και οι δύο μετατρέπουν χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, εντοπίζονται ζωτικές διαφορές στα χαρακτηριστικά και τον τρόπο λειτουργίας τους. Επισημαίνουμε τις εξής [10]:

1. Η βασική διαφορά είναι ότι στις μεν κυψέλες καυσίμου τα ενεργά συστατικά (καύσιμο και οξειδωτικό μέσο) δεν είναι κομμάτι της συσκευής, αλλά παρέχονται στην κυψέλη καυσίμου όταν υπάρξει η ανάγκη παροχής ισχύος. Στον δε συσσωρευτή τα αντίστοιχα ενεργά συστατικά περιέχονται στο εσωτερικό (με εξαίρεση τις μπαταρίες τύπου metal/air) και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της διάταξης.

---

<sup>8</sup> Το υδρογόνο που δεν βρίσκεται ελεύθερο στην φύση, παράγεται με τρεις τρόπους: α) με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, β) με τη διαχείριση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (φωτοβολταϊκή, γεωθερμική κ.α.) και γ) με ηλεκτρόλυση. Σήμερα, εφαρμόζεται η μέθοδος αναμόρφωσης του φυσικού αερίου. Ακόμα και στην περίπτωση παραγωγής του υδρογόνου από ορυκτό καύσιμο, η ρύπανση που προκαλείται είναι εμφανώς μικρότερη από τις θερμικές μηχανές. Τέλος, στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιείται ένα υποσύστημα παραγωγής κλειστού βρόγχου που ονομάζεται **Regenerative Fuel Cell (RFC)** και το οποίο κάνει ηλεκτρόλυση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το σύστημα αυτό δέχεται σαν είσοδο το νερό που απομακρύνεται από το κύριο σύστημα της κυψέλης καυσίμου. Σημαντικό κεφάλαιο, επίσης, συνθέτουν οι τεχνικές αποθήκευσης υδρογόνου [10].

2. Δεδομένου ότι τα ηλεκτρόδια δεν αστοχούν, οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να προσφέρουν αδιάκοπη παροχή ισχύος, ενώ οι κλασσικοί συσσωρευτές παύουν να παρέχουν ισχύ με την εξάντληση του αποθηκευμένου οριακού αντιδρώντος (limiting reactant) και χρειάζονται επαναφόρτιση ή αντικατάσταση.
3. Τα ενεργά συστατικά της ανόδου στις κυψέλες καυσίμων είναι σε ρευστή μορφή, ενώ τα ηλεκτρόδια των συσσωρευτών είναι συνήθως μεταλλικά.
4. Τα υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων στις κυψέλες καυσίμου είναι αδρανή και λαμβάνουν καταλυτικό ρόλο στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Στους συσσωρευτές δεν ισχύει κάτι ανάλογο.

Έπονται, έτσι, τα ακόλουθα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου έναντι των συσσωρευτών:

- Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να παρέχουν ισχύ αδιάκοπα με την συνεχή τροφοδότηση σε καύσιμο.
- Τα συστήματα κυψελών υδρογόνου είναι ελαφρύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα με μπαταρίες.
- Οι κυψέλες υδρογόνου είναι πιο αξιόπιστες, χρειάζονται λιγότερο τακτικά συντήρηση και έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.
- Οι κυψέλες καυσίμου αποδίδουν μεγαλύτερη ισχύ σε κάποιες εφαρμογές.

Σήμερα, οι εφαρμογές των κυψελών καυσίμου σε καθημερινά χρησιμοποιούμενες ηλεκτρικές συσκευές είναι ολοένα και περισσότερες. Επιπλέον, σε κάποιες περιπτώσεις φαίνεται να κερδίζουν το έδαφος σε σύγκριση με τις κοινές μπαταρίες. Μερικά παραδείγματα είναι τα κινητά τηλέφωνα με χρόνο ομιλίας κάτι παραπάνω από 20 ώρες [10, 47], οι συσκευές αδιάλειπτης παροχής ισχύος (UPS) όπου είναι δυνατή η συνεχής παροχή ισχύος [55], τη στιγμή που οι κλασσικές UPS συσκευές θέτουν όρια στην υποστήριξη των συστημάτων, οι φορητοί υπολογιστές, όπου χρησιμοποιούνται Direct Methanol κυψέλες καυσίμου (DMFC) με απεριόριστες δυνατότητες χρήσης [47, 56] κ.α. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι λεγόμενες *μικρο-κυψέλες καυσίμου*<sup>9</sup> (micro-fuel cells), οι οποίες βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο και υπόσχονται τροφοδοσία δεκαπλάσιας ισχύος σε σχέση με τις κοινές μπαταρίες (π.χ. Li-batteries) [47]. Επιπλέον, οι *βιο-κυψέλες καυσίμου*<sup>10</sup> (bio-fuel cells) παρουσιάζονται ως η μελλοντική ενεργειακή επιλογή στην τροφοδοσία μικρο-ηλεκτρονικών κυκλωμάτων πυριτίου [47]. Οι έρευνες για την επέκταση των κυψελίδων καυσίμων και σε άλλες συσκευές συνεχίζονται σήμερα με αμείωτο ενδιαφέρον.

---

<sup>9</sup> Η κατηγορία αυτή κυψελών καυσίμου χρησιμοποιεί σαν καύσιμο μεθανόλη, οι δε διαστάσεις τους απαντώνται σε μμ. Αν μια τέτοια κυψέλη καυσίμου είχε απόδοση 0.5 (εφικτό σενάριο), τότε 30 gr μεθανόλης θα ήταν αρκετά για την παροχή 80 kW ισχύος σε σύγκριση με 7 kW που μπορεί να παράσχει μια συμβατική μπαταρία λιθίου [47].

<sup>10</sup> Οι κυψέλες αυτές έχουν την ίδια δομή με τις κλασσικές κυψέλες καυσίμου, απαντώνται σε διαστάσεις του 1 mm (υπερβολικό κόστος κατασκευής για μικρότερες διαστάσεις) και χρησιμοποιούν ένζυμα (glucose oxidase, laccase) σαν ενεργά συστατικά [47].



## 1.5 Τύποι Κυψελών Καυσίμου

### 1.5.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου, συνήθως διακρίνονται από το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται για την μεταφορά των ιόντων. Οι κύριοι τύποι κυψελών καυσίμου είναι οι εξής:

- Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (Alkaline FC - AFC)
- Κυψέλη καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών (Polymer Electrolyte Membrane FC - PEMFC)
- Κυψέλη καυσίμου άμεσης παροχής μεθανόλης (Direct Methanol FC - DMFC)
- Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid FC - PAFC)
- Κυψέλη καυσίμου τήγατος ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate FC - MCFC)
- Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide FC - SOFC)

Οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που συμβαίνουν σε κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου, καθώς και τα μεταφερόμενα σε κάθε περίπτωση ιόντα δίνονται στον Πίνακα 1.2. [9, 10, 57, 58].

ΤΥΠΟΣ ΚΥΨΕΛΗΣ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ	ΚΙΝΟΥΜΕΝΟ ΙΟΝ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ
AFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+$	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H^+$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+$	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$CO_3^{2-}$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	$O^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

**Πίνακας 1.2 :** Χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται ανά τύπο κυψέλης καυσίμου

Οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου συγκεντρώνουν και διαφορετικά χαρακτηριστικά (ηλεκτρολύτης, θερμοκρασία λειτουργίας, καταλύτης, μέγιστη πυκνότητα ισχύος, χρόνος εκκίνησης, καθαρότητα καυσίμου), όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα (Βλ. Πίνακα 1.3):

ΤΥΠΟΣ ΚΥΨΕΛΗΣ	Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	Ηλεκτρολύτης	Μέγιστη Πυκνότητα Ισχύος ( $MW/cm^2$ )	Χρόνος Εκκίνησης (h)	Εφαρμογές
AFC	50 - 200	Υδροξείδιο του καλίου ( $KOH$ ) ( <i>liq</i> )	0.1	0.1	Διαστημικά οχήματα π.χ. Apollo, Shuttle
PEMFC	30 - 100	Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων ( <i>sol</i> )	700	0.1	Οχήματα, φορητές εφαρμογές και συστήματα CHP
DMFC	20 - 90	Ρουθένιο (Ru) ( <i>sol</i> )	$10^{-8}$	1.2	φορητές ηλεκτρονικές συσκευές χαμηλής ισχύος μεγάλης διάρκειας λειτουργίας
PAFC	~ 220	Φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_4$ ) ( <i>stat.liq</i> )	200	3	συστήματα CHP ισχύος ~200KW
MCFC	~ 650	Μίγμα Ανθρακικών αλάτων ( <i>stat.liq</i> )	1000	24	συστήματα CHP ισχύος ~1MW
SOFC	500 - 100	Οξείδιο του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) ( <i>sol</i> )	1000	2	συστήματα CHP ισχύος από 1 kW μέχρι κάποια MW

**Πίνακας 1.3 :** Χαρακτηριστικά και εφαρμογές ανά τύπο κυψέλης καυσίμου

Έπειτα, θα κάνουμε μια περιεκτική αναφορά για κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου, μιας και μια ενδελεχής αναζήτηση ξεφεύγει από τους σκοπούς της παρούσας εργασίας [9, 10, 11, 12].

### 1.5.2. Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (Alkaline FC - AFC)

Ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών καυσίμου χρησιμοποιείται από την NASA για τις επανδρωμένες πτήσεις στο διάστημα. Λειτουργούν καλά στους 200°C. Χρησιμοποιούν σαν ηλεκτρολύτη αλκαλικό υδροξείδιο του καλίου και μπορούν να παρέχουν ηλεκτρική ισχύ με απόδοση που αγγίζει το 70%. Ένα σχετικό μειονέκτημα είναι ότι περιορίζεται στα καύσιμα και οξειδωτικά μέσα που δεν περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ).

### **1.5.2 Κυψέλη καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών (Polymer Electrolyte Membrane FC - PEMFC)**

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μικρής κλίμακας (φορητές συσκευές), σε οχήματα (αυτοκίνητα και λεωφορεία), καθώς και σε συσκευές υποστήριξης ισχύος μεγαλύτερων συστημάτων (UPS), ενώ μελετάται η δυνατότητα εφαρμογής τους και σε άλλα πεδία. Παρέχουν την δυνατότητα συμπαραγωγής ισχύος όπως τα *combined and heat power* συστήματα (CHP). Το επιστημονικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον έχει εστιάσει στην συγκεκριμένη τεχνολογία τις τελευταίες δεκαετίες. Θα αναφερθούμε, εκτενώς, σε επόμενο κεφάλαιο (Βλ. Κεφάλαιο 2).

### **1.5.3 Κυψέλη καυσίμου άμεσης παροχής μεθανόλης (Direct Methanol FC - DMFC)**

Οι κυψέλες αυτές καυσίμου μετατρέπουν ευθέως την υγρή μεθανόλη ( $CH_3OH$ ) σε υδατικό διάλυμα, το οποίο οξειδώνεται στην άνοδο. Θεωρούνται υποκατηγορία των PEMF κυψελών, διότι περιέχουν ηλεκτρολυτική μεμβράνη. Βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο.

### **1.5.4 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid FC - PAFC)**

Ο τύπος αυτός είναι ο πιο κοινός για την ενεργειακή τροφοδότηση κτιρίων (ξενοδοχεία, νοσοκομεία, γραφεία). Ο ηλεκτρολύτης είναι συμπυκνωμένο φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_4$ ). Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί αποδοτικά στους 200°C. Επίσης, παρουσιάζεται βαθμό απόδοσης -σε διαδικασία συμπαραγωγής (θερμότητας)- της τάξης του 85% (40% σε μορφή ηλεκτρικής ενέργειας και 45% για χρήση της εκλυόμενης θερμότητας).

### **1.5.5 Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate FC - MCFC)**

Οι κυψέλες αυτές χρησιμοποιούν σαν ηλεκτρολύτη τήγμα ανθρακικών αλάτων και λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 600°C. Έχουν σχεδιασθεί για συνεχή τροφοδότηση συστημάτων και μπορούν να δεχθούν καύσιμα με βάση το κάρβουνο, καθώς και πετρέλαιο που χρησιμοποιούν οι κινητήρες σκαφών θαλάσσης.

### **1.5.6 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide FC - SOFC)**

Ο τύπος αυτός κυψελών καυσίμου χρησιμοποιεί στερεά οξείδια κατάλληλων αγωγίων μετάλλων (οξείδια ζirkονίου  $ZrO_2$ ). Η θερμοκρασία κανονικής λειτουργίας είναι οι 1000°C. Οι κυψέλες αυτές καυσίμου παρουσιάζουν απόδοση 60% και έχουν μεγάλο χρόνο εκκίνησης. Η θερμότητα που παράγουν κατά την λειτουργία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην θέρμανση κτιρίων. Εκτιμάται ότι θα βρουν εφαρμογές σε βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

Τέλος, σημειώνουμε την ύπαρξη ενός μη αμιγούς τύπου κυψελών καυσίμου για λόγους πληρότητας. Πρόκειται για τις λεγόμενες *regenerative κυψέλες καυσίμου* (Βλ. Παράγραφο 1.4/ Σημείωση 8).

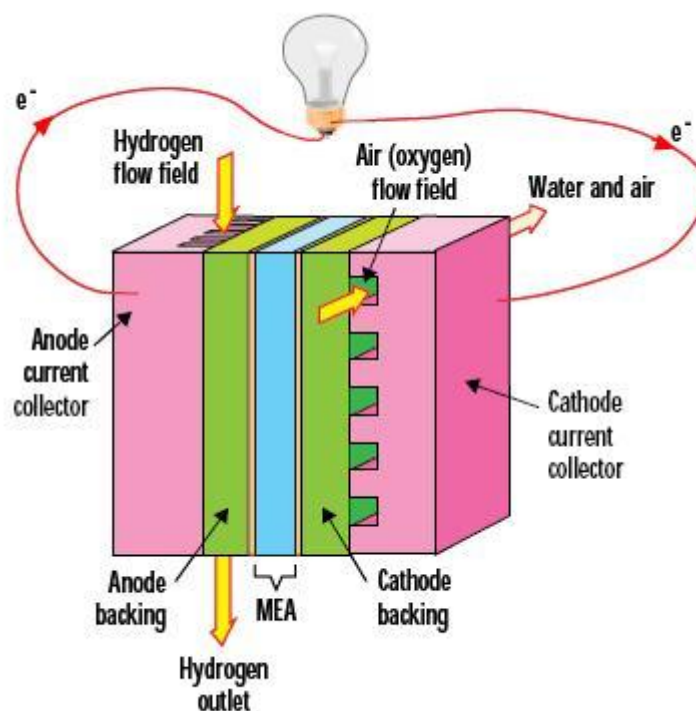
## 2. Ανάλυση Κυψέλης Καυσίμου Πολυμερικής Ηλεκτρολυτικής Μembrάνης (PEMFC)

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε την κυψέλη καυσίμου πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης στα επιμέρους τμήματά της. Ακόμα παραπέρα, θα επιχειρήσουμε να περιγράψουμε και να διερευνήσουμε τα φυσικο-ηλεκτρικά φαινόμενα που κρύβονται πίσω από την λειτουργία μιας PEM κυψέλης καυσίμου. Τελικώς, θα αναφερθούμε στα κύρια υποσυστήματα μιας PEM κυψέλης καυσίμου και τις διεργασίες που αυτά ρυθμίζουν (διαχείριση ύδατος, ψύξη και παροχή αέρα). Τα υποσυστήματα αυτά αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι ενός ολοκληρωμένου συστήματος PEM κυψελών καυσίμου και συνεισφέρουν στον βαθμό απόδοσης.

### 2.1 Εισαγωγή

Έχουμε ήδη αναφερθεί στον μηχανισμό οξειδοαναγωγής (Βλ. Εξισώσεις (1.1) (1.2), (1.3)), που συμβαίνει στα ηλεκτρόδια μιας κυψέλης καυσίμου (Βλ. Ενότητα 1.3) που οδηγεί σε εμφάνιση τάσης στο εξωτερικό κύκλωμα και συνεπώς ρεύματος.

Η βασική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης έχει ως εξής : διοχετεύεται υδρογόνο στην άνοδο, το οποίο οξειδώνεται παρουσία καταλύτη (Pt). Τα πρωτόνια που διέρχονται μέσω της μεμβράνης μαζί με τα ηλεκτρόνια που ταξιδεύουν «εξωτερικά» αντιδρούν με το οξυγόνο που εισέρχεται από την κάθοδο και παράγεται νερό, ενώ απελευθερώνεται ενέργεια (Βλ. Σχήμα 2.1).

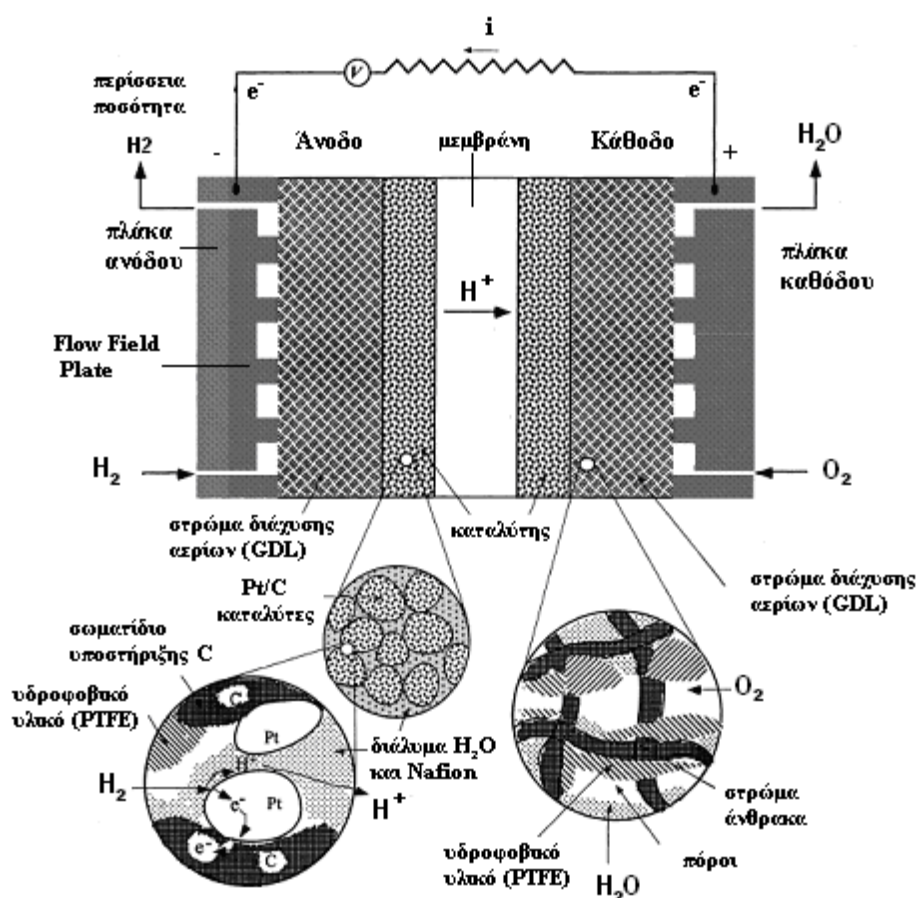


Σχήμα 2.1: PEM κυψέλη καυσίμου [54]

Στην επόμενη ενότητα θα διαχωρίσουμε τα τμήματα της PEM κυψέλης καυσίμου.

## 2.2 Δομικά Στοιχεία PEM Κυψέλης Καυσίμου

Τα κυριότερα δομικά στοιχεία μιας PEM κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης<sup>11</sup> (electrolyte), τα ηλεκτρόδια (electrodes), το στρώμα διάχυσης αερίων (gas diffusion layer) και οι διπολικές πλάκες (bipolar plates).

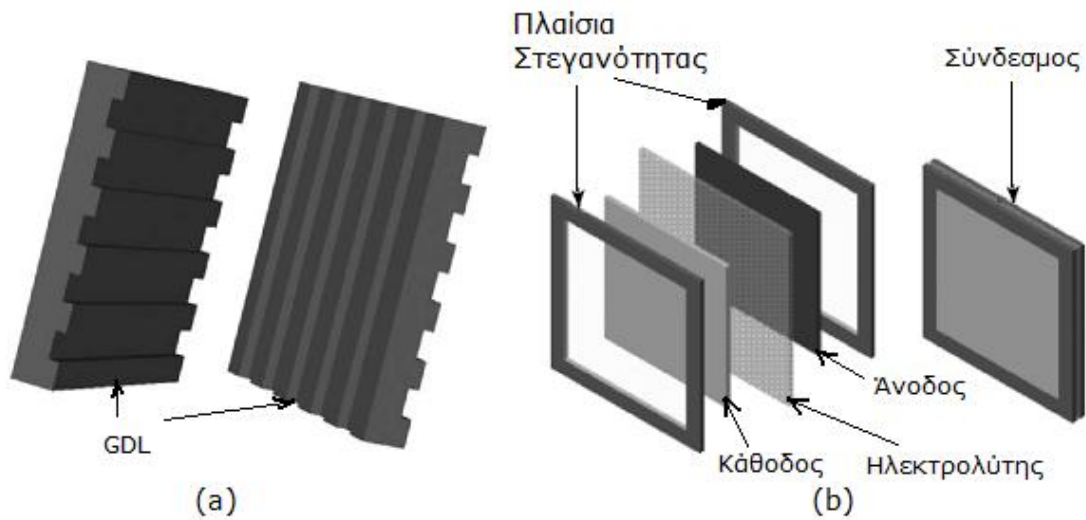


Σχήμα 2.2: Ανάλυση PEM κυψέλης καυσίμου στα δομικά της στοιχεία [28]

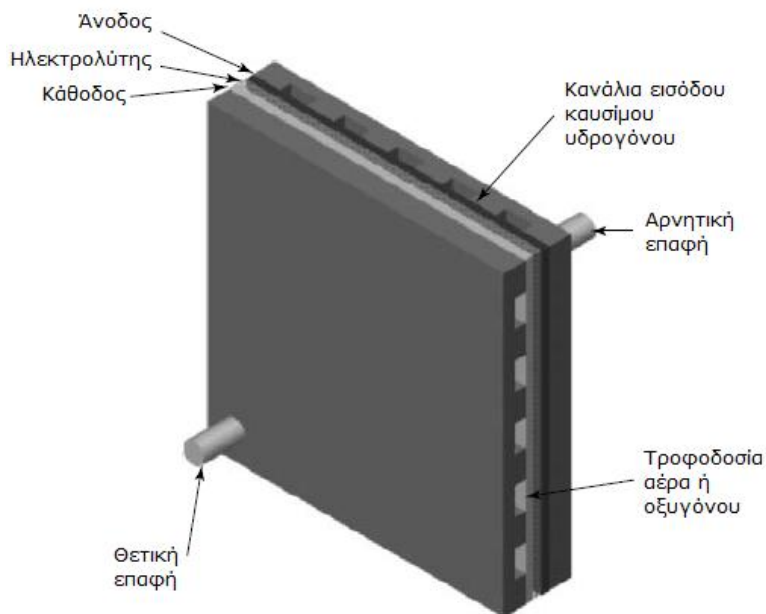
Ξεκινώντας από το εσωτερικό προς τα έξω, ο ηλεκτρολύτης είναι μια στερεή πολυμερική μεμβράνη που επιτρέπει την διέλευση πρωτονίων ( $H^+$ ) όχι όμως και ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόδια έχουν καταλυτική (εσωτερική) επιφάνεια. Σαν καταλύτης συνήθως χρησιμοποιείται λευκόχρυσος. Ακολουθεί το στρώμα διάχυσης αερίων (GDL), το οποίο αποτελείται από υδροφοβικό υλικό, ώστε να μην απορροφά το νερό που είναι απαραίτητο για την επίτευξη της αντίδρασης. Αμέσως μετά, παρεμβάλλονται ένα πλαίσιο στεγανοποίησης (edge-sealing gasket), το οποίο εξασφαλίζει στεγανότητα στο ηλεκτρόδιο (Βλ. Σχήμα 2.3.b). Καταλήγουμε στις διπολικές πλάκες ανόδου και καθόδου, διαμέσου των οποίων εισέρχονται και εξέρχονται τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των αντιδράσεων (Βλ. Σχήμα 2.3.a).

Επομένως, έχουμε πλέον αποκτήσει μια ευκρινή εικόνα για το πώς δομείται μια PEM κυψέλη καυσίμου, η οποία αποτελεί το στοιχείο για την κατασκευή της λεγόμενης στοιβάς (stuck) PEM κυψελών καυσίμου (Βλ. Σχήμα 2.4) [9, 54].

<sup>11</sup> Στην ουσία εννοούμε την μεμβράνη, η οποία διαποτίζεται με ηλεκτρολύτη ( $H_2O$ ).



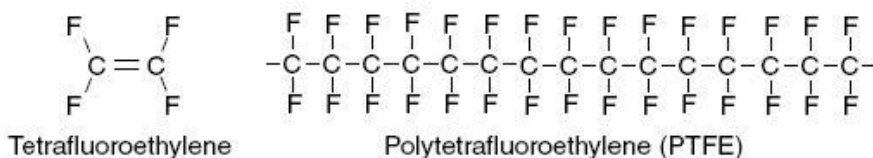
**Σχήμα 2.3:** (a) Διπολικές πλάκες (bipolar plates). (b) Ανάλυση Συνδέσμων [9]



**Σχήμα 2.4:** PEM κυψέλη καυσίμου - στοιχείο στοιβάς [9]

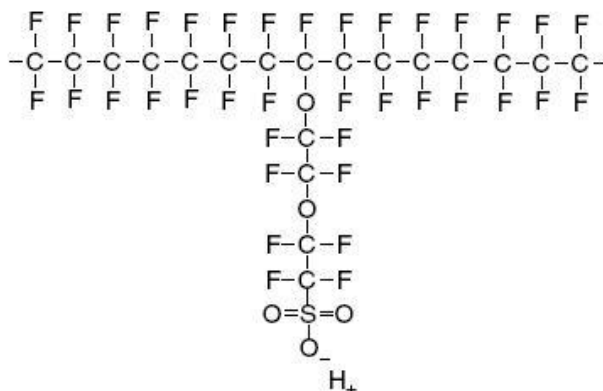
### 2.2.1 Μεμβράνη

Η μεμβράνη της κυψέλης αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη πάχους 25-200μm που είναι αγωγίμος για τα πρωτόνια και μονωτής για τα ηλεκτρόνια. Η μεμβράνη αυτή πρέπει να είναι επίσης αεροστεγής, και να έχει μεγάλη μηχανική και θερμική αντοχή σε ακραίες μεταβολές της πίεσης. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, οι ηλεκτρολύτες των κυψελών καυσίμου PEMFC αποτελούνται από μία πολυμερή μεμβράνη σε στερεά μορφή [9].



**Σχήμα 2.5:** Συντακτικός Τύπος PTFE [59]

Το σύνηθες υλικό κατασκευής της πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης είναι το Nafion® και παρασκευάζεται από την εταιρία ©DuPont. Πρόκειται ένα πολυμερές που ανήκει στην κατηγορία των σουλφονωμένων φθορο-πολυμερών (Βλ. Συντακτικό τύπο / Σχήμα 2.6). Τα μακρομόρια αυτά εμφανίζουν κοινές ιδιότητες με ένα άλλο υλικό με την εμπορική ονομασία Teflon. Το υλικό αυτό είναι πολυμερές και προκύπτει μέσω μιας χημικής διεργασίας<sup>12</sup> από το μονομερές τετρα-φθορο-αιθυλένιο (tetrafluoroethylene). Συγκεκριμένα, αυτό γίνεται με «σπάσιμο» του διπλού δεσμού ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα και με σύνδεση με απλό δεσμό πολλών τέτοιων μονομερών (Βλ. Σχήμα 2.5). Το πολυμερές που σχηματίζεται ονομάζεται πολύ-τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE).



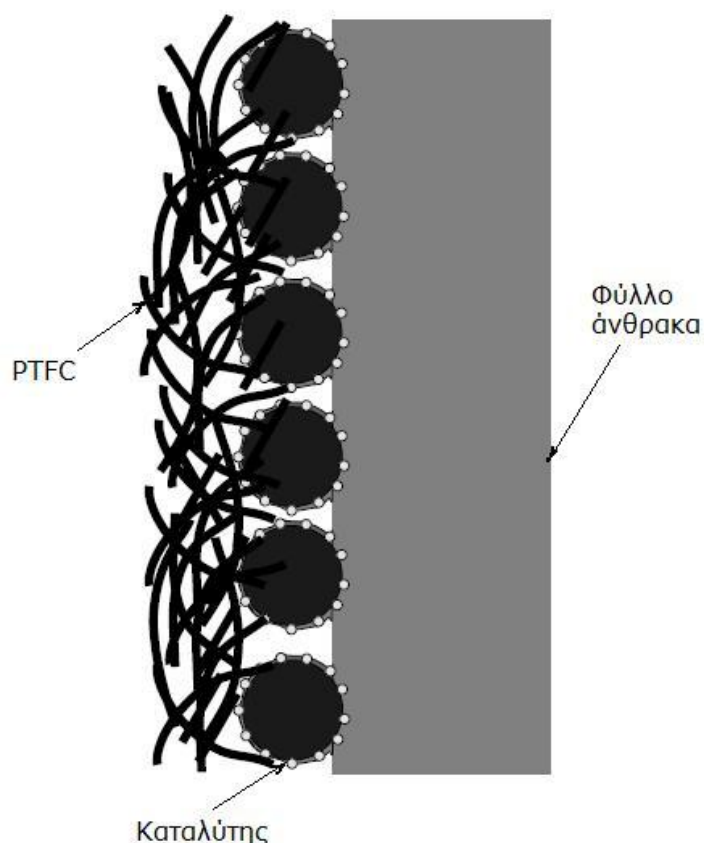
**Σχήμα 2.6:** Συντακτικός Τύπος Nafion® [59]

Από το συντακτικό τύπο, και από επάνω προς τα κάτω, μπορούμε να διακρίνουμε τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι το κύριο σώμα των φθοροανθράκων (-CF<sub>2</sub>-CF-CF<sub>2</sub>-), η οποία επαναλαμβάνεται εκατοντάδες φορές μέσα στα μακρομόρια της μεμβράνης. Η δεύτερη περιοχή αποτελείται από την πλευρική αλυσίδα (O-CF<sub>2</sub>-CF-CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, που συνδέει το κύριο σώμα με την τρίτη περιοχή που αποτελείται από ιόντα θεικού οξέος SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Έτσι τα μονοατομικά κατιόντα υδρογόνου H<sup>+</sup> που παράγονται στην άνοδο και εισέρχονται στη μεμβράνη μεταπηδούν από το ένα μόριο SO<sub>3</sub> στο επόμενο [9, 14]. Για να συμβεί αυτό, η μεμβράνη πρέπει να διατηρείται συνεχώς ενυδατωμένη, ώστε να είναι «προσπελάσιμη» για τα κατιόντα H<sup>+</sup> (υδρόφιλες πλευρικές σουλφικές αλυσίδες). Αυτό απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες και επιτυχή διαχείριση ύδατος (Βλ. Ενότητα 2.7). Σε κανονικές συνθήκες πίεσης, η PEM κυψέλη καυσίμου λειτουργεί για θερμοκρασίες κάτω από τους 100°C, ενώ σε θερμοκρασίες πάνω από τους 100°C πρέπει να τηρούνται συνθήκες υψηλής πίεσης, ώστε το νερό να διατηρείται σε υγρή μορφή.

<sup>12</sup> Η χημική αυτή διεργασία ονομάζεται στα αγγλικά **perfluorination** και στηρίζεται στον ίδιο μηχανισμό με τον οποίο παίρνουμε πολυαιθυλένιο (πολυμερές) από αιθυλένιο (μονομερές), όπου το υδρογόνο Η αντικαθίσταται από το φθόριο F [9].

## 2.2.2 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια παρασκευάζονται με συγκεκριμένη διαδικασία. Τοποθετούμε σε ένα αγωγίμο και πορώδες φύλλο άνθρακα ομοιόμορφα τον καταλύτη ο οποίος είναι σε μορφή σκόνης. Επί των φύλλων του άνθρακα προσθέτουμε PTFE, το οποίο είναι κατά βάση υδροφοβικό και «διώχνει» το νερό στην επιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό προωθείται στην επιφάνεια του καταλύτη η τριμέτωπη επαφή ανάμεσα σε αντιδρών αέριο ( $H_2$  ή  $O_2$ ), ηλεκτρολύτη και καταλύτη (Βλ. Σημείωση 4/ Ενότητα 1.3). Έπειτα, τα έτοιμα ηλεκτρόδια προσκολλώνται στις δύο επιφάνειες της πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης (MEA), συνθέτοντας τη λεγόμενη MEA (Membrane Electrode Assembly) (Βλ. Σχήμα 2.8). Ο τρόπος με τον οποίο ολοκληρώνονται οι στοίβες κυψελών καυσίμου γύρω τις MEA ποικίλλει ανάλογα με τις ανάγκες [9].



**Σχήμα 2.7:** Δομή ηλεκτροδίου PEM κυψέλης καυσίμου. Είναι εμφανής η δομή των σωματιδίων του ηλεκτρολύτη, αποτελούμενο από σωματίδια πορώδους άνθρακα και μικρότερα σωματίδια λευκόχρυσου [9]

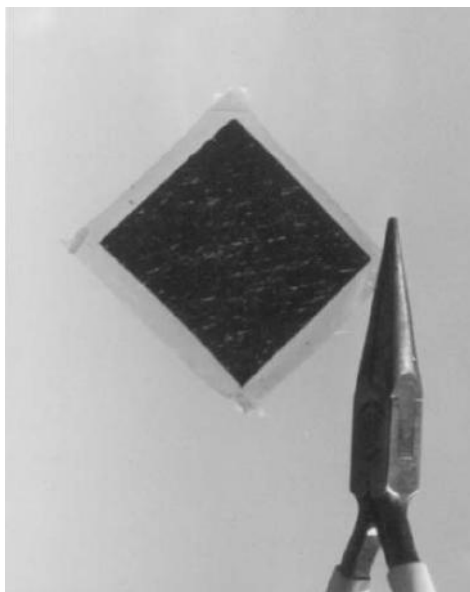
Εξηγούμε πιο αναλυτικά την αντίδραση οξείδωσης στην άνοδο (Βλ. Εξίσωση (1.2)), όπου το υδρογόνο αντιδρά με το λευκόχρυσο και στη συνέχεια διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια σύμφωνα με την αλυσιδωτή αντίδραση:



Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι ο καταλύτης, λόγω υψηλού κόστους του λευκόχρυσου, παρασκευάζεται με συγκεκριμένη διαδικασία. Αρκετά μικρά κομμάτια λευκόχρυσου (Pt) τοποθετούνται ομοιόμορφα στην επιφάνεια μεγαλύτερων καρβονυλικών υποθεμάτων (Βλ. Σχήμα 2.7). Σημειώνεται ότι η διαδικασία αυτή δεν



περιορίζει κατ' ανάγκη την ισχύ της κυψέλης καυσίμου, λόγω χρήσης μικρότερης ποσότητας Pt.



**Σχήμα 2.8:** MEA - Η καρδιά των PEM κυψελών καυσίμου [9]

### 2.2.3 Στρώμα διάχυσης αερίων

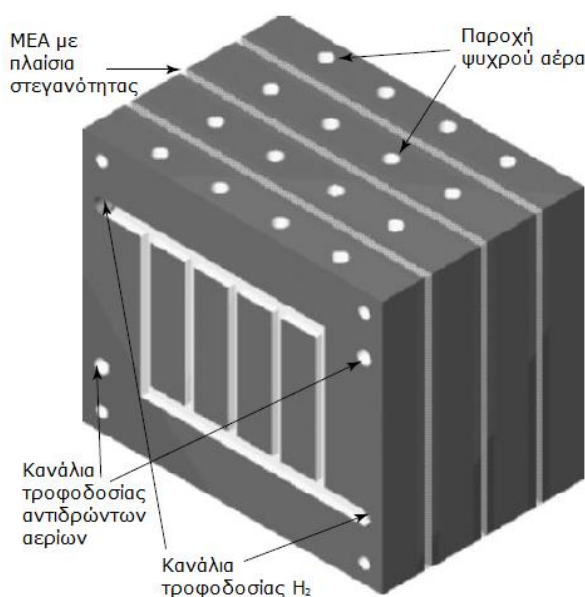
Το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layer) μπορεί είτε να είναι ενσωματωμένο σε καθένα ηλεκτρόδιο, είτε να αποτελεί ξεχωριστό στρώμα. Η λειτουργία του είναι να διαχέει τα αέρια αντιδρώντα ( $H_2$  ή  $O_2$ ) ομοιόμορφα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το στρώμα διάχυσης αερίων είναι συνήθως ένα φύλλο γραφίτη. Το φύλλο γραφίτη καθιστά εύκολη τη μεταφορά των αερίων, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει την διέλευση των ηλεκτρονίων από και προς το εξωτερικό κύκλωμα (καλός αγωγός). Επιπλέον, λόγω της υδροφοβικής φύσης του, απομακρύνει το νερό που συγκεντρώνεται στο στρώμα διάχυσης με αποτέλεσμα να καταφτάνει η απαιτούμενη ποσότητα νερού στα ηλεκτρόδια και την μεμβράνη.

### 2.2.4 Πλάκα ροής αερίων και διπολική πλάκα

Η πλάκα ροής των αερίων (flow field plate) χαράσσεται πάνω στην τελική επιφάνεια των ηλεκτροδίων από γραφίτη (Βλ. Σχήμα 2.2). Η λειτουργία της είναι να τροφοδοτούν με οξυγόνο την κάθοδο και με υδρογόνο την άνοδο. Η τάση που αναπτύσσεται στην κυψέλη καυσίμου κυμαίνεται μεταξύ 0.6 και 0.8 V. Αυτά ισχύουν όταν έχουμε μια μόνο κυψέλη καυσίμου [10].

Εντούτοις, στην περίπτωση της συστοιχίας (στοίβας) κυψελών καυσίμου, ισχύουν άλλα δεδομένα. Ο απλούστερος τρόπος σύνδεσης των κυψελών καυσίμου είναι να συνδέσουμε το άκρο της καθόδου της μίας με το άκρο της ανόδου της επόμενης κ.ο.κ. (Βλ. Σχήμα 2.4). Έτσι, όμως τα ηλεκτρόνια διατρέχουν ολόκληρη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου μέχρι να φτάσουν στο άλλο άκρο της κυψέλης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να έχουμε μια συνάθροιση πτώσεων τάσης (Βλ. Ενότητα 2.4), όσες και οι κυψέλες της συστοιχίας. Είναι εμφανής, λοιπόν, η ανάγκη χρήσης ηλεκτρικά αγωγίμων πλακών οι οποίες να «θωρακίζουν» την απρόσκοπτη διέλευση ρεύματος από τη μια κυψέλη της συστοιχίας στην άλλη. Ταυτόχρονα οι πλάκες αυτές θα πρέπει να τροφοδοτούν τα

αντιδρώντα αέρια στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια των δύο γειτονικών πλακών. Οι πλάκες που ακριβώς επιτελούν αυτό το διπλό έργο ονομάζονται *διπολικές πλάκες* (bipolar plates) και κατασκευάζονται συνήθως από γραφίτη ή ανοξείδωτο ατσάλι. Στις επιφάνειες τους διαθέτουν εγκάρσια και διαμήκη κανάλια (εσοχές) (Βλ. Σχήμα 2.2.a). Από τα κατακόρυφα κανάλια (άνοδος) ρέει το αέριο υδρογόνο, ενώ από τα οριζόντια κανάλια ρέει το παρεχόμενο οξυγόνο ή ο αέρας. Ένα άλλο ζήτημα είναι οι διαστάσεις των διπολικών πλακών μιας στοιβάς κυψελών καυσίμου. Και αυτό για δύο βασικούς λόγους. Μεγάλες σε διάσταση διπολικές πλάκες, από τη μία, αυξάνουν αισθητά τον όγκο, το βάρος (80% του συνολικού βάρους) και το κόστος<sup>13</sup> της συνολικής διάταξης, ενώ αυξάνουν την ηλεκτρική αντίσταση του κυκλώματος. Έτσι, οι πλάκες σχεδιάζονται όσο το δυνατόν λεπτότερες, χωρίς όμως να περιορίζεται υπέρμετρα η ροή των αερίων στα κανάλια. Σε μικρής κλίμακας συστοιχίες κυψελών καυσίμου, το πάχος των διπολικών πλακών μπορεί να φτάσει το 1mm [10].



**Σχήμα 2.9:** Συστοιχία PEM κυψελών καυσίμου με διπολικές πλάκες τύπου *parallel* [9]

Τέλος, αναφέρουμε ότι υπάρχουν διάφορες γεωμετρίες καναλιών που χαράσσονται πάνω στις διπολικές πλάκες, ενώ είναι διαδεδομένη η παροχή ψυχρού αέρα για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας των διπολικών πλακών (Βλ. Σχήμα 2.9) [9].

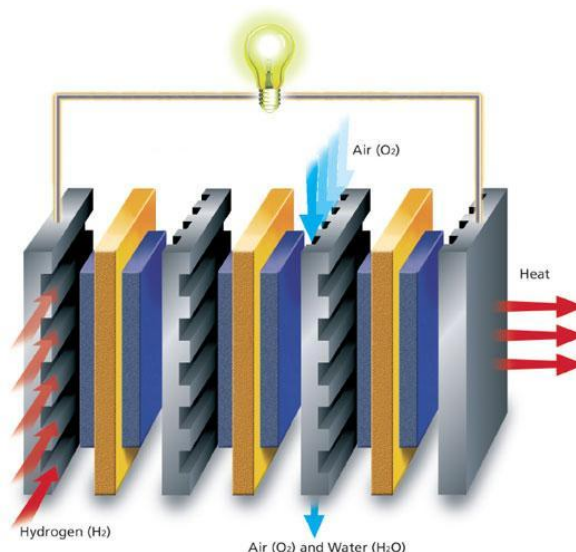
### 2.2.5 Συστοιχία (στοίβα) κυψελών καυσίμου

Συστοιχία (στοίβα) PEM κυψελών καυσίμου, όπως έχουμε ήδη δει, αποτελεί η σειριακή σύνδεση PEM κυψέλες καυσίμου διαδοχικά με τις διπολικές πλάκες να παρεμβάλλονται ενδιάμεσα (Βλ. Σχήμα 2.10). Οι ολοκληρωμένες αυτές διατάξεις είναι ικανές να προσφέρουν μεγαλύτερη ισχύ ανάλογα με τις ανάγκες.

Ας δούμε λίγο πιο αναλυτικά τον μηχανισμό παραγωγής ρεύματος μέσα σε μία στοιβα κυψελών καυσίμου. Θεωρούμε μία τυχαία κυψέλη καυσίμου μέσα σε μια συστοιχία. Στην άνοδο, τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την διάσπαση του υδρογόνου δεν κατευθύνονται στην κάθοδο, αφού δεν υπάρχει εξωτερικό κύκλωμα πλέον.

<sup>13</sup> Γεγονός που γίνεται πιο έντονο, αφού το κόστος χρήσης λευκόχρυσου (Pt) σαν καταλύτη έχει ελαχιστοποιηθεί (Βλ. Παράγραφο 2.2.2).

Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια κινούνται προς τα πίσω, στην αγωγίμη διπολική πλάκα της ανόδου και «μεταπηδούν» στην αγωγίμη διπολική πλάκα της αμέσως προηγούμενης κυψέλης. Εκεί ενώνονται με τα πρωτόνια που έχουν καταλήξει στην άνοδο μέσω της ΜΕΑ και παράγεται νερό. Τελικώς, ροή ηλεκτρονίων υπάρχει στο εξωτερικό κύκλωμα της ανόδου της πρώτης κυψέλης με την κάθοδο της τελευταίας κυψέλης καυσίμου. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων εξαρτάται από τις αντιδράσεις μέσα στις κυψέλες. Δεδομένης της αρμονικής λειτουργίας όλων των υπολοίπων παραγόντων (παροχή καυσίμου, διαχείριση ύδατος, διαχείριση θερμότητας, αυτόματη ρύθμιση χημικής διεργασίας), όσο μεγαλύτερη είναι η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψέλης καυσίμου τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του αποδιδόμενου ρεύματος [10].



**Σχήμα 2.10:** Συστοιχία PEM κυψελών καυσίμου [47]

## 2.3 Θερμοδυναμική Προσέγγιση

Ας ξαναθυμηθούμε τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που διέπουν την ηλεκτροχημική διεργασία μέσα σε μια PEM κυψέλη καυσίμου (Βλ. Εξισώσεις (1.1), (1.2), (1.3)). Οι αντιδράσεις αυτές είναι η αιτία μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η μελέτη των θερμοδυναμικών φαινομένων που συμβαίνουν κατά την μετατροπή αυτή είναι σημαντική για δύο λόγους. Πρώτον, εξηγεί με επάρκεια την μεταβολή από την μία μορφή ενέργειας στην άλλη. Δεύτερον, επιτρέπει την ποσοτικοποίηση των αναπτυσσόμενων μεταβολών -έστω και σε θεωρητικό επίπεδο (υπολογισμός τάσης και εξάρτηση της από πίεση αερίων και θερμοκρασία κυψέλης).

Ας δούμε λίγο πιο αναλυτικά την κατάστρωση των εξισώσεων που διέπουν την ηλεκτροχημική μετατροπή που συμβαίνει σε μια PEM κυψέλη καυσίμου. Σαν σύστημα θεωρούμε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης στην άνοδο. Η μετατροπή της χημικής σε ηλεκτρική ενέργεια γίνεται σε ένα στάδιο. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι η μέγιστη ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να παραχθεί υπό συνθήκες σταθερής πίεσης και σταθερής θερμοκρασίας. Έτσι, έχουμε [9, 14, 15]:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2.2)$$

Η στοιχειομετρική αναλογία παραγόμενων ηλεκτρονίων προς τα διασπώμενα μόρια  $H_2$  στην άνοδο ισούται με δύο (Εξίσωση (1.2)). Έστω  $E$  η ΗΕΔ στο σύστημα (Βλ. Σημείωση 7/ Ενότητα 1.4.1), αν  $q_{el}$  το μεταφερόμενο ηλεκτρικό φορτίο,  $n$  το πλήθος των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων, τότε ισχύει:

$$W_{el} = E \cdot q_{el} \stackrel{q_{el}=n \cdot F}{=} E \cdot 2F \quad \Rightarrow \quad E = \frac{W_{el}}{2F} \quad (2.3)$$

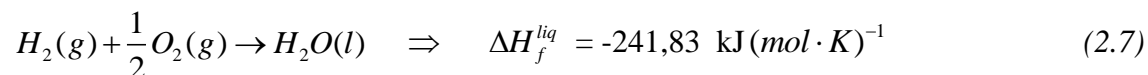
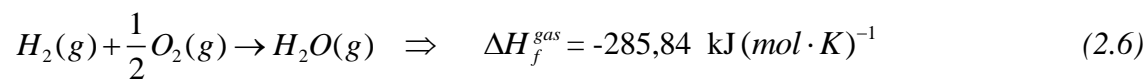
$F$  : η σταθερά του Faraday  $F = 96485.3415 \text{ C/mol}$

Εξ ορισμού της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (Βλ. Παράρτημα Α), αν διαφορίσουμε κατά μέλη, προκύπτει για την ενεργειακή μεταβολή του συστήματος:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.4)$$

Υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ( $T = 298.15 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $p = 1 \text{ atm}$ ), η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, καθώς και τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου αναγράφονται στον πίνακα 2.1 (Βλ. Παράρτημα Α).

Ένα άλλο ζήτημα που ανακύπτει στους ενεργειακούς μας υπολογισμούς είναι το εξής: Θεωρώντας σαν σύστημα αντιδρώντων-προϊόντων, υδρογόνο-οξυγόνο και νερό αντίστοιχα, η μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H$  (ενθαλπία σχηματισμού) παίρνει διαφορετικές τιμές σε περίπτωση που το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε υγρή ή αέρια μορφή. Άρα, έχουμε:



Η διαφορά μεταξύ των δύο τιμών της ενθαλπίας σχηματισμού  $\Delta H_f^{liq} - \Delta H_f^{gas}$  αποτελεί τη *λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης νερού* και ισούται με  $44.01 \text{ kJ}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ . Η μεγαλύτερη μεταβολή  $\Delta H_f^{gas}$  καλείται *ανώτερος θερμογόνος δύναμη* (Higher Heating Value, HHV) και η μικρότερη μεταβολή  $\Delta H_f^{liq}$  *κατώτερος θερμογόνος δύναμη* (Lower Heating Value, LHV). Από εδώ και στο εξής θα χρησιμοποιούμε τους συμβολισμούς  $\Delta H_{(HHV)}$ ,  $\Delta H_{(LHV)}$  αντίστοιχα.

### 2.3.1 Τάση και βαθμός απόδοσης

Από την σχέση (2.3), λόγω των σχέσεων (2.2) και (2.4), έχουμε :

$$E = V_{theoretical} = -\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{2F} \quad (2.8)$$

$F$  : η σταθερά Faraday  $F = 96485.3415 \text{ C/mol}$

Η τάση αυτή ονομάζεται *θεωρητική τάση ανοικτού κυκλώματος* (Open Circuit Voltage, OCV) και μας δίνει ένα άνω φράγμα για την φυσικώς αποδεκτή αποδιδόμενη τάση του συστήματος της κυψέλης καυσίμου.

Έτσι με βάση τις σχέσεις (2.8), (Α.7), (Α.8) μετά από υπολογισμούς (Βλ. Παράρτημα Α), προκύπτουν οι τιμές  $V_{theoretical}^{gas}$ ,  $V_{theoretical}^{liq}$  για την (μέγιστη) θεωρητική τάση, όταν το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε αέρια και υγρή μορφή<sup>14</sup> αντίστοιχα:

$$V_{theoretical}^{gas} = -\frac{\Delta G^{(g)}}{2F} = 1.185V \quad (2.9.a)$$

$$V_{theoretical}^{liq} = -\frac{\Delta G^{(l)}}{2F} = 1.229V \quad (2.9.b)$$

Από την άλλη, αν θεωρήσουμε ότι η συνολική «θερμογόνος δύναμη»<sup>15</sup> μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς απώλειες, τότε ισχύει:

$$W_{el} = -\Delta H \quad (2.10)$$

Άρα από την σχέση (2.3), λόγω της (2.9), καθώς και από τις σχέσεις (2.6), (2.7) θα είχαμε τις τιμές  $V_{theoretical}^{HHV}$ ,  $V_{theoretical}^{LHV}$  για τη (μέγιστη) θεωρητική τάση:

$$V_{theoretical}^{HHV} = -\frac{\Delta H_{(HHV)}}{2F} = 1.48V \quad (2.11.a)$$

$$V_{theoretical}^{LHV} = -\frac{\Delta H_{(LHV)}}{2F} = 1.25V \quad (2.11.b)$$

Φυσικά, η τελευταία θεώρηση είναι φυσικώς μη αποδεκτή, αφού υπάρχουν θερμικές απώλειες στο σύστημα της κυψέλης καυσίμων. Τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου βρίσκονται συγκεντρωμένα στον πίνακα 2.1 (Βλ. Παράρτημα Α). Έπειτα, θα επιχειρήσουμε να βρούμε τον βαθμό απόδοσης της κυψέλης καυσίμων σε θεωρητικό και πρακτικό επίπεδο.

Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά PEM κυψέλης καυσίμου	
$n_e$	2
$\Delta H_{(HHV)}$	-285,84 KJ/mol
$\Delta H_{(LHV)}$	-241,83 KJ/mol
$\Delta S_{(g)}$	-172,54 KJ/(mol K)
$\Delta S_{(l)}$	-160,64 KJ/(mol K)
$\Delta G_{(g)}$	-228,58 KJ/mol
$\Delta G_{(l)}$	-237,13 KJ/mol
$V_{theor(gas)}$	1,185 V
$V_{theor(liq)}$	1,229 V

**Πίνακας 2.1 :** Πίνακας θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών PEM κυψέλης καυσίμου υπό κ. σ.

<sup>14</sup> Η διαφορά στις δύο τάσεις εκπροσωπεί την λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης του νερού (molar enthalpy of vaporization of water).

<sup>15</sup> Αυτή ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα της ενθαλπίας διάσπασης δεσμού για το μόριο του υδρογόνου στην άνοδο, από την μια, συν την ενθαλπία δεσμού για το μόριο του οξυγόνου στην κάθοδο, από την άλλη.

Όπως έχουμε ήδη δει, ο βαθμός απόδοσης των κυψελών καυσίμου είναι ίσως το βασικότερο από τα συγκριτικά πλεονεκτήματά τους σε σχέση με άλλα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, όπως οι θερμικές μηχανές (Βλ. Ενότητα 1.4.1). Ο βασικός λόγος, όπως είχαμε αναφέρει είναι ότι οι κυψέλες καυσίμου δεν υπόκεινται στους ενεργειακούς περιορισμούς του κύκλου Carnot. Μια αρχική σκέψη είναι να ορίσουμε την απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου ίση με το λόγο της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προς τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Μια τέτοια θεώρηση όμως δεν είναι και τόσο χρήσιμη, αφού το όριο της απόδοσης τότε είναι 1, ανεξάρτητα από τις ισχύουσες συνθήκες. Αντιθέτως, αν θεωρήσουμε το λόγο της ηλεκτρικής παραγόμενης ενέργειας ανά mole καυσίμου προς την απόλυτη τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας<sup>16</sup>, τότε έχουμε μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση της έννοιας της απόδοσης. Αντικαθιστώντας τη (μέγιστη) ηλεκτρική ενέργεια με την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (Βλ. Σχέση (2.2)), ορίζουμε τελικά την *μέγιστη δυνατή απόδοση*, γνωστή και ως «*θερμοδυναμική απόδοση*»:

$$n_t = \frac{\Delta G^{(2.4)}}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (2.12)$$

Ο τύπος αυτός παρουσιάζει αμφισημία, αφού δεν δηλώνει αν αναφέρεται στην HHV ή στην LHV της ενθαλπίας. Από σχέσεις (2.6), (2.7) προκύπτουν οι ακόλουθες τιμές «θερμοδυναμικής απόδοσης» με βάση τις HHV και LHV της ενθαλπίας:

$$n_t^{HHV} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H_{(HHV)}} \quad (2.13.a)$$

$$n_t^{LHV} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H_{(LHV)}} \quad (2.13.b)$$

Στην ενότητα 1.4.1, η σύγκριση των κυψελών καυσίμου και των θερμικών μηχανών έγινε ακριβώς σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό της «θερμοδυναμικής απόδοσης» της κυψέλης καυσίμου με βάση την HHV (Βλ. Σχήμα 1.6).

Οι παραπάνω τύποι (2.13.a) και (2.13.b) δεν εφαρμόζονται εύκολα στην πράξη, κυρίως λόγω των θερμοδυναμικών μεγεθών που περιέχουν. Αντί αυτού, σαν απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου θεωρούμε τον λόγο της μετρούμενης τάσης της κυψέλης υπό σταθερό φορτίο προς τις θεωρητικές τιμές των τάσεων που προκύπτουν για τις HHV και LHV τιμές (Βλ. Σχέσεις (2.11.a) και (2.11.b)):

$$n_t^{HHV} = \frac{V_m}{V_{theoretical}^{HHV}} = \frac{V_m}{1.48} \quad (2.14.a)$$

$$n_t^{LHV} = \frac{V_m}{V_{theoretical}^{LHV}} = \frac{V_m}{1.25} \quad (2.14.b)$$

Στην πράξη, κατά τη λειτουργία της κυψέλης, υπάρχει πάντα κάποιο μέρος του καυσίμου που περνάει και εξέρχεται χωρίς να έχει αντιδράσει. Έτσι, ορίζουμε ένα συντελεστή που να δείχνει τον βαθμό στον οποίο η κυψέλη καταναλώνει αποδοτικά το εισερχόμενο καύσιμο. Ο συντελεστής αυτός ονομάζεται *συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου* και συμβολίζεται με  $\mu_f$ :

$$\mu_f = \frac{\text{μαζα καυσίμου που έχει αντιδράσει}}{\text{μαζα εισερχομένου καυσίμου}} \quad (2.15)$$

<sup>16</sup> Ισχύει  $\Delta H < 0$ , αφού έχουμε εξώθερμη αντίδραση.

Όμως, οι μάζες αυτές είναι ανάλογες με τις αντίστοιχες τιμές του ρεύματος που διατρέχει το εξωτερικό κύκλωμα της κυψέλης στην παρατηρούμενη περίπτωση και στην υποθετική περίπτωση όπου αντιδρούσε ολόκληρη η ποσότητα καυσίμου. [9] Άρα προκύπτει ο ακόλουθος τύπος:

$$\mu_f = \frac{m_{H_2}^{react}}{m_{H_2}^{in}} = \frac{I_{H_2}^{react}}{I_{H_2}^{in}} \quad (2.16)$$

Από ηλεκτροχημική θεωρία (Νόμος Faraday) γνωρίζουμε ότι η ροή καυσίμου<sup>17</sup> είναι ανάλογη προς το παραγόμενο ρεύμα:

$$q = \frac{N_{cell} \cdot I}{2F} \quad (2.17)$$

$N_{cell}$  : ο αριθμός των κυψελών που συνθέτουν τη συστοιχία

$F$  : η σταθερά Faraday

Άρα, από σχέση (2.16), λόγω της (2.17) προκύπτει :

$$\mu_f = \frac{q_{H_2}^{react}}{q_{H_2}^{in}} \quad (2.18)$$

Επομένως, ο τροποποιημένος τύπος που ακολουθεί καθιστά δυνατό τον ακριβή υπολογισμό του βαθμού απόδοσης PEM κυψέλης καυσίμου. Σημειώνεται ότι μια καλή εκτίμηση για το συντελεστή  $\mu_f$  είναι 0.95.

$$n_t^{HHV} = \mu_f \cdot \frac{V_m}{1.48} \quad (2.19)$$

Ο Πίνακας 2.2 δείχνει τους βαθμούς απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου υδρογόνου με αναφορά στην HHV.

Κατάσταση προϊόντος	Θερμοκρασία T (°C)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$V_{theor(HHV)}$ (V)	Βαθμός απόδοσης (%)
υγρό	25	-237,2	1,23	83
υγρό	80	-228,2	1,18	80
αέριο	100	-225,2	1,17	79
αέριο	200	-220,4	1,14	77
αέριο	400	-210,3	1,09	74
αέριο	600	-199,6	1,04	70
αέριο	800	-188,6	0,98	66
αέριο	1000	-177,4	0,92	62

**Πίνακας 2.2 :** Βαθμοί απόδοσης κυψέλης καυσίμου υδρογόνου με βάση την HHV υπό κ.σ. [9]

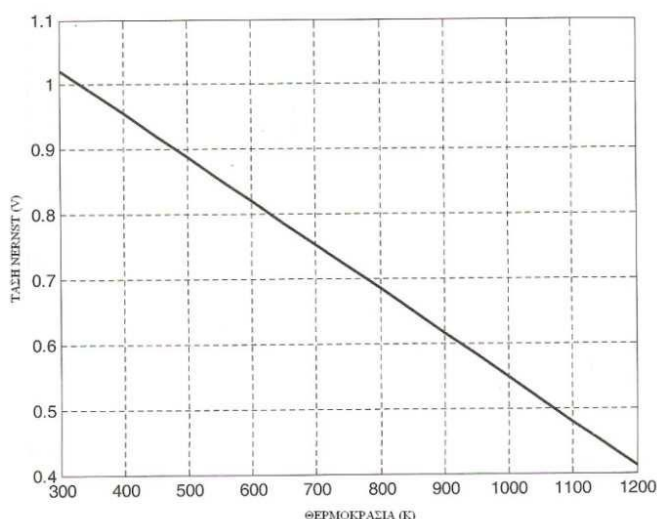
<sup>17</sup> Από τον ορισμό της μοριακής ροής χημικής ουσίας έχουμε :  $q = \frac{dn_{H_2}}{dt}$  όπου  $n_{H_2}$  : ο αριθμός των mol υδρογόνου.

### 2.3.2 Παράγοντες επηρεασμού τάσης

Η τάση της κυψέλης εξαρτάται από την θερμοκρασία λειτουργίας και από την πίεση των αντιδρώντων. Ας εξετάσουμε κάθε περίπτωση ξεχωριστά.

- **Θερμοκρασία λειτουργίας  $V = V(T)$ :**

Η τάση φθίνει γραμμικά, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση (Βλ. Σχήμα 2.11). Η τάση αυτή καλείται *τάση Nerst*.



**Σχήμα 2.11:** Τάση Nerst κυψέλης καυσίμου συναρτήσει της θερμοκρασίας υπο σταθερή πίεση [14]

Έπειτα, από τις σχέσεις (2.2), (2.3), (2.4) και από Πίνακα 2.1 έχουμε, για μεταβολή της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση αντιδρώντων και παραγωγή υγρού νερού (υπό κανονικές συνθήκες):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \stackrel{(2.2)}{=} \stackrel{(2.3)}{\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\Delta G}{2F}\right)\right)_p} \stackrel{(2.4)}{=} -\frac{1}{2F}\left(\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H - T \cdot \Delta S)\right)_p = \left(\frac{\Delta S}{2F}\right)_p \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\Delta S}{2F}\right)_p = \frac{160.64 \frac{\text{KJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{2 \cdot 96485.3415 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \stackrel{E=V \cdot q}{=} \stackrel{[V]=\frac{[J]}{[C]}}{=} 0.832 \frac{\text{J}}{\text{C} \cdot \text{mol}} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0.832 \frac{\text{J}}{\text{C} \cdot \text{mol}} \quad (2.20)$$

- **Πίεση λειτουργίας  $V = V(p)$ :**

Έστω  $V_o$  η θεωρητική τάση. Η τάση λειτουργίας εξαρτάται από την πίεση των αντιδρώντων υπό σταθερή θερμοκρασία, όπως επιβάλλει η *εξίσωση Nerst*:



$$V = V(p) = V_o + \frac{R \cdot T}{2F} \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot \sqrt{a_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2.21)$$

όπου  $R$  : η παγκόσμια σταθερά των αερίων  $R = 8.31451 \frac{J}{K \cdot mol}$

$a_{H_2}$  : η δραστηριότητα του καυσίμου (υδρογόνο)

$a_{O_2}$  : η δραστηριότητα του αναγωγικού μέσου (οξυγόνο)

$a_{H_2O}$  : η δραστηριότητα του προϊόντος (νερό)

με

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{p}, \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{p}, \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{p} \quad (2.22)$$

όπου

$P_{H_2}, P_{O_2}, P_{H_2O}$  : οι μερικές πιέσεις<sup>18</sup> των αντιδρώντων και του προϊόντος.

$p$  : η πίεση του συστήματος

Σημειώνουμε ότι η εξίσωση (2.21) απλοποιείται περαιτέρω, αν υποθέσουμε ότι το σύστημα λειτουργεί υπό κανονικές συνθήκες ( $T=298 \text{ K}$  και  $p = 1 \text{ Atm}$ ) :

$$V = V_o + \frac{298.15 \cdot R}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.23)$$

Ο μοναδικές άγνωστες ποσότητες στον απλοποιημένο τύπο (2.23) για τον υπολογισμό της τάση είναι οι μερικές πιέσεις. Τις πιέσεις αυτές τις έχουμε υπολογίσει αναλυτικά (Βλ. Παράρτημα Β).

Τέλος, εφαρμόζοντας τον τύπο αυτό, έχουμε ότι για μεταβολή των μερικών πιέσεων αντιδρώντων – προϊόντος από 1Atm στις 10Atm η τάση της κυψέλης καυσίμου μεταβάλλεται από 1.229V σε 1.244V αντίστοιχα.

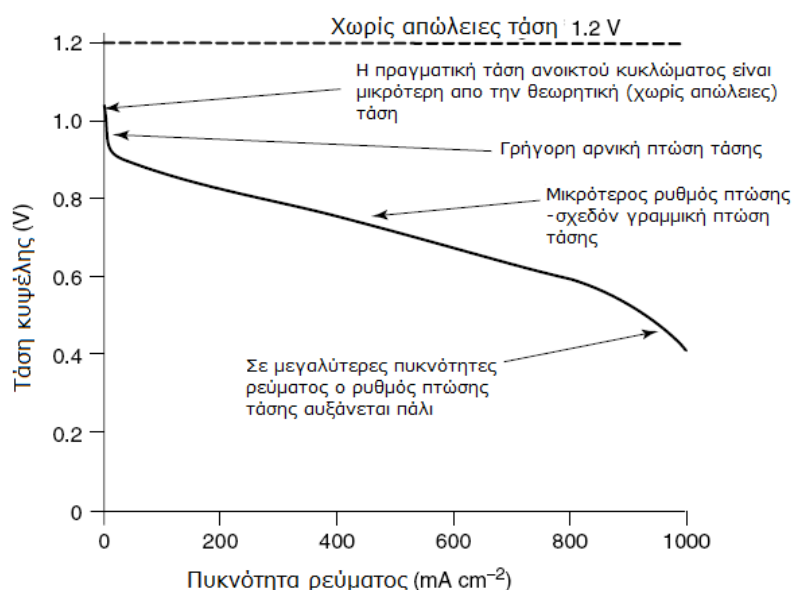
<sup>18</sup> Ορίζονται ως οι πιέσεις των διαφόρων χημικών ουσιών με την παραδοχή ότι συνυπάρχουν στο μίγμα.

## 2.4 Μηχανισμοί Πτώσης Τάσης

Όπως έχουμε ήδη δει σε προηγούμενη ενότητα, η θεωρητική τάση ανοικτού κυκλώματος (OCV) δίνεται από τη σχέση (Βλ. Σχέση (2.8)):

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} \quad (2.24)$$

Στην πράξη, όμως, τα πράγματα είναι διαφορετικά. Η αποδιδόμενη τάση είναι αισθητά χαμηλότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη των 1.2 V σε συνθήκες παραγωγής υγρού νερού. Το διάγραμμα της τάσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος<sup>19</sup> σε μια κυψέλη καυσίμου σε θερμοκρασία 70°C υπό κανονική πίεση είναι χαρακτηριστικό (Βλ. Σχήμα 2.12) [9].



**Σχήμα 2.11:** Τάση κυψέλης καυσίμου συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος σε χαμηλή θερμοκρασία και πίεση [9]

Παρατηρούμε, λοιπόν, τα ακόλουθα χαρακτηριστικά του διαγράμματος:

- Η πραγματική τάση ανοικτού κυκλώματος είναι αισθητά μικρότερη από την τάση που αναμέναμε με βάση την θερμοδυναμική του προβλήματος (Βλ. Ενότητα 2.3.1).
- Παρατηρείται απότομη πτώση τάσης αρχικά, δηλαδή για μικρές τιμές της πυκνότητας ρεύματος.
- Στην περιοχή μικρών πυκνοτήτων ρεύματος σε κάποιο σημείο η τάση αρχίζει να φθίνει με μικρότερο ρυθμό και σχεδόν γραμμικά.
- Για μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης, η τάση αρχίζει να «πέφτει» απότομα.

<sup>19</sup> Χρησιμοποιούμε, εδώ την πυκνότητα ρεύματος (ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας) και όχι το ρεύμα, ώστε να διευκολύνουμε την σύγκριση κυψελών καυσίμου διαφορετικών διαστάσεων [9].

Η παρατηρούμενη αυτή απόκλιση ανάμεσα στην αναμενόμενη και την πραγματική τάση της κυψέλης καυσίμου έχει «βαπτισθεί» από επιστήμονες και τεχνικούς με διάφορα ονόματα. Τα γνωστότερα από αυτά είναι *υπέρταση, πόλωση, μη αναστρεψιμότητα, απώλειες, πτώση τάσης*<sup>20</sup>. Εμείς για περισσότερο πρακτικούς -παρά επιστημονικούς- λόγους θα χρησιμοποιούμε τον όρο *πτώση τάσης* (voltage drop).

Υπάρχουν διάφορες αιτίες που συνεισφέρουν στην διαμόρφωση της πτώσης τάσης σε μια κυψέλη καυσίμου. Οι κυριότερες είναι οι εξής:

**1. Απώλειες ενεργοποίησης.** Οι απώλειες αυτές προκαλούνται από την βραδύτητα των αντιδράσεων που γίνονται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Ένα μέρος της παραγόμενης τάσης χάνεται κατά την «οδήγηση» των ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Η πτώση αυτή τάσης είναι ισχυρώς μη γραμμική.

**2. Απώλειες διέλευσης καυσίμου και εσωτερικών ρευμάτων.** Η απώλεια ενέργειας (άρα και δυναμικού) οφείλεται πρωτίστως στην διέλευση «άκαυστου» υδρογόνου διαμέσου του ηλεκτρολύτη, και δευτερευόντως στην πιθανή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη σε ηλεκτρόνια. Με εξαίρεση την περίπτωση των κυψελών καυσίμου άμεσης παροχής μεθανόλης (DMFC), στους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου οι απώλειες από την διέλευση καυσίμου και εσωτερικών ρευμάτων είναι μικρές. Εντούτοις, σε κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες οι απώλειες αυτές γίνονται πιο έντονες.

**3. Ωμικές απώλειες.** Πρόκειται για τις απώλειες που προκαλούνται από την αντίσταση του υλικού των ηλεκτροδίων στην ροή των ηλεκτρονίων, καθώς και από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη στην διέλευση κατιόντων (αναφερόμενοι στις PEM κυψέλες καυσίμου). Η πτώση τάσης εξαρτάται γραμμικά από την πυκνότητα ρεύματος.

**4. Απώλειες συγκέντρωσης.** Η απώλεια αυτή προκαλείται από μεταβολές της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων, λόγω της εξάρτησης των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων και προϊόντων από τις συγκεντρώσεις αυτών (Βλ. Παράρτημα Β). Οι απώλειες αυτές ονομάζονται και απώλειες τύπου *Nernstian*.

Στην συνέχεια, κάνουμε μια αναφορά σε έννοιες στοιχειώδεις για τον μαθηματικό φορμαλισμό των παραπάνω φαινομένων. Οι έννοιες αυτές είναι η πυκνότητα ρεύματος και η πυκνότητα ισχύος. Κατόπιν, θα αναλύσουμε καθένα είδος απωλειών.

#### 2.4.1 Πυκνότητα ρεύματος και ισχύος

Η αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων σε μία κυψέλη καυσίμου προκαλεί την επαγωγή ρεύματος από τα αγωγικά μέρη της κυψέλης. Το ρεύμα αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, ένας εκ των οποίων είναι η δραστηριότητα (ή αποτελεσματικότητα) του καταλύτη.

---

<sup>20</sup> Οι αγγλικοί όροι είναι με την σειρά του κειμένου : **overvoltage, polarization, irreversibility, losses, voltage drop**. Καθένας όρος έχει διαφορετική επιστημονική ή τεχνική προέλευση [9].

Ορίζουμε την *πυκνότητα ρεύματος* (current density) να είναι το πηλίκο του επαγόμενου ρεύματος  $I$  προς την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου της κυψέλης  $A$  από όπου αυτό διέρχεται:

$$J = \frac{I}{A} \quad (2.25)$$

Μονάδα μέτρησης στο S.I. σύστημα το  $1 \frac{A}{m^2}$ .

Η *πυκνότητα ισχύος* (power density) είναι το γινόμενο της αποδιδόμενης τάσης επί την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης καυσίμου:

$$P_d = V \cdot J \quad (2.26)$$

Μονάδα μέτρησης στο S.I. σύστημα το  $1 \frac{W}{m^2}$ .

## 2.4.2 Απώλειες ενεργοποίησης

Οι απώλειες ενεργοποίησης (activation losses) συμβαίνουν λόγω των αργών αντιδράσεων (σπάσιμο και σχηματισμός δεσμών) που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Συνεισφορά έχει και η «οδήγηση» της χημικής αντίδρασης που μεταφέρει τα ηλεκτρόνια από και προς τα ηλεκτρόδια [9]. Απώλειες ενεργοποίησης παρατηρούνται και στα δύο ηλεκτρόδια. Εντούτοις, η ταχύτητα οξειδωσης του υδρογόνου στην άνοδο είναι ισχυρώς μεγαλύτερη από την ταχύτητα αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο [21]. Άρα, θεωρούμε ότι οι απώλειες ενεργοποίησης είναι κυρίως αποτέλεσμα της βραδύτητας της αντίδρασης στην κάθοδο. Η σχέση ανάμεσα στην πτώση τάσης λόγω ενεργοποίησης και την πυκνότητα ρεύματος περιγράφεται από την *εξίσωση Tafel* [9]:

$$\Delta V_{act} = A \ln \left( \frac{J}{J_o} \right) \quad (2.27)$$

όπου  $A$  : μια σταθερά που εξαρτάται από την θερμοκρασία και από το *συντελεστή μεταφοράς φορτίου*<sup>21</sup>  $a$ .

$J_o$  : η *πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής*<sup>22</sup>.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής είναι η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί σε αρχικά μηδενική πτώση τάσης. Προφανώς ισχύει  $J_o < J$  αναγκαία συνθήκη ώστε να ισχύει η σχέση (2.27). Έπειτα, η σταθερά  $A$  δίνεται από τον τύπο :

$$A = \frac{R \cdot T}{2aF} \quad (2.28)$$

Ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου  $a$  καλείται *συντελεστής μεταφοράς* και εξαρτάται από το μηχανισμό της αντίδρασης, το υλικό κατασκευής της καθόδου. Παίρνει τιμές από 0 έως 1.0. Για την άνοδο παίρνει τιμές κοντά στο 0.5 για μια μεγάλη ποικιλία υλικών κατασκευής, ενώ για την κάθοδο παίρνει τιμές από 0.1 μέχρι 0.5. Σημειώνουμε ότι ο συντελεστής 2 στον παρονομαστή αναφέρεται στη στοιχειομετρική αναλογία των παραγόμενων ηλεκτρονίων για 1 mol υδρογόνου που καίγεται.

<sup>21</sup> Στα αγγλικά charge transfer coefficient.

<sup>22</sup> Στα αγγλικά exchange current density.

Επομένως, από τις σχέσεις (2.27) και (2.28) με εκθετική απεικόνιση προκύπτει η εξίσωση *Butler-Vollmer*. Η εξίσωση αυτή περιγράφει το νόμο που διέπει το παραγόμενο ρεύμα, δεδομένης της πτώσης τάσης σε μία κυψέλη καυσίμου, λόγω ενεργοποίησης  $\Delta V_{act}$ . Η εξίσωση είναι αρκετά διαδεδομένη σε εφαρμογές και αποτελεί εναλλακτική εκδοχή της εξίσωσης Tafel.

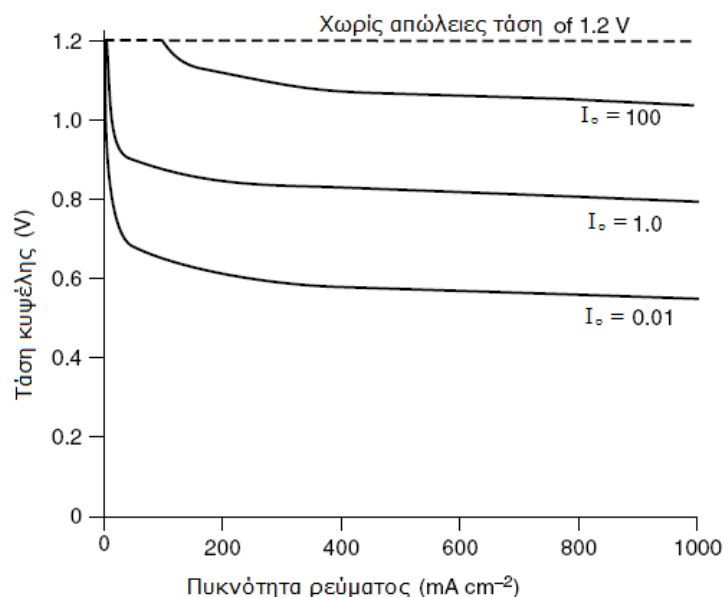
$$I = I_o \cdot e^{\frac{2aF \cdot \Delta V_{act}}{A \cdot RT}} \quad (2.29)$$

Δίνουμε, επίσης και την λυμένη μορφή της εξίσωσης Tafel, όπως προκύπτει από τις σχέσεις (2.26) και (2.27):

$$V_{act} = V_o - \frac{R \cdot T}{2aF} \ln \left( \frac{J}{J_o} \right) \quad (2.30)$$

όπου  $V_o = V_{theoretical}^{liq}$  : η θεωρητική τάση ανοικτού κυκλώματος (χωρίς απώλειες)

Συμπεραίνουμε, ότι η πτώση τάσης λόγω απωλειών ενεργοποίησης εξαρτάται από: α) τον μηχανισμό της αντίδρασης, β) το υλικό κατασκευής της καθόδου, γ) την θερμοκρασία  $T$ , δ) τη μερική πίεση του οξυγόνου, ε) την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $J_o$ . Για τα τέσσερα πρώτα χαρακτηριστικά αμετάβλητα, εφαρμόζοντας την εξίσωση (2.30) για τιμές θεωρητικής τάσης ανοικτού κυκλώματος από τη σχέση (2.25) για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $J_o$  προκύπτει ένα αρκετά ενδιαφέρον διάγραμμα (Βλ. Σχήμα 2.13).



**Σχήμα 2.13:** Τάση κυψέλης καυσίμου συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Η πτώση τάσης εξαρτάται αποκλειστικά από απώλειες ενεργοποίησης. Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων  $A$   $0.06V$  και τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $I_o$   $0.01, 1.0, 100$   $mA \cdot cm^{-2}$  [9]

Παρατηρούμε, λοιπόν ότι μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $J_o$  δίνουν μεγαλύτερη πτώση τάσης. Είναι αξιοσημείωτο ότι για την τιμή  $J_o = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  δεν παρατηρείται πτώση τάσης εωσότου το  $J$  ξεπεράσει την τιμή αυτή.

Ο Πίνακας 2.3 δίνει τις τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $J_o$  της ανόδου (επίπεδη, λεία επιφάνεια ηλεκτροδίου) στους  $25^\circ\text{C}$  για διάφορα μέταλλα.

Μέταλλο	$J_o(\text{A}/\text{cm}^2)$
Pb	$2.5 \times 10^{-13}$
Zn	$3 \times 10^{-11}$
Ag	$4 \times 10^{-7}$
Ni	$6 \times 10^{-6}$
Pt	$5 \times 10^{-4}$
Pd	$4 \times 10^{-3}$

**Πίνακας 2.3 :** Πίνακας τιμών πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $I_o$  για διάφορα υλικά της ανόδου [9]

Για PEM κυψέλες καυσίμου με χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας μια τυπική τιμή για το  $J_o$  είναι  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Όπως έχουμε αναφέρει, στις κυψέλες καυσίμου άμεσης παροχής μεθανόλης (DMFC), η συμμετοχή της ανόδου στην πτώση τάσης λόγω απωλειών ενεργοποίησης είναι εξίσου σημαντικές. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση (2.3) τροποποιείται ανάλογα:

$$V_{act}^{DMFC} = V_o - \frac{R \cdot T}{2F} \left( \frac{1}{a_{anode}} \ln \left( \frac{I}{J_o^{anode}} \right) + \frac{1}{a_{cathode}} \ln \left( \frac{I}{J_o^{cathode}} \right) \right) \quad (2.31)$$

όπου  $a_{anode}$ ,  $a_{cathode}$  : οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου σε άνοδο και κάθοδο.

$J_o^{anode}$ ,  $J_o^{cathode}$  : οι τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής σε άνοδο και κάθοδο.

Τέλος, αναφορικά με την προσομοίωση της πτώσης τάσης λόγω απωλειών ενεργοποίησης, η συνάρτηση της σχέσης (2.30) προσεγγίζεται ικανοποιητικά από την ακόλουθη συνάρτηση [20]:

$$V_{act} = V_o - V_a (1 - e^{-c_1 I}) \quad (2.32)$$

όπου  $V_a$ ,  $c_1$  : οι σταθερές του μοντέλου<sup>23</sup>

Συνοπτικά, οι τρόποι περιορισμού των απωλειών ενεργοποίησης είναι οι εξής:

- με την χρήση πιο αποτελεσματικών καταλυτών
- με την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας των ηλεκτροδίων
- με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων (π.χ. χρήση  $O_2$  αντί αέρος)
- με την αύξηση της πίεσης (αύξηση δραστηριότητας καταλύτη και OCV τάσης).

<sup>23</sup> Η εξάρτηση των σταθερών αυτών υπολογίζεται με κατάλληλη μη γραμμική παλινδρόμηση επί πειραματικών δεδομένων με βάση την συνάρτηση της σχέσης (2.31) [20].

### 2.4.3 Απώλειες διέλευσης καυσίμου και εσωτερικών ρευμάτων

Οι απώλειες διέλευσης καυσίμου και εσωτερικών ρευμάτων (fuel crossover and internal currents) οφείλονται στην διέλευση καυσίμου και ηλεκτρονίων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Στην πρώτη περίπτωση, το μη αντιδρούν υδρογόνο, που διαχέεται μέσω του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια της καθόδου αντιδρά με το οξυγόνο, λόγω της ύπαρξης καταλύτη. Με αυτόν τον τρόπο έχουμε παραγωγή νερού, χωρίς να παράγεται ρεύμα στην κυψέλη. Στην δεύτερη περίπτωση, ένα μέρος του πλήθους των ηλεκτρονίων που παράγονται στην άνοδο «ταξιδεύει» μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο και όχι διαμέσου του εξωτερικού κυκλώματος. Όταν ικανοποιείται η στοιχειομετρική αναλογία στα δύο παραπάνω φαινόμενα (1 mol υδρογόνου για 2 ηλεκτρόνια), τότε το αποτέλεσμα στην πτώση τάσης είναι το ίδιο.

Οι απώλειες αυτές -δεδομένης μιας κυψέλης ή συστοιχίας κυψελών καυσίμου- εξαρτώνται κυρίως από την θερμοκρασία λειτουργίας. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία λειτουργίας, τόσο μικρότερες είναι οι απώλειες. Αυτό οφείλεται στο ότι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $J_o$  είναι πολύ μεγαλύτερη, άρα η πτώση τάσης δεν είναι τόσο εμφανής [9]. Επομένως, στις κυψέλες καυσίμου τύπου DMFC, καθώς και στις PEM κυψέλες καυσίμων που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες οι απώλειες αυτές είναι εμφανείς.

Συγκριτικά, οι τρόποι περιορισμού των απωλειών αυτών είναι:

- η επιλογή κατάλληλης μη αγωγίμης και μη διαπερατής από  $H_2$  μεμβράνης
- η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης ή της συστοιχίας.

### 2.4.4 Ωμικές Απώλειες

Οι ωμικές απώλειες (ohmic losses) είναι οι απώλειες που οφείλονται στην ηλεκτρική αντίσταση των ηλεκτροδίων στη ροή ηλεκτρονίων, καθώς και στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη στην διέλευση κατιόντων  $H^+$  (PEMFC). Ορίζουμε ως *ειδική επιφανειακή αντίσταση (ASR)*<sup>24</sup> την ηλεκτρική αντίσταση που αντιστοιχεί σε 1  $cm^2$  επιφάνειας και συμβολίζουμε με  $r$ . Οπότε αν  $J$  η πυκνότητα ρεύματος που διατρέχει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ισχύει:

$$\Delta V_{ohmic} = J \cdot (R_{electrode} + R_{electrolyte}) \quad (2.33)$$

Είναι προφανές ότι η πτώση τάσης εξαρτάται γραμμικά από την πυκνότητα ρεύματος. Θέτουμε, τώρα, στην θεώρηση μας τη *συνολική εσωτερική αντίσταση*  $R_{ohm}$ :

$$R_{ohm} = R_{electrode} + R_{electrolyte} \quad (2.34)$$

Έχει βρεθεί ότι η εσωτερική αντίσταση εξαρτάται ισχυρώς από τον βαθμό ύγρανσης της μεμβράνης και από την θερμοκρασία [22, 23]. Έχει δειχτεί ότι η εσωτερική αντίσταση εξαρτάται από την αγωγιμότητα της μεμβράνης  $\sigma_m$  (μονάδα μέτρησης  $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ ) σύμφωνα με την σχέση [24]:

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m} \quad (2.35)$$

όπου  $t_m$  : το πάχος της μεμβράνης (cm)

<sup>24</sup> Στα αγγλικά **area-specific resistance**. Προκύπτει σαν παράγωγο μέγεθος από την τάση V και την πυκνότητα ρεύματος J σύμφωνα με τον τύπο (2.33). Μονάδα μέτρησης το  $1 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$  (αναφερόμενοι σε πυκνότητα ρεύματος ίσης με  $1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ).

Έπειτα, η αγωγιμότητα της μεμβράνης  $\sigma_m$  εξαρτάται από την περιεκτικότητα μεμβράνης σε νερό  $\lambda_m$ <sup>25</sup> και από την θερμοκρασία  $T$  σύμφωνα με τον τύπο:

$$\sigma_m = \sigma_m(\lambda_m, T) = (b_{11} \cdot \lambda_m - b_{12}) e^{b_2 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)} \quad (2.36)$$

όπου  $b_{11}$ ,  $b_{12}$ ,  $b_2$  : παράμετροι που υπολογίζονται εμπειρικά [24].

Από τη σχέση (2.33), λόγω των σχέσεων (2.34), (2.35), (2.36) προκύπτει η πιο λεπτομερής έκφραση για την πτώση τάσης λόγω ωμικών απωλειών:

$$\Delta V_{ohmic} = J \cdot \frac{t_m}{(b_{11} \cdot \lambda_m - b_{12}) e^{b_2 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right)}} \quad (2.37)$$

Οι ωμικές απώλειες είναι σημαντικές σε όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου και ιδιαίτερα στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC).

Συγκριτικά, οι τρόποι περιορισμού των ωμικών απωλειών είναι οι εξής:

- η χρήση ηλεκτροδίων με την μέγιστη δυνατή αγωγιμότητα
- ο κατάλληλος σχεδιασμός και υλικά των διπολικών πλακών και συνδέσεων
- η λέπτυνση του ηλεκτρολύτη κατά τρόπο ώστε να μην δημιουργείται βραχυκύκλωμα μεταξύ των ηλεκτροδίων (μέγιστη λέπτυνση 10-100  $\mu\text{m}$ ).

## 2.4.5 Απώλειες συγκέντρωσης

Η πτώση τάσεως λόγω της ελάττωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων (concentration losses) εμφανίζονται σε όλο το εύρος της πυκνότητας ρεύματος. Όμως, γίνεται πιο αισθητή σε υψηλές τιμές του  $J$ . Στην κάθοδο, το οξυγόνο ανάγεται με αποτέλεσμα να ελαττώνεται στιγμιαία η συγκέντρωση του στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το μέγεθος αυτής της ελάττωσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες: α) από το επαγόμενο στην κυψέλη ρεύμα, β) από φυσικούς παράγοντες που έχουν να κάνουν με την κυκλοφορία του οξυγόνου γύρω από την κάθοδο, γ) από την δυνατότητα ή μη επανάκτησης του οξυγόνου (Βλ. Ενότητα 2.9). Η ελάττωση στη συγκέντρωση προκαλεί ελάττωση στην μερική πίεση του οξυγόνου. Στην κάθοδο, ισχύουν τα ίδια για το υδρογόνο και την μερική πίεση του. Αυτή η ελάττωση των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων αερίων προκαλεί πτώση τάσης. Η ποσοτικοποίηση αυτής της εξάρτησης δεν έχει καταλήξει σε κάποιο ακριβές μοντέλο.

Ένας εμπειρικός τύπος που ανέπτυξαν οι J. Kim και F. Laurencelle και ανταποκρίνεται με σχετική επιτυχία στα πειραματικά δεδομένα είναι ο ακόλουθος [9]:

$$\Delta V_{con} = m \cdot e^{n \cdot I} \quad (2.38)$$

όπου  $m$ ,  $n$  : κατάλληλα επιλεγμένες σταθερές  $m = 3 \cdot 10^{-5} \text{ V}$ ,  $n = 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1}$

Από την άλλη έχει προταθεί και ο ακόλουθος τύπος που προσεγγίζει την πτώση τάσης, αν η πυκνότητα ρεύματος ακραίας αρχικής πτώσης τάσης είναι  $J_{\max}$  [24]:

$$\Delta V_{con} = J \cdot \left( c_2 \frac{J}{J_{\max}} \right)^{c_3} \quad (2.39)$$

<sup>25</sup> Στα αγγλικά **membrane water content**. Είναι καθαρός αριθμός και παίρνει τιμές από 0 έως 14 για σχετική ύγρανση της μεμβράνης από 0% έως 100%.



όπου  $c_2, c_3, J_{\max}$  : παράμετροι που εξαρτώνται από την θερμοκρασία και τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και υπολογίζονται εμπειρικά.

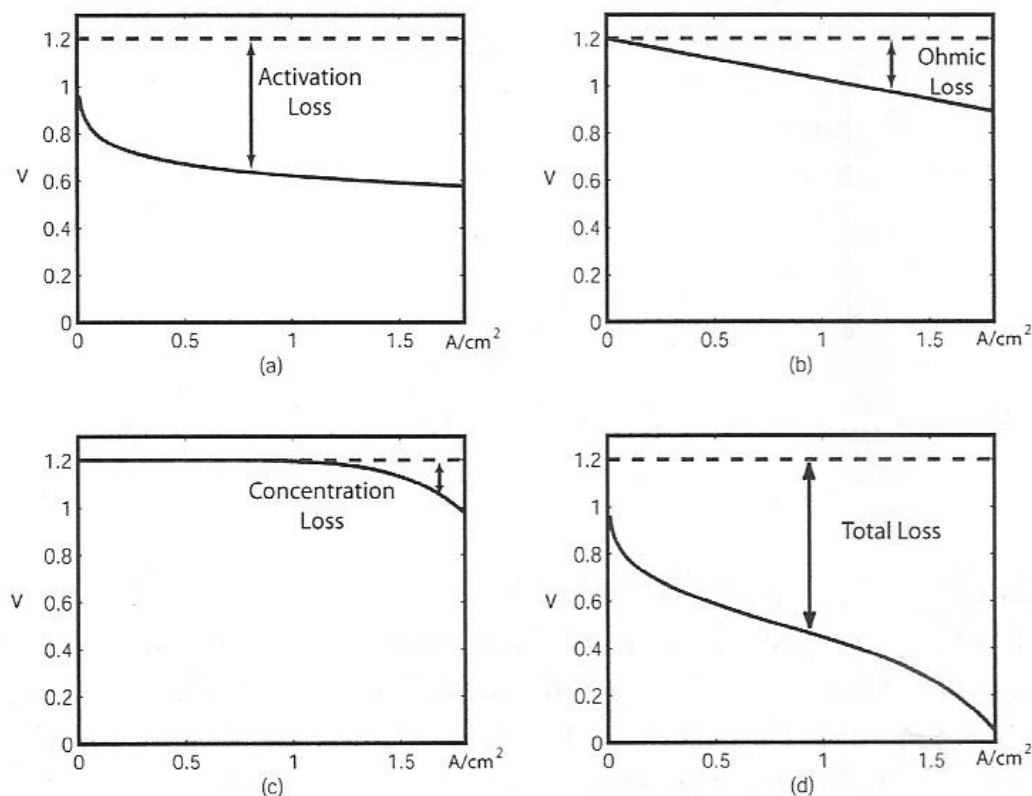
Τελικώς, οι τρόποι περιορισμού των ωμικών απωλειών είναι οι εξής:

- ο κατάλληλος σχεδιασμός ρύθμισης κυκλοφορίας αέρα στην κάθοδο
- ο κατάλληλος σχεδιασμός ανατροφοδότησης υδρογόνου στην άνοδο
- η σωστή διαχείριση ύδατος σε PEM κυψέλες καυσίμου.

## 2.4.6 Σύνοψη

Από τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι η πτώση τάσης σε μία κυψέλη καυσίμου είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων. Η υπέρθεση των επιμέρους συνεισφορών των απωλειών που αναλύσαμε διαμορφώνει την συνολική πτώση τάσης που παρατηρείται σε μία κυψέλη καυσίμου (Βλ. Σχήμα 2.14). Από τους τύπους (2.30), (2.37), (2.39) προκύπτει η ολική πτώση τάσης της κυψέλης:

$$V_{cell} = V_o - \Delta V_{act} - \Delta V_{ohmic} - \Delta V_{con} \quad (2.40)$$

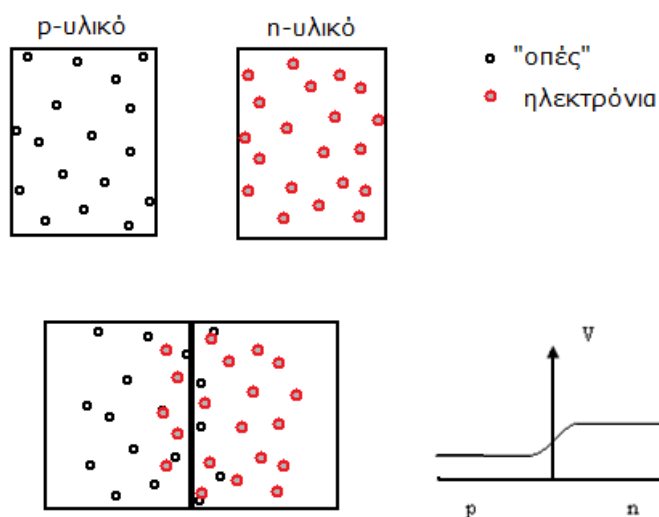


**Σχήμα 2.14:** Πτώση τάσης κυψέλης καυσίμου για διάφορους τύπους απωλειών. (α) απώλειες ενεργοποίησης, (β) ωμικές απώλειες, (γ) απώλειες συγκέντρωσης, (δ) συνολικές απώλειες [20]

Τέλος, αναφέρουμε ότι υπάρχουν και άλλες προσεγγιστικές σχέσεις, που προσομοιάζουν ποσοτικά τις άνω απώλειες [16, 20, 22, 23, 24]. Στις παραπάνω αναφορές, παρουσιάστηκαν και αποτυπώθηκαν, ενδεικτικά, κάποιες από αυτές.

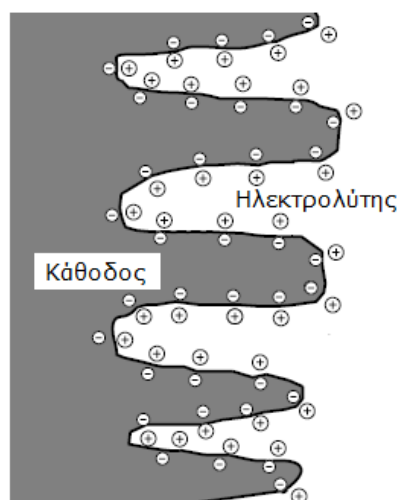
## 2.5 Φαινόμενο Διπλοστοιβάδας

Το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (charge double layer) αναπτύσσεται καθώς δύο διαφορετικά υλικά έρχονται σε επαφή. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται στον αυθόρμητο σχηματισμό δύο στρωμάτων ηλεκτρικών φορτίων στις επιφάνειες των δύο υλικών ή την μεταφορά φορτίου διαμέσου της συνοριακής επιφάνειας των δύο υλικών. Ανάλογο είναι και το φαινόμενο που παρατηρείται σε ημιαγωγούς που αποτελούνται από p-υλικά και n-υλικά, όπου κατά την επαφή των διεπιφανειών τους διαχέονται «οπές» από το p-υλικό στο n-υλικό και ηλεκτρόνια από το n-υλικό στο p-υλικό (Βλ. Σχήμα 2.15). Στην περίπτωση αυτή μεταβάλλεται το δυναμικό των δύο επιφανειών.



**Σχήμα 2.15:** Φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας σε ημιαγωγό από p και n-υλικό

Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται και στα ηλεκτροχημικά συστήματα, όπως είναι μια κυψέλη καυσίμου, αφ' ενός λόγω φαινομένων διάχυσης διαμέσου του ηλεκτρολύτη, όπως στους ημιαγωγούς, και αφ' ετέρου λόγω αντιδράσεων ανάμεσα στα κατιόντα που μεταφέρει ο ηλεκτρολύτης και της καθόδου [61].



**Σχήμα 2.16:** Φαινόμενο διπλοστοιβάδας στο σύνορο ηλεκτρολύτη-καθόδου κυψέλης καυσίμου [9]

Πιο συγκεκριμένα, τα κατιόντα  $H^+$  συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη, ενώ τα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της καθόδου. Έτσι στις δύο επιφάνειες σχηματίζονται δύο στοιβάδες ιόντων με αντίθετο φορτίο. Κάθε τέσσερα ζεύγη από αυτά τα σωματίδια αντιδρούν με ένα μόριο οξυγόνου (Βλ. Σχέση (1.3)). Η πιθανότητα να συμβεί αυτή η αντίδραση εξαρτάται από την πυκνότητα των δύο στοιβάδων στις επιφάνειες του ηλεκτρολύτη και της καθόδου αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο, όσο περισσότερο φορτίο συγκεντρώνεται στις επιφάνειες τόσο μεγαλύτερο είναι το επαγόμενο ρεύμα. Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις δύο επιφάνειες αποτελεί την απώλεια ενεργοποίησης  $\Delta V_{act}$  που έχουμε αναφέρει σε προηγούμενη ενότητα. Σημειώνουμε ότι η πιθανότητα επίτευξης της αντίδρασης στην κάθοδο αυξάνεται και με την χρήση αποτελεσματικού καταλύτη (Βλ. Ενότητα 2.2.2).

Αξίζει, τέλος, να αναφέρουμε την ομοιότητα του φαινομένου της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας με την αποφόρτιση του πυκνωτή στα συνήθη ηλεκτρικά κυκλώματα. Για την χωρητικότητα του πυκνωτή έχουμε:

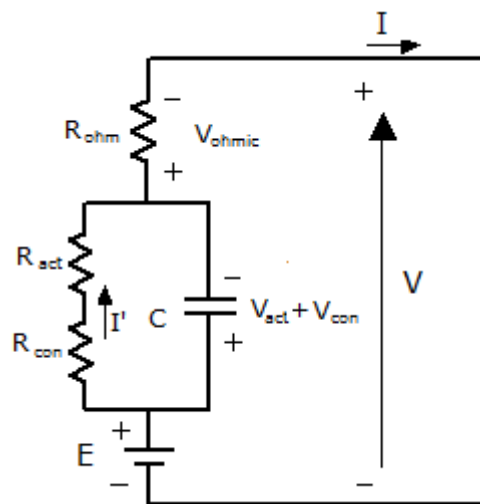
$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (2.40)$$

όπου  $\varepsilon$  : η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού που παρεμβάλλεται στους οπλισμούς

$A$  : το εμβαδόν της επιφάνειας των οπλισμών

$d$  : η απόσταση των οπλισμών

Στην κυψέλη καυσίμου, η ενεργός επιφάνεια  $A$  είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τις τυπικές διαστάσεις -λόγω τραχύτητας- και η απόσταση  $d$  είναι της τάξης των nm. Έτσι, η χωρητικότητα που εμφανίζει ο ισοδύναμος πυκνωτής της κυψέλης (Βλ. Σχήμα 2.17) παρουσιάζει χωρητικότητα κάποιων Farad, τη στιγμή που η χωρητικότητα των ηλεκτρικών πυκνωτών ανέρχεται στην τάξη των  $\mu F$  [9].



**Σχήμα 2.17:** Ισοδύναμο RC-ηλεκτρικό κύκλωμα

## 2.6 Υποσυστήματα Κυψέλης Καυσίμου

Μέχρι εδώ έχουμε μιλήσει διεξοδικά για το στοιχειώδες τμήμα των ολοκληρωμένων συστημάτων κυψελών καυσίμου, που δεν είναι άλλο από την κυψέλη καυσίμου. Η θερμοδυναμική και ηλεκτροχημική προσέγγιση, που επιχειρήθηκε στις προηγούμενες ενότητες, «φώτισε» σε κάποιο βαθμό τους μηχανισμούς πάνω στους οποίους στηρίζεται η λειτουργία του «πυρήνα» των συστημάτων PEMFC. Από την άλλη μεριά, για να λειτουργήσει ομαλά -πόσο μάλλον βέλτιστα- ο «πυρήνας» αυτός απαιτείται η ύπαρξη και κατάλληλη χρήση κάποιων συστημάτων υποβοήθησης. Τα συστήματα αυτά λειτουργούν «επικουρικά» στην κυψέλη καυσίμου και βασικό σκοπό έχουν να ρυθμίζουν το πλαίσιο της βασικής λειτουργίας της κυψέλης με τρόπο αποδοτικό.

Ας γίνουμε λίγο πιο συγκεκριμένοι. Τα συστήματα υποβοήθησης μπορούν να χωριστούν στις ακόλουθες βασικές κατηγορίες υποσυστημάτων:

- υποσύστημα παροχής αερίου (υδρογόνο) ανόδου
- υποσύστημα παροχής αερίου (αέρας ή οξυγόνο) καθόδου
- υποσύστημα εξάτμισης αερίων και ρύθμισης θερμοκρασίας
- υποσύστημα διαχείρισης ύδατος

Στη συνέχεια θα αρκεστούμε σε μια συνοπτική αναφορά των υποσυστημάτων αυτών, των επιμέρους υπομονάδων τους και το σκοπό λειτουργίας τους [20].

### 2.6.1 Υποσύστημα παροχής αέριων αντιδρώντων

Το υποσύστημα παροχής αέριων αντιδρώντων (reactant flow subsystem) περιλαμβάνει το υποσύστημα παροχής αερίου στην άνοδο και το υποσύστημα παροχής αερίου στην κάθοδο. Στην περίπτωση όπου έχουμε πεπιεσμένο υδρογόνο, οι ροές υδρογόνου και οξυγόνου στα ηλεκτρόδια ρυθμίζονται από μια βαλβίδα και από μια μονάδα ροής πίεσης. Η μονάδα ροής πίεσης ελέγχει τον ενσωματωμένο συμπιεστή. Σκοπός είναι η ικανοποιητική παροχή των αντιδρώντων στα ηλεκτρόδια, η εξασφάλιση γρήγορης και ασφαλούς απόκρισης ισχύος της κυψέλης και η ελαχιστοποίηση κατανάλωσης ισχύος από το ίδιο το υποσύστημα. Σε συστήματα κυψελών καυσίμου με μικρή πίεση λειτουργίας, χρησιμοποιείται ένας φυσητήρας μικρής ταχύτητας για την παροχή των αέριων αντιδρώντων, αντί του συμπιεστή, αφού απαιτεί χαμηλότερη ισχύ. Στην περίπτωση αυτή, η αδράνεια του φυσητήρα είναι ο οριακός παράγοντας που διαμορφώνει την ταχύτητα απόκρισης ισχύος.

### 2.6.2 Υποσύστημα εξάτμισης αερίων και ρύθμισης θερμοκρασίας

Το υποσύστημα εξάτμισης αερίων και ρύθμισης της θερμοκρασίας (heat and temperature subsystem) περιλαμβάνει το υποσύστημα ψύξης της κυψέλης καυσίμου και το υποσύστημα ρύθμισης της θερμοκρασίας των αντιδρώντων. Κατά την παραγωγή ρεύματος, παράγεται θερμότητα μέσα στην κυψέλη. Λόγω του μεγέθους της συστοιχίας, η ποσότητα αυτή θερμότητας δεν μπορεί να διαχυθεί από τη συναγωγή αέρα ή να εκλυθεί από την εξωτερική επιφάνεια της συστοιχίας προς το περιβάλλον. Επομένως, απαιτείται ενεργή ψύξη μέσω της ροής των αντιδρώντων και μέσω του συστήματος ψύξης. Απαιτείται ιδιαίτερη διαχείριση της θερμότητας αυτής. Πρώτον, απιονισμένο νερό χρησιμοποιείται σαν αποτελεσματικό ψυκτικό υγρό για τη συστοιχία. Δεύτερον, η PEM κυψέλη καυσίμου είναι σχεδιασμένη να λειτουργεί περί τους 80°C.

Άρα, ο εξερχόμενος εξατμιζόμενος αέρας της συστοιχίας σε σύγκριση με ICE-αέριο εξατμίσης είναι λιγότερο ικανός στη μεταφορά της θερμότητας [18, 64]. Επομένως, η απόρριψη θερμότητας είναι αποκλειστική υπόθεση του συστήματος ψύξης το οποίο ρυθμίζει την θερμοκρασία και τον ρυθμό παροχής ψυκτικού μέσου. Ένας άλλος παράγοντας επηρεασμού της θερμοκρασίας της συστοιχίας είναι η ίδια η θερμοκρασία των εισερχόμενων αντιδρώντων αερίων. Σκοπός είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας της συστοιχίας, η γρήγορη προθέρμανση της κυψέλης χωρίς την εμφάνιση ακραίας υπερπήδησης<sup>26</sup> στην αποκατάσταση της θερμοκρασίας και ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας από τη ψύκτρα και την αντλία. Για να γίνει αυτό, το υποσύστημα ρυθμίζει την ταχύτητα της ψύκτρας και την αντλία ανακύκλωσης αέρα. Το τελευταίο γίνεται με την χρήση μιας βαλβίδας τύπου bypass.

### 2.6.3 Υποσύστημα διαχείρισης ύδατος

Το υποσύστημα διαχείρισης ύδατος (water management subsystem) είναι υπεύθυνο για την διατήρηση της υγρασίας στην πολυμερική μεμβράνη και ενός αποδοτικού ισοζυγίου μεταξύ χρήσης και κατανάλωσης νερού. Το μέγεθος παροχής αντιδρώντων αερίων και το νερό που διοχετεύεται στα κανάλια ροής της ανόδου και της καθόδου επηρεάζουν την κατάσταση υγρασίας της μεμβράνης. Στεγνές μεμβράνες και πλημμυρισμένες κυψέλες οδηγούν σε ακραίες πτώσεις τάσης (πόλωση).

Ο μηχανισμός δημιουργίας και ροής νερού έχει ως εξής: κατά τη λειτουργία της PEM κυψέλης καυσίμου παράγονται μόρια νερού στην κάθοδο. Επίσης, λόγω της ροής των πρωτονίων διαμέσου της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης «συνταξιδεύουν» και μόρια νερού προς την κάθοδο. Με αυτό τον τρόπο, η συγκέντρωση της καθόδου σε νερό αυξάνεται. Με την βοήθεια της βαθμίδας συγκέντρωσης (concentration gradient) κάποια ποσότητα νερού διαχέεται από τη κάθοδο στην άνοδο. Η εφυδάτωση της μεμβράνης συνήθως παρουσιάζει κάποιες διαταραχές. Αυτές οφείλονται σε διάφορους παράγοντες: α)όταν αυξάνεται το φορτίο, παράγεται νερό, β)μεταβολές στην απόλυτη και σχετική πίεση των αντιδρώντων αερίων στην μεμβράνη, γ)μεταβολές στον ρυθμό παροχής αερίου, δ)μεταβολή στην θερμοκρασία της συστοιχίας με αποτέλεσμα τη μεταβολή της πίεσης ατμού ισορροπίας (vapor saturation pressure). Οι μηχανισμοί αυτοί δημιουργούν ισχυρές, πολλαπλές, μη γραμμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην διαδικασία ρύθμισης της διεργασίας ύγρανσης της μεμβράνης, της εξατμίσης αερίων και διαμόρφωσης θερμοκρασίας, της παροχής αερίων αντιδρώντων και της διαχείρισης ισχύος. Σε περίπτωση μη ύπαρξης κατάλληλου ρυθμιστή ύγρανσης των μεμβρανών παρατηρείται πτώση τάσης που ανέρχεται στο 20% με 40% [27].

### 2.6.4 Σύνοψη

Συμπεραίνουμε ότι για την ομαλή λειτουργία της PEMFC συστοιχίας απαιτείται η εύρυθμη λειτουργία κάποιων υποσυστημάτων, τα οποία με την σειρά τους συνθέτονται από υπομονάδες. Η επιλογή κατάλληλου εξοπλισμού καθώς και ο σχεδιασμός των απαιτούμενων ρυθμιστών, ώστε να αποδίδεται ευστάθεια, οικονομία και αποδοτικότητα κατά τη λειτουργία του συστήματος κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική.

---

<sup>26</sup> Στα αγγλικά **overshoot**. Πρόκειται για τον λόγο της διαφοράς της μέγιστης απόκρισης από την τελική απόκριση προς την τελική απόκριση ενός συστήματος με χαρακτηριστικά υποκρίσιμης απόσβεσης (underdamped response) [26].

Τα υποσυστήματα, που μόλις αναφέραμε, φέρνουν στο προσκήνιο την ανάγκη διερεύνησης των αντίστοιχων επιτελούμενων φυσικών διεργασιών, τις οποίες και θα αναλύσουμε προσεχώς. Οι βασικότερες από αυτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- διεργασία παροχής και ψύξης αερίων
- διαχείριση ύδατος

Έπειτα, αναφέρουμε, για λόγους πληρότητας, ότι υποσυστήματα ενός ολοκληρωμένου PEMFC συστήματος θεωρούνται, επιπλέον, το υποσύστημα διαχείρισης ισχύος (power management subsystem) και το υποσύστημα επεξεργαστή καυσίμου (fuel processor management).

Μια ολοκληρωμένη, λοιπόν, PEMFC συστοιχία λειτουργεί βέλτιστα σε θερμοκρασία μεταξύ 70°C - 80°C, για μερικές πιέσεις αντιδρώντων από 3 Atm μέχρι 6 Atm και για ύγραση μεμβράνης 100% ( $\lambda_m=14$ ).

## 2.7 Διαχείριση Ύδατος

Από την δομική σύσταση της μεμβράνης γίνεται εμφανής η αναγκαιότητα ύπαρξης επαρκούς ποσότητας νερού σε όλη την μάζα της πολυμερικής μεμβράνης (Βλ. Ενότητα 2.2.1). Η αγωγιμότητα της μεμβράνης για τη μεταφορά των κατιόντων υδρογόνου είναι, λοιπόν, ανάλογη της περιεκτικότητάς της σε νερό. Αυτό βέβαια πρέπει, ταυτόχρονα, να ικανοποιεί τον σημαντικό περιορισμό μη υπερχείλισης του ηλεκτρολύτη, που οδηγεί αναπόφευκτα σε φράξιμο των πόρων των ηλεκτροδίων και του στρώματος διάχυσης αερίων (πόλωση).

Υπάρχουν -κατά βάση- δύο δυνατότητες για να πετύχουμε κάτι τέτοιο. Από την μία, μπορούμε να αυξήσουμε την περιεκτικότητα του εισερχόμενου στην άνοδο αέρα σε νερό (ύγραση). Από την άλλη, υπάρχει η ιδανική περίπτωση, όπου δεν απαιτείται εξωτερική παρέμβαση για την ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης. Θεωρούμε την δεύτερη περίπτωση. Το νερό που παράγεται στην κάθοδο διατηρεί τα απαιτούμενα επίπεδα ενυδάτωσης της μεμβράνης. Η πλεονάζουσα ποσότητα νερού που παράγεται στην κάθοδο ωθείται με παροχή αέρα (που ούτως ή άλλως υπάρχει), περνώντας στην άνοδο μέσω του λεπτού στρώματος της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης. Για να λειτουργήσει το «ιδεατό» αυτό μοντέλο απαιτείται άριστος τεχνικός σχεδιασμός. Εντούτοις, παρουσιάζονται κάποιες αντικειμενικές δυσκολίες.

Πρώτον, η ηλεκτρο-ωσμωτική ανάδραση<sup>27</sup> της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης (Βλ Ενότητα 2.2.1) εμποδίζει την εσωτερική ροή μορίων νερού από την κάθοδο προς την άνοδο. Πρακτικά, στην περίπτωση αυξημένης τροφοδότησης της ανόδου με υδρογόνο, όταν απαιτείται μεγαλύτερη ισχύς από τη συστοιχία (δηλ. αυξημένη πυκνότητα ρεύματος), εμφανίζεται το ενδεχόμενο η μεμβράνη να στεγνώσει. Αυτό εξηγείται εύκολα, αν σκεφτούμε ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση υδρογόνου στην άνοδο συνεπάγεται μεγαλύτερη συγκέντρωση πρωτονίων στην μεμβράνη και άρα πιο έντονη ηλεκτρο-ωσμωτική ανάδραση.

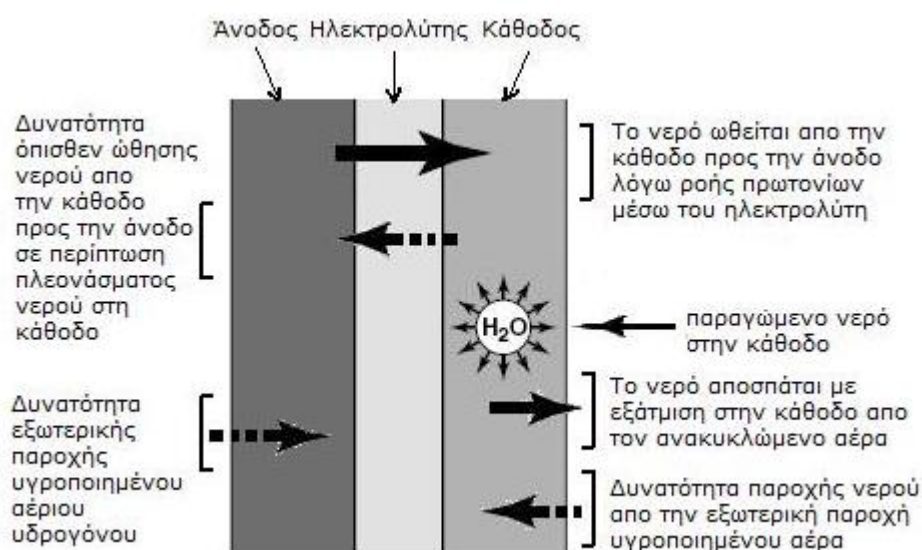
---

<sup>27</sup> Στα αγγλικά **electro-osmotic drag**. Πρόκειται για την δυσκολία αντιστροφής πορείας του νερού από την «συμβατική», η οποία έχει να κάνει με την διάχυση των κατιόντων  $H^+$  προς την κάθοδο. Τυπικά για κάθε κατιόν εμποδίζονται 1 έως 5 μόρια νερού στην διέλευσή τους από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη [9].

Δεύτερον, η ξηραντική ιδιότητα του αέρα όταν αποκτά θερμοκρασίες όπως η θερμοκρασία λειτουργίας μιας PEM κυψέλης (περί τους 70°C) στεγνώνει τα ηλεκτρόδια πιο γρήγορα από το ρυθμό παραγωγής νερού στην κάθοδο. Αυτή η δυσκολία αντιμετωπίζεται με την ύγρανση του εισερχόμενου αέρα ή του υδρογόνου ή και των δύο μαζί. Γεγονός που συνεπάγεται επιπλέον λειτουργικό κόστος, εντούτοις, βελτιώνει αισθητά την απόδοση ενός PEMFC συστήματος.

Τρίτον, η κατανομή νερού στο στρώμα της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης πρέπει να είναι ομοιόμορφη. Στην πράξη, μερικές περιοχές του ηλεκτρολύτη είναι αρκούντως ένυδρες, άλλες εντελώς στεγνές και άλλες υπερχειλισμένες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο εισερχόμενος αέρας που περνάει από τα ηλεκτρόδια διαδοχικών κυψελών καυσίμου, καθώς στεγνώνει περιοχές αποκτά υγρασία. Έτσι είναι δυνατό ο αέρας αυτός πριν εξέλθει από την στοίβα να είναι κορεσμένος σε ποσοστά υγρασίας, με αποτέλεσμα να χάνει την ξηραντική ικανότητα (πίεση ατμού ισορροπίας).

Είναι σημαντικό, εδώ, να διαχωρίσουμε τις επιμέρους κινήσεις του νερού από, προς και μέσα στον ηλεκτρολύτη (Βλ. Σχήμα 2.17)



**Σχήμα 2.18:** Διαφορετικές κινήσεις νερού από, προς και διαμέσου του ηλεκτρολύτη [9]

Στην συνέχεια, θα αποτυπώσουμε τις παραπάνω κάπως αφηρημένες φυσικές έννοιες (ύγρανση, στεγνώνω, κορεσμένος σε ποσοστά ύγρανσης κ.ο.κ.) εισάγοντας κάποιον στοιχειώδη μαθηματικό φορμαλισμό με σκοπό τη ποσοτικοποίηση των διαφόρων τεχνικών διαχείρισης ύδατος και τη διευκόλυνση της παρουσίασής τους.

### 2.7.1 Παροχή αέρα και εξάτμιση νερού

Είναι σύνηθες να χρησιμοποιείται ο αέρας που διοχετεύεται μέσα στην κυψέλη, προκειμένου να απομακρύνεται το παραγόμενο νερό. Ο ρυθμός παροχής αέρα είναι μεγαλύτερος από αυτόν που προβλέπουν οι στοιχειομετρικές «απαιτήσεις» της αντίδρασης. Αυτό γίνεται προς την αποφυγή απωλειών συγκέντρωσης (Βλ. Ενότητα 2.4.5). Μια χρήσιμη σχέση που περιγράφει τον ρυθμό ογκομετρικής παροχής αέρα (σε L/s υπό κ. σ.) σαν συνάρτηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος, της αποδιδόμενης τάσης και της στοιχειομετρίας λ είναι η ακόλουθη (Βλ. Παράρτημα Γ):

$$\frac{d(VOL)_{air}}{dt} = 3.028 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \frac{P_{cell}}{V_{cell}} \quad (2.41)$$

Στην Ενότητα 2.3.2, στη σχέση εξάρτησης της τάσης από την πίεση λειτουργίας, είχαμε «αθόρυβα» δεχθεί σαν δεδομένο ότι ο εισερχόμενος αέρας δεν περιέχει υδρατμούς. Ένας άμεσος τρόπος περιγραφής της υγρασίας του αέρα είναι να θεωρήσουμε τον λόγο της μάζας νερού σε κάποιο αέριο (π.χ.  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$ ) προς την μάζα του αέρα. Ο λόγος αυτός ονομάζεται *απόλυτη υγρασία ή ειδική υγρασία*  $\omega$ :

$$\omega = \frac{m_w}{m_{air}} \quad (2.42)$$

Παρ' όλη την απλότητα του, ο παραπάνω τύπος δεν δίνει αρκετές πληροφορίες για την ξηραντική ικανότητα του εισερχόμενου αέρα. Ορίζουμε ένα άλλο σημαντικό μέγεθος. *Πίεση ατμού κορεσμού ή πίεση ατμού ισορροπίας* ονομάζεται η μερική πίεση του νερού όταν ένα μείγμα αερίου και νερού βρίσκεται σε μοριακή ισορροπία, δηλαδή όταν ο ρυθμός εξάτμισης του νερού γίνεται ίσος με τον ρυθμό συμπύκνωσης του αερίου. Έτσι ορίζουμε την *σχετική υγρασία*  $\phi$ :

$$\phi = \frac{P_w}{P_{sat}} \quad (2.43)$$

όπου  $P_w$  : η μερική πίεση του νερού

$P_{sat}$  : η πίεση ατμού κορεσμού του νερού

Ένα σημαντικό γεγονός είναι ότι η ξηραντική ικανότητα του αέρα (ή ο ρυθμός εξάτμισης του νερού) είναι ανάλογη προς την διαφορά  $|P_w - P_{sat}|$ . Δίνεται επίσης και ο πίνακας με τις πιέσεις ατμού κορεσμού του νερού σε διάφορες θερμοκρασίες (Βλ. Πίνακα 2.4).

T (°C)	$P_{sat}$ (KPa)
15	1.705
20	2.338
30	4.246
40	7.383
50	12.350
60	19.940
70	31.190
80	47.390
90	70.130

**Πίνακας 2.4 :** Πίνακας τιμών πίεσης κορεσμένου ατμού νερού  $P_{sat}$  για διάφορες θερμοκρασίες [9]

Σε μια αριθμητική εφαρμογή, για αέρα θερμοκρασίας 20°C με σχετική υγρασία 70% ο οποίος θερμαίνεται στους 70°C, λόγω λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, αποκτά σχετική υγρασία 8% και επομένως η ξηραντική του ικανότητα σχεδόν εννιαπλασιάζεται. Από την σχέση (2.43), παρατηρούμε ότι PEMFC συστήματα που λειτουργούν σε υψηλές πιέσεις απαιτούν λιγότερη προσθήκη νερού για να πετύχουν την ίδια ύγρανση του παρεχόμενου αέρα.



## 2.7.2 Ύγρανση αντιδρώντων αερίων

Το επίπεδο υγρασίας του αέρα πρέπει να ρυθμίζεται κατάλληλα μεταξύ των τιμών σχετικής υγρασίας 80% - 100%, ώστε να μη στεγνώνει τη μεμβράνη, αλλά και να μην οδηγεί σε υπερχειλίση προς τα ηλεκτρόδια. Διακρίνουμε τις ακόλουθες δύο οπτικές θεώρησης [9].

- **1<sup>η</sup> Θεώρηση :** Κάνουμε την παραδοχή ότι ο παρεχόμενος αέρας είναι εντελώς ξηρός (απουσία υδρατμών) και μετρώντας την πίεση του εξερχόμενου -από την κυψέλη- αέρα τότε προκύπτει για τη μερική πίεση του νερού στα ηλεκτρόδια (Βλ. Παράρτημα Γ) :

$$P_w = \frac{0.42 \cdot P_{exit}}{\lambda - 0.21} \quad (2.44)$$

Άρα από τις σχέσεις (2.43) και (2.44), προκύπτει ο τύπος σχετικής υγρασίας για εντελώς ξηρό παρεχόμενο αέρα :

$$\omega_d = \frac{0.42}{\lambda - 0.21} \cdot \frac{P_{exit}}{P_{sat}} \quad (2.45)$$

Εκτελώντας μια αριθμητική εφαρμογή, σε μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί σε θερμοκρασία 70°C με εξερχόμενο αέρα πίεσης 110 KPa και στοιχειομετρία  $\lambda=2$ , προκύπτει από τον Πίνακα (2.4) σχετική υγρασία  $\omega = 67\%$ . Το γεγονός αυτό συνεπάγεται την ανάγκη ύγρανσης του εισερχόμενου αέρα στην κυψέλη προκειμένου το φ να φτάσει στα επιθυμητά επίπεδα. Η αποτελεσματική λύση είναι η χρήση επιπλέον εξοπλισμού, ο οποίος θα συλλέγει το νερό του εξερχόμενου αερίου και θα το χρησιμοποιεί για την ύγρανση του εισερχόμενου αέρα. Το επιπλέον λειτουργικό κόστος ισοσκελίζεται από το κέρδος σε παραγόμενη ισχύ.

- **2<sup>η</sup> Θεώρηση :** Εδώ ο παρεχόμενος αέρας περιέχει κάποια ποσότητα υδρατμών όπως συμβαίνει και στην πράξη. Προκύπτει ο ακόλουθος τύπος για την μερική πίεση του νερού :

$$P_w = \frac{(0.42 + \mu\lambda) \cdot P_{exit}}{(1 + \mu)\lambda + 0.21} \quad (2.46)$$

όπου 
$$\mu = \frac{P_w^{in}}{P^{in} - P_w^{in}}$$

$P^{in}$  : η συνολική πίεση του εισερχόμενου αέρα

$P_w^{in}$  : η μερική πίεση των υδρατμών στον εισερχόμενο αέρα

Άρα από τις σχέσεις (2.43) και (2.46), προκύπτει ο τύπος σχετικής υγρασίας για υγρό παρεχόμενο αέρα :

$$\omega_w = \frac{(0.42 + \mu\lambda)}{(1 + \mu)\lambda + 0.21} \cdot \frac{P_{exit}}{P_{sat}} \quad (2.47)$$

Ο Πίνακας 2.5 δίνει συγκεντρωμένες τις τιμές σχετικής υγρασίας εξερχόμενου αέρα για διάφορες θερμοκρασίες και στοιχειομετρίες. Δεδομένου ότι τα επιθυμητά επίπεδα σχετικής υγρασίας είναι μεταξύ 80%-100%, συμπεραίνουμε ότι σε PEMFC συστήματα

με θερμοκρασία λειτουργίας υψηλότερη από 60°C απαιτείται -κατ' ανάγκην- επιπλέον ύγρανση των αντιδρώντων αερίων. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται δυσκολίες ως προς την επιλογή της θερμοκρασίας λειτουργίας σε ένα PEMFC σύστημα.

T (°C)	λ – στοιχειομετρία					
	1.5	2	3	6	12	24
20	X	X	X	X	213	142
30	X	X	X	194	117	78
40	X	273	195	112	68	45
50	208	164	118	67	40	26
60	129	101	72	41	X	X
70	82	65	46	X	X	X
80	54	43	30	X	X	X
90	37	28	X	X	X	X

**Πίνακας 2.5 :** Πίνακας τιμών σχετικής υγρασίας παρεχόμενου αέρα για διάφορες θερμοκρασίες και στοιχειομετρίες. Θερμοκρασία και σχετική υγρασία εισερχόμενου αέρα 20°C και 70%. Πίεση εξερχόμενου αέρα 100KPa [9].

### 2.7.3 Τεχνικές εξωτερικής ύγρανσης

Προκειμένου να επιλέξουμε την κατάλληλη μέθοδο εξωτερικής ύγρανσης, πρέπει να θεωρήσουμε, αρχικά, κάποια δεδομένα. Πρώτον, υπάρχει δυνατότητα ύγρανσης και του εισερχόμενου υδρογόνου προς αύξηση της εφυδάτωσης της μεμβράνης. Δεύτερον, η ατμοποίηση του νερού στο εισερχόμενο αέριο κρυώνει το αέριο, αφού η απαιτούμενη ενέργεια ατμοποίησης λαμβάνεται από το αέριο αυτό. Τρίτον, υψηλές πιέσεις λειτουργίας ωφελούν την ύγρανση. Ενδεικτικά, αναφέρουμε τις πιο γνωστές μεθόδους ύγρανσης [9, 66]:

- Ανάδυσση αερίων αντιδρώντων (bubbling) μέσα από νερό ελεγχόμενης θερμοκρασίας.
- Απευθείας έγχυση (direct injection) νερού στα αέρια αντιδρώντα με ψεκασμό.
- Χρήση υγραντήρα αφρού πορωδών μετάλλων (porous metal foam humidifier)
- Απευθείας αυτορυθμιζόμενη ύγρανση της μεμβράνης (direct PEM humidifier)
- Απευθείας έγχυση υγρού (direct injection) νερού στην κυψέλη καυσίμου
- Χρήση περιστρεφόμενου απορροφητικού τμήματος (rotating piece of water-absorbing material) στην είσοδο των αερίων αντιδρώντων
- Χρήση εξωτερικής μονάδας ύγρανσης (external humidifier unit)

Τέλος, αναφέρουμε ότι έχουν αναπτυχθεί και μέθοδοι αυτό-ύγρανσης, που τροποποιούν τον ηλεκτρολύτη ώστε όχι μόνο να περιέχει άλλα και να παράγει νερό.

## 2.8 Παροχή και Ψύξη Αέρα

Όπως είδαμε και στην Ενότητα 2.6.2, η παροχή αέρα και το σύστημα ρύθμισης της θερμοκρασίας παίζουν σημαντικό ρόλο στην ομαλή λειτουργία ενός PEMFC συστήματος. Βασικά, η ρύθμιση της θερμοκρασίας λειτουργίας μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους τρόπους :

- Ψύξη με την χρήση παροχής αερίου καθόδου
- Ψύξη με ξεχωριστή παροχή αντιδρώντος και ψυκτικού αερίου
- Ψύξη με την χρήση υδατικού ψυκτικού υγρού.

Στην συνέχεια αναλύουμε κάθε έναν από τους παραπάνω τρόπους.

### 2.8.1 Ψύξη με την χρήση παροχής αερίου καθόδου

Ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας σε μια PEMFC συστοιχία δίνεται από τον ακόλουθο τύπο (Βλ. Παράρτημα Γ) :

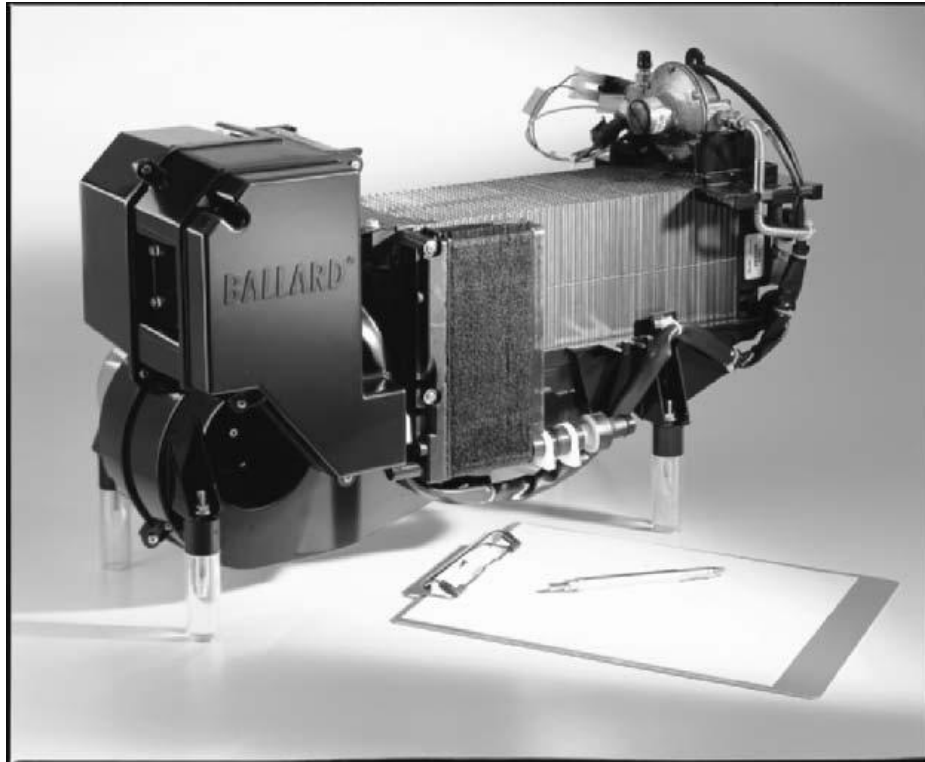
$$\frac{dQ_{cell}}{dt} = P_{cell} \cdot \left( \frac{1.25}{V_{cell}} - 1 \right) \quad (2.48)$$

Ο παραπάνω τύπος υπολογίζει τον ρυθμό θερμότητας σε Watt. Ο τρόπος έκλυσης της θερμότητας αυτής εξαρτάται από το μέγεθος της συστοιχίας. Για συστοιχίες που αποδίδουν λιγότερο από 100W μπορούμε να εξάγουμε την θερμότητα με την κατάλληλη παροχή αερίου στην κάθοδο, χωρίς τη χρήση ανεμιστήρα (ψύκτρας). Σε αυτή την περίπτωση, οι κυψέλες πρέπει να διατηρούν μια απόσταση 5-10mm μεταξύ τους. Για μεγαλύτερες συστοιχίες, χρησιμοποιούνται ανεμιστήρες για την άντληση του θερμού αέρα.

### 2.8.2 Ψύξη με ξεχωριστή παροχή αντιδρώντος και ψυκτικού αερίου

Η συνήθης τεχνική για την ψύξη PEM συστοιχιών που παράγουν από 100W έως 1000W είναι η δημιουργία εγκάρσιων καναλιών ροής αερίου ψυκτικού στις διπολικές πλάκες (Βλ. Σχήμα 2.9). Μια κλασική συσκευή PEMFC που χρησιμοποιεί την τεχνική αυτή είναι η Ballard @Nexa κυψέλη καυσίμου που μπορεί να παράγει 1 KW (Βλ. Σχήμα 2.19). Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται ξεχωριστές πλάκες ψύξης που παρεμβάλλονται στις κυψέλες, διαμέσου των οποίων ρέει αέριο ψυκτικό.

Τα κριτήρια αλλαγής από αέρια ψύξη σε υγρή ψύξη δεν διαφέρουν από αυτά που χρησιμοποιούνται στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Η ψύξη στα PEMFC συστήματα είναι πιο σημαντική, κυρίως λόγω του επηρεασμού της λειτουργίας τους από την θερμοκρασία. Η χρήση αερόψυκτων μέσων είναι πιο απλή, πλην όμως η χρήση υδρόψυκτων μέσων έχει μεγαλύτερες δυνατότητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι 1 kg νερού μπορεί να διοχετευθεί σε αρκετά μικρότερο κανάλι ροής από 1 kg αερίου, ενώ η ψυκτική του υπεροχή είναι προφανής. Κατά κανόνα, λοιπόν, οι PEM κυψέλες καυσίμου με ισχύ μεγαλύτερη από 5KW είναι υδρόψυκτες, ενώ οι κυψέλες με ισχύ μικρότερη από 2KW είναι αερόψυκτες. Για κυψέλες που αποκρίνονται στο ενδιάμεσο εύρος ισχύος, η επιλογή του τρόπου ψύξης άπτεται στην κρίση του σχεδιαστή.



**Σχήμα 2.19:** Αερόψυκτη Ballard ®Nexa κυψέλη καυσίμου παραγωγής 1 KW. Η αντλία αέριου ψυκτικού φαίνεται στο κάτω αριστερά τμήμα της κυψέλης [9].

# 3. Ανάλυση Δυναμικής Μη Γραμμικών Αντιδραστήρων

---

Στο εισαγωγικό αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τα απαιτούμενα μαθηματικά εργαλεία στην ανάλυση μη γραμμικών δυναμικών συστημάτων. Στη συνέχεια, θα εκθέσουμε τις βασικές ιδέες κατάστροφης αποδοτικών αλγορίθμων για την περίπτωσή μας. Οι αλγόριθμοι αυτοί υλοποιούν αριθμητικά την ανάλυση της δυναμικής συμπεριφοράς τέτοιων συστημάτων. Τέλος, θα περάσουμε στην υπολογιστική ανάλυση ευστάθειας ενός σχετικά απλού, μη γραμμικού μοντέλου, που περιγράφει έναν αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (CSRT). Το μοντέλο αυτό αν και εισαγωγικό, όπως θα δούμε, παρουσιάζει ενδιαφέρουσα δυναμική συμπεριφορά.

## 3.1 Εισαγωγή

Τα μαθηματικά μοντέλα, που περιγράφουν, με επάρκεια, την δυναμική συστημάτων παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της ανάλυσης και του ελέγχου. Εντούτοις, οι περισσότερες διεργασίες που παρατηρούνται στην φύση είναι πολύπλοκες και μη γραμμικές, με αποτέλεσμα η μοντελοποίηση τους να παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες. Στην πράξη, μαθηματικά μοντέλα που να περιγράφουν τις διαδικασίες αυτές με τρόπο αναλυτικό δεν υπάρχουν. Ακόμα και κάποια αναλυτικά μοντέλα, που θεωρείται ότι περιγράφουν κάποια φυσικά φαινόμενα, εξετάζουν απλοποιημένες υποπεριπτώσεις των ιδίων προβλημάτων, με βάση κάποιες παραδοχές. Οπότε, η εξαγωγή ενός μαθηματικού μοντέλου για μια συγκεκριμένη διεργασία καταλήγει να βασίζεται αποκλειστικά σε δεδομένα τύπου εισόδου-εξόδου. Τα δεδομένα αυτά μπορεί να είναι θεωρητικά (Βλ. Παράγραφο 2.3) ή πειραματικά.

Στην παρούσα εργασία, τα μαθηματικά μοντέλα τα οποία αναλύουμε έχουν εξαχθεί με βάση αυτή την φιλοσοφία. Η ενδελεχής διερεύνηση των μοντέλων αυτών δεν είναι δυνατή με βάση τα κλασσικά αναλυτικά εργαλεία. Για την ανάλυση των εξισώσεων που περιγράφουν τα μοντέλα αυτά, θα χρησιμοποιήσουμε αριθμητικές μεθόδους, που αποτελούν τα σύγχρονα υπολογιστικά εργαλεία. Αρχικά, στο παρόν κεφάλαιο, θα υπολογίσουμε την χρονική ολοκλήρωση των λύσεων των εξισώσεων για το μοντέλο του αντιδραστήρα CSRT. Για το πετύχουμε αυτό θα χρησιμοποιήσουμε αριθμητικές μεθόδους επίλυσης διαφορικών εξισώσεων σταθερού βήματος (Μέθοδος Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> Τάξης). Ο αλγόριθμος της μεθόδου έχει αναπτυχθεί σε κώδικα MATLAB. Δεύτερον, με βάση την χρονική ολοκλήρωση, θα αναπαράγουμε τα διαγράμματα φάσεων (phase portraits) που δείχνουν την συσχέτιση των μεταβλητών του συστήματος σε βάθος χρόνου. Τρίτον, θα περάσουμε στην ανάλυση της ευστάθειας εξάγοντας τα διαγράμματα διακλάδωσης (bifurcation diagrams) των μεταβλητών του συστήματος για διάφορες τιμές της παραμέτρου. Στην περίπτωση του αντιδραστήρα CSRT τον ρόλο της μοναδικής παραμέτρου θα παίζει ο αριθμός *damköhler* ( $D_a$ )<sup>27</sup>. Η εξαγωγή των διαγραμμάτων διακλάδωσης βασίζεται σε μια «παραλλαγή» της γνωστής μεθόδου Newton-Raphson. Βασικό χαρακτηριστικό της νέας μεθόδου είναι ότι δεν αντιμετωπίζει προβλήματα ως προς τη σύγκλιση σε σημεία αναστροφής (turning points) του διαγράμματος διακλάδωσης. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται *Arc-Length continuation method*.

---

<sup>27</sup> Για το κυρίαρχο μοντέλο της PEMF κυψέλης που αναλύουμε βλέπε Κεφάλαιο 4.

## 3.2 Μαθηματικό Υπόβαθρο

### 3.2.1 Κατηγοριοποίηση γραμμικών συστημάτων

Έστω ένα διδιάστατο γραμμικό σύστημα:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= ax + by \\ \dot{y} &= cx + dy\end{aligned}\tag{3.1}$$

όπου  $a, b, c, d$  : παράμετροι του συστήματος

Η μητρική μορφή του συστήματος (3.1) είναι η εξής:

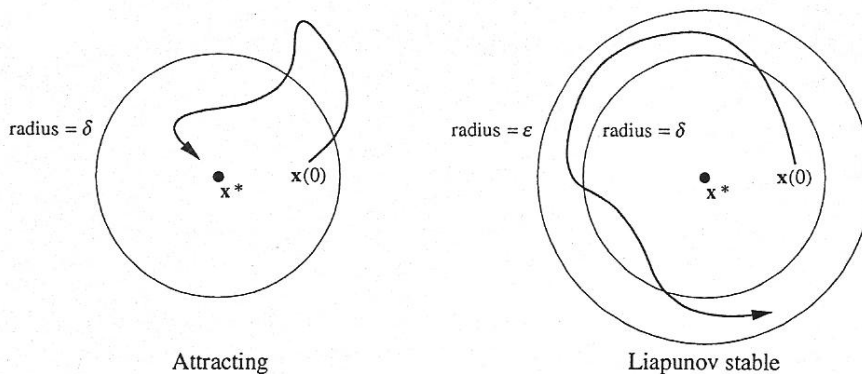
$$\dot{\underline{x}} = \underline{A} \cdot \underline{x}\tag{3.2}$$

όπου:  $\underline{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \underline{A} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$

Το σύστημα λέγεται *γραμμικό* με την έννοια ότι αν  $x_1$  και  $x_2$  λύσεις του συστήματος τότε και  $c_1 x_1 + c_2 x_2$  είναι λύση του συστήματος για  $c_1, c_2 \in \mathcal{R}$ . Έπειτα, *στάσιμο σημείο* (*fixed point*) ονομάζεται κάθε σημείο  $\underline{x}^*$  για το οποίο ισχύει:  $\dot{\underline{x}}^* = \underline{0}$ .

**Ορισμός 1.** Έστω  $\underline{x}^*$  στάσιμο σημείο του συστήματος. Το σημείο  $\underline{x}^*$  ονομάζεται *τοπικός ελκυστής*, αν και μόνο αν όλες οι τροχιές που ξεκινούν «αρκούντως» κοντά στο  $\underline{x}^*$  συγκλίνουν στο  $\underline{x}^*$  καθώς  $t \rightarrow \infty$ . Αν συμβαίνει όλες οι τροχιές να συγκλίνουν στο σημείο αυτό, τότε το σημείο  $\underline{x}^*$  καλείται *καθολικός ελκυστής ή ελκυστής*.

**Ορισμός 2. (Ευστάθεια κατά Lyapunov)** Το σημείο  $\underline{x}^*$  ονομάζεται *Liapunov ευσταθές*, αν και μόνο αν όλες οι τροχιές που ξεκινούν «αρκούντως» κοντά στο  $\underline{x}^*$  παραμένουν κοντά στο  $\underline{x}^* \forall t > 0$ .



**Σχήμα 3.1:** Ορισμός ελκυστή και Lyapunov ευσταθούς σημείου [1]

**Ορισμός 3.** Το σημείο  $\mathbf{x}^*$  ονομάζεται *ουδέτερα ευσταθές*, αν είναι Lyapunov ευσταθές και δεν είναι ελκυστής.

**Σχόλιο:** Ουδέτερη ευστάθεια παρατηρείται στην απόκριση μηχανικών συστημάτων, όπου έχουμε απουσία τριβών. Προχωράμε σε δύο ακόμη ορισμούς:

**Ορισμός 4.** Το σημείο  $\mathbf{x}^*$  ονομάζεται *ευσταθές*, αν είναι Lyapunov ευσταθές και ελκυστής. Το  $\mathbf{x}^*$  ονομάζεται *ασταθές* αν δεν είναι ευσταθές

Για το διδιάστατο γραμμικό σύστημα (3.1), αναζητούμε τροχιές της μορφής :  $\underline{x}(t) = e^{\lambda t} \cdot \underline{v}$  (3.3), με  $\lambda \in \mathfrak{R}$  και  $\underline{v} \neq 0$ . Αν αντικαταστήσουμε στην σχέση (3.2), τότε προκύπτει η εξίσωση ιδιοτιμών του συστήματος:

$$\underline{A} \cdot \underline{v} = \lambda \cdot \underline{v} \quad (3.4)$$

Τότε λέμε ότι το  $\underline{v}$  είναι *ιδιοδιάνυσμα* του πίνακα  $\underline{A}$  με αντίστοιχη *ιδιοτιμή*  $\lambda$ . Και η λύση  $\underline{x}(t)$  της σχέσης (3.4) καλείται *ιδιολύση* του συστήματος (3.2). Υπολογίζουμε τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα από την χαρακτηριστική εξίσωση ενός πίνακα:

$$\det(\underline{A} - \lambda \cdot \underline{I}) = 0 \quad (3.5)$$

ή

$$\lambda^2 - \tau \cdot \lambda + \Delta = 0 \quad (3.6)$$

ή

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \tau \pm \sqrt{\tau^2 - 4\Delta} \right) \quad (3.7)$$

Και λύνοντας τη σχέση (3.7) ως προς  $\tau$  και  $\Delta$ , προκύπτει:

$$\begin{aligned} \tau &= \text{tr}(\underline{A}) = \lambda_1 + \lambda_2 \\ \Delta &= \det(\underline{A}) = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Στην γενική περίπτωση ισχύει  $\lambda_1 \neq \lambda_2$  και από γνωστό θεώρημα της γραμμικής άλγεβρας ισχύει ότι τα διανύσματα  $\underline{v}_1, \underline{v}_2$  είναι γραμμικά ανεξάρτητα και η γραμμική τους θήκη παράγει όλο τον γραμμικό χώρο του πίνακα  $\underline{A}$ . Κάθε αρχική συνθήκη  $\underline{x}_0$  εκφράζεται σαν γραμμικός συνδυασμός των ιδιοδιανυσμάτων. Δηλαδή ισχύει :  $\underline{x}_0 = c_1 \underline{v}_1 + c_2 \underline{v}_2$  (3.9). Τότε αποδεικνύεται ότι η γενική λύση του συστήματος (3.2) είναι η εξής:

$$\underline{x}(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} \cdot \underline{v}_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} \cdot \underline{v}_2 \quad (3.10)$$

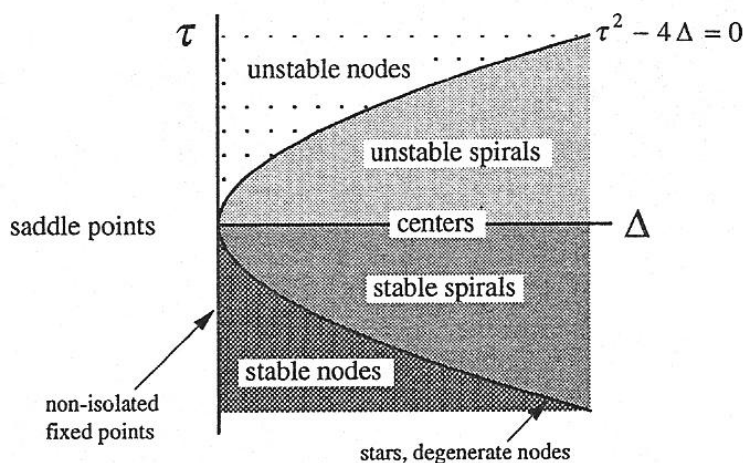
Η απόδειξη στηρίζεται στο ότι η (3.10) είναι γραμμικός συνδυασμός λύσεων του συστήματος (3.2) (Βλ. Σχέση (3.3)) και επιπλέον είναι λύση του συστήματος όπως προκύπτει για  $t=0$  από σχέση (3.9).

Έπειτα, από διερεύνηση όλων των περιπτώσεων διδιάστατων γραμμικών συστημάτων βάσει των ιδιοτιμών προκύπτει η ακόλουθη τυποποίηση (Βλ. Σχήμα 3.2), η οποία έχει γραφεί και σε αλγόριθμο (Βλ. Παράρτημα Η):

α) αν  $\Delta < 0$ , δηλαδή  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathfrak{R}$  και  $\lambda_1 < 0 < \lambda_2$  ή  $\lambda_2 < 0 < \lambda_1$ , τότε το στάσιμο σημείο είναι σημείο *σάγγατος* (ασταθές).

β) αν  $\Delta > 0$ , τότε είτε  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathfrak{R}$  ( $\tau^2 - 4\Delta > 0$ ) και το στάσιμο σημείο είναι *κόμβος*, είτε  $\lambda_1, \lambda_2 \in C$  με  $\lambda_1 = \bar{\lambda}_2$  ( $\tau^2 - 4\Delta < 0$ ) και το στάσιμο σημείο είναι *σπείρα*. Για την Τρίτη περίπτωση όπου  $\tau^2 - 4\Delta = 0$ , το στάσιμο σημείο είναι είτε *αστέρι* (δύο γραμμικά ανεξάρτητα ιδιοδιανύσματα με  $\lambda \neq 0$ ) ή *πλέγμα*<sup>28</sup> (δύο γραμμικά ανεξάρτητα ιδιοδιανύσματα με  $\lambda = 0$ ) ή *νόθος κόμβος* (μοναδική ιδιοδιεύθυνση). Το είδος της ευστάθειας εξαρτάται από το πρόσημο του  $\tau$ . Αν  $\tau < 0$ , τότε το στάσιμο σημείο είναι ευσταθές. Αν  $\tau > 0$ , τότε το σημείο είναι ασταθές. Ενώ, αν  $\tau = 0$ , τότε έχουμε *ουδέτερα ευσταθές κέντρο* (μιγαδικές ιδιοτιμές).

γ) αν  $\Delta = 0$ , τότε τουλάχιστον μία ιδιοτιμή είναι μηδενική. Τότε η αρχή των αξόνων δεν είναι απομονωμένο στάσιμο σημείο και έχουμε *ευθεία ή επίπεδο στάσιμων σημείων*.



Σχήμα 3.2: Κατηγοριοποίηση στάσιμων σημείων [1]

### 3.2.2 Διάγραμμα φάσεως και αριθμητικές μέθοδοι βήματος

Το διανυσματικό πεδίο στο πεδίο φάσεως (phase portrait) περιγράφεται από το σύστημα εξισώσεων ή την ισοδύναμη διανυσματική εξίσωση:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2) \\ \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2) \end{aligned} \quad \text{ή} \quad \dot{\underline{x}} = \underline{f}(\underline{x}) \quad (3.11)$$

όπου:  $\underline{x} = (x_1, x_2)$ ,  $\underline{f} = (f_1, f_2)$

<sup>28</sup> Δηλαδή όλο το επίπεδο αποτελείται από στάσιμα σημεία. Αυτό εξηγείται, εύκολα, αφού από το σύστημα εξισώσεων προκύπτει

$\dot{\underline{x}} = 0$ .



Στην γενική περίπτωση, οι εξισώσεις (3.11) είναι μη γραμμικές. Η εύρεση των τροχιών του συστήματος, υπολογίζονται στην πράξη με την χρήση αριθμητικών μονοβηματικών μεθόδων (time-stepper). Λέγοντας «βηματικές» μέθοδοι, εννοούμε ότι οι υπολογισμοί γίνονται με βήμα στον χρόνο, το οποίο είναι σταθερό (μονοβηματική). Οι πιο γνωστές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η Μέθοδος Euler και η Μέθοδος Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης. Θα δώσουμε μια σύντομη περιγραφή των δύο αριθμητικών μεθόδων.

- **Μέθοδος Euler :**

Η μέθοδος Euler ή μέθοδος εφαπτομένης είναι μια 1<sup>ης</sup> τάξης<sup>29</sup> αριθμητική μέθοδος. προκύπτει από τον τύπο της κλίσης της συνάρτησης  $f$  σε δεδομένο σημείο. Η συνάρτηση  $f$  τώρα εξαρτάται από το  $x$ , αλλά επιπλέον και από τον αντίστοιχο χρόνο  $t$ :  $x=x(t)$ . Δηλαδή έχουμε  $f = f(t, x)$ . Θεωρούμε ένα αρχικό σημείο  $(x_o, f(t_o, x_o))$ . Έστω  $h$  (ή  $\Delta t$ ) το σταθερό βήμα της μεθόδου. Έστω  $x_1$  αντίστοιχο σημείο για τον επόμενο χρόνο  $t_1=t_o+h$ . Τότε από τον τύπο της εφαπτόμενης της  $x=x(t)$  στο σημείο  $t=t_o$  προκύπτει ο τύπος της μεθόδου:

$$\dot{x}|_{t_o} = f(t_o, x_o) = \frac{x_1 - x_o}{h} \Rightarrow x_1 = x_o + f(t_o, x_o) \cdot h \quad (3.12)$$

Και η μέθοδος τρέχει βήμα-βήμα καθώς προσεγγίζει τη χρονική εξέλιξη της μεταβλητής  $x$ . Ο γενικός τύπος της μεθόδου στις 2 διαστάσεις είναι ο εξής:

$$\tilde{x}_{n+1} = \tilde{x}_n + \tilde{f}(t_n, \tilde{x}_n) \cdot h, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.13)$$

- **Μέθοδος Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> Τάξης :**

Η μέθοδος Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης<sup>29</sup> βασίζεται στην «ιδέα» της μεθόδου Euler, με την διαφορά ότι παίρνει μια καλύτερη προσέγγιση για την εφαπτόμενη. Συγκεκριμένα, η μέθοδος παίρνει έναν σταθμισμένο (weighted) μέσο όρο τιμών της  $f = f(t, x)$ , δηλαδή δίνονται με διαφορετικό «βάρους» σε διαφορετικά σημεία του διαστήματος  $t_n \leq t \leq t_{n+1}$ . Ο γενικός τύπος της μεθόδου στις 2 διαστάσεις είναι ο ακόλουθος:

$$\tilde{x}_{n+1} = \tilde{x}_n + \frac{1}{6}(\tilde{k}_1 + 2\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3 + \tilde{k}_4) \quad (3.14)$$

$$\tilde{k}_1 = \tilde{f}(\tilde{x}_n) \cdot h$$

$$\tilde{k}_2 = \tilde{f}(\tilde{x}_n + \frac{1}{2}\tilde{k}_1) \cdot h$$

$$\tilde{k}_3 = \tilde{f}(\tilde{x}_n + \frac{1}{2}\tilde{k}_2) \cdot h$$

$$\tilde{k}_4 = \tilde{f}(\tilde{x}_n + \tilde{k}_3) \cdot h$$

όπου:

<sup>29</sup> Αποδεικνύεται ότι το ολικό σφάλμα αποκοπής (total truncation error) φράσσεται για την μέθοδο Euler από μία σταθερά επί  $h$ , ενώ για την μέθοδο Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης από μια σταθερά επί  $h^4$  [6].

Στην παραπάνω σχέση (3.14) της μεθόδου Runge-Kutta καθένα απο τα διανύσματα είναι διαστάσεων  $2 \times 1$ . Σαν βήμα της μεθόδου η τιμή  $h = \Delta t = 0.1$  δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σε περιπτώσεις που το βήμα αλλάζει θα δηλώνεται.

**Συμπέρασμα :** Η μέθοδος Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης είναι πιο ακριβής από την μέθοδο Euler, με αντίστοιχο υπολογιστικό κόστος. Προτιμούμε την πρώτη μέθοδο στους υπολογισμούς μας.

### 3.2.3 Γραμμικοποίηση διαφορικών συστημάτων

Θεωρούμε το σύστημα μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων της σχέσης (3.11). Έστω  $(x_1^*, x_2^*)$  ένα στάσιμο σημείο του συστήματος, τότε ισχύει:

$$f_1(x_1^*, x_2^*) = f_2(x_1^*, x_2^*) = 0 \quad (3.15)$$

Θέτω τις νέες μεταβλητές :  $\begin{cases} u = x_1 - x_1^* \\ v = x_2 - x_2^* \end{cases}$  τέτοιες ώστε να είναι μικρές διαταραχές

κοντά στο στάσιμο σημείο. Προκειμένου, να δούμε αν οι διαταραχές αυτές φθίνουν ή αυξάνουν με τον χρόνο, χρειαζόμαστε δύο διαφορικές εξισώσεις των μεταβλητών  $u, v$ . Από το ανάπτυγμα Taylor των συνεχών συναρτήσεων  $f_1, f_2$  στο πεδίο δράσης θα έχω:

$$\begin{aligned} \dot{u} &= \dot{x}_1 = f_1(x_1^* + u, x_2^* + v) && \Leftrightarrow \\ \dot{u} &= f_1(x_1^*, x_2^*) + u \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + v \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + O(u^2, v^2, uv) && \begin{matrix} f_1(x_1^*, x_2^*)=0 \\ \Leftrightarrow \end{matrix} \\ \dot{u} &= u \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + v \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + O(u^2, v^2, uv) && (3.16) \end{aligned}$$

Σημειώνουμε ότι οι μερικές παράγωγοι στο δεύτερο μέλος υπολογίζονται στο σημείο  $(x_1^*, x_2^*)$ . Οι τετραγωνικοί όροι που περιέχονται στο υπόλοιπο της σειράς Taylor  $O(u^2, v^2, uv)$  είναι πολύ μικροί (λόγω μικρών διαταραχών), οπότε μπορούν να αγνοηθούν. Κατά τον ίδιο τρόπο, υπολογίζουμε για την μεταβλητή  $v$ :

$$\dot{v} = u \frac{\partial f_2}{\partial x_1} + v \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + O(u^2, v^2, uv) \quad (3.17)$$

Επομένως, από σχέσεις (3.16) και (3.17) έπεται ότι οι διαταραχές εξελίσσονται σύμφωνα με τον νόμο:

$$\begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} + Q(u^2, v^2, uv) \quad (3.18)$$

Ο πίνακας  $J$  υπολογίζεται στο σημείο  $(x_1^*, x_2^*)$  και ονομάζεται *πίνακας Jacobian*:

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{pmatrix}_{(x_1^*, x_2^*)} \quad (3.19)$$

Αγνοώντας τους τετραγωνικούς όρους στη σχέση (3.18), προκύπτει η γνωστή γραμμικοποίηση του συστήματος (3.11) γύρω από το στάσιμο σημείο  $(x_1^*, x_2^*)$ :

$$\begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

**Σχόλιο :** Το γραμμικοποιημένο σύστημα (3.20) δίνει ποιοτικά ορθή αναπαράσταση του πεδίου φάσεων του αρχικού μη γραμμικού συστήματος (3.11), μόνο στην περίπτωση όπου το στάσιμο σημείο του αρχικού συστήματος δεν ανήκει στις συνοριακές περιπτώσεις που συζητήσαμε στην Ενότητα 3.1.1 (Βλ. Σχήμα 3.2). Με άλλα λόγια, αν το γραμμικοποιημένο σύστημα προβλέπει σάγμα ή κόμβο ή σπείρα, τότε το στάσιμο σημείο του αρχικού συστήματος είναι -πράγματι- σάγμα ή κόμβος ή σπείρα.

### 3.2.4 Γραμμικοποίηση αλγεβρικο-διαφορικών συστημάτων

Έστω ένα σύστημα εξισώσεων της μορφής:

$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(x_1, x_2) \quad (3.21)$$

$$0 = f_2(x_1, x_2) \quad (3.22)$$

Το σύστημα αυτό που αποτελείται από μια διαφορική και μια αλγεβρική εξίσωση ονομάζεται *ολοκληρο-διαφορικό σύστημα εξισώσεων*<sup>30</sup>. Τα στάσιμα σημεία του παραπάνω συστήματος προκύπτουν από την επίλυση του προβλήματος σε μόνιμη κατάσταση:

$$f_1(x_1, x_2) = f_2(x_1, x_2) = 0 \quad (3.23)$$

Η ευστάθεια των σημείων ισορροπίας προσδιορίζεται από την γραμμικοποίηση του συστήματος των σχέσεων γύρω από τα σημεία ισορροπίας (Βλ. Προηγούμενη Ενότητα). Έστω πάλι  $u = \Delta x_1 = x_1 - x_1^*$  και  $v = \Delta x_2 = x_2 - x_2^*$ , τότε έχουμε:

$$\begin{pmatrix} \dot{u} \\ \dot{0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

<sup>30</sup> Γνωστά και ως **differential-algebraic equation systems (DAE's)**. Τέτοιο σύστημα είναι και αυτό που περιγράφει το μοντέλο της STR-PEMF κυπέλης που θα αναλύσουμε στο Κεφάλαιο 4.

Επιλύουμε το σύστημα στην περίπτωση όπου η Jacobian  $\frac{\partial f_2}{\partial x_2}$  είναι ομαλός πίνακας (δηλαδή  $\det\left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right) \neq 0$ ). Στην περίπτωση αυτή -και μόνο- μπορούμε να απαλείψουμε

την  $v$  μεταβλητή από το γραμμικοποιημένο σύστημα (3.24) και επιλύοντας ως προς  $\dot{u}$  προκύπτει:

$$\dot{u} = \left( \frac{\partial f_1}{\partial x_1} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial f_2^{-1}}{\partial x_2} \right) \cdot u \quad (3.25)$$

Άρα, η ευστάθεια του συστήματος προσδιορίζεται, πλέον, από τις ιδιοτιμές του πίνακα  $\left[ \frac{\partial f_1}{\partial x_1} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial f_2^{-1}}{\partial x_2} \right]$ . Όμως, από ανάλυση πινάκων, μπορεί ναδειχθεί ότι:

$$\det(A) = \det\left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right) \cdot \det\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial f_2^{-1}}{\partial x_2}\right) \quad (3.26)$$

Η σχέση δείχνει καθαρά ότι η Jacobian  $\left[ \frac{\partial f_1}{\partial x_1} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial f_2^{-1}}{\partial x_2} \right]$  που καθορίζει την

ευστάθεια του DAE συστήματος γίνεται ιδιάζουσα (δηλ.  $\det\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1} - \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial f_2^{-1}}{\partial x_2}\right) = 0$ )

ταυτόχρονα με την  $A$  με την απαίτηση η Jacobian  $\frac{\partial f_2}{\partial x_2}$  είναι ομαλός πίνακας.

**Συμπέρασμα :** Άρα, για να έχουμε μια διακλάδωση saddle-node, αρκεί η  $A$  να γίνεται σε αυτό το σημείο μη ομαλός πίνακας. Αυτό βέβαια αναμενόταν από την επίλυση του συστήματος ισοροπίας (Βλ. Σχέση (3.23)).

### 3.2.5 Θεωρία διακλαδώσεων

Θα αποφύγουμε εδώ την διατύπωση αυστηρών ορισμών και θα επιχειρήσουμε να δώσουμε μια περισσότερο εποπτική εικόνα των διακλαδώσεων στις σύγχρονες εφαρμογές. Θα ξεκινήσουμε με μονοδιάστατα συστήματα και θα περάσουμε σε συστήματα περισσότερων διαστάσεων.

Τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφονται από διαφορικές εξισώσεις, στην πλειονοψηφία τους παρουσιάζουν κάποια εξάρτηση από παραμέτρους. Η ποιοτική συμπεριφορά τέτοιων συστημάτων μπορεί να εμφανίσει μεταβολές μεταβαλλομένων των τιμών των παραμέτρων από τις οποίες εξαρτάται. Πιο συγκεκριμένα, κατά την συνεχή μεταβολή των τιμών των παραμέτρων, τα στάσιμα σημεία του συστήματος μπορεί να «καταστρέφονται», να «γεννώνται» ή να μεταβάλλεται η ευστάθειά τους. Οι μεταβολές αυτές, αν και όπου συμβαίνουν ονομάζονται *διακλαδώσεις (bifurcations)*, ενώ οι τιμές των παραμέτρων για τις οποίες εμφανίζονται ονομάζονται *σημεία αναστροφής (bifurcation points)*. Τα αντίστοιχα διαγράμματα που αναπαριστούν τη μεταβολή στις τιμές και το είδος ευστάθειας των στάσιμων σημείων ενός συστήματος συναρτήσει των τιμών της παραμέτρου ονομάζεται *διάγραμμα διακλάδωσης (bifurcation diagram)*.

Οι διακλαδώσεις είναι σημαντικές αφού μας παρέχουν μοντέλα μετάβασης και αστάθειας καθώς μια παράμετρος ελέγχου μεταβάλλεται. Ένα κλασικό παράδειγμα από τη μηχανική είναι ο λυγισμός μιας πακτωμένης στο κάτω άκρο ελαστικής ράβδου υπό την επίδραση κατακόρυφης φόρτισης στο άλλο άκρο. Μέχρι μια τιμή του φορτίου, η ράβδος μπορεί να «αντέξει» το φορτίο και να παραμείνει ευθεία. Αυξάνοντας όμως το φορτίο, παρατηρούμε ότι σε κάποια τιμή (κρίσιμη τιμή φορτίου) η ράβδος λυγίζει και περνάει σε ασταθή κατάσταση. Το φορτίο είναι η παράμετρος και η μέγιστη απόκλιση της ράβδου από τον κατακόρυφο άξονα είναι η μεταβλητή του συστήματος.

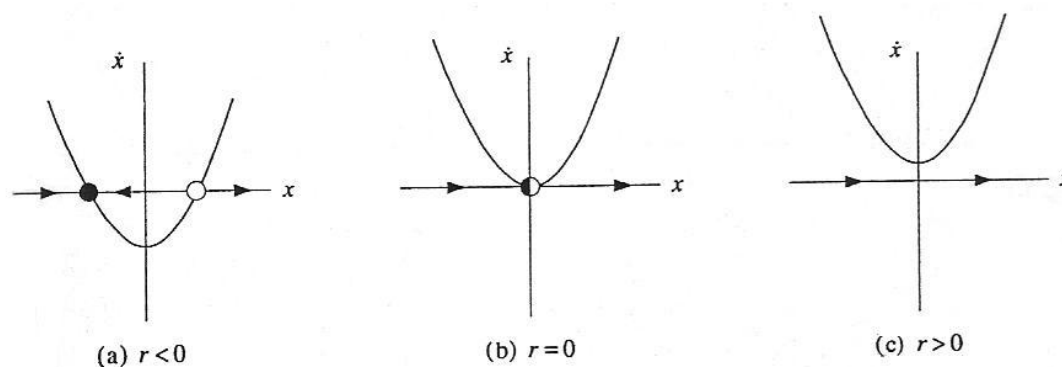
Έπειτα περνάμε σε μία σύντομη παρουσίαση των βασικών κατηγοριών διακλαδώσεων που μπορούμε να συναντήσουμε [1]:

### 1. Διακλάδωση Σάγματος (Saddle-Node Bifurcation):

Η διακλάδωση σάγματος αποτελεί βασικό τύπο διακλάδωσης. Στον τύπο αυτό διακλάδωσης, τα στάσιμα σημεία «γεννώνται» και «καταστρέφονται». Καθώς μεταβάλλεται η τιμή της παραμέτρου, τα στάσιμα σημεία πλησιάζουν, ενώνονται και στη συνέχεια εξαφανίζονται. Το παράδειγμα της ακόλουθου συστήματος  $1^{\text{ης}}$  τάξης με παράμετρο  $r$  είναι χρήσιμο.

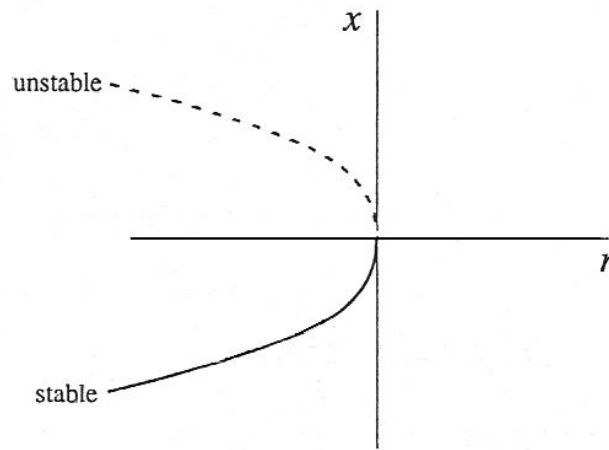
$$\dot{x} = r + x^2 \quad (3.27)$$

Παρατηρούμε για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $r$  πώς μεταβάλλεται το πλήθος των στάσιμων σημείων και το είδος της ευστάθειας. Σημειώνουμε ότι με μαύρη κουκκίδα απεικονίζονται τα ευσταθή σημεία, ενώ με κενή κουκκίδα τα ασταθή.



**Σχήμα 3.3:** Στάσιμα σημεία για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $r$  [1]

Έπειτα, παίρνουμε το διάγραμμα διακλάδωσης της μεταβλητής  $x$ . Παρατηρούμε ότι το διάγραμμα δίνει πληροφορίες για το είδος ευστάθειας και τις τιμές των στάσιμων σημείων. Στο σημείο  $(0,0)$  έχουμε σημείο αναστροφής (bifurcation point).



**Σχήμα 3.4:** Διάγραμμα διακλάδωσης [1]

Η εξίσωση (3.27) καλείται *κανονική μορφή της διακλάδωσης σάγματος*, από το ανάπτυγμα Taylor της συνάρτησης  $f$  του συστήματος με κέντρο το σημείο  $(x^*, r_c)$ , όπου  $r_c$  η κρίσιμη τιμή της παραμέτρου, λόγω της εφαπτομενικής συνθήκης

$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{(x^*, r_c)} = 0$ , προκύπτει διαδοχικά:

$$\dot{x} = f(x^*, r_c) + (x - x^*) \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{(x^*, r_c)} + (r - r_c) \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{(x^*, r_c)} + \frac{1}{2} (x - x^*)^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{(x^*, r_c)} + O(x^3, r^2)$$

$$\begin{aligned} f(x^*, r_c) = 0 \\ \Leftrightarrow \\ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{(x^*, r_c)} = 0 \end{aligned}$$

$$\dot{x} = a(r - r_c) + b(x - x^*)^2 \quad (3.28)$$

$$\text{όπου : } a = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{(x^*, r_c)}, \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{(x^*, r_c)}$$

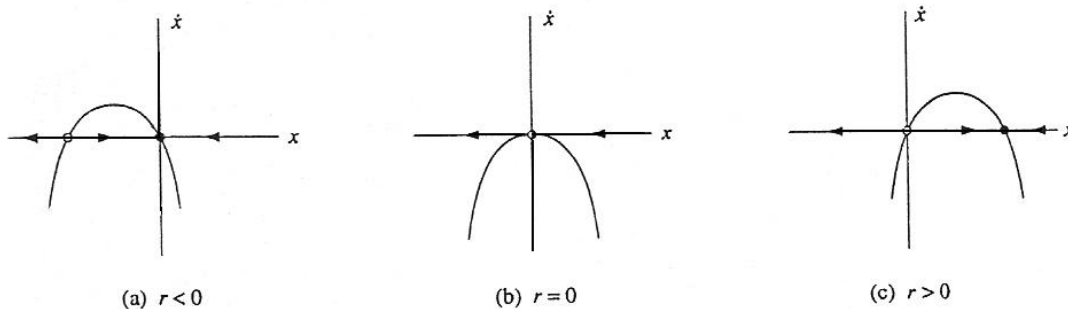
Είναι προφανές ότι η εξίσωση (3.27) προκύπτει από την εξίσωση (3.28) για  $r_c = x^* = 0$  και με κανονικοποίηση των συντελεστών  $a, b$ .

## 2. Διακλάδωση Κρίσιμης Μετάβασης (Transcritical Bifurcation)

Στον τύπο αυτό διακλάδωσης, έχουμε απουσία ολικής καταστροφής στάσιμων σημείων, το πλήθος των στάσιμων σημείων αλλάζει κατά το πέρασμα από την κρίσιμη τιμή της παραμέτρου κατά ένα. Στην κρίσιμη τιμή της παραμέτρου έχουμε ένα (ημιευσταθές) στάσιμο σημείο. Η κανονική μορφή μιας διακλάδωσης κρίσιμης μετάβασης προκύπτει με ανάλογο τρόπο με την διακλάδωση σάγματος και είναι η εξής:

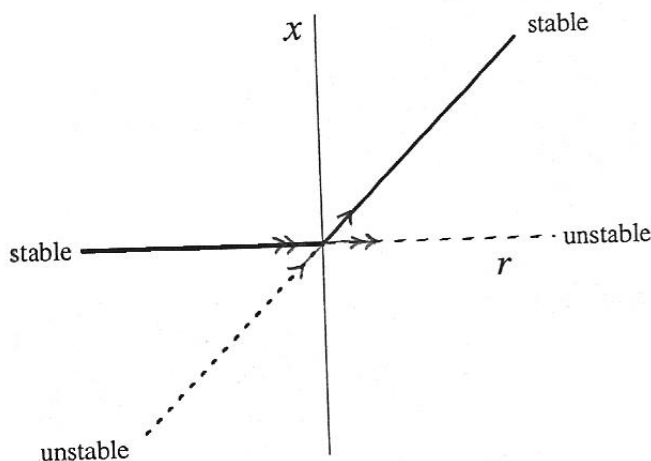
$$\dot{x} = rx - x^2 \quad (3.29)$$

Έχουμε το ακόλουθο σχήμα με βάση τις διάφορες τιμές της παραμέτρου  $r$ :



**Σχήμα 3.5:** Στάσιμα σημεία για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $r$  [1]

Το διάγραμμα διακλάδωσης αποτελείται από επεκτεινόμενες ημιευθείες στην αρχή των αξόνων και σε δύο φορείς:



**Σχήμα 3.6:** Διάγραμμα διακλάδωσης [1]

### 3. Διακλάδωση “Δίκρανο” (Pitchfork Bifurcation)

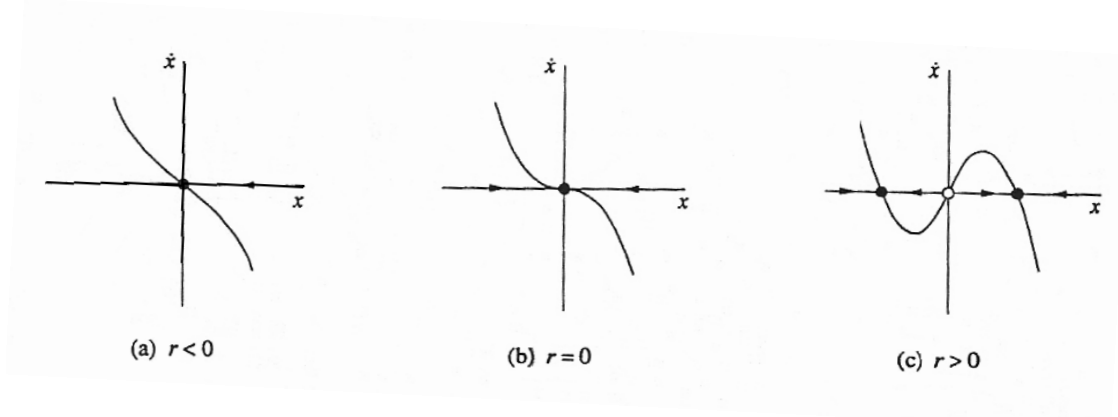
Ο τύπος αυτός διακλάδωσης συναντάται συνήθως σε φυσικά προβλήματα που παρουσιάζουν συμμετρία (π.χ. προβλήματα που παρουσιάζει χωρική συμμετρία ανάμεσα σε δύο πλευρές). Στην περίπτωση αυτή, τα στάσιμα σημεία εμφανίζονται και εξαφανίζονται στα συμμετρικά μέρη. Η ελαστική ράβδος παρουσιάζει διακλάδωση δίκρανο αφού για μεγαλύτερες τιμές φόρτισης από την κρίσιμη, η ράβδος λυγίζει είτε αριστερά είτε δεξιά. Έτσι η αρχική κατακόρυφη ευθυγράμμιση της ράβδου μεταπίπτει σε αστάθεια, ενώ δύο νέα ασταθή στάσιμα σημεία εμφανίζονται. Βασικά υπάρχουν δύο βασικές υποκατηγορίες των διακλαδώσεων δίκρανο. Αυτές είναι οι εξής:

#### 3.a Υπερκρίσιμη Διακλάδωση “Δίκρανο” (Supercritical Pitchfork Bifurcation)

Η κανονική μορφή αυτής της διακλάδωσης περιγράφεται από την εξίσωση:

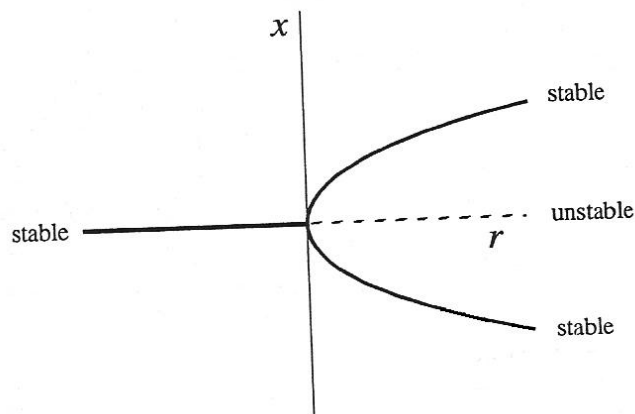
$$\dot{x} = rx - x^3 \quad (3.30)$$

Η διακλάδωση αυτή εμφανίζει περιττή συμπεριφορά, αφού αν  $f(x) = \dot{x}$  τότε ισχύει  $f(-x) = -f(x)$ . Με άλλα λόγια έχει κέντρο συμμετρίας την αρχή των αξόνων για κάθε τιμή της παραμέτρου  $r$ . Παρατηρούμε ότι για  $r > 0$  το ευσταθές στάσιμο σημείο γίνεται ασταθές, ενώ εμφανίζονται δύο νέα ευσταθή στάσιμα σημεία στις θέσεις  $x^* = \pm\sqrt{r}$ :



**Σχήμα 3.7:** Στάσιμα σημεία για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $r$  [1]

Το ακόλουθο διάγραμμα διακλάδωσης εξηγεί την προέλευση της ονομασίας αυτής της κατηγορίας διακλαδώσεων:



**Σχήμα 3.8:** Διάγραμμα διακλάδωσης [1]

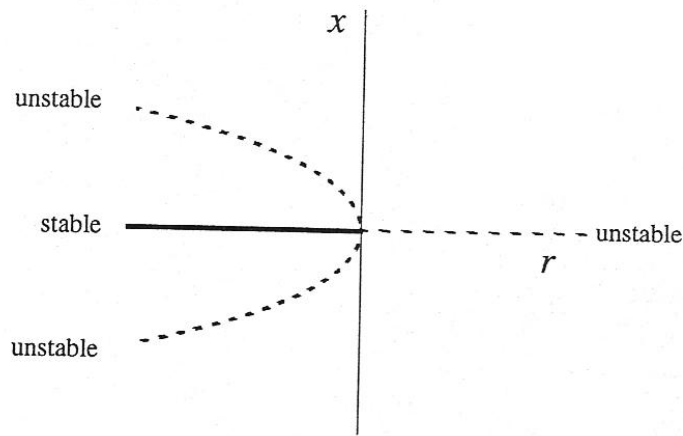
### 3.b Υποκρίσιμη Διακλάδωση “Δίκρανο” (Subcritical Pitchfork Bifurcation)

Στην προηγούμενη περίπτωση ο όρος  $-x^3$  λειτουργούσε υπέρ της ευστάθειας του συστήματος, σαν δύναμη επαναφοράς. Στην περίπτωση της υποκρίσιμης διακλάδωσης  $+x^3$  συμβαίνει το αντίθετο. Έχουμε την ακόλουθη εξίσωση.

$$\dot{x} = rx + x^3 \quad (3.31)$$

Έτσι, καθώς η τιμή της παραμέτρου  $r$  «τρέχει» από το  $-\infty$  στο  $+\infty$  μέσω της αρχής των αξόνων, τα δύο ασταθή και ένα ευσταθές στάσιμο σημείο μετατρέπονται σε ένα ασταθές. Η γεωμετρία του σχήματος δεν αλλάζει (Βλ. Σχήμα 3.8). Στο διάγραμμα διακλάδωσης οι δύο κλάδοι ενώνονται σε μία ασταθή ημιευθεία στην αρχή των αξόνων:





**Σχήμα 3.9:** Διάγραμμα διακλάδωσης [1]

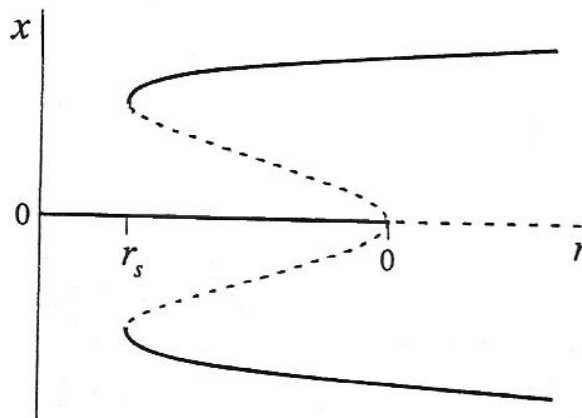
**Σχόλιο :** Σε φυσικά συστήματα η «εκρηκτική» αυτή αστάθεια αντι-σταθμίζεται από έναν παράγοντα πέμπτης τάξης. Εξετάζουμε έτσι την ακόλουθη ενδιαφέρουσα διακλάδωση.

#### 4. Τροποποιημένη (Προς Ευστάθεια) Υποκρίσιμη Διακλάδωση “Δίκρανο”

Η κανονική μορφή μιας τέτοιας διακλάδωσης είναι η εξής.

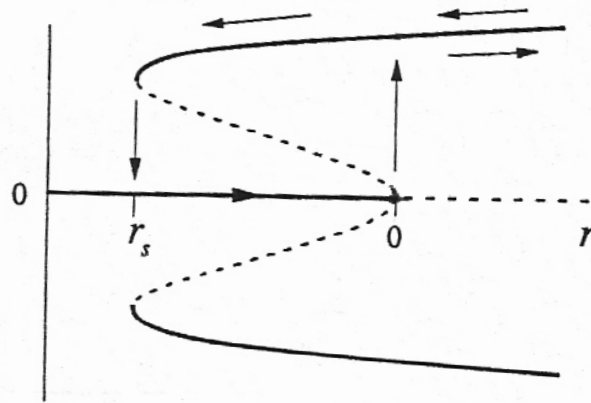
$$\dot{x} = rx + x^3 - x^5 \quad (3.32)$$

Το διάγραμμα διακλάδωσης που προκύπτει είναι το ακόλουθο:



**Σχήμα 3.10:** Διάγραμμα Διακλάδωσης [1]

Παρατηρούμε ότι για  $r < 0$  έχουμε την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή έναν οριζόντιο ευσταθή κλάδο και δύο ασταθείς παραβολικούς κλάδους, όπως επίσης και για  $r > 0$  έχουμε τη συνένωση των κλάδων σε έναν οριζόντιο ασταθή κλάδο. Το νέο δεδομένο είναι ότι χάρις στον παράγοντα  $x^5$ , οι δύο ασταθείς κλάδοι ( $r < 0$ ) αναστρέφονται και γίνονται ευσταθείς στην τιμή  $r = r_s < 0$ . Οι κλάδοι αυτοί είναι μεγάλου πλάτους (large amplitude branches) και εξακολουθούν να υπάρχουν για κάθε  $r > r_s$ .



**Σχήμα 3.11:** Πορεία στάσιμου σημείου καθώς μεταβάλλεται η παράμετρος  $r$  [1]

**Σχόλιο 1 :** Η αρχική συνθήκη καθορίζει ποιο είναι το στάσιμο σημείο στο οποίο θα συγκλίνει η τροχιά, καθώς  $t \rightarrow \infty$ . Το σημείο  $(0,0)$  είναι ευσταθές σε μικρές διαταραχές, όχι όμως σε μεγάλες (τοπικά ευσταθές).

**Σχόλιο 2:** Η παρουσία πολλών στάσιμων καταστάσεων για  $r < 0$  επιτρέπει την πιθανότητα αλμάτων και υστέρησης. Συγκεκριμένα, η κατάσταση του συστήματος παραμένει στο σημείο  $(0,0)$ . Καθώς η παράμετρος  $r$  περνάει από την τιμή  $r=0$  και αυξάνει, η κατάσταση μεταπίπτει στον άνω (ή κάτω) ευσταθή κλάδο, όπου και συνεχίζει να κινείται για αυξανόμενο  $r$ . Αν τώρα το  $r$  αρχίζει και φθίνει, πρέπει να φτάσουμε σε μια τιμή  $r_d < r_s$ , ώστε να πετύχουμε το «άλμα» της κατάστασης προς το σημείο  $(0,0)$  (Βλ. Σχήμα 3.11).

**Σχόλιο 3 :** Η διακλάδωση στην θέση  $r = r_s < 0$  είναι μια διακλάδωση σάγματος, κατά την οποία εμφανίζονται ένα ευσταθές και δύο ασταθή σημεία, καθώς αυξάνει το  $r$ .

### 5. Ατελείς Διακλαδώσεις (Imperfect Bifurcations)

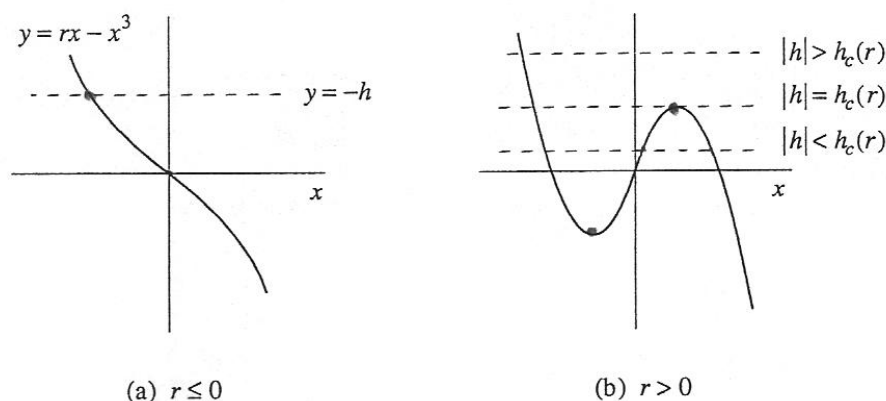
Όλες οι προηγούμενες περιπτώσεις αφορούν συστήματα που παρουσιάζουν συμμετρία. Στον πραγματικό κόσμο, όμως, ακόμα και όταν επιδιώκεται ο σχεδιασμός συμμετρικών συστημάτων αυτό μπορεί να γίνει πράξη μόνο κατά προσέγγιση. Μια μικρή ατέλεια, οδηγεί σε διαφοροποιήσεις κατά την επιλογή μεταξύ δύο καταστάσεων, όπως ο λυγισμός της ράβδου αριστερά ή δεξιά.

Θεωρούμε έτσι ένα σύστημα που παρουσιάζει διακλάδωση υπερκρίσιμης ταλάντωσης δίκρανο στο οποίο υπάρχει κάποια ατέλεια. Αυτή εκπροσωπείται από τον όρο  $h$  (παράμετρος ατέλειας):

$$\dot{x} = h + rx - x^3 \quad (3.33)$$

Διακρίνουμε τις περιπτώσεις : α) αν  $h = 0$ , τότε έχουμε την γνωστή περίπτωση 3.a, β) Αν  $h \neq 0$ , τότε έχουμε δύο παραμέτρους στο σύστημα. Για την διευκόλυνση της διερεύνησης, θεωρούμε την παράμετρο  $r$  ακλόνητη σε μία τιμή και αναζητούμε τις μεταβολές στην ευστάθεια του συστήματος καθώς μεταβάλλεται το  $h$ . Σχεδιάζουμε σε κοινό διάγραμμα τις καμπύλες  $C_1 : y = rx - x^3$  και  $C_2 : y = -h$  για  $r \leq 0$  και  $r > 0$  για

αντίστοιχα (Βλ. Σχήμα 3.12). Στην πρώτη περίπτωση ( $r \leq 0$ ), έχουμε ένα σημείο τομής, ενώ στην δεύτερη ( $r > 0$ ) τα σημεία τομής μπορεί να είναι ένα, δύο ή τρία. Για  $r > 0$ , στην κρίσιμη περίπτωση όπου η οριζόντια ευθεία  $C_2$  είναι εφαπτόμενη στο τοπικό μέγιστο ή τοπικό ελάχιστο της  $C_1$ , δηλαδή  $|h| = h_{cr}(r)$ , τότε έχουμε διακλάδωση σάγματος.



**Σχήμα 3.12:** Στάσιμα σημεία δεδομένης της τιμής της παραμέτρου  $r$  για διάφορες τιμές της παραμέτρου ασυμμετρίας  $h$  [1]

Υπολογίζουμε την θέση εμφάνισης τοπικού μεγίστου:

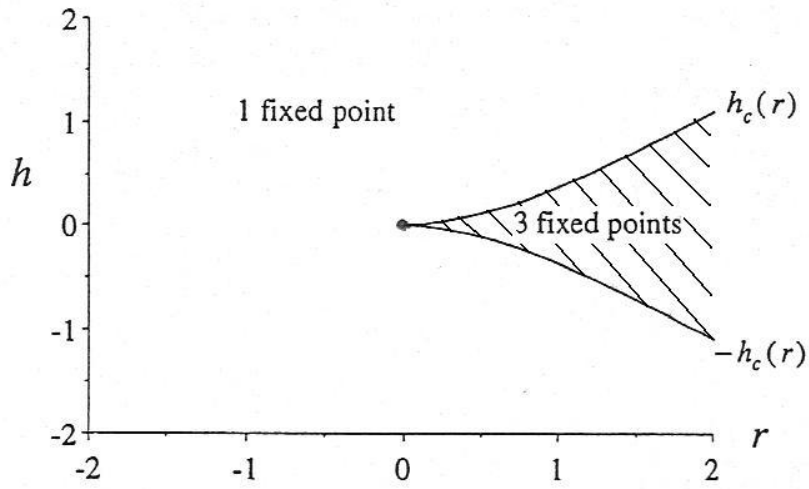
$$\frac{d}{dx}(rx - x^3) = r - 2x^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad x_{\max} = \sqrt{\frac{r}{3}} \quad (3.34)$$

Άρα εμφανίζονται διακλαδώσεις σάγματος για  $h = \pm h_{cr}(r)$  όπου:

$$h_{cr}(r) = rx_{\max} - x_{\max}^3 = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{r}{3}} \quad \Rightarrow \quad h_{cr}(r) = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{r}{3}} \quad (3.35)$$

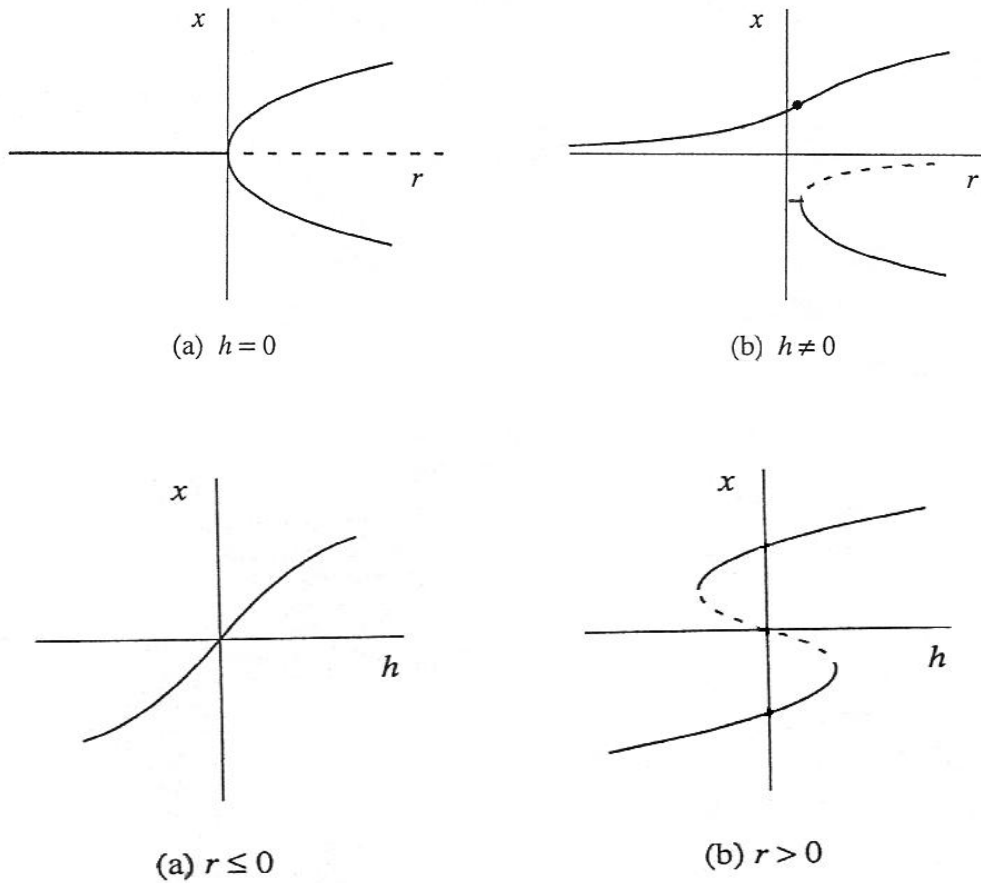
Έτσι έχουμε τις λεγόμενες καμπύλες διακλάδωσης (*bifurcation curves*) στο επίπεδο  $(r, h)$ , όπου φαίνεται ότι τέμνονται εφαπτομενικά στο σημείο  $(0, 0)$  (Βλ. Σχήμα 3.13). Το σημείο  $(0, 0)$  ονομάζεται *σημείο ακίδας* (*cusp point*). Διακλαδώσεις σάγματος συμβαίνουν στις συνοριακές καμπύλες των δύο συμπληρωματικών επιφανειών, με εξαίρεση το σημείο ακίδας, όπου έχουμε διακλάδωση *συνδιάστασης-2* (*codimension-2 bifurcation*)<sup>31</sup>. Το διάγραμμα αυτό καλείται *διάγραμμα ευστάθειας* (*stability diagram*) ή *διάστημα παραμέτρων* (*parameter space*).

<sup>31</sup> Ο όρος αυτός σημαίνει ότι απαιτείται η ρύθμιση δύο παραμέτρων προκειμένου να παραχθεί ο συγκεκριμένος τύπος διακλάδωσης. Σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις θεωρούμε ότι έχουμε *διακλαδώσεις συνδιάστασης-1*.



**Σχήμα 3.13:** Διάστημα παραμέτρων  $r, h$  [1]

Τα μονοπαραμετρικά διαγράμματα διακλάδωσης  $(x^*, r)$  και  $(x^*, h)$  είναι τα ακόλουθα :



**Σχήμα 3.14:** Μονοπαραμετρικά ( $r$  και  $h$ ) διαγράμματα διακλάδωσης [1]

Στο  $(x^*, r)$  διάγραμμα διακλάδωσης παρατηρούμε ότι η διακλάδωση δίκρανο «σπάει» σε δύο τμήματα, το άνω τμήμα είναι ευσταθές, ενώ το κάτω τμήμα αποτελείται από έναν ασταθή και έναν ευσταθή κλάδο. Ο ευσταθής κλάδος είναι προσπελάσιμος στην περίπτωση μεγάλων διαταραχών. Στο  $(x^*, h)$  διάγραμμα διακλάδωσης έχουμε έναν ευσταθή κλάδο για  $r \leq 0$ , ενώ στην δεύτερη περίπτωση όπου  $r > 0$  έχουμε δύο ευσταθείς κλάδους και έναν ασταθή ο οποίος εμφανίζεται στην περιοχή  $|h| < h_{cr}(r)$ .

## 5. Διακλαδώσεις Τύπου Hopf (Hopf Bifurcations)

Για λόγους οικονομίας, προσπερνούμε τις ομώνυμες με τις παραπάνω διακλαδώσεις σε διδιάστατα μη γραμμικά προβλήματα. Αναφέρουμε, απλώς, ότι οι κανονικές των διακλαδώσεων αυτών προκύπτουν από την αντίστοιχη εξίσωση στη μία διάσταση (Βλ. Σχέσεις (3.27), (3.29), (3.30), (3.31), (3.32), (3.33)) συμπεριλαμβανομένης και της εξίσωσης για την δεύτερη μεταβλητή<sup>32</sup>:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, h) \\ \dot{y} &= -y \end{aligned} \quad (3.36)$$

Αντιθέτως, θα σταθούμε σε έναν τύπο διακλάδωσης που παίζει «κομβικό» ρόλο στην ανάλυση μη γραμμικών συστημάτων δύο διαστάσεων. Ο συγκεκριμένος τύπος διακλάδωσης εμφανίζεται στην ανάλυση των συστημάτων CSRT και PEMFC (Βλ. Ενότητες 3.4, 3.5).

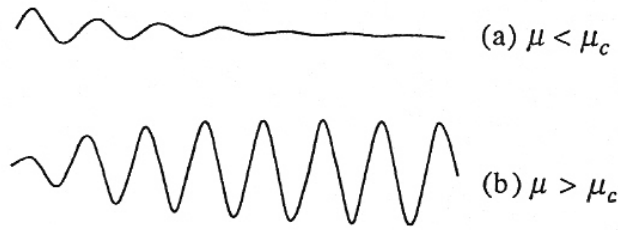
Έστω ένα διδιάστατο σύστημα το οποίο εμφανίζει ένα ευσταθές στάσιμο σημείο. Από κριτήρια ευστάθειας, οι ιδιοτιμές  $\lambda_1, \lambda_2$  του πίνακα Jacobian (Βλ. Ενότητα 3.2.3) βρίσκονται στο αριστερό μιγαδικό ημιεπίπεδο [25, 26]. Στην περίπτωση αυτή είτε  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathcal{R}_-$ , είτε  $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathcal{C}$  με  $\text{Re}\{\lambda_1, \lambda_2\} < 0$  και  $\lambda_1 = \bar{\lambda}_2$ . Για να μετατραπεί το στάσιμο σημείο σε ασταθές, θα πρέπει τουλάχιστον μία ιδιοτιμή να «περάσει» στο δεξί μιγαδικό ημιεπίπεδο<sup>33</sup>. Στην πραγματικότητα, «περνάνε» και οι δύο συζυγείς μιγαδικές ιδιοτιμές.

### 5.a Υπερκρίσιμη Διακλάδωση Τύπου Hopf (Supercritical Hopf Bifurcation)

Υποθέτουμε ότι έχουμε ένα φυσικό σύστημα που εμφανίζει αρμονική απόσβεση προς μια τιμή ισορροπίας. Ο ρυθμός αυτής της απόσβεσης (ρυθμός μείωσης πλάτους αρμονικής ταλάντωσης) εξαρτάται από την παράμετρο ελέγχου  $\mu$ . Καθώς το  $\mu$  μεταβάλλεται από τα αρνητικά προς τα θετικά, σε κάποια τιμή ( $\mu = \mu_{cr}$ ) η φθίνουσα ταλάντωση (ευστάθεια) μετατρέπεται στιγμιαία σε ταλάντωση σταθερού πλάτους (ουδέτερη ευστάθεια) και αμέσως μετά σε ταλάντωση αυξανόμενου πλάτους (αστάθεια) (Βλ. Σχήμα 3.15). Τότε λέμε ότι το σύστημα μετέρχεται μιας υπερκρίσιμης διακλάδωσης τύπου Hopf (supercritical Hopf bifurcation). Στο πεδίο φάσεων (Βλ. Ενότητα 3.2.1, 3.2.2) αυτό μεταφράζεται σαν μετάβαση από ευσταθή σπείρα σε ασταθή σπείρα που περικλείεται σε έναν ελλειπτικό οριακό κύκλο [1].

<sup>32</sup> Για περισσότερες λεπτομέρειες [1, 7].

<sup>33</sup> Για τις κατηγορίες διακλαδώσεων σάγατος, δίκρανο, και κρίσιμης μετάβασης σε διδιάστατα συστήματα συμβαίνει, αντίστοιχα, η μία πραγματική ιδιοτιμή να περνάει από την  $\lambda=0$ .



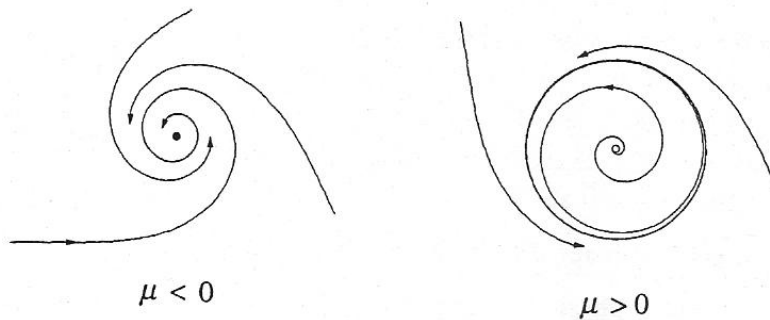
**Σχήμα 3.15:** Χρονική συμπεριφορά λύσεων σε υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf [1]

Μια απλή περίπτωση εμφάνισης διακλάδωσης τύπου Hopf περιγράφεται από τις εξισώσεις σε πολικές συντεταγμένες:

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \mu r - r^3 \\ \dot{\theta} &= \omega + br^2 \end{aligned} \quad (3.37)$$

Παρατηρούμε ότι το σύστημα περιέχει τρεις παραμέτρους : α)  $\mu$ : ρυθμίζει την ευστάθεια του στάσιμου σημείου στο  $(0,0)$ , β)  $\omega$ : δίνει τη συχνότητα των μικρών ταλαντώσεων, γ)  $b$ : συσχετίζει τη συχνότητα με το πλάτος για ταλαντώσεις μεγαλύτερου πλάτους.

Διακρίνουμε τις περιπτώσεις. Όταν  $\mu < 0$ , τότε αρχή των αξόνων ( $r=0$ ) είναι ευσταθής σπείρα με φορά που εξαρτάται από το πρόσημο της παραμέτρου  $\omega$ . Όταν  $\mu = 0$ , η αρχή είναι επίσης ευσταθής σπείρα, αλλά με αλγεβρική σύγκλιση (Βλ. Σχήμα 3.17). Τέλος, όταν  $\mu > 0$ , τότε εμφανίζεται μια ασταθής σπείρα με κέντρο την αρχή και ένας ευσταθής οριακός κύκλος (limit cycle) ακτίνας  $r = \sqrt{\mu}$  (Βλ. Σχήμα 3.16).



**Σχήμα 3.16:** Διάγραμμα φάσεων πριν και μετά την εμφάνιση υπερκρίσιμης διακλάδωσης Hopf. Εκθετική σύγκλιση [1].

Έπειτα, προκειμένου να δούμε τη μεταβολή στις ιδιοτιμές του συστήματος (3.37) καθώς μεταβάλλονται οι παράμετροι, φέρουμε τις εξισώσεις σε καρτεσιανή μορφή. Για  $x = r \cos \theta$  και  $y = r \sin \theta$  (3.38), προκύπτει:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \dot{r} \cos \theta - r \dot{\theta} \sin \theta \stackrel{(3.31)}{=} (\mu r - r^3) \cos \theta - r(\omega + br^2) \sin \theta \stackrel{(3.32)}{\Rightarrow} \\ \dot{x} &= \mu x - \omega y - (\cos \theta + b \sin \theta) r^3 \Rightarrow \\ \dot{x} &= \mu x - \omega y + O(r^3) \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} \bullet \quad \dot{y} = r \sin \theta + r \dot{\theta} \cos \theta & \stackrel{(3.31)}{=} (\mu r - r^3) \sin \theta + r(\omega + br^2) \cos \theta & \stackrel{(3.32)}{\Rightarrow} \\ \dot{y} = \mu y + \omega x + (b \cos \theta - \mu \sin \theta) r^3 & & \Rightarrow \end{aligned}$$

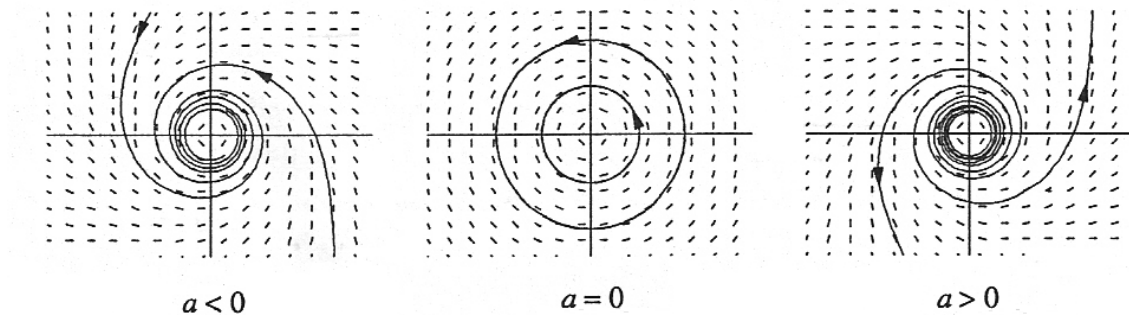
$$\dot{y} = \omega x + \mu y + O(r^3) \quad (3.40)$$

Οπότε ο πίνακας Jacobian στην αρχή των αξόνων είναι ο:

$$J = \begin{pmatrix} \mu & -\omega \\ \omega & \mu \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

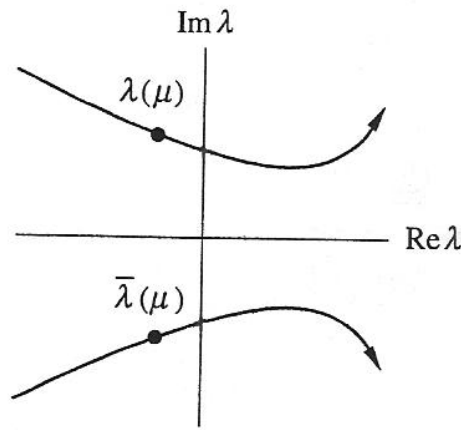
με ιδιοτιμές:  $\lambda = \mu \pm \omega i$  (3.42)

Αναφερόμενοι στην δεύτερη περίπτωση, όπου σχηματίζεται ο οριακός κύκλος, είναι δυνατόν να υπολογίσουμε τα χαρακτηριστικά του (μέγεθος και περίοδος) σύμφωνα με τους λεγόμενους κανόνες του *Thumb*. Το μέγεθος του οριακού κύκλου αυξάνει με συνεχή τρόπο από το μηδέν και αυξάνει ανάλογα με την ποσότητα  $\sqrt{\mu - \mu_c}$ , όπου  $\mu \rightarrow \mu_c^+$ . Η περίοδος του οριακού κύκλου είναι  $T = \frac{2\pi}{\text{Im}\{\lambda\}} + O(\mu - \mu_c)$  και ισχύει ακριβώς στο σημείο γέννησης αυτού.



**Σχήμα 3.17:** Διάγραμμα φάσεων κατά την εμφάνιση υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf. Αλγεβρική σύγκλιση [1].

Έπειτα, είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στην απλοϊκή περίπτωση της διακλάδωσης του συστήματος (3.37) και των διακλαδώσεων σε συστήματα που συναντάμε σε εφαρμογές. Πρώτον, στην πλειοψηφία συστημάτων όπου εμφανίζεται μια διακλάδωση Hopf, οι οριακοί κύκλοι που εμφανίζονται δεν είναι τέλειοι κύκλοι, αλλά είναι ελλειπτικοί και το σχήμα τους διαταράσσεται, καθώς η παράμετρος  $\mu$  απομακρύνεται από την κρίσιμη τιμή της. Δεύτερον, στο σύστημα (3.37) οι ιδιοτιμές -καθώς το  $\mu$  μεταβάλλεται- κινούνται σε οριζόντια γραμμή (το φανταστικό μέρος δεν εξαρτάται από την παράμετρο  $\mu$ ). Κανονικά, όμως, οι ιδιοτιμές διασχίζουν τον φανταστικό άξονα, ακολουθώντας καμπύλη τροχιά με μη μηδενική κλίση (Βλ. Σχήμα 3.18).



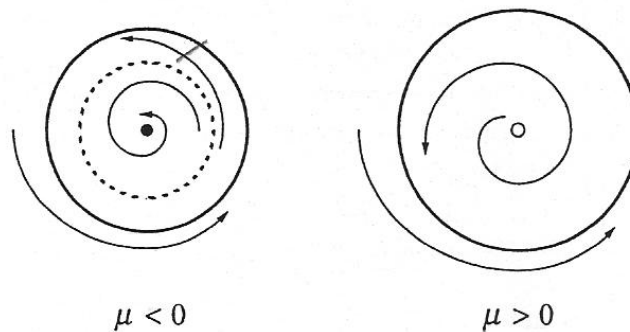
**Σχήμα 3.18:** Πορεία ιδιοτιμών κατά την εμφάνιση υπερκρίσιμης διακλάδωσης Hopf

### 5.b Υποκρίσιμη Διακλάδωση Τύπου Hopf (Subcritical Hopf Bifurcation)

Η υποκρίσιμη διακλάδωση τύπου Hopf είναι και αυτή που απαιτεί μεγαλύτερη προσοχή σε εφαρμογές μηχανικής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι τροχιές «μεταπηδούν» σε κάποιον μακρινό ελκυστή (στάσιμο σημείο, οριακός κύκλος, άπειρο). Θεωρούμε το διδιάστατο μη γραμμικό σύστημα σε πολικές συντεταγμένες:

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \mu r + r^3 - r^5 \\ \dot{\theta} &= \omega + br^2 \end{aligned} \quad (3.43)$$

Παρατηρούμε την παρουσία του παράγοντα αστάθειας  $r^3$ , ο οποίος οδηγεί τις τροχιές μακριά από την αρχή των αξόνων. Διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις. Όταν  $\mu < 0$ , έχουμε έναν ευσταθή οριακό κύκλο και ένα ευσταθές σημείο στην αρχή. Ενδιάμεσα έχουμε έναν νοητό ασταθή οριακό κύκλο. Καθώς αυξάνει η παράμετρος  $\mu$ , ο ασταθής οριακός κύκλος «περισφίγγεται» γύρω από το ευσταθές σημείο. Για  $\mu = 0$ , συμβαίνει η υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf, όπου ο ασταθής οριακός κύκλος αποκτά μηδενική ακτίνα, ενώ η ευσταθής αρχή μετατρέπεται σε ασταθή. Όταν  $\mu > 0$ , τότε ο αρχικός ευσταθής οριακός κύκλος είναι, πλέον, ο μοναδικός ελκυστής στο διάγραμμα φάσεων. Έτσι, λύσεις που βρίσκονται κοντά στην αρχή των αξόνων αναγκάζονται καταλήγουν σε ταλαντώσεις μεγάλου πλάτους (Βλ. Σχήμα 3.18). Το πλάτος αυτό καθορίζεται από το μέγεθος του οριακού κύκλου.



**Σχήμα 3.19:** Διάγραμμα φάσεων πριν και μετά την εμφάνιση υποκρίσιμης διακλάδωσης Hopf [1]



**Σχόλιο 1:** Το σύστημα παρουσιάζει υστέρηση (*hysteresis*). Αφότου μια λύση του συστήματος αποκτήσει χαρακτηριστικά ταλάντωσης μεγάλου πλάτους, τότε αυτή δεν επανέρχεται στην αρχική της μορφή με τη μείωση της παραμέτρου  $\mu$  στην τιμή 0. Αποδεικνύεται ότι η συμπεριφορά αυτή διατηρείται μέχρι και την τιμή  $\mu = -0.25$ , όπου ο ευσταθής και ο ασταθής οριακός κύκλος διαχωρίζονται και ο δεύτερος απομακρύνεται από τον πρώτο [1, 7].

**Σχόλιο 2:** Δεν μπορούμε να αποφανθούμε ποιο από τα δύο παραπάνω είδη διακλαδώσεων Hopf παρουσιάζει ένα σύστημα χρησιμοποιώντας την κλασική μέθοδο της γραμικοποίησης. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούμε το «πέρασμα» των ιδιοτιμών από το αριστερό στο δεξιό μιγαδικό ημιπίεδο. Πρακτικά, ένας τέτοιος διαχωρισμός γίνεται με την χρήση υπολογιστή.

**Σχόλιο 3:** Σχηματίζουμε διάφορα στιγμιότυπα του διαγράμματος φάσεων για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $\mu$ . Συγκεκριμένα, αν κατά τη μετάβαση ενός σημείου από την ευστάθεια στην αστάθεια συμβαίνει να εμφανίζεται ένας μικρού μεγέθους ευσταθής οριακός κύκλος, τότε έχουμε υπερκρίσιμη διακλάδωση Hopf. Ειδάλλως, έχουμε υποκρίσιμη διακλάδωση Hopf όπου ο ελκυστής βρίσκεται μακριά από το στάσιμο σημείο, ενώ παρατηρείται υστέρηση κατά την αντίστροφη μεταβολή της παραμέτρου.

### 5.c Εκφυλισμένη Διακλάδωση Τύπου Hopf (Degenerate Hopf Bifurcation )

Η συμπεριφορά του συστήματος εδώ δεν θυμίζει τις παραπάνω δύο περιπτώσεις. Ένα κλασικό παράδειγμα εκφυλισμένης διακλάδωσης τύπου Hopf είναι το φυσικό εκκρεμές<sup>34</sup> (Βλ. Εξίσωση 3.44). Καθώς η παράμετρος  $\mu$  (παράγοντας απόσβεσης) φθίνει από τα θετικά στα αρνητικά, παρατηρούμε ότι το στάσιμο σημείο στην αρχή από ευσταθή σπείρα μετατρέπεται σε ασταθή. Όταν  $\mu = 0$ , έχουμε μια οικογένεια από κλειστές «λωρίδες» που πλαισιώνουν την αρχή. Φυσικά οι «λωρίδες» αυτές εξ' ορισμού δεν είναι οριακοί κύκλοι (non-isolated) και άρα δεν μιλάμε για διακλάδωση Hopf. Τη στιγμή αυτή λέμε ότι το σύστημα διέρχεται μιας εκφυλισμένης διακλάδωσης Hopf.

$$\ddot{x} + \mu \dot{x} + \sin x = 0 \quad (3.44)$$

Η αξιοσημείωτη αυτή συμπεριφορά εμφανίζεται σε μη συντηρητικά συστήματα τα οποία μετατρέπονται ακαριαία (στο στάσιμο σημείο) σε συντηρητικά. Τότε το στάσιμο σημείο γίνεται ελλειπτικό κέντρο

### 3.2.6 Μέθοδος Newton και Arc-length Continuation

Παραπάνω εκθέσαμε τα βασικά είδη διακλαδώσεων. Το αμέσως επόμενο ζήτημα που ανακύπτει είναι η διαμόρφωση του διαγράμματος διακλάδωσης δεδομένου ενός μη γραμμικού διδιάστατου συστήματος.

Παρακάτω, αναλύουμε την βασική αριθμητική μέθοδο, την οποία και θα αναπτύξουμε σε κώδικα στο MATLAB (Βλ. Ενότητα 3.3). Πρόκειται για τη μέθοδο Newton. Προγραμματιστικά, εμφανίζονται κάποιες δυσκολίες κατά την διαδικασία κατασκευής ενός κώδικα που θα επιλύει το παραπάνω πρόβλημα (π.χ. απειρισμός παραγώγου στα σημεία αναστροφής). Επομένως, θα χρειαστούμε μια διαδικασία που θα τροποποιεί κατάλληλα την παραπάνω μέθοδο, ώστε να έχουμε την απρόσκοπτη κατασκευή του διαγράμματος διακλάδωσης. Το ρόλο της διαδικασίας αυτής παίρνει η μέθοδος Arc-length continuation.

<sup>34</sup> Στα αγγλικά *damped pendulum*. Για περισσότερες λεπτομέρειες [1, 3, 6].

**-Μέθοδος Newton :** Το κυρίαρχο εργαλείο μας για την εύρεση των στάσιμων σημείων είναι η Μέθοδος Newton. Θα δώσουμε μια ιδέα για τον τρόπο που αυτή «δουλεύει» σε μονοδιάστατα προβλήματα. Στις περισσότερες διαστάσεις εφαρμόζουμε τον γενικευμένο τύπο της μεθόδου.

Έστω ότι έχουμε μια συνάρτηση  $g : \mathcal{R} \rightarrow \mathcal{R}$ , η οποία είναι  $C^1$  – παραγωγίσιμη στο  $\mathcal{R}$  με μη μηδενική παράγωγο «κοντά» στα σημεία τομής της  $C_g$  με τον οριζόντιο άξονα. Λέγοντας «κοντά», εννοούμε μια περιοχή γύρω από την πραγματική λύση  $x^*$ , στην οποία δεν αλλάζει η μονοτονία της  $g$  (πλην της περίπτωσης της διπλής ρίζας, όπου η  $C_g$  παρουσιάζει σημείο επαφής με τον άξονα στην πραγματική λύση) και η οποία εξαρτάται από την ίδια την συνάρτηση  $g$ . Αν πάρουμε ένα σημείο  $x_0$  «κοντά» στην λύση και φέρουμε κατακόρυφη ευθεία, προκύπτει ένα σημείο τομής με την  $C_g$ . Το σημείο  $x_0$  καλείται «σημείο εκκίνησης». Από το σημείο αυτό  $(x_0, g(x_0))$  φέρουμε την εφαπτομένη στην  $C_g$ . Το σημείο τομής της εφαπτόμενης με τον οριζόντιο άξονα –έστω  $x_1$ – αποτελεί την νέα προσέγγιση. Έπειτα παίρνουμε σαν αρχικό σημείο το  $x_1$  και επαναλαμβάνουμε την παραπάνω διαδικασία εωσότου η προσέγγισή μας βρεθεί αρκούντως κοντά στην πραγματική λύση  $x^*$ . Ένα κριτήριο τερματισμού της παραπάνω διαδικασίας είναι η απόλυτη τιμή των δύο τελευταίων προσεγγιστικών λύσεων να είναι ένας πολύ μικρός θετικός αριθμός. Η Μέθοδος Newton (ή Newton-Raphson) στην μία διάσταση δίνεται από τον ακόλουθο αναδρομικό τύπο:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{g(x_n)}{g'(x_n)}, \text{ όπου } x_0 \text{ σημείο εκκίνησης και } n=0, 1, \dots \quad (3.45)$$

Υπάρχουν, όμως, περιπτώσεις όπου η Μέθοδος Newton αποτυγχάνει (μη ομαλός ο πίνακας Jacobian του συστήματος στο αρχικό σημείο), όπως θα δούμε παρακάτω. Θεωρούμε την ακόλουθη ανάλυση που αναφέρεται σε  $(n \times n)$  συστήματα μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων. Έστω το ακόλουθο Σύστημα  $n$  μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων με  $n$  αγνώστους, το οποίο δίνεται σε πεπλεγμένη μορφή:

$$\vec{\dot{x}} = \vec{f}(\vec{x}) \quad (3.46)$$

Όπου :

$$\vec{\dot{x}} = (\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_n)$$

$$\vec{f}(\vec{x}) = (f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \dots, f_n(\vec{x}))$$

Αναζητούμε τα στάσιμα σημεία, επιλύοντας τη μητρική εξίσωση  $\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0}$ . Με άλλα λόγια αναζητούμε τις ρίζες της  $\vec{f}$ . Έστω ότι το σημείο  $\vec{x} = \vec{x}^*$  είναι στάσιμο σημείο. Τότε αναπτύσσοντας κατά Taylor γύρω από το  $\vec{x}^*$  θα έχω:

$$\vec{\dot{x}} = \vec{f}(\vec{x}^*) + \underline{J}_f(\vec{x}^*) \cdot (\vec{x} - \vec{x}^*) + \frac{1}{2!} \cdot \underline{J}_f^2(\vec{x}^*) \cdot (\vec{x} - \vec{x}^*)^2 + O(3) \quad (3.47)$$

Θέτοντας όπου  $u = x - x^*$  και παραλείποντας τους μη γραμμικούς όρους, λόγω ποιοτικής ισοδυναμίας του γραμμικοποιημένου και του αρχικού συστήματος (Βλ. Ενότητα 3.2.3), προκύπτει το ακόλουθο γραμμικοποιημένο (linearized) σύστημα:

$$\vec{\dot{u}} = \underline{J}_f(\vec{0}) \cdot u \quad (3.48)$$

Όπου:

$$J_f(\vec{0}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial u_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial u_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial u_1} & \frac{\partial f_n}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial u_n} \end{bmatrix}_{\vec{u}=\vec{0}}$$

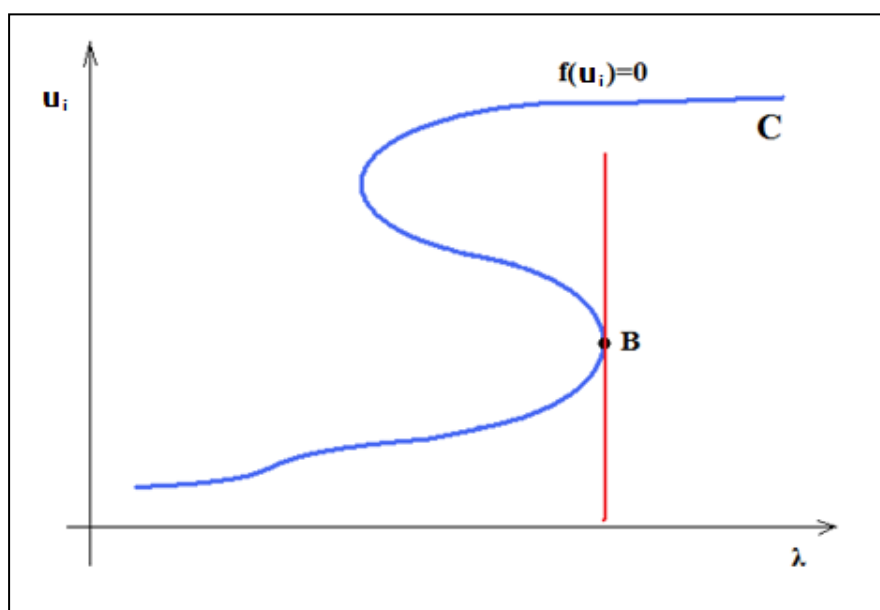
Η μέθοδος Newton στις  $n$  διαστάσεις περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$J_f \cdot \vec{\delta x} = -\vec{f} \quad (3.49)$$

Υπάρχουν, όμως περιπτώσεις, όπου λόγω μεταβολής της παραμέτρου  $\lambda$  του συστήματος, η καμπύλη της εξίσωσης  $\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0}$  πραγματοποιεί αναστροφή ως προς τον οριζόντιο άξονα του διαγράμματος διακλάδωσης (Βλ. Σχήμα 3.20). Αυτό, πρακτικά, σημαίνει ότι η τομή των καμπυλών  $S_1 : f_1(x_1, x_2) = z_1$ ,  $S_2 : f_2(x_1, x_2) = z_2$  εφάπτονται στο επίπεδο  $(\Pi) : x_1 x_2$  (όπου ισχύει  $z_1 = z_2 = 0$ ).

Έστω  $\vec{x}^* = (x_1^*, x_2^*)$  το σημείο αυτό. Επομένως υπάρχει υπερεπίπεδο  $H$  που εφάπτεται των δύο καμπυλών στο σημείο επαφής. Οι εφαπτόμενες προς τους δύο άξονες των  $x_1, x_2$  είναι παράλληλες προς αυτούς και επομένως οι μερικές παράγωγοι των  $f_1, f_2$  είναι μηδενικές στο σημείο αυτό. Τότε ο πίνακας  $J_f(\vec{0})$  γίνεται μηδενικός και επομένως ο πίνακας Jacobian του συστήματος  $J_f(\vec{0})$  είναι μη ομαλός.

Άρα στην περίπτωση αυτή η Μέθοδος Newton αποτυγχάνει να συνεχίσει τους υπολογισμούς (Βλ. Σχέση 3.49). Το σημείο  $(\vec{x}^*, \lambda)$  του διαγράμματος διακλάδωσης, για το οποίο συμβαίνει το πλήθος των στάσιμων σημείων να μεταβάλλεται στιγμιαία ονομάζεται *σημείο διακλάδωσης* (*turning point*).



**Σχήμα 3.20:** Εμφάνιση σημείου αναστροφής

Επομένως, είδαμε αναλυτικά πώς η Μέθοδος Newton, τελικώς, αποτυγχάνει να προχωρήσει στο επόμενο βήμα, όταν «συναντά» σημεία διακλάδωσης.

Προκειμένου να αντιπαρέλθουμε το μειονέκτημα αυτό της μεθόδου θα εφαρμόσουμε μια «υβριδική» -θα λέγαμε- μέθοδο, η οποία σε σύγκριση με την προηγούμενη δεν σταματάει σε σημεία διακλάδωσης. Ο πυρήνας της νέας μεθόδου δεν είναι άλλη από τη Μέθοδο Newton.

**-Μέθοδος Pseudo-Arclength :** Αν ο πίνακας Jacobian του Συστήματος  $J_f(\vec{0})$  ήταν ομαλός πίνακας, δεν θα αντιμετωπίζαμε κανένα πρόβλημα. Η Μέθοδος Newton θα έκανε «μια χαρά» την «δουλειά της»... Επομένως, το βασικό ζήτημα είναι να δημιουργήσουμε μια «εναλλακτική» μέθοδο, στην οποία θα εφαρμόζεται η Μέθοδος Newton, «δουλεύοντας» όμως πάντα σε έναν αντιστρέψιμο πίνακα. Θεωρούμε τον ακόλουθο φορμαλισμό, ο οποίος εισάγει μια νέα παράμετρο στο αρχικό σύστημα. Αυτή είναι η  $s$ , η οποία κινείται πάνω στον τοπικό άξονα της εφαπτομένης στην καμπύλη σε ένα σημείο  $(u, \lambda)$ , το οποίο λαμβάνει πλέον την παραμετρική μορφή  $(u(s), \lambda(s))$ . Το αρχικό σύστημα παίρνει την εξής (πεπλεγμένη) μορφή [43, 44]:

$$\vec{\dot{x}} = \vec{G}(\vec{x}, \lambda) \quad (3.50)$$

Όπου :

$$\vec{\dot{x}} = (\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_n)$$

$$\vec{G}(\vec{x}, \lambda) = (G_1(\vec{x}, \lambda), G_2(\vec{x}, \lambda), \dots, G_n(\vec{x}, \lambda))$$

Ακολουθεί η ανάλυση για την εξαγωγή των νέων εξισώσεων της τροποποιημένης Μεθόδου Newton (Βλ. Σχήμα 3.21):

1. Πυθαγόρειο Θεώρημα Στο  $\triangle AB\Gamma$  :

Προσέγγιση :  $(A\Gamma) \approx (A\Delta) = |\delta s|$ .

Τότε :  $\|\delta \vec{u}\|^2 + |\delta \lambda|^2 = |\delta s|^2 \Leftrightarrow \left\| \frac{\delta \vec{u}}{\delta s} \right\|^2 + \left| \frac{\delta \lambda}{\delta s} \right|^2 = 1 \Leftrightarrow$

$$\|\dot{u}_0\|^2 + |\dot{\lambda}_0|^2 - 1 = 0 \quad (3.51)$$

2. Καμπύλη Διακλάδωσης  $C : G(u, \lambda) = 0$  :

$$C : \vec{G}(\vec{u}, \lambda) = \vec{0} \quad \begin{matrix} \vec{u} = \vec{u}(s) \\ \Rightarrow \\ \lambda = \lambda(s) \end{matrix} \quad \frac{d}{ds} \left[ \vec{G}(\vec{u}(s), \lambda(s)) \right]_{s=s_0} = \vec{0} \quad \Leftrightarrow$$

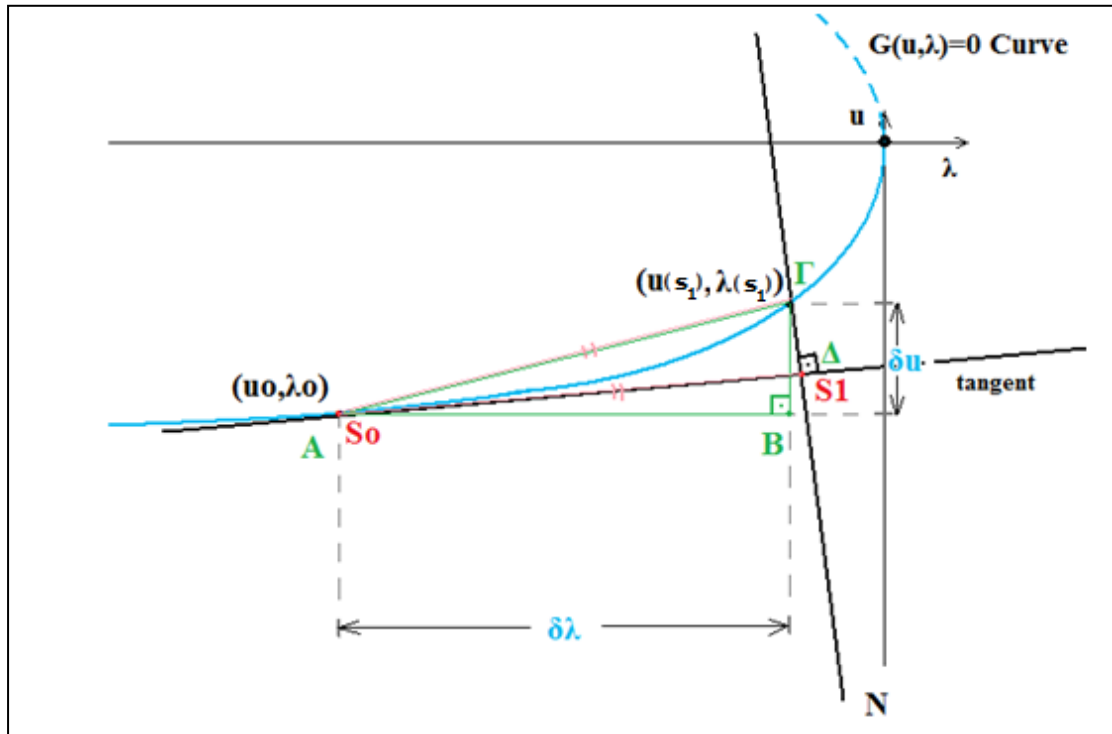
$$\left( \frac{\partial \vec{G}}{\partial \vec{u}} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial s} \right)_{s=s_0} + \left( \frac{\partial \vec{G}}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial s} \right)_{s=s_0} = \vec{0} \quad \Leftrightarrow$$

$$\vec{G}_u \cdot \dot{u}_0 + \vec{G}_\lambda \cdot \dot{\lambda}_0 = \vec{0} \quad (3.52)$$

3. Κάθετο Υπερεπίπεδο  $N$  Στην Απόσταση Κατά  $s - s_0$  Από Σημείο Επαφής Εφαπτόμενη:

Ο τύπος του υπερεπιπέδου  $N$  δίδεται από την σχέση (Βλ. Παράρτημα Ε) :

$$N(\vec{u}(s), \lambda(s)) = \dot{u}_0 \cdot (\vec{u}(s) - \vec{u}(s_0)) + \dot{\lambda}_0 \cdot (\lambda(s) - \lambda(s_0)) - (s - s_0) = 0 \quad (3.53)$$



**Σχήμα 3.21:** Παραμετροποίηση Σημείων Καμπύλης. Μέθοδος Arc-length Continuation.

Οι σχέσεις (3.51), (3.52), (3.53) αποτελούν τη νέα διατύπωση του αρχικού προβλήματος (Βλ. Σχέση (3.15)) και πάνω σε αυτή βασίζεται η υβριδική μέθοδος που θα αναπτύξουμε, η οποία είναι γνωστή ως Μέθοδος Pseudo-Arclength Continuation.

## 3.3 Κατάσρωση Αλγορίθμων Επίλυσης

### 3.3.1 Αριθμητικές μέθοδοι βήματος

#### 1. Μέθοδος Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> Τάξης

Όπως έχουμε δει και στην Ενότητα 3.2.3 η βασική αριθμητική μέθοδος, που πραγματοποιεί την χρονική ολοκλήρωση των λύσεων του αρχικού συστήματος με ικανοποιητική ακρίβεια είναι η μέθοδος Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης<sup>35</sup>. Η μέθοδος αυτή είναι μια βηματική μέθοδος με σταθερό βήμα στον χρόνο. Μια καλή τιμή για το βήμα είναι  $h=\Delta t=0.1$ , η οποία δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αναφερόμαστε σε διδιάστατα συστήματα.

Η δομή του αλγορίθμου είναι η ακόλουθη:

**Input :** Α.Σ.  $(t_o, \overline{x(t_o)})$ , χρόνος εκτέλεσης  $t_f$ , τιμή παραμέτρου συστήματος  $\lambda$ .

**Output :** η προσεγγιστική τελική λύση  $\overline{x}_f = (x_1, x_2)_f$  και η μορφή της χρονικής ολοκλήρωσης των μεταβλητών.

**Βήμα 1 :** Αρχικές συνθήκες σε μεταβλητές και χρόνο  $(t_o, \overline{x(t_o)})$ .

**Βήμα 2 :** Δήλωση βήματος  $h$  και τιμών στις παραμέτρους  $\lambda$  (κ.α.) του συστήματος.

**Βήμα 3 :** Αρχικοποίηση επαναληπτικού βρόγχου.

**Βήμα 4 :** Επαναληπτικός βρόγχος με συνθήκη χρονικού διαστήματος εκτέλεσης.

**Βήμα 5 :** Τελική λύση  $\overline{x}_f = (x_1, x_2)_f$  (μ.ο. λύσεων των 5 τελευταίων επαναλήψεων).

**Βήμα 6 :** Εξαγωγή διαγραμμάτων χρονικής ολοκλήρωσης μεταβλητών συστήματος.

Στο Βήμα 4, εφαρμόζουμε τις σχέσεις της μεθόδου για τον υπολογισμό των συντελεστών (Βλ. Σχέση 3.14). Οι συντελεστές  $k_1, k_2, k_3, k_4$  είναι διανύσματα διάστασης 2.

όταν  $t < t_f$

λύση (m) = λύση;

$$k_{11} = k_1(1) = \dot{x}_1 = f_1(x_1, x_2);$$

$$k_{12} = k_1(2) = \dot{x}_2 = f_2(x_1, x_2);$$

<sup>35</sup> Την μέθοδο Euler την παραλείπουμε στην ανάλυση μας. Παρ' όλα αυτά υπάρχει ο αντίστοιχος κώδικας στο Παράρτημα Ζ, ενώ μια σύγκριση ανάμεσα στα αποτελέσματα των δύο μεθόδων δίνεται στην Παράγραφο 3.4 (Βλ. Σχήματα 3.23, 3.24).

$$k_{21} = k_2(1) = f_1(x_1 + \frac{h}{2}k_{11}, x_2);$$

$$k_{22} = k_2(2) = f_2(x_1, x_2 + \frac{h}{2}k_{12});$$

$$k_{31} = k_3(1) = f_1(x_1 + \frac{h}{2}k_{21}, x_2);$$

$$k_{32} = k_3(2) = f_2(x_1, x_2 + \frac{h}{2}k_{22});$$

$$k_{41} = k_4(1) = f_1(x_1 + h \cdot k_{31}, x_2);$$

$$k_{42} = k_4(2) = f_2(x_1, x_2 + h \cdot k_{32});$$

$$t = t + h;$$

$$m = m + 1;$$

Υπενθυμίζουμε ότι ο βρόγχος ξεκινά αφού πρώτα αρχικοποιήσουμε την τοπική μεταβλητή  $m$  ( $m=0$ ). Ο κώδικας που επιλύει τα προβλήματα στην παρούσα εργασία βρίσκεται στο Παράρτημα Ζ. Έπειτα, ο παραπάνω αλγόριθμος δίνει το διάγραμμα της χρονικής ολοκλήρωσης των μεταβλητών του συστήματος για διάφορες τιμές που δίνουμε στην παράμετρο  $\lambda$  (Βλ. Σχήμα 3.23). Επιπλέον, στον αλγόριθμο αυτόν στηρίζομαστε ώστε να αναπαράξουμε τις τροχιές των λύσεων για διάφορες αρχικές συνθήκες για κάποια τιμή της παραμέτρου. Με άλλα λόγια, η απεικόνιση των διαγραμμάτων φάσεως για διάφορες τιμές της παραμέτρου του συστήματος βασίζεται πάνω ακριβώς στη μέθοδο Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης [1, 6, 26].

## 2. Επιλυτές ODE του MATLAB

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μέθοδος Runge-Kutta δεν δίνει καλά αποτελέσματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, όπως είναι η stiff φύση του προβλήματος, πράγμα αρκετά συχνό στις εφαρμογές. Στην περίπτωση αυτή δοκιμάζουμε μικρότερο βήμα για την μέθοδο. Αν και πάλι η μέθοδος αδυνατεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα, χρησιμοποιούμε «έτοιμους» επιλυτές που μας παρέχει το MATLAB. Συγκεκριμένοι επιλυτές επιλύουν, αριθμητικά, συγκεκριμένους τύπους προβλημάτων (Βλ. Πίνακα 3.1) [30, 31, 14].

Οι επιλυτές επιλύουν προβλήματα της μορφής:

$$y'(t) = f(y, t) \quad (3.54)$$

ή γενικότερα προβλήματα της μορφής:

$$\underline{M}(t, y) \cdot \underline{y}'(t) = \underline{f}(y, t) \quad (3.55)$$

Ο πίνακας  $\underline{M}(t, y)$  ονομάζεται μητρώο μάζας (mass matrix) και είναι ο πίνακας συντελεστών του συστήματος. Ο επιλυτής **ode23s** επιλύει προβλήματα με μητρώο μάζας που έχει στοιχεία σταθερούς όρους. Οι επιλυτές **ode15s** και **ode23t** επιλύουν

συστήματα με μη ομαλό μητρώο μάζας (π.χ. διαφορικά-αλγεβρικά (DAE) συστήματα). Η σύνταξη της εντολής επίλυσης με τον επιλυτή **ode15s** (π.χ.) είναι η εξής:

```
...
M = diag([1 0]);
RL=0.8;
% Initial condition for aw and a guess for i.
y0 = [0.638; 0.9];
nH2in=4.5e-6;
nO2in=4.5e-6;
u=nH2in+nO2in;
%tspan = [0 4500000];
tspan = [0 0.05*450000];

options = odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','RelTol',1e-13,...
                'AbsTol',[1e-16 1e-16],'Refine',100);

[t,y] = ode15s(@ftemp,tspan,y0,options,u);
...
```

### Επεξηγήσεις :

1. Το μητρώο μάζας  $M$  δηλώνεται στην αρχή. Εδώ είναι προφανές ότι πρόκειται να επιλύσουμε ένα DAE πρόβλημα.
2. Έχουμε τη σύνταξη της εντολής του επιλυτή  $sol = solver(odefun, [t0,tf], y0, options, input)$  Από τα ορίσματα του *ode15s* επιλυτή έχουμε : α) *odefun* είναι το διάνυσμα των συναρτήσεων  $f_1, f_2$  (Βλ. Σχέση 3.11) και η εντολή το καλεί σαν ανώνυμη συνάρτηση από εξωτερικό m-file, β)  $[t0,tf]$  είναι το χρονικό διάστημα εκτέλεσης της χρονικής ολοκλήρωσης, γ)  $y0$  οι Α.Σ. του προβλήματος, δ) *options* οι προδιαγραφές της μεθόδου, ε)  $u$  η είσοδος του συστήματος [30, 31, 32].

Επιλυτής	Τύπος Προβλήματος	Τάξη Ακρίβειας	Χρήση
ode45	Nonstiff	Μέση	Τις περισσότερες φορές. Είναι ο πρώτος επιλυτής που δοκιμάζουμε .
ode23	Nonstiff	Χαμηλή	Σε προβλήματα με χαλαρή ανοχή ή σε μετρίως stiff προβλήματα .
ode113	Nonstiff	Χαμηλή προς Υψηλή	Σε προβλήματα με περιορισμένη ανοχή ή για την υπολογιστική επίλυση εντατικών προβλημάτων .
ode15s	Stiff	Χαμηλή προς Μέση	Άν η ode45 είναι αργή λόγω stiff προβλήματος
ode23s	Stiff	Χαμηλή	Άν χρησιμοποιείται χαλαρή ανοχή για την επίλυση stiff συστημάτων και σταθερό μητρώο μάζας.
ode23t	Moderately Stiff	Χαμηλή	Για μετρίως stiff προβλήματα σε λύσεις χωρίς αριθμητική απόσβεση.
ode23tb	Stiff	Χαμηλή	Για χαλαρή ανοχή σε stiff προβλήματα .

**Πίνακας 3.1:** Οι επιλυτές συνήθων διαφορικών εξισώσεων του MATLAB

**Σχόλιο :** Σε προβλήματα DAE θα χρησιμοποιούμε αποκλειστικά ODE's επιλυτές. Στον αντιδραστήρα CSRT τον **ode23s** και στην STR-PEMF κυψέλη τον **ode15s**.



### 3.3.2 Αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης εξισώσεων

#### 1. Μέθοδος Newton

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η μέθοδος Newton κυριαρχεί ανάμεσα στις μεθόδους επίλυσης εξισώσεων όπως απαιτείται για την εύρεση των στάσιμων σημείων ενός μη γραμμικού συστήματος διαφορικών εξισώσεων. Ένα ζήτημα που ανακύπτει κατά την εφαρμογή της μεθόδου είναι η επιλογή ενός κατάλληλου αρχικού σημείου  $\bar{x}_0$  (σημείο εκκίνησης). Αν η επιλογή δεν είναι καλή είναι πιθανόν η μέθοδος να αποκλίνει και αυτό λόγω της τοπικής ισχύος της μεθόδου. Επιλέγουμε σαν σημείο την τιμή που προκύπτει από άλλες αριθμητικές μεθόδους επίλυσης εξισώσεων για κάποιες επαναλήψεις (π.χ. Μέθοδος Διχοτόμησης<sup>36</sup>). Εναλλακτικά, επιλέγουμε τις τελικές λύσεις που μας δίνει η Runge-Kutta. Αυτό εξηγείται εύκολα, καθώς αναμένουμε οι λύσεις να συγκλίνουν σε κάποιο στάσιμο σημείο.

Έστω ότι έχουμε μια «καλή» επιλογή για το σημείο εκκίνησης. Ένα δεύτερο ζήτημα είναι η εκλογή κατάλληλης τιμής ανοχής στο σφάλμα των τελικών λύσεων (συνθήκη τερματισμού). Με άλλα λόγια, πότε θεωρούμε ότι η μέθοδος έχει συγκλίνει ικανοποιητικά κοντά στην πραγματική λύση; Σε κάθε επανάληψη της μεθόδου θέτουμε σαν ανοχή την (ευκλείδεια) νόρμα της διανυσματικής μεταβολής των λύσεων  $\|\bar{\delta x}\|$ . Μια καλή επιλογή της τιμής ανοχής είναι  $10^{-12}$  όπου θεωρούμε ότι η μέθοδος έχει συγκλίνει. Τέλος, αναφέρουμε ότι οι συναρτήσεις  $f_i$  είναι  $C^1$  – μερικώς συνεχείς.

Ο αλγόριθμος που διέπει την Μέθοδο Newton για n-διάστατα προβλήματα, όπως το πρόβλημα του αντιδραστήρα CSRT και της STR-PEMF κυψέλης είναι ο εξής [34]:

**Input :** σημείο εκκίνησης  $\bar{x}_0$  , ανοχή μεθόδου (tolerance) , αριθμός εξισώσεων και αγνώστων.

**Output :** η προσεγγιστική λύση ή ένα μήνυμα σφάλματος (υπέρβαση του max αριθμού επαναλήψεων ή μη ομαλός πίνακας Jacobian).

**Βήμα 1 :** Θέσε  $k=0$  και  $\|\bar{\delta x}\|=1$ .

**Βήμα 2 :** Αν  $\|\bar{\delta x}\| > (tolerance)$  , τότε εκτέλεσε τα βήματα 3, 4, 5 , 6.

**Βήμα 3 :** Υπολόγισε τα  $\bar{f}(x)$  και  $J_f(x)$ .

**Βήμα 4 :** Λύσε το γραμμικό σύστημα  $J_f \cdot \bar{\delta x} = -\bar{f}$  .

**Βήμα 5 :** Θέσε  $\bar{x} = \bar{x} + \bar{\delta x}$  .

**Βήμα 6 :** Θέσε  $k = k + 1$  και πήγαινε στο βήμα 2.

**Βήμα 7 :** Η προσεγγιστική λύση είναι  $\bar{x}$  .

<sup>36</sup> Στα αγγλικά **bisection method**. Για περισσότερες λεπτομέρειες [32, 33].

Η μέθοδος Newton συγκλίνει τετραγωνικά<sup>37</sup> (quadratic convergence), αν και μόνο αν ικανοποιούνται οι ακόλουθες συνθήκες (Βλ. Πίνακα 3.2) [33]:

$$1. \exists M > 0: \left\| J_f^{-1}(\vec{x}_k) \right\| < M. \quad (\text{Inverse Matrix is Bounded}) \quad (3.56)$$

$$2. \exists C > 0: \left\| J_f(\vec{x}_k) - J_f(\vec{y}_k) \right\| < C \cdot \left\| \vec{x}_k - \vec{y}_k \right\|_2. \quad (\text{C-Continuous Derivative}) \quad (3.57)$$

k	$x_k$
0	1,00000000
1	0,75036386
2	0,73911289
3	0,73908513
4	0,73908513

**Πίνακας 3.2:** Τετραγωνική σύγκλιση μεθόδου Newton

## 2. Μέθοδος Pseudo Arc-Length Continuation

Το βασικό ερώτημα συνοψίζεται στο εξής: Πώς μπορώ να προγραμματίσω μια βιβλιοθήκη, η οποία να δέχεται σαν δεδομένα τις σταθερές του προβλήματος, την περιοχή δράσης, κάποιες (αναγκαίες) αρχικές συνθήκες και θα απεικονίζει σε κοινό διάγραμμα τα στάσιμα σημεία συναρτήσεων των διαφορών τιμών της εξεταζόμενης παραμέτρου; Η ολοκληρωμένη απάντηση έρχεται από τη μέθοδο Pseudo Arc-length Continuation [43, 44].

Από τις σχέσεις (3.51), (3.52), (3.53) και από μέθοδο Newton προκύπτει ο αλγόριθμος της «υβριδικής» μεθόδου:

**Input :** 2 σημεία εκκίνησης  $\vec{u}_0, \vec{u}_1$ , ανοχή μεθόδου (tolerance), διάστημα παραμέτρου, αριθμός εξισώσεων και αγνώστων.

**Output :** διάγραμμα διακλάδωσης, μέγιστα των οριακών κύκλων που προκύπτουν σε συγκεκριμένη περιοχή τιμών της παραμέτρου, είδος ευστάθειας στάσιμων σημείων διαγράμματος.

**Βήμα 1 :** Θέσε  $k=1$  και  $\delta s$  τέτοιο ώστε : 
$$\left\| \frac{u_1 - u_0}{\delta s} \right\|^2 + \left| \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\delta s} \right|^2 = 1.$$

(Αναμένουμε  $\delta s \in [0.025, 0.050]$ )

<sup>37</sup> Μια ακολουθία λέμε ότι συγκλίνει **τετραγωνικά** όταν το πλήθος των όμοιων σημαντικών ψηφίων ακολουθεί γεωμετρική πρόοδο με βάση το 2 από όρο σε όρο (Βλ. Πίνακα 3.2) [33, 34].

**Βήμα 2 :** Από Natural Continuation (ή Euler-Newton Method), make initial guess<sup>38</sup> :

$$\vec{u}^* = \vec{u}_1 + \left( \frac{\vec{u}_1 - \vec{u}_0}{\delta s} \right) \cdot \delta s = 2 \cdot \vec{u}_1 - \vec{u}_0$$

$$\lambda^* = \lambda_1 + \left( \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\delta s} \right) \cdot \delta s = 2 \cdot \lambda_1 - \lambda_0$$

So  $(\vec{u}^*, \lambda^*) = (2 \cdot \vec{u}_1 - \vec{u}_0, 2 \cdot \lambda_1 - \lambda_0)$  (3.58)

**Βήμα 3 :** Αν  $\|\overline{\delta x}\| > (\text{tolerance})$ , όπου  $\vec{x} = (\vec{u}, \lambda)$ , τότε εκτέλεσε τα βήματα 4, 5, 6.

**Βήμα 4 :** Για  $\vec{u}^*, \lambda^*$  initial values of , λύσε το γραμμικό σύστημα :

$$\begin{bmatrix} \overline{G}_u & \overline{G}_\lambda \\ \overline{N}_u & \overline{N}_\lambda \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta \vec{u} \\ \delta \lambda \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \overline{G} \\ \overline{N} \end{bmatrix}. \quad (3.59)$$

$$\text{Όπου: } \overline{N}_u = \frac{\partial \overline{N}}{\partial \vec{u}} = \vec{u}_0 = \frac{\vec{u}_1 - \vec{u}_0}{\delta s}$$

$$\overline{N}_\lambda = \frac{\partial \overline{N}}{\partial \lambda} = \dot{\lambda}_0 = \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\delta s}$$

**Βήμα 5 :** Θέσε  $\vec{x} = (\vec{u}^f, \lambda^f) = \vec{x} + \overline{\delta x}$ .

**Βήμα 6 :** Θέσε  $k = k + 1$  και ανάθεσε :

$$\begin{array}{l} \vec{u}_0 \leftarrow \vec{u}_1 \\ \vec{u}_1 \leftarrow \vec{u}^f \end{array} \quad \text{και} \quad \begin{array}{l} \lambda_0 \leftarrow \lambda_1 \\ \lambda_1 \leftarrow \lambda^f \end{array}$$

**Βήμα 7 :** Go to Step 2.

**Βήμα 8 :** Η προσεγγιστική λύση είναι  $\vec{x}$ .

Εδώ, είναι σκόπιμο να αναφέρουμε κάποιες προγραμματιστικές λεπτομέρειες κατά την υλοποίηση του κώδικα.

Ο σκελετός του κώδικα αποτελείται από δύο βρόχους. Τον εξωτερικό (*global loop*) και τον εσωτερικό βρόχο (*local loop*). Ο εξωτερικός βρόχος «τρέχει» εξετάζοντας κάθε φορά, αν ικανοποιείται μια συνθήκη για τις τιμές της παραμέτρου  $\lambda$  του συστήματος. Ο εσωτερικός βρόχος δεν είναι άλλος από την Μέθοδο Newton που εφαρμόζεται, πλέον, στον επαυξημένο πίνακα  $J_{\vec{f}}$  (Βλ. Σχέση (3.59)), οποίος είναι πάντα αντιστρέψιμος. Η προσαρμολογία των τύπων στο πρόβλημα μας (2x2 σύστημα, αναλυτικοί τύποι των στοι-

<sup>38</sup> Τα  $\vec{u}^*$  και  $\lambda^*$  είναι τα  $u, \lambda$  που θα χρησιμοποιηθούν στον πρώτο υπολογισμό των  $J_{\vec{G}}$  και  $\vec{G}$ , ενώ τον ρόλο των  $u(s_0), \lambda(s_0)$  παίρνουν οι «δεύτερες» αρχικές τιμές  $\vec{u}_1, \lambda_1$  (Βλ. Εξίσωση Υπερεπιπέδου N / Σχέση (3.53)).

χείων των  $J_{\vec{f}}$  και  $\vec{f}$ ) είναι απλή.

Έπειτα, ο κώδικας έχει δημιουργηθεί ώστε να επιστρέφει, για κάθε επανάληψη και υπολογισμό νέου σημείου του διαγράμματος διακλάδωσης, το είδος της ευστάθειας του αντίστοιχου σημείου. Γεγονός που επιτυγχάνεται με την «αλγοριθμοποίηση» της Ανάλυσης Ιδιοτιμών (Βλ. Ενότητα 3.2.1), όπου σε κάθε βήμα καταχωρούνται σε διάνυσμα οι ιδιοτιμές του  $J_{\vec{f}}$  στο αντίστοιχο σημείο. Το σχετικό m-file καλείται με το όνομα **eidoss.m** (Βλ. Παράρτημα Z).

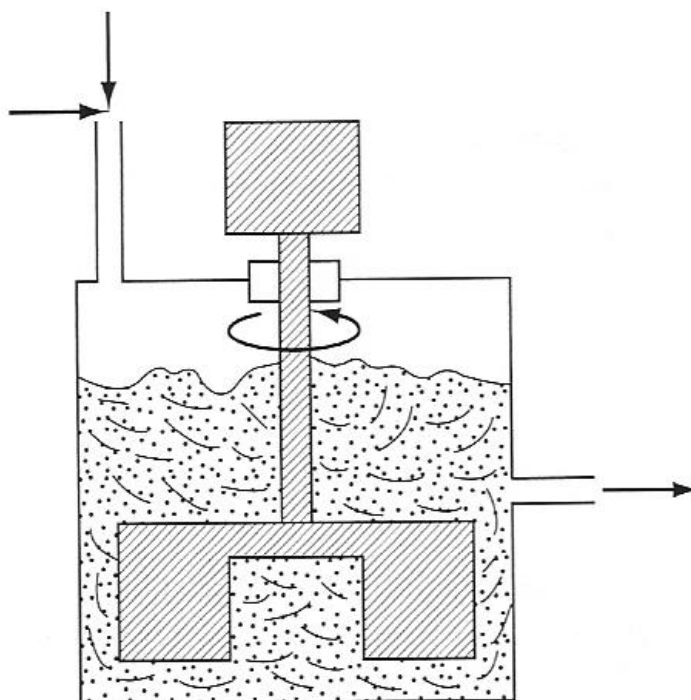
Τέλος, αναφέρουμε ότι στην καρδιά της μεθόδου Arc-Length Continuation, δηλαδή τον (επαυξημένο) πίνακα  $J_{\vec{f}}$ , στον μεν αντιδραστήρα CSRT υπολογίσαμε αναλυτικά τα στοιχεία του, ενώ στην δε STR-PEMF κυψέλη τα υπολογίσαμε και αναλυτικά (περιβάλλον *syms* του MATLAB), αλλά και με πεπερασμένες (κεντρικές) διαφορές (Βλ. Παράρτημα Z) [40].

### 3.4 Το Μοντέλο ενός Αντιδραστήρα Συνεχούς Ανάδευσης (CSRT)

Στην παρούσα ενότητα, αφού παρουσιάσουμε το προτεινόμενο μοντέλο για τον αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης, θα επιχειρήσουμε να διερευνήσουμε ποιοτικά την συμπεριφορά του παραπάνω μοντέλου, χρησιμοποιώντας τα απαιτούμενα σύγχρονα υπολογιστικά εργαλεία. Πιο συγκεκριμένα, θα ολοκληρώσουμε χρονικά τις παραπάνω εξισώσεις, παίρνοντας μια εικόνα για την συμπεριφορά των δύο λύσεων του συστήματος συναρτήσει του χρόνου, θα απεικονίσουμε τα *Διαγράμματα Φάσεων (Phase Portraits)* για διάφορες τιμές της παραμέτρου του προβλήματος που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο αριθμός  $Da$  (Αριθμός Damkohler). Στην συνέχεια θα κατασκευάσουμε το *Διάγραμμα Διακλάδωσης (Bifurcation Diagram)*, ενώ ταυτόχρονα θα αποφανθούμε για την ευστάθεια των *λύσεων ισορροπίας (steady points)* και θα προσδιορίσουμε τα *σημεία αναστροφής (turning points)*. Όλα τα παραπάνω αποτελούν μια εισαγωγή για την υπολογιστική ανάλυση της STR-PEMFC κυψέλης που θα ακολουθήσει.

#### 3.4.1 Περιγραφή μοντέλου CSRT

Ο αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (Continuous Stirred Tank Reactor) χρησιμοποιείται σε χημικές διεργασίες στις οποίες παρατηρείται ισχυρή εξασθένηση της δράσης του καταλύτη της αντίδρασης. Αποτελεί μια από τις καλύτερες δυνατές επιλογές αντιδραστήρων για ισόθερμες διεργασίες (Βλ. Σχήμα 3.1). Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με υγρό και φρέσκο καταλύτη. Στην έξοδο ο χρησιμοποιημένος καταλύτης απορρίπτεται με ρυθμό ίσο με αυτόν της τροφοδότησης, ώστε να μηδενίζεται η φθίνουσα με τον χρόνο δραστηριότητα του.



Σχήμα 3.22: Αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης (CSRT) [17]

Το μοντέλο μας περιγράφει την δυναμική συμπεριφορά ενός Αντιδραστήρα Συνεχούς Ανάδευσης (CSRT) και ακολουθεί το εξής σύστημα μη γραμμικών συνήθων διαφορικών εξισώσεων [2, 41, 42]:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -x_1 + Da(1-x_1)e^{-x_2} \\ \dot{x}_2 &= -x_2 + BDa(1-x_1)e^{-x_2} - \beta x_2 \end{aligned} \quad (3.60)$$

όπου

$x_1$  : αδιάστατη μετατροπή μέσα στον αντιδραστήρα

$x_2$  : αδιάστατη θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα

$D_a$  : αριθμός Damköhler

$B$  : αδιάστατη θερμότητα αντίδρασης

$\beta$  : αδιάστατος συντελεστής μεταφοράς θερμότητας

Οι μονάδες μέτρησης κάθε φυσικού μεγέθους που «συμμετέχει» στο πρόβλημα δεν θα μας απασχολήσει προς το παρόν. Η **περιοχή δράσης (operation region)** δίνεται από τις φυσικές διαστάσεις του προβλήματος να είναι η εξής :  $(x_1, x_2) \in (0,1) \times (0,10)$  .

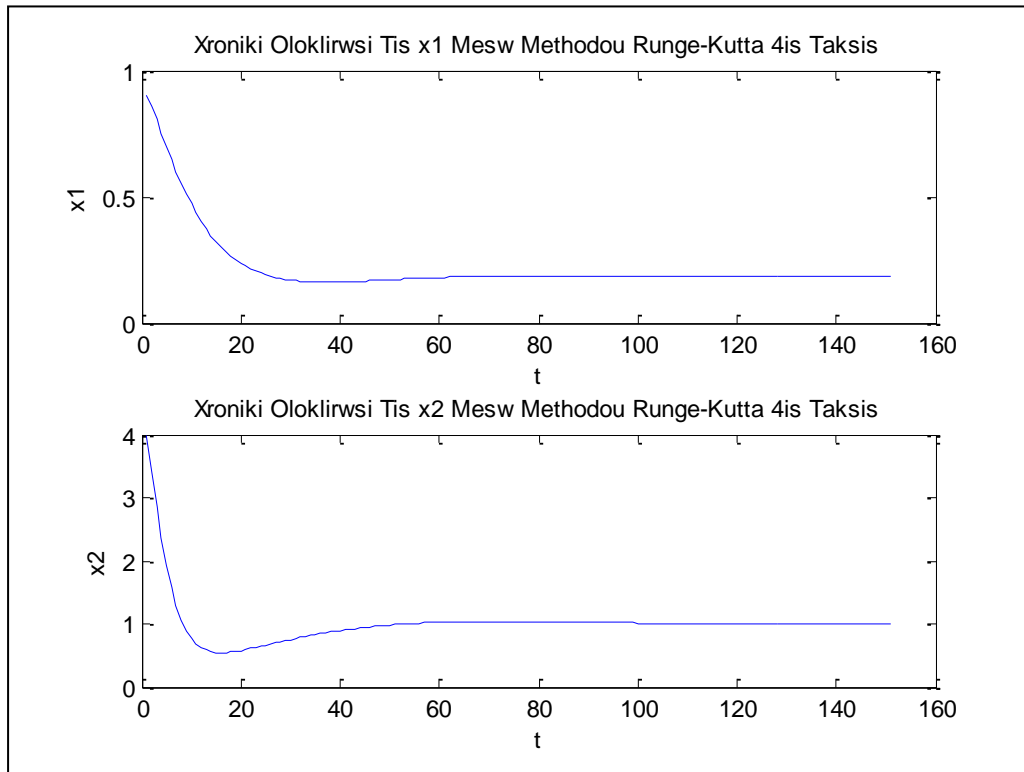
Προφανώς και οι εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου μας είναι μη γραμμικές και ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία Εξισώσεων που σε πεπλεγμένη μορφή είναι οι ακόλουθες :

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2) \\ \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2) \end{aligned} \quad (3.61)$$

### 3.4.2 Χρονική ολοκλήρωση συστήματος

Για την χρονική ολοκλήρωση των δύο διαφορικών εξισώσεων του συστήματος (3.1), θα χρησιμοποιήσουμε την επαναληπτική Μέθοδο Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης με σταθερό βήμα  $h=0.1$ . Δεδομένης μιας τιμής της παραμέτρου  $D_a$  ( $D_a=0.082$ ), επιλέγουμε ένα ζεύγος τιμών, σαν αρχική συνθήκη, για το οποίο οι μεταβλητές ποσότητες του συστήματος δεν απειρίζονται λόγω αστάθειας της συγκεκριμένης περιοχής στο αντίστοιχο Διάγραμμα Φάσεων. Η αρχική αυτή συνθήκη είναι η  $(x_1, x_2) = (0.9, 4)$ . Τέλος, θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής με αυτά που προκύπτουν από την εφαρμογή της Κλασικής Μεθόδου Euler στην οποία εφαρμόζουμε ίδιο βήμα. Το όνομα του αντιστοίχου *m-file* που καλείται είναι **rk4.m**.

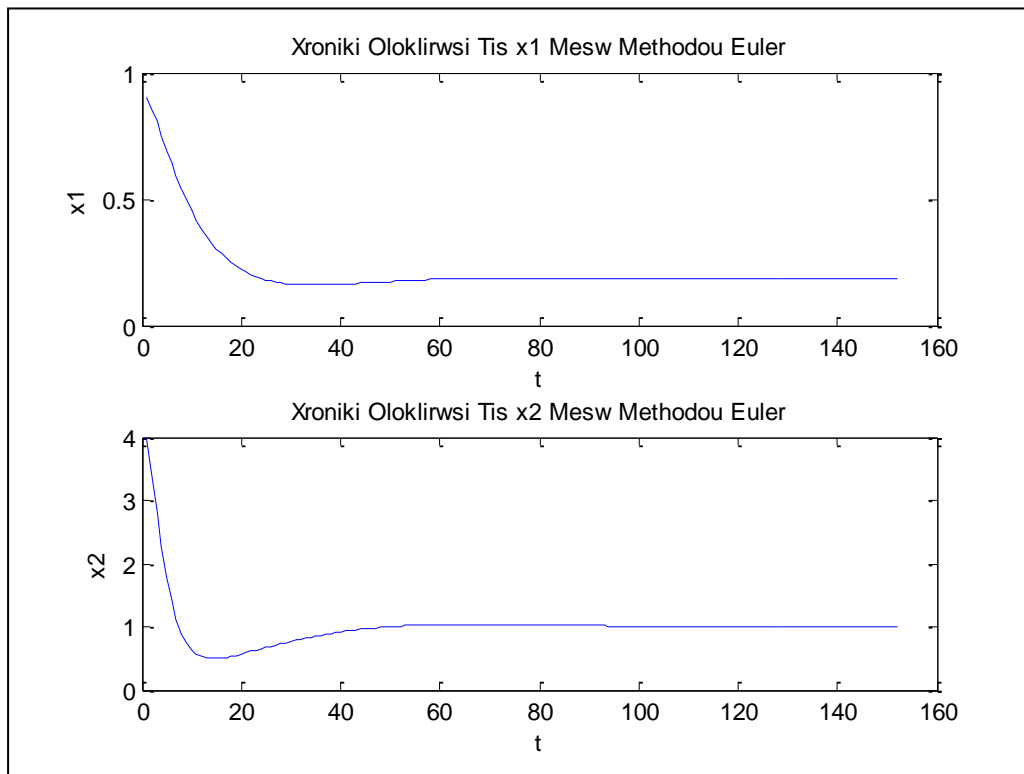
Για χρονικό διάστημα  $t=15$ , προκύπτει το ακόλουθο γράφημα για τις λύσεις  $x_1, x_2$  :



**Σχήμα 3.23:** Χρονική ολοκλήρωση λύσεων  $x_1$ ,  $x_2$  με χρήση της μεθόδου Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης

Παρατηρούμε ότι οι λύσεις συγκλίνουν στο σημείο  $(x_1, x_2) = (0.1844, 1.0142)$ , το οποίο αποτελεί, όπως θα δούμε ακολούθως, ένα από τα στάσιμα σημεία του διαγράμματος φάσεως. Η τιμή αυτή υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος των 5 τελευταίων σημείων της μεθόδου.

Εφαρμόζοντας, τα ίδια δεδομένα (μέγεθος βήματος, αρχικές συνθήκες, χρόνος εξέλιξης) για την Μέθοδο Euler προκύπτει το ακόλουθο γράφημα. Το όνομα του αντιστοίχου *m-file* είναι **euler\_a.m**.



**Σχήμα 3.24:** Χρονική ολοκλήρωση λύσεων  $x_1, x_2$  με χρήση της μεθόδου Euler

Συγκρίνοντας τις δύο επαναληπτικές μεθόδους, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις μορφές των γραφικών παραστάσεων. Επιπλέον, οι αποκλίσεις στα αποτελέσματα των τελικών τιμών είναι αμελητέες:  $\Delta(x_1, x_2) \approx (0, 0.0001)$ . Σημειώνουμε ότι και εδώ υπολογίσαμε τον μέσο όρο των 5 τελευταίων σημείων της μεθόδου.

**Σχόλιο 1:** Οι επαναληπτικές μέθοδοι Euler και Runge-Kutta, που είναι τύπου *time-stepper* διαφέρουν στο γεγονός ότι η δεύτερη επιτυγχάνει τον υπολογισμό μιας καλύτερης προσέγγισης της κλίσης της συνάρτησης  $\vec{f}$  σε κάθε επανάληψη στο αρχικό σημείο. Γεγονός που συνεπάγεται ανάλογο υπολογιστικό κόστος.

**Σχόλιο 2:** Λαμβάνοντας διάφορες αρχικές συνθήκες για διάφορες τιμές της  $D_\alpha$ , παρατηρούμε ότι υπάρχουν αρχικές συνθήκες που οδηγούν τις μεταβλητές  $x_1, x_2$  στο άπειρο, καθώς και άλλες που οδηγούν τις μεταβλητές σε ταλάντωση σταθερού πλάτους. Τα γεγονότα αυτά προοικονομούν την ύπαρξη ασταθών περιοχών, καθώς και (ευσταθών) οριακών κύκλων αντίστοιχα στο διάγραμμα φάσεως για συγκεκριμένες τιμές της παραμέτρου  $D_\alpha$  (Βλ. Ενότητα 3.4.3).

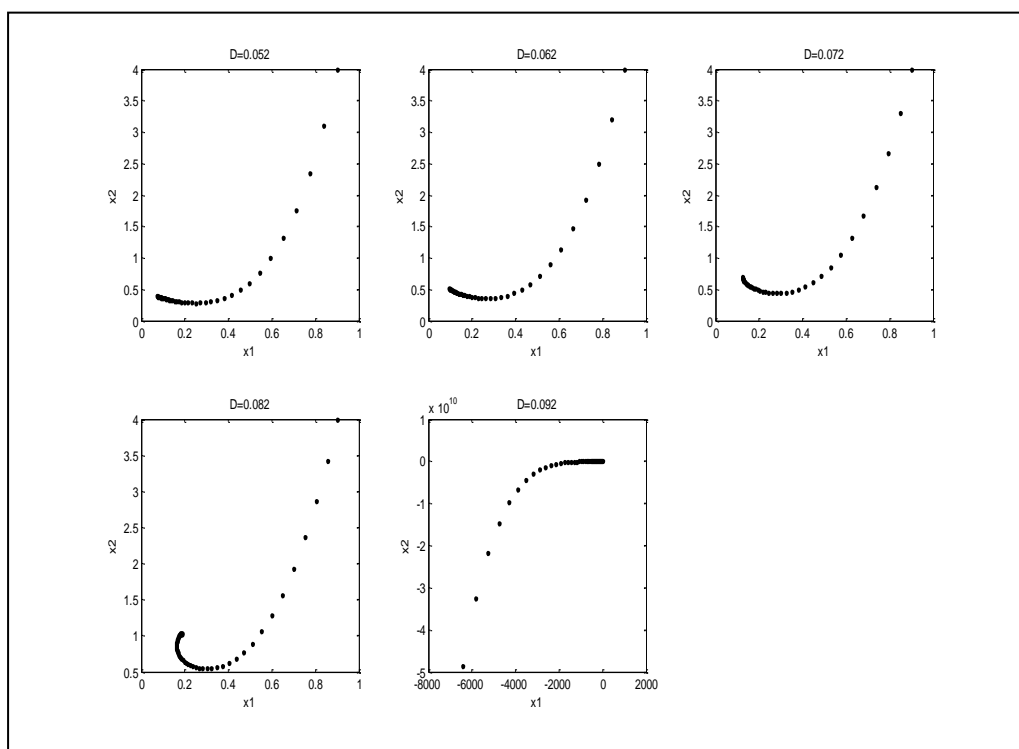
### 3.4.3 Διαγράμματα φάσεων

Τα *διαγράμματα φάσεων* (*phase portraits*) διαμορφώνονται με βάση την Μέθοδο Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης η οποία «τρέχει» για διαφορετικές αρχικές συνθήκες μέσα στην περιοχή δράσης  $(x_1, x_2) \in (0, 1) \times (0, 10)$ . Η διαδικασία που ακολουθήσουμε προκειμένου να διαμορφώσουμε τα διαγράμματα φάσεων για τις διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D_\alpha$  συνοψίζεται στα εξής:



- A. Αρχικά επιδιώξαμε να σκιαγραφήσουμε τον χώρο των ευσταθών λύσεων, χρησιμοποιώντας στην είσοδο Αρχικές Συνθήκες (Α.Σ.) σε ομοιόμορφο πλέγμα σημείων του τετραγώνου  $(0,1) \times (0,10)$ . Συνολικά πήραμε 800 ζεύγη αρχικών συνθηκών.
- B. Επιλέξαμε τις Α.Σ. που συνέκλιναν σε σημείο ή οριακό κύκλο (ευστάθεια).
- C. Έπειτα, με κατάλληλη επιλογή κάποιων εκ των αρχικών σημείων του βήματος Β και με προσθήκη ενδεικτικά Α.Σ. που αποκλίνουν, χαράσσουμε το διάγραμμα φάσεως για καθεμία τιμή της παραμέτρου  $D_\alpha$ .

Εμβόλιμα εδώ, παραθέτουμε μια πρώτη εικόνα της τροχιάς που ακολουθεί η αρχική συνθήκη  $(x_1, x_2) = (0.9, 4)$  (Βλ. Ενότητα 3.4.2) για τις διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D_\alpha$ :

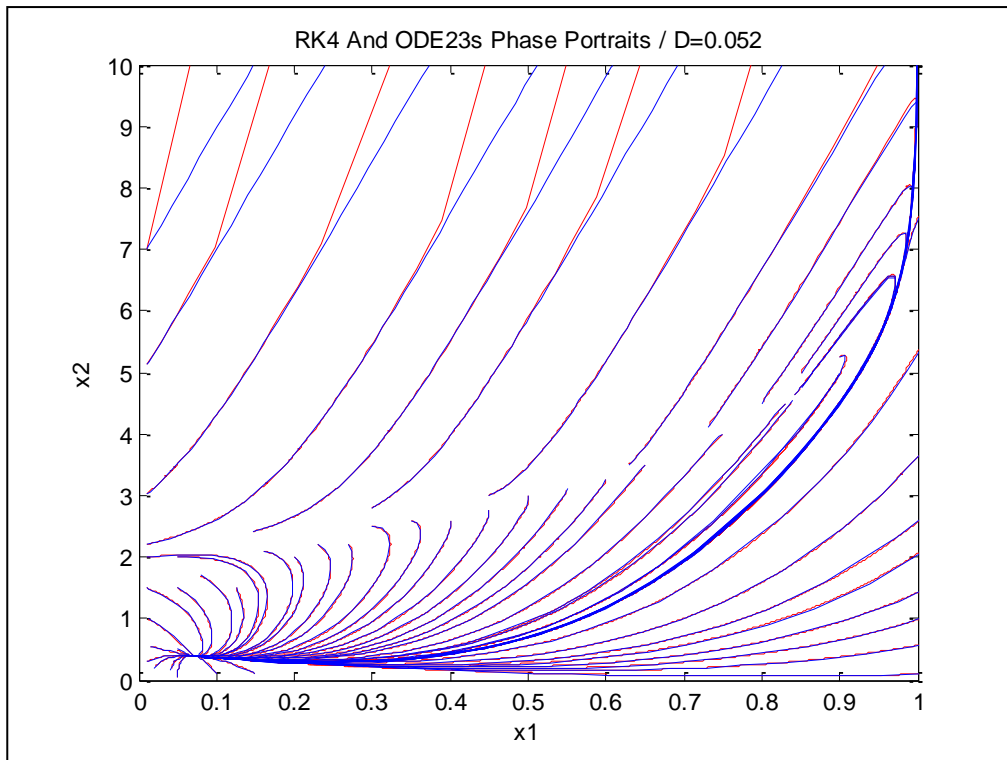


**Σχήμα 3.25:** Τροχιές λύσεων  $(x_1, x_2)$  με Α.Σ.  $(x_1, x_2)_o = (0.9, 4)$  για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D_\alpha$

Παρατηρούμε ότι για τις πρώτες 4 τιμές της παραμέτρου  $D_\alpha$ , η μέθοδος συγκλίνει σε σημείο, το οποίο έχουμε ήδη υπολογίσει και στην χρονική ολοκλήρωση. Πρόκειται, προφανώς, για *ευσταθή κόμβο (stable node)*. Αντίθετα, για την τιμή  $D_\alpha = 0.092$  η μέθοδος οδηγεί το ζεύγος λύσεων στο άπειρο.

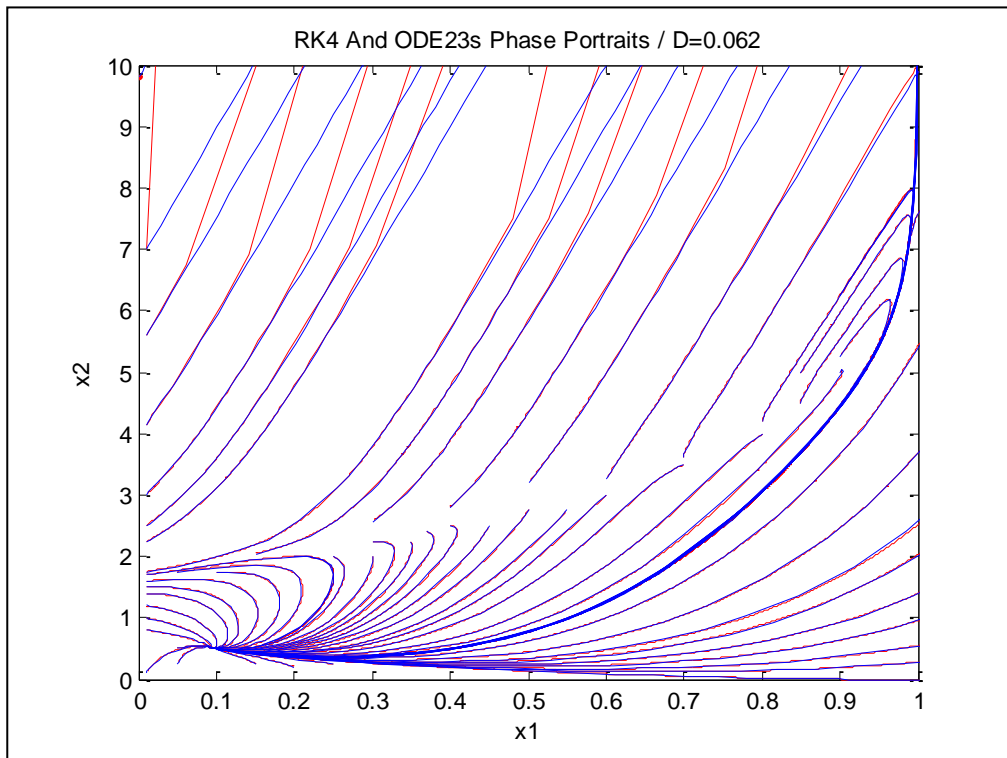
Στη συνέχεια, ακολουθώντας την διαδικασία που περιγράψαμε, προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα φάσεως (ερυθρό χρώμα). Παρατίθενται επίσης στο ίδιο σχήμα τα διαγράμματα φάσεως που προκύπτουν από την επίλυση του συστήματος με τον επιλυτή **ode23s** του MATLAB (γαλάζιο χρώμα), ο οποίος εξειδικεύεται στην επίλυση *stiff* προβλημάτων. Τα αντίστοιχα αρχεία καλούνται με τα ονόματα **rk4\_phase.m** και **ode23s\_phase.m** (Βλ. Παράρτημα Η). Έχουμε λοιπόν :

- $D_\alpha = 0.052$



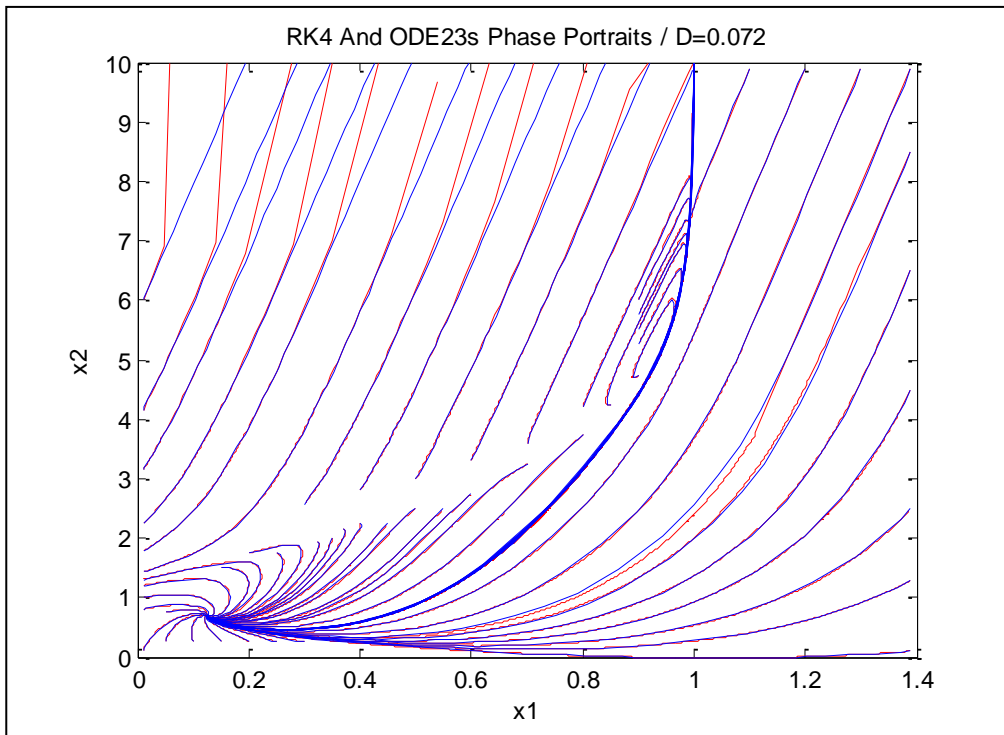
**Σχήμα 3.26:** Διάγραμμα φάσεων ( $x_1, x_2$ ) για  $D_\alpha = 0.052$

- $D_\alpha = 0.062$



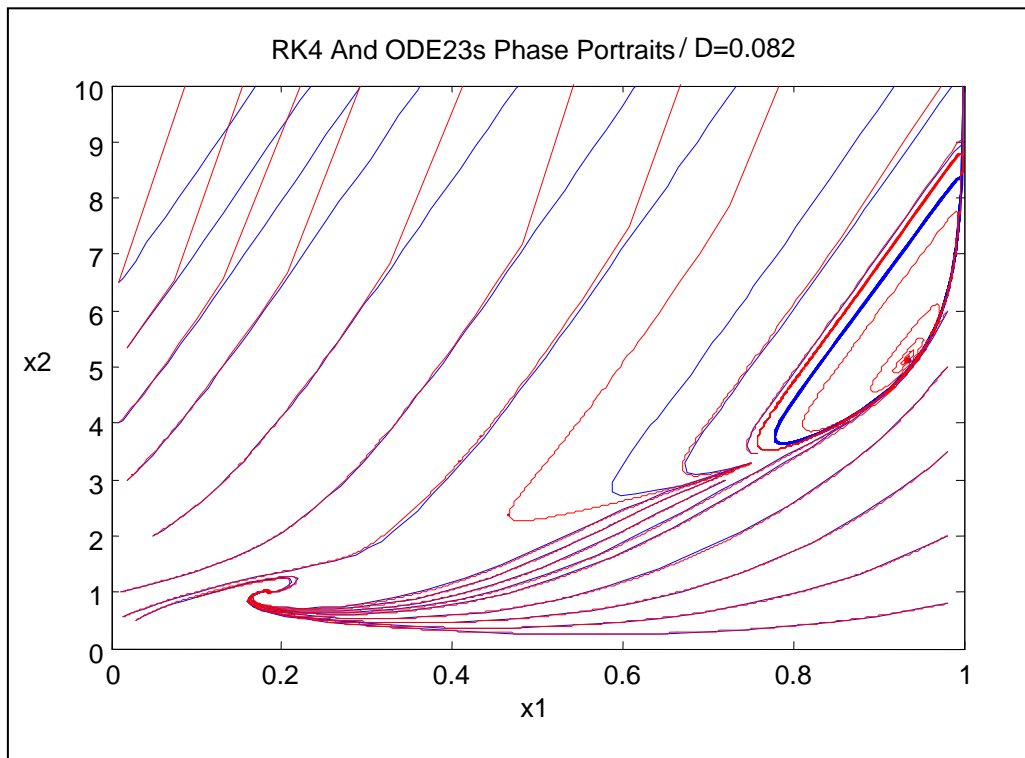
**Σχήμα 3.27:** Διάγραμμα φάσεων ( $x_1, x_2$ ) για  $D_\alpha = 0.062$

- $D_\alpha = 0.072$



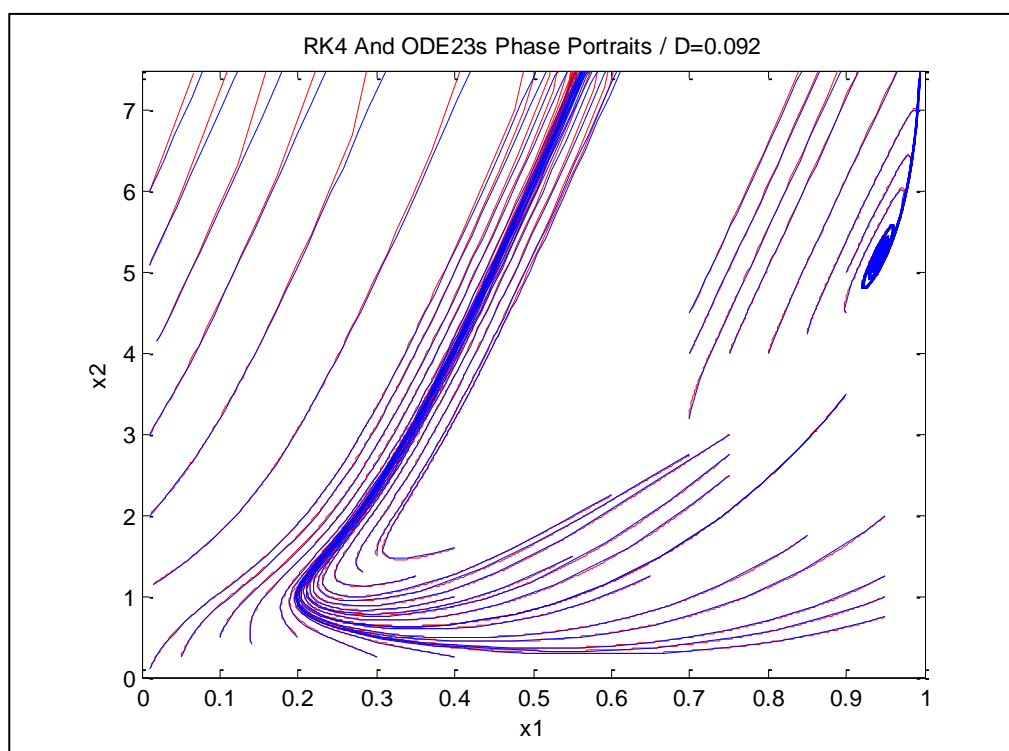
**Σχήμα 3.28:** Διάγραμμα φάσεων ( $x_1, x_2$ ) για  $D_\alpha = 0.072$

- $D_\alpha = 0.082$



**Σχήμα 3.29:** Διάγραμμα φάσεων ( $x_1, x_2$ ) για  $D_\alpha = 0.082$

- $D_\alpha = 0.092$



**Σχήμα 3.30:** Διάγραμμα φάσεων  $(x_1, x_2)$  για  $D_\alpha = 0.092$

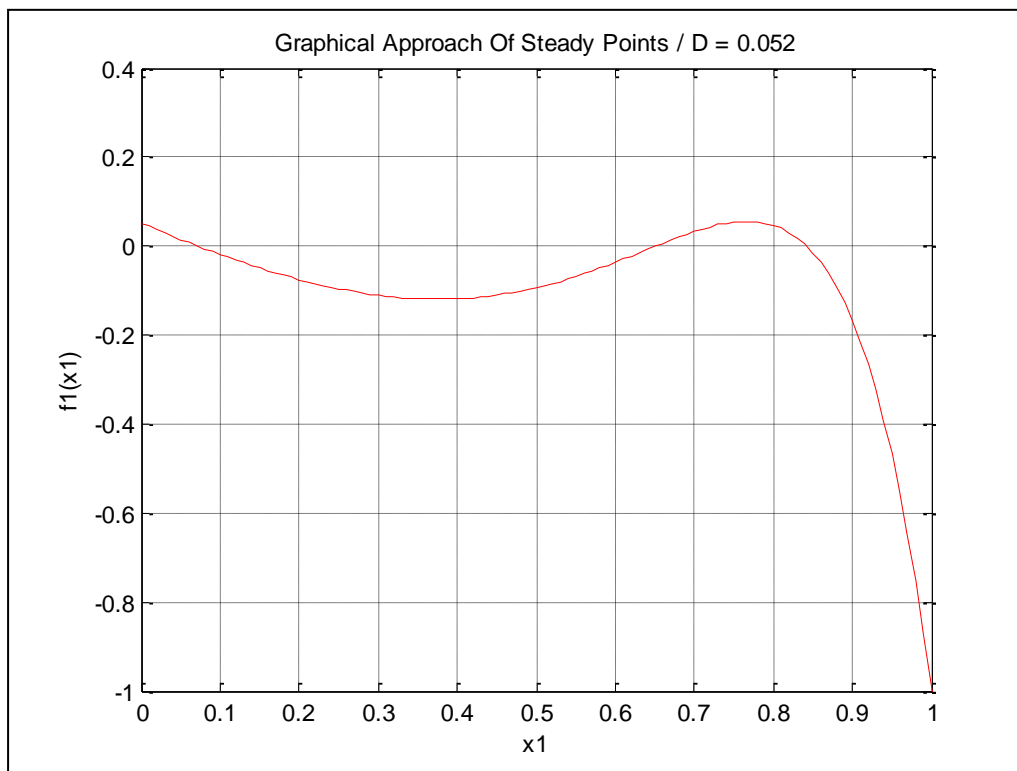
Τα Διαγράμματα Φάσεως μας δίνουν σημαντικές ποιοτικές πληροφορίες για την συμπεριφορά του συστήματος. Πρώτα, αποκαλύπτουν το είδος της ευστάθειας των στάσιμων σημείων του μη γραμμικού συστήματος. Επιπλέον, δίνουν την γεωμετρική εποπτεία, προκειμένου να αποφανθούμε για το είδος του ευσταθούς ή ασταθούς σημείου. Πριν από την χάραξη αυτών, αναζητούμε τα *στάσιμα σημεία* (*steady points*) του συστήματος. Δηλαδή τα σημεία για τα οποία ισχύει  $\dot{x}_1 = \dot{x}_2 = 0$  (Βλ. Σχέση (3.59)). Σε κάθε περίπτωση, η ύπαρξη, η εύρεση καθώς και ο χαρακτηρισμός των στάσιμων σημείων<sup>39</sup> στηρίχτηκε σε κάποια m-file του MATLAB που δημιουργήσαμε, τα οποία βασίζονται στη σχετική θεωρία (Βλ. Ενότητα 3.2.1) [1]:

- **graph.m:** δίνει την γραφική παράσταση  $C_f$  της συνάρτησης  $f_1(x_1)$  (Βλ. Παράρτημα Z). Από τις ρίζες της εξίσωσης  $f_1(x_1) = 0$  (σημεία τομής  $C_f$  με τον οριζόντιο άξονα), αποφαινόμεστε προσεγγιστικά για τις τιμές των στάσιμων σημείων (Βλ. Σχήμα 3.9). Οι τιμές αυτές μπορούν να δοθούν σαν σημεία εκκίνησης στη μέθοδο Newton-Raphson για τον ακριβή υπολογισμό των στάσιμων σημείων του συστήματος.
- **newton\_raphson.m:** πρόκειται για την κλασική επαναληπτική μέθοδο Newton-Raphson (Βλ. Ενότητα 3.3.2), η οποία δέχεται ως όρισμα το σύνολο των σημείων εκκίνησης και δίνει σαν έξοδο τις ακριβείς τιμές των στάσιμων σημείων, τα οποία ικανοποιούν τις συνθήκες  $f_1(x_1, x_2) = f_2(x_1, x_2) = 0$ . Σαν είσοδο, εισάγουμε την έξο-

<sup>39</sup> Κατηγοριοποίηση των στάσιμων σημείων γίνεται αναλυτικά με την ανάλυση ιδιοτιμών. (Βλ. m-file **steady\_points.m** / Παράρτημα Η).

δο από την Μέθοδο Runge-Kutta, που αποτελεί μια πολύ καλή αρχική προσέγγιση. Κατά τα γνωστά, ως ανοχή (tolerance) εδώ θεωρούμε την ευκλείδεια νόρμα του διανύσματος μεταβολής της διανυσματικής ακτίνας του σημείου σε κάθε επανάληψη της μεθόδου. Η μέθοδος τερματίζει όταν η ανοχή γίνει μικρότερη από την τιμή  $10^{-5}$ .

- **steady\_points.m**: δέχεται ως όρισμα τις διανυσματικές ακτίνες των στάσιμων σημείων και μέσω του υπολογισμού των ιδιοτιμών του αντίστοιχου Ιακωβιανού (Jacobian) πίνακα του συστήματος αποφαίνεται για το είδος κάθε σημείου.



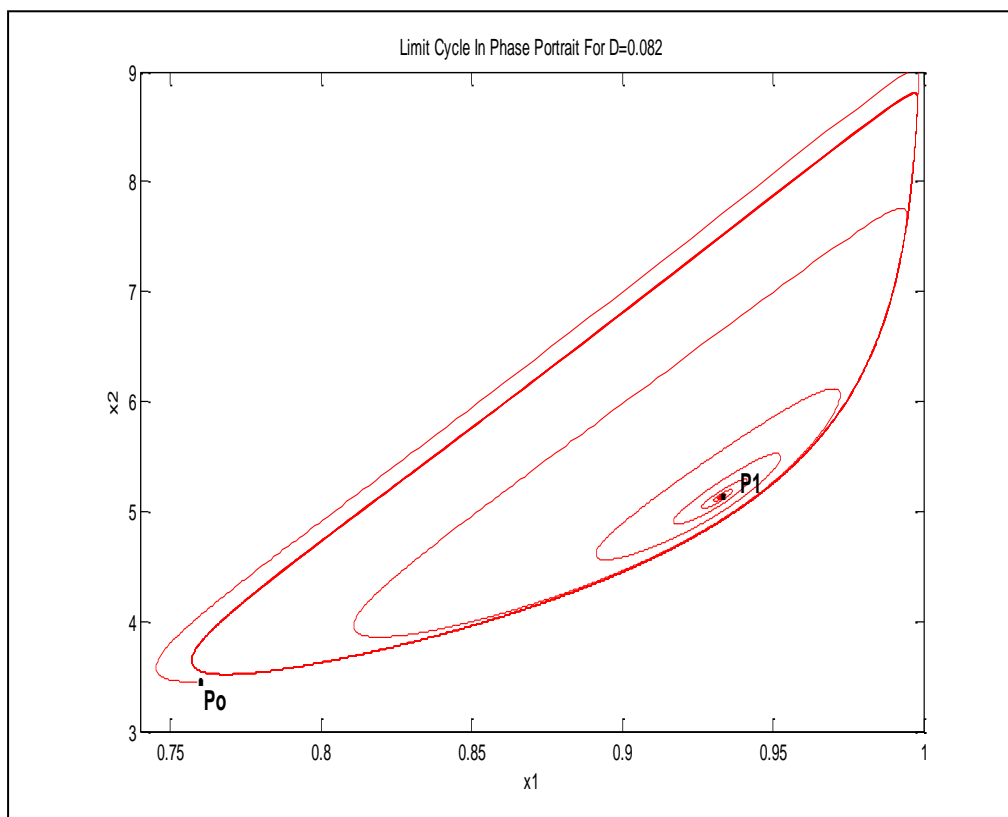
**Σχήμα 3.31:** Γραφική παράσταση της μονοδιάστατης συνάρτησης  $f_1(x_1)$  για  $D_a = 0.052$

Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας στάσιμων σημείων για τις διάφορες τιμές του  $D_a$ , όπου φαίνεται το είδος ευστάθειας και οι ιδιοτιμές του αντιστοίχου πίνακα του συστήματος (Βλ. Πίνακας 3.3).

Da	Num Steady Points	A(x1,x2)	eigenvalues (J A)	Είδος A	B(x1,x2)	eigenvalues (J B)	Είδος B	C(x1,x2)	eigenvalues (J C)	Είδος C
0.052	3	(0.0716, 0.3936)	-11.740	Ευσταθής Κόμβος	(0.6505, 3.5777)	-0.5491	Ασταθές Σάγμα	(0.8426, 4.6345)	0.0000*10^4	Ασταθές Σάγμα
			-23.287			6.500.818			-9.0538*10^4	
0.062	3	(0.0943, 0.5189)	-1.5143 + 0.2192i	Ευσταθής Σπείρα	(0.5204, 2.8624)	-0.6832	Ασταθές Σάγμα	(0.8948, 4.9214)	0.0001*10^4	Ασταθές Σάγμα
			-1.5143 - 0.2192i			3.870.556			-4.7693*10^4	
0.072	3	(0.1256, 0.6910)	-1.3717 + 0.4827i	Ευσταθής Σπείρα	(0.4188, 2.3034)	-0.7421	Ασταθές Σάγμα	(0.9183, 5.0507)	0.0003*10^4	Ασταθές Σάγμα
			-1.3717 - 0.4827i			2451.91			-2.2661*10^4	
0.082	3	(0.1844, 1.0141)	-0.5849 + 0.7112i	Ευσταθής Σπείρα	(0.3049, 1.6770)	-0.7791	Ασταθές Σάγμα	(0.9327, 5.1298)	0.0052*10^4	Ασταθές Σάγμα
			-0.5849 - 0.7112i			606.092			-38.453*10^4	
0.092	1	(0.9426, 5.1842)	-0.3430 + 6.9868i	Ευσταθής Σπείρα						
			-0.3430 - 6.9868i							

**Πίνακας 3.3:** Ζεύγη στάσιμων σημείων για τις διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D_a$

Από τα παραπάνω διαγράμματα φάσεως για τις διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D_a$ , παρατηρούμε ότι καθώς η παράμετρος πλησιάζει την τιμή  $D_a = 0.082$  έχουμε τον σχηματισμό *οριακού κύκλου (limit cycle)* στην περιοχή  $(x_1, x_2) \in (0.75, 1) \times (3, 9)$ . Ο οριακός αυτός κύκλος είναι ευσταθής, όπως φαίνεται και από τις τροχιές που διαγράφουν τα σημεία  $P_0$  και  $P_1$  του επιπέδου με αρχικές συνθήκες  $P_0(x_1, x_2) = (0.7589, 3.45)$  και  $P_1(x_1, x_2) = (0.9327, 5.1298)$  (Βλ. Σχήμα 3.32). Το  $P_0$  το πήραμε να ανήκει εκτός οριακού κύκλου, ενώ το  $P_1$  εντός. Το σημείο  $P_0$  λέμε ότι ανήκει στην *περιοχή έλκυσης (region of attraction)* του οριακού κύκλου. Αναφέρουμε ότι το σημείο  $P_1$  είναι το στάσιμο σημείο C για το διάγραμμα (Ασταθής Σπείρα / Βλ. Πίνακα 3.3).



**Σχήμα 3.32:** Ευσταθής οριακός κύκλος για τιμή παραμέτρου  $D_a = 0.082$

Έπειτα, για την τιμή της παραμέτρου  $D_a = 0.092$ , παρατηρούμε ότι τα στάσιμα σημεία από τρία έχουν μειωθεί σε ένα. Πρόκειται για το σημείο A(0.9426, 5.1842), το οποίο είναι ευσταθής σπείρα (Βλ. Πίνακα 3.3). Από την παραπάνω μετάβαση, καταλαβαίνουμε ότι στο διάστημα τιμών για την παράμετρο  $D_a \in [0.082, 0.092]$  εμφανίζεται *διακλάδωση* και μάλιστα *διακλάδωση σαγματικού σημείου*. Το *διάγραμμα διακλάδωσης* θα μας δώσει μια πιο ευκρινή εικόνα για την ευστάθεια του συστήματος συναρτήσει των τιμών της παραμέτρου  $D_a$ .

**Σγόλιο:** Ποιοτικά ανάλογα είναι τα αποτελέσματα που προκύπτουν, αν ανατρέξει κανείς στην αντίστοιχη βιβλιογραφία [2].

### 3.4.4 Διαγράμματα διακλάδωσης

Όπως έχουμε δει, το διάγραμμα διακλάδωσης (bifurcation diagram) αναπαριστά την καμπύλη των στάσιμων σημείων  $(x_1^*, x_2^*)$  συναρτήσει των τιμών της παραμέτρου του συστήματος  $D_a$  στον χώρο. Συνήθως χρησιμοποιούμε για λόγους ευκρίνειας τα μονοδιάστατα διαγράμματα καθεμιάς μεταβλητής στο επίπεδο. Το διάγραμμα αυτό μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις περιοχές ευστάθειας του συστήματος, καθώς και για την πρόβλεψη της πορείας ενός σημείου που ξεκινά με μια Α.Σ. εντός της περιοχής δράσης. Το σημείο αυτό, πλέον, έχει τη μορφή  $(x_1, x_2, D_a)$ . Τέλος, αναφέρουμε ότι η ποικιλία διαγραμμάτων διακλάδωσης που μπορούν να προκύψουν για διαφορετικούς συνδυασμούς στην τριάδα παραμέτρων του συστήματος ( $D_a, B, \beta$ ) (δεδομένων δύο και μεταβαλλόμενης της τρίτης) είναι μεγάλη και ξεφεύγει από το σκοπό της παρούσας αναφοράς.

Εφαρμόζοντας τον αποδοτικό αλγόριθμο της μεθόδου Arc-length continuation (Βλ. Ενότητα 3.3.2), αναπαράγουμε τα διαγράμματα διακλάδωσης για το σύστημα του αντιδραστήρα CSRT. Στην διάρκεια προσαρμογής του αλγορίθμου πάνω στις ειδικές «αριθμητικές απαιτήσεις» παρατηρήσαμε τα ακόλουθα:

1. Στο συγκεκριμένο πρόβλημα, θα μπορούσαμε να απλοποιήσουμε τους υπολογισμούς μας, λόγω της ικανότητας μετατροπής του αρχικού Συστήματος  $2 \times 2$  σε μια συνήθη διαφορική εξίσωση μιας μεταβλητής, όπου η δεύτερη μεταβλητή βρίσκεται σε γραμμική εξάρτηση με την πρώτη (Εξίσωση Ισοκλινούς). Η αναλυτική αυτή επεξεργασία αναπτύσσεται στο Παράρτημα Δ.
2. Σαν δύο Α.Σ. στο πρόβλημα χρησιμοποιήσαμε δύο τιμές που βρίσκονται κοντά στην αρχή των αξόνων και δεν απέχουν αρκετά μεταξύ τους (Βλ. Ενότητα 3.3.2). Οι τιμές αυτές υπήρξαν  $\vec{u}_0 = (0.01, 0.10)$  και  $\vec{u}_1 = (0.02, 0.14)$ .
3. Δημιουργώντας βιβλιοθήκη η οποία υπολογίζει, σε κάθε επανάληψη της μεθόδου Arc-length continuation, την ορίζουσα του αρχικού (μη επαυξημένου πίνακα  $J_{\vec{f}}$ ), παρατηρούμε ότι κοντά στο σημείο διακλάδωσης (όπου μικραίνει αισθητά και το βήμα της μεθόδου) η ορίζουσα μικραίνει αισθητά κατ' απόλυτη τιμή και αλλάζει πρόσημο κατά τη μετάβαση από τον έναν κλάδο στον άλλον. Το όνομα του σχετικού m-file είναι **det\_J\_newton.m** (Βλ. Παράρτημα Η). Ο ακόλουθος πίνακας αναπαριστά τις τιμές της ορίζουσας σε μια περιοχή του πρώτου σημείου διακλάδωσης:

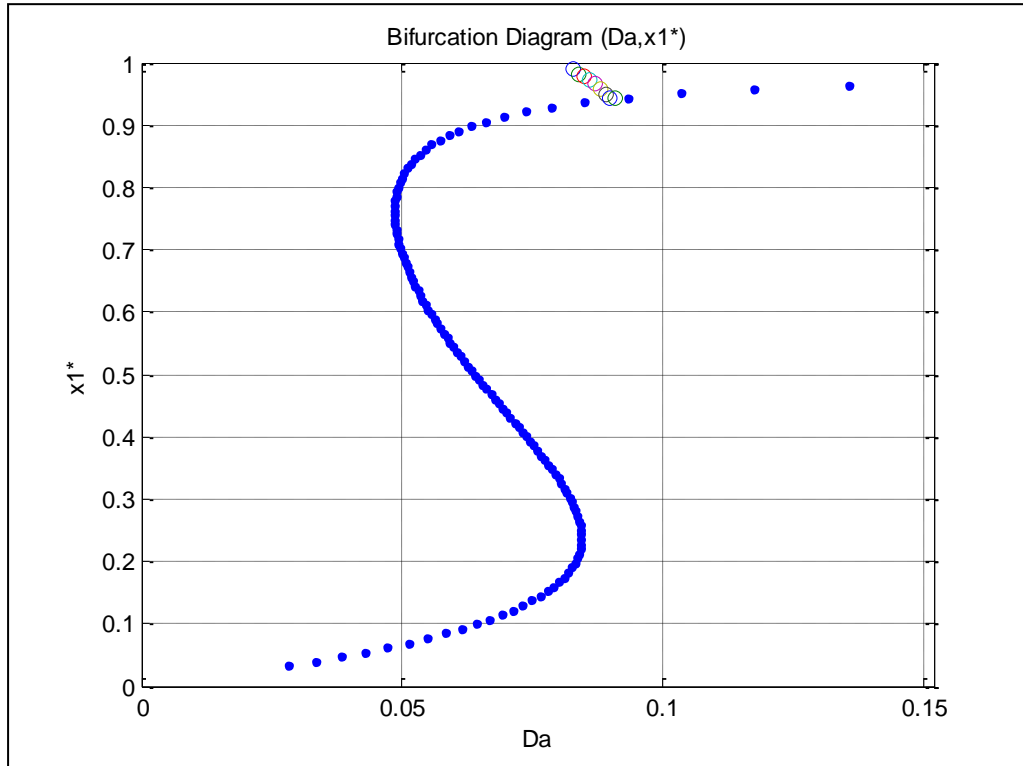
K	$D_a$	$\det(J_f)$
19	0.0801	1,1151
20	0.0811	0.9917
21	0.0819	0.8722
22	0.0825	0.7505
23	0.0831	0.6327
24	0.0835	0.5127
25	0.0839	0.3967
26	0.0841	0.2785
27	0.0843	0.1643
28	0.0844	0.0482
29	0.0843	-0.0640

30	0.0843	-0.1781
31	0.0841	-0.2882
32	0.0839	-0.4000
33	0.0837	-0.5079
34	0.0833	-0.6174
35	0.0830	-0.7229
36	0.0825	-0.8299
37	0.0821	-0.9328
38	0.0816	-1,0371
39	0.0811	-1,1374
40	0.0805	-1,2388

**Πίνακας 3.4:** Τιμές ορίζουσας για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $D_a$  στην περιοχή ενός σημείου αναστροφής (υπολογισμοί σε MATLAB)

Έχοντας, εξηγήσει τα παραπάνω, μπορούμε πλέον να δούμε τις εικόνες των διαγραμμάτων διακλάδωσης των δύο μεταβλητών  $x_1, x_2$  του προβλήματος. Τα αντίστοιχα αρχεία καλούνται με τις ονομασίες **gen\_arclength\_x1.m** και **gen\_arclength\_x2.m** (Βλ. Παράρτημα Η). Και έχουμε:

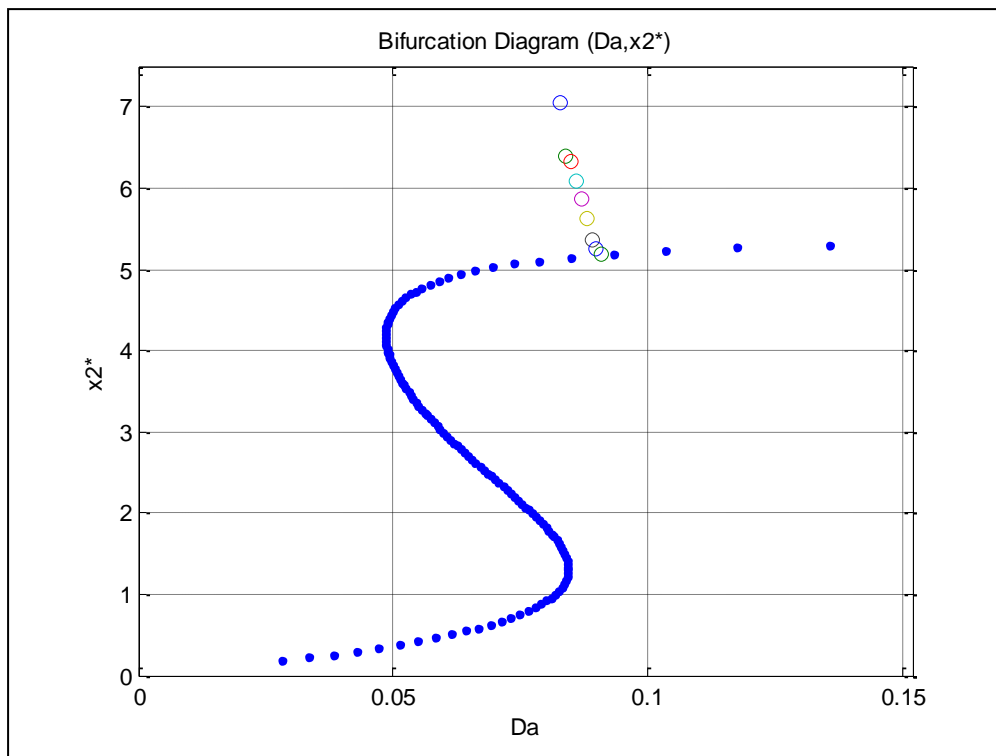
- Για την μεταβλητή  $x_1$  :



**Σχήμα 3.33:** Διάγραμμα διακλάδωσης της μεταβλητής  $x_1$  με παράμετρο  $D_a$

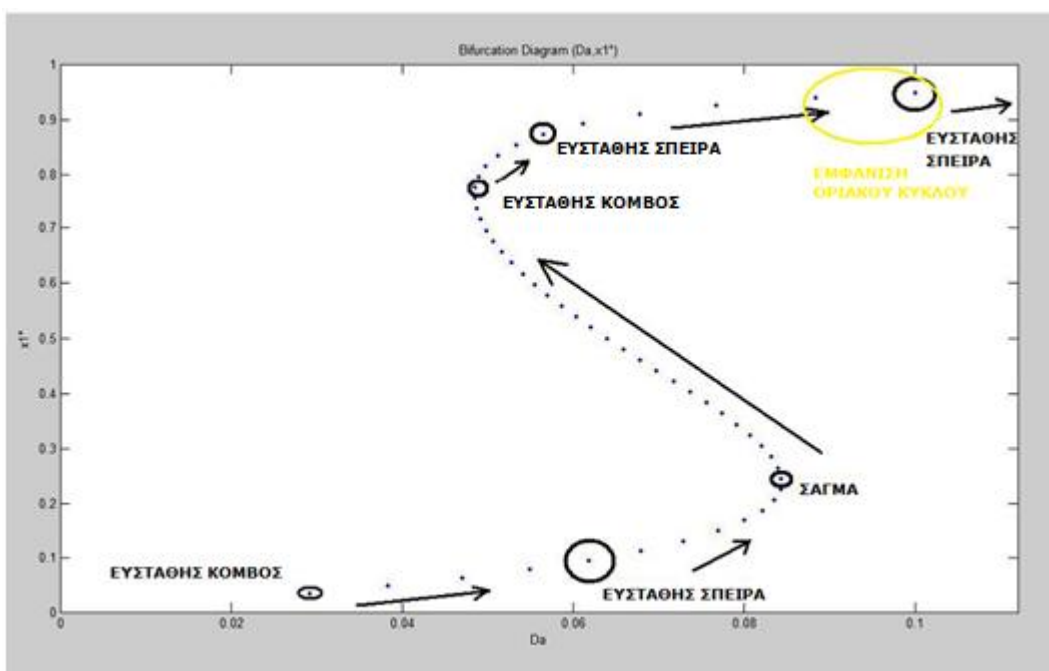


- Και για την μεταβλητή  $x_2$  :



**Σχήμα 3.34:** Διάγραμμα διακλάδωσης της μεταβλητής  $x_2$  με παράμετρο  $D_a$

Ενώ η ανάλυση ιδιοτιμών μας δίνει πληροφορίες για το είδος ευστάθειας κάθε σημείου. Το ακόλουθο σχήμα που αναφέρεται τη μεταβλητή  $x_1$  είναι διαφωτιστικό για την ευστάθεια του συστήματος CSRT. Για τη μεταβλητή  $x_2$  δεν προκύπτει καμιά απολύτως διαφοροποίηση:



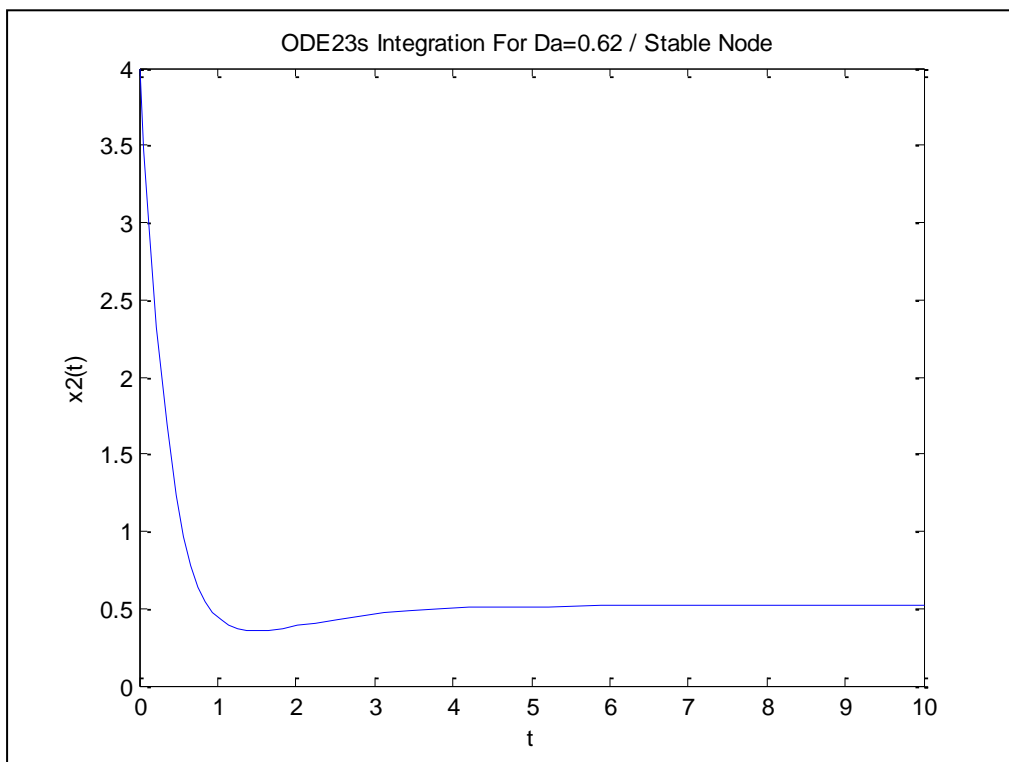
**Σχήμα 3.35:** Διάγραμμα διακλάδωσης της μεταβλητής  $x_1$  με παράμετρο  $D_a$

### Σχόλια Επί Του Διαγράμματος Διακλάδωσης :

1. Για οποιαδήποτε αρχική συνθήκη που παίρνεται για  $Da < 0.083$ , η λύση καταλήγει στον κάτω ευσταθή κλάδο και τελικά στο πλησιέστερο κατακόρυφα στάσιμο σημείο, που είναι και το κέντρο της αντίστοιχης ευσταθούς σπείρας.
2. Για οποιαδήποτε αρχική συνθήκη μέσα στην περιοχή δράσης που παίρνεται για  $Da > 0.090$ , η λύση καταλήγει στον άνω ευσταθή κλάδο που ξεκινά από το 1<sup>ο</sup> ευσταθές σημείο (ευσταθής σπείρα).
3. Σε μια τυχαία τιμή της παραμέτρου  $Da \in (0.0869, 0.1890)$  διαπιστώνουμε ότι και στα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεως εμφανίζονται 3 στάσιμα σημεία, 2 ασταθή και ένα ευσταθές (Βλ. Σχήματα 3.24, 3.30).
4. Για τιμές της παραμέτρου  $Da \in [0.0484, 0.0869]$  το μοναδικό στάσιμο σημείο είναι ευσταθής σπείρα, ενώ για τιμές  $Da \in [0.1890, +\infty)$  το μοναδικό στάσιμο σημείο μετατρέπεται σε ευσταθή κόμβο.
5. Με μικρά χρωματιστά «κυκλάκια» αναπαρίστανται οι οριακοί κύκλοι στους οποίους καταλήγει η τιμή της αντίστοιχης μεταβλητής. Στα άκρα της περιοχής αυτής εμφανίζεται μια διακλάδωση τύπου Hopf. Πρόκειται για ένα γνώριμο χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων διακλάδωσης συστημάτων που εμφανίζουν στάσιμες καταστάσεις συντηρούμενων ταλαντώσεων [42].
6. Για την εύρεση του μεγέθους των οριακών κύκλων, χρησιμοποιήσαμε τον επιλυτή **ode23s** του MATLAB για την χρονική ολοκλήρωση των λύσεων που σε δεδομένη περιοχή τιμών της παραμέτρου  $Da$ , καθώς και για συγκεκριμένη περιοχή αρχικών συνθηκών, κατέληγαν σχετικά σύντομα σε ταλαντώσεις σταθερού πλάτους. Λάβαμε τις μέγιστες τιμές των  $x_1, x_2$  για τα 10 τελευταία σημεία της μεθόδου. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη οριακού κύκλου είχε ήδη «αποκαλυφθεί» στην φάση της χρονικής ολοκλήρωσης για μια πλειάδα Α.Σ. που εφαρμόζονταν στην περιοχή της παραμέτρου  $Da \in [0.083, 0.090]$ . Αναφέρουμε, επίσης, ότι η Μέθοδος Runge-Kutta 4<sup>ης</sup> τάξης, παρά την μείωση του βήματος  $h$  κατά 2 τάξεις μεγέθους, δεν ήταν αποδοτική στην αναπαράσταση της χρονικής ολοκλήρωσης αυτού του είδους των λύσεων στην περιοχή αυτή. Αυτό συμβαίνει, κυρίως, επειδή το συγκεκριμένο πρόβλημα είναι εξόχως *stiff*.
7. Τον επαυξημένο πίνακα Jacobian (Βλ. Σχέση (3.59)), τον υπολογίσαμε αναλυτικά. Αυτό πολλές φορές δεν είναι απλό, λόγω της δυσκολίας υπολογισμού των μερικών παραγώγων των συναρτήσεων του συστήματος. Στις περιπτώσεις αυτές μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε *πεπερασμένες διαφορές (finite differences)*, όπως θα δούμε και σε επόμενη παράγραφο (Βλ. Ενότητα 4.3.1).
8. Μια μεγαλύτερη ποικιλία μπορεί να προκύψει στην διαμόρφωση των οριακών κύκλων (Βλ. [41, 42]). Επίσης, γίνεται εκτενής αναφορά για την εφαρμογή αυτόματων ρυθμιστών (ολοκληρωτικός, αναλογικός κ.α.) σε έναν CSRT αντιδραστήρα (Βλ. [17]).

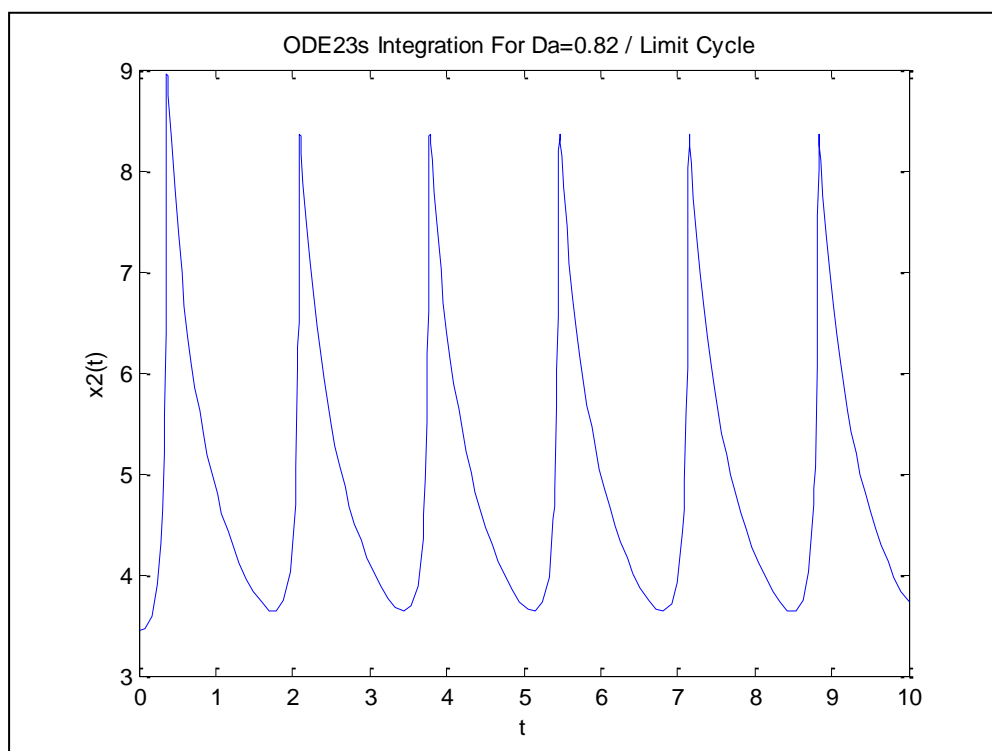
Στην συνέχεια, παραθέτουμε τις γραφικές παραστάσεις της μεταβλητής  $x_2(t)$  για τρεις χαρακτηριστικές ολοκληρώσεις. Για ευκολία και αποφυγή δυσλειτουργιών στην αναπαράσταση του οριακού κύκλου, χρησιμοποιήσαμε τον γνωστό επιλυτή **ode23s** του MATLAB, ενώ στην τελευταία περίπτωση όπου καταλήγουμε σε αστάθεια χρησιμοποιήσαμε τον επιλυτή **ode23t** που χρησιμοποιείται για *moderately stiff* προβλήματα, προκειμένου να λάβουμε μια πιο ρεαλιστική εικόνα (Βλ. Ενότητα 3.3.1).

1. Για Αρχική Συνθήκη  $(x_1, x_2, Da) = (0.9, 4, 0.062)$  :



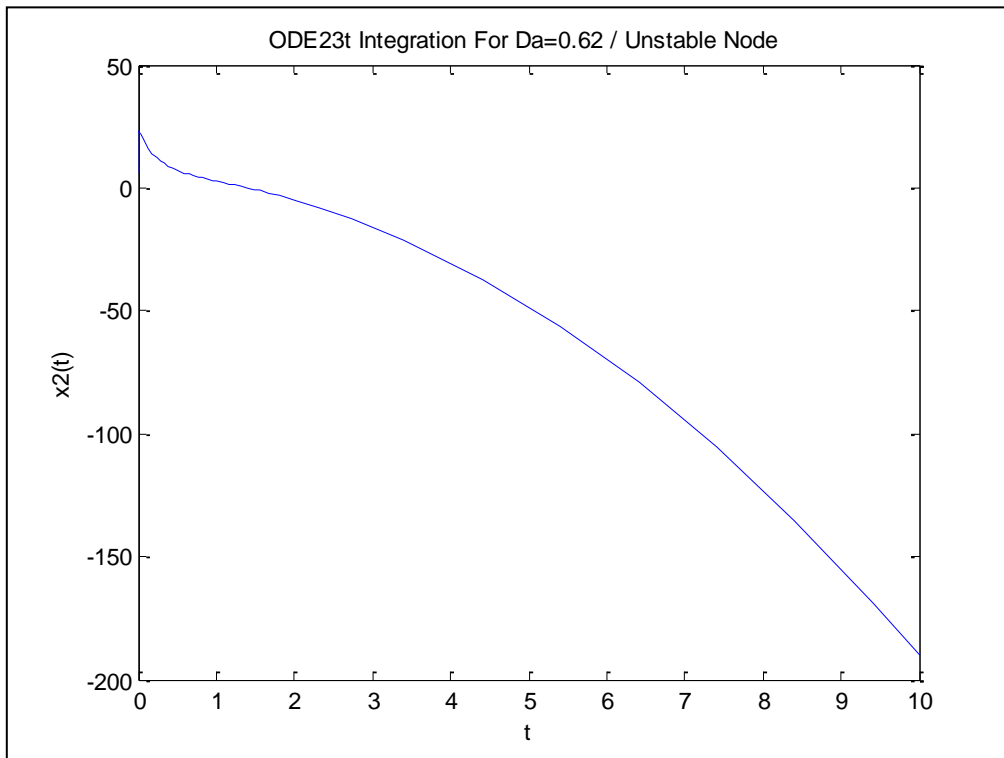
Σχήμα 3.36: Συμπεριφορά μεταβλητής  $x_2$  στον χρόνο. Σύγκλιση στην τιμή  $x_2=0.5189$ .

2. Για Αρχική Συνθήκη  $(x_1, x_2, Da) = (0.7589, 3.45, 0.082)$  :



Σχήμα 3.37: Συμπεριφορά μεταβλητής  $x_2$  στον χρόνο. Διατηρούμενη ταλάντωση πλάτους 4.65 (Εμφάνιση Οριακού Κύκλου).

3. Για Αρχική Συνθήκη  $(x_1, x_2, Da) = (0.2, 6, 0.092)$  :



**Σχήμα 3.38:** Συμπεριφορά μεταβλητής  $x_2$  στον χρόνο. Απόκλιση στο άπειρο.

# 4. Μοντελοποίηση και Ανάλυση Δυναμικής Συμπεριφοράς Κυψέλης Καυσίμου

---

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε ένα προτεινόμενο μη γραμμικό μοντέλο που περιγράφει την δυναμική συμπεριφορά μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης (PEMFC). Συγκεκριμένα, το μοντέλο που προτείνεται αναφέρεται σε αντιδραστήρα δεξαμενής ανάδευσης (STR) βασισμένο σε PEM κυψέλη καυσίμου. Θα διαπιστώσουμε ότι η STR-PEM κυψέλη καυσίμου παρουσιάζει μεγάλη πολυπλοκότητα ως προς την δυναμική απόκριση. Έπειτα, θα εξάγουμε τα διαγράμματα διακλάδωσης της αποδιδόμενης από το σύστημα ισχύος για μεταβολή συγκεκριμένων παραμέτρων. Ακόμα παραπέρα, θα επιχειρήσουμε, με βάση τα αποτελέσματα, να αναζητήσουμε την αναλογία των δύο μοντέλων CSRT και STR-PEMFC ως προς την δυναμική συμπεριφορά των μεγεθών που τα περιγράφουν [4].

## 4.1 Εισαγωγή

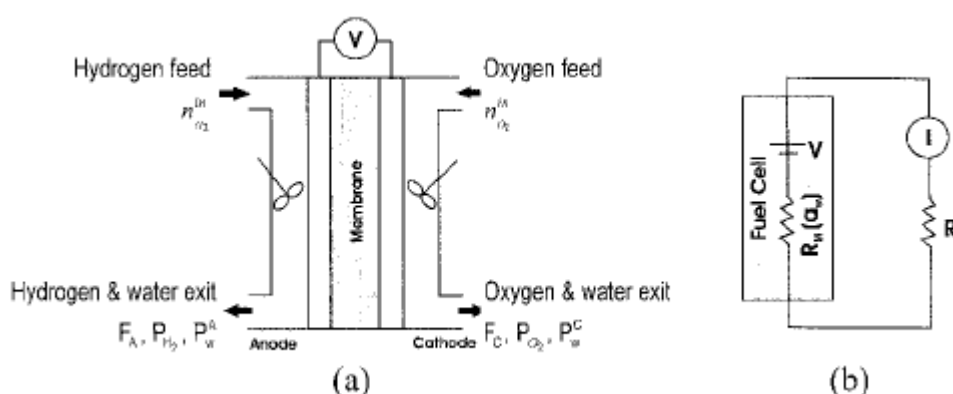
Στο παρόν κεφάλαιο, όμοια με πριν, αφού παρουσιάσουμε το προτεινόμενο μοντέλο για την κυψέλη καυσίμου πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών, θα διερευνήσουμε ποιοτικά την συμπεριφορά του μοντέλου αυτού, με τις υπολογιστικές τεχνικές που αναπτύχθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Και πάλι θα ολοκληρώσουμε χρονικά τις εξισώσεις που περιγράφουν το σύστημα, παίρνοντας μια εικόνα για την συμπεριφορά των δύο λύσεων του συστήματος συναρτήσει του χρόνου, θα απεικονίσουμε τα *Διαγράμματα Φάσεων (Phase Portraits)* για διάφορες τιμές των δύο ( $T$ ,  $R_L$ ) εκ των τριών υποψηφίων παραμέτρων (απόλυτος θερμοκρασία  $T$ , αντίσταση κυκλώματος  $R_L$ , άθροισμα συγκεντρώσεων αντιδρώντων αερίων  $u$ ) του συστήματος.

Στην συνέχεια θα κατασκευάσουμε τα *Διαγράμματα Διακλάδωσης (Bifurcation Diagrams)* βάσει της *Arc-Length continuation method*. Ειδικότερα, θα εξάγουμε α διαγράμματα διακλάδωσης των μεταβλητών του συστήματος ως προς δύο παραμέτρους ( $R_L$ ,  $T$ ) και ταυτόχρονα θα αποφανθούμε για το είδος των *λύσεων ισορροπίας (steady points)* και θα προσδιορίσουμε τα *σημεία αναστροφής (turning points)*. Παρουσιάζει, έπειτα ενδιαφέρον η εξαγωγή αναλογιών στα δύο μοντέλα (CSRT και STR-PEMFC) που εξετάζονται. Τέλος, θα κατασκευάσουμε με βάση τα προηγούμενα τα διαγράμματα διακλάδωσης της ισχύος που αποδίδει η κυψέλη, ως προς ένα άλλο ζευγάρι παραμέτρων ( $R_L$ ,  $u$ ).

Στο επόμενο κεφάλαιο, θα επιχειρήσουμε να εφαρμόσουμε έναν αναλογικό ρυθμιστή ( $p$ -controller), που θα μετατρέπει τις ασταθείς μόνιμες καταστάσεις σε ευσταθείς, ρυθμίζοντας την εύρυθμη λειτουργία του συστήματος.

## 4.2 Περιγραφή Μοντέλου Κυψέλης Καυσίμου Πολυμερικών Ηλεκτρολυτικών Μεμβρανών (PEMFC)

Η κυψέλη καυσίμου πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης που πρόκειται να αναλύσουμε αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιεί αντιδραστήρες ανάδευσης (Stirred Tank Reactor-Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, STR-PEMFC). Η STR-PEM κυψέλη καυσίμου διαφέρει ως προς τις κλασσικές κυψέλες καυσίμου στο γεγονός τα στρώματα διάχυσης αερίων (gas diffusion layers) στην άνοδο και την κάθοδο έχουν αντικατασταθεί με δοχεία αντιδραστήρων συνεχούς ανάδευσης. Έχουμε ήδη εξαντλήσει το θέμα των κυψελών καυσίμου, οπότε θεωρούμε απ' ευθείας τα χαρακτηριστικά του μοντέλου μας (Βλ. Σχήμα 4.1).



**Σχήμα 4.1:** (a) Απλοποιημένη αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (STR-PEMFC). (b) Ηλεκτρικό κύκλωμα [4].

Θα δώσουμε μια περιγραφή του μοντέλου και των μεγεθών που το περιγράφουν. Υδρογόνο και οξυγόνο τροφοδοτούν μέσω των αντιδραστήρων ανάδευσης την άνοδο και την κάθοδο με ρυθμούς μοριακής παροχής  $n_{H_2}^{in}$  και  $n_{O_2}^{in}$  αντίστοιχα. Τα μόρια του υδρογόνου οξειδώνονται στην άνοδο σε πρωτόνια, ενώ ηλεκτρόνια «ταξιδεύουν» μέσω του εξωτερικού κυκλώματος ηλεκτρικής αντίστασης  $R_L$  ( $\Omega$ ). Τα πρωτόνια, όπως έχουμε δει περνάνε μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο (ηλεκτροχημική βαθμίδα), όπου αντιδρούν μαζί με τα μόρια του οξυγόνου και τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα. Παράγεται νερό, το οποίο είναι και ο αποκλειστικός τρόπος ύγρανσης της μεμβράνης. Με άλλα λόγια, έχουμε μια αυτό-εφυδατούμενη (autohumidified) κυψέλη καυσίμου. Με  $R_M$  ( $\Omega$ ) συμβολίζουμε την αντίσταση της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης στην διάχυση των πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται εκατέρωθεν της μεμβράνης συμβολίζεται με  $V$  (Volts). Η θερμοκρασία της κυψέλης είναι  $T$  (Kelvin). Ο ρυθμός παραγωγής νερού στην κάθοδο εκφράζεται ως προς το παραγόμενο ρεύμα από την STR-PEMF κυψέλη. Το υλικό της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης είναι @Nafion (Βλ. Ενότητα 2.2.1). Ο μηχανισμός μεταφοράς των πρωτονίων μέσω της μεμβράνης είναι γνωστός (Βλ. Ενότητα 2.2.1). Η αγωγιμότητα της μεμβράνης σε πρωτόνια αυξάνει εκθετικά με το περιεχόμενο αυτής σε νερό [4] Το μοντέλο επικεντρώνεται στην δραστηριότητα σε νερό μέσα στη μεμβράνη, η οποία αποτελεί και τη μοναδική δυναμική μεταβλητή. Όπως έχουμε και στην Ενότητα 2.3.2, η δραστηριότητα αυτή εκφράζεται ως ο λόγος της μερικής πίεσης του αερίου νερού προς την πίεση ατμοποιημένου ύδατος της κυψέλης σε θερμοκρασία  $T$  και συμβολίζεται με  $a_w$ :

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^o(T)} \quad (4.1)$$

Θεωρούμε την δραστηριότητα νερού ομοιόμορφη σε όλη την έκταση της μεμβράνης. Η μεταβλητή αυτή διαμορφώνει την δυναμική ολόκληρου του συστήματος, μέσω της εξάρτησης διαφόρων μεγεθών από αυτή:

1. Το περιεχόμενο της μεμβράνης σε νερό,  $\lambda(a_w)$ : το περιεχόμενο της μεμβράνης σε νερό εκφράζεται σε μονάδες μορίων νερού προς ομάδες θειικού οξέος της μεμβράνης (Yang 2003). Προσεγγίζεται, δε, από το ακόλουθο πολυώνυμο:

$$\lambda(a_w) = 14.9 \cdot a_w - 44.7 \cdot a_w^2 + 70.0 \cdot a_w^3 - 26.5 \cdot a_w^4 - 0.446 \cdot a_w^5 \quad (4.2)$$

2. Η αντίσταση της μεμβράνης στην διέλευση πρωτονίων,  $R_M(a_w)$ : έχει βρεθεί πειραματικά ότι η εξάρτηση της αντίστασης της μεμβράνης σε πρωτόνια από την θερμοκρασία είναι αμελητέα. Σε μία μεμβράνη πάχους  $l$  και διατομής  $A$ , ισχύει (σε  $\Omega$ ):

$$R_M(a_w) = 10^5 \cdot e^{-14 \cdot a_w^{0.2}} \cdot \frac{l}{A} \quad (4.3)$$

3. Το παραγόμενο ρεύμα,  $i(a_w)$ : το ρεύμα που παράγεται εκφράζει το ρυθμό πραγματοποίησης της αντίδρασης μέσα στην κυψέλη. Από την άλλη η τάση της κυψέλης είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων αερίων, μιας και η απόδοση της αντίδρασης είναι μικρότερη από 80%, λόγω ωμικών απωλειών (Βλ. Ενότητα 2.4.4). Άρα ισχύει ο τύπος (σε A):

$$i(a_w) = \frac{V}{R_M(a_w) + R_L} \quad (4.4)$$

Έπειτα, αναφέρουμε τις βασικές παραδοχές του μοντέλου μας:

1. Δεν υπάρχουν περιορισμοί στην κίνηση του νερού μεταξύ της μεμβράνης και στρώματος διάχυσης αερίων της ανόδου και της καθόδου.
2. Η πίεση ατμοποιημένου ύδατος στην κυψέλη  $P_w^o(T)$  και η δραστηριότητα του νερού μέσα στην μεμβράνη  $a_w$  βρίσκονται σε ισορροπία. Άρα σε κάθε στιγμή μπορούμε να υπολογίζουμε τη μερική πίεση του νερού  $P_w$  από τη σχέση:

$$P_w = P_w^o(T) \cdot a_w \quad (4.5)$$

3. Τα αντιδρώντα αέρια εισέρχονται στην κυψέλη καυσίμου σε αραιές συγκεντρώσεις, ώστε οι ρυθμοί μοριακής ροής να θεωρούνται σταθεροί.
4. Τα αέρια αντιδρώντα δεν είναι μείγματα, αλλά «καθαρά» χημικά στοιχεία (κυρίως για το εισερχόμενο αέριο οξυγόνο).

Το ισοζύγιο μάζας του νερού μέσα στην κυψέλη καυσίμου δίνεται ακολούθως:

$$\left[ N_{SO_3} \cdot \frac{d\lambda(a_w)}{da_w} + (V_A^g + V_C^g) \cdot \frac{P_w^o}{RT} \right] \cdot \frac{da_w}{dt} = 0.5 \cdot \frac{i(a_w)}{F} - (F_A + F_C) \cdot \frac{P_w^o}{RT} \quad (4.6)$$

$V_A^g, V_C^g$  : ο όγκος αερίου στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα

$F$  : η σταθερά του Faraday  $F = 96485.3415 \text{ C/mol}$

$F_A, F_C$  : οι ρυθμοί ροής εξόδου στην άνοδο ( $H_2$  και  $H_2O$ ) και την κάθοδο ( $H_2O$  και  $O_2$ )

Από τις παραδοχές 3, 4 του μοντέλου μας συμπεραίνουμε ότι οι ρυθμοί ροής εξόδου  $F_A, F_C$  θα εξαρτώνται από τους αντίστοιχους ρυθμούς μοριακής παροχής  $n_{H_2}^{in}$  και  $n_{O_2}^{in}$ , την πίεση λειτουργίας  $P_{tot}$  καθώς και από την αντίδραση. Λόγω της παραδοχής 2, με την οποία θεωρούμε ότι το νερό διαμοιράζεται ισόποσα στην άνοδο και την κάθοδο, συμπεραίνουμε ότι ο ρυθμός ροής  $F_A$  εξαρτάται από τη μεταβλητή  $a_w$ , ενώ ο ρυθμός ροής  $F_C$  είναι ανεξάρτητος. Έχουμε τις ακόλουθες σχέσεις για τους δύο ρυθμούς ροής (σε  $m^3/s$ ):

$$F_C = \frac{n_{O_2}^{in} \cdot RT}{P_{tot}} \quad (4.7)$$

$$F_A = \frac{RT}{P_{tot}} \cdot \left[ n_{H_2}^{in} - 0.25 \cdot \frac{i(a_w)}{F} \right] \quad (4.8)$$

Για την αντίσταση της πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης στην διέλευση πρωτονίων (Βλ. Σχέση (4.3)) από την άνοδο έχουμε την ακόλουθη τροποποιημένη έκφραση (σε  $\Omega$ ), την οποία και χρησιμοποιούμε στους υπολογισμούς μας:

$$R_M(a_w) = \left[ 10^7 \cdot e^{-14 \cdot a_w^{0.2}} - \left[ y_o + \frac{\mu}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \right] \cdot e^{-2 \cdot \left( \frac{a_w - x_c}{w} \right)^2} \right] \cdot \frac{l}{A} \quad (4.9)$$

$\mu, y_o, w, x_c$  : σταθερές του μοντέλου με  $\mu=76, y_o=0.01, w=0.07, x_c=0.08$ .

Οι παραπάνω εξισώσεις πρέπει να συνδυαστούν κατάλληλα προκειμένου να καταστρώσουμε το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την STR-PEMF κυψέλη. Η καταστατική σχέση (4.6) είναι αυτή που θα μας δώσει τον νόμο μεταβολής του συστήματος στο χρόνο. Επίσης, είναι φανερό από τη σχέση (4.4) ότι θα χρειαστούμε μια έκφραση που θα περιγράφει την τάση της κυψέλης. Είναι σχεδόν βέβαιο ότι η τάση αυτή θα εξαρτάται από την δραστηριότητα  $a_w$ , την θερμοκρασία  $T$  και την πίεση ατμού σε ισορροπία  $P_w^o$ . Έτσι, από τη σχέση (4.6), λόγω των σχέσεων (4.2), (4.7) και (4.8) με αντικαταστάσεις, προκύπτει:

$$\left[ N_{SO_3} \cdot (14.9 - 89.4 \cdot a_w + 210 \cdot a_w^2 - 106 \cdot a_w^3 - 2.23 \cdot a_w^4) + (V_A^g + V_C^g) \cdot \frac{P_w^o}{RT} \right] \cdot \frac{da_w}{dt} = 0.5 \cdot \frac{i(a_w)}{F} - \frac{P_w^o \cdot a_w}{P_{tot}} \cdot \left[ (n_{H_2}^{in} + n_{O_2}^{in}) - 0.25 \cdot \frac{i(a_w)}{F} \right] \quad (4.10)$$

Τα μεγέθη που παραμένουν σταθερά κατά την λειτουργία της κυψέλης παίρνουν τις ακόλουθες τιμές :  $R_L=0.8 \ \Omega, T=365 \text{ K}, A=1.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2, F = 96485.3415 \text{ C/mol}, R = 0.082059 \frac{\text{Atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}, V_A^g = V_C^g = 2 \cdot 10^{-4} \text{ L}, N_{SO_3} = 4.5454 \cdot 10^{-4} \text{ mol}, P_{tot} = 1 \text{ Atm}.$



Έπειτα, με βάση την πτώση τάσης λόγω απωλειών (Βλ. Ενότητα 2.4.6), όπως αποτυπώνεται στη σχέση (2.40), την θεωρητική τιμή της τάσης<sup>40</sup>, προκύπτει η ακόλουθη προσεγγιστική σχέση της αναπτυσσόμενης τάσης της κυψέλης για το μοντέλο μας:

$$V = V(a_w, i) = 1.23 - V_T \cdot \ln\left(1 + \frac{i}{i_0}\right) + 2.15389 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[ a_w^{-2} \cdot \left(1 - a_w \cdot P_w^o - \frac{i}{2F \cdot k_A \cdot A}\right)^2 \cdot \left(1 - a_w \cdot P_w^o - \frac{i}{4F \cdot k_c \cdot A}\right) \right] \quad (4.11)$$

$V_T, k_A, k_c$  : σταθερές του μοντέλου με  $V_T = 0.15$ ,  $k_A = 0.572$ ,  $k_c = 0.0572$ .

Τέλος, η εξάρτηση της πίεσης ατμού σε ισορροπία  $P_w^o$  από την θερμοκρασία  $T$  περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$P_w^o = P_w^o(T) = 0.01 \cdot e^{\frac{3799.89}{T-273.15-226.35}} \quad (4.12)$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση της (4.12) στην (4.11) και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις σχέσεις (4.2), (4.9), (4.12), οι σχέσεις (4.10) και (4.4) δίνουν το μαθηματικό μοντέλο της STR-PEMF κυψέλης:

$$\frac{da_w}{dt} = \frac{1}{(lhs)(a_w, T)} \cdot \left[ \frac{i(a_w)}{2F} - P_w^o(T) \cdot a_w \left[ (n_{H_2}^{in} + n_{O_2}^{in}) - 0.25 \cdot \frac{i(a_w)}{F} \right] \right] \quad (4.13.a)$$

$$\frac{di}{dt} = 0 = \frac{V(a_w, i)}{R_M(a_w) + R_L} - i(a_w) \quad (4.13.b)$$

όπου θέσαμε:

$$(lhs)(a_w, T) = N_{SO_3} \cdot (14.9 - 89.4 \cdot a_w + 210 \cdot a_w^2 - 106 \cdot a_w^3 - 2.23 \cdot a_w^4) + (V_A^s + V_C^s) \cdot \frac{P_w^o(T)}{RT} \quad (4.14)$$

και

$P_w^o(T)$ ,  $V(a_w, i)$ ,  $R_M(a_w)$  : δίνονται από τις σχέσεις (4.12), (4.11), (4.9)

Θέτουμε όπου  $x_1 = a_w$ ,  $x_2 = i$  και  $u = n_{H_2}^{in} + n_{O_2}^{in}$ , άρα προκύπτει το ακόλουθο μη γραμμικό σύστημα με μεταβλητές  $x_1, x_2$  και παραμέτρους την τριάδα  $(T, R_L, u)$ :

$$\dot{x}_1 = \frac{1}{(lhs)(x_1, T)} \cdot \left[ \frac{x_2}{2F} - P_w^o(T) \cdot x_1 \left[ u - \frac{x_2}{4F} \right] \right] \quad (4.15.a)$$

$$\dot{x}_2 = \frac{V(x_1, x_2, T)}{R_M(x_1) + R_L} - x_2 = 0 \quad (4.15.b)$$

Οι μονάδες μέτρησης των φυσικών μεγεθών του προβλήματος βρίσκονται στο S.I.S. Επομένως, για την συνέχεια και μετά δεν θα μας απασχολήσουν ζητήματα μετατροπής μονάδων. Συγκρίνοντας τις σχέσεις (4.15.a) και (4.15.b) με το σύστημα διαφορικών εξισώσεων που περιγράφει τον αντιδραστήρα CSRT (Βλ. Σύστημα (3.54)), έχουμε να επισημάνουμε ότι τώρα έχουμε ένα σύστημα από μία διαφορική και μία αλγεβρική εξίσωση (DAE). Το γεγονός αυτό συνεπάγεται διαφορετική υπολογιστική προσέγγιση (Βλ. Ενότητα 3.3.1). Η *περιοχή δράσης (operation region)* των δύο μεταβλητών, εξ' ορισμού των μεγεθών που ορίζουν είναι η εξής :  $(x_1, x_2) \in [0, 1] \times [0, +\infty)$ .

<sup>40</sup> Εδώ θεωρούμε την θεωρητική τιμή της τάσης ίση με 1.23 V όση δηλαδή και η θεωρητική τιμή της τάσης για παραγόμενο νερό σε υγρή μορφή, όπως περιγράφεται από την σχέση (2.9.b) (Βλ. Ενότητα 2.3.1).

**Σχόλιο :** Οι παραπάνω σχέσεις που προσδιορίζουν τα διάφορα μεγέθη (Βλ. Σχέσεις (4.2), (4.3), (4.9), (4.11), (4.12)) αποτελούν, όπως αναφέραμε στην εισαγωγή, προσεγγιστικά μοντέλα που προκύπτουν από δεδομένα παρατήρησης. Αυτό δεν σημαίνει ότι οι σχέσεις αυτές ισχύουν σε κάθε περίπτωση ή ότι άλλες σχέσεις που βασίζονται σε διαφορετικού τύπου συναρτήσεις δεν έχουν ισχύ. Π.χ. για το περιεχόμενο της μεμβράνης σε νερό λ έχουν προταθεί και άλλοι τύποι [5].

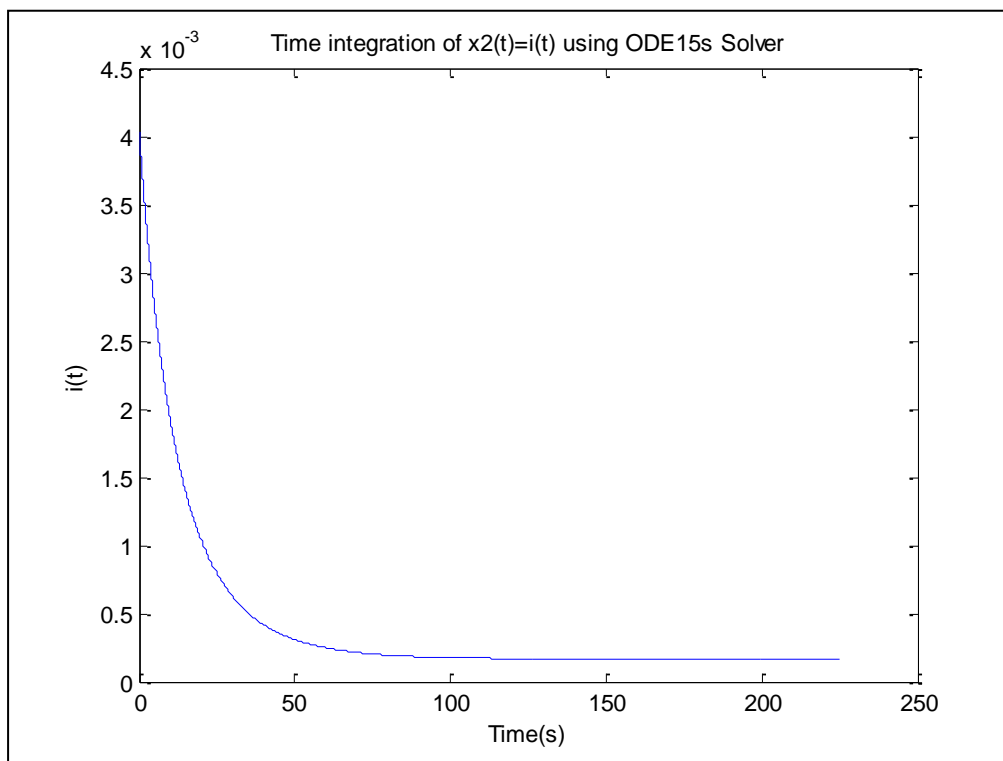
## 4.2 Χρονική Ολοκλήρωση Συστήματος

Το πρόβλημα των εξισώσεων (4.15.a) και (4.15.b) είναι πρόβλημα τύπου DAE. Το πρόβλημα αυτό δεν μπορεί να επιλυθεί με την κλασσική μέθοδο Runge-Kutta που εφαρμόσαμε στον αντιδραστήρα CSRT. Θα χρησιμοποιήσουμε τον επιλυτή **ode15s** του MATLAB ο οποίος φαίνεται ότι λειτουργεί καλά στο μεγαλύτερο μέρος της περιοχής δράσης των μεταβλητών του συστήματος.

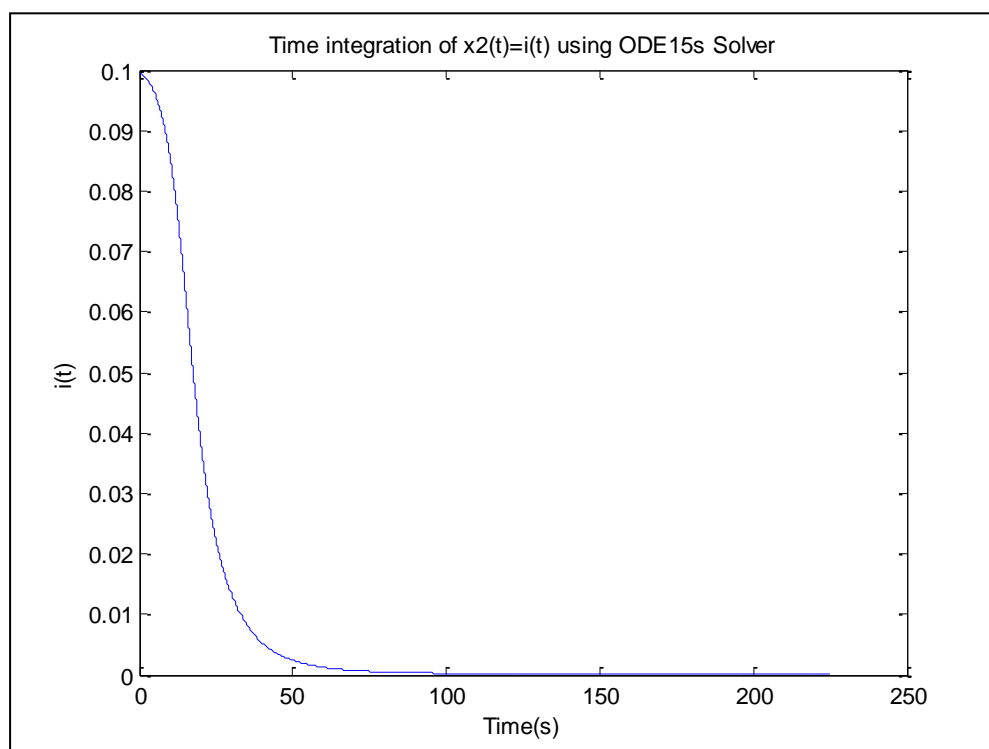
Αρχικά, δοκιμάζουμε διάφορες αρχικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, σταθεροποιώ την δεύτερη μεταβλητή του συστήματος  $i = x_2 = x_2(t)$  στην τιμή 0.5 και παίρνω μια ακολουθία αρχικών σημείων για την κυρίαρχη μεταβλητή του συστήματος  $a_w = x_1 = x_1(t)$  στο αντίστοιχο διάστημα δράσης  $a_w \in (0,1)$ . Την διαδικασία αυτή έχουμε κωδικοποιήσει στο αντίστοιχο m-file με όνομα **sarwsi.m** (Βλ. Παράρτημα Η). Με αυτόν τον τρόπο, επιλέγουμε χαρακτηριστικά ζεύγη Α.Σ. οι οποίες διαμορφώνουν χαρακτηριστικές χρονικές συμπεριφορές των λύσεων (εδώ παίρνουμε το ρεύμα  $i = x_2$ ). Το αντίστοιχο αρχείο έχει όνομα **pame.m**. Ένας χρονικός ορίζοντας  $t_{span}=[0, 22.500]$  είναι ικανοποιητικός για τους υπολογισμούς μας, ενώ σαν εισόδους δίνουμε την (αραιή) συγκέντρωση των αντιδρώντων αερίων  $u = 10.9 \cdot 10^{-6}$  (mol) στην πρώτη περίπτωση, και την (πυκνή) συγκέντρωση των αντιδρώντων αερίων  $u = 9 \cdot 10^{-6}$  (mol) στην δεύτερη. Η αντίσταση του εξωτερικού κυκλώματος δηλώνεται ίση με  $R_L = 0.8(\Omega)$ , ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας είναι  $T=365$  (K). Η ανώνυμη συνάρτηση που περιέχει το διάλυμα συναρτήσεων  $f_1, f_2$  του συστήματος καλείται με το όνομα **@ftmep**. Κάνουμε διάφορες δοκιμές. Έτσι, με βάση τη σύγκλιση, διακρίνουμε τις ακόλουθες υποπεριοχές δράσης:

### 4.2.1 Αραιή Συγκέντρωση Αντιδρώντων Αερίων $u = 9 \cdot 10^{-6}$ (mol) :

1.  $(x_1, x_2)(t) = (a_w(t), i(t)) \in (0.00, 0.08) \times (0.5)$ : εμφανίζεται σύγκλιση προς την τελική τιμή  $(0.0001, 0.0002)$  (Βλ. Σχήματα 4.2, 4.3):

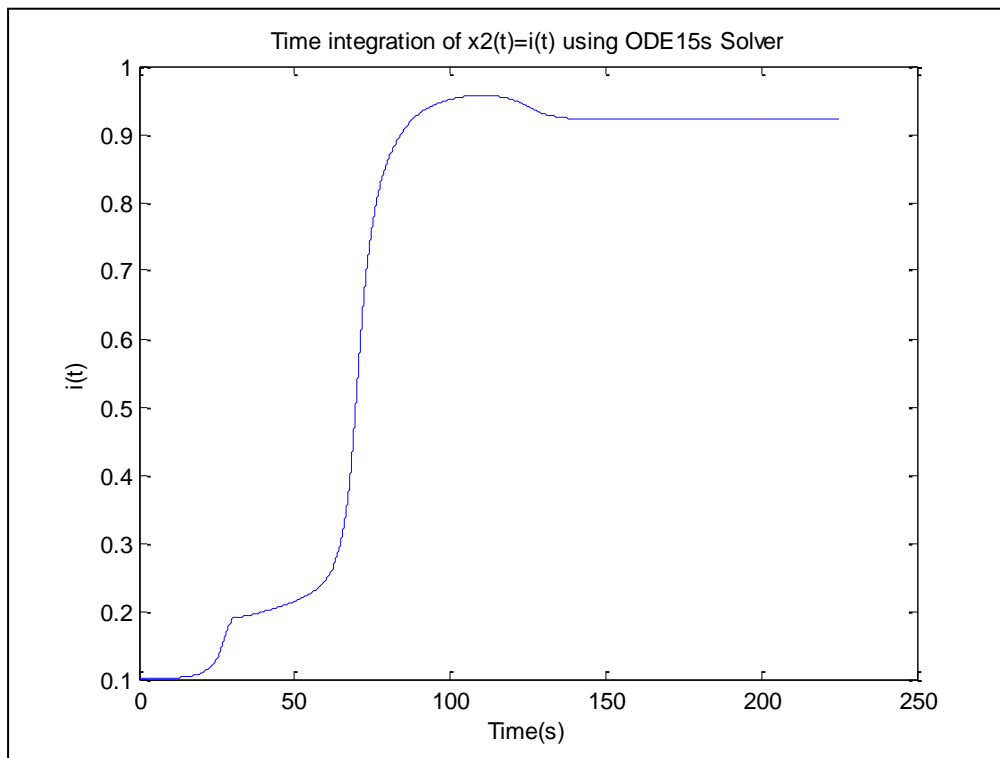


Σχήμα 4.2: Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ.  $(0.01, 0.5)$

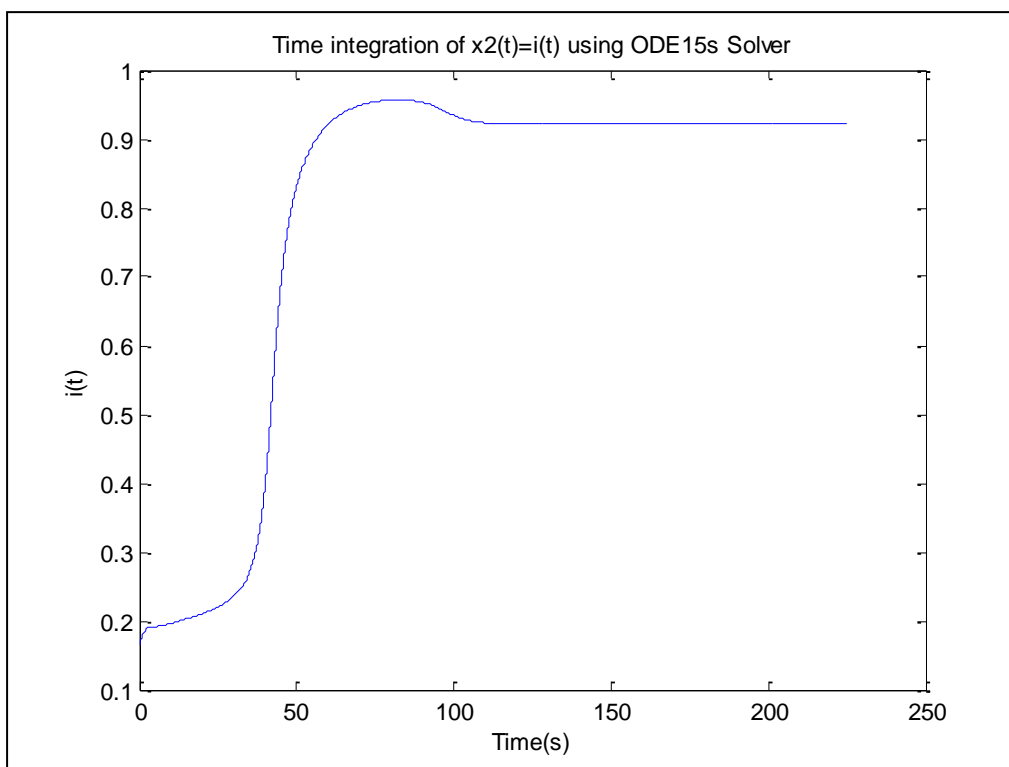


Σχήμα 4.2: Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ.  $(0.0795, 0.5)$

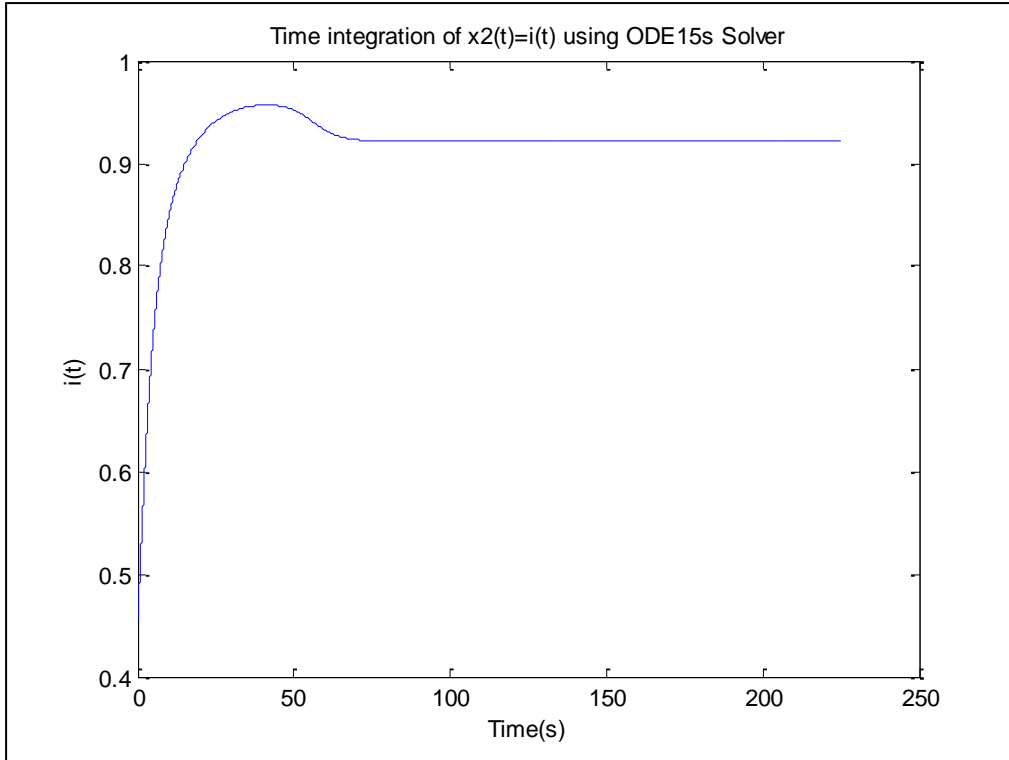
2.  $(x_1, x_2)(t) = (a_w(t), i(t)) \in [0.08, 1.00) \times (0.5)$ : υπάρχει μεταπήδηση και σύγκλιση προς άλλη «μακρινή» τελική τιμή (0.9617, 0.9211) (Βλ. Σχήματα 4.3, 4.4, 4.5, 4.6):



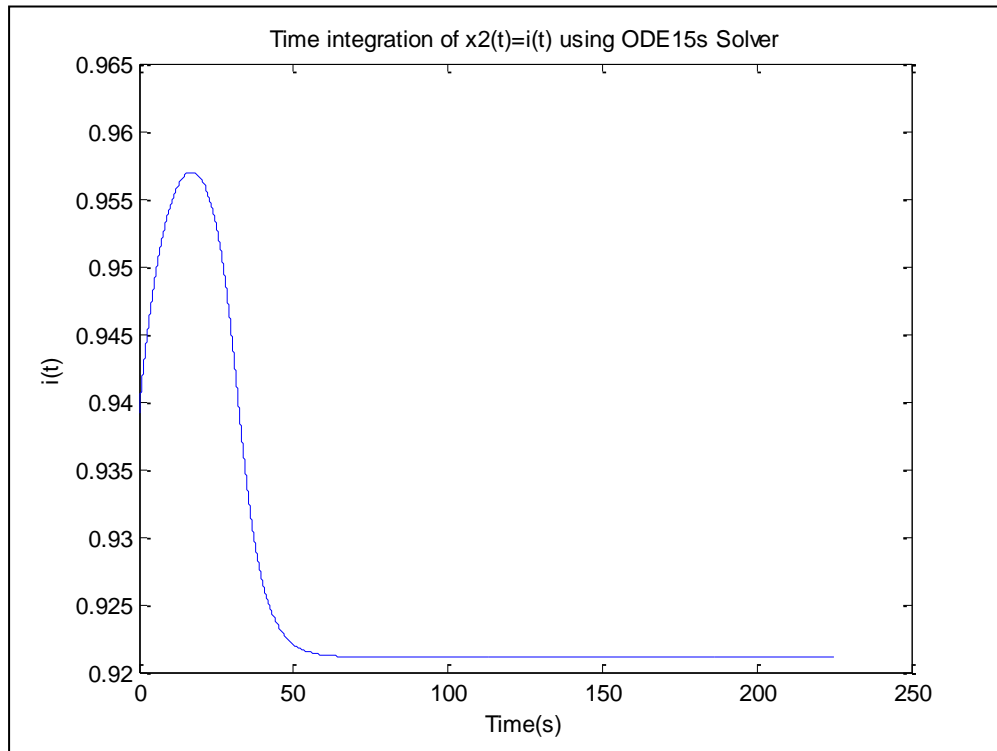
**Σχήμα 4.3:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ. (0.08, 0.5)



**Σχήμα 4.4:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ. (0.1, 0.5)

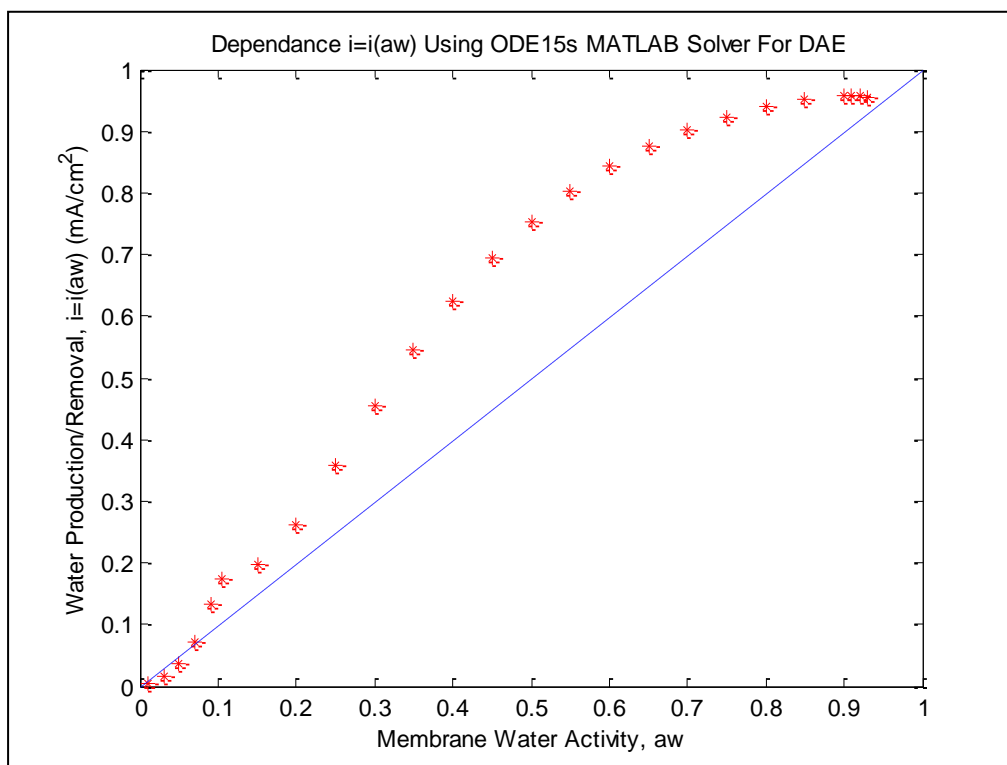


**Σχήμα 4.5:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για  $A.S.$   $(0.3, 0.5)$



**Σχήμα 4.6:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για  $A.S.$   $(0.8, 0.5)$

Παρακάτω, προχωράμε στην αναπαράσταση των στάσιμων σημείων των μεταβλητών του συστήματος για διάφορες Α.Σ., στα οποία καταλήγουν. Χρησιμοποιούμε τον επιλυτή **ode15s**. Με μπλέ διακεκομμένη γραμμή αναπαριστούμε την εξάρτηση άντλησης νερού (παραδοχή ισορροπίας δραστηριότητας νερού μεταξύ μεμβράνης και αέριων αντιδρώντων). Με κόκκινα σημεία αναπαρίσταται την εξάρτηση παραγωγής νερού, η οποία παρουσιάζει σιγμοειδή καμπύλη. Το αντίστοιχο αρχείο καλείται με όνομα **plot\_i\_aw.m** (Βλ. Παράρτημα Η) και δίνει το ακόλουθο σχήμα:



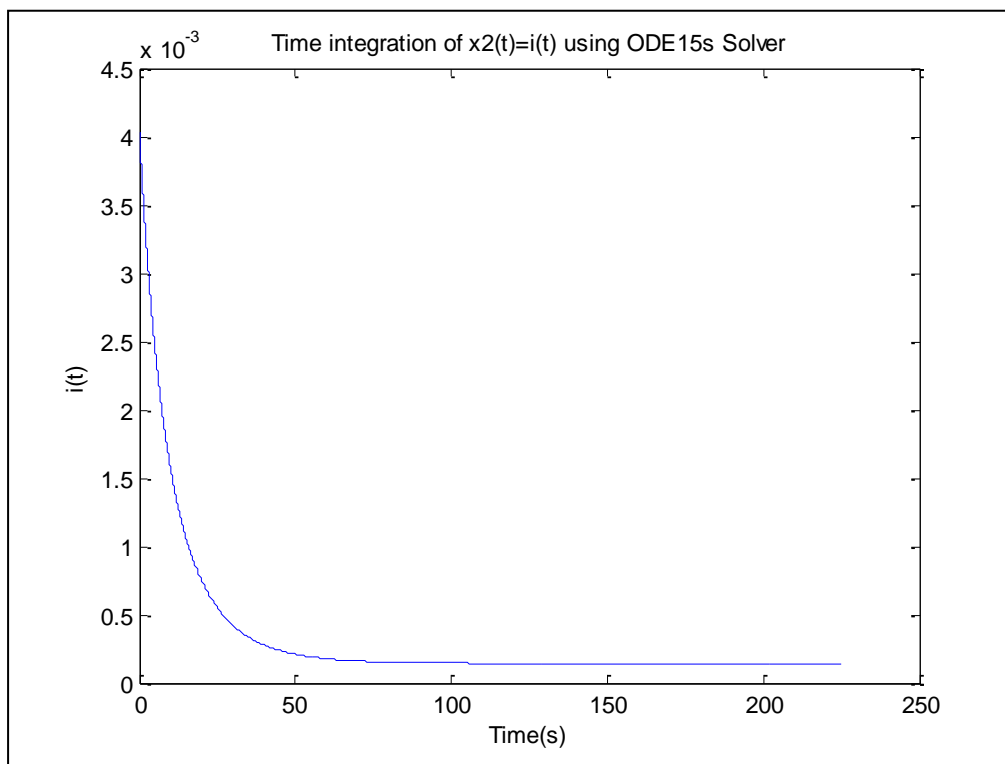
**Σχήμα 4.7:** Εξάρτηση  $i = i(a_w)$  σε στάσιμη κατάσταση με χρήση επιλυτή *ode15s*. Με μπλέ διακεκομμένη γραμμή αναπαρίσταται η άντληση νερού και με κόκκινα σημεία η παραγωγή. Συνολική συγκέντρωση αντιδρώντων  $u = 9 \cdot 10^{-6}$  mol.

**Συμπέρασμα:** Η περιοχή πολύ χαμηλής δραστηριότητας της μεμβράνης σε νερό  $a_w$  παρουσιάζει σχεδόν γραμμική συμπεριφορά. Αντίθετα, στο υπόλοιπο εύρος τιμών του  $a_w$  είναι εμφανής η μη γραμμική συμπεριφορά.

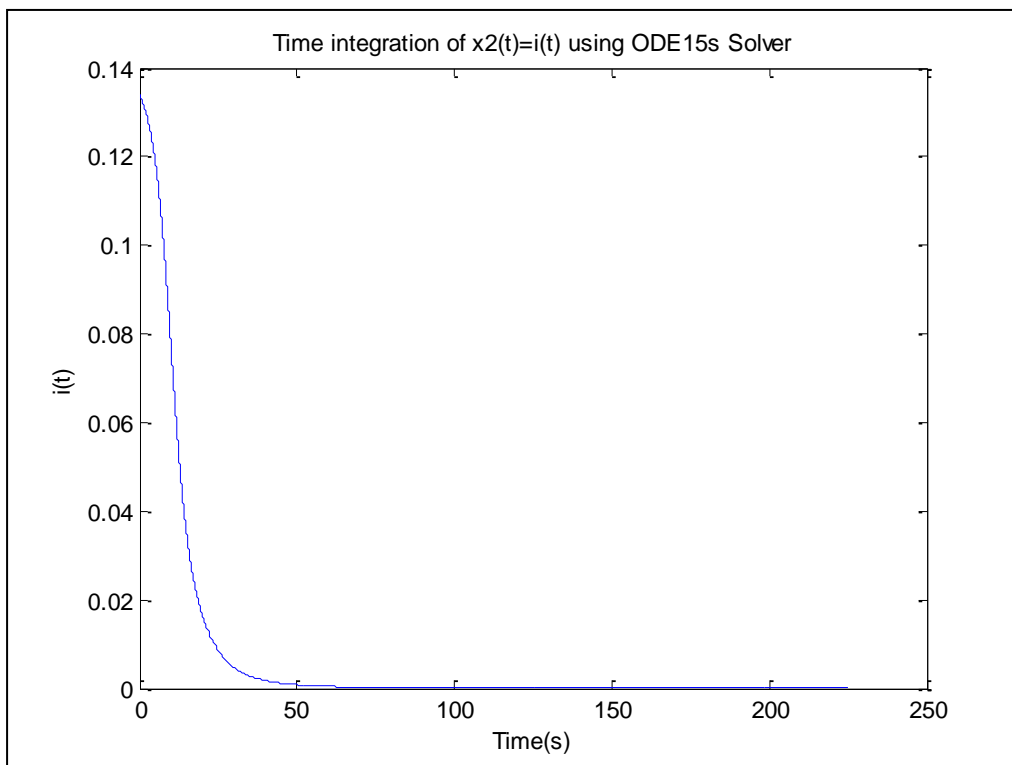
**Σχόλιο:** Παρατηρήσαμε σε δοκιμές ότι με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας  $T$  δεν επηρεάζεται αισθητά η μορφή της σιγμοειδούς καμπύλης παραγωγής νερού. Εντούτοις, αυξάνεται η κλίση της ευθείας άντλησης νερού. Από την άλλη, όσο αυξάνεται η εξωτερική αντίσταση  $R_L$  η καμπύλη παραγωγής παραμένει σιγμοειδής, αλλά «χαμηλώνει» και καταλήγει σε μεγάλες τιμές του  $R_L$  να βρίσκεται υπό της ευθείας άντλησης.

#### 4.2.2 Πυκνή Συγκέντρωση Αντιδρώντων Αερίων $u = 10.9 \cdot 10^{-6}$ (mol) :

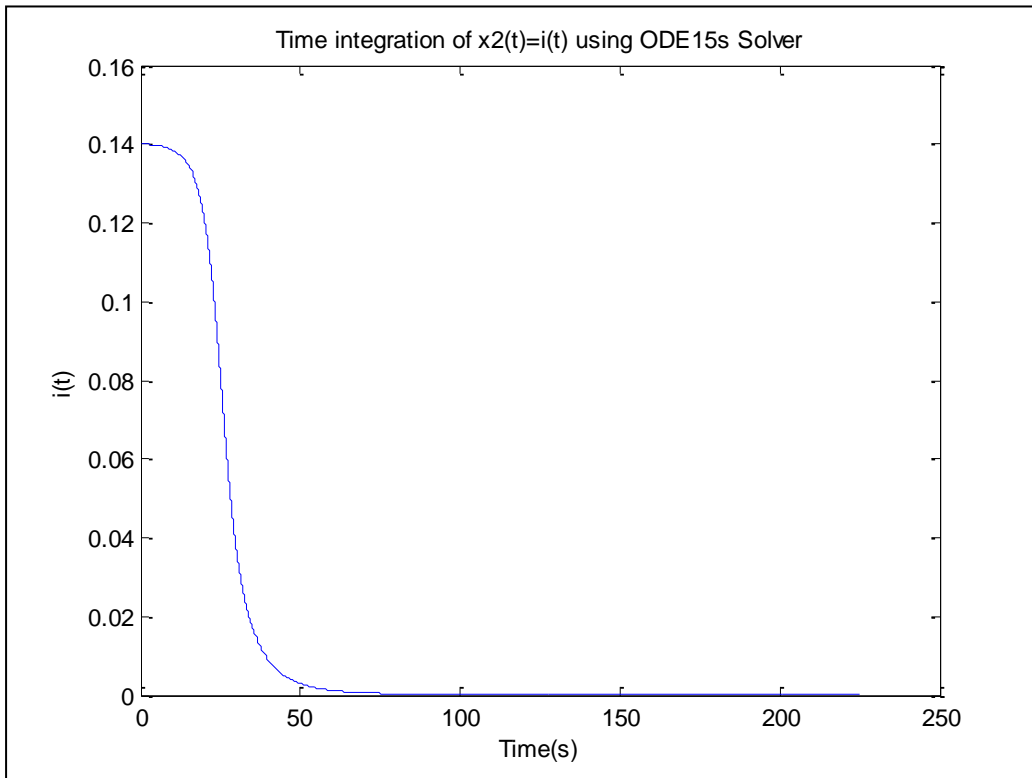
1.  $(x_1, x_2)(t) = (a_w(t), i(t)) \in (0.00, 0.0918] \times (0.5)$  : εμφανίζεται σύγκλιση προς την τελική τιμή  $(0.0001, 0.0001)$  (Βλ. Σχήματα 4.8, 4.9, 4.10):



**Σχήμα 4.8:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ.  $(0.01, 0.5)$

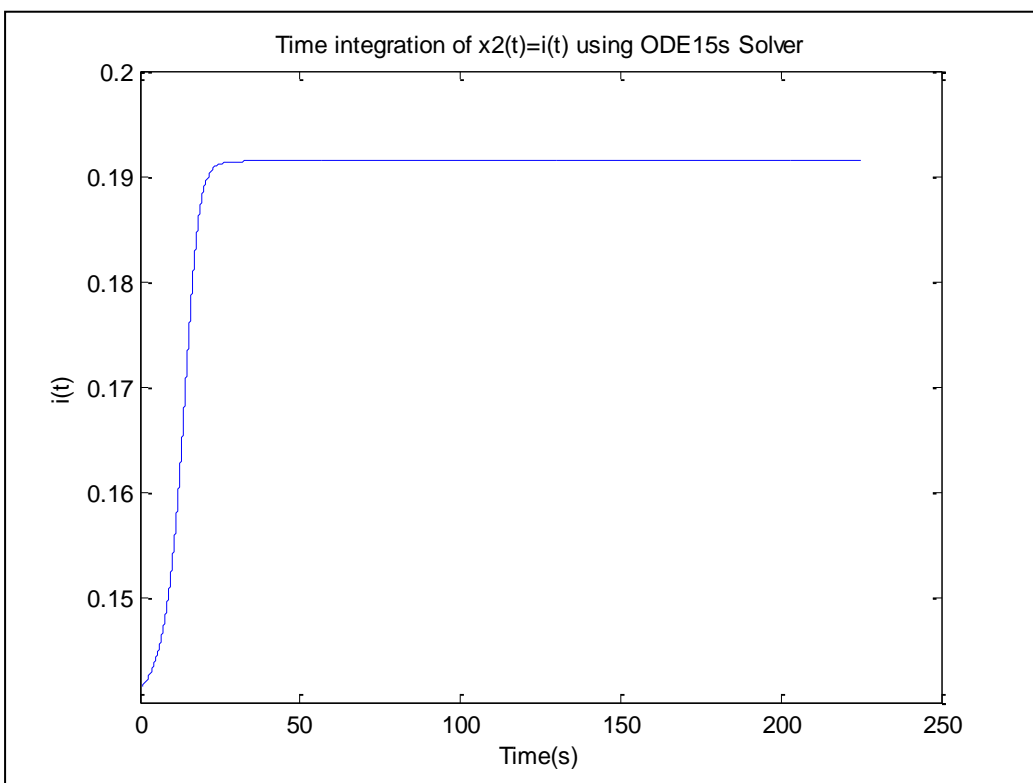


**Σχήμα 4.9:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ.  $(0.0898, 0.5)$



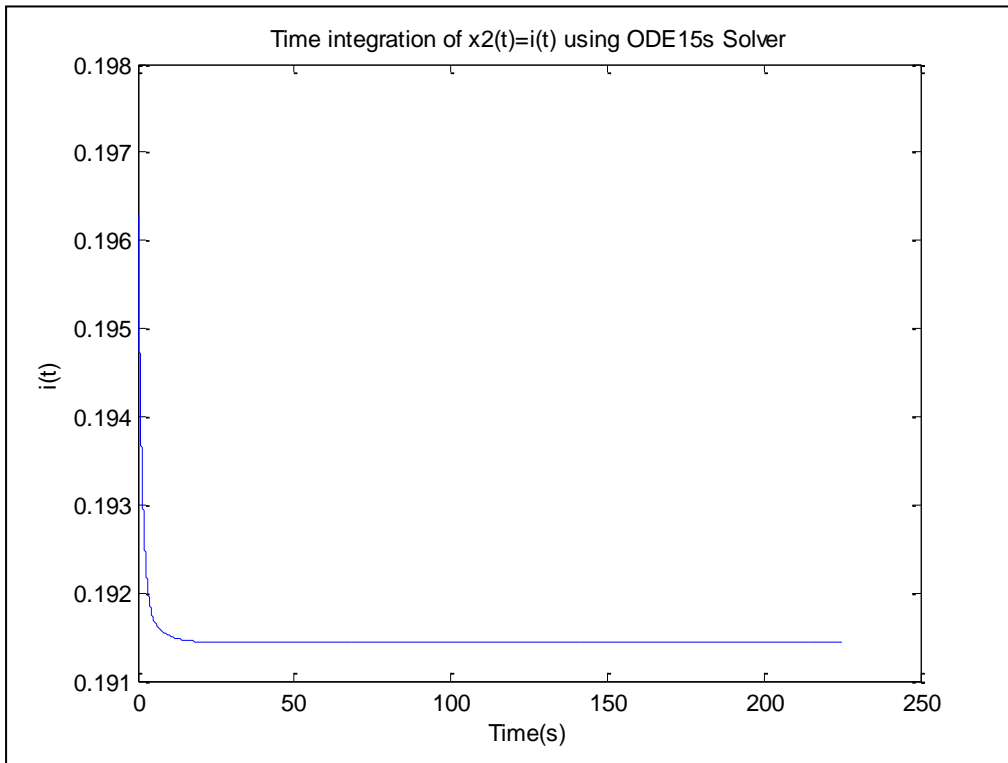
**Σχήμα 4.10:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για  $A.\Sigma. (0.0918,0.5)$

2.  $(x_1, x_2)(t) = (a_w(t), i(t)) \in (0.0918, 0.2524]$ : εμφανίζεται σύγκλιση προς διαφορετική τελική τιμή (0.1270, 0.1914) (Βλ. Σχήματα 4.11, 4.12, 4.13):

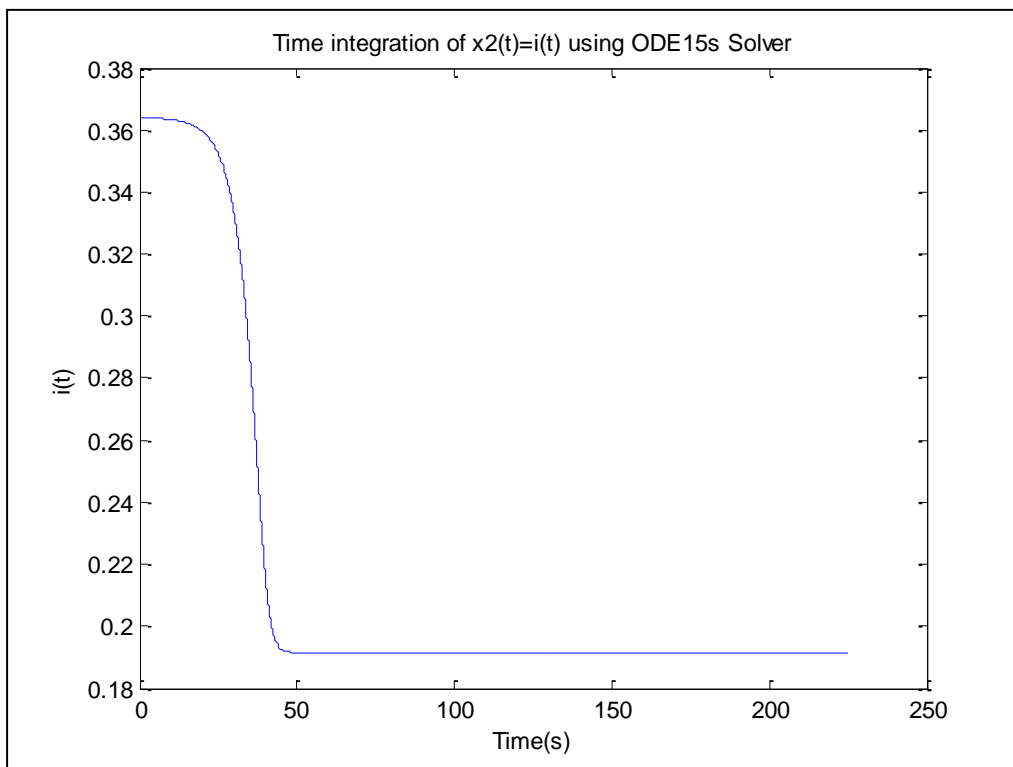


**Σχήμα 4.11:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για  $A.\Sigma. (0.0922,0.5)$



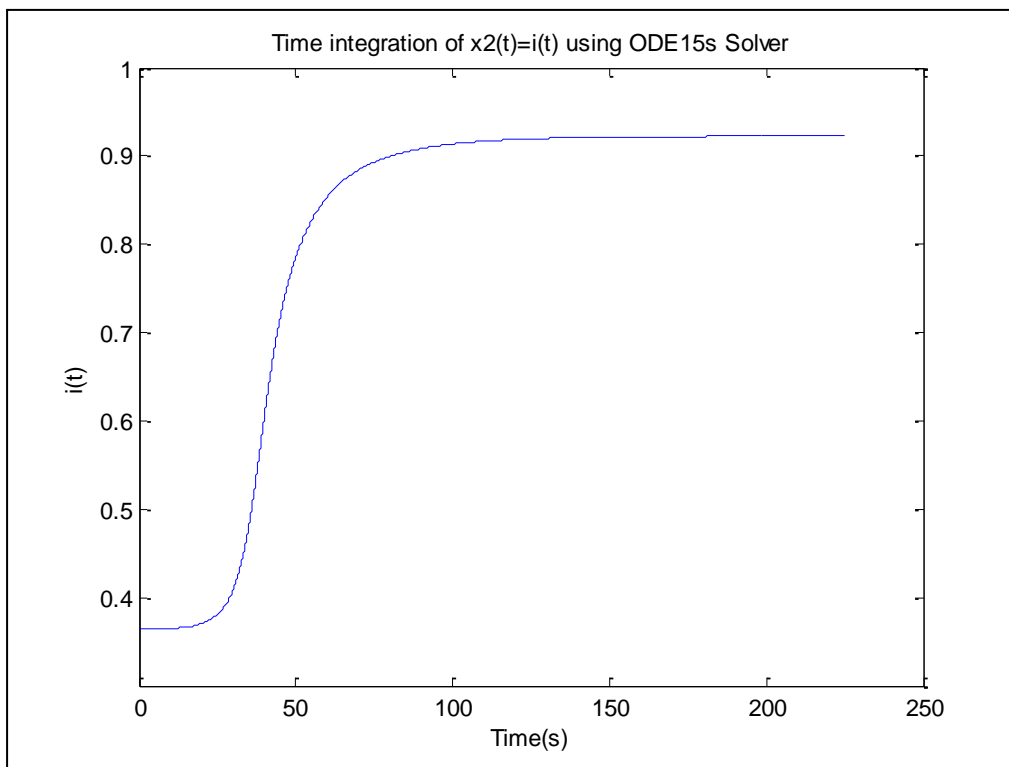


**Σχήμα 4.12:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για  $A.S.$   $(0.15,0.5)$

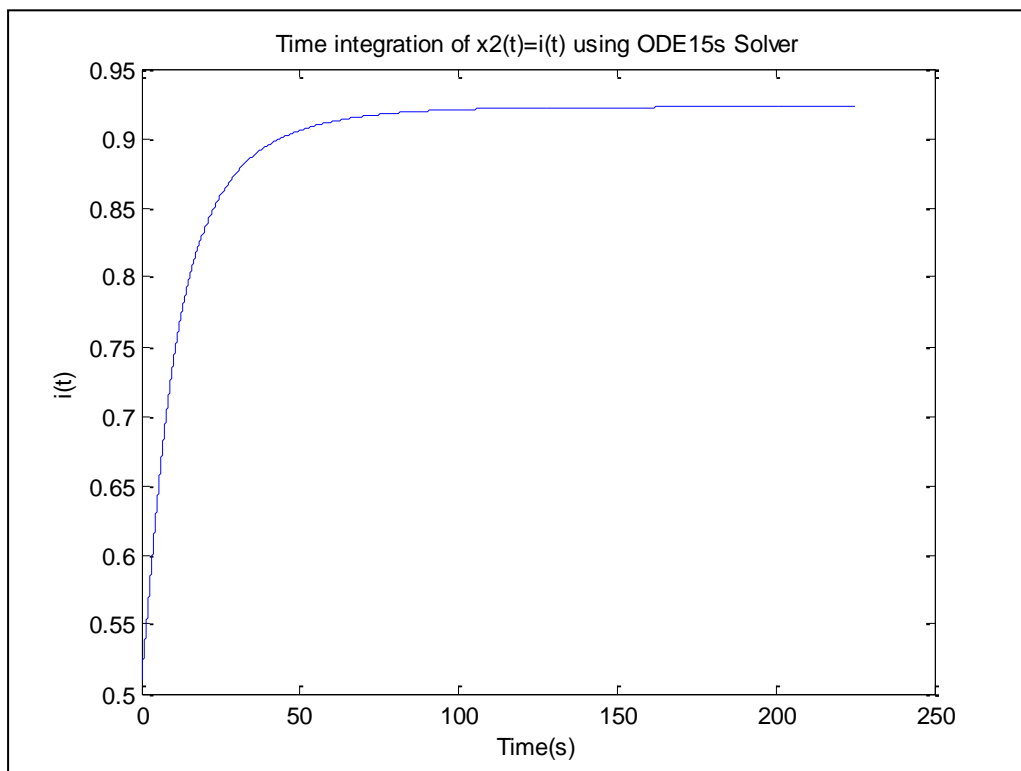


**Σχήμα 4.13:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για  $A.S.$   $(0.2524,0.5)$

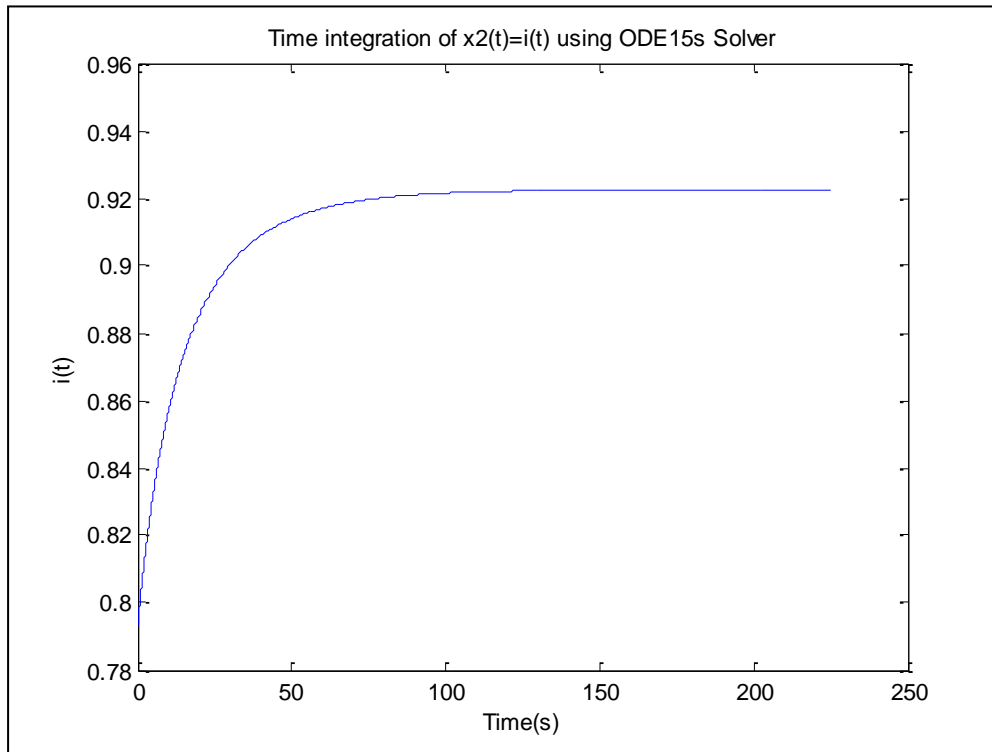
3.  $(x_1, x_2)(t) = (a_w(t), i(t)) \in (0.2524, 0.5400]$ : έχουμε μεταπήδηση και σύγκλιση προς άλλη «μακρινή» τελική τιμή (0.7484, 0.9225) (Βλ. Σχήματα 4.14, 4.15, 4.16):



**Σχήμα 4.14:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ. (0.2525, 0.5)

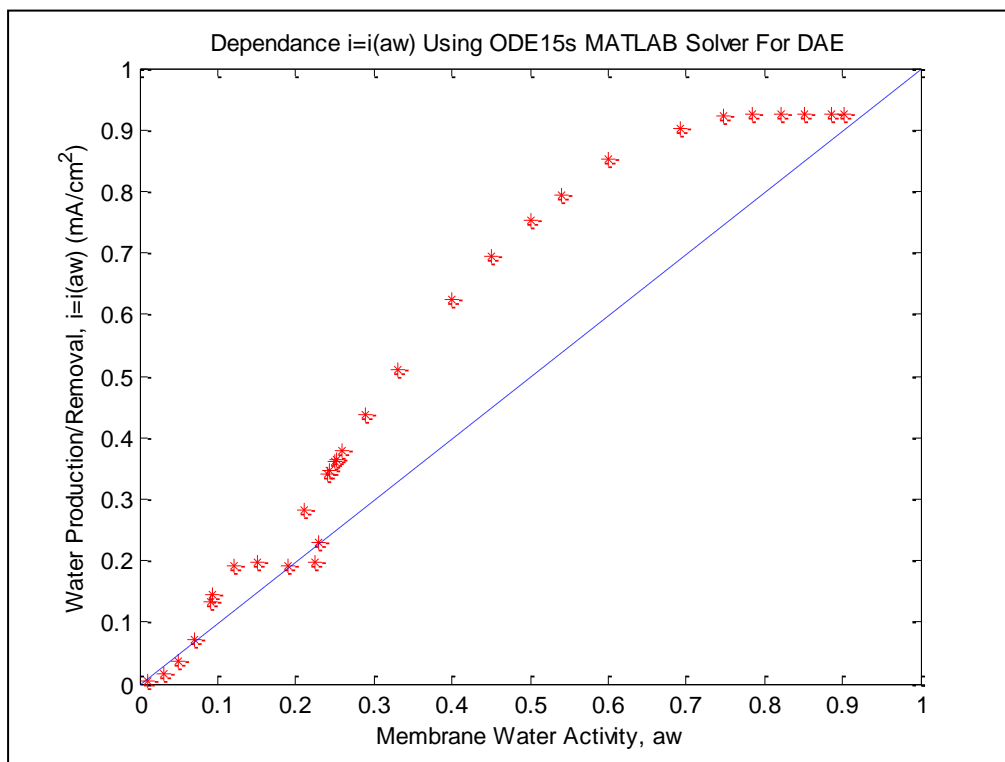


**Σχήμα 4.15:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ. (0.33, 0.5)



**Σχήμα 4.16:** Χρονική ολοκλήρωση μεταβλητής  $x_2$  για Α.Σ. (0.54,0.5)

Τέλος, για την γραφική μορφή της εξάρτησης  $i = i(a_w)$  στην στάσιμη κατάσταση με τον ίδιο τρόπο προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα (Βλ. Σχήμα 4.17). Το αντίστοιχο αρχείο καλείται με όνομα **plot\_i\_aw.m**.



**Σχήμα 4.17:** Εξάρτηση  $i = i(a_w)$  σε στάσιμη κατάσταση με χρήση επιλυτή ode15s. Με μπλέ διακεκομμένη γραμμή αναπαρίσταται η άντληση νερού και με κόκκινα σημεία η παραγωγή. Συνολική συγκέντρωση αντιδρώντων  $u = 10.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ .

## 4.3 Διαγράμματα Διακλάδωσης

Στην προηγούμενη ενότητα αναπαρήγαμε την χρονική ολοκλήρωση των λύσεων του συστήματος για χαρακτηριστικές Α.Σ. δεδομένης της συνολικής συγκέντρωσης των αντιδρώντων αερίων που εισάγονται στην STR-PEM κυψέλη καυσίμου. Οι υπολογισμοί μας στηρίχθηκαν στην χρήση του επιλυτή ode15s. Δυστυχώς, ο επιλυτής αυτός δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απεικόνιση των διαγραμμάτων φάσεως του αρχικού συστήματος (Βλ. Σχέσεις (4.15.a) και (4.15.b)). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μέθοδος αυτή εφαρμόζει μεταβαλλόμενο βήμα στον χρόνο για καθεμιά μεταβλητή. Με αυτό τον τρόπο δεν μπορούμε να εξάγουμε ζεύγη σημείων  $(x_1, x_2)(t) = (a_w, i)(t)$  για κοινές χρονικές στιγμές. Άρα δεν μπορούμε να σχεδιάσουμε τις απαιτούμενες τροχιές.

Περνάμε, τώρα, στην κατασκευή των διαγραμμάτων διακλάδωσης του συστήματος της STR-PEM κυψέλης καυσίμου. Αρχικά, θα κατασκευάσουμε μονοπαραμετρικά διαγράμματα διακλάδωσης των μεταβλητών συναρτήσει των παραμέτρων  $R_L$  και  $T$  του συστήματος. Συγκεκριμένα αναπαριστούμε το ρεύμα, δηλαδή παράγουμε τα διαγράμματα  $i^* = i^*(R_L)$ ,  $i^* = i^*(T)$  για διάφορες τιμές των παραμέτρων. Εδώ θεωρούμε τη συγκέντρωση  $u = 10.9 \cdot 10^{-6}$  (mol), για τα αέρια. Στη συνέχεια, περνάμε στην αναπαράσταση των στάσιμων σημείων της αποδιδόμενης ισχύος συναρτήσει των παραμέτρων της εξωτερικής αντίστασης  $R_L$  και της συγκέντρωσης των αντιδρώντων αερίων  $u$  με τα οποία τροφοδοτούμε το σύστημα STR-PEMFC του συστήματος.

### 4.3.1 Διαγράμματα διακλάδωσης μεταβλητών συστήματος

Η κατασκευή των διαγραμμάτων διακλάδωσης, όπως είδαμε και στην περίπτωση του αντιδραστήρα CSRT (Βλ. Ενότητα 3.4.4) στηρίζεται στην χρήση της Μεθόδου Arc-Length Continuation, την οποία έχουμε αναλύσει (Βλ. Ενότητα 3.2.4) και αναπτύξει σε κώδικα (Βλ. Ενότητα 3.3.2, Παράρτημα Η).

Τα κρίσιμα σημεία υλοποίησης της μεθόδου και εξαγωγής αποτελεσμάτων μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

**1. Κατάλληλη επιλογή των δύο αρχικών σημείων εκκίνησης της μεθόδου.** Αυτό γίνεται με τρόπο ώστε να ικανοποιείται το κριτήριο αρχικού παραμετρικού βήματος  $\delta s \in [0.025, 0.050]$ . Παρατηρήσαμε ότι για αρκετά μεγάλα βήματα η μέθοδος αποκλίνει με την έννοια ότι δεν κατάφερε να συνεχίσει κατά τη μετάβαση από τον έναν κλάδο στον άλλον σε σημεία αναστροφής. Αντίθετα, για αρκετά μικρό βήμα η μέθοδος ήταν πολύ αργή και οι περισσότεροι υπολογισμοί θα μπορούσαν να έχουν αποφευχθεί. Άρα, σε κάθε διάγραμμα αναζητήσαμε την «χρυσή τομή» στην επιλογή του  $\delta s$ .

**2. Επιλογή κατάλληλης κλίμακας (scaling).** Απαιτείται οι τιμές μεταβλητών και παραμέτρων των αρχικών σημείων  $(x_o^*, \lambda_o)$ ,  $(x_1^*, \lambda_1)$  να έχουν σχετική τάξη μεγέθους. Πρόκειται για μια ιδιομορφία της μεθόδου, η οποία πρέπει να ικανοποιείται, ώστε να μην έχουμε υπολογιστικές δυσκολίες. Εδώ σημειώνουμε ότι η παράμετρος στους εσωτερικούς υπολογισμούς και τις συνθήκες τερματισμού δηλώνεται στην πραγματική της τιμή, πολλαπλασιασμένη δηλαδή με το κλάσμα του scaling.

**3. Πολλαπλή χρήση μεθόδου.** Υπήρξαν περιπτώσεις, όπου το βήμα  $\delta s$  στο ξεκίνημα της μεθόδου δεν ήταν ικανό να «τρέξει» κατά μήκος ολόκληρης της καμπύλης ή ήταν υπερβολικά μικρό για κάποια σημαντική έκταση του διαγράμματος διακλάδωσης. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο δύο ή ακόμα και τρεις φορές, με βάση

τις ανάγκες, και θέσαμε ενδιάμεσες συνθήκες τερματισμού, ώστε να μην διαγράφονται οι ίδιες πορείες. Ο νέος κώδικας υπήρξε πιο αποδοτικός.

**4. Αναλυτικός ή αριθμητικός υπολογισμός επαυξημένου πίνακα Jacobian.** Η επιλογή ανάμεσα στους δύο τρόπους υπολογισμού έγκειται στην δυσκολία υπολογισμού «στο χαρτί» των στοιχείων του μητρώου της Jacobian από τη μία και στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων από την άλλη. Τη λύση έρχεται να μας δώσει η εντολή *syms* του MATLAB, η οποία εισάγει συμβολικούς υπολογισμούς επιτρέποντας τον αναλυτικό υπολογισμό της Jacobian με σχετικά εύκολο τρόπο (βλ. ακολούθως). Παρ' όλα αυτά στην συνέχεια συγκρίνουμε τις δύο μεθόδους ως προς τον χρόνο εκτέλεσης (Βλ. Ενότητα 4.3.2).

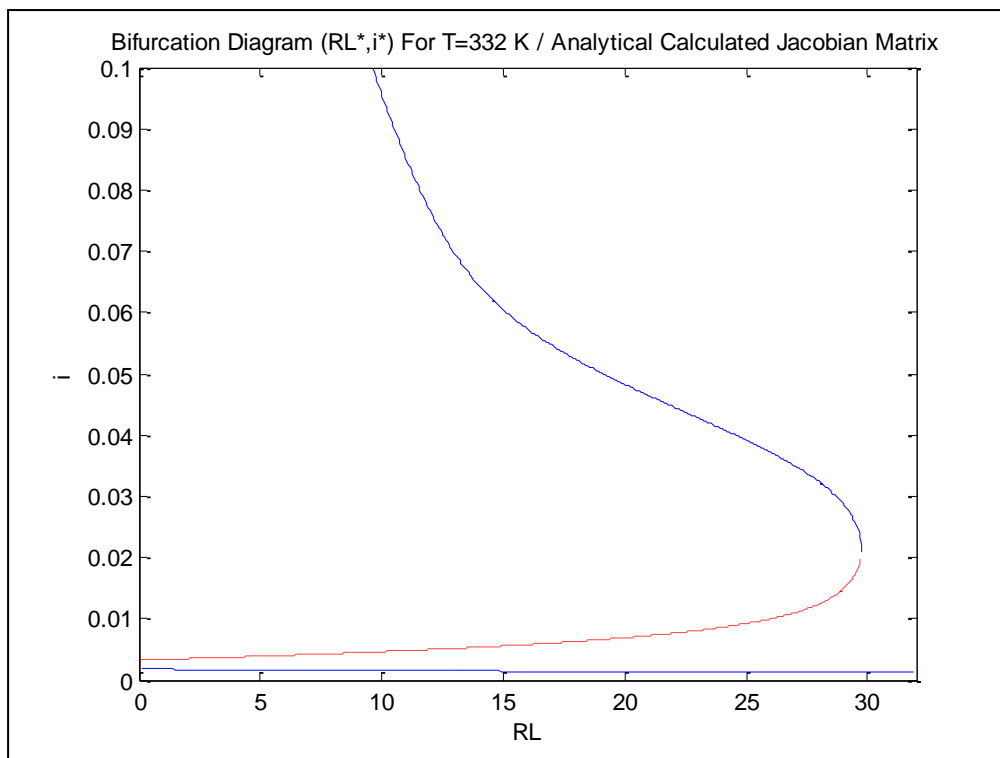
Πριν περάσουμε στις εικόνες των διαγραμμάτων διακλάδωσης εξηγούμε την διαδικασία που αναπτύξαμε. Αναφερόμαστε στην περίπτωση όπου ο πίνακας Jacobian υπολογίζεται αναλυτικά.

Αρχικά, για τον προσδιορισμό των αρχικών σημείων εκκίνησης της μεθόδου χρησιμοποιήσαμε τον επιλυτή *ode15s*. Για δύο πολύ κοντινές τιμές της παραμέτρου  $\lambda$  (δεδομένων των υπόλοιπων δύο παραμέτρων), υπολογίσαμε τις τιμές στις οποίες συγκλίνει η μέθοδος. το αρχείο καλείται με το όνομα **ip.m**. Ο επιλυτής κατά την εκτέλεση καλεί την ανώνυμη συνάρτηση **ftemp.m**, η οποία υπάρχει στον ίδιο φάκελο. Στη συνέχεια, για δύο τέτοια αρχικά σημεία που δίνουν ικανοποιητικό βήμα  $ds$ , τρέχουμε το κύριο m-file με όνομα *arc\_anal.m*, το οποίο καλεί κατά την εκτέλεση το διάνυσμα συναρτήσεων  $(f_1, f_2)$ . Σε κάθε επανάληψη, το διάνυσμα αυτό παίρνει σαν εισόδους το νέο διάνυσμα μεταβλητών  $(x_1, x_2)_{new}$ , την νέα τιμή της παραμέτρου  $\lambda_{new}$  καθώς και τις άλλες δύο τιμές της παραμέτρου οι οποίες παραμένουν σταθερές. Η συνάρτηση διανύσματος καλείται με το όνομα **falsebraic.m**. Τα ίδια ισχύουν και κατά την κλήση του πίνακα Jacobian με την συνάρτηση του MATLAB με όνομα **jfalsebraic.m**. Εδώ, έχουμε προηγουμένως υπολογίσει και εισάγει τα στοιχεία του πίνακα με την εντολή **j\_newton.m**, που χρησιμοποιεί συμβολικούς υπολογισμούς των μερικών παραγώγων με την εντολή **syms**. Τέλος, τα σημεία της μεθόδου που προκύπτουν σε κάθε επανάληψη καταχωρούνται σε ένα διάνυσμα στο τέλος του αλγορίθμου, ώστε να είναι εύκολη η χρήση τους για την κατασκευή των διαγραμμάτων διακλάδωσης. Το αντίστοιχο αρχείο έχει όνομα **bif\_diag.m** (Βλ. Παράρτημα Η).

**Σχόλιο 1:** Πριν εκτελέσουμε τον κώδικα που αναφέρεται στη μέθοδο Arc-Length, κάναμε κάποια τρεξίματα με την κλασική μέθοδο Newton, ώστε να έχουμε κάποια πρώτη εικόνα. Σαν σημείο εκκίνησης θέσαμε την έξοδο του επιλυτή *ode23s* για κάποιο ζεύγος αρχικών συνθηκών για το οποίο η μέθοδος συνέκλινε για κάποια τιμή της παραμέτρου του διαγράμματος. Το αρχείο που δίνει το σημείο εκκίνησης είναι το **ode23s\_init\_point.m**. Η μέθοδος Newton καλείται με το αρχείο **newton.m** και χρησιμοποιεί το διάνυσμα συναρτήσεων με όνομα αρχείου **fun.m** και τον πίνακα Jacobian με όνομα αρχείου **jac.m** σε κάθε επανάληψη (Βλ. Παράρτημα Η).

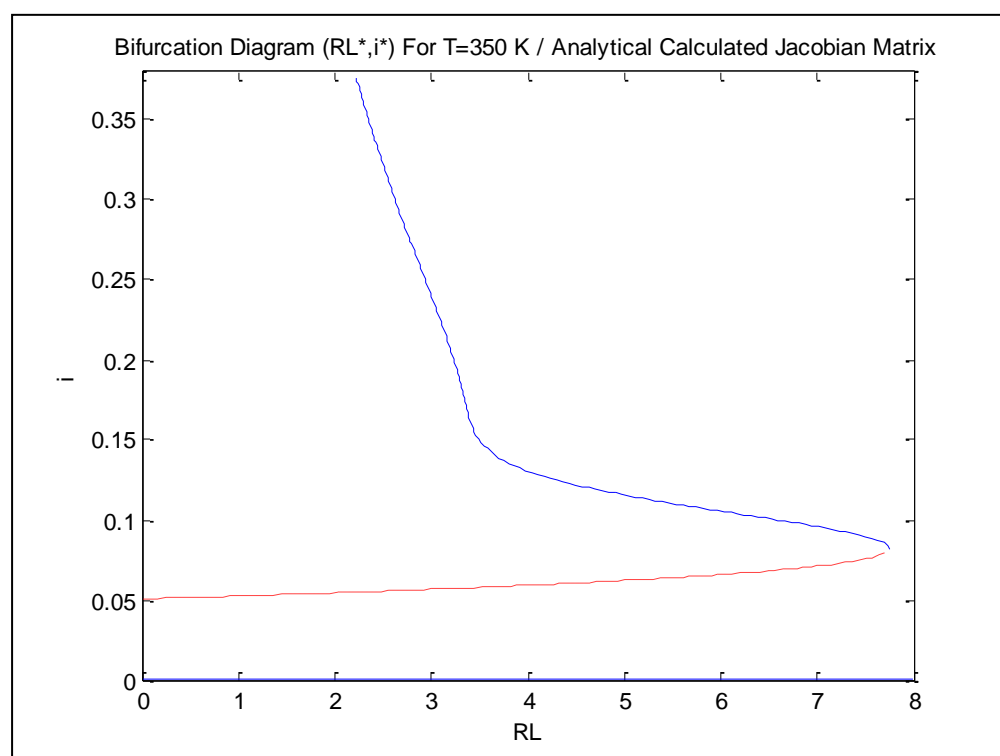
Έτσι, προκύπτουν τα ακόλουθα  $R_L$ -διαγράμματα και  $T$ -διαγράμματα διακλάδωσης για ενδεικτικές τιμές των (ακλόνητων) παραμέτρων:

- **$T=332K - R_{L0}=3.00\Omega$**



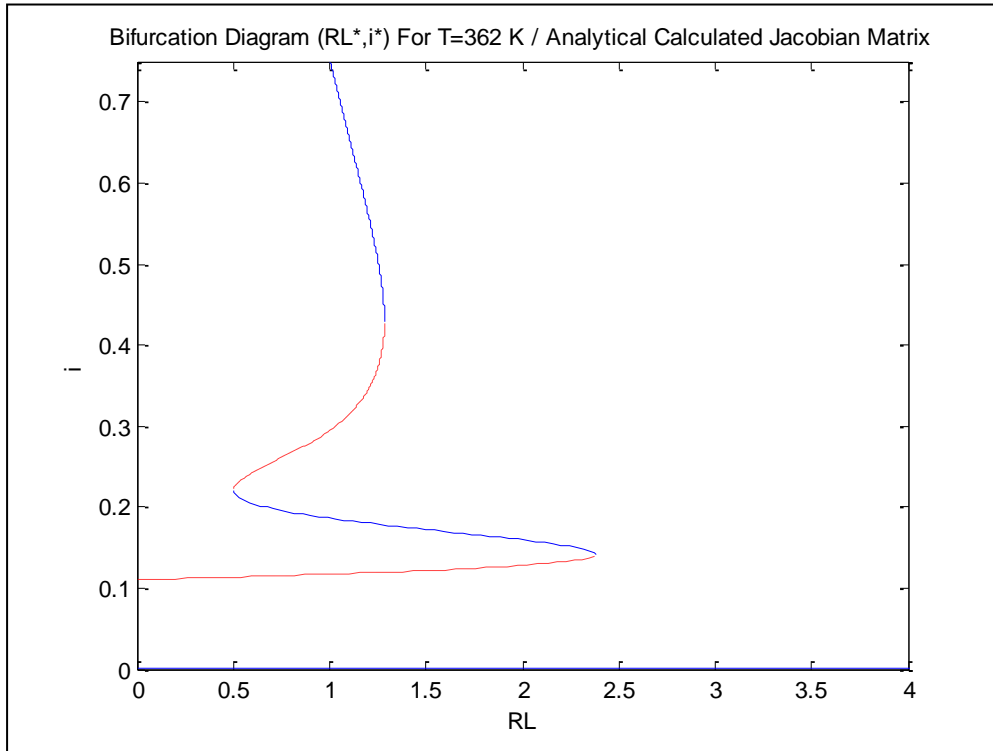
**Σχήμα 4.17:**  $R_L$ - Διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(332, 9 \cdot 10^{-6})$

- **$T=350K - R_{L0}=2.20\Omega$**



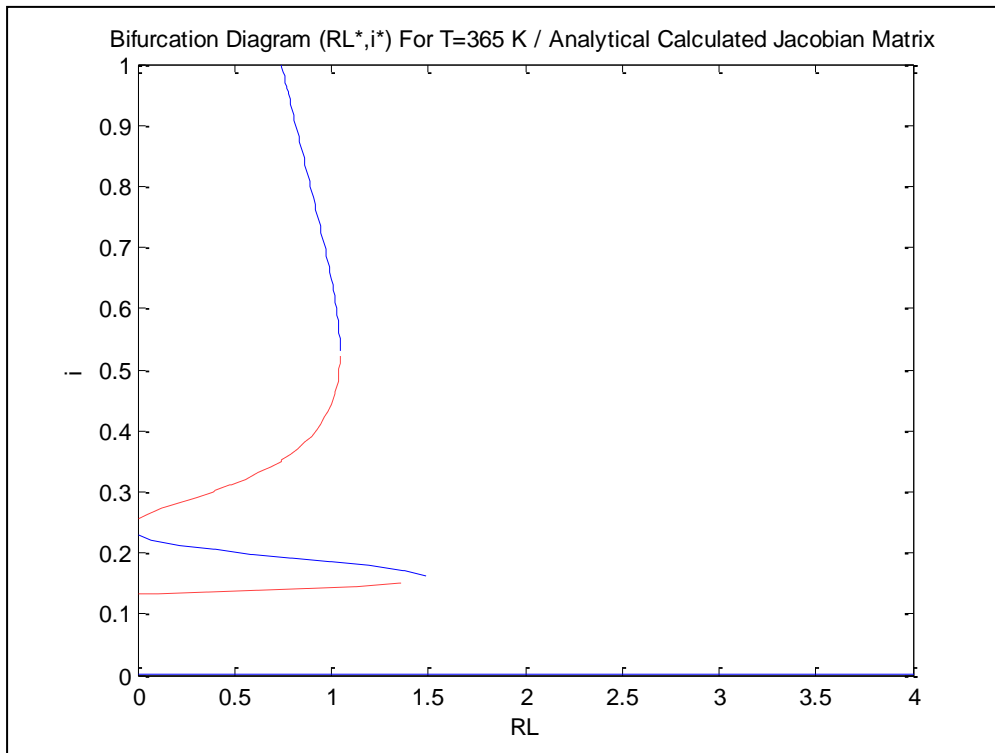
**Σχήμα 4.18:**  $R_L$ - Διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(350, 9 \cdot 10^{-6})$

- $T=362K - R_{L0}=1.00\Omega$



Σχήμα 4.19:  $R_L$  - Διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(362, 9 \cdot 10^{-6})$

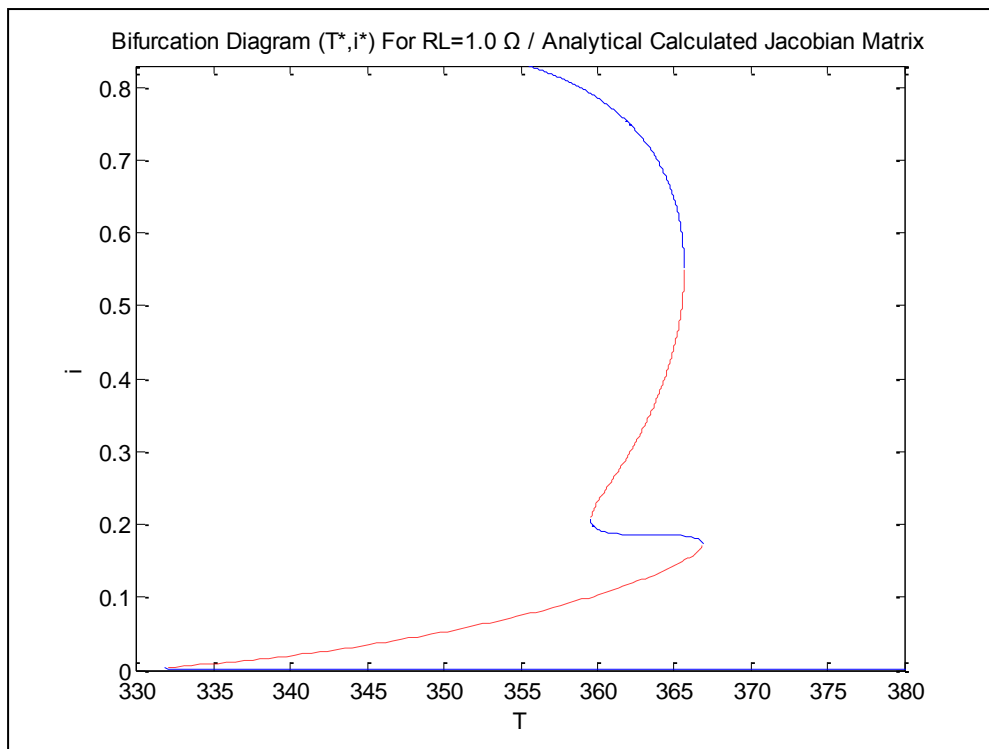
- $T=365K - R_{L0}=0.60\Omega$



Σχήμα 4.20:  $R_L$  - Διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(365, 9 \cdot 10^{-6})$

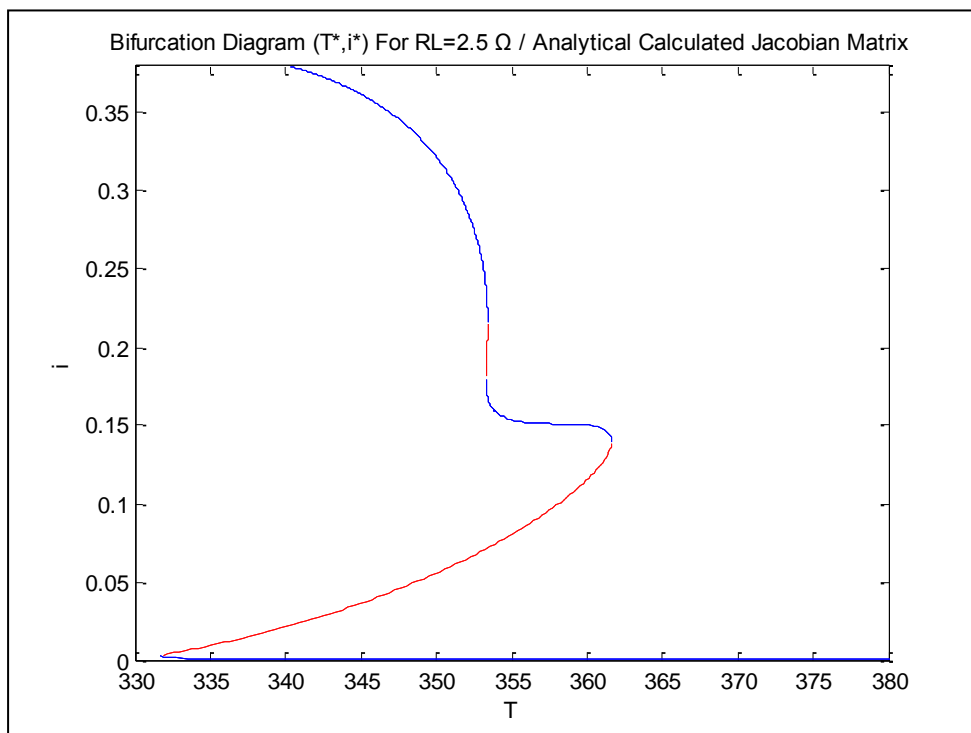
## T-Parametrical

- $R_L=1.0\Omega - T_0=355K$



Σχήμα 4.21:  $T$  - Διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(R_L, u)=(1.0, 9 \cdot 10^{-6})$

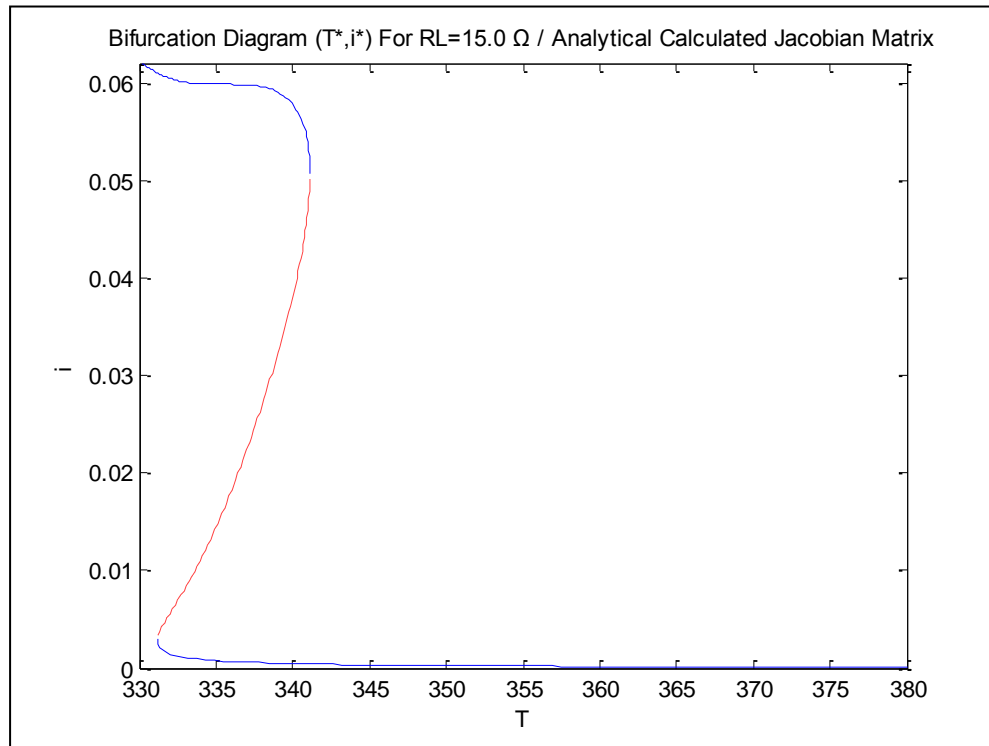
- $R_L=2.5\Omega - T_0=340K$



Σχήμα 4.22:  $T$  - Διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(R_L, u)=(2.5, 9 \cdot 10^{-6})$



- $R_L=15.0\Omega - T_o=330K$



**Σχήμα 4.23:**  $T$ - Διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(R_L, u)=(15.0, 9 \cdot 10^{-6})$

### Παρατηρήσεις-Σχόλια:

1. Στα παραπάνω διαγράμματα εισάγαμε τα φυσικά όρια του προβλήματος  $(x_1, x_2) = (0, 1) \times [0, +\infty)$ , θέτοντας την συνθήκη  $yI(I) \leq I$  (δηλ.  $a_w \leq 1$ ) στον εξωτερικό βρόγχο (Βλ. Παράρτημα Η).

2. Παραπάνω παραθέσαμε τα διαγράμματα διακλάδωσης με αναλυτική Jacobian. Τα αντίστοιχα που προκύπτουν με αριθμητική προσέγγιση της Jacobian δεν διαφέρουν αισθητά.

3. Για την παράθεση των διαγραμμάτων διακλάδωσης με ευσταθείς (συνεχής γραμμή) και ασταθείς κλάδους (διακεκομμένη γραμμή), χρησιμοποιώ αμέσως μετά την εκτέλεση της `arc_anal.m` την εντολή `[ysave(:,2), scale*Tsav]`, η οποία δίνει σε στήλες τα ζεύγη των σημείων του διαγράμματος  $(T, i^*)$ . Ομοίως για το  $R_L$ -διάγραμμα διακλάδωσης χρησιμοποιώ την εντολή `[ysave(:,2), scale*RLsave]`.

4. Η κλιμακοποίηση (scaling) μεταβλητών και παραμέτρων έγινε με βάση τον τύπο:  
 $(scale) = \frac{\lambda_o}{x_o(1)}$ , όπου  $\lambda_o, x_o(1)$  οι αρχικές τιμές παραμέτρου και 1<sup>ης</sup> μεταβλητής.

5. Λόγω της ύπαρξης κλίμακας που επιβάλλεται στην παράμετρο  $T$  ή  $R_L$  προκύπτει ότι έχουμε σύνθετη πλέον μεταβλητή. Επομένως, απαιτείται προσοχή κατά την χρήση της εντολής `syms` στον υπολογισμό των μερικών παραγώγων. Στο παράρτημα Ζ υπάρχουν οι αντίστοιχοι απαιτούμενοι υπολογισμοί που δίνουν τελικά τα στοιχεία του block (1,2), δηλαδή τα στοιχεία (1,3) και (2,3) της αναλυτικής Jacobian (Βλ. Ενότητα 4.3.2).

### 4.3.2 Υπολογισμός επαυξημένου πίνακα Jacobian

Αρκετές φορές στις εφαρμογές απαιτείται ο ακριβής υπολογισμός συνήθων ή μερικών παραγώγων διαφόρων συναρτήσεων. Είναι αρκετά πιθανό οι συναρτήσεις αυτές να παρουσιάζουν αρκετά σύνθετο τύπο με αποτέλεσμα ο υπολογισμός των παραγώγων να είναι χρονοβόρος με πιθανότητα λάθους κατά τους υπολογισμούς (calculus). Η αριθμητική ανάλυση μας παρέχει σημαντικά «εργαλεία» για τον υπολογισμό τέτοιων παραγώγων. Στο παρόν πρόβλημα έχουμε μια συνάρτηση που εξαρτάται από δύο μεταβλητές και μία παράμετρο. Είναι δηλαδή της μορφής  $\underline{f}(\underline{x}, \lambda) = (f_1(\underline{x}, \lambda), f_2(\underline{x}, \lambda))$ . Για τον υπολογισμό του πίνακα Jacobian χρειάζεται να υπολογίσουμε τις μερικές παραγώγους 1<sup>ης</sup> τάξης. Χρησιμοποιούμε την μέθοδο πεπερασμένων διαφορών για τον υπολογισμό μερικών παραγώγων 1<sup>ης</sup> τάξης.

Ο τελικός επαυξημένος πίνακας της μεθόδου (Βλ. Σχέση (3.53)) αποτελείται από τα 4 υποπίνακες (blocks). Από τον 2x2 πίνακα της κλασσικής μεθόδου Newton (Βλ. Ενότητα 3.3.2) (block(1,1)), από το 2x1 διάνυσμα-στήλη των μερικών παραγώγων των συναρτήσεων  $f_1, f_2$  ως προς την παράμετρο  $\lambda$  (block(1,2)) και από το 1x3 διάνυσμα-γραμμή των μερικών παραγώγων της εξίσωσης του υπερεπιπέδου  $N$  (Βλ. Σχέση (3.47)) (block(2,1) και block(2,2)). Έτσι, έχουμε την ανάλυση του τελικού πίνακα στους επιμέρους υποπίνακες:

$$\underline{J}_{arc} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \end{pmatrix}_{4 \times 4} & \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial \lambda} \end{pmatrix}_{2 \times 1} \\ \begin{pmatrix} \frac{\partial N}{\partial x} \end{pmatrix}_{1 \times 2} & \begin{pmatrix} \frac{\partial N}{\partial \lambda} \end{pmatrix}_{1 \times 1} \end{pmatrix}_{(\underline{x}_i, \lambda_j)} \quad (4.16)$$

Έστω ότι η συνάρτηση εμφανίζει τιμές σε διακριτά σημεία του πεδίου ορισμού της. Έστω  $\underline{f}_{i,j,k}$  η προσέγγιση της λύσης  $\underline{f}(x_1^i, x_2^j, \lambda^k)$  (1x2 διάνυσμα) με  $i=1,2,\dots,n_1$ ,  $j=1,2,\dots,n_2$ ,  $k=1,2,\dots,n_3$ . Έστω, επίσης,  $h_1 = x_1^i - x_1^{i-1}$ ,  $h_2 = x_2^j - x_2^{j-1}$ ,  $h_\lambda = \lambda_j - \lambda_{j-1}$  οι διαμερίσεις των αντιστοιχών ορισμάτων  $x_1, x_2, \lambda$  της συνάρτησης. Εφαρμόζουμε κεντρικές διαφορές<sup>41</sup> για τον υπολογισμό των block(1,1) και block(1,2)<sup>42</sup>:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \end{pmatrix}_{4 \times 4}(\underline{x}_i, \lambda_j) = \left[ \frac{\partial f_m}{\partial x_n}(\underline{x}_i, \lambda_j) \right]_{m=1,2}^{n=1,2} \cong \left[ \frac{\underline{f}_{i+1,j,k} - \underline{f}_{i-1,j,k}}{2h_1} \quad \frac{\underline{f}_{i,j+1,k} - \underline{f}_{i,j-1,k}}{2h_2} \right] \quad (4.17)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial \lambda} \end{pmatrix}_{2 \times 1}(\underline{x}_i, \lambda_j) = \left[ \frac{\partial f_m}{\partial \lambda}(\underline{x}_i, \lambda_j) \right]_{m=1,2} \cong \left[ \frac{\underline{f}_{i,j,k+1} - \underline{f}_{i,j,k-1}}{2h_\lambda} \right] \quad (4.18)$$

Οι τύποι αυτοί «εμφωλεύονται» μέσα στον εσωτερικό βρόγχο της επαναληπτικής μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε επανάληψη η αμέσως επόμενη τιμή σε μεταβλητές και παράμετρο ισούται με την προηγούμενη συν μια μικρή διαταραχή  $\varepsilon$  (η οποία δηλώνεται πριν από τον επαναληπτικό βρόγχο) επί την προηγούμενη. Η ανάθεση είναι δηλαδή της μορφής:

<sup>41</sup> Οι υπόλοιποι υποπίνακες (3<sup>η</sup> γραμμή) υπολογίζονται κατά τα γνωστά με Natural Continuation (ή Euler-Newton Method) (Βλ. Σχέση (3.52)).

<sup>42</sup> Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την αριθμητική μερική παραγωγή [33, 40].

$$\underline{x}_{n+1} = \underline{x}_n + \varepsilon \cdot \underline{x}_n \quad (4.19)$$

$$\lambda_{n+1} = \lambda_n + \varepsilon \cdot \lambda_n \quad (4.20)$$

με  $0 < \varepsilon \ll 1$ .

Με το ίδιο ακριβώς σκεπτικό για τις προηγούμενες τιμές, έχω:

$$\underline{x}_{n-1} = \underline{x}_n - \varepsilon \cdot \underline{x}_n \quad (4.21)$$

$$\lambda_{n-1} = \lambda_n - \varepsilon \cdot \lambda_n \quad (4.22)$$

με  $0 < \varepsilon \ll 1$ .

Από τους τύπους (4.18)-(4.21), υπολογίζουμε μέσω της συνάρτησης **falgebraic.m** τις αντίστοιχες τιμές της συνάρτησης και εφαρμόζουμε του τύπους (4.16) και (4.17).

Θέτουμε σαν μήκη διαμερίσεων  $h_1, h_2, h_\lambda$  τα ακόλουθα:

$$\underline{h} = \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \end{bmatrix} = \varepsilon \cdot \underline{x}_n, \quad h_\lambda = \varepsilon \cdot \lambda_n \quad (4.23)$$

Ο αλγόριθμος σταματάει την επαναληπτική διαδικασία μέχρι να πετύχουμε την επιθυμητή σύγκλιση. Μια καλή τιμή για την διαταραχή  $\varepsilon$  είναι  $10^{-5}$ . Το αντίστοιχο αρχείο καλείται με το όνομα **arc\_fin.m**. Σημειώνουμε ότι δεν χρειάζονται μέσα στον ίδιο φάκελο εξωτερικά αρχεία που να σχετίζονται με τον υπολογισμό του επαυξημένου πίνακα της μεθόδου (Βλ. Παράρτημα Η).

Τα αποτελέσματα με την χρήση πεπερασμένων διαφορών είναι αρκετά ικανοποιητικά σε σχέση με τον αναλυτικό τρόπο. Επιπλέον, καταφεύγουμε στην σύγκριση των χρόνων εκτέλεσης των δύο διαδικασιών στην κατασκευή των ίδιων διαγραμμάτων διακλάδωσης (Βλ. Πίνακας 4.1).

RL-Parametrical Bifurcation Diagrams			
T-Value(K)	RLo-Value(Ω)	Analytical Jacobian Calculus (sec)	Finite Difference Based Jacobian Calculus (sec)
332	3.0	1.404	2.684
350	2.2	0.468	0.952
362	1.0	0.514	0.936
365	1.0	0.436	0.936

**Πίνακας 4.1 :** Χρόνοι εκτέλεσης για αναλυτικό και με πεπερασμένες διαφορές υπολογισμό του πίνακα Jacobian /  $R_L$ -diagram

T-Parametrical Bifurcation Diagrams			
RLo-Value( $\Omega$ )	T-Value(K)	Analytical Jacobian Calculus (sec)	Finite Difference Based Jacobian Calculus (sec)
1.0	355	0.921	1.326
2.5	340	0.780	1.092
15.0	330	0.436	0.609
365	1.0	0.436	0.936

**Πίνακας 4.2 :** Χρόνοι εκτέλεσης για αναλυτικό και με πεπερασμένες διαφορές υπολογισμό του πίνακα Jacobian / T-diagram

**Παρατήρηση:** Για την χρονομέτρηση εκτέλεσης των δύο μεθόδων χρησιμοποιήσαμε την ανάθεση  $t0=clock$ ; πριν την εκτέλεση του κώδικα και την εντολή  $t=etime(clock,t0)$ ; αμέσως μετά. Έτσι μετά την εκτέλεση του αρχείου ο χρόνος εκτέλεσης εμφανίζεται από το t [32].

**Συμπέρασμα:** Η κατασκευή των διαγραμμάτων διακλάδωσης με αναλυτικό προσδιορισμό του πίνακα Jacobian παρουσιάζει μέσο χρόνο εκτέλεσης 0.708 sec, ενώ η ίδια διαδικασία με χρήση πεπερασμένων διαφορών 1.219 sec. Η πρώτη διαδικασία είναι 41.9% ταχύτερη από την δεύτερη.

## 4.4 Ανάλυση Ευστάθειας

Προχωράμε στην ανάλυση ευστάθειας του συστήματος. Χρησιμοποιούμε το αρχείο με όνομα **eidoss.m**. Το αρχείο αυτό καλείται σε κάθε επανάληψη της μεθόδου Arc-Length και δηλώνει στο περιβάλλον εργασίας το είδος ευστάθειας του αντίστοιχου στάσιμου σημείου. Το αρχείο αυτό, όπως έχουμε δει (Βλ. Ενότητα 3.3.2) βασίζεται στην Ανάλυση Ιδιοτιμών. Επομένως, για τα  $R_L$ -παραμετρικά διαγράμματα, προκύπτει ο πίνακας:

RL-Bifurcation Diagrams							
T-Value (K)	RL-Space ( $\Omega$ )	Num Steady Points	Είδος P1	Είδος P2	Είδος P3	Είδος P4	Είδος P5
332	[2.727,29.734)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[29.734, $+\infty$ )	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
350	[1.201,7.750)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[7.750, $+\infty$ )	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
362	[0.718,1.284)	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
	[1.284, 2.380)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[2.380, $+\infty$ )	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
365	[0.327,1.045)	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
	[1.045,1.491)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[1.491, $+\infty$ )	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X

**Πίνακας 4.3 :** Διαστήματα ευστάθειας στάσιμων σημείων για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $T / R_L$ -diagram

Από την άλλη, για τα  $T$ -παραμετρικά διαγράμματα έχουμε τον ακόλουθο πίνακα:

T-Bifurcation Diagrams							
RL-Value ( $\Omega$ )	T-Space (K)	Num Steady Points	Είδος P1	Είδος P2	Είδος P3	Είδος P4	Είδος P5
1.0	[354.355,359.571)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[359.571,365.659)	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
	[365.659,366.875)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[366.875,+ $\infty$ )	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
2.5	[333.797,353.284)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[353.284,353.412)	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
	[353.412,361.626)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[366.626,+ $\infty$ )	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
15.0	[300.977,331.191)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
	[331.191, 341.120)	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
	[341.120,+ $\infty$ )	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X

**Πίνακας 4.4 :** Διαστήματα ευστάθειας στάσιμων σημείων για διάφορες τιμές της παραμέτρου  $R_L$  / *T-diagram*

**Σχόλιο 1:** Η ανάλυση ιδιοτιμών αναφέρονται στον πίνακα Jacobian της κανονικής μεθόδου Newton.

**Σχόλιο 2:** Παρουσιάζει ενδιαφέρον η αναλογία ανάμεσα στο εξεταζόμενο μοντέλο STR-PEMFC και του κλασσικού μοντέλου CSRT (όχι κατ' ανάγκη το αναφερόμενο στην παρούσα εργασία). Συγκεκριμένα, η δραστηριότητα νερού της μεμβράνης  $a_w$  παρουσιάζει ομοιότητες με την θερμοκρασία σε έναν CSRT, η παραγωγή / εξαγωγή ύδατος που εκφράζεται στη πυκνότητα ρεύματος  $i$  με την παραγωγή / εξαγωγή θερμότητας στον CSRT. Στην δεύτερη, μάλιστα, περίπτωση η αναλογία είναι χαρακτηριστική (Βλ. Σχήματα 4.7, 4.17) [4].

## 4.6 Δυναμική Συμπεριφορά Αποδιδόμενη Ισχύος

Στο κεφάλαιο αυτό θα διερευνήσουμε την δυναμική απόκριση της αποδιδόμενης ισχύος από την STR-PEM κυψέλη καυσίμου. Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε τα δυναμικά χαρακτηριστικά στην παραγωγή ισχύος, μιας και είναι ο πρωταρχικός σκοπός λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Άλλωστε, δεν είναι δυνατή η ρύθμιση της ισχύος όταν δεν γνωρίζουμε ποια είναι η δυναμική εξέλιξη της στις μεταβολές των παραμέτρων του συστήματος.

Συγκεκριμένα, εδώ, θα εξετάσουμε την καμπύλη των στάσιμων σημείων της ισχύος  $P$  συναρτήσει των παραμέτρων  $R_L$  (εξωτερική αντίσταση) και  $u$  (συγκέντρωση αντιδρώντων) του συστήματος. Θα στηριχτούμε στην γνωστή σχέση από την φυσική:

$$(Power) = P = I^2 \cdot R = i^2 \cdot R_L \quad (4.24)$$

Στην ουσία εδώ μιλάμε για πυκνότητα αποδιδόμενης ισχύος, αφού το  $i$  δεν είναι το ηλεκτρικό ρεύμα αλλά η πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος (Βλ. Ενότητα 2.4.1, Σχήματα 4.7 και 4.17). Για την κατασκευή, λοιπόν, των διαγραμμάτων ( $R_L$ , Power\*), ( $u$ , Power\*) θα έχουμε τα ακόλουθα:

### 4.6.1. $R_L$ -Παραμετρικά Διαγράμματα Διακλάδωσης

Αρχικά, εισάγουμε την ισχύ κάνοντας την ανάθεση  $Power = RL * y(2)^2$ ; . Σαν αρχικά σημεία στον κώδικα της μεθόδου Arc-Length (Βλ. Παράρτημα Η) παίρνω αυτά που προκύπτουν από τα  $RL0$  και  $y0(2)$ . Δηλαδή θέτω:  $RL0 = \dots$ ;  $y0 = [\dots, \dots]$ ;  $Pow0 = RL0 * y0(2)$ ; και ομοίως για την τεταγμένη του δεύτερου αρχικού σημείου  $Pow1$ . Επίσης, μέσα στον εσωτερικό βρόγχο της Arc-Length, υπολογίζω κάθε φορά την τιμή  $Pow$ . Το ίδιο κάνουμε και για την ανάθεση τιμής στο καινούργιο 2<sup>ο</sup> αρχικό σημείο στον εξωτερικό βρόγχο με Natural Continuation (Βλ. Ενότητα 3.3.2). Έτσι με κάποιες μικροαλλαγές διαμορφώνεται το ( $R_L$ , Power\*) διάγραμμα διακλάδωσης. Για την εμφάνιση των αποτελεσμάτων-σημείων του νέου διαγράμματος διακλάδωσης, χρησιμοποιώ πλέον την εντολή : `format long; [Powsave, RLsave] \r`.

Κινούμαστε στην περιοχή θερμοκρασιών  $T \in [360, 375](K)$  δηλαδή στις τιμές μεταξύ 87-102 °C. Από τα ακόλουθα διαγράμματα γίνεται εμφανές ότι οι PEM κυψέλες καυσίμου λειτουργούν ομαλά και αποδοτικά στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών. Επιπλέον, είναι δυνατό με κατάλληλη ρύθμιση το σύστημα να παράγει μέγιστη ισχύ. Ο σχετικός κώδικας παρατίθεται στο Παράρτημα Η.

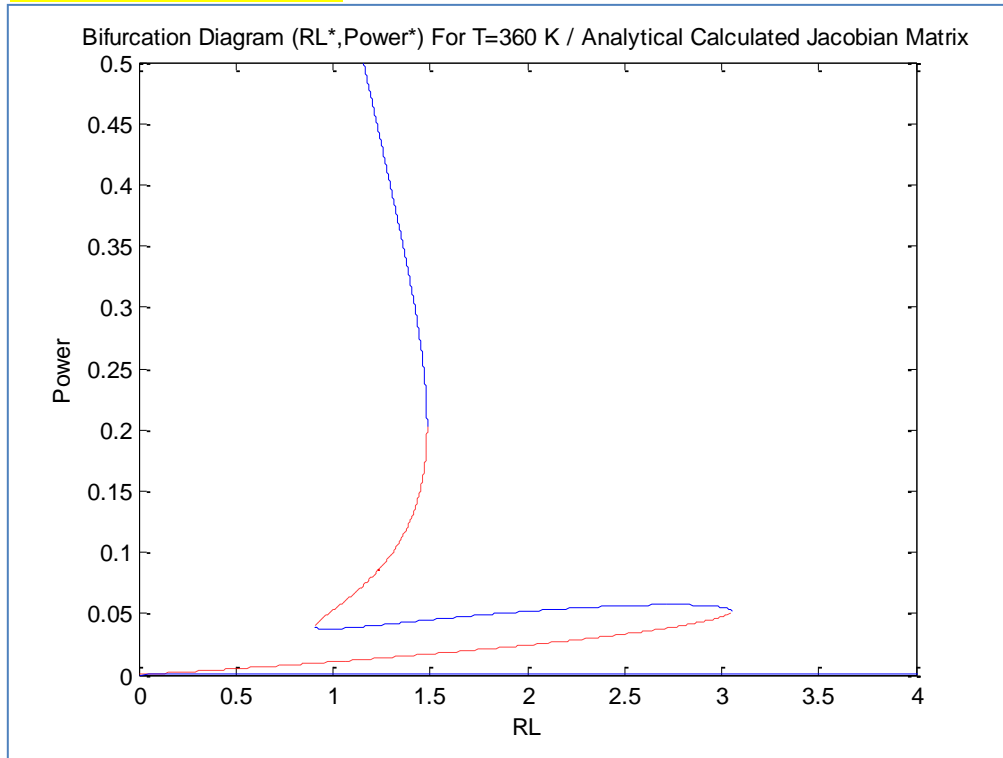
**Σχόλιο 1:** Οι τιμές  $Pow$  δεν έχουν καμία ανάμειξη στην διαμόρφωση των υπολογιζόμενων στοιχείων της Jacobian. Αυτός είναι ο λόγος που τα διαγράμματα αυτά βασίζονται στον ίδιο κώδικα με τα διαγράμματα ( $R_L$ ,  $x_i^*$ ).

**Σχόλιο 2:** Το πρόβλημα αναπαράστασης των διαφόρων ( $u$ , Power\*) διαγραμμάτων ανάγεται σε πρόβλημα κατασκευής κώδικα για τον υπολογισμό του ( $u$ ,  $x_i^*$ ) διαγράμματος. Εργαζόμαστε ομοίως με πριν (Βλ. Ενότητα 4.5.2).

**Σχόλιο 3:** Στα ακόλουθα διαγράμματα θα ακολουθήσουμε την εξής σειρά παρουσίασης. Πρώτα, παρουσιάζουμε το διάγραμμα που αποτελεί απλή μεταφορά των διαγραμμάτων ( $R_L$ ,  $i^*$ ) δεδομένα ισχύος (εισαγωγικό διάγραμμα). Δεύτερον, δίνουμε το κυρίως διάγραμμα ισχύος, όπου φαίνεται η εμφάνιση μεγίστου. Τρίτον, παρουσιάζουμε την φυσικά αποδεκτή περιοχή, με την έννοια ότι η δραστηριότητα ύδατος μέσα στην μεμβράνη  $a_w$  δεν υπερβαίνει το φυσικό όριο της μονάδας (πλημμύρισμα κυψέλης καυσίμου). Τέταρτον, δίνουμε σε μεγέθυνση την περιοχή εμφάνισης μέγιστης ισχύος.

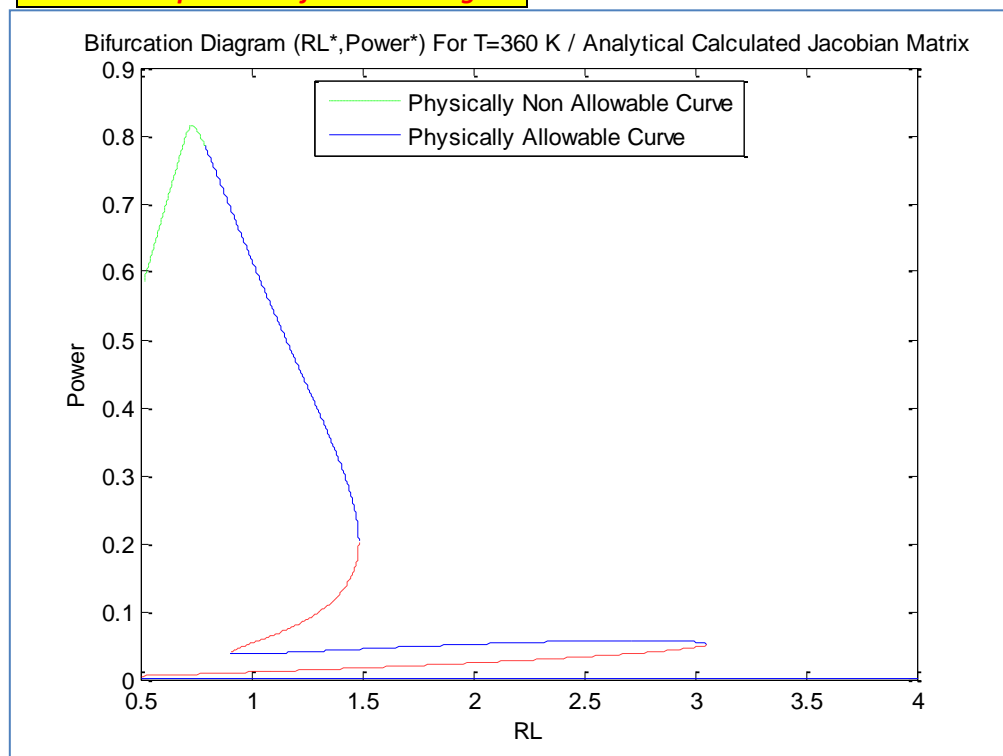
- **$T=360K - R_{L0}=0.90\Omega$**

**→ Pre-Bifurcation Diagram**



**Σχήμα 4.24:** Αρχικό  $R_L$ - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(360, 10.9 \cdot 10^{-6})$

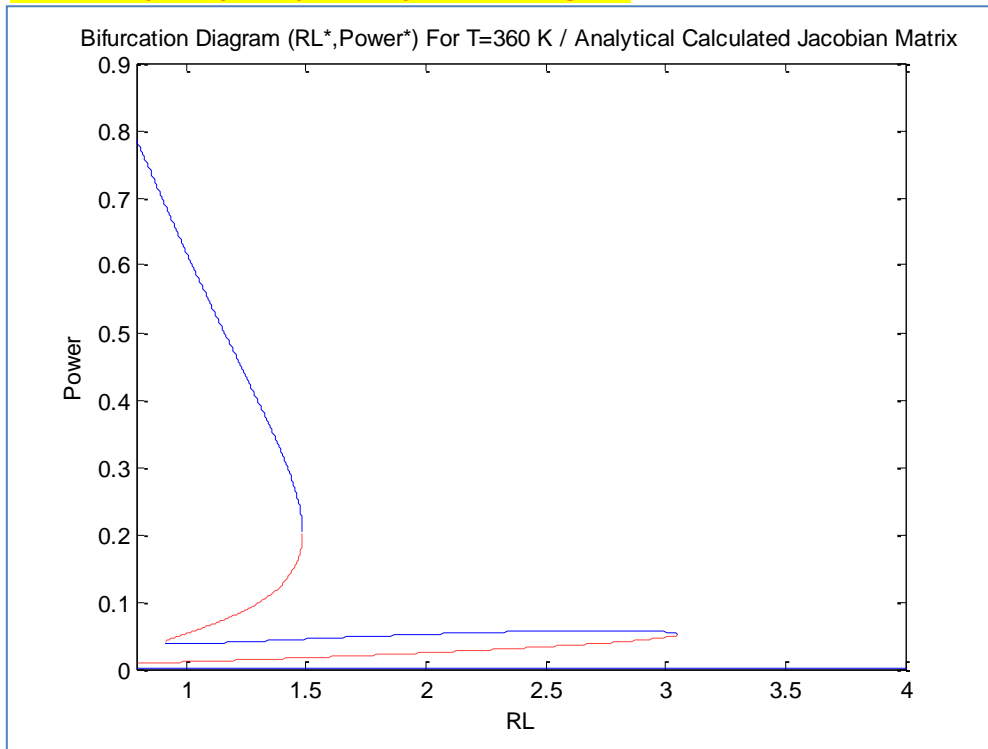
**→ Main Computable Bifurcation Diagram**



**Σχήμα 4.25:** Κύριο  $R_L$ - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(360, 10.9 \cdot 10^{-6})$

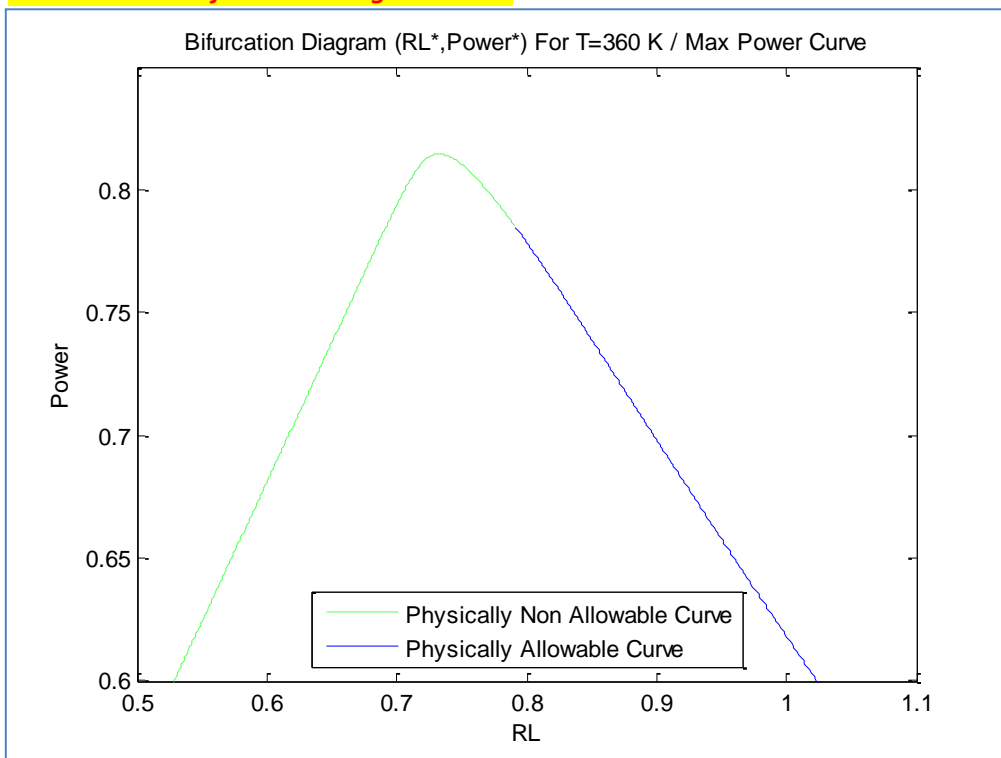


→ Main Physically Acceptable Bifurcation Diagram



Σχήμα 4.26: Φυσικά αποδεκτό  $R_L$  - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(360, 10.9 \cdot 10^{-6})$

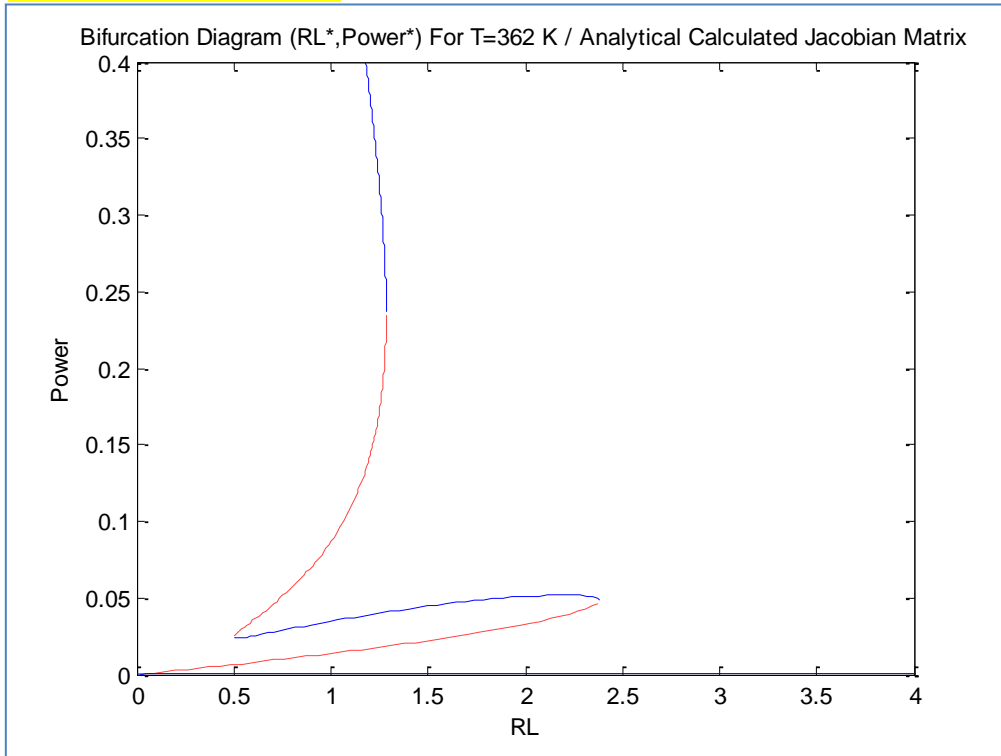
→ Max Power Bifurcation Diagram Curve



Σχήμα 4.27: Μέγιστη Ισχύς  $R_L$  - διαγράμματος διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(360, 10.9 \cdot 10^{-6})$

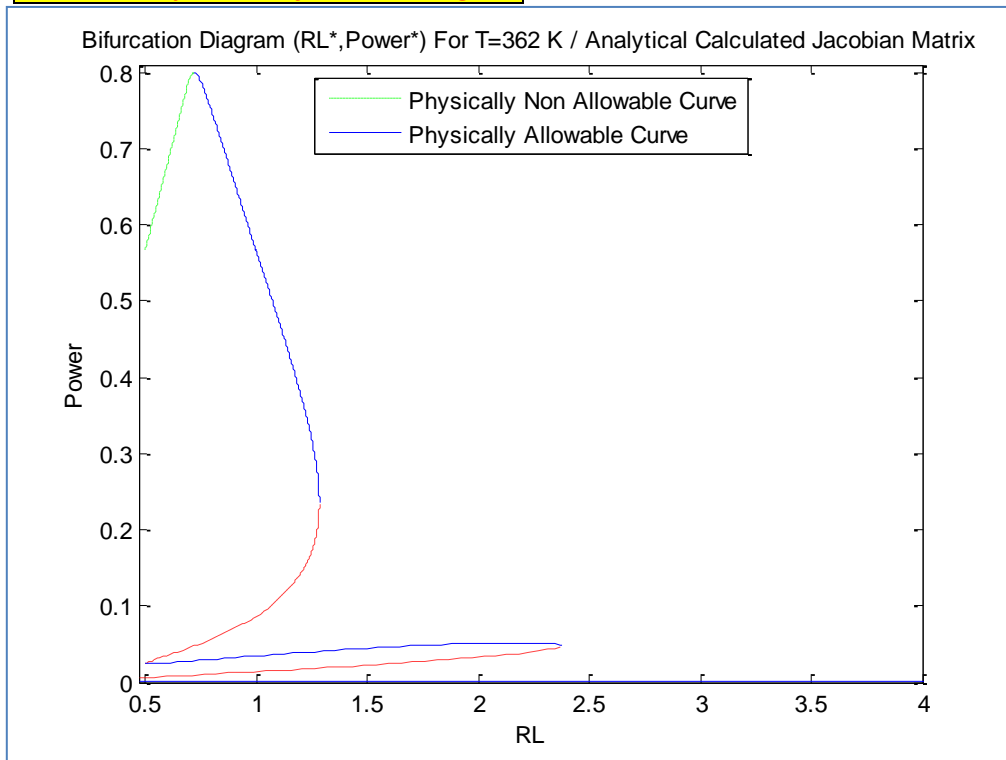
- $T=362\text{K} - R_{L0}=1.00\Omega$

→ Pre-Bifurcation Diagram



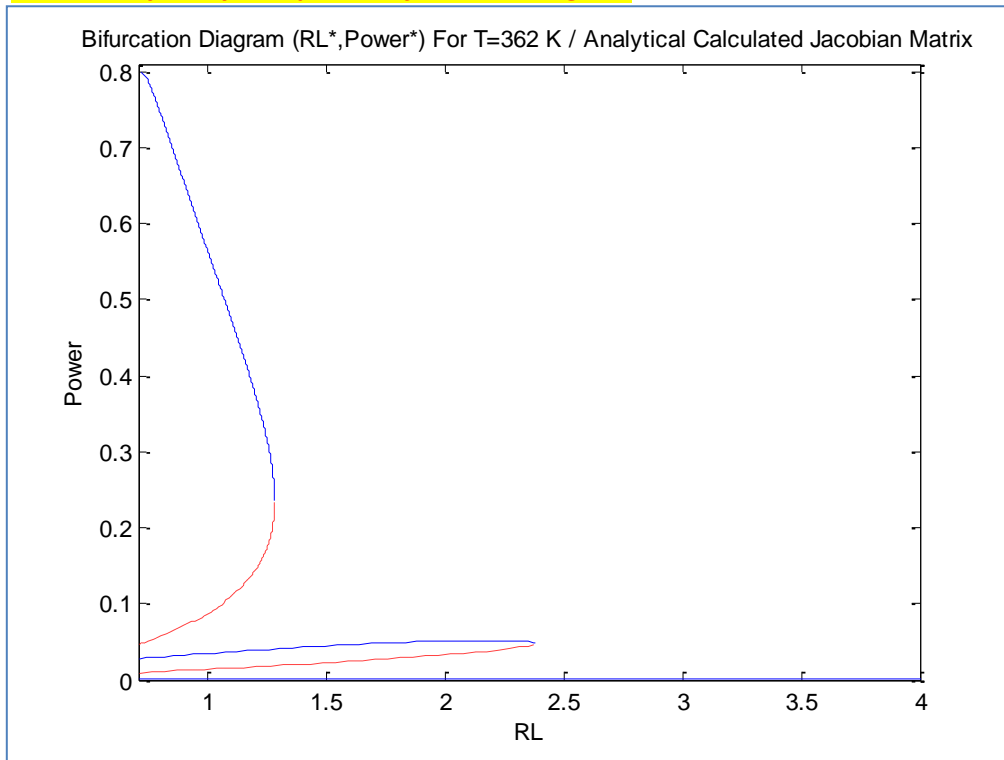
Σχήμα 4.28: Αρχικό  $R_L$  - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(362, 10.9 \cdot 10^{-6})$

→ Main Computable Bifurcation Diagram



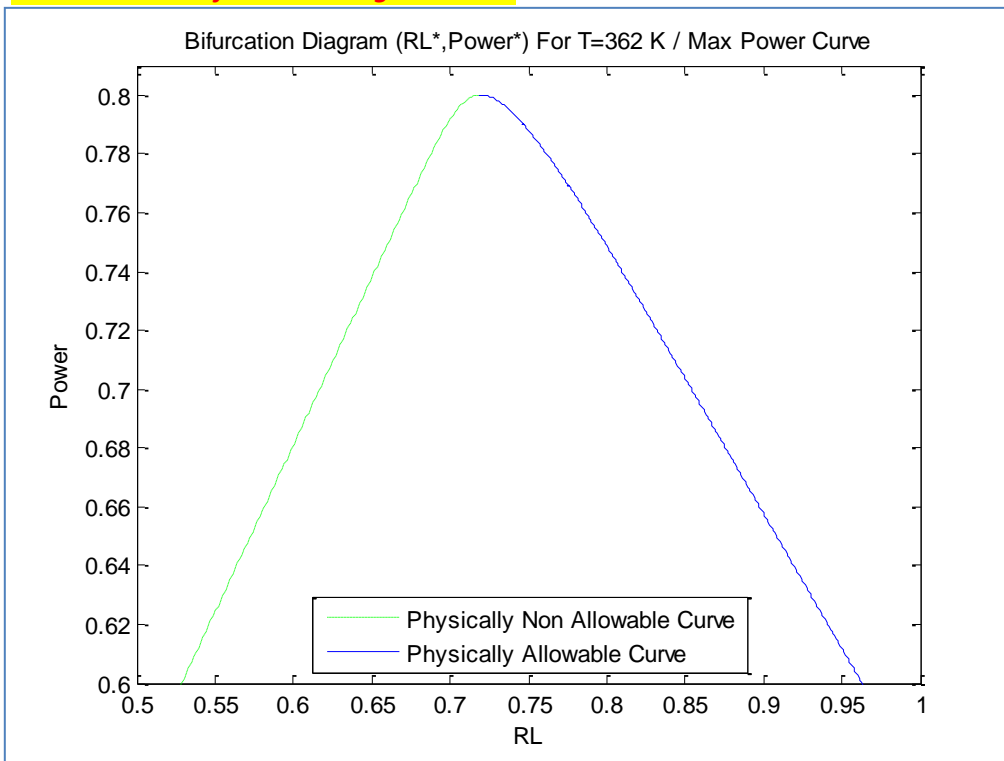
Σχήμα 4.29: Κύριο  $R_L$  - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(362, 10.9 \cdot 10^{-6})$

→ Main Physically Acceptable Bifurcation Diagram



Σχήμα 4.30: Φυσικά αποδεκτό  $R_L$  - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(362, 10.9 \cdot 10^{-6})$

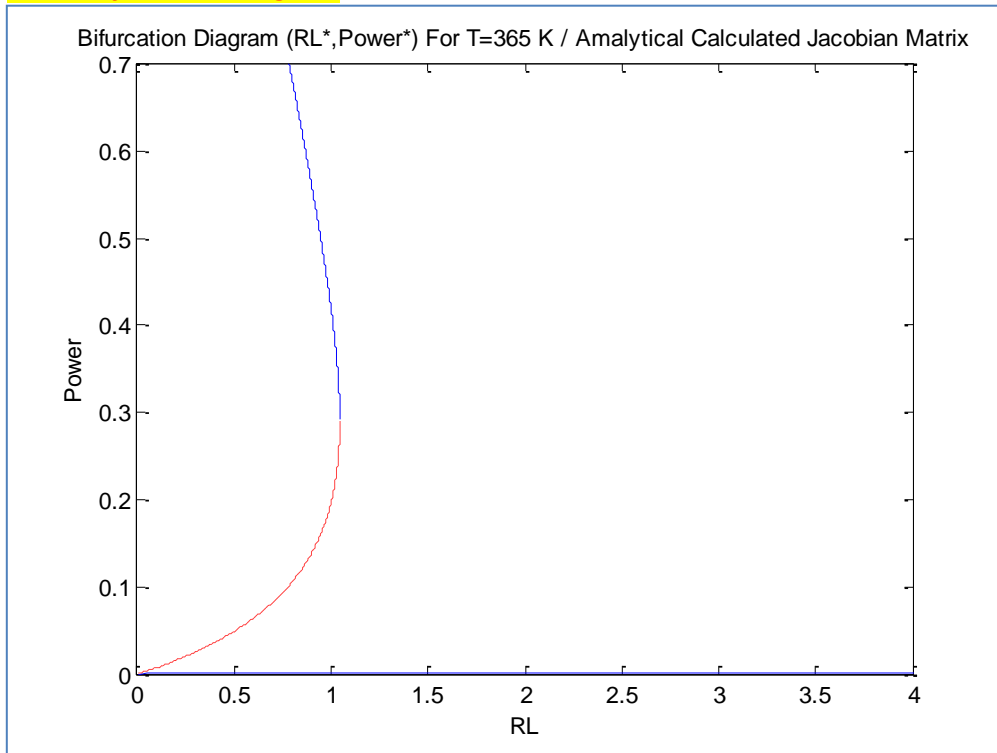
→ Max Power Bifurcation Diagram Curve



Σχήμα 4.31: Μέγιστη Ισχύς  $R_L$  - διαγράμματος διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(362, 10.9 \cdot 10^{-6})$

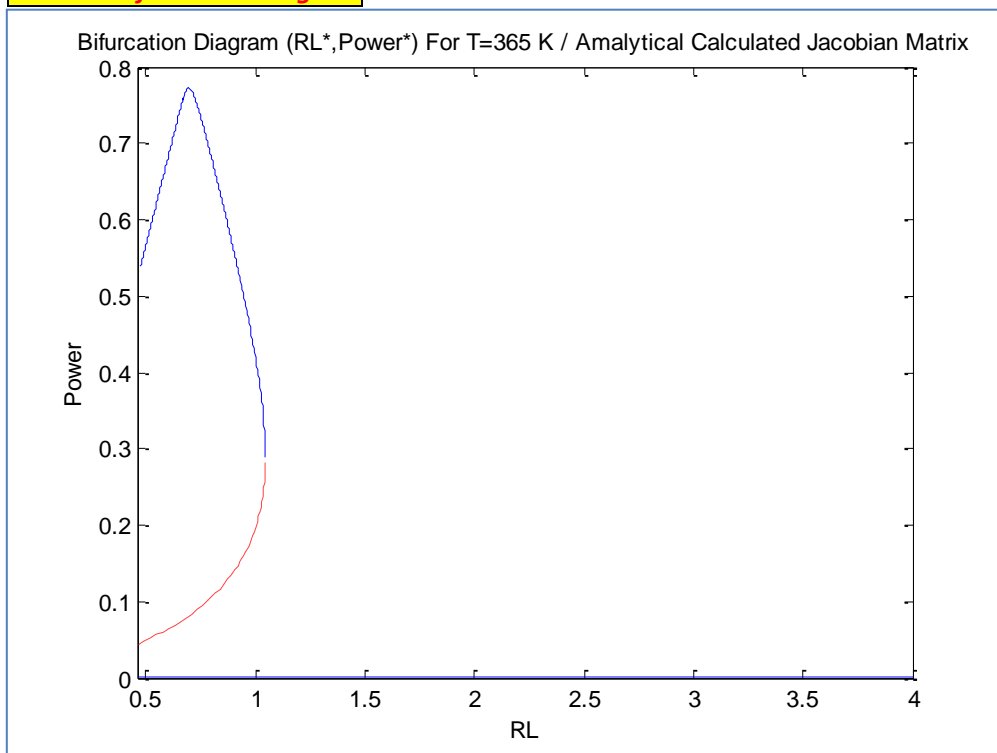
- $T=365K - R_{Lo}=0.89\Omega$

→ Pre-Bifurcation Diagram



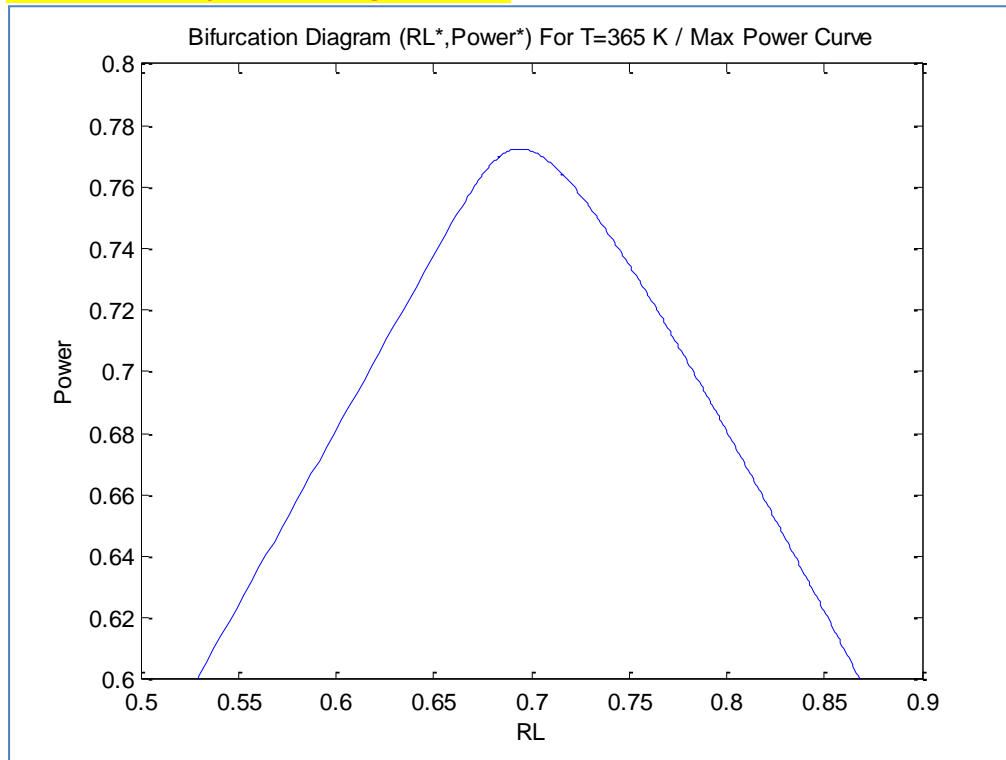
Σχήμα 4.32: Αρχικό  $R_L$  - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(365, 10.9 \cdot 10^{-6})$

→ Main Bifurcation Diagram



Σχήμα 4.33: Κύριο  $R_L$  - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(365, 10.9 \cdot 10^{-6})$

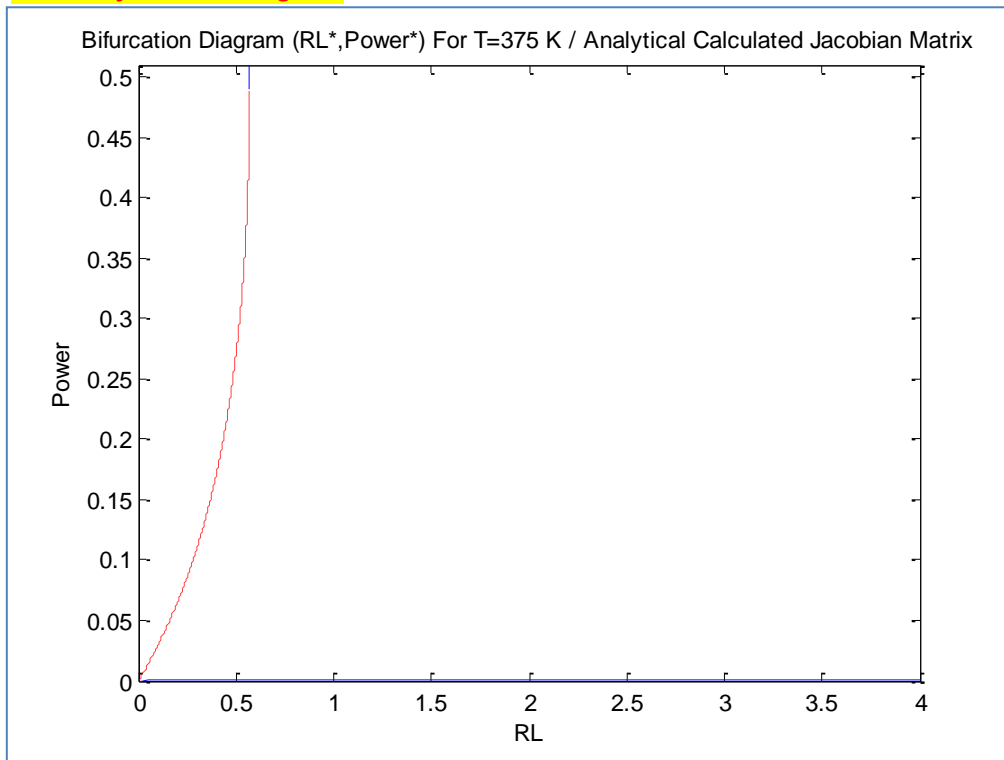
→ Max Power Bifurcation Diagram Curve



**Σχήμα 4.34:** Μέγιστη Ισχύς  $R_L$  - διαγράμματος διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(365, 10.9 \cdot 10^{-6})$

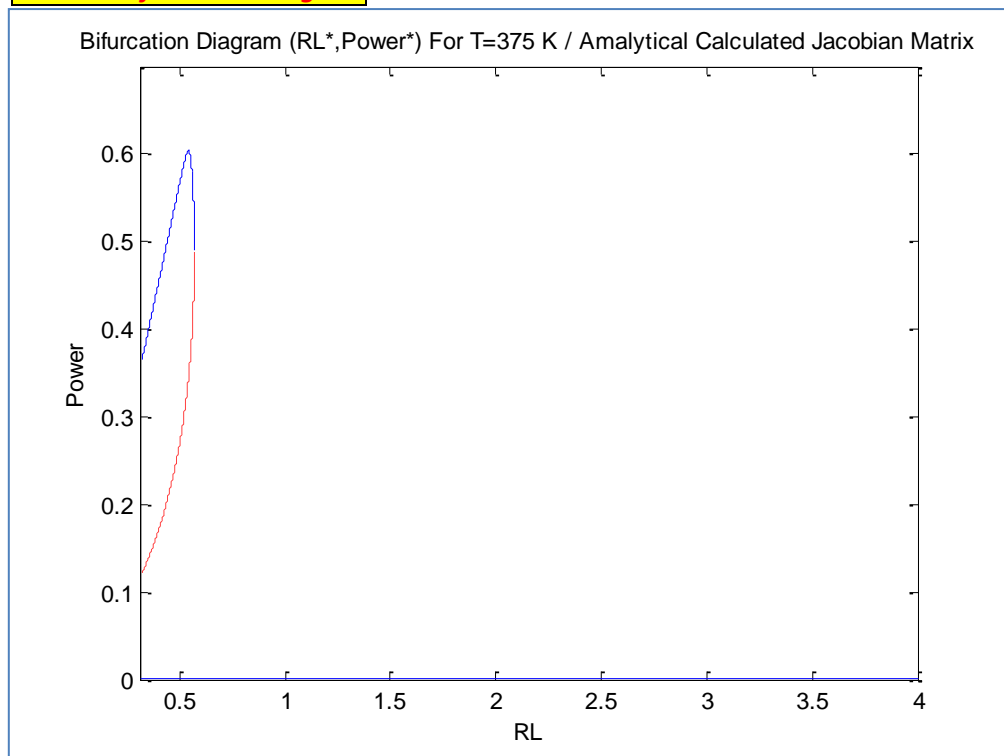
- $T=375K - R_{Lo}=0.57\Omega$

→ Pre-Bifurcation Diagram



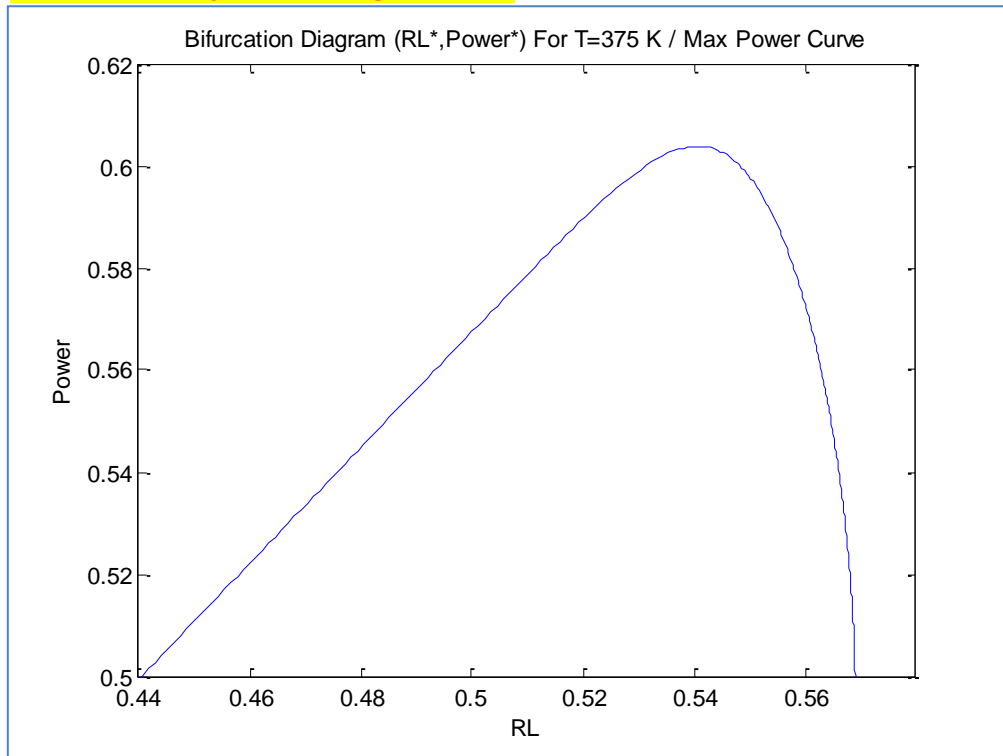
Σχήμα 4.35: Αρχικό  $R_L$ - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(375, 10.9 \cdot 10^{-6})$

→ Main Bifurcation Diagram



Σχήμα 4.36: Κόριο  $R_L$ - διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u)=(375, 10.9 \cdot 10^{-6})$

→ Max Power Bifurcation Diagram Curve



Σχήμα 4.37: Μέγιστη Ισχύς  $R_L$  - διαγράμματος διακλάδωσης στο σημείο  $(T, u) = (372, 10.9 \cdot 10^{-6})$

#### 4.6.2 U-Παραμετρικά Διαγράμματα Διακλάδωσης

Πρόκειται για ένα εξ' ολοκλήρου νέο διάγραμμα διακλάδωσης, το οποίο χρίζει της προηγούμενης ανάλυσης από την αρχή το οποίο συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα:

1. Εύρεση κατάλληλων σημείων εκκίνησης  $u_0, u_1$  ( $ds \cong 0.002$ ).
2. Υπολογισμός αντιστοίχων  $x_0, x_1$  μέσω DAE επιλυτή του MATLAB.
3. Επιλογή κατάλληλου scaling για την u-παράμετρο.
4. Υπολογισμός αναλυτικού επαυξημένου πίνακα Jacobian.

Ειδικά στο Βήμα 4, έχουμε για τον υπολογισμό του block(1,2) του επαυξημένου πίνακα εφαρμόζουμε το γνωστό περιβάλλον *syms* και έχουμε:

$$\dots f1 = (1/lhs) * (x2 / (2 * F) - (u * x2 / (4 * F))) * x1 * Pw0;$$

$$df1u = \text{diff}(f1, u)$$

$$(\text{άρα } J13 \rightarrow \frac{\partial f_1}{\partial u})$$

$$\dots f2 = (V / (RM + RL)) - x2;$$

$$df2u = \text{diff}(f2, x)$$

$$(\text{άρα } J23 \rightarrow \frac{\partial f_2}{\partial u})$$

Αφού πρώτα έχουμε θέσει το μετασχηματισμό κλιμακοποίησης (scaling)  $u^* = \frac{u}{(scale)}$  :

```
>> syms u us scale
    u = scale * us;
```

Αναλύουμε, τέλος, την διαδικασία επιλογής των τεσσάρων διαγραμμάτων που θα εκπροσωπήσουν τα  $(u, Power^*)$  διαγράμματα. Αναζητώντας περιοχές εμφάνισης μεγιστοποίησης της ισχύος  $Power$ , παρατηρούμε ότι σε κάποιες περιπτώσεις η καμπύλη διακλάδωσης, όπου συμβαίνει  $Power \rightarrow \max$  βρίσκεται εκτός φυσικά ανεκτών ορίων. Δηλαδή καθώς τα σημεία της καμπύλης  $(u, Power)$  «τρέχουν» επί του επιπέδου  $(u, Power^*)$  εμφανίζεται κάποιο οριακό σημείο από το οποίο και έπειτα ισχύει  $y(I) > I$ . Άρα για κάθε θερμοκρασία  $T$  (335K, 355K, 365K) επιλέγουμε τρεις τιμές  $R_L$  (συνήθως 1.0Ω, 2.5Ω, 15.0Ω) και από τα διαγράμματα που προκύπτουν επιλέγουμε τα εξής:

- Ένα δ.δ. (διάγραμμα διακλάδωσης) στο οποίο το  $P_{\max}$  εμφανίζεται εκτός φυσικά αποδεκτής τμηματικής καμπύλης.
- Ένα δ.δ. (διάγραμμα διακλάδωσης) στο οποίο το  $P_{\max}$  εμφανίζεται οριακά εντός φυσικά αποδεκτής τμηματικής καμπύλης.
- Ένα δ.δ. (διάγραμμα διακλάδωσης) στο οποίο το  $P_{\max}$  εμφανίζεται εντός φυσικά αποδεκτής τμηματικής καμπύλης.
- Ένα δ.δ. (διάγραμμα διακλάδωσης) στο οποίο το  $P_{\max}$  εμφανίζεται εντός φυσικά αποδεκτής τμηματικής καμπύλης στην ίδια θερμοκρασία  $T$  και αρκετά μεγαλύτερη εξωτερική αντίσταση  $R_L$ .

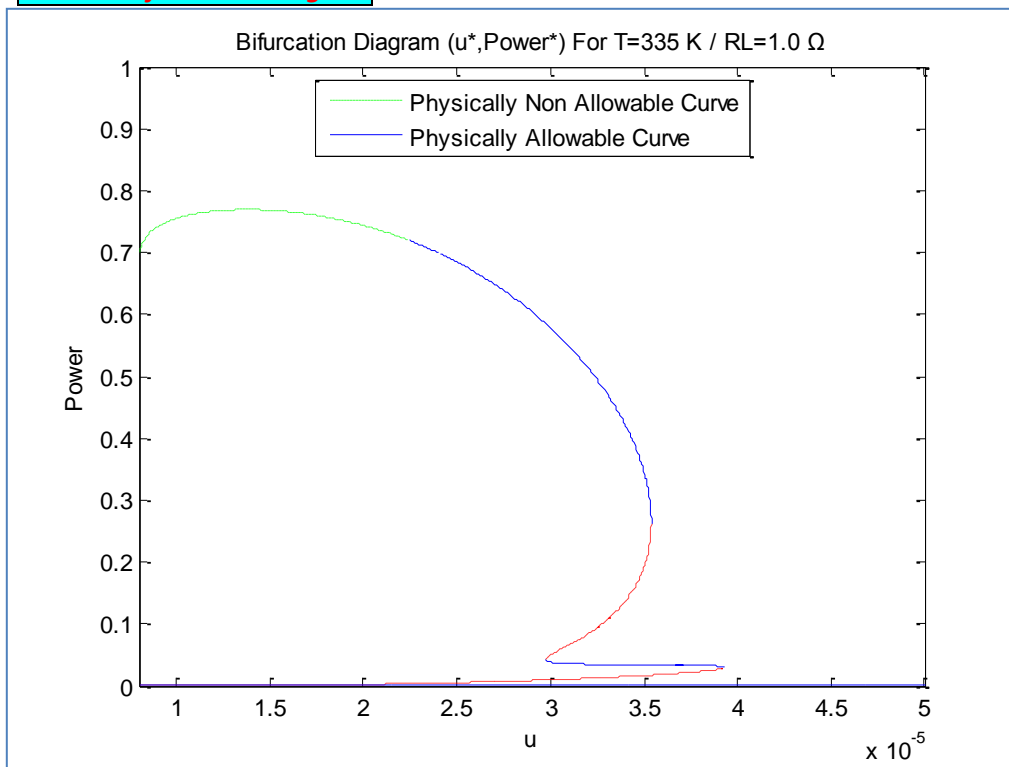
Έτσι προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα διακλάδωσης:



## U-Parametrical

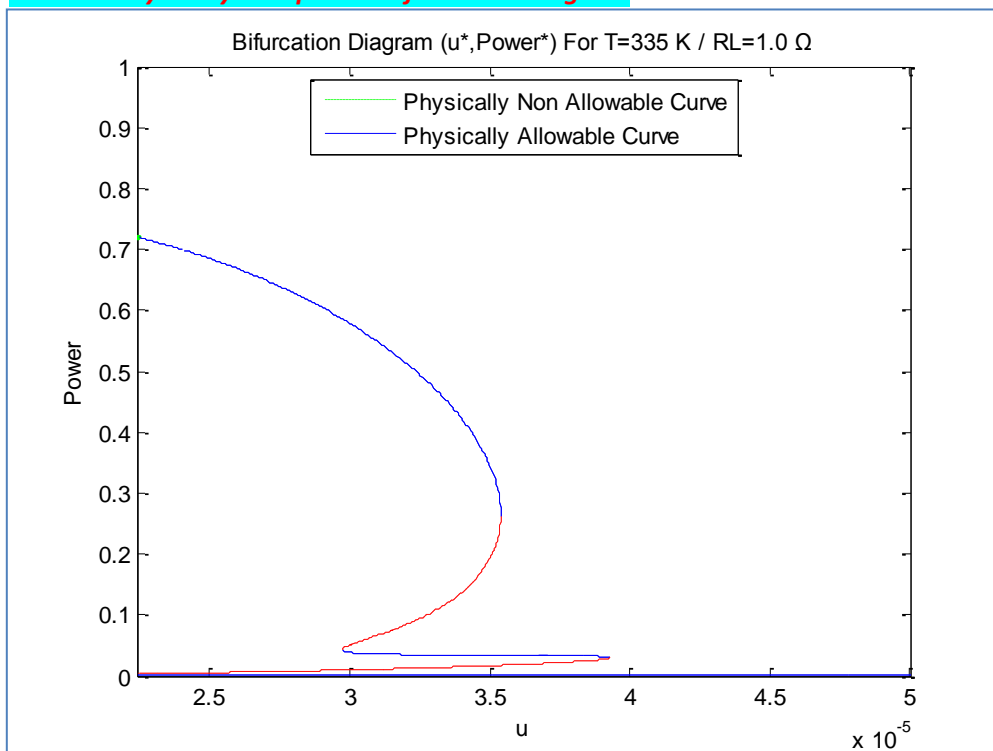
- $T=335\text{K} / R_L=1.0\Omega$

### → Main Bifurcation Diagram



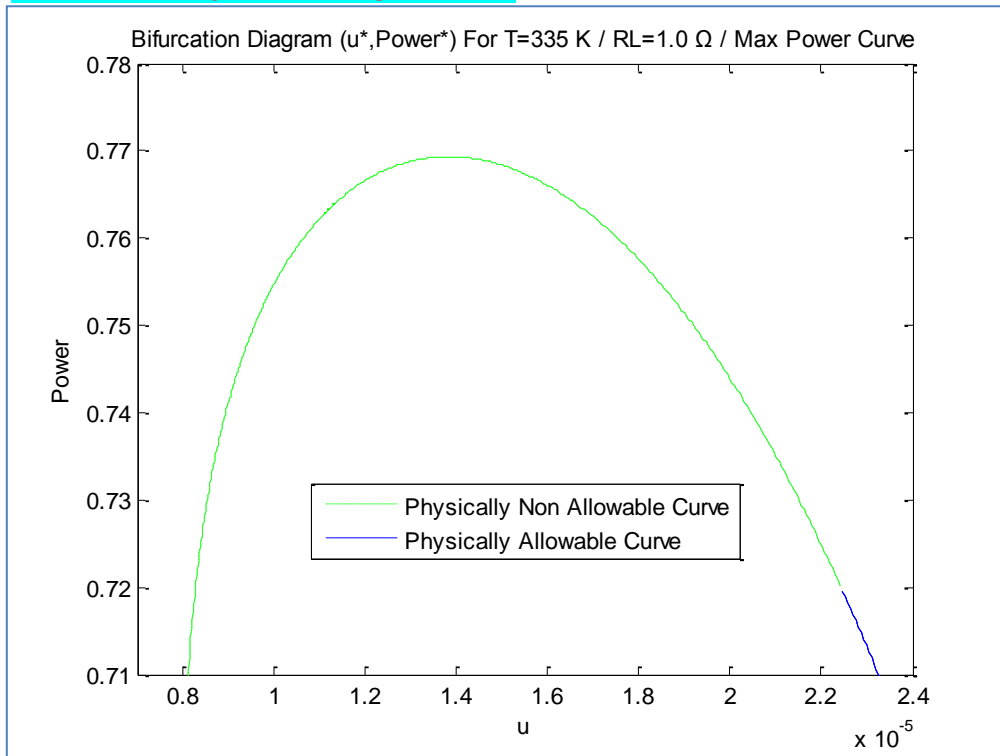
Σχήμα 4.38: Κύριο  $u$ -διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(335, 1.0)$

### → Main Physically Acceptable Bifurcation Diagram



Σχήμα 4.39: Φυσικά αποδεκτό  $u$ -διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(335, 1.0)$

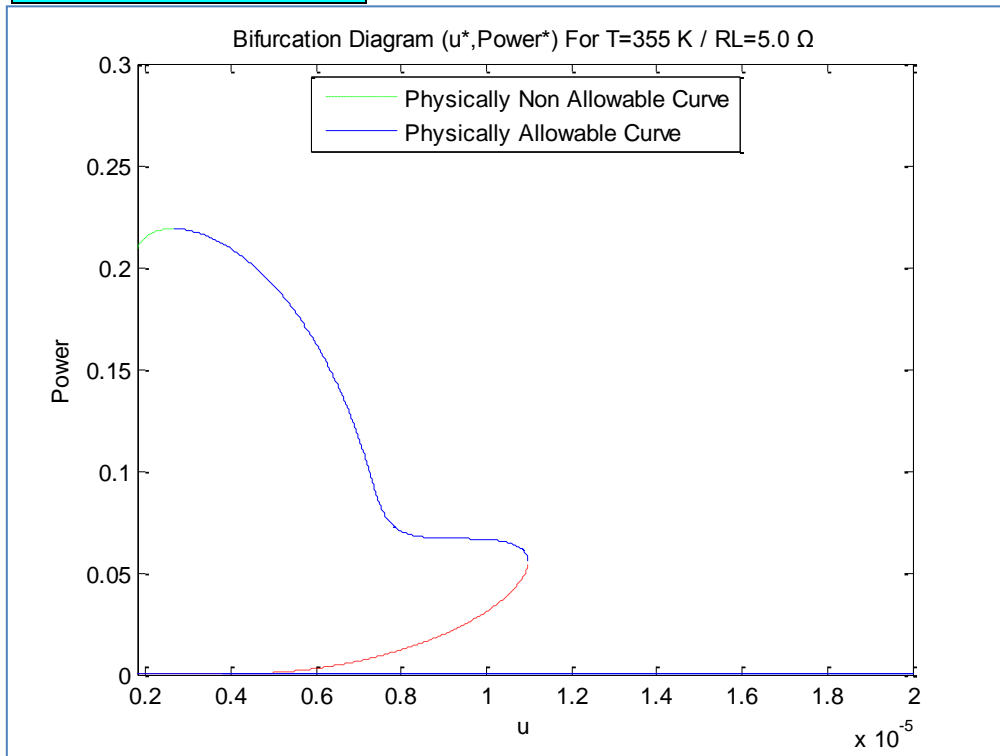
→ Max Power Bifurcation Diagram Curve



**Σχήμα 4.40:** Μέγιστη Ισχύς  $u$ -διαγράμματος διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(335,1.0)$

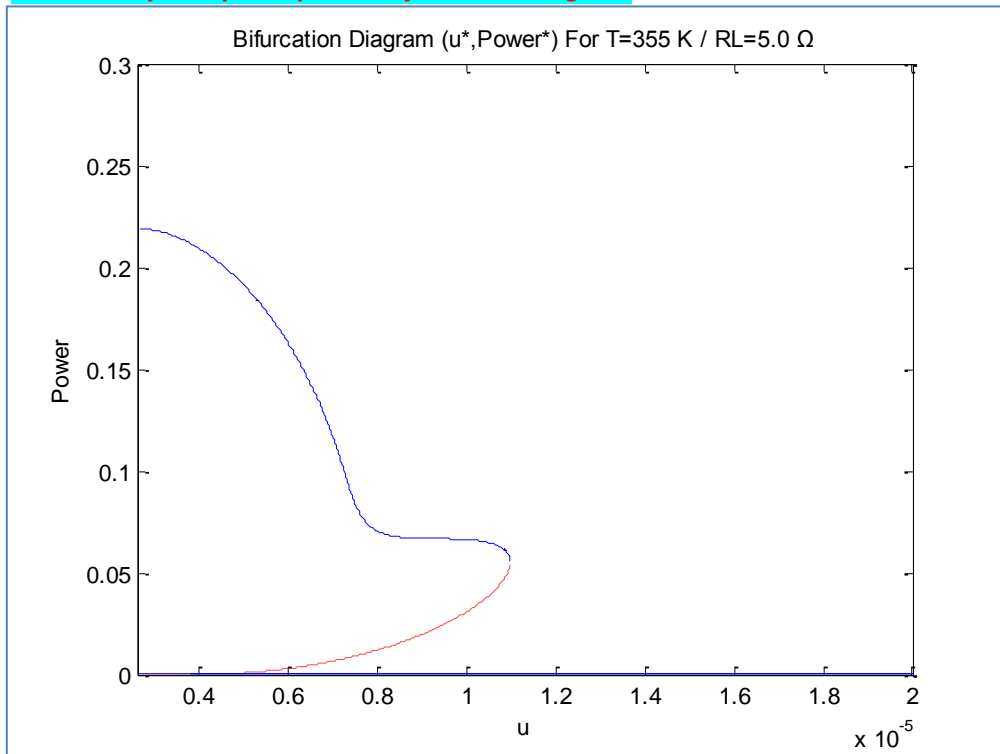
- $T=355\text{K} / R_L=5.0\Omega$

→ Main Bifurcation Diagram



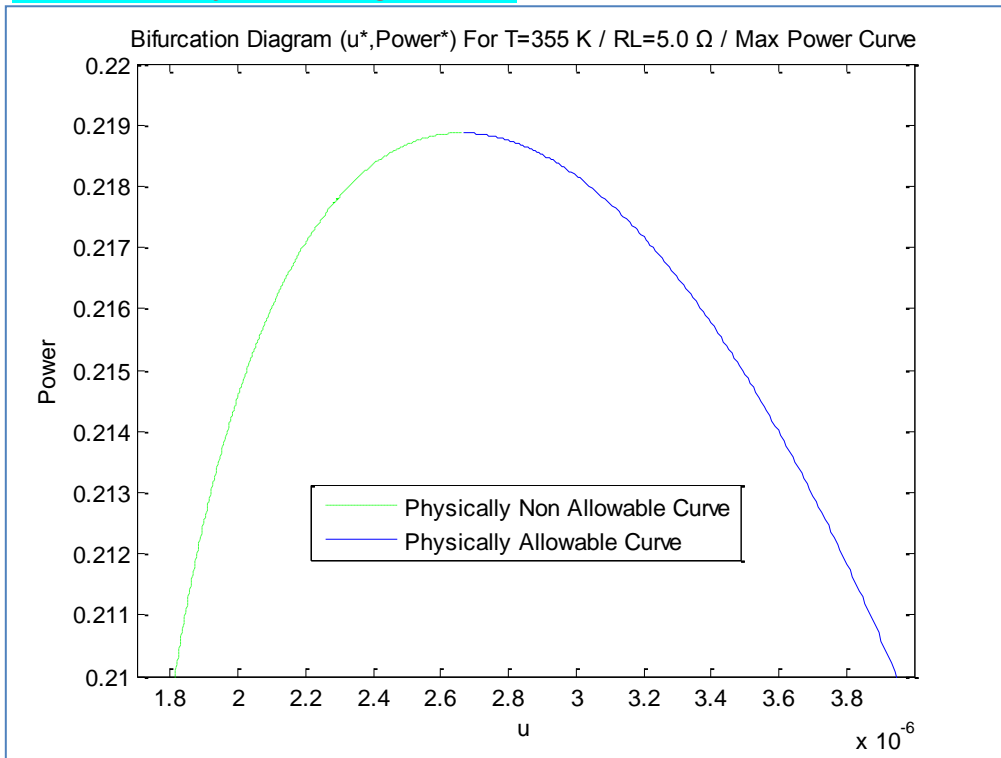
Σχήμα 4.41: Κύριο  $u$ -διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(355,5.0)$

→ Main Physically Acceptable Bifurcation Diagram



Σχήμα 4.42: Φυσικά αποδεκτό  $u$ -διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(355,5.0)$

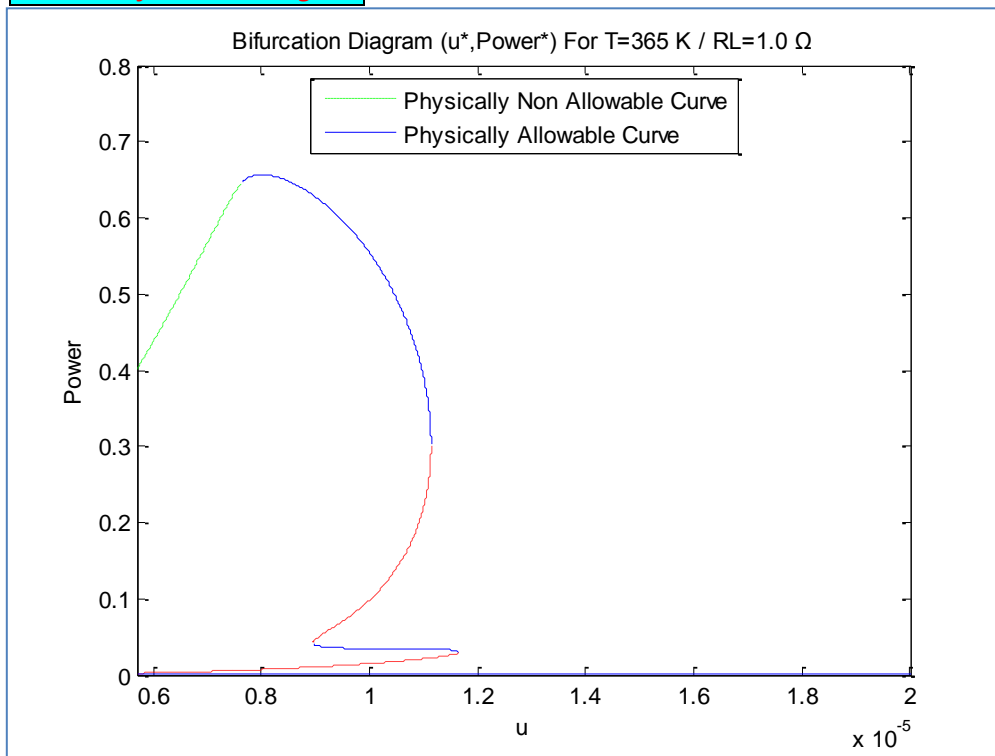
→ Max Power Bifurcation Diagram Curve



**Σχήμα 4.43:** Μέγιστη Ισχύς u-διαγράμματος διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(355,5.0)$

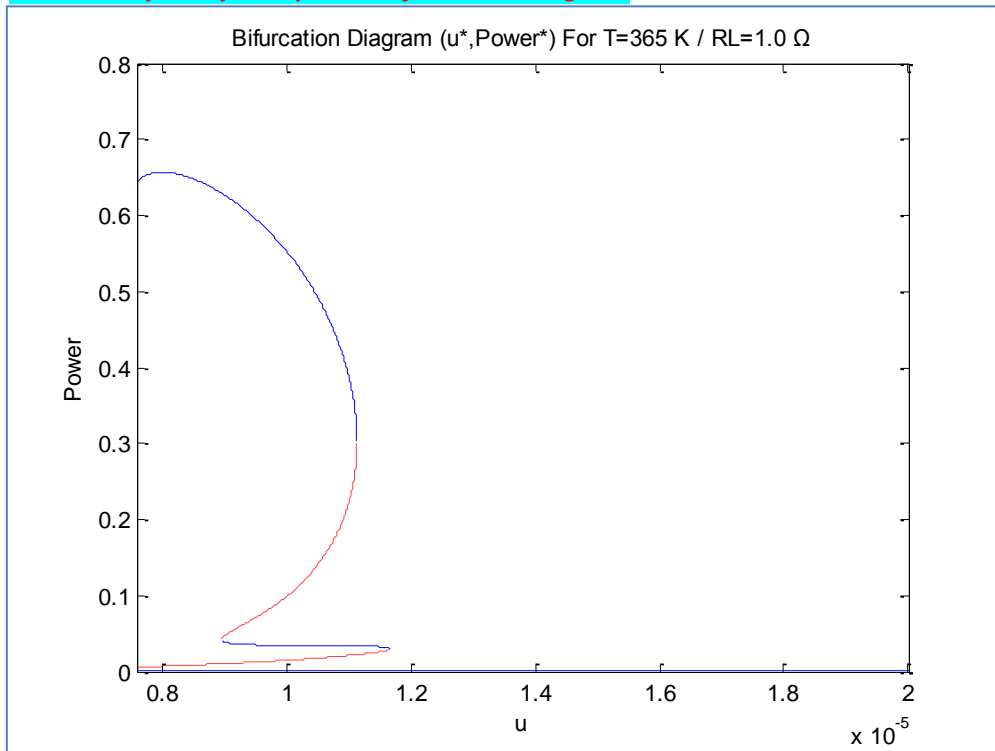
- $T=365\text{K} / R_L=1.0\Omega$

→ Main Bifurcation Diagram



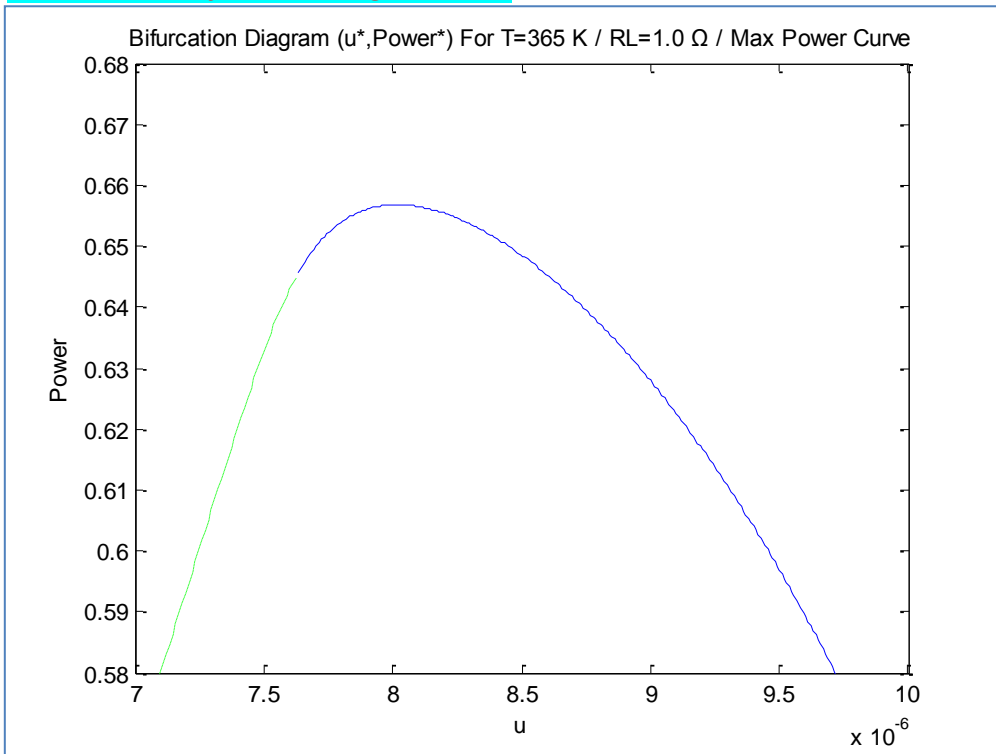
Σχήμα 4.44: Κύριο  $u$ -διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(365,1.0)$

→ Main Physically Acceptable Bifurcation Diagram



Σχήμα 4.45: Φυσικά αποδεκτό  $u$ -διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(365,1.0)$

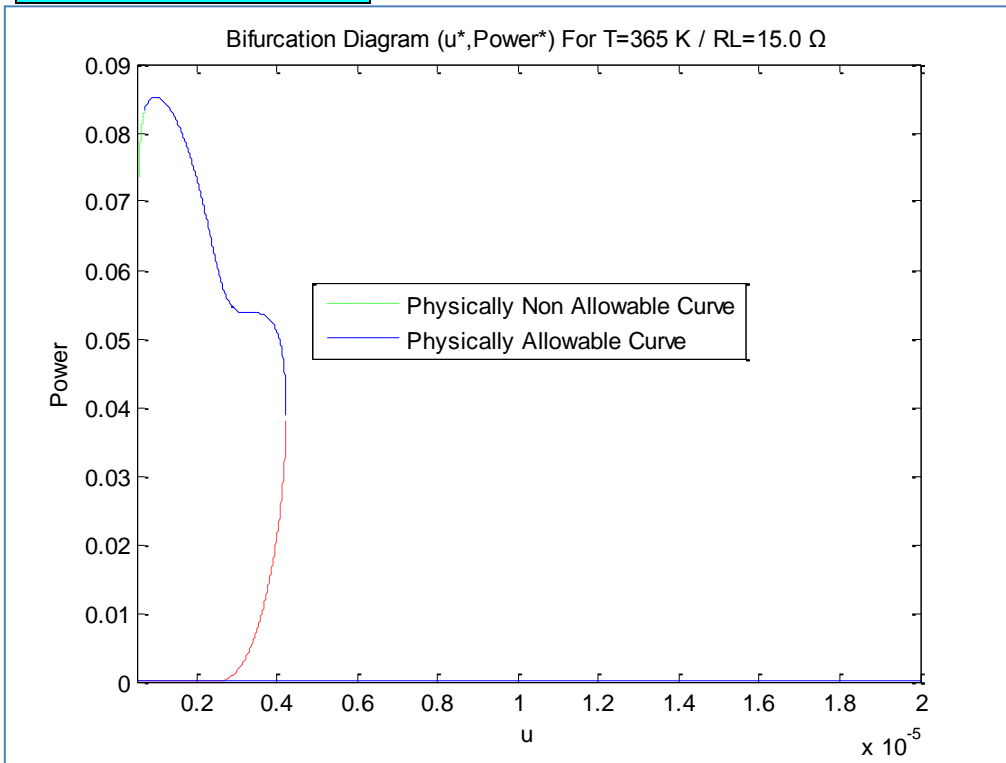
→ Max Power Bifurcation Diagram Curve



**Σχήμα 4.46:** Μέγιστη Ισχύς u-διαγράμματος διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(365,1.0)$

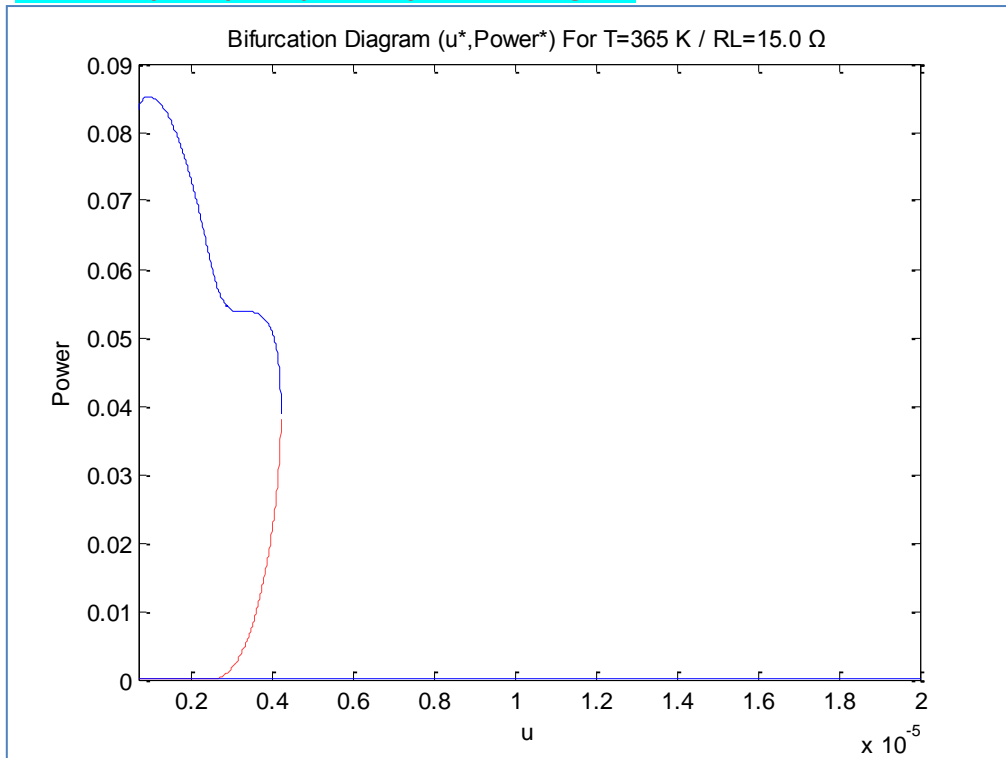
- $T=365\text{K} / R_L=15.0\Omega$

→ Main Bifurcation Diagram



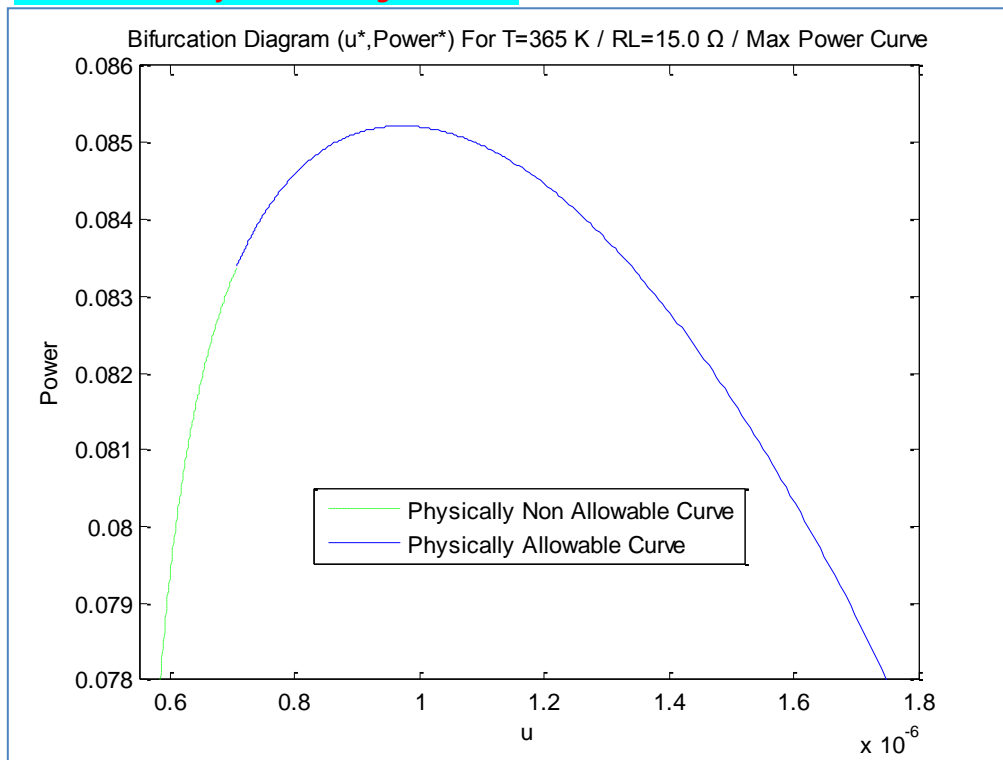
Σχήμα 4.47: Κύριο  $u$ -διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(365, 15.0)$

→ Main Physically Acceptable Bifurcation Diagram



Σχήμα 4.48: Φυσικά αποδεκτό  $u$ -διάγραμμα διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(365, 15.0)$

### → Max Power Bifurcation Diagram Curve



Σχήμα 4.49: Μέγιστη Ισχύς u-διαγράμματος διακλάδωσης στο σημείο  $(T, R_L)=(365, 15.0)$

Ύστερα, κάνουμε μια αναφορά στα σχετικά αρχεία για την κατασκευή των ανωτέρω u-παραμετρικών δ.δ. Τα αντίστοιχα ονόματα αρχείων που χρησιμοποιήσαμε είναι `arc_anal_max.m` για τον κώδικα της μεθόδου, `bif_diag_allow.m` και `bif_diag_max.m` για την εμφάνιση των δ.δ. της φυσικά αποδεκτής περιοχής και της περιοχής εμφάνισης μέγιστης ισχύος αντίστοιχα (Βλ. Παράρτημα Η).

Τα παραπάνω διαγράμματα μπορούν να αποτελέσουν την βάση διερεύνησης για την αυτόματη ρύθμιση του συστήματος προς μέγιστη αποδοόμενη ισχύ. Τέλος, εκθέτουμε τον πίνακα της ανάλυσης ευστάθειας για τα u-παραμετρικά δ.δ.

#### 4.6.3 Ανάλυση Ευστάθειας για το U-Παραμετρικό Διάγραμμα Διακλάδωσης

Προχωράμε στην ανάλυση ευστάθειας του συστήματος, όταν λαμβάνουμε σαν παράμετρο τη συνολική συγκέντρωση αντιδρώντων u. Η διαδικασία κατασκευής του σχετικού πίνακα (Βλ. Πίνακα 4.5) είναι ίδια με πριν (Βλ. Παράγραφο 4.4). Εδώ, σημειώνουμε ότι ο πίνακας παρέχει μια συνολική εικόνα, αφού αναφέρεται σε 6 ζεύγη τιμών των παραμέτρων  $(R_L, T)$ .



U-Bifurcation Diagrams								
T-Value (K)	RL-Value ( $\Omega$ )	U-Space ( $10^{(-6)}$ mol/s)	Num Steady Points	Είδος P1	Είδος P2	Είδος P3	Είδος P4	Είδος P5
335	1.0	[2.240,2.727]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[2.727,3.539]	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
		[3.539,+∞)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
	2.5	[8.295,3.247]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[3.247,+∞)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
	15.0	[0.931,14.289]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
[14.289,+∞)		1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X	
355	1.0	[10.692,12.947]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[12.947,15.795]	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
		[15.795,16.963]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[16.963,+∞)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
	2.5	[4.002,10.203]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[10.203,10.259]	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
		[10.259,14.016]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[14.016,+∞)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
	5.0	[2.667,10.976]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[10.976,+∞)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
355	1.0	[5.688,8.857]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[8.857,11.140]	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
		[11.140,11.659]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[11.659,+∞)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
	2.5	[3.605,7.071]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[7.071,7.141]	5	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος
		[7.141,9.635]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[9.635,+∞)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X
	15.0	[0.554,4.223]	3	Ευσταθής Κόμβος	Ασταθές Σάγμα	Ευσταθής Κόμβος	X	X
		[4.223,+∞)	1	Ευσταθής Κόμβος	X	X	X	X

**Πίνακας 4.5 :** Διαστήματα ευστάθειας στάσιμων σημείων για διάφορα ζεύγη τιμών των παραμέτρων ( $R_L, T$ ) / *u*-diagram

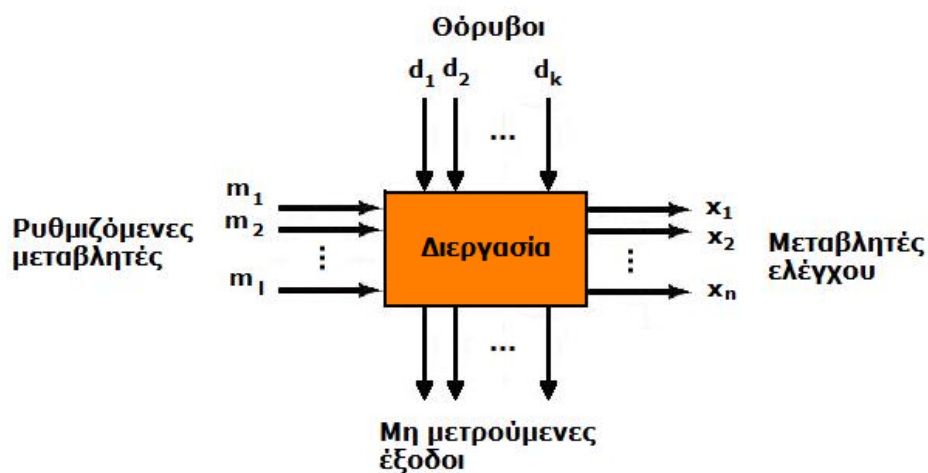
# 5. Αυτόματη Ρύθμιση Συστήματος Κυψέλης Καυσίμου

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε συνοπτικά την μαθηματική θεωρία που διέπει την αυτόματη ρύθμιση χρονικά μεταβαλλόμενων συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, η ανάλυσή μας θα έχει κεντρικό σημείο την εφαρμογή ενός αναλογικού ρυθμιστή (p-controller) που θα ρυθμίζει μια από τις παραμέτρους του συστήματος. Στη συνέχεια, θα περάσουμε στην εφαρμογή της θεωρίας αυτής στο σύστημα της κυψέλης καυσίμου, της οποίας η δυναμική συμπεριφορά εξετάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τέλος, θα εξαχθούν τα αναγκαία για την διερεύνηση μας διαγράμματα, τα οποία αποτελούν οδηγό στη σχεδίαση ενός αποτελεσματικού αυτόματου ρυθμιστή του συστήματος PEMFC.

## 5.1 Στοιχεία Θεωρίας Αυτόματης Ρύθμισης Συστημάτων

### 5.1.1 Συστήματα Αυτόματης Ρύθμισης

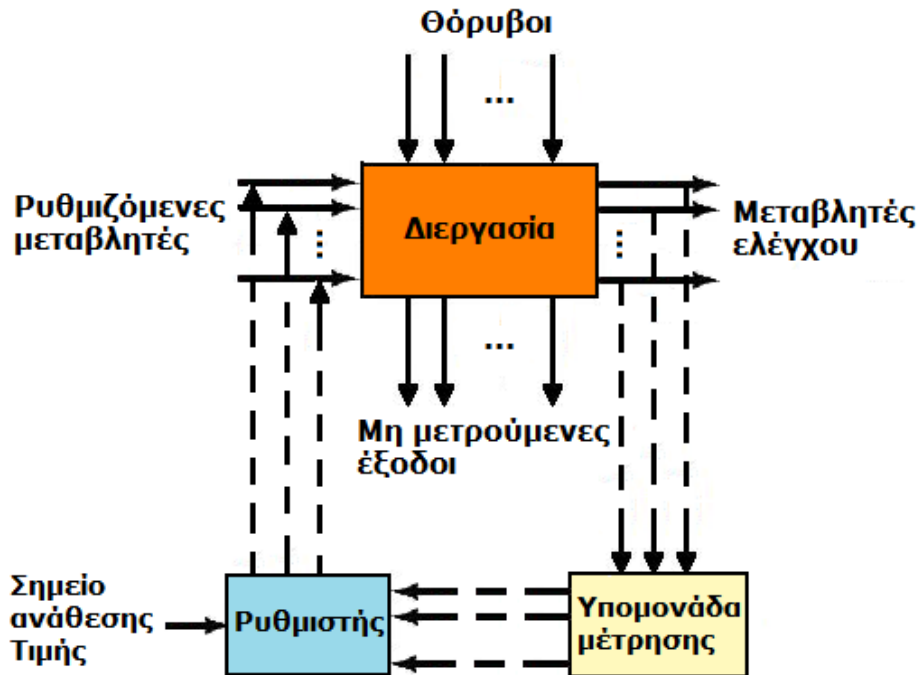
Μια (χημική) διεργασία μπορεί να περιγραφεί, γενικά, σαν ένα n-σύστημα που δέχεται ορισμένες χρονικά μεταβαλλόμενες εισόδους  $m_1, m_2, \dots, m_l$  και δίνει κάποιες χρονικά μεταβαλλόμενες εξόδους  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Ταυτόχρονα το σύστημα επηρεάζεται από διάφορους θορύβους  $d_1, d_2, \dots, d_k$  (περιβάλλον). Ενδεχομένως να υπάρχουν και κάποιες μη μετρούμενες εξόδους. Το σύστημα αυτό καλείται *σύστημα πολλών εισόδων-πολλών εξόδων σύστημα* (MIMO). Σημειώνουμε ότι δεν υπάρχει εξάρτηση των συναρτήσεων εισόδου από τις συναρτήσεις εξόδου του συστήματος. Το σύστημα αυτό ονομάζεται *σύστημα ανοικτού βρόγχου*<sup>43</sup> (Βλ. Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1: Σύστημα ανοικτού βρόγχου πολλών εισόδων-πολλών εξόδων

<sup>43</sup> Στα αγγλικά **open-loop system**. Η σχετική θεωρία τέτοιων συστημάτων που αφορούν σε χημικές διεργασίες περιγράφονται με επάρκεια στην σχετική βιβλιογραφία [26, 20, 17].

Στις εφαρμογές παρουσιάζεται η ανάγκη για τη ρύθμιση των μεταβλητών εισόδου κατά τρόπο ώστε το σύστημα να δίνει τις επιθυμητές εξόδους. Αυτό μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Στην ανάλυσή μας θα ασχοληθούμε με την *ανατροφοδοτούμενη ρύθμιση (feedback control)*. Σε γενικές γραμμές, ο τύπος αυτός της ρύθμισης παίρνει τις εξόδους του συστήματος και μέσω ενός στοιχείου εισαγωγής (επιθυμητών) τιμών (set point) για τις εξόδους υπολογίζει τις αποκλίσεις και τις εισάγει σαν δεδομένα στο ρυθμιστή (*controller*). Στη συνέχεια, ο ρυθμιστής μέσω κάποιων υπολογισμών, που εξαρτώνται από τον *τύπο* και το «*κούρδισμα*»<sup>44</sup>, δίνει σαν έξοδο τις νέες εισόδους του κύριου συστήματος (Βλ. Σχήμα 5.2).



**Σχήμα 5.2:** Σύστημα κλειστού βρόχου ελέγχου ανατροφοδότησης (*feedback control*) πολλών εισόδων-πολλών εξόδων

Οι ρυθμιστές με βάση τις προδιαγραφές, που αφορούν κυρίως στο μαθηματικό σκέλος της επεξεργασίας των μεταβλητών ελέγχου, χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες, καθεμιά από τις οποίες συγκεντρώνει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (Βλ. [26]). Οι σημαντικότερες κατηγορίες ρυθμιστών είναι οι εξής :

- Αναλογικός ρυθμιστής (Proportional controller ή P-controller)
- Ολοκληρωτικός ρυθμιστής (Integral controller ή I-controller)
- Διαφορικός ρυθμιστής (Differential controller ή D-controller)
- Αναλογικός-Ολοκληρωτικός ρυθμιστής (PI-controller)
- Αναλογικός-Διαφορικός ρυθμιστής (PD-controller)
- Αναλογικός-Ολοκληρωδιαφορικός ρυθμιστής (PID-controller)

<sup>44</sup> Στα αγγλικά **tuning**. Πρόκειται για την τροποποίηση στις τιμές των χαρακτηριστικών ποσοτήτων του εκάστοτε ρυθμιστή (π.χ.  $K_p$  – gain σε έναν p-controller). Μια εκτενής αναφορά της διαδικασίας αυτής για τους διάφορους τύπους ρυθμιστών δίνεται στην σχετική βιβλιογραφία [25, 26].

Στο σύστημα STR-PEMFC, όπου θα εφαρμόσουμε έναν αναλογικό ρυθμιστή (p-controller), έχουμε ένα απλούστερο σύστημα μίας εισόδου-μίας εξόδου. Επομένως, η ανωτέρω γενικευμένη περίπτωση απλοποιείται ως προς τις θεωρούμενες εξισώσεις. Η σχετική θεωρία αυτών των συστημάτων ρύθμισης παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον και περιλαμβάνει κυρίως την δυναμική συμπεριφορά, την ανάλυση ευστάθειας, το σχεδιασμό (στο πεδίο του χρόνου ή στο πεδίο συχνοτήτων), τη σύνθεση εναλλακτικών σχηματισμών διαδικασιών MIMO, την αλληλεπίδραση (interaction) και την απόζευξη (decoupling) βρόγχων ελέγχου κ.ο.κ. [26].

### 5.1.2 Μαθηματικός φορμαλισμός

Έστω ότι έχουμε ένα αυτόνομο σύστημα n-συνήθων διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν ένα σύστημα που περιέχει μια παράμετρο  $\lambda$ . Σε μια συγκεκριμένη τιμή της παραμέτρου  $\lambda = \lambda_o$ , το σύστημα αυτό περιγράφει το σύστημα ανοικτού βρόγχου (Βλ. Σχήμα 5.3) και δίνεται από την ακόλουθη μητρική εξίσωση:

$$\frac{d}{dt} \underline{x}(t) = \underline{f}(\underline{x}(t), \lambda_o) \quad (5.1)$$

Η παράμετρος  $\lambda$  θα αποτελέσει την ύστερη παράμετρο ελέγχου. Έπειτα, θεωρούμε ένα τυχαίο (εκ των υπαρχόντων) στάσιμο σημείο  $\underline{x}^*$  για την συγκεκριμένη τιμή της παραμέτρου  $\lambda_o$ . Το σημείο αυτό υπακούει στον ακόλουθο νόμο:

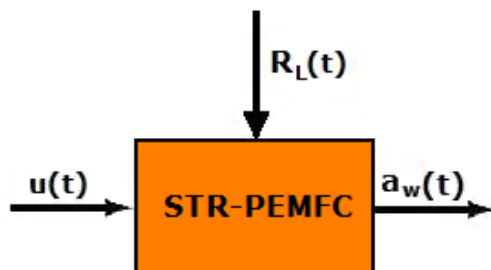
$$\underline{f}(\underline{x}^*, \lambda_o) = 0 \quad (5.2)$$

Όπως έχουμε ήδη δει, το είδος ευστάθειας του σημείου αυτού μπορεί να εξετασθεί μέσω του ισοδύναμου -ως προς την ευστάθεια- γραμμικοποιημένου συστήματος (Βλ. Ενότητα 3.2.3), το οποίο για αποκλίσεις από το στάσιμο σημείο  $\delta \underline{x}(t) = \underline{u}(t) = \underline{x}(t) - \underline{x}^*$  περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{d}{dt} \delta \underline{x}(t) = \underline{J}^o \cdot \delta \underline{x}(t) \quad (5.3)$$

όπου  $\underline{J}^o$  είναι η Jacobian του συστήματος ανοικτού βρόγχου (Βλ. Σχήμα 5.1):

$$\underline{J}^o = [\underline{J}_{ij}^o] = \left( \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_{(\underline{x}^*, \lambda_o)} \quad (5.4)$$



**Σχήμα 5.3:** Σύστημα ανοικτού βρόγχου STR-PEM κυψέλης καυσίμου

Θεωρούμε, τώρα, έναν αναλογικό ρυθμιστή με *ωφέλεια ρύθμισης* (*controller gain*)  $k_p$ . Αν  $x_1^{s.p.}$  είναι η τιμή ανάθεσης (set point) της δυναμικής μεταβλητής  $x_1(t) = a_w(t)$  και  $\lambda_o$  η τιμή της παραμέτρου όπου έχουμε στάσιμο σημείο, τότε ισχύει:

$$\lambda(t) = \lambda_o + k_p \cdot (x_1(t) - x_1^{s.p.}) \quad (5.5)$$

Το σύστημα κλειστού βρόγχου ανατροφοδότησης (Βλ. Σχήμα 5.4) παραμένει nkn διαστάσεων και έπεται από σχέσεις (5.1) και (5.5):

$$\frac{d}{dt} \underline{x}(t) = \underline{f}(\underline{x}(t), \lambda(t)) \quad (5.6)$$

Σημειώνουμε εδώ ότι η τιμή ανάθεσης  $x_1^{s.p.}$  δεν είναι κατ' ανάγκη στάσιμο σημείο του συστήματος κλειστού βρόγχου. Παρ' όλα αυτά από τις σχέσεις (5.2) και (5.5) συμπεραίνουμε ότι ο αναλογικός ρυθμιστής ανταποκρίνεται μόνο στην περίπτωση όπου η τιμή ανάθεσης είναι ταυτόχρονα στάσιμο σημείο του συστήματος ανοικτού βρόγχου. Επομένως, εκφράζουμε τις εξισώσεις του συστήματος ως προς τις αποκλίσεις από το ζεύγος στάσιμων σημείων  $(\underline{x}^*, \lambda_o)$ :

$$\delta \underline{x}(t) = \underline{x}(t) - \underline{x}^* \quad (5.7)$$

$$\delta \lambda(t) = \lambda(t) - \lambda_o \quad (5.8)$$

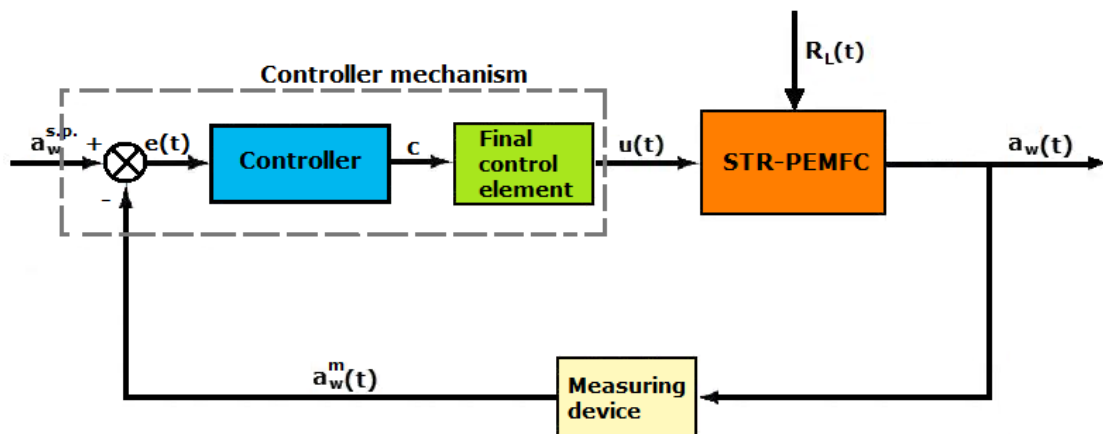
Άρα από τις σχέσεις (5.6), (5.7), (5.8) προκύπτει το ακόλουθο σύστημα κλειστού βρόγχου:

$$\frac{d}{dt} \delta \underline{x}(t) = \underline{g}(\delta \underline{x}(t), \delta \lambda(t)) \quad (5.9)$$

όπου :

$$\underline{g}(\delta \underline{x}(t), 0) = \underline{f}(\underline{x}(t), \lambda_o)$$

$$\underline{g}(0, 0) = 0 .$$



**Σχήμα 5.4:** Σύστημα κλειστού βρόγχου ανατροφοδότησης STR-PEM κυψέλης καυσίμου

Στην συνέχεια θα αναλύσουμε την διαδικασία τροποποίησης των ιδιοτιμών της Jacobian του γραμμικοποιημένου συστήματος, άρα και του είδους ευστάθειας του στάσιμου σημείου, δηλαδή του σημείου τιμής ανάθεσης (set point). Η γραμμικοποίηση του συστήματος (5.9) είναι η εξής:

$$\frac{d}{dt} \delta \underline{x}(t) = \underline{J}^o \cdot \delta \underline{x}(t) + \underline{B} \cdot \delta \lambda(t) \quad (5.10)$$

Όπου τα δύο μητρώα  $\underline{J}^o$ ,  $\underline{B}$  διαστάσεων nxn και nx1 αντίστοιχα δίνονται από τις σχέσεις:

$$\underline{J}^o = [J_{ij}^o] = \left( \frac{\partial g_i}{\partial \delta x_j} \right)_{(0,0)} \quad (5.11)$$

$$\underline{B} = [B_i] = \left( \frac{\partial g_i}{\partial \delta \lambda} \right)_{(0,0)} \quad (5.12)$$

Άρα λόγω της σχέσης (5.5) που γράφεται στη μορφή  $\delta \underline{x}(t) = k_p \cdot \delta \lambda(t)$  (5.13), το γραμμικοποιημένο σύστημα (5.10) παίρνει τη μορφή:

$$\frac{d}{dt} \delta \underline{x}(t) = \underline{J} \cdot \delta \underline{x}(t) \quad (5.14)$$

όπου η P-control Jacobian:  $\underline{J} = \underline{J}^o + k_p \cdot \underline{J}^P$

Το μητρώο  $\underline{J}^P$  έχει όλα του τα στοιχεία μηδενικά εκτός από την i-στήλη που αντιστοιχεί στην μεταβλητή  $\delta x_i$ . Δίνεται δηλαδή από τον τύπο:

$$\underline{J}^P = [J_{ij}^P] = \begin{cases} 0, & j \neq i \\ B_i, & j = i \end{cases} \quad (5.15)$$

**Συμπέρασμα:** Είναι προφανές ότι μπορούμε να μεταβάλλουμε τις ιδιοτιμές της αρχικής Jacobian του συστήματος ανοικτού βρόγχου, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και το είδος ευστάθειας του αντίστοιχου στάσιμου σημείου.

Για το σύστημα διάστασης 1 που θα μας απασχολήσει, η κρίσιμη τιμή του controller gain  $k_p$  βρίσκεται από το μηδενισμό της μοναδικής ιδιοτιμής του συστήματος:

$$\omega = \left( \frac{\partial g}{\partial \delta x_1} \right)_{(0,0)} + k_p \cdot \left( \frac{\partial g}{\partial \delta p} \right)_{(0,0)} \stackrel{(5.9)}{\Leftrightarrow} \omega = \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{(x_1^*, \lambda_0)} + k_p \cdot \left( \frac{\partial g}{\partial \delta p} \right)_{(x_1^*, \lambda_0)} \quad (5.16)$$

Άρα η κρίσιμη τιμή  $k_p^{cr}$  δίνεται από τη σχέση:

$$k_p^{cr} = - \frac{\left( \frac{\partial g}{\partial \delta x_1} \right)_{(0,0)}}{\left( \frac{\partial g}{\partial \delta p} \right)_{(0,0)}} \quad (5.17)$$

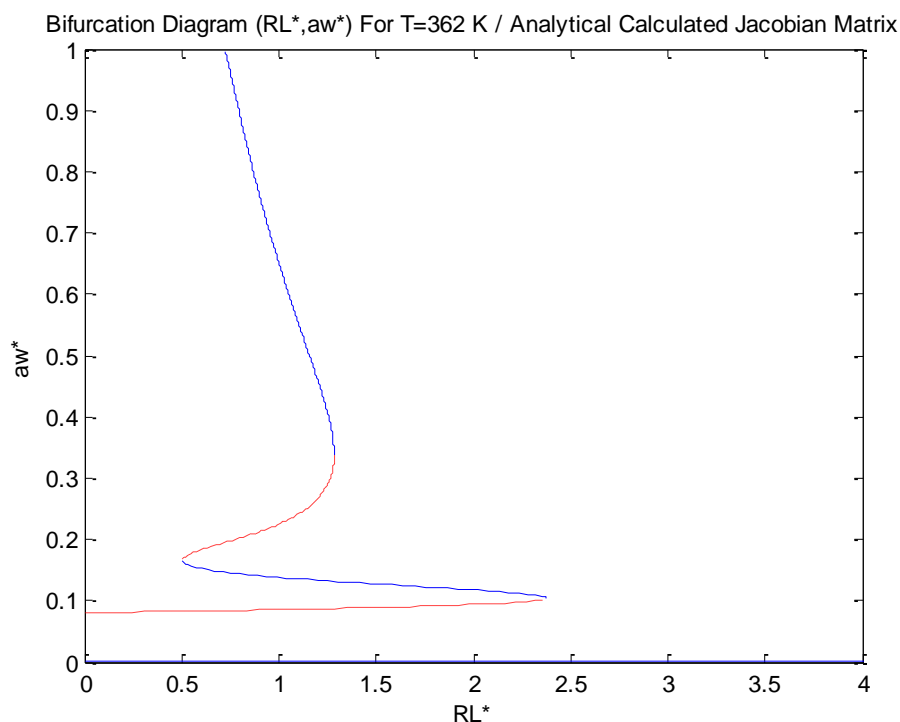
## 5.2 Αυτόματη Ρύθμιση Συστήματος PEMFC

Αρχικά, θα επιχειρήσουμε να μετατρέψουμε ένα ασταθές στάσιμο σημείο του συστήματος STR-PEMFC σε ευσταθές ακολουθώντας την παραπάνω μεθοδολογία μεταβολής των ιδιοτιμών της Jacobian του γραμμικοποιημένου συστήματος με την εφαρμογή ενός αναλογικού ρυθμιστή (p-controller).

Πρώτα, όμως, είναι εύλογο να δούμε συνοπτικά πώς λειτουργεί ο μηχανισμός του συστήματος κλειστού βρόγχου (Βλ. Σχήμα 5.4). Έστω ότι είναι πρακτικά εφικτή η μέτρηση της δυναμικής μεταβλητής  $a_w$  του συστήματος σε κάθε χρονική στιγμή. Τότε η συσκευή μέτρησης δίνει μια τιμή για το  $a_w$  (μεταβλητή ελέγχου). Υπολογίζεται στη συνέχεια η απόκλιση της τρέχουσας αυτής τιμής από την τιμή ανάθεσης (set point), η οποία εισάγεται σαν είσοδος στο ρυθμιστή. Στη συνέχεια, ο ρυθμιστής υπολογίζει ένα σήμα  $c$ , το οποίο στέλνει στο τελικό στοιχείο ρύθμισης το οποίο μετατρέπει το συγκεκριμένο σήμα σε νέα τιμή για την είσοδο  $u$  του συστήματος (ρυθμιζόμενη μεταβλητή). Με τον τρόπο αυτό, η μεταβλητή ελέγχου συγκλίνει στην τιμή ανάθεσης  $x_1^{s.p.} = a_w^{s.p.}$ . Σημειώνουμε, εδώ, ότι το σύστημα δεν διαταράσσεται από το περιβάλλον, αφού και άπαξ η παράμετρος του συστήματος  $R_L$  λάβει μία τιμή αυτή δεν αλλάζει καθ' όλη την διαδικασία. Τέλος, θεωρούμε ότι δεν παρεμβάλλεται κάποιο στοιχείο ρύθμισης ανάμεσα στον p-controller και την διεργασία.

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι υπάρχουν κάποιες πρακτικές δυσκολίες στην εφαρμογή της διαδικασίας μετατροπής του συστήματος ανοικτού βρόγχου σε αντίστοιχο κλειστού βρόγχου. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η μέτρηση της ποσότητας  $a_w$ . Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να γίνει θεωρητικά με έμμεσο τρόπο, μετρώντας την τάση που αποδίδεται από την κυψέλη καυσίμου καθώς και το επαγόμενο ρεύμα και έπειτα συνδυάζοντας τις σχέσεις (4.4) και (4.9) (Βλ. Ενότητα 4.2).

Έστω, λοιπόν, ότι ξεπερνούμε αυτή την δυσκολία. Κατασκευάζουμε το  $R_L$ -παραμετρικό διάγραμμα διακλάδωσης της μεταβλητής  $a_w$  για την τιμή θερμοκρασίας (έστω)  $T=362\text{K}$  (Βλ. Σχήμα 5.5). Το αντίστοιχο αρχείο καλείται με το όνομα **arc\_anal\_aw.m**.

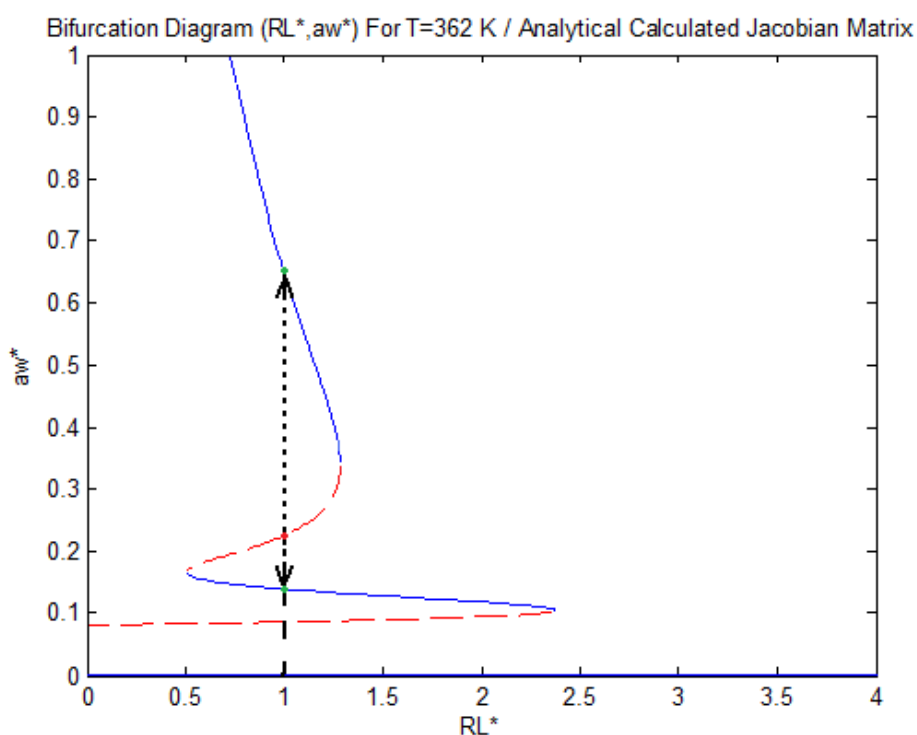


**Σχήμα 5.5:**  $R_L$ -παραμετρικό διάγραμμα διακλάδωσης της μεταβλητής  $a_w$  στο σημείο  $(T, u)=(362, 10.9 \cdot 10^{-6})$

Στην συνέχεια επιλέγουμε ένα τυχαίο σημείο τους ασταθούς κλάδου με τη μεγαλύτερη δραστηριότητα της μεμβράνης σε νερό (άνω κλάδος) που θα παίζει τον ρόλο της τιμής ανάθεσης (set point) στο σύστημα κλειστού βρόγχου. Θεωρούμε την τιμή της εξωτερικής αντίστασης  $R_L=1.0\Omega$ . Η αντίστοιχη τιμή της (στάσιμης) δραστηριότητας είναι  $a_w^*=0.226$ . Τις ακριβείς τιμές λαμβάνουμε από το «τρέξιμο» της μεθόδου (Βλ. Παράρτημα Η):

...  
 $(a_w^*, R_L^*) = (0.226225410962926, 1.007608684294020)$   
 ...

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι αν διαταράξουμε ελαφρώς την τιμή  $a_w^*$  προς τα θετικά και αρνητικά του κατακόρυφου άξονα, αυτή αναμένουμε να καταλήξει σε εντελώς διαφορετικές στάσιμες καταστάσεις στον άνω και κάτω ευσταθή κλάδο (Βλ. Σχήμα 5.6).

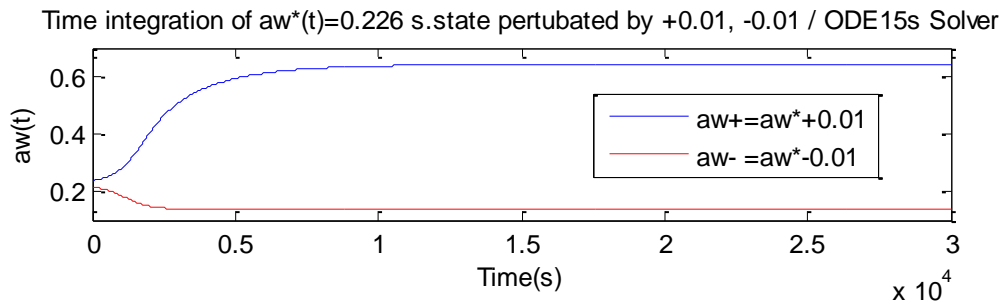


**Σχήμα 5.6:** Πορεία διαταραγμένων Α.Σ. περί της τιμής  $(a_w^*, R_L^*) = (0.226, 1.008)$  λόγω αστάθειας

Πιο συγκεκριμένα παίρνουμε τις τιμές  $a_w = a_w^* \pm 0.01$ . Εφαρμόζουμε κατά τα γνωστά τον επιλυτή **ode15s.m**. Οπότε έχουμε τις αντίστοιχες χρονικές ολοκληρώσεις των λύσεων σε κοινό διάγραμμα (Βλ. Σχήμα 5.7). Ενώ έχουμε τα αποτελέσματα:

...  
 Για Αρχική Συνθήκη  $a_w(t) = 0.2362$  Τελική Λύση ODE15s: 0.6426 0.7450.  
 Για Αρχική Συνθήκη  $a_w(t) = 0.2162$  Τελική Λύση ODE15s: 0.1382 0.1861.  
 ...

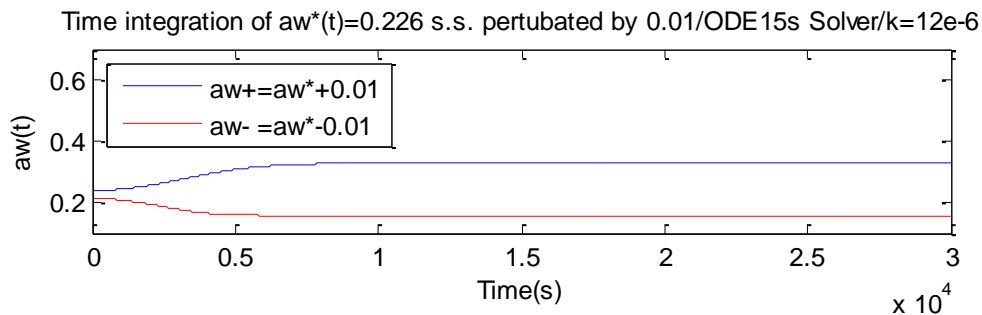




**Σχήμα 5.7:** Χρονική ολοκλήρωση διαταραγμένων Α.Σ.  $a_w = a_w^* \pm 0.01$ .  
Απουσία  $p$ -controller (αστάθεια).

Εφαρμόζουμε έναν αναλογικό ρυθμιστή, ο οποίος επιθυμούμε να μετατρέπει το σημείο  $aw^*$  από ασταθές σε ευσταθές. Το αντίστοιχο αρχείο καλείται με το όνομα **pame\_k.m** το οποίο χρησιμοποιεί την συνάρτηση **ftempk.m** (Βλ. Παράρτημα Η). Οπότε για  $k_p=1.2 \cdot 10^{-5}$  προκύπτει η χρονική ολοκλήρωση των διαταραγμένων λύσεων ισορροπίας (Βλ. Σχήμα 5.8):

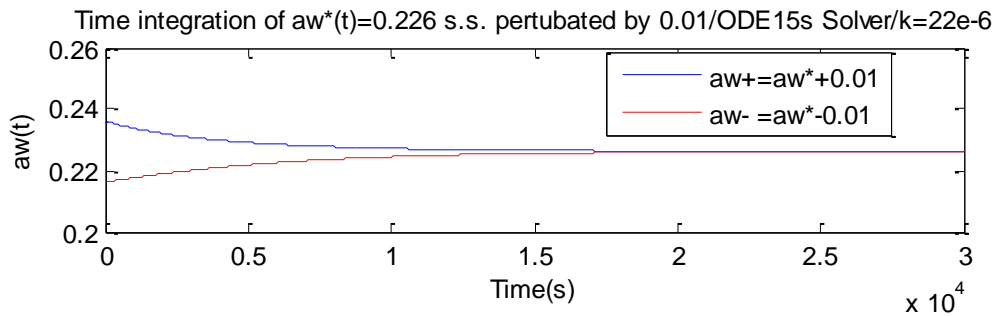
...  
 Για Αρχική Σιnthiki  $aw+(t)$ : 0.2362 Teliki Lisi ODE15s: 0.3615 0.5108.  
 Για Αρχική Σιnthiki  $aw-(t)$ : 0.2162 Teliki Lisi ODE15s: 0.1534 0.1919.  
 ...



**Σχήμα 5.8:** Χρονική ολοκλήρωση διαταραγμένων Α.Σ.  $a_w = a_w^* \pm 0.01$ .  
Παρουσία  $p$ -controller /  $k_p = 1.2 \cdot 10^{-5}$  (περιορισμένη αστάθεια).

Τέλος, αυξάνοντας περαιτέρω την τιμή ωφέλειας ρύθμισης (controller gain) παρατηρούμε ότι για την τιμή  $k_p=2.2 \cdot 10^{-5}$  το αρχικό στάσιμο σημείο γίνεται ευσταθές (Βλ. Σχήμα 5.9).

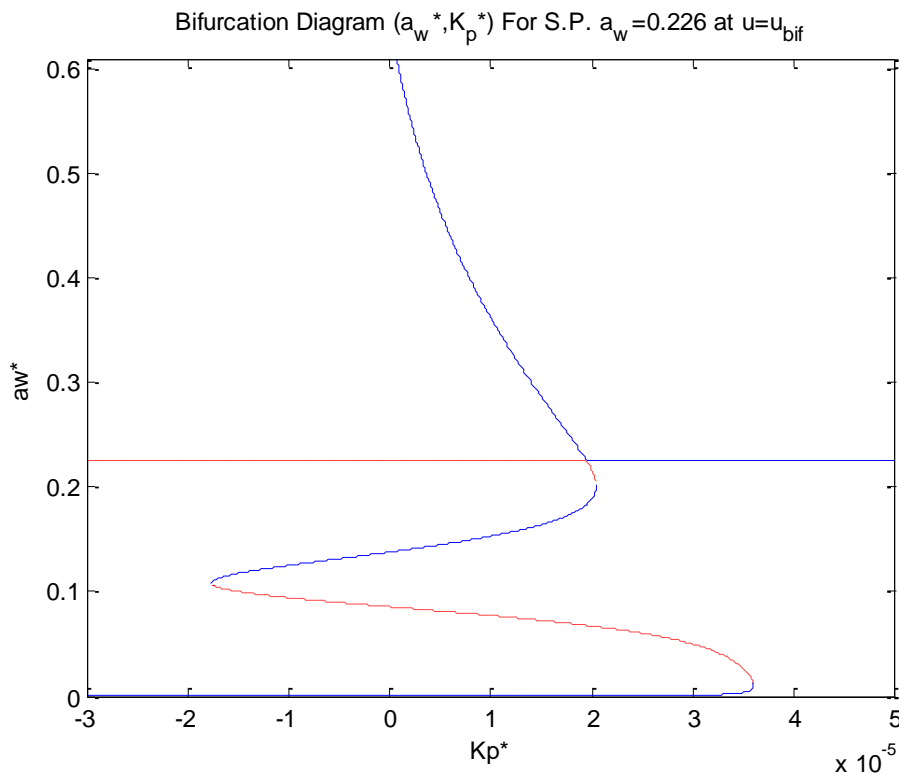
...  
 Για Αρχική Σιnthiki  $aw+(t)$ : 0.2362 Teliki Lisi ODE15s: 0.2262 0.2963.  
 Για Αρχική Σιnthiki  $aw-(t)$ : 0.2162 Teliki Lisi ODE15s: 0.2262 0.2963.  
 ...



**Σχήμα 5.9:** Χρονική ολοκλήρωση διαταραγμένων Α.Σ.  $a_w = a_w^* \pm 0.01$ .  
 Παρουσία  $p$ -controller /  $k_p = 2.2 \cdot 10^{-5}$  (ευστάθεια).

Στη συνέχεια, περνάμε στην αποτύπωση του εύρους τιμών του  $k_p$  για τις οποίες το συγκεκριμένο στάσιμο σημείο είναι ασταθές ή μεταπίπτει στην ευστάθεια. Η κατασκευή του αντιστοίχου κώδικα δεν διαφέρει σε φιλοσοφία από ότι έχουμε κάνει μέχρι τώρα. Η μόνη υπολογιστική δυσκολία που συναντήσαμε αφορά στην αργή σάρωση του κάτω ασταθούς κλάδου (Βλ. Σχήμα 5.10), λόγω της «αιχμής» (sharpness) που παρουσιάζει η τμηματική αυτή καμπύλη στα σημεία αναστροφής. Αντιπαρήλθαμε αυτής της δυσκολίας με την χρησιμοποίηση ενός υπο-κώδικα. Ο υπο-κώδικας αυτός επιλέγει από την τελική λίστα ζευγών σημείων το ένα πέμπτο των σημείων με τρόπο ομοιόμορφο. Το συνολικό αρχείο καλείται με το όνομα **arc\_anal.m** (Βλ. Παράρτημα Η).

Επομένως, το διάγραμμα διακλάδωσης της μεταβλητής  $a_w$  με  $aw^*=0.226$  (set point) και  $(u_0, R_L, T)=(10.9 \cdot 10^{-6}, 1.007, 362)$  (S.I.S.) ως προς την σταθερά του αναλογικού ρυθμιστή  $k_p$ , είναι το ακόλουθο:



**Σχήμα 5.10:**  $k_p$  - Διάγραμμα διακλάδωσης της δραστηριότητας  $a_w$  στο σημείο  $(u_0, R_L, T)=(10.9 \cdot 10^{-6}, 1.007, 362)$  (S.I.S.) με set point  $a_w^{s.p.} = 0.226$ .

# 6. Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα

---

## 6.1 Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναλύθηκε η δομή και η λειτουργία της κυψέλης καυσίμων. Στην συνέχεια, αφού προσεγγίσαμε το ζήτημα από θερμοδυναμική σκοπιά, προχωρήσαμε στην διερεύνηση των αιτιών που προκαλούν πτώση τάσης κατά την λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, επιχειρήσαμε να ποσοτικοποιήσουμε τις απώλειες αυτές μέσω εμπειρικών μοντέλων, τα οποία περιγράφουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα αποτελέσματα της λειτουργίας της PEM κυψέλης καυσίμου σε συγκεκριμένες συνθήκες. Επιπλέον, παρουσιάσαμε τα βαθύτερα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που διέπουν τις διάφορες απώλειες (φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστοιβιάδας). Στην συνέχεια, περάσαμε στην ανάλυση των επιμέρους υποσυστημάτων που ολοκληρώνουν ένα σύστημα κυψελών καυσίμου (π.χ. διεργασία παροχής και ψύξης αερίων, διαχείριση ύδατος).

Η εργασία επικεντρώθηκε στην υπολογιστική ανάλυση της ευστάθειας καθώς και στην αυτόματη ρύθμιση ενός συγκεκριμένου μοντέλου μιας κυψέλης καυσίμου. Για να το πετύχουμε αυτό, αναπτύξαμε τον ανάλογο κώδικα, στηριζόμενοι σε σύγχρονες αριθμητικές μεθόδους (Μέθοδος Runge-Kutta, μέθοδος Newton, μέθοδος Arc-Length Continuation) και επιχειρήσαμε μια πρώτη εφαρμογή πάνω σε ένα σχετικά απλό, μη γραμμικό μοντέλο ενός αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (CSRT). Στην υπολογιστική ανάλυση του μοντέλου αυτού παρατηρήσαμε μια «πλούσια» σε δυναμική απόκριση του συστήματος (γέννηση οριακού κύκλου και μετατροπή σε σπείρα κ.ο.κ.). Τέλος, αφού παραθέσαμε τα διαγράμματα διακλάδωσης του μοντέλου (με παράθεση οριακών κύκλων επί του διαγράμματος), επιχειρήσαμε την αποτύπωση χαρακτηριστικών χρονικών ολοκληρώσεων, οι οποίες δείχνουν πώς συγκεκριμένες αρχικές συνθήκες των δυναμικών μεταβλητών του συστήματος καταλήγουν σε ευστάθεια, σε συντηρούμενη ταλάντωση και σε αστάθεια.

Όσον αφορά στο κύριο σκέλος της εργασίας, δηλαδή την υπολογιστική ανάλυση της ευστάθειας της κυψέλης καυσίμου, καθώς και την αυτόματη ρύθμισή της, η διερεύνησή μας υπήρξε πιο απαιτητική και εξαντλητική. Ειδικότερα, η κυψέλη καυσίμου ήταν τύπου STR-PEMFC. Αρχικά, μοντελοποιήσαμε την κυψέλη αυτή, στηριζόμενοι σε σχέσεις που διέπουν την φυσική του προβλήματος (π.χ. ισοζύγιο μάζας), καθώς και άλλες εμπειρικούς τύπους. Το τελικό μοντέλο που παρήγαμε περιγράφει με απολύτως ικανοποιητική αναλογία την ποιοτική συμπεριφορά της δυναμικής του συστήματος. Στην συνέχεια, αφού προσαρμόσαμε τους αλγορίθμους πάνω στο μαθηματικό μας μοντέλο, πετύχαμε την υπολογιστική ανάλυση της ευστάθειας του συγκεκριμένου μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήσαμε την χρονική ολοκλήρωση του συστήματος στις ξεχωριστές περιπτώσεις τροφοδότησης του συστήματος με αραιή ( $u = 9 \cdot 10^{-6}$  mol) και πυκνή ( $u = 10.9 \cdot 10^{-6}$  mol) συγκέντρωση αντιδρώντων αερίων. Από την χρονική ολοκλήρωση έγινε εμφανής η ύπαρξη ευσταθών και ασταθών περιοχών για διάφορες τιμές των παραμέτρων του συστήματος. Έπειτα, αναπαραστήσαμε τα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεως (για αραιή και πυκνή συγκέντρωση αντιδρώντων) του συστήματος που σε κοινό διάγραμμα με την συνάρτηση άντλησης του νερού από την κυψέλη καυσίμου μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για την εξάρτηση της δυναμικής παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος και άντλησης νερού από τα ηλεκτρόδια της κυψέλης. Τα διαγράμματα αυτά θα μπορούσαν, κάλλιστα, να αποτελέσουν σημαντικό δεδομένο στην σχεδίαση του ολοκληρωμένου συστήματος της STR-PEMF κυψέλης. Στην συνέχεια, κατασκευάσαμε

τα διαγράμματα διακλάδωσης της  $2^{ns}$  μεταβλητής (πυκνότητα παραγόμενου ρεύματος) συναρτήσει δύο εκ των παραμέτρων του συστήματος (εξωτερική αντίσταση, θερμοκρασία λειτουργίας). Τα διαγράμματα αυτά κατασκευάστηκαν στην βάση της σταθεροποίησης της τιμής της τρίτης παραμέτρου του συστήματος (συνολική συγκέντρωση τροφοδότησης αέριων αντιδρώντων) και για μία ποικιλία δυνατών τιμών για την δεύτερη παράμετρο. Τα αποτελέσματα που χαρακτηρίζουν την ποιοτική συμπεριφορά του συστήματος συγκεντρώθηκαν και συστηματοποιήθηκαν σε πίνακες. Παράλληλα, έγινε μια ουσιαστική αναφορά στην δυνατότητα χρησιμοποίησης αριθμητικών μεθόδων (πεπερασμένες κεντρικές διαφορές) κατά τους υπολογισμούς της μεθόδου Arc-Length Continuation πάνω στην οποία στηρίζεται η κατασκευή των διαγραμμάτων, ενώ παρουσιάστηκε η πρακτική σύγκριση της μεθόδου αυτής με την κλασική (αναλυτικός πίνακας Jacobian). Εν συνεχεία, κατασκευάστηκαν δύο κατηγορίες διαγραμμάτων διακλάδωσης της αποδιδόμενης ισχύος από το σύστημα. Η πρώτη έγινε συναρτήσει της εξωτερικής αντίστασης του συστήματος για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας, δεδομένης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Η δεύτερη έγινε συναρτήσει της συγκέντρωσης αντιδρώντων για διάφορα ζεύγη τιμών των δύο άλλων παραμέτρων. Σύμφωνα, με τα αποτελέσματα, παρατηρήσαμε την εμφάνιση μέγιστης απόκρισης ισχύος σε στάσιμη κατάσταση. Με διερεύνηση επί του εύρους τιμών των παραμέτρων, συμπεράναμε ότι η μέγιστη αυτή ισχύς είναι εφικτή για συγκεκριμένα διαστήματα των παραμέτρων. Όπως δείξαμε αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχουν συνδυασμοί ανά ζεύγη παραμέτρων που οδηγούν σε φυσικά μη αποδεκτές καταστάσεις προτού πετύχουμε την μέγιστη δυνατή ισχύ. Τα διαγράμματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις συνθήκες βέλτιστης παροχής ισχύος, δεδομένου ενός συστήματος PEMFC. Τέλος, επιχειρήσαμε και καταφέραμε να εφαρμόσουμε έναν αναλογικό ρυθμιστή στο σύστημα STR-PEMFC. Συγκεκριμένα ο ρυθμιστής αυτός επενεργούσε πάνω στην παράμετρο της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, με τρόπο ώστε ένα ασταθές στάσιμο σημείο να μετατρέπεται σε ευσταθές, ανάλογα με τις ανάγκες λειτουργίας της κυψέλης. Είναι σημαντικό ότι εξάγαμε το διάγραμμα διακλάδωσης της κύριας δυναμικής μεταβλητής (δραστηριότητα μεμβράνης σε νερό) συναρτήσει της ωφέλειας του ρυθμιστή. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκουν εφαρμογή στην σχεδίαση ενός κατάλληλου p-controller που θα ρυθμίζει το σύστημά μας.

## 6.2 Ερεθίσματα Περαιτέρω Έρευνας

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια «απόπειρα» εντρύφησης στα σημαντικότερα αποτελέσματα της υπολογιστικής ανάλυσης ευστάθειας ενός συγκεκριμένου μοντέλου μη γραμμικού αντιδραστήρα, καθώς και στην απλή εφαρμογή ενός αναλογικού ρυθμιστή. Είναι προφανές ότι το θέμα δεν εξαντλείται εδώ.

Παραθέτουμε μερικά ζητήματα, τα οποία αποτελούν «εν δυνάμει» αντικείμενα περαιτέρω έρευνας:

- Η εφαρμογή ενός πιο σύνθετου ρυθμιστή (π.χ. PID-controller) ή ακόμα η εφαρμογή ενός προσαρμοστικού ρυθμιστή (adaptive controller).
- Η κατάλληλη ρύθμιση του συστήματος, ώστε το σύστημα να οδηγείται στην απόδοση μέγιστης ηλεκτρικής ισχύος κάτω από δεδομένες συνθήκες λειτουργίας.
- Η διερεύνηση της δυναμικής αλληλεπίδρασης της STR-PEMF κυψέλης με τα επιμέρους υποσυστήματα, τα οποία συνιστούν ένα ολοκληρωμένο σύστημα.
- Η αυτόματη ρύθμιση ενός ολοκληρωμένου συστήματος STR-PEMFC.

## Βιβλιογραφικός Κατάλογος

---

- [1] S. H. Strogatz, *Non Linear Dynamics and Chaos*, Westview, Cambridge, Massachusetts 2000.
- [2] A. Alexandridis, C. I. Siettos, H. Sarimveis, A. Boudouvis, G. Bafas, *Modelling of Nonlinear Process Dynamics Using Kohonen's Neural Networks, Fuzzy Systems and Chebyshev Series*, Computers and Chemical Engineering 26 (2002) 479-486.
- [3] D. Kaplan, L. Glass, *Understanding Nonlinear Dynamics*, Springer, New York, 1995.
- [4] E. J. Chia, J. B. Benziger, I. G. Kevrekidis, *Water Balance and Multiplicity in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, AIChE Journal 50 (2004) 2320-2324.
- [5] W. Tao, C. Min, L. Liu, Y. He, B. Yin, W. Jiang, *Parameter Sensitivity Examination and Discussion of PEM Fuel Cell Simulation Model Validation*, Journal of Power Sources, 160 (2006) 359-373.
- [6] W. Boyce, R. Diprima, *Στοιχειώδεις Διαφορικές Εξισώσεις και Προβλήματα Συνοριακών Τιμών*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε. Μ. Π, Αθήνα, 1999.
- [7] J. D. Logan, *Applied Mathematics*, Wiley, Nebraska, 2002.
- [8] Ι. Τσινιάς, *Άριστος Έλεγχος, Σημειώσεις Μαθήματος*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 1999.
- [9] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, Australia, 2003.
- [10] D. Linden and T. Reddy, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [11] E. Merewether, *Alternative Sources of Energy - An Introduction to Fuel Cells*, U. S. Geological Survey (2003) Bulletin 2179.
- [12] C. Lanczos, *Applied Analysis*, Dover Publications, 1988.
- [13] K. Cheng, D. Sutanto, Y. Ho and K. Law, *Exploring the Power Conditioning Systems for Fuel Cells*, Power Electronics Specialists Conference IEEE 4 (2001) 2197-2202.
- [14] S. Colleen, *PEM fuel cell Modeling and Simulation using Matlab*, Academic Press, 2008.
- [15] D. Tassios, *Applied Chemical Engineering Thermodynamics*, Springer-Verlag, Athens, 1992.
- [16] F. An, D. J. Santini, *Fuel Cells : Technology, Alternative Fuels, and Fuel Processing Future Transportation*, SAE International, Technology Conference Costa Mesa, California June 23-25 (2003) 79-84.
- [17] S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, Michigan, 1999.
- [18] J. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, New York, 1988.
- [19] J. Padulles, G. W. Ault, J. R. McDonald, *An Integrated SOFC plant dynamic model for Power Systems Simulation*, Journal of Power Sources 86 (2000) 499-500.

- [20] J. T. Pukrushpan, A. G. Stephanopoulou, H. Peng, *Control of Fuel Cell Power System*, Springer-Verlag, London, 2004.
- [21] M. Appleby, F. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [22] F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. Bose, A. Laperrier, *Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack*, Fuel Cells Journal 1 (2001) 66-71.
- [23] J. Amphlett, R. Baumert, R. Mann, B. Peppley, P. Roberge, *Parametric Modeling of the Performance of a MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack*, Journal of Electrochemical Society 142 (1995) 1-8.
- [24] T. Springer, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*. Journal of Electrochemical Society 138 (1991) 2334-2342.
- [25] Π. Παρασκευόπουλος, *Εισαγωγή στον Αυτόματο Έλεγχο. Θεωρία και Εφαρμογές*, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004.
- [26] George Stephanopoulos, *Chemical Process Control*, Prentice-Hall, New Jersey, 1984.
- [27] F. Buchi, S. Srinivasan, *Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases*, Journal of Electrochemical Society 144 (1997) 2767-2772.
- [28] Ι. Χασικός, *Ανάπτυξη μεθοδολογίας προβλεπτικού ελέγχου για τη ρύθμιση συστήματος κελιών καυσίμου υδρογόνου*, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2008.  
<http://dspace.lib.ntua.gr/handle/123456789/2547>
- [29] Η. Γκούγκας, *Ανάλυση Λειτουργίας και Ισοδύναμων*, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2009.
- [30] *MATLAB® 7 Getting Started*. The Mathworks, Inc, 2008.
- [31] L. F. Shampine, M. W. Reichelt, *The Matlab ODE Suite*, SIAM Journal on Scientific Computing 18 2009 1-22.
- [32] Γ. Γεωργίου, Χ. Ξενοφόντος, *Εισαγωγή στον MATLAB*, Kantzilaris, Cyprus, 2007.
- [33] Γ. Παπαγεωργίου, Χ. Τσίτουρας, *Αριθμητική Ανάλυση με Εφαρμογές σε Matlab και Mathematica*, Συμεών, Αθήνα, 2000.
- [34] C. T. Kelley, *Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations*, SIAM, Philadelphia, 1995.
- [35] W. H. J. Hogarth, J. P. Nehlsen, J. B. Benziger, *Fuel Cell Design: The Impact of Fuel Cell Dynamics on Control & Systems Design*, American Chemical Society 230 (2005) 1639-1639.
- [36] E. Chia, *A Chemical Reaction Engineering Perspective of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, Princeton University, USA, 2006.
- [37] M. W. Hirsch, S. Smale, R. L. Devaney, *Differential Equations, Dynamical Systems & an Introduction to Chaos*, Elsevier, USA, 2004.

- [38] S. Wiggins (2002) *Introduction to Applied Nonlinear Dynamical Systems and Chaos*, 2<sup>nd</sup> edition, Springer-Verlag, New York, 2004.
- [39] Y. A. Kuznetsov, *Elements of Applied Bifurcation Theory*, Springer-Verlag, New York, 1998.
- [40] Α. Μπακόπουλος, Ι. Χρυσοβέργης, *Αριθμητικές Μέθοδοι Μερικών Διαφορικών Εξισώσεων, Συμμεών*, Αθήνα, 2003.
- [41] N. K. Read, W. H. Ray, *Application of Nonlinear Dynamic Analysis in the Identification and Control of Nonlinear Systems - I. Simple Dynamics*, Journal of Process Control 8 (1998) 1-15.
- [42] N. K. Read, W. H. Ray, *Application of Nonlinear Dynamic Analysis in the Identification and Control of Nonlinear Systems - II. More Complex Dynamics*, Journal of Process Control 8 (1998) 17-34.
- [43] T. F. C. Chan and H. B. Keller, *Arc-Length Continuation and Multi-grid Techniques for Nonlinear Elliptic Eigenvalue Problems*, SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing 3 (1982) 173-194.
- [44] K. I. Dickson, C. T. Kelley, I. C. F. Ipsen, I. G. Kevrekidis, *Condition Estimates for Pseudo-Arc-length Continuation*, SIAM J. Numer. Anal. 45 (2006) 263-278.

- [45] <http://www.blogcatalog.com/blog/httpgreek-energyblogspotcom/3ab4c2d4c6a25c000295d20873f2a144>
- [46] [http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%B9%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AE\\_%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1#.CE.97\\_.CE.BA.CE.B1.CF.84.CE.AC.CF.83.CF.84.CE.B1.CF.83.CE.B7\\_.CF.83.CF.84.CE.B7.CE.BD\\_.CE.95.CE.BB.CE.BB.CE.AC.CE.B4.CE.B1](http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%B9%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1#.CE.97_.CE.BA.CE.B1.CF.84.CE.AC.CF.83.CF.84.CE.B1.CF.83.CE.B7_.CF.83.CF.84.CE.B7.CE.BD_.CE.95.CE.BB.CE.BB.CE.AC.CE.B4.CE.B1)
- [47] <http://www.sciencemag.org/>
- [48] <http://automobiles.honda.com/civic-hybrid/>
- [49] [http://www.lexus.gr/hybrid/hybrid-range/index.aspx?WT.mc\\_id=LexSEM\\_2008\\_Hybrid&WT.srch=1&WT.adsite=Google](http://www.lexus.gr/hybrid/hybrid-range/index.aspx?WT.mc_id=LexSEM_2008_Hybrid&WT.srch=1&WT.adsite=Google)
- [50] [http://en.wikipedia.org/wiki/Apollo\\_program](http://en.wikipedia.org/wiki/Apollo_program)
- [51] [http://en.wikipedia.org/wiki/Project\\_Gemini](http://en.wikipedia.org/wiki/Project_Gemini)
- [52] [http://en.wikipedia.org/wiki/Proton\\_exchange\\_membrane\\_fuel\\_cell#History](http://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_fuel_cell#History)
- [53] [http://en.wikipedia.org/wiki/Carnot\\_Cycle](http://en.wikipedia.org/wiki/Carnot_Cycle)
- [54] <http://www.lanl.gov/orgs/mpa/mpa11/Green%20Power.pdf>
- [55] [http://havepower.com/Fuel\\_Cells/Fuel\\_Cells\\_vs\\_Battery/fuel\\_cells\\_vs\\_battery.html#TLfix](http://havepower.com/Fuel_Cells/Fuel_Cells_vs_Battery/fuel_cells_vs_battery.html#TLfix)
- [56] <http://www.mobilemag.com/2006/12/28/30-day-fuel-cell-notebook-dock-for-2007/>
- [57] [http://www.fuelcell.no/fuel\\_cell\\_types\\_pemfc\\_eng.htm](http://www.fuelcell.no/fuel_cell_types_pemfc_eng.htm)
- [58] <http://www.springerlink.com/content/g8364w6287352411/>
- [59] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>
- [60] [http://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_enthalpy\\_change\\_of\\_formation](http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_enthalpy_change_of_formation)
- [61] [http://www.vias.org/genchem/equilib\\_2ndlaw\\_12593\\_07.html](http://www.vias.org/genchem/equilib_2ndlaw_12593_07.html)
- [62] <http://www.iasa.gr/magnetLAB/Units1.pdf>
- [63] <http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/introphyschem/handouts/gasconstant.pdf>
- [64] <http://www.docstoc.com/docs/10993392/Portable-Advanced-PEM-Fuel-Cell-Systems-for-Defense>
- [65] <http://www.cartage.org.lb/en/themes/sciences/Chemistry/Electrochemis/Electrochemical/ElectricalDouble/ElectricalDouble.htm>
- [66] [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review04/fc\\_37\\_liu\\_04.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review04/fc_37_liu_04.pdf)



## A

αγωγιμότητα μεμβράνης 48  
 αδιάστατη θερμοκρασία 82  
 αδιάστατη θερμότητα αντίδρασης 82  
 αδιάστατη μετατροπή 82  
 αδιάστατος συντελεστής θερμότητας 82  
 αναγωγή 19  
 ανάδυση αέριων αντιδρώντων 58  
 ανάπτυγμα Taylor 66, 81  
 αναλογικός ρυθμιστής 107, 150  
 ανατροφοδοτούμενη ρύθμιση 154, 157  
 ανοχή 87, 88  
 άνοδος 19  
 αντιδραστήρας συνεχούς ανάδευσης 77  
 αντίσταση μεμβράνης 109  
 ανώτερος θερμογόνος δύναμη 36  
 απευθείας έγχυση 58  
 απόλυτη υγρασία 56  
 απώλειες διέλευσης καυσίμου 47  
 απώλειες ενεργοποίησης 44, 49  
 απώλειες συγκέντρωσης 48, 49  
 αριθμός Damköhler 61, 91  
 αρχικές συνθήκες 86, 89, 94, 101, 122  
 ασταθές 73  
 ατελείς διακλαδώσεις 73  
 αυτούγρανση 69, 108

## A

activation losses 44, 51  
 AFC 17, 25  
 Apollo 17  
 area specific resistance 47  
 arc-length continuation method 61, 88  
 ASR 47

## B

βαθμός απόδοσης 21  
 βιο-κυψέλη καυσίμου 24

## B

bifurcation 67  
 bifurcation curves 74  
 bifurcation diagram 61, 67, 91, 107  
 bifurcation point 67  
 bio-fuel cell 24  
 bipolar plates 29, 34  
 block 128, 141

## Γ

γραμμικό σύστημα 48  
 γραμμικοποίηση 66, 67, 81

## C

change transfer coefficient 44  
 CHP 26, 27  
 charge double layer 49  
 closed-loop system 155, 157, 160  
 codimension-2 74  
 concentration losses 48  
 controller gain 157, 161, 162  
 CSRT 47, 61, 72, 87, 97, 108, 163

## Δ

διάγραμμα διακλάδωσης 91, 102, 107, 112, 133, 142  
 διάγραμμα ευστάθειας 74  
 διάγραμμα φάσεως 64, 91, 93, 107  
 διακλάδωση 67, 100  
 «δίκρανο» 70  
 κρίσιμης μετάβασης 69  
 σαγματικού σημείου 67, 73, 100  
 τύπου Hopf 75  
 διάστημα παραμέτρων 74  
 διαστήματα ευστάθειας 131, 132, 151  
 διπολικές πλάκες 29, 34  
 δραστηριότητα καταλύτη 43  
 δραστηριότητα χημικής ουσίας 41, 108  
 δυναμική μεταβλητή 108

## D

damped pendulum 79  
 degenerated Hopf bifurcation 79  
 DAE 86, 111  
 direct PEM humidifier 58  
 direct injection 58  
 DMFC 24, 25, 43, 46, 47

## E

ειδική επιφάνεια αντίστασης 47  
ειδική υγρασία 56  
εκφυλισμένη διακλάδωση τύπου Hopf 79  
ελκυστής 62, 77, 79  
ελεύθερη ενέργεια Gibbs 21, 37  
ενεργός επιφάνεια 20, 47  
ενθαλπία σχηματισμού 46  
εξίσωση ισοκλινούς 87  
εξίσωση υπερεπιπέδου 83, 89  
εξίσωση Butle- Vollmer 45  
εξίσωση Nerst 40  
εξίσωση Tafel 44, 45  
εσωτερικός/εξωτερικός βρόγχος 89

## E

edge-sealing gasket 29  
electrodes 29  
electrolyte 29  
electro-osmotic drag 54  
efficiency 22  
EMF 21  
Euler 65  
Euler-Newton guess 89  
exchange current density 44  
external humidifier unit 58

## F

Farad 51  
finite differences 104  
fixed point 62  
fuel processor management 54

## H

HEΔ 21, 36ηλεκτρόλυση 16  
ηλεκτρόδια 18, 29, 32  
ηλεκτρολύτης 18, 19, 29  
ηλεκτρο-οσμωτική ανάδραση 54  
ημιευσταθές 69

## G

gas diffusion layer 29, 33, 108

## Θ

θερμικές μηχανές Carnot 21  
«θερμογόνος απόδοση» 40  
θερμογόνος δύναμη 37  
θεωρητική τάση κυκλώματος 36, 42

## H

heat and temperature subsystem 52  
HHV 8, 22, 24

Hopf bifurcation 75

hysteresis 79

## I

ιδιοδιάνυσμα 63  
ιδιολύση 63  
ιδιοτιμές 63  
ισοζύγιο μάζας 110

## I

imperfect bifurcation 73  
irreversibility 33

## K

κάθοδος 19  
καμπύλες διακλάδωσης 74  
κανόνες Thumb 77  
κανονικές συνθήκες 41  
κανονική μορφή 68, 70, 72  
κανονικοποίηση 69  
καταλύτης 19, 32, 46  
κατώτερη θερμογόνος δύναμη 36  
καύσιμο 18  
κεντρικές διαφορές 128  
κέντρο 64, 79  
κόμβος 64, 67, 95  
κρίσιμη τιμή φορτίου 67, 70  
κύκλος Carnot 15, 21, 38

## Λ

λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης νερού 39  
λύσεις ισορροπίας 91

## M

μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων 19  
μεταβολή ενθαλπίας 21  
μικρο-κυψέλες καυσίμου 24  
μίγμα ανθρακικών αλάτων 26  
μεμβράνη 30  
μερική πίεση 41  
μη αναστρεψιμότητα 43  
μακρομόρια 31  
μονομερές 31  
μεθανόλη 24  
μερική πίεση υδρατμών αέρα 57  
μέθοδος Euler 65, 84, 92, 94  
μέθοδος Runge-Kutta 65, 84, 87, 92, 99, 163  
μονοπαραμετρικό 60  
μέθοδος Newton 80, 87, 123, 132  
μέθοδος Arc-Length Continuation 80, 82, 88  
101, 107, 122, 131  
μητρώο μάζας 85

## L

LHV 36  
limit cycle 76  
losses 43

## N

νόθος κόμβος 64  
Νόμος Faraday 39

## M

mass matrix 85  
MCFC 25  
membrane electrolyte assembly 32  
membrane water content 48  
Mercury 17  
micro-fuel cell 24  
moderately stiff 104  
molar enthalpy of vaporization 37

## N

Nafion 31, 108  
natural continuation 89, 128, 133  
nerstian losses 43  
Newton-Raphson 55

## O

ολική πτώση τάσης 49  
ολικό σφάλμα αποκοπής 65  
οξειδωτικό μέσο 18  
οξείδωση 19  
οξείδιο ζirkονίου 26  
οριακός κύκλος 76, 77, 95, 100  
ουδέτερη ευστάθεια 63

## O

ODE 86, 95, 104, 112, 124  
ohmic losses 47  
open circuit voltage 36, 42  
open-loop system 154, 156  
operational region 92  
overvoltage 43  
overshoot

## Π

παράμετρος ατέλειας 73  
πεπερασμένες διαφορές 104  
περιεκτικότητα μεμβράνης σε νερό 48, 109  
περιοχή δράσης 92, 94, 111  
περιοχή έλκωσης 100

πίεση ατμού ισορροπίας 53, 56  
πίνακας Jacobian 66, 77, 80, 81, 89, 104, 123, 128, 130  
πλαίσιο στεγανοποίησης 29  
πλέγμα 50  
πόλωση 43, 54  
πτώση τάσης 43, 107, 111  
πυκνότητα ρεύματος 42, 44  
πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής 44, 46

## P

PAFC 25  
parallel 34  
parameter space 74  
PEMFC 17, 25, 28, 47, 52, 55, 58, 60, 75, 86, 90, 107, 111, 122, 164  
perfluorination 31  
p-controller 107, 150, 164  
phase portrait 91, 94  
polarization 43  
power management subsystem 54  
porous metal foam humidifier 58  
pseudo arc-length continuation 83

## P

ρουθίνιο 26  
ρυθμός αντίδρασης 20  
ρυθμός παραγωγής θερμότητας 59  
ρυθμός ροής εξόδου 110

## Q

quadratic convergence 88

## Σ

στρώμα διάχυσης αερίων 19, 29, 33, 108  
συστοιχία 20, 29  
σταθερά Faraday 22, 36, 110  
στοίβα 20, 29, 33, 34  
συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου 38  
συντελεστής μεταφοράς φορτίου 44  
συντελεστής μεταφοράς 44  
συνολική αντίσταση 47  
στοιχειομετρία 55  
σχετική υγρασία 56  
συνολική πίεση αέρα 57  
στάσιμο σημείο 62, 79, 93  
σαγματικό σημείο 64, 67  
σπείρα 64, 67, 76  
σημείο αναστροφής 67, 81, 91, 107, 162  
σημείο «εκκίνησης» 80

## R

RC-circuit 51  
reactant flow subsystem 52  
regenerative fuel cell 23, 27  
region of attraction 100

## T

τάση Nerst 40  
τετραγωνική σύγκλιση 88  
τετρα-φθορο-αιθυλένιο 31  
τριμέτωπη επαφή 19, 32

## S

saddle-node bifurcation 68  
scaling 112, 127, 141  
SOFC 25, 48  
steady points 91, 98  
stability diagram 74  
stiff 85  
STR-PEMFC 108, 122, 131  
subcritical Hopf bifurcation 78  
subcritical pitchfork bifurcation 71  
supercritical Hopf bifurcation 76  
supercritical pitchfork bifurcation 70  
syms 90, 127, 141

## Y

υπερεπίπεδο 83  
υπερκρίσιμη διακλάδωση «δίκρανο» 70  
υπερκρίσιμη διακλάδωση τύπου Hopf 76  
υπεροξείδιο καλίου 26  
υπέρταση 43  
υποκρίσιμη διακλάδωση «δίκρανο» 71  
υποκρίσιμη διακλάδωση τύπου Hopf 78  
υποσύστημα διαχείρισης ισχύος 54  
υποσύστημα διαχείρισης ύδατος 53  
υποσύστημα εξαέρωσης και θερμοκρασίας 52  
υποσύστημα επεξεργασίας καυσίμου 54  
υποσύστημα παροχής αέριων αντιδρώντων 52  
υστέρηση 79

## T

Taylor 66  
Teflon 31  
tetrafluorescent 31  
three phase contact 19  
time-stepper 65  
tolerance 87, 88  
total truncation error 65

transcritical bifurcation 69  
turning points 61, 81, 91, 107

## Φ

φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας 50  
φυσικό εκκρεμές 79  
φωσφορικό οξύ 26

## X

χρονική ολοκλήρωση 92, 112, 117  
χρόνος εκτέλεσης 129  
χωρητικότητα 51

## V

vapor saturation pressure 53  
voltage drop 43

## W

water management subsystem 53  
weighted 65

## Ω

ωφέλεια ρύθμισης 157, 161, 162



## A. Στοιχεία Θερμοδυναμικής και Υπολογισμοί

### A.1 Στοιχεία Θερμοδυναμικής

- *Ενθαλπία* είναι το φυσικό μέγεθος που συμβολίζεται με  $H$ , εκφράζει το θερμικό περιεχόμενο κάθε χημικού συστήματος και ισούται με το άθροισμα της εσωτερικής και δυναμικής ενέργειας του συστήματος :

$$H = U + PV \quad (A.1)$$

όπου  $U$  : η εσωτερική ενέργεια του συστήματος

$PV$  : η δυναμική ενέργεια του συστήματος

Μονάδα μέτρησης είναι το 1 Joule. Η ενέργεια αυτή οφείλεται στις δυνάμεις των χημικών δεσμών που συγκρατούν τα άτομα μέσα στο μόριο, αλλά και στη κίνηση των ατόμων, των ηλεκτρονίων καθώς και του ίδιου του μορίου. Η ενθαλπία των χημικών στοιχείων που εμφανίζονται στην φύση υπό πρότυπες συνθήκες ορίζεται ίση με το μηδέν.

- Η *μεταβολή της ενθαλπίας*  $\Delta H$  είναι αυτή που συνήθως λαμβάνεται υπ' όψιν και μετράται ίση με την ποσότητα της θερμότητας που μεταφέρεται από και προς το περιβάλλον ενός συστήματος υπό σταθερή πίεση.

- *Ενθαλπία δεσμού* ( $\Delta H > 0$ ) ή *ενθαλπία διάσπασης δεσμού* ( $\Delta H < 0$ ) είναι ακριβώς το ποσό ενέργειας που απαιτείται για την διάσπαση ενός δεσμού. Στην πρώτη περίπτωση, έχουμε ενδόθερμη αντίδραση, δηλαδή απαιτείται να δοθεί ενέργεια στο σύστημα, ενώ στην δεύτερη έχουμε εξώθερμη αντίδραση, δηλαδή το σύστημα εκλύει ενέργεια προς το περιβάλλον.

- *Εντροπία*  $S$  είναι ένα μέγεθος που ανακύπτει από τον 2<sup>ο</sup> Θεμελιώδη Νόμο της Θερμοδυναμικής και δηλώνει την δυνατότητα μιας διεργασίας να συμβεί ή όχι. Σύμφωνα με άλλη προσέγγιση, η εντροπία χρησιμοποιείται για να εκφράσει εάν και κατά πόσο χρησιμοποιείται αποδοτικά η ενέργεια ενός συστήματος υποβαλλόμενο σε δεδομένη διεργασία. [15]

- *Ελεύθερη ενέργεια Gibbs* είναι εκείνη η τιμή της ενέργειας που αποτελεί την βασική ποσότητα σε υπολογισμούς χημικής ισορροπίας χημικών διεργασιών και ορίζεται από τη σχέση :

$$G = U + PV - T \cdot S = H - T \cdot S \quad (A.2)$$

- 1<sup>ος</sup> Θεμελιώδης Νόμος Θερμοδυναμικής :

«*Η ενέργεια σε ένα κλειστό σύστημα διατηρείται. Ισοδύναμα η οριακή μεταβολή της συνολικής ενέργειας του συστήματος  $dE$  ισούται με την διοχέτευση θερμότητας προς το σύστημα  $\delta Q$  μείον το έργο που παράγεται προς το περιβάλλον  $\delta W$  ».*

Στο νόμο αυτό βασίζονται τα ενεργειακά ισοζύγια. Ο νόμος συσχετίζει τις συναρτήσεις κατάστασης (εσωτερική ενέργεια, ενθαλπία) με τις συναρτήσεις που εξαρτώνται από την διαδρομή (έργο και θερμότητα).

- 2<sup>ος</sup> Θεμελιώδης Νόμος Θερμοδυναμικής :

«Είναι αδύνατη μια διεργασία στην οποία συμβαίνει μόνο μεταφορά θερμότητας από μια θερμοκρασιακή στάθμη σε μία υψηλότερη».

Ο νόμος αυτός εισάγει το εφικτό των διεργασιών και σε συνδυασμό με τον πρώτο νόμο τον βαθμό αποδοτικής χρήσης της ενέργειας μέσω αυτών. Ένα από τα πορίσματα αυτού του νόμου αποτελεί και ο κύκλος Carnot (Βλ. Ενότητες 1.4.1, 2.3.1)  
- Η εκτίμηση του ιδανικού έργου μιας διεργασίας αποδεικνύεται εύκολα ότι ισούται με :

$$W_s = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (A.3)$$

Γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την σχέση (2.4) και εκφράζει το εξής: κάθε διεργασία που περιγράφεται από συνολική αύξηση της εντροπίας κατά  $\Delta S$  καταλήγει σε απώλεια χρήσιμης ενέργειας ίσης με  $T_o \cdot \Delta S$ , όπου  $T_o$  η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, με την έννοια ότι η ενέργεια αυτή δεν μπορεί να παράξει χρήσιμο έργο (π.χ. μηχανική ενέργεια).

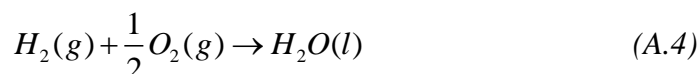
## A.2 Υπολογισμοί

Θεωρούμε τη συνολική χημική αντίδραση που συντελείται στο εσωτερικό μιας PEM κυψέλης καυσίμου σε κανονικές συνθήκες ( $T = 298.15 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $p = 1 \text{ atm}$ ).

Χ. Ενώσεις	Ενθαλπία H (J/mol)	Εντροπία S (J/mol)
H <sub>2</sub>	0	130,68
O <sub>2</sub>	0	205,14
H <sub>2</sub> O(l)	-285.826	69,92
H <sub>2</sub> O(g)	-241.826	188,83

**Πίνακας A.1 :** Πίνακας γραμμομοριακής ενθαλπίας και εντροπίας στοιχείων και ενώσεων υπό κ.σ. [45, 46]

- Για παραγόμενο νερό σε υγρή μορφή, δηλαδή για την χημική εξίσωση :



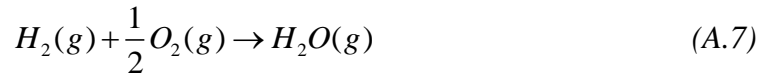
θα έχουμε για την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, από σχέση (2.4) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \left[ H_{H_2O(l)} - \left( H_{H_2} + \frac{1}{2} H_{O_2} \right) \right] - T \cdot \left[ S_{H_2O(l)} - \left( S_{H_2} + \frac{1}{2} S_{O_2} \right) \right] \xrightarrow{s.t.}$$

$$\Delta G = \left[ -285.826 - \left( 0 + \frac{1}{2} 0 \right) \right] - 298,15 \cdot \left[ 69,92 - \left( 130,68 + \frac{1}{2} 205,14 \right) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta G = \Delta G^{(l)} = -237.129 \frac{J}{mol} \quad (A.5)$$

- Για παραγόμενο νερό σε αέρια μορφή (υδρατμοί), δηλαδή για την χημική εξίσωση :



θα έχουμε για την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, από σχέση (2.4) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \left[ H_{H_2O(g)} - \left( H_{H_2} + \frac{1}{2} H_{O_2} \right) \right] - T \cdot \left[ S_{H_2O(g)} - \left( S_{H_2} + \frac{1}{2} S_{O_2} \right) \right] \stackrel{s.i.}{\Rightarrow}$$

$$\Delta G = \left[ -241.826 - \left( 0 + \frac{1}{2} 0 \right) \right] - 298,15 \cdot \left[ 188,83 - \left( 130,68 + \frac{1}{2} 205,14 \right) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta G = \Delta G^{(g)} = -228.582 \frac{J}{mol} \quad (A.8)$$

- Για την μεταβολή της εντροπίας, από τη σχέση (2.4), εύκολα προκύπτει (για υγρή και αέρια μορφή του παραγόμενου νερού αντίστοιχα) :

$$\Delta S^{(l)} = \frac{\Delta H_f^{liq} - \Delta G^{(l)} \text{ s.i. } (-241.83) - (-237.129)}{T} = \frac{-241.83 - (-237.129)}{298.15} \Rightarrow$$

$$\Delta S^{(l)} = -1,60643 \frac{J}{mol \cdot K} \quad (A.9)$$

και

$$\Delta S^{(g)} = \frac{\Delta H_f^{gas} - \Delta G^{(g)} \text{ s.i. } (-285.84) - (-228.582)}{T} = \frac{-285.84 - (-228.582)}{298.15} \Rightarrow$$

$$\Delta S^{(g)} = -1,72537 \frac{J}{mol \cdot K} \quad (A.10)$$



## B. Αναλυτικός Υπολογισμός Μερικών Πιέσεων

Στην άνοδο μιας PEM κυψέλης καυσίμου εισέρχεται υδρογόνο και στην κάθοδο οξυγόνο (αέρας), ενώ παράγεται νερό. Θεωρούμε ότι το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε αέρια μορφή.

Εξετάζουμε ξεχωριστά κάθε αέριο και εφαρμόζουμε την *καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων* : [19, 20]

$$P_g \cdot V = n_g \cdot R \cdot T \quad (B.1)$$

όπου  $V$  : ο όγκος της ανόδου ή της καθόδου (L)

$n_g$  : ο αριθμός των mol του αερίου στην άνοδο ή την κάθοδο

$R$  : η παγκόσμια σταθερά των αερίων  $R = 8.31451 \frac{J}{K \cdot mol}$

$T$  : η απόλυτος θερμοκρασία (K)

Επιλύουμε τη σχέση (B.1) ως προς την πίεση  $p$  και παραγωγίζουμε ως προς  $t$  :

$$\frac{d}{dt} P_g = \frac{R \cdot T}{V} \cdot \frac{dn_g}{dt} \quad \overset{q_g = \frac{dn_g}{dt}}{\Rightarrow} \quad \frac{d}{dt} P_g = \frac{R \cdot T}{V} \cdot q_g \quad (B.2)$$

όπου  $q_g$  : η ροή του αερίου στο αντίστοιχο κανάλι της ανόδου ή καθόδου ( $\frac{mol}{s}$ )

Όμως η συνολική ροή αερίων μέσα στην κυψέλη ισούται με το ροή εισόδου  $q_g^{in}$  μείον την ροή των αερίων μέσα στην αντίδραση  $q_g^{rea}$  μείον την ροή εξόδου  $q_g^{out}$ . Άρα από την σχέση (B.2) έχουμε :

$$\frac{d}{dt} P_g = \frac{R \cdot T}{V} \cdot (q_g^{in} - q_g^{rea} - q_g^{out}) \quad (B.3)$$

Για σταθερή πίεση αερίου (μόνιμη κατάσταση) ισχύει :

$$\frac{d}{dt} P_g = 0 \quad (B.4)$$

Επομένως, από σχέσεις (B.3), (B.4) προκύπτει :

$$q_g^{in} - q_g^{rea} - q_g^{out} = 0 \quad (B.5)$$

Από τον Νόμο του Faraday, έχουμε για τη ροή των αερίων μέσα στην ηλεκτροχημική αντίδραση :

$$q_g^{rea} = \frac{N_{cell} \cdot I}{n \cdot F} \quad (B.6)$$

όπου  $N_{cell}$  : ο αριθμός των κυψελών καυσίμου στην συστοιχία

$I$  : το ρεύμα της συστοιχίας (A)

$n$  : ο αριθμός των ηλεκτρονίων για κάθε 1 mol υδρογόνου που διασπάται ( $n=2$ )

$F$  : η σταθερά του Faraday ( $\frac{C}{mol}$ )

Θέτουμε την σταθερά  $K_r = \frac{N_{cell}}{4F}$ , οπότε από τις σχέσεις (B.5) και (B.6) προκύπτει :

$$q_{H_2}^{rea} = 2q_{O_2}^{rea} = -q_{H_2O}^{rea} = 2 \cdot K_r \cdot I \quad (B.7)$$

Συνεπώς, η εξίσωση υπολογισμού της μερικής πίεσης του υδρογόνου, λόγω των σχέσεων (B.3) και (B.7), είναι :

$$\frac{d}{dt} P_{H_2} = \frac{R \cdot T}{V} \cdot (q_{H_2}^{in} - q_{H_2}^{out} - 2 \cdot K_r \cdot I) \quad (B.8)$$

Η μοριακή ροή ενός αερίου, διαμέσου μια βαλβίδας, είναι ανάλογη προς την μερική πίεση του ίδιου αερίου μέσα στο κανάλι, είτε αναφερόμαστε σε αντιδρώντα, είτε αναφερόμαστε σε προϊόντα αέρια : [19]

$$\frac{q_g}{P_g} = \frac{k_v}{\sqrt{M_g}} = k_g \quad (B.9)$$

όπου  $q_g$  : η μοριακή ροή του αερίου διαμέσου της βαλβίδας ανόδου ή καθόδου ( $\frac{mol}{s}$ )

$P_g$  : η μερική πίεση του αερίου μέσα στο αντίστοιχο κανάλι (Atm)

$k_v$  : η σταθερά της βαλβίδας ανόδου ή καθόδου ( $\frac{\sqrt{Kg \cdot mol}}{Atm \cdot s}$ )

$k_g$  : η μοριακή σταθερά της βαλβίδας ανόδου ή καθόδου για κάθε αέριο ( $\frac{mol}{Atm \cdot s}$ )

- Αντικαθιστούμε τη σχέση (B.9) στη σχέση (B.8), οπότε προκύπτει η διαφορική εξίσωση 1<sup>ου</sup> βαθμού, που διέπει τη μερική πίεση του υδρογόνου μέσα στην κυψέλη καυσίμου :

$$\frac{d}{dt} P_{H_2} = \frac{R \cdot T}{V} \cdot (q_{H_2}^{in} - k_{H_2} \cdot P_{H_2} - 2 \cdot K_r \cdot I) \quad (B.10)$$

Εφαρμόζουμε μετασχηματισμό Laplace κατά μέλη της (B.10) με μηδενικές Α.Σ. και επιλύουμε ως προς τη μερική πίεση  $P_{H_2}$ , οπότε προκύπτει μετά από πράξεις :

$$P_{H_2}(s) = \frac{\frac{R \cdot T}{V} \cdot (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot K_r \cdot I)}{s + \frac{R \cdot T}{V} k_{H_2}} \quad (B.11)$$

Θέτουμε όπου  $\frac{R \cdot T}{V} k_{H_2} = \frac{1}{\tau_{H_2}}$ , όπου  $\tau_{H_2}$  σταθερά του συστήματος που σχετίζεται

με τη ροή του υδρογόνου στην άνοδο. Συνεπώς προκύπτει ο τελικός τύπος στο πεδίο  $s$ :

$$P_{H_2}(s) = \frac{\frac{1}{k_{H_2}} \cdot (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot K_r \cdot I)}{\tau_{H_2} \cdot s + 1} \quad (B.12)$$

Με αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace, προκύπτει στο πεδίο του χρόνου:

$$L^{-1}[(B.12)] \Rightarrow P_{H_2}(t) = L^{-1}[P_{H_2}(s)] = L^{-1}\left[\frac{\frac{1}{k_{H_2} \tau_{H_2}} (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot K_r \cdot I)}{s + \frac{1}{\tau_{H_2}}}\right] \Rightarrow$$

$$P_{H_2}(t) = \frac{1}{k_{H_2} \tau_{H_2}} (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot K_r \cdot I) \cdot L^{-1}\left[\frac{1}{s + \frac{1}{\tau_{H_2}}}\right] \Rightarrow$$

$$P_{H_2}(t) = \frac{1}{k_{H_2} \tau_{H_2}} (q_{H_2}^{in} - 2 \cdot K_r \cdot I) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{H_2}}} \quad (B.13)$$

- Εργαζόμαστε εντελώς ανάλογα και για το οξυγόνο. Από τις σχέσεις (B.7) και (B.8), λόγω της (B.9) προκύπτει η διαφορική εξίσωση για τη μερική πίεση του οξυγόνου:

$$\frac{d}{dt} P_{O_2} = \frac{R \cdot T}{V} \cdot (q_{O_2}^{in} - k_{O_2} \cdot P_{O_2} - K_r \cdot I) \quad (B.14)$$

Εφαρμόζουμε μετασχηματισμό Laplace κατά μέλη της (B.14) με μηδενικές Α.Σ. και επιλύουμε ως προς την μερική πίεση  $P_{O_2}$ . Έπειτα, θέτουμε όπου  $\frac{R \cdot T}{V} k_{O_2} = \frac{1}{\tau_{O_2}}$ , όπου  $\tau_{O_2}$  σταθερά του συστήματος που σχετίζεται με τη ροή του οξυγόνου στην κάθοδο. Συνεπώς, προκύπτει ο τελικός τύπος στο πεδίο  $s$ :

$$P_{O_2}(s) = \frac{\frac{1}{k_{O_2}} \cdot (q_{O_2}^{in} - K_r \cdot I)}{\tau_{O_2} \cdot s + 1} \quad (B.15)$$

Με αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace, μετά από πράξεις, προκύπτει η αντίστοιχη έκφραση στο πεδίο του χρόνου:

$$P_{O_2}(t) = \frac{1}{k_{O_2} \tau_{O_2}} (q_{O_2}^{in} - K_r \cdot I) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{O_2}}} \quad (B.16)$$

- Ομοίως για το προϊόν νερό, από τις σχέσεις (B.7) και (B.8), λόγω της (B.9) προκύπτει η διαφορική εξίσωση για τη μερική πίεση του νερού :

$$\frac{d}{dt} P_{H_2O} = \frac{R \cdot T}{V} \cdot (q_{H_2O}^{in} - k_{H_2O} \cdot P_{H_2O} + 2 \cdot K_r \cdot I) \quad (B.17)$$

Εφαρμόζουμε μετασχηματισμό Laplace κατά μέλη της (B.17) με μηδενικές Α.Σ. και επιλύουμε ως προς τη μερική πίεση  $P_{H_2O}$ . Έπειτα, θέτουμε όπου  $\frac{R \cdot T}{V} k_{H_2O} = \frac{1}{\tau_{H_2O}}$ , όπου  $\tau_{H_2O}$  σταθερά του συστήματος που σχετίζεται με τη ροή του νερού στην έξοδο. Συνεπώς, προκύπτει ο τελικός τύπος στο πεδίο  $s$  :

$$P_{H_2O}(s) = \frac{\frac{1}{k_{H_2O}} \cdot (q_{H_2O}^{in} + 2 \cdot K_r \cdot I)}{\tau_{H_2O} \cdot s + 1} \quad (B.18)$$

Με αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace, μετά από πράξεις, προκύπτει η αντίστοιχη έκφραση στο πεδίο του χρόνου :

$$P_{H_2O}(t) = \frac{1}{k_{H_2O} \tau_{H_2O}} (q_{H_2O}^{in} + 2 \cdot K_r \cdot I) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{H_2O}}} \quad (B.19)$$

## Γ. Χρήσιμες Σχέσεις PEMFC Συστημάτων

### Γ.1 Ρυθμός Παροχής Αέρα

Από την βασική λειτουργία μια κυψέλης καυσίμου, είναι γνωστό ότι 4 ηλεκτρόνια «ταξιδεύουν» στο εξωτερικό κύκλωμα για καθένα μόριο οξυγόνου. Άρα θα έχουμε τις πράξεις :

$$q = 4F \cdot n_{O_2} \quad (Γ.1)$$

Διαφορίζουμε και διαιρούμε με την μεταβολή του χρόνου, οπότε προκύπτει για τις  $n$  το πλήθος κυψέλες καυσίμου της συστοιχίας :

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{I \cdot n}{4F} \quad (Γ.2)$$

Ο ρυθμός μοριακής ροής του οξυγόνου αποτελεί το ρυθμό παροχής με μονάδα το  $\frac{mol}{s}$ . Έπειτα, ισχύει για την αποδιδόμενη ηλεκτρική ισχύ της συστοιχίας :

$$P_e = V_{cell} \cdot I \cdot n \quad \Rightarrow \quad I = \frac{P_e}{V_{cell} \cdot n} \quad (Γ.3)$$

Άρα, από τις σχέσεις (Γ.2) και (Γ.3) προκύπτει με αντικατάσταση :

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{P_e}{4V_{cell} \cdot F} \quad (Γ.4)$$

όπου  $F$  : η σταθερά Faraday  $F = 96485.3415 \text{ C/mol}$

Και μετατρέποντας από mol ανά sec σε kg ανά sec προκύπτει η ακόλουθη σχέση :

$$\frac{dm_{O_2}}{dt} = 8.29 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_{cell}} \quad (Γ.5)$$

Η σχέση αυτή ισχύει όταν τροφοδοτούμε την κάθοδο της κυψέλης με καθαρό οξυγόνο. Στην περίπτωση όμως που διοχετεύουμε αέρα της ατμόσφαιρας, θα πρέπει να προσαρμόσουμε την σχέση (Γ.4) ανάλογα. Ο αέρας της ατμόσφαιρας έχει 21% περιεκτικότητα κατά mol σε οξυγόνο. Το μοριακό βάρος του ατμοσφαιρικού αέρα είναι  $28.97 \cdot 10^3 \frac{kg}{mol}$ . Άρα, η εξίσωση (Γ.4) τροποποιείται ως εξής :

$$\frac{dm_{air}}{dt} = \frac{28.97}{0.21} \cdot \frac{P_e}{4V_{cell} \cdot F} \quad (Γ.6)$$

Εισάγοντας στοιχειομετρία  $\lambda$  ώστε να έχουμε την απαιτούμενη ποσότητα παρεχόμενου αέρα και λαμβάνοντας υπ' όψιν την μετατροπή από kg ανά sec σε L ανά sec υπό κ. σ. προκύπτει η ακόλουθη σχέση για την (ογκομετρική) παροχή αέρα στην κυψέλη καυσίμου :

$$\frac{d(VOL)_{air}}{dt} = 3.028 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \frac{P_{cell}}{V_{cell}} \quad (Γ.7)$$

Ανάλογη διαδικασία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό παροχής σε υδρογόνο καθώς και για τον ρυθμό παραγωγής νερού.

## Γ.2 Ρυθμός Έκλυσης Θερμότητας

Η φιλοσοφία υπολογισμού σε σχέση με την προηγούμενη ενότητα δεν αλλάζει. Η θερμότητα παράγεται κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Αν θεωρήσουμε ότι ολόκληρη η ενθαλπία οξειδοαναγωγής μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια, τότε η τάση που θα αποδίδονταν στην κυψέλη θα ήταν ίση με 1.48V στην περίπτωση που το παραγόμενο νερό είναι σε υγρή μορφή και 1.25V στην περίπτωση υδρατμών.

Θεωρώντας την περίπτωση παραγωγής υδρατμών, η διαφορά ανάμεσα στην πραγματική τάση από την τιμή 1.25V εκπροσωπεί το ποσό της θερμότητας που εκλύεται προς το περιβάλλον. Θα έχουμε για το ποσό αυτό -έστω-  $Q$  (στο S. I. S.) :

$$\frac{dQ_{cell}}{dt} = n \cdot I \cdot (1.25 - V_{cell}) \quad (Γ.8)$$

Η σχέση (Γ.8), λόγω της σχέσης (Γ.3), τελικώς, δίνει σε Watt:

$$\frac{dQ_{cell}}{dt} = P_{cell} \cdot \left( \frac{1.25}{V_{cell}} - 1 \right) \quad (Γ.9)$$

## Δ. Αναλυτική Απλοποίηση Μοντέλου CSRT

Όπως έχουμε ήδη δει το σύστημα CSRT περιγράφεται από το ζεύγος διαφορικών εξισώσεων (Βλ. Σχέσεις). Οπότε θα έχω :

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2) = -x_1 + Da(1-x_1)e^{x_2} \\ \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2) = -x_2 + BDa(1-x_1)e^{x_2} - \beta x_2 \end{aligned} \quad (\Delta.1)$$

Για την εύρεση των στάσιμων σημείων, εξ' ορισμού απαιτούμε να ισχύει :

$$(\dot{x}_1, \dot{x}_2) = (0, 0) \quad \stackrel{(v.1)}{\Leftrightarrow} \quad \begin{aligned} x_1 &= Da(1-x_1)e^{x_2} \\ \frac{1+b}{B} \cdot x_2 &= Da(1-x_1)e^{x_2} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad x_2 = \frac{B}{1+b} \cdot x_1 \quad \begin{matrix} B=22 \\ b=3.0 \end{matrix}$$

$$C_{isocline} : x_2 = 5.5 \cdot x_1 \quad (\Delta.2)$$

Δηλαδή, παρατηρούμε ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση των  $x_1, x_2$ . Η ευθεία (Δ.2) ονομάζεται *ισοκλινής*. Αυτόματα, η *περιοχή δράσης (operation region)* περιορίζεται στο ορθογώνιο χωρίο  $(x_1, x_2) \in (0,1) \times (0,5.5)$ . Ενώ, για να υπολογίσουμε τα στάσιμα σημεία του αρχικού συστήματος, αρκεί να βρούμε τις ρίζες της συνάρτησης :

$$f_1(x_1) = -x_1 + Da(1-x_1)e^{5.5 \cdot x_1} \quad (\Delta.3)$$

**Σγόλιο :** Γενικότερα, θα μπορούσαμε σε όλη την έκταση της ανωτέρω αναφοράς να εργαστούμε πάνω στη σχέση (Δ.3), απλοποιώντας έτσι τα πράγματα σε επίπεδο πολυπλοκότητας και υπολογισμών. Εντούτοις, ακολουθήσαμε την τυπική διαδικασία αντιμετώπισης ανάλογων προβλημάτων για λόγους γενικότερης χρησιμότητας (Βλ. Ενότητα 3.5).

## Ε. Υπολογισμός Εξίσωσης Υπερεπιπέδου N

Ανακαλούμε στη μνήμη μας το **Σχήμα IV.b.2**. Όπως ήδη έχουμε δει οι εξισώσεις που περιγράφουν το υπερεπίπεδο N που τέμνει κάθετα στο  $s = s_1$  την εφαπτόμενη της καμπύλης στο σημείο  $s = s_0$  είναι η ακόλουθη :

$$N(\vec{u}(s), \lambda(s)) = \dot{u}_0^T \cdot (\vec{u}(s) - \vec{u}(s_0)) + \dot{\lambda}_0 \cdot (\lambda(s) - \lambda(s_0)) - (s - s_0) = 0 \quad (\text{E.1})$$

Εργαζόμαστε στο Καθολικό ( $\Sigma$ ) συντεταγμένων. Αναζητούμε το επίπεδο ( $\Pi$ ) που διέρχεται από το  $s^* = s_1$  και απέχει από το  $s^* = s_0$  απόσταση :  $d = s - s_0$ . Αν  $\vec{x}_{N_{in}} = (\lambda(s), u(s), 0)$  τυχόν διάνυσμα του επιπέδου και  $\vec{x}_o^{in} = (\lambda(s_0), u(s_0), 0)$  η διανυσματική ακτίνα του αρχικού σημείου, έχουμε ότι  $\vec{\eta} = (\dot{\lambda}(s_0), \dot{u}(s_0), 0)$  είναι το κάθετο διάνυσμα στο επίπεδο στο σημείο  $s^* = s_0$ . Εξηγούμε, επίσης τους ακόλουθους συμβολισμούς :

$N_{in}$  : Κάθετο Επίπεδο που διέρχεται από το σημείο  $\vec{x}_o^{in}$ ,

$N$  : Κάθετο Επίπεδο //  $N_{in}$  που διέρχεται από το σημείο  $\vec{x}_o = (\lambda(s_1), u(s_1), 0)$

Βρίσκουμε, αρχικά, την εξίσωση του  $N_{in}$  επιπέδου :

$$\begin{aligned} (\vec{x}_{N_{in}} - \vec{x}_o^{in}) \cdot \vec{\eta} = 0 & \Leftrightarrow [(\lambda(s), u(s), 0) - (\lambda(s_0), u(s_0), 0)] \cdot (\dot{\lambda}(s_0), \dot{u}(s_0), 0) = 0 \quad \begin{matrix} \dot{\lambda}_o = \dot{\lambda}(s_0) \\ \dot{u}_o = \dot{u}(s_0) \end{matrix} \\ & \Leftrightarrow \dot{\lambda}_o \cdot (\lambda(s) - \lambda(s_0)) + \dot{u}_o \cdot (u(s) - u(s_0)) = 0 \quad (\text{E.2}) \end{aligned}$$

Πράγματι, πρόκειται για το επίπεδο με  $z'z // (\Pi)$  με εξίσωση της μορφής :  $A \cdot x + B \cdot y + \Gamma = 0$ , όπου :

$$\begin{cases} A = \dot{\lambda}_o \\ B = \dot{u}_o \\ \Gamma = -(\dot{\lambda}_o \cdot \lambda(s_0) + \dot{u}_o \cdot u(s_0)) \end{cases}$$

Το ζητούμενο επίπεδο  $N$  προκύπτει με μεταφορά του  $N_{in}$  κατά  $d = s - s_0$  επί του άξονα της παραμέτρου  $s$ . Δηλαδή, θα έχω την εξίσωση (E.1).



## Z. Αναλυτικοί Υπολογισμοί 4<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

Υπολογίζουμε τις μερικές παραγώγους των συναρτήσεων  $f_1, f_2$  ως προς τις δύο παραμέτρους  $R_L$  και  $T$  των διαγραμμάτων διακλάδωσης της Ενότητας 4.3.1 :

Έστω η  $a_i$  υπό διερεύνηση παράμετρος ( $i=1,2$ ), δηλαδή  $a_1 = T$  και  $a_2 = R_L$ . Τότε, λαμβάνοντας υπ' όψιν και οι δύο αυτές παράμετροι είναι κλιμακοποιημένες (scaled), θα έχω από Κανόνα Αλυσίδας τις σχέσεις :

$$a_i = (scale) \cdot a_i^* \quad (Z.1)$$

όπου:  $a_i$  : η κανονικοποιημένη (normal) παράμετρος

$a_i^*$  : η κλιμακοποιημένη (scaled) παράμετρος.

$$\begin{aligned} \bullet \quad \frac{\partial f_1}{\partial a_1^*} &= \frac{\partial f_1}{\partial T^*} \Bigg|_{T=\bar{T}} = \frac{\partial}{\partial T^*} \left[ \frac{x_1 \cdot P_w^o(T)}{lhs(P_w^o(T), T)} \cdot \left[ \frac{x_2}{2F} - \left( u - \frac{x_2}{4F} \right) \right] \right] \Bigg|_{T=\bar{T}} \\ &= \underbrace{\left[ \frac{x_2}{2F} - \left( u - \frac{x_2}{4F} \right) \right]}_{K=K(x_1, x_2, u, F)} \cdot x_1 \cdot \frac{\partial}{\partial T^*} \left( \frac{P_w^o(T)}{lhs(P_w^o(T), T)} \right) \Bigg|_{T=\bar{T}} \\ &= K \cdot \left( \frac{\frac{dP_w^o}{dT^*} \cdot lhs(P_w^o(T), T) - P_w^o(T) \cdot \frac{\partial lhs}{\partial T^*}}{lhs(P_w^o(T), T)^2} \right) \Bigg|_{T=\bar{T}} \Rightarrow \\ \frac{\partial f_1}{\partial T^*} \Bigg|_{T=\bar{T}} &= K \cdot \left( \frac{\frac{\partial P_w^o}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial T^*} \cdot lhs(P_w^o(T), T) - P_w^o(T) \cdot \left( \frac{\partial lhs}{\partial P_w^o} \frac{\partial P_w^o}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial T^*} + \frac{\partial lhs}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial T^*} \right)}{lhs(P_w^o(T), T)^2} \right) \Bigg|_{T=\bar{T}} \quad (Z.2) \end{aligned}$$

όπου:  $\frac{\partial T}{\partial T^*} = (scale),$

$$P_w^o(T) = 0.01 \cdot e^{16.26 - \frac{3799.89}{T-273.15+226.35}},$$

$$lhs(P_w^o(T), T) = NSO_3 \cdot lamb + (V_A + V_C) \cdot \frac{P_w^o}{R \cdot T}$$

Στον τελικό τύπο που προκύπτει μετά από τον υπολογισμό των μερικών παραγώγων του τύπου (Z.2) στο περιβάλλον του MATLAB με την εντολή **syms**, κάνουμε τις ακόλουθες αντικαταστάσεις :

$$\frac{(scale)}{T^*} = \frac{(scale)^2}{T}, \quad \frac{(scale)}{(T^*)^2} = \frac{(scale)^3}{T^2}, \quad T^* = \frac{T}{(scale)} \quad (Z.3)$$

Με άλλα λόγια μετασχηματίζουμε πάλι ως προς την κανονικοποιημένη (normal) παράμετρο και υπολογίζω την παράγωγο στην τιμή  $T = \tilde{T} = (scale) \cdot \tilde{T}^*$ . Συνεχίζουμε και για τη συνάρτηση  $f_2$  :

$$\bullet \quad \left. \frac{\partial f_2}{\partial a_1^*} = \frac{\partial f_2}{\partial T^*} \right|_{T=\tilde{T}} = \left( \frac{V(P_w^o(T), T)}{R_M + R_L} - x_2 \right) \Bigg|_{T=\tilde{T}} = \frac{1}{\underbrace{R_M + R_L}_{\Lambda = \Lambda(x_1, c_o, mu, w, x_c)}} \cdot \left. \frac{\partial V(P_w^o(T), T)}{\partial T^*} \right|_{T=\tilde{T}} \Rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial f_2}{\partial T^*} \right|_{T=\tilde{T}} = \Lambda \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P_w^o} \frac{\partial P_w^o}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial T^*} + \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial T^*} \right) \Bigg|_{T=\tilde{T}} \quad (Z.4)$$

$$\text{όπου:} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial T^*} = (scale), \right|$$

$$P_w^o(T) = 0.01 \cdot e^{16.26 - \frac{3799.89}{T - 273.15 + 226.35}},$$

$$V = V(P_w^o(T), T) \quad (\text{Βλ. Σχέση (4.10)})$$

Ομοίως, στον τελικό τύπο που προκύπτει με την εντολή **syms**, κάνουμε τις ακόλουθη αντικατάσταση :

$$T^* = \frac{T}{(scale)} \quad (Z.5)$$

Και υπολογίζω την παράγωγο στην τιμή  $T = \tilde{T} = (scale) \cdot \tilde{T}^*$ . Κάνουμε τα ακριβώς ίδια και για τις μερικές παραγώγους των  $f_1, f_2$  ως προς την παράμετρο  $R_L$ .

$$\bullet \quad \left. \frac{\partial f_1}{\partial a_2^*} = \frac{\partial f_1}{\partial R_L^*} \right|_{R_L = \tilde{R}_L} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial f_1}{\partial a_2^*} = \frac{\partial f_1}{\partial R_L^*} \right|_{R_L = \tilde{R}_L} = 0 \quad (Z.6)$$

$$\bullet \quad \left. \frac{\partial f_2}{\partial a_2^*} = \frac{\partial f_2}{\partial R_L^*} \right|_{R_L=\tilde{R}_L} = \left. \frac{\partial}{\partial R_L^*} \left( \frac{V}{R_M + R_L} - x_2 \right) \right|_{R_L=\tilde{R}_L} = \frac{V}{(R_M + R_L)^2} \cdot \left. \frac{\partial R_L}{\partial R_L^*} \right|_{R_L=\tilde{R}_L} \Rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial f_2}{\partial R_L^*} \right|_{R_L=\tilde{R}_L} = \frac{V}{(R_M + R_L)^2} \cdot (scale) \Big|_{R_L=\tilde{R}_L} \quad (\mathbf{Z.7})$$

Και υπολογίζω την παράγωγο στην τιμή  $T = \tilde{T} = (scale) \cdot \tilde{T}^*$  κατά τα γνωστά.

## Η. Κώδικας Σε MATLAB

### csrt.m

```
%Sinartisi MATLAB Gia To Sistima CSRT
%
function dx=csrt(t,x)
dx=zeros(2,1);
load D
B=22;
b=3;
dx(1)=-x(1)+D*(1-x(1))*exp(x(2));
dx(2)=-x(2)+B*D*(1-x(1))*exp(x(2))-b*x(2);
```

### ode23s.m

```
%Epilitis ode23s Gia To Sistima CSRT
%D=0.084113788834 Krisimi Timi Tis D Parametrou
%Ksexwristo Plotting
for D=0.085:0.001:0.12
    save D
    [T,X]=ode23s(@csrt,[0,15],[0.9,4]);
    plot(D,min(X(length(X)-10:length(X),1)),'o',D,max(X(length(X)-10:length(X),1)),'o')
    hold all
    % subplot(2,1,1);plot(T,X(:,1),'-o');title('ODE-Plot of x1 as a function of time');
    % xlabel('Time'); ylabel('x1(t)');
    % subplot(2,1,2);plot(T,X(:,2),'-o');title('ODE-Plot of x2 as a function of time');
    % xlabel('Time'); ylabel('x2(t)');
end
```

### eidoss.m

```
%Ipologismos Idiotimwn Grammikopoiimenou Sistimatos Kai Elegxos Eidous
%Eustatheias Sta Stasima Simeia
%To Mitrwo Dilwnei Ws f
D=eig1*eig2;
T=eig1+eig2;
K=T^2-4*D;
if K==0
    disp('Phase Portrait : Star or Degenerate Node')
else
    if D==0
        disp('Phase Portrait : Eutheia I Epipedo Stasimwn Simeiw')
    else
        if D<0
            disp('Phase Portrait : Saddle Point')
        else
            if T==0
                disp('Phase Portrait : Center')
            else
                if (T>0) & (K<0)
                    disp('Phase Portrait : Unstable Spiral')
                else
                    if (T>0) & (K>0)
                        disp('Phase Portrait : Unstable Node')
                    else
                        if (T<0) & (K<0)
                            disp('Phase Portrait : Stable Spiral')
                        else
                            if (T<0) & (K>0)
                                disp('Phase Portrait : Stable Node')
                            end
                        end
                    end
                end
            end
        end
    end
end
end
end
end
end
end
end
end
end
end
end
```

## rk4.m

```
%Methodos Runge-Kutta 4 Stadiwn 4is Taksis
%Ektelei Tin Xroniki Oloklirwsi Tou Sistimatos CSRT
%
%Arxikes Sinthikes
t=0;
x1=0.9;
x2=4;
%Dilwsi Bimatos Kai Timwn Stis Parametrous D, B, b Tou Sistimatos
D=0.082;
B=22;
b=3;
h=0.1;
%Arxikopoiisi Brogxou
k=1;
%Brogxos
while t<15
    sol1(k)=x1;
    sol2(k)=x2;

    k11=-x1+D*(1-x1)*exp(x2);
    k21=-x2+B*D*(1-x1)*exp(x2)-b*x2;

    k12=-(x1+(h/2)*k11)+D*(1-(x1+(h/2)*k11))*exp(x2+(h/2)*k21);
    k22=-(x2+(h/2)*k21)+B*D*(1-(x1+(h/2)*k11))*exp(x2+(h/2)*k21)-b*(x2+(h/2)*k21);

    k13=-(x1+(h/2)*k12)+D*(1-(x1+(h/2)*k12))*exp(x2+(h/2)*k22);
    k23=-(x2+(h/2)*k22)+B*D*(1-(x1+(h/2)*k12))*exp(x2+(h/2)*k22)-b*(x2+(h/2)*k22);

    k14=-(x1+h*k13)+D*(1-(x1+h*k13))*exp(x2+(h/2)*k23);
    k24=-(x2+h*k23)+B*D*(1-(x1+h*k13))*exp(x2+h*k23)-b*(x2+h*k23);

    x1=x1+(h/6)*(k11+2*k12+2*k13+k14);
    x2=x2+(h/6)*(k21+2*k22+2*k23+k24);

    t=t+h;
    k=k+1;
end
%Teliki Lisi Sigklisis O Mesos Oros Twn 5 Teleutaiwn Simeiwvn Tis Methodou
x1=mean(sol1(length(sol1)-5:length(sol1)))
x2=mean(sol2(length(sol2)-5:length(sol2)))
%Diagramma Fasews
%plot(sol1,sol2,'k.')
%
%Xronikes Oloklirwseis Lisewn x1 x2
subplot(2,1,1);plot(sol1);xlabel('t');ylabel('x1');title('Xroniki Oloklirwsi Tis x1
Mesw Methodou Runge-Kutta 4is Taksis');
subplot(2,1,2);plot(sol2);xlabel('t');ylabel('x2');title('Xroniki Oloklirwsi Tis x2
Mesw Methodou Runge-Kutta 4is Taksis');
```

## euler\_a.m

```
%Apli Methodos Euler
%Ektelei Tin Xroniki Oloklirwsi Tou Sistimatos CSRT
%Emfanizei Ta Diagrammata Fasews Gia Diafores Arx.Sinthikes
%
%Arxikopoiisi Xronou t Kai Sinistwswvn x1, x2
t=0;
x=[0.9;4];
x1=x(1);
x2=x(2);
%Dilwsi Bimatos Kai Timwn Stis Parametrous D, B, b Tou Sistimatos
h=0.1;
D=0.082;
B=22;
b=3;
f=[-x(1)+D*(1-x(1))*exp(x(2));-x(2)+B*D*(1-x(1))*exp(x(2))-b*x(2)];
%Arxikopoiisi Brogxou
i=1;
%Emfwleuomenos Broxos
while t<15
    x=x+h.*f;
    x1(i+1)=x(1);
    x2(i+1)=x(2);
    f=[-x(1)+D*(1-x(1))*exp(x(2));-x(2)+B*D*(1-x(1))*exp(x(2))-b*x(2)];
    t=t+h;
    i=i+1;
```

```

end
%Teliki Lisi Sigklisis O Mesos Oros Twn 5 Teleutaiwn Simeiw Tis Methodou
x1=mean(x1(length(x1)-5:length(x1)))
x2=mean(x2(length(x2)-5:length(x2)))
%Diagramma Fasews
%plot(x1,x2,'k.')
%
%Xronikes Oloklirwseis Lisewn x1 x2
subplot(2,1,1);plot(x1);xlabel('t');ylabel('x1');title('Xroniki Oloklirwsi Tis x1 Mesw
Methodou Euler');
subplot(2,1,2);plot(x2);xlabel('t');ylabel('x2');title('Xroniki Oloklirwsi Tis x2 Mesw
Methodou Euler');

```

## ode23s\_phase.m

```

%Epilitis ode23s Gia To Sistima CSRT
%Phase Portrait for D=0.052
xgrid;
for i=1:54
    x=xtel(i,:);
    [T,X]=ode23s(@csrt1,[0,15],x);
    plot(X(:,1),X(:,2),'b')
%Periorismos Grafimatos
xlim([0 1.4])
ylim([0 10])
hold all
end

```

## rk4\_phase.m

```

%Methodos Runge-Kutta 4 Stadiwn 4is Taksis
%Phase Portrait For D=0.052
%
%Arxikes Sinthikes Me Plegma Timwn (x1,x2)
xgrid;
%xgrid_stab;
for i=1:54
    x1=xtel(i,1);
    x2=xtel(i,2);
    t=0;
    %Dilwsi Bimatos Kai Timwn Stis Parametrous D, B, b Tou Sistimatos
    %To Bima Edw h=0.001 Wste H Runge-Kutta Na Trexei Gia Tis Arxikes Sinthikes
    %Pou Kataligoun Se Astatheia
    D=0.052;
    B=22;
    b=3;
    h=0.001;
    %Arxikopoiisi Brogxou
    k=1;
    %Brogxos
    while t<15
        sol1(k)=x1;
        sol2(k)=x2;

        k11=-x1+D*(1-x1)*exp(x2);
        k21=-x2+B*D*(1-x1)*exp(x2)-b*x2;

        k12=-(x1+(h/2)*k11)+D*(1-(x1+(h/2)*k11))*exp(x2+(h/2)*k21);
        k22=-(x2+(h/2)*k21)+B*D*(1-(x1+(h/2)*k11))*exp(x2+(h/2)*k21)-b*(x2+(h/2)*k21);

        k13=-(x1+(h/2)*k12)+D*(1-(x1+(h/2)*k12))*exp(x2+(h/2)*k22);
        k23=-(x2+(h/2)*k22)+B*D*(1-(x1+(h/2)*k12))*exp(x2+(h/2)*k22)-b*(x2+(h/2)*k22);

        k14=-(x1+h*k13)+D*(1-(x1+h*k13))*exp(x2+(h/2)*k23);
        k24=-(x2+h*k23)+B*D*(1-(x1+h*k13))*exp(x2+h*k23)-b*(x2+h*k23);

        x1=x1+(h/6)*(k11+2*k12+2*k13+k14);
        x2=x2+(h/6)*(k21+2*k22+2*k23+k24);

        t=t+h;
        k=k+1;
    end
    plot(sol1,sol2,'r')
%Periorismos Grafimatos
xlim([0 1.4])
ylim([0 10])

```

```
hold all
pause(0.2)
end
```

## graph.m

```
%Grafiki Parastasi f1(x1) Kai Euresi Proseggistikwn Stasimwn Simeiwv
%A*(0.18,0.99), B*(0.28,1.54), C*(0.93,5.115)
D=0.052;
x1=[0:0.01:1];
f1=-x1+(D*(1-x1).*exp(5.5*x1));
plot(x1,f1,'r')
```

## newton\_raphson.m

```
%Methodos Newton-Raphson Gia Tin Epilisi Tou Mi Grammikou Problimatos CSRT
%
%Arxikos Xronos t
t=0;
%Dilwsi Bimatos Kai Timwn Stis Parametrous D, B, b Tou Sistimatos
D=0.082;
B=22;
b=3;
%Arxikopoiisi Broxou
k=0;
tol=1;
%Broxos
while tol>1e-5

    f=[-x(1)+D*(1-x(1))*exp(x(2));-x(2)+B*D*(1-x(1))*exp(x(2))-b*x(2)];
    J=[(-1-D*exp(x(2))) (D*(1-x(1))*exp(x(2)));(-B*D*exp(x(2))) (-1+B*D*(1-
x(1))*exp(x(2))-b)];
    if det(J)==0
        disp('H Iakwbiani Tou Sistimatos Einai Mi Antistrepsimos Pinakas')
    else
        dx=-inv(J)*f;
        %Akolouthia Newn Simeiwv Methodou Newton-Raphson
        disp('-----')
        disp('Akolouthia Newn Simeiwv Methodou Newton-Raphson')
        x=x+dx
        %Sfalma Stin Lisi (x1,x2)
        disp('-----')
        disp('Sfalma Stin Lisi (x1,x2)')
        tol=norm(dx)
        disp('-----')
        %Arithmos Epanalipsis k
        disp('Arithmos Epanalipsis k')
        k=k+1
        disp('-----')
    end
    pause
end
%Teliki Lisi Steady Points (sol1,sol2)
disp('-----')
disp('-----')
disp('Teliki Lisi Steady Points (sol1,sol2)')
sol1=x(1)
sol2=x(2)
```

## steady\_points.m

```
%Meleti Eidous Eustatheias Stasimwn Simeiwv Sistimatos CSRT Gia D=0.052
%
%Ipologismos Idiotimwn Iakwbianis Sistimatos Gia Ta 3 Steady Points
D=0.052;
B=22;
b=3.0;
%Arxikopoiisi
k=0;
%Broxos
for i=1:3
    k=k+1
end
%Pinakas Stasimwn Simeiwv A, B, C
```

```

x=[[0.0716 0.3936];[0.6505 3.5777];[0.8426 4.6345]];
x=x(i,:);
J=[(-1-D*exp(x(2))) (D*(1-x(1))*exp(x(2)));(-B*D*exp(x(2))) (-1+B*D*(1-
x(1))*exp(x(2))-b)];
%Eidos Stasimwn Simeiwvn
eigen=eig(J)
eig1=eigen(1);
eig2=eigen(2);
D=eig1*eig2;
T=eig1+eig2;
K=T^2-4*D;
if K==0
    disp('Phase Portrait : Star or Degenerate Node')
else
    if D==0
        disp('Phase Portrait : Eutheia I Epipedo Stasimwn Simeiwvn')
    else
        if D<0
            disp('Phase Portrait : Saddle Point')
        else
            if T==0
                disp('Phase Portrait : Center')
            else
                if (T>0)&(K<0)
                    disp('Phase Portrait : Unstable Spiral')
                else
                    if (T>0)&(K>0)
                        disp('Phase Portrait : Unstable Node')
                    else
                        if (T<0)&(K<0)
                            disp('Phase Portrait : Stable Spiral')
                        else
                            if (T<0)&(K>0)
                                disp('Phase Portrait : Stable Node')
                            end
                        end
                    end
                end
            end
        end
    end
end
disp('-----')
pause
end

```

## det\_J\_Newton

```

%===== GENERAL
%===== PSEUDOARCLENGTH
%===== G1(x1,x2)=x1'=-x1+D*(1-x1)*exp(x2)
%===== G2(x1,x2)=x2'=-x2+B*D*(1-x1)*exp(x2)-b*x2
%===== BIFURCATION DIAGRAM (Da,x1*)
%===== ODE23s FOR THE LIMIT CYCLE
B=22;
b=3;

xiv0=[0.01;0.1];
xiv1=[0.02;0.14];
%Arxikes Times Parametrou D0, D1 Gia Tis x0,x1 Logw Tis G1(x1,x2)=0
D0=xiv0(1)/((1-xiv0(1))*exp(xiv0(2)));
D1=xiv1(1)/((1-xiv1(1))*exp(xiv1(2)));
%Natural Continuation(Euler-Newton Method) Gia Initial Guess (x*,D*)
%
disp('H Arxiki Ektimisi Gia Tin Parametro Da Einai :')
D=2*D1-D0
disp('-----')
%Arxikopoiisi Broxou Kai Gewmetriki Sinthiki Gia To Bima ds Tis Methodou
k=1;
ds=sqrt((xiv1(1)-xiv0(1))^2+(xiv1(2)-xiv0(2))^2+(D1-D0)^2);
while D<0.152
    %Natural Continuation(Euler-Newton Method) Gia Initial Guess (x*,D*)
    x=2*xiv1-xiv0;
    x1=x(1);
    x2=x(2);
    D=2*D1-D0;
    err=1;
%Broxos Tis Newton Methodou Gia Ton Ipologismo Twn Epomenwn Simeiwvn (D, x1)
while err>10^-5

```



```

%Orismos Mitrwwn:      | ̸G1      ̸G1      | ̸G1 |      |      |
%                      | ---      ---      | --- |      | G1 |
%                      | ̸x1      ̸x2      | ̸Da |      |      |
%                      |      |      |      |      |      |
%                      | ̸G2      ̸G2      | ̸G2 |      |      |
%                      | ---      ---      | --- |      |      |
%                      | ̸x1      ̸x2      | ̸Da |      |      |
%                      |      |      |      |      |      |
%                      | ̸N      ̸N      | ̸N  |      |      |
%                      | ---      ---      | --- |      |      |
%                      | ̸x1      ̸x2      | ̸Da |      |      |
%                      |      |      |      |      |      |
%
%Tis Eksiswsis:      [J]*x=-[f]      Opou x=[dx1 dx2 dDa]'
%
J=[-(1+D*exp(x2)) D*(1-x1)*exp(x2) (1-x1)*exp(x2);
-B*D*exp(x2) -(1+b)+B*D*(1-x1)*exp(x2) B*(1-x1)*exp(x2);
(xiv1(1)-xiv0(1))/ds (xiv1(2)-xiv0(2))/ds (D1-D0)/ds];
%Ipologismos Orizousas Mi Epauksimenou Pinaka Iakwbianis Tou Arxikou
%Sistimatos
J_newton=[J(1,1) J(1,2);J(2,1) J(2,2)];
d=det(J_newton);
%pause
f=[-x1+D*(1-x1)*exp(x2);
-x2+B*D*(1-x1)*exp(x2)-b*x2;
((xiv1(1)-xiv0(1))/ds)*(x1-xiv1(1))+((xiv1(2)-xiv0(2))/ds)*(x2-xiv1(2))+((D1-
D0)/ds)*(D-D1)-ds ];
if abs(det(J))<=1e-3
disp('H Iakwbiani Tou Sistimatos Einai Mi Antistrepsimos Pinakas')
J
break
else
du=-inv(J)*f;
x1=x1+du(1);
x2=x2+du(2);
D=D+du(3);
err=norm(du);
end
end
%Kataxwrisi Timwn k, D, det(Jf), Se Pinaka Gia Kathe Nea Diada
%Steady Points Pou Dinei H Methodos Newton
u(k,:)= [k,D,d];
%Anathesi Newn Timwn Sta Dianismata xiv0=(x1(0),x2(0)), xiv1=(x1(1),x2(1)),
%Kai Stin Parametro D0=D(0), D1=D(1)
D0=D1;
D1=D;
xiv0=xiv1;
xiv1=[x1;x2];
k=k+1;
end
disp('-----')
disp('      k      Da      det(Jf) ')
u

```

## gen\_arclength\_x1.m

```

%===== GENERAL
%===== PSEUDOARCLENGTH
%===== (x1,x2)=(aw,i)
%===== G1(x1,x2)=x1'=(1/lhs(x1))*(x2/(2*F)-(u-(x2/(4*F))))*x1*Pw0
%===== G2(x1,x2)=x2'=(V(x1,x2,T)/(RM(x1)+RL))-x2=0
%===== BIFURCATION DIAGRAM (T,RL,x1*)

B=22;
b=3;

xiv0=[0.01;0.1];
xiv1=[0.02;0.14];
%Arxikes Times Parametrou D0, D1 Gia Tis x0,x1 Logw Tis G1(x1,x2)=0
D0=xiv0(1)/((1-xiv0(1))*exp(xiv0(2)));
D1=xiv1(1)/((1-xiv1(1))*exp(xiv1(2)));
%Natural Continuation(Euler-Newton Method) Gia Initial Guess (x*,D*)
%
disp('H Arxiki Ektimisi Gia Tin Parametro Da Einai :')
D=2*D1-D0
disp('-----')
%Arxikopoiisi Broxou Kai Gewmetriki Sinthiki Gia To Bima ds Tis Methodou
k=1;
ds=sqrt((xiv1(1)-xiv0(1))^2+(xiv1(2)-xiv0(2))^2+(D1-D0)^2);

```

```

while D<0.152
    %Natural Continuation(Euler-Newton Method) Gia Initial Guess (x*,D*)
    x=2*xiv1-xiv0;
    x1=x(1)
    x2=x(2);
    D=2*D1-D0
    err=1;
%Broxos Tis Newton Methodou Gia Ton Ipologismo Twn Epomenwn Simeiwvn (D, x1)
while err>10^-5
%Orismos Mitrwvn:          |  θG1          θG1          |  θG1          |          |          |
%                            |  ---          ---          |  ---          |          | G1  |
%                            |  θx1          θx2          |  θDa          |          |    |
%                            |          |          |          |          |          |
%                            |  θG2          θG2          |  θG2          |          |    |
%                            |  ---          ---          |  ---          |          | G2  |
%                            |  θx1          θx2          |  θDa          |          |    |
%                            |-----|-----|          |-----|          |
%                            |  θN          θN          |  θN          |          |    |
%                            |  ---          ---          |  ---          |          | N   |
%                            |  θx1          θx2          |  θDa          |          |    |
%
%
%Tis Eksiswsis:          [J]*x=-[f]          Opou x=[dx1 dx2 dDa]'
%
J=[-(1+D*exp(x2)) D*(1-x1)*exp(x2) (1-x1)*exp(x2);
-B*D*exp(x2) -(1+b)+B*D*(1-x1)*exp(x2) B*(1-x1)*exp(x2);
(xiv1(1)-xiv0(1))/ds (xiv1(2)-xiv0(2))/ds (D1-D0)/ds];
f=[-x1+D*(1-x1)*exp(x2);
-x2+B*D*(1-x1)*exp(x2)-b*x2;
((xiv1(1)-xiv0(1))/ds)*(x1-xiv1(1))+((xiv1(2)-xiv0(2))/ds)*(x2-xiv1(2))+((D1-
D0)/ds)*(D-D1)-ds ];
if abs(det(J))<=1e-3
    disp('H Iakwbiani Tou Sistimatos Einai Mi Antistrepsimos Pinakas')
    J
    break
else
    du=-inv(J)*f;
    x1=x1+du(1);
    x2=x2+du(2);
    D=D+du(3);
    err=norm(du);
end
end
plot(D,x1,'. ');hold on;title('Bifurcation Diagram (Da,x1*)');
xlabel('Da');ylabel('x1*')
grid on
%Periorismos Grafimatos
xlim([0 0.152])
ylim([0 1])
%Ipologismos Idiotimwn Iakwbianis Sistimatos
Jf=[-(1+D*exp(x2)) D*(1-x1)*exp(x2);-B*D*exp(x2) -(1+b)+B*D*(1-x1)*exp(x2)];
eigen=eig(Jf);
eig1=eigen(1);
eig2=eigen(2);
pause
%Kataxwrisi Idiotimwn eig1, eig2 Se Kathe Grammi Tou Pinaka
eigenvalues(k,:)=eigen;
%Kataxwrisi Timwn D, x1, x2, eig1, eig2 Se Pinaka Gia Kathe Nea Diada
%Steady PointsPou Dinei H Methodos Newton
u(k,:)= [D,x1,x2,eig1,eig2];
%Anathesi Newn Timwn Sta Dianismata xiv0=(x1(0),x2(0)), xiv1=(x1(1),x2(1)),
%Kai Stin Parametro D0=D(0), D1=D(1)
D0=D1;
D1=D;
xiv0=xiv1;
xiv1=[x1;x2];
disp('-----')
k=k+1
end
%Eidos Eustatheias Kathe Steady Point (x1*, x2*)
for i=1:length(u)
    eig1=eigenvalues(i,1);
    eig2=eigenvalues(i,2);
    disp('-----')
    i
    disp('(D, x1, x2, λ1, λ2)')
    u(i,:)
    eidos
    pause
end
end

```



```

%Steady Points Pou Dinei H Methodos Newton
u(k,:)=D,x1,x2,eig1,eig2];
%Anathesi Newn Timwn Sta Dianismata xiv0=(x1(0),x2(0)), xiv1=(x1(1),x2(1)),
%Kai Stin Parametro D0=D(0), D1=D(1)
D0=D1;
D1=D;
xiv0=xiv1;
xiv1=[x1;x2];
disp('-----')
k=k+1
end
%Eidos Eustatheias Kathe Steady Point (x1*, x2*)
for i=1:length(u)
    eig1=eigenvalues(i,1);
    eig2=eigenvalues(i,2);
    disp('-----')
    i
    disp('(D, x1, x2, λ1, λ2)')
    u(i,:)
    eidos
    pause
end
end

```

## sarwsi.m

```

%To paron m-file trexei ton ODE15s epilithi tou MATLAB gia to DAE problem
%me arxikes sinthikes (aw,i) pou trexoun apo to 0.05 ews to 1 gia tin
%parametro aw enw to i paramenei 0.5 kai pairnei san timi tin prwti
%proseggisi me ton epilithi ODE15s otan ikanopoietai mia sinthiki
aw=0.05:0.05:1;
l=length(aw);
y1=zeros(l,1);
y2=zeros(l,1);
for i=1:l
    % Initial condition for aw and a guess for i.
    y0=[aw(i);0.5];
    % A constant, singular mass matrix
    M = diag([1 0]);
    RL=0.8;
    % Xronos tspan Kai Eisodos u.
    nH2in=4.5e-6;
    nO2in=4.5e-6;
    u=nH2in+nO2in;
    tspan = [0 0.05*450000];
    %Arxikopoiisi
    y=[y1 y2];
    if abs((y0(1)-y(i,1))^2+(y0(2)-y(i,2))^2)<0.5
        options = odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','RelTol',1e-13,...
            'AbsTol',[1e-16 1e-16],'Refine',100);

        [t,y] = ode15s(@ftemp,tspan,y0,options,u);

        fprintf('Gia Arxiki Sinthiki (aw(t),i(t)) %6.4f %6.4f.\n',y0(1),y0(2))
        fprintf('Teliki Lisi ODE13s %6.4f %6.4f.\n',y(end,1),y(end,2))

        y1(i)=y(end,1);
        y2(i)=y(end,2);
    else
        %Mia Kali Arxiki Ektimisi y0
        tspan = [0 1];
        options = odeset('Mass',M);

        [tdae ydae] = ode15s(@ftemp,tspan,y0,options,u);

        %Treksimo Gia Initial Guess y0 Tin Prokiptousa Prwti Epanalipsi Tis Genikis ODE15s
        y0=[ydae(1,1);ydae(1,2)];
        tspan = [0 0.05*450000];
        options = odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','RelTol',1e-13,...
            'AbsTol',[1e-16 1e-16],'Refine',100);

        [t,y] = ode15s(@ftemp,tspan,y0,options,u);

        fprintf('Gia Beltiwmeni Arxiki Sinthiki (aw(t),i(t)) %6.4f %6.4f.\n',y0(1),y0(2))
        fprintf('Teliki Lisi ODE15s %6.4f %6.4f.\n',y(end,1),y(end,2))

        y1(i)=y(end,1);
        y2(i)=y(end,2);
    end
end
end

```

```
y_sol=[y1;y2];
```

## pame.m

```
%Perioxi Pou Sigklinei Stin Timi (0.0001,0.0002)
aw1=0.01:0.02:0.07;
aw2=0.071:0.0035:0.078;
aw3=0.079:0.0005:0.08;
%Perioxi Pou Sigklinei Stin Timi (0.9617,0.9211)
aw4=0.1:0.05:0.55;
aw5=0.555:0.001:0.558;
aw6=0.61:0.02:0.63;
aw7=0.65:0.05:0.95;
aw8=0.955:0.0005:0.9555;
aw=[aw1 aw2 aw3 aw4 aw5 aw6 aw7 aw8];
l=length(aw);
cur=ones(l,l)*0.5;
y1=zeros(l,1);
y2=zeros(l,1);
for i=1:l
    clf
    % Initial condition for aw and a guess for i.
    y0=[aw(i);cur(i)];
    % A constant, singular mass matrix
    M = diag([1 0]);
    RL=0.8;
    % Xronos tspan Kai Eisodos u.
    nH2in=4.5e-6;
    nO2in=4.5e-6;
    u=nH2in+nO2in;
    tspan = [0 0.05*450000];

    options = odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','RelTol',1e-13,...
        'AbsTol',[1e-16 1e-16],'Refine',100);

    [t,y] = ode15s(@ftemp,tspan,y0,options,u);

    fprintf('Gia Arxiki Sinthiki (aw(t),i(t)): %6.4f %6.4f.\n',y0(1),y0(2))
    fprintf('Teliki Lisi ODE15s: %6.4f %6.4f.\n',y(end,1),y(end,2))

    y1(i)=y(end,1);
    y2(i)=y(end,2);

    plot(t/100,y(:,2))
    ylabel('i(t)');
    xlabel('Time(s)');
    title('Time integration of x2(t)=i(t) using ODE15s Solver');
    pause
end
```

## ftemp.m

```
function out = ftemp(t,y,u)
%
%y(1)=aw
%y(2)=i(aw)
%nH2in=4.5e-6;
%nO2in=4.5e-6;
%Sinolika Moles Eisagwmenwn Antidrwntwn u=nH2in+nO2in
%u=9.75142605230232e-006;
%RL Ekswteriki Antistasi Kai Thermokrasia T
RL=0.8;
T=365;
%Constants
F=96487;
R=0.082059;
%1st-Scale Equation Quantities
%VA, VC Anode And Cathode Volumes Of Gas, NSO3 Sulfate Acid Groups In
%Membrane And Pw0 Water Vapor Pressure At T
VA=2.0e-4; VC=VA;
NSO3=4.5454e-4;
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
%RM Antistasi PEMFC Membranis
mu=76; c0=0.01; w=0.07; xc=0.08;
RM=0.008466*(10^7*exp(-14*y(1)^0.2)-c0-exp(-2*((y(1)-xc)/w).^2)*mu/(w*sqrt(pi/2)));
%Lamb Membrane Water Content
```

```

lamb=14.9-44.7*2*y(1)+3*70.0*y(1)^2-4*26.5*y(1)^3-5*0.446*y(1)^4;
%V Efarmozomeni Tasi PEMFC
%V-Parametres
%Limit Values
kA = 0.572;
kc = 0.0572;
A = 1.5e-4;
V0 = 1.23;
VT = 0.15;
I0 = 0.12;
V= V0 - VT*log(1+(y(2)/I0))+ 2.15389e-5*T*log(y(1)^(-2)*(1-y(1)*Pw0-y(2)/(2*F*kA*A))^2
*(1-y(1)*Pw0- y(2)/(4*F*kc*A)));
%Water In Membrane+Water In Gas Phase
lhs=NSO3*lamb+(VA+VC)*Pw0/(R*T);
%out=[(daw/dt);i(aw)-y(2)]
out = [ (1/lhs)*( y(2)/(2*F) - (u- (y(2)/(4*F)))*y(1)*Pw0) ;
        (V/(RM+RL))-y(2) ];

```

## plot\_i\_aw.m

```

%To diagramma i-aw me simeia tis prwtes epanilipseis tou aplou ODE15s
%epiliti
aw=[0.0100
0.0300
0.0500
0.0700
0.0900
...
0.9000
0.9100
0.9200
0.9300
];
i=[0.0040
0.0158
0.0359
0.0730
...
0.9568
0.9570
0.9565
0.9551
];

plot(aw,i,'r*')
title('Dependance i=i(aw) Using ODE15s MATLAB Solver For DAE')
xlabel('Membrane Water Activity, aw')
ylabel('Water Production/Removal, i=i(aw) (mA/cm^2)')
hold on
a=[0 1];
b=[0 1];
plot(a,b,'--')
hold off

```

## ode15s\_init\_point.m

```

% A constant, singular mass matrix
M = diag([1 0]);
RL=0.8;
% Initial condition for aw and a guess for i.
y0 = [0.638; 0.9];
nH2in=4.5e-6;
nO2in=4.5e-6;
u=nH2in+nO2in;
%tspan = [0 4500000];
tspan = [0 0.05*450000];

options = odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','RelTol',1e-13,...
                'AbsTol',[1e-16 1e-16],'Refine',100);

[t,y] = ode15s(@ftemp,tspan,y0,options,u);
puis=RL*y(:,2).^2;

%Xroniki Oloklirwsi Isxios P
figure(1)

```

```

plot(t/100,pwis)
ylabel('P(t)');
xlabel('t(s)');
title('Time evolution after step perturbation (R_L = 0.80-0.01)');
%Xroniki Oloklirwsi Water Activity In The Membrane aw
figure(2)
plot(t/100,y(:,1))
ylabel('aw(t)');
xlabel('t(s)');
title('Time evolution after step perturbation (R_L = 0.80-0.01)');
%Xroniki Oloklirwsi Reumatos aw
figure(3)
plot(t/100,y(:,2))
ylabel('i(t)');
xlabel('t(s)');
title('Time evolution after step perturbation (R_L = 0.80-0.01)');

fprintf('Teliki Lisi ODE15s %6.4f %6.4f.\n',y(end,1),y(end,2))
%Apothikeusi Telikwn Simeiw n aw Kai i Se Ena Dianisma-Arxiko Simeio Gia Tin
%Epikheimeni Newton Methodo
x=[y(end,1);y(end,2)];
0.80*y(end,2)^2;

```

## fun.m

```

function out=fun(x1,x2)
%
u=10e-006;
%Parametroi Sistimatos RL Ekswteriki Antistasi Kai Thermokrasia T
RL=0.8;
T=365;
%Constants
F=96487;
R=0.082059;
VA=2.0e-4; VC=VA;
NSO3=4.5454e-4;
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
mu=76; c0=0.01; w=0.07; xc=0.08;
RM=0.008466*(10^7*exp(-14*x1^0.2)-c0-exp(-2*((x1-xc)/w).^2)*mu/(w*sqrt(pi/2)));
lamb=14.9-44.7*x1+3*70.0*x1^2-4*26.5*x1^3-5*0.446*x1^4;
kA = 0.572;
kc = 0.0572;
A = 1.5e-4;
V0 = 1.23;
VT = 0.15;
I0 = 0.12;
V= V0-VT*log(1+(x2/I0))+2.15389e-5*T*...
log(x1^(-2)*(1-x1*Pw0-x2/(2*F*kA*A))^2*(1-x1*Pw0-x2/(4*F*kc*A)));
lhs=NSO3*lamb+(VA+VC)*Pw0/(R*T);
f1=(1/lhs)*(x2/(2*F)-(u-(x2/(4*F)))*x1*Pw0);
f2=(V/(RM+RL))-x2;
out=[f1;f2];

```

## newton.m

```

%Methodos Newton-Raphson Gia Tin Epilisi Tou Mi Grammikou Montelou PEMFC
%
%Initial Values
x=[0.86;0.94];
%Arxikopoiisi Broxou
k=0;
tol=1;
%Broxos
while tol>1e-12
x1=x(1);
x2=x(2);
f=fun(x1,x2)
J=jac(x1,x2)

if det(J)==0
disp('H Iakwbiani Tou Sistimatos Einai Mi Antistrepsimos Pinakas')
else
dx=-inv(J)*f;
%Akolouthia Newn Simeiw n Methodou Newton-Raphson
disp('-----')
disp('Akolouthia Newn Simeiw n Methodou Newton-Raphson')

```

```

x=x+dx
%Sfalma Stin Lisi (x1,x2)
disp('-----')
disp('Sfalma Stin Lisi (x1,x2)')
tol=norm(dx)
disp('-----')
%Arithmos Epanalipsis k
disp('Arithmos Epanalipsis k')
k=k+1
disp('-----')
end
pause
end
%Teliki Lisi Steady Points (sol1,sol2)
disp('-----')
disp('-----')
disp('Teliki Lisi Steady Points (sol1,sol2)')
sol1=x(1)
sol2=x(2)

```

## jac.m

```

function out=jac(x1,x2)
%
u=10e-006;
%Parametroi Sistimatos RL Ekswteriki Antistasi Kai Thermokrasia T
RL=0.8;
T=365;
%Constants
F=96487;
R=0.082059;
VA=2.0e-4; VC=VA;
NSO3=4.5454e-4;
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
mu=76; c0=0.01; w=0.07; xc=0.08;
RM=0.008466*(10^7*exp(-14*x1^0.2)-c0-exp(-2*((x1-xc)/w)^2)*mu/(w*sqrt(pi/2)));
%Dif Of RM=RM(x1)
RM_x1=0.008466*((4*mu/(sqrt(pi/2)*w^3))*(x1-xc)*exp(-2*((x1-xc)/w)^2)-2.8e+7*x1^(-0.8)*exp(-14*x1^(0.2)));
lamb=14.9-44.7*2*x1+3*70.0*x1^2-4*26.5*x1^3-5*0.446*x1^4;
kA = 0.572;
kc = 0.0572;
A = 1.5e-4;
V0 = 1.23;
VT = 0.15;
I0 = 0.12;
V= V0-VT*log(1+(x2/I0))+2.15389e-5*T*...
log(x1^(-2)*(1-x1*Pw0-x2/(2*F*kA*A))^2*(1-x1*Pw0-x2/(4*F*kc*A)));
%Partial Dif Of V=V(x1,x2)
V_x1=-2.15389e-5*T*((2*Pw0/(1-x1*Pw0-x2/(2*F*kA*A)))+(Pw0/(1-x1*Pw0-x2/(4*F*kc*A)))+2/x1);
V_x2=-((VT/(I0+x2))+2.15389e-5*(T/(4*F*A))*...
((4/(kA*(1-x1*Pw0-x2/(2*F*kA*A)))+(1/(kc*(1-x1*Pw0-x2/(4*F*kc*A))))));
%
lhs=NSO3*lamb+(VA+VC)*Pw0/(R*T);
%Dif Of lhs=lhs(x1)
lhs_x1=NSO3*(-89.4+420*x1-318*x1^2-8.92*x1^3);
%
J11=-((x2/(2*F))*(lhs_x1/(lhs^2))+Pw0*(u-x2/(4*F))*((lhs-x1*lhs_x1)/(lhs^2)));
J12=(1/(2*F*lhs))*(1+Pw0*x1/2);
J21=(V_x1*(RM+RL)-V*RM_x1)/(RM+RL)^2;
J22=(V_x2/(RM+RL))-1;
out=[J11 J12;J21 J22];

```

## ip.m

```

function out=jac(x1,x2)
%
u=10e-006;
%Parametroi Sistimatos RL Ekswteriki Antistasi Kai Thermokrasia T
RL=0.8;
T=365;
%Constants
F=96487;
R=0.082059;
VA=2.0e-4; VC=VA;

```



```

NSO3=4.5454e-4;
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
mu=76; c0=0.01; w=0.07; xc=0.08;
RM=0.008466*(10^7*exp(-14*x1^0.2)-c0-exp(-2*((x1-xc)/w)^2)*mu/(w*sqrt(pi/2)));
%Dif Of RM=RM(x1)
RM_x1=0.008466*((4*mu/(sqrt(pi/2)*w^3))* (x1-xc)*exp(-2*((x1-xc)/w)^2)-2.8e+7*x1^(-0.8)*exp(-14*x1^(0.2)));
lamb=14.9-44.7*2*x1+3*70.0*x1^2-4*26.5*x1^3-5*0.446*x1^4;
kA = 0.572;
kc = 0.0572;
A = 1.5e-4;
V0 = 1.23;
VT = 0.15;
I0 = 0.12;
V= V0-VT*log(1+(x2/I0))+2.15389e-5*T*...
log(x1^(-2))*(1-x1*Pw0-x2/(2*F*kA*A))^2*(1-x1*Pw0-x2/(4*F*kc*A)));
%Partial Dif Of V=V(x1,x2)
V_x1=-2.15389e-5*T*((2*Pw0/(1-x1*Pw0-x2/(2*F*kA*A)))+(Pw0/(1-x1*Pw0-x2/(4*F*kc*A)))+2/x1);
V_x2=-((VT/(I0+x2))+2.15389e-5*(T/(4*F*A))*...
((4/(kA*(1-x1*Pw0-x2/(2*F*kA*A)))+(1/(kc*(1-x1*Pw0-x2/(4*F*kc*A))))));
%
lhs=NSO3*lamb+(VA+VC)*Pw0/(R*T);
%Dif Of lhs=lhs(x1)
lhs_x1=NSO3*(-89.4+420*x1-318*x1^2-8.92*x1^3);
%
J11=-((x2/(2*F))*(lhs_x1/(lhs^2))+Pw0*(u-x2/(4*F))*((lhs-x1*lhs_x1)/(lhs^2)));
J12=(1/(2*F*lhs))*(1+Pw0*x1/2);
J21=(V_x1*(RM+RL)-V*RM_x1)/(RM+RL)^2;
J22=(V_x2/(RM+RL))-1;
out=[J11 J12;J21 J22];

```

## ftemp.m

```

function out = ftemp(t,y,u)
%
%y(1)=aw
%y(2)=i(aw)
%nH2in=5.45e-6;
%nO2in=5.45e-6;
%Sinolika Moles Eisagwmenwn Antidrwntwn u=nH2in+nO2in
%RL Ekswteriki Antistasi Kai Thermokrasia T
RL=3.01;
T=332;
%Constants
F=96487;
R=0.082059;
%1st-Scale Equation Quantities
%VA, VC Anode And Cathode Volumes Of Gas, NSO3 Sulfade Acid Groups In
%Membrane And Pw0 Water Vapor Pressure At T
VA=2.0e-4; VC=VA;
NSO3=4.5454e-4;
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
%RM Antistasi PEMFC Membranis
mu=76; c0=0.01; w=0.07; xc=0.08;
RM=0.008466*(10^7*exp(-14*y(1)^0.2)-c0-exp(-2*((y(1)-xc)/w).^2)*mu/(w*sqrt(pi/2)));
%Lamb Membrane Water Content
lamb=14.9-44.7*2*y(1)+3*70.0*y(1)^2-4*26.5*y(1)^3-5*0.446*y(1)^4;
%V Efarmozomeni Tasi PEMFC
%V-Parametres
%Limit Values
kA = 0.572;
kc = 0.0572;
A = 1.5e-4;
V0 = 1.23;
VT = 0.15;
I0 = 0.12;
V=V0-VT*log(1+(y(2)/I0))+2.15389e-5*T*log(y(1)^(-2))*(1-y(1)*Pw0-y(2)/(2*F*kA*A))^2*(1-y(1)*Pw0-y(2)/(4*F*kc*A));
%Water In Membrane+Water In Gas Phase
lhs=NSO3*lamb+(VA+VC)*Pw0/(R*T);
%out=[(daw/dt);i(aw)-y(2)]
out = [(1/lhs)*(y(2)/(2*F)-(u-(y(2)/(4*F)))*y(1)*Pw0);
(V/(RM+RL))-y(2)];

```

## falgebraic.m

```
function out = ftemp(t,y,u)
%
%y(1)=aw
%y(2)=i(aw)
%nH2in=5.45e-6;
%nO2in=5.45e-6;
%Sinolika Moles Eisagwmenwn Antidrwntwn u=nH2in+nO2in
%RL Ekswteriki Antistasi Kai Thermokrasia T
RL=3.01;
T=332;
%Constants
F=96487;
R=0.082059;
%1st-Scale Equation Quantities
%VA, VC Anode And Cathode Volumes Of Gas, NSO3 Sulfate Acid Groups In
%Membrane And Pw0 Water Vapor Pressure At T
VA=2.0e-4; VC=VA;
NSO3=4.5454e-4;
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
%RM Antistasi PEMFC Membranis
mu=76; c0=0.01; w=0.07; xc=0.08;
RM=0.008466*(10^7*exp(-14*y(1)^0.2)-c0*exp(-2*((y(1)-xc)/w).^2)*mu/(w*sqrt(pi/2)));
%Lamb Membrane Water Content
lamb=14.9-44.7*2*y(1)+3*70.0*y(1)^2-4*26.5*y(1)^3-5*0.446*y(1)^4;
%V Efarmozomeni Tasi PEMFC
%V-Parametres
%Limit Values
kA = 0.572;
kc = 0.0572;
A = 1.5e-4;
V0 = 1.23;
VT = 0.15;
I0 = 0.12;
V=V0-VT*log(1+(y(2)/I0))+2.15389e-5*T*log(y(1)^(-2)*(1-y(1)*Pw0-y(2)/(2*F*kA*A))^2*(1-y(1)*Pw0-y(2)/(4*F*kc*A)));
%Water In Membrane+Water In Gas Phase
lhs=NSO3*lamb+(VA+VC)*Pw0/(R*T);
%out=[(daw/dt);i(aw)-y(2)]
out = [(1/lhs)*(y(2)/(2*F)-(u-(y(2)/(4*F)))*y(1)*Pw0);
(V/(RM+RL))-y(2)];
```

## jalgebraic.m

```
function out = jalgebraic(y,u,T,RL)
%
%nH2in=5.45e-6;
%nO2in=5.45e-6;
%u=nH2in+nO2in;
%RL0=3.00;
%T=322;
scale=20;
kA = 0.572;
kc = 0.0572;
A = 1.5e-4;
V0 = 1.23;
VT = 0.15;
I0 = 0.12;
F=96487;
R=0.082059;
VA=2.0e-4; VC=VA;
NSO3=4.5454e-4;
mu=76; c0=0.01; w=0.07; xc=0.08;
%
x1=y(1);
x2=y(2);
J11=-1/(NSO3*(149/10-447/5*x1+210*x1^2-106*x1^3-223/100*x1^4)+1/100*(VA+VC)*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5))/R/T)^2*...
(1/2*x2/F-1/100*(u-1/4*x2/F)*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))^2*...
NSO3*(-447/5+420*x1-318*x1^2-223/25*x1^3)-1/100/...
(NSO3*(149/10-447/5*x1+210*x1^2-106*x1^3-223/100*x1^4)+1/100*(VA+VC)*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5))/R/T)*...
(u-1/4*x2/F)*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5));
J12=1/(NSO3*(149/10-447/5*x1+210*x1^2-106*x1^3-223/100*x1^4)+1/100*(VA+VC)*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5))/R/T)*...
(1/2/F+1/400/F*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)));
```

```

J13=0;
J21=6357161214867563/295147905179352825856*T*(-2/x1^3*(1-1/100*x1*exp(813/50-
8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-1/2*x2/F/kA/A)^2*...
(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-1/4*x2/F/kc/A)-
...
1/50/x1^2*(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-
1/2*x2/F/kA/A)*...
(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-
1/4*x2/F/kc/A)*...
exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5))-1/100/x1^2*...
(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-
1/2*x2/F/kA/A)^2*...
exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))*x1^2/(1-1/100*x1*exp(813/50-
8356046478539489/2199023255552/(T-234/5))-1/2*x2/F/kA/A)^2/...
(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-
1/4*x2/F/kc/A)/...
(381274744453186171875/4503599627370496*exp(-14*x1^(1/5)))-
4880316729000783/576460752303423488*c0-1626772243000261/240828803489803136*exp(-2*(x1-
xc)^2/w^2)*mu/w+RL)-...
(V0-VT*log(1+x2/I0)+6357161214867563/295147905179352825856*T*log(1/x1^2*(1-
1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-1/2*x2/F/kA/A)^2*(1-
1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-1/4*x2/F/kc/A)))/...
(381274744453186171875/4503599627370496*exp(-14*x1^(1/5)))-
4880316729000783/576460752303423488*c0-1626772243000261/240828803489803136*exp(-2*(x1-
xc)^2/w^2)*mu/w+RL)^2*...
(-533784642234460640625/2251799813685248/x1^(4/5)*exp(-
14*x1^(1/5))+1626772243000261/60207200872450784*(x1-xc)/w^3*exp(-2*(x1-xc)^2/w^2)*mu);
J22=(-VT/I0/(1+x2/I0)+6357161214867563/295147905179352825856*T*(-1/x1^2*(1-
1/100*x1*...
exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-1/2*x2/F/kA/A)*...
(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-
1/4*x2/F/kc/A)/...
F/kA/A-1/4/x1^2*(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-
1/2*x2/F/kA/A)^2/...
F/kc/A)*x1^2/(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-
1/2*x2/F/kA/A)^2/...
(1-1/100*x1*exp(813/50-8356046478539489/2199023255552/(T-234/5)))-
1/4*x2/F/kc/A)/...
(381274744453186171875/4503599627370496*exp(-14*x1^(1/5)))-
4880316729000783/576460752303423488*c0-1626772243000261/240828803489803136*exp(-2*(x1-
xc)^2/w^2)*mu/w+RL)-1;
J23=-((scale)*(V0-VT*log(1+(x2/I0))+2.15389e-5*T*log(x1^(-2)*(1-x1*(0.01*exp(16.26-
(3799.89)/(T-273.15+226.35)))-x2/(2*F*kA*A))^2*(1-x1*(0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-
273.15+226.35)))-x2/(4*F*kc*A)))))/...
((0.008466*(10^7*exp(-14*x1^0.2))-c0-exp(-2*((x1-
xc)/w)^2)*mu/(w*sqrt(pi/2))))+RL)^2;
J=[J11 J12 J13;J21 J22 J23];
%
out = J;

```

## j\_newton.m

```

%RL-Parametrical Bifurcation Diagram
%Ipologismos Stoixeiwn Jij Tis Jacobian Mesw Tou Ergaleiou Simbolikwn
%Ipologismwn syms Tou MATLAB
%
%Ipologismos J11 J12 Stoixeiwn
clear all
syms
syms x1 T
lamb=14.9-44.7*2*x1+3*70.0*x1^2-4*26.5*x1^3-5*0.446*x1^4;
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
syms NSO3 VA VC R
lhs=NSO3*lamb+(VA+VC)*Pw0/(R*T);
syms x2 F u RL
f1=(1/lhs)*(x2/(2*F)-(u-x2/(4*F))*x1*Pw0);
dflx1=diff(f1,x1)
dflx2=diff(f1,x2)
dflRL=diff(f1,RL)
%Ipologismos J21 J22 Stoixeiwn
clear all
syms
syms V0 VT I0 x1 x2 T F kA kc A
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
V=V0-VT*log(1+(x2/I0))+2.15389e-5*T*log(x1^(-2)*(1-x1*Pw0-
x2/(2*F*kA*A))^2*(1-x1*Pw0-
x2/(4*F*kc*A)));
syms c0 mu xc w
RM=0.008466*(10^7*exp(-14*x1^0.2))-c0-exp(-2*((x1-xc)/w).^2)*mu/(w*sqrt(pi/2));
syms RL

```

```
f2=(V/(RM+RL))-x2;
df2x1=diff(f2,x1)
df2x2=diff(f2,x2)
df2RL=diff(f2,RL)
```

## arc\_anal.m

```
% Anw Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
scale=20;
T=332;
RL0=3.0/scale;
y0=[0.909850365449660;0.332224206944373];
RL1=3.01/scale;
y1=[0.906789061844512;0.331194400263813];
ds1=sqrt(sum((y1-y0).^2)+(RL1-RL0)^2)
%
%
RL=2*RL1-RL0;
nH2in=5.45e-6;
nO2in=5.45e-6;
u=nH2in+nO2in;
%u=10.9e-006;
%
ksave=0;
y=[0;0];
while scale*RL<30 && RL>=0 && y(1)<=1
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
RL=2*RL1-RL0;
%Sintelestes x0' Kai RL0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds1;
bhata=(RL1-RL0)/ds1;
%
while tol>1e-12
%f11 f21 Stoixeia
f=falgebraic(y,u,T,scale*RL);
%Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
N=alpha'*(y-y1)+bhata*(RL-RL1)-ds1;
fun=[f;N];
%
%J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
J=jalgebraic(y,u,T,scale*RL);
%Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
Jac=[J;alpha' bhata];
dy=-Jac\fun;
%
y=y+dy(1:2);
RL=RL+dy(3);
%
tol=norm(dy);
%
end
%
% figure(1)
% plot(scale*RL0,y0(1),'*')
% xlim([0,1.6])
% ylim([0,0.95])
% xlabel('RL')
% ylabel('aw')
% title('Bifurcation Diagram (RL,aw*) For T=332 K')
% hold on
%
figure(1)
plot(scale*RL,y(2),'*')
xlim([0,32])
ylim([0,0.1])
xlabel('RL')
ylabel('i')
title('Bifurcation Diagram (RL*,i*) For T=332 K / Analytical Calculated Jacobian Matrix')
hold on
%
ksave=ksave+1;
ysave1(ksave,:)=y';
RLsave1(ksave)=RL;
[ksave y' scale*RL]
%Anathesi Newn Timwn
```

```

y0=y1;
y1=y;
RL0=RL1;
RL1=RL;
%scale=scale*RL0/y0(1);
end

% Katw Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
RL0=32.1/scale;
y0=[0.003296266400130;0.001301878177320];
RL1=32.0/scale;
y1=[0.003309225715281;0.001306374897250];
ds2=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((RL1-RL0)^2))
%
%
RL=2*RL1-RL0;
lsave=0;
while scale*RL<32 && RL>=0
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
RL=2*RL1-RL0;
%Sintelestes x0' Kai RL0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds2;
bhta=(RL1-RL0)/ds2;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha'*(y-y1)+bhta*(RL-RL1)-ds2;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhta];
dy=-Jac\fun;
%
y=y+dy(1:2);
RL=RL+dy(3);
%
tol=norm(dy);
%
end
%
figure(1)
plot(scale*RL,y(2),'*')
xlim([0,32])
ylim([0,0.1])
xlabel('RL')
ylabel('i')
title('Bifurcation Diagram (RL*,i*) For T=332 K / Analytical Calculated Jacobian Matrix')
hold on
%
lsave=lsave+1;
ysave2in(lsave,:)=y';
RLsave2in(lsave)=RL;
[lsave y' scale*RL]
%Anathesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
RL0=RL1;
RL1=RL;
%scale=scale*RL0/y0(1);
end
% Inversal Of The Pairs Of Points (RL*, y*) For The Lower Curve
ysave2=zeros(lsave,2);
RLsave2=zeros(lsave,1);
for i=1:lsave
    ysave2(i,:)=ysave2in(lsave+1-i,:);
    RLsave2(i)=RLsave2in(lsave+1-i);
end
%
% List Of Points Of The Whole Bifurcation Diagram
ysave=[ysave1;ysave2];
RLsave=[RLsave1';RLsave2];

```

## arc\_fin.m

```

% Anw Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
scale=20;
T=332;
RL0=3.0/scale;
y0=[0.909850365449660;0.332224206944373];
RL1=3.01/scale;
y1=[0.906789061844512;0.331194400263813];
ds1=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((RL1-RL0)^2))
%
%
RL=2*RL1-RL0;
nH2in=5.45e-6;
nO2in=5.45e-6;
u=nH2in+nO2in;
%u=10.9e-006;
%
ksave=0;
y=[0;0];
while scale*RL<30 && RL>=0 && y(1)<=1
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
RL=2*RL1-RL0;
%Sintelestes x0' Kai RL0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds1;
bhta=(RL1-RL0)/ds1;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha*(y-y1)+bhta*(RL-RL1)-ds1;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhta];
    dy=-Jac\fun;
    %
    y=y+dy(1:2);
    RL=RL+dy(3);
    %
    tol=norm(dy);
    %
end
%
% figure(1)
% plot(scale*RL0,y0(1),'*')
% xlim([0,1.6])
% ylim([0,0.95])
% xlabel('RL')
% ylabel('aw')
% title('Bifurcation Diagram (RL,aw*) For T=332 K')
% hold on
%
figure(1)
plot(scale*RL,y(2),'*')
xlim([0,32])
ylim([0,0.1])
xlabel('RL')
ylabel('i')
title('Bifurcation Diagram (RL*,i*) For T=332 K / Analytical Calculated Jacobian Matrix')
hold on
%
ksave=ksave+1;
ysavel(ksave,:)=y';
RLsavel(ksave)=RL;
[ksave y' scale*RL]
%Anathesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
RL0=RL1;
RL1=RL;
%scale=scale*RL0/y0(1);
end

```

```

% Katw Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
RL0=32.1/scale;
y0=[0.003296266400130;0.001301878177320];
RL1=32.0/scale;
y1=[0.003309225715281;0.001306374897250];
ds2=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((RL1-RL0)^2))
%
%
RL=2*RL1-RL0;
lsave=0;
while scale*RL<32 && RL>=0
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
RL=2*RL1-RL0;
%Sintelestes x0' Kai RL0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds2;
bhta=(RL1-RL0)/ds2;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha*(y-y1)+bhta*(RL-RL1)-ds2;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhta];
dy=-Jac\fun;
%
y=y+dy(1:2);
RL=RL+dy(3);
%
tol=norm(dy);
%
end
%
figure(1)
plot(scale*RL,y(2),'*')
xlim([0,32])
ylim([0,0.1])
xlabel('RL')
ylabel('i')
title('Bifurcation Diagram (RL*,i*) For T=332 K / Analytical Calculated Jacobian Matrix')
hold on
%
lsave=lsave+1;
ysave2in(lsave,:)=y';
RLsave2in(lsave)=RL;
[lsave y' scale*RL]
%Anathesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
RL0=RL1;
RL1=RL;
%scale=scale*RL0/y0(1);
end
% Inversal Of The Pairs Of Points (RL*, y*) For The Lower Curve
ysave2=zeros(lsave,2);
RLsave2=zeros(lsave,1);
for i=1:lsave
    ysave2(i,:)=ysave2in(lsave+1-i,:);
    RLsave2(i)=RLsave2in(lsave+1-i);
end
%
% List Of Points Of The Whole Bifurcation Diagram
ysave=[ysave1;ysave2];
RLsave=[RLsave1';RLsave2];

```

## bif\_diag.m

```

% RL-Parametrical Bifurcation Diagram (RL*,i*) / Analytical Jacobian
% T=332 K / RL0=3.00 Ω
%
ystable1=[

```

```

0.100443848506121    9.587655307294780
0.099784487622969    9.641326897406573
0.099129623668073    9.695181604579862
0.098479248846899    9.749217140094821
0.097833356191636    9.803431124036685
0.097191937065566    9.857821303516904
0.096554983831484    9.912385340658426
0.095922487411730    9.967121032599405
0.095294439942352    10.022026098470583
0.094670832391041    10.077098401162896
.....
0.026315390746884    29.416820545771017
0.025845933576759    29.476928696465961
0.025326180499817    29.535801984410423
0.024739582814828    29.592805694016157
0.024059377674622    29.646724130438212
0.023238925211234    29.694878411251679
0.022194998610573    29.730218390873191
0.020870548852598    29.733784504669934
];
%
yunstable=[
0.019763742529190    29.700306951430232
0.018952538583524    29.652959065515674
0.018278129108036    29.597280421089810
0.017733451877238    29.540264198044753
0.017246976986426    29.479211436300645
0.016833820876377    29.419059548202636
0.016451234229210    29.355872499037737
0.016117298265606    29.294286382136324
.....
0.003297037555645    0.487068257568115
0.003288529950001    0.422850909053921
0.003279706836202    0.356317315479515
0.003271181966119    0.292099973702160
0.003262339759857    0.225566387587274
0.003253795265257    0.161349053487312
0.003244931450045    0.094815475837618
0.003236364829856    0.030598150417476
];
%
ystable2=[
0.001808244968683    0.099890817283635
0.001803982868823    0.199895398378192
0.001799782711857    0.299891042164879
0.001795641786919    0.399895638272634
0.001791558973556    0.499891296391477
0.001787531771198    0.599895906195382
0.001783559215591    0.699891577411011
0.001779638990791    0.799896199750725
.....
0.001283755398415    31.199996242607835
0.001282910532695    31.299992136007162
0.001282067742743    31.399996974472273
0.001281227168700    31.499992867978243
0.001280388649632    31.599997706549207
0.001279552325076    31.699993600160234
0.001278718035015    31.799998438835484
0.001277885918383    31.899994332550019
];

%Branch Plotting
box on
hold all
plot(ystable1(:,2),ystable1(:,1),'b');
plot(yunstable(:,2),yunstable(:,1),'r--');
plot(ystable2(:,2),ystable2(:,1),'b');
xlim([0,32])
ylim([0,0.1])
xlabel('RL')
ylabel('i')
title('Bifurcation Diagram (RL*,i*) For T=332 K / Analytical Calculated Jacobian Matrix')

```

## arc\_anal\_max.m

```

% Max Power Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.

```



```

scale=1e-5;
T=335;
RL=1.0;
u0=30.96e-6/scale;
y0=[0.611067092144265;0.741421177522491];
Pow0=RL*y0(2)^2;
u1=30.90e-6/scale;
y1=[0.613464648973249;0.742706871463643];
Pow1=RL*y1(2)^2;
ds1=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((u1-u0)^2))
%
%
u=2*u1-u0;
%
ksave=0;
while scale*u<31e-6 && scale*u>=7.9e-6
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
u=2*u1-u0;
Pow=2*Pow1-Pow0;
%Sintelestes x0' Kai u0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds1;
bhata=(u1-u0)/ds1;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,scale*u,T,RL);
    %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha*(y-y1)+bhata*(u-u1)-ds1;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,scale*u,T,RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhata];
dy=-Jac\fun;
%
y=y+dy(1:2);
u=u+dy(3);
Pow=RL*y(2)^2;
%
tol=norm(dy);
%
end
%
figure(1)
plot(scale*u,RL*y(2)^2,'*')
xlim([8e-6,24e-6])
ylim([0,1])
xlabel('u')
ylabel('Power')
title('Bifurcation Diagram (u*,Power*) For T=335 K / RL=1.0 Ω / Max Power Curve')
hold on
%
ksave=ksave+1;
Powsavelin(ksave)=Pow';
usavelin(ksave)=scale*u;
[ksave y' Pow' scale*u]
%Anathesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
u0=u1;
u1=u;
Pow0=Pow1;
Pow1=Pow;
%scale=scale*u0/y0(1);
end
% Inversal Of The Pairs Of Points (u*, Power*)
Powsavel=zeros(ksave,1);
usavel=zeros(ksave,1);
for i=1:ksave
    Powsavel(i)=Powsavelin(ksave+1-i);
    usavel(i)=usavelin(ksave+1-i);
end
end

```

## bif\_diag\_allow.m

```
% U-Parametrical Bifurcation Diagram (u*,Power*) / Analytical Jacobian
% T=335 K / RL=1.0 Ω
%
y_non_allowable=[
  0.699120681988987    0.000007990185091
  0.701546258733386    0.000008014177797
  0.703704064485013    0.000008036838513
  0.705636183613828    0.000008058376416
  0.707378949000234    0.000008078974701
  0.708962629224940    0.000008098787716
  .....
  0.723393631734339    0.000022131182102
  0.722762503606712    0.000022187618674
  0.722125879204782    0.000022244121726
  0.721483736311335    0.000022300690390
  0.720836047855162    0.000022357324221
  0.720182791407573    0.000022414022360
];
%
ystablemax=[
  0.719523939597066    0.000022470784365
  0.718859469770131    0.000022527609382
  0.718189354240662    0.000022584496977
  0.717513570116536    0.000022641446300
  0.716832089382266    0.000022698456923
  0.716144888892849    0.000022755528001
  .....
  0.702766717391097    0.000023792457822
  0.701965711686932    0.000023850562882
  0.701158435463436    0.000023908716302
  0.700344855953014    0.000023966917723
  0.699524946133423    0.000024025166357
];
%
ystable1=[
  0.698698672686152    0.000024083461849
  0.697866008120544    0.000024141803417
  0.697026918544167    0.000024200190711
  0.696181375975410    0.000024258622955
  0.695329345924035    0.000024317099804
  .....
  0.284249231750353    0.000035368068635
  0.277761471997646    0.000035381542599
  0.276599815589891    0.000035383403823
  0.270091992741956    0.000035390676634
  0.268930823440426    0.000035391404845
  0.262449402598527    0.000035392239071
];
%
yunstable1=[
  0.261297277366478    0.000035391806501
  0.254890568949996    0.000035386135282
  0.253755998962815    0.000035384546218
  0.247469923092077    0.000035372483562
  0.246360627120248    0.000035369773789
  .....
  0.047730661034221    0.000029838140506
  0.046052260859668    0.000029776684378
  0.045714139321897    0.000029766824693
  0.045081994933033    0.000029756090096
  0.043581994933033    0.000029729090096
];
%
ystable2=[
  0.043281994933033    0.000029731090096
  0.042775856964847    0.000029733776967
  0.040981106496704    0.000029785672369
  0.040759527115463    0.000029797914463
  0.039848160171011    0.000029866504085
  .....
  0.030780680426284    0.000039213622596
  0.030684648750575    0.000039223047561
  0.030294624824526    0.000039249813355
  0.030088349695167    0.000039257114336
  0.029761341189184    0.000039259952752
];
%
yunstable2=[
  0.029449396224411    0.000039253522497
```

```

0.029287779602609    0.000039246947510
0.029103205742988    0.000039236888934
0.028988501776471    0.000039229321849
0.028845641027635    0.000039218537413
.....
0.000000198012496    0.000008854204762
0.000000124811254    0.000008844949750
0.000000039919803    0.000008834171695
-0.00000000009115    0.000007900000000
];
%
ystable3=[
-0.00000000009115    0.000007900000000
0.000000586756073    0.000008901695351
0.000001486347747    0.000009003291974
0.000002453743880    0.000009101358197
0.000003536653380    0.000009202850190
.....
0.000000013758871    0.000049600000000
0.000000013724173    0.000049700000000
0.000000013689669    0.000049800000000
0.000000013655359    0.000049900000000
0.000000013621240    0.000050000000000
];
%Branch Plotting
box on
hold all
plot(y_non_allowable(:,2),y_non_allowable(:,1),'g-.');
plot(ystablemax(:,2),ystablemax(:,1),'b');
plot(ystable1(:,2),ystable1(:,1),'b');
plot(yunstable1(:,2),yunstable1(:,1),'r--');
plot(ystable2(:,2),ystable2(:,1),'b');
plot(yunstable2(:,2),yunstable2(:,1),'r--');
plot(ystable3(:,2),ystable3(:,1),'b');
xlim([8.0e-6,50e-6])
ylim([0,1])
xlabel('u')
ylabel('Power')
legend('Physically Non Allowable Curve','Physically Allowable Curve','Location','Best')
title('Bifurcation Diagram (u*,Power*) For T=335 K / RL=1.0 Ω')

```

### bif\_diag\_max.m

```

% U-Parametrical Bifurcation Diagram (u*,Power*) / Max Power Curve
% T=335 K / RL=1.0 Ω
%
y_non_allowable=[
0.699120681988987    0.000007990185091
0.701546258733386    0.000008014177797
0.703704064485013    0.000008036838513
0.705636183613828    0.000008058376416
0.707378949000234    0.000008078974701
.....
0.722762503606712    0.000022187618674
0.722125879204782    0.000022244121726
0.721483736311335    0.000022300690390
0.720836047855162    0.000022357324221
0.720182791407573    0.000022414022360
];
%
ystablemax=[
0.719523939597066    0.000022470784365
0.718859469770131    0.000022527609382
0.718189354240662    0.000022584496977
0.717513570116536    0.000022641446300
.....
0.701965711686932    0.000023850562882
0.701158435463436    0.000023908716302
0.700344855953014    0.000023966917723
0.699524946133423    0.000024025166357
];
%Branch Plotting
box on
hold all
plot(y_non_allowable(:,2),y_non_allowable(:,1),'g-.');
plot(ystablemax(:,2),ystablemax(:,1),'b');
xlim([7e-6,24e-6])
ylim([0.71,0.78])

```

```

xlabel('u')
ylabel('Power')
legend('Physically Non Allowable Curve','Physically Allowable Curve','Location','Best')
title('Bifurcation Diagram (u*,Power*) For T=335 K / RL=1.0 Ω / Max Power Curve')

```

## arc\_anal\_aw.m

```

%
% Initial condition for aw and a guess for i.
scale=20;
T=362;
RL0=0.716/scale;
y0=[1.001783960429688;1.056913911615622];
RL1=0.719/scale;
y1=[0.999196035623277;1.054868201927019];
ds1=sqrt(sum((y1-y0).^2)+(RL1-RL0)^2)
%
%
RL=2*RL1-RL0;
nH2in=5.45e-6;
nO2in=5.45e-6;
u=nH2in+nO2in;
%u=10.9e-006;
%
ksave=0;
while scale*RL<5 && scale*RL>=-0.05
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
RL=2*RL1-RL0;
%Sintelestes x0' Kai RL0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds1;
bhta=(RL1-RL0)/ds1;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha*(y-y1)+bhta*(RL-RL1)-ds1;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhta];
    dy=-Jac\fun;
    %
    y=y+dy(1:2);
    RL=RL+dy(3);
    %
    tol=norm(dy);
    %
end
%
% figure(1)
% plot(scale*RL0,y0(1),'*')
% xlim([0,1.6])
% ylim([0,0.95])
% xlabel('RL')
% ylabel('aw')
% title('Bifurcation Diagram (RL,aw*) For T=332 K')
% hold on
%
figure(1)
plot(scale*RL,y(1),'*')
xlim([0,4])
ylim([0,1])
xlabel('RL')
ylabel('aw')
title('Bifurcation Diagram (RL*,aw*) For T=362 K / Analytical Calculated Jacobian Matrix')
hold on
%
ksave=ksave+1;
ysave1(ksave,:)=y';
RLsave1(ksave)=RL;
[ksave y' scale*RL]
%Anathesi Newn Timwn

```

```

y0=y1;
y1=y;
RL0=RL1;
RL1=RL;
%scale=scale*RL0/y0(1);
end

% Katw Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
RL0=4.35/scale;
y0=[0.000110709474461465;0.000155912782796602];
RL1=4.30/scale;
y1=[0.000110712339291554;0.000155915448988181];
ds2=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((RL1-RL0)^2))
%
%
RL=2*RL1-RL0;
lsave=0;
while scale*RL<5 && scale*RL>=-0.05
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
RL=2*RL1-RL0;
%Sintelestes x0' Kai RL0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds2;
bhta=(RL1-RL0)/ds2;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha'*(y-y1)+bhta*(RL-RL1)-ds2;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,u,T,scale*RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhta];
dy=-Jac\fun;
%
y=y+dy(1:2);
RL=RL+dy(3);
%
tol=norm(dy);
%
end
%
figure(1)
plot(scale*RL,y(1),'*')
xlim([0,4])
ylim([0,1])
xlabel('RL')
ylabel('aw')
title('Bifurcation Diagram (RL*,aw*) For T=362 K / Analytical Calculated Jacobian Matrix')
hold on
%
lsave=lsave+1;
ysave2in(lsave,:)=y';
RLsave2in(lsave)=RL;
[lsave y' scale*RL]
%Anatesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
RL0=RL1;
RL1=RL;
%scale=scale*RL0/y0(1);
end
% Inversal Of The Pairs Of Points (RL*, y*) For The Lower Curve
ysave2=zeros(lsave,2);
RLsave2=zeros(lsave,1);
for i=1:lsave
    ysave2(i,:)=ysave2in(lsave+1-i,:);
    RLsave2(i)=RLsave2in(lsave+1-i);
end
%
% List Of Points Of The Whole Bifurcation Diagram
ysave=[ysave1;ysave2];
RLsave=[RLsave1';RLsave2];

```

## ftempk.m

```
function out = ftempk(t,y)
%
%y(1)=aw
%y(2)=i(aw)
%nH2in=5.45e-6;
%nO2in=5.45e-6;
%Sinolika Moles Eisagwmenwn Antidrwntwn u=nH2in+nO2in
%u=9.75142605230232e-006;

% Bifurcation Diagram Parametre value of RL*
RL=1.007608684294020;
% Set Point x1=aw* value
x1_sp=0.2262254109629;
% Controller gain value k
k=12e-6;

% Eisodos u
nH2in=5.45e-6;
nO2in=5.45e-6;
u_bif=nH2in+nO2in;

%Thermokrasia T
T=362;
%Constants
F=96487;
R=0.082059;
%1st-Scale Equation Quantities
%VA, VC Anode And Cathode Volumes Of Gas, NSO3 Sulfade Acid Groups In
%Membrane And Pw0 Water Vapor Pressure At T
VA=2.0e-4; VC=VA;
NSO3=4.5454e-4;
Pw0=0.01*exp(16.26-(3799.89)/(T-273.15+226.35));
%RM Antistasi PEMFC Membranis
mu=76; c0=0.01; w=0.07; xc=0.08;
RM=0.008466*(10^7*exp(-14*y(1)^0.2)-c0-exp(-2*((y(1)-xc)/w).^2)*mu/(w*sqrt(pi/2)));
%Lamb Membrane Water Content
lamb=14.9-44.7*2*y(1)+3*70.0*y(1)^2-4*26.5*y(1)^3-5*0.446*y(1)^4;
%V Efarmozomeni Tasi PEMFC
%V-Parametres
%Limit Values
kA = 0.572;
kc = 0.0572;
A = 1.5e-4;
V0 = 1.23;
VT = 0.15;
I0 = 0.12;
V= V0 - VT*log(1+(y(2)/I0))+ 2.15389e-5*T*log(y(1)^(-2)*(1-y(1)*Pw0-y(2)/(2*F*kA*A))^2
*(1-y(1)*Pw0-y(2)/(4*F*kc*A)));
%Water In Membrane+Water In Gas Phase
lhs=NSO3*lamb+(VA+VC)*Pw0/(R*T);
%out=[(daw/dt);i(aw)-y(2)]
out = [ (1/lhs)*( y(2)/(2*F) - ((u_bif+k*(y(1)-x1_sp))- (y(2)/(4*F)))*y(1)*Pw0) ;
        (V/(RM+RL))-y(2) ];
```

## pame\_k.m

```
% Initial conditions for aw=aw* and a guess for aw+=aw*+0.01 and aw-=aw*-0.01.
y0_plus= [0.236225410962926;0.5];
y0_minus=[0.216225410962926;0.5];
% A constant, singular mass matrix
M = diag([1 0]);
% Xronos tspan.
tspan = [0 30000];

options = odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','RelTol',1e-13,...
                'AbsTol',[1e-16 1e-16],'Refine',100);

% New Control Parametre Value u=u_sp+k*(x1-x1_sp) den to pairnoume
% san orisma ston ODE Epiliti;
[t,y_plus] = ode15s(@ftempk,tspan,y0_plus,options);

fprintf('Gia Arxiki Sinthiki aw+(t): %6.4f %6.4f.\n',y0_plus(1))
fprintf('Teliki Lisi ODE15s: %6.4f %6.4f.\n',y_plus(end,1),y_plus(end,2))

plot(t,y_plus(:,1))
```

```

xlim([0,30000])
ylim([0.1,0.701])
ylabel('aw(t)');
xlabel('Time(s)');
title('Time integration of aw*(t)=0.226 s.s. pertubated by 0.01/ODE15s
Solver/k=12e-6');

hold on

options = odeset('Mass',M,'MassSingular','yes','RelTol',1e-13,...
'AbsTol',[1e-16 1e-16],'Refine',100);

[t,y_minus] = ode15s(@ftempk,tspan,y0_minus,options);

fprintf('Gia Arxiki Sinthiki aw-(t): %6.4f %6.4f.\n',y0_minus(1))
fprintf('Teliki Lisi ODE15s: %6.4f %6.4f.\n',y_minus(end,1),y_minus(end,2))

plot(t,y_minus(:,1),'r-')
legend('aw+=aw*+0.01','aw- =aw*-0.01','location','NorthWest');

```

## arc\_anal.m

```

% Diagramma Diakladwsis (Kp*,aw*) Tis Metablitis aw Gia To Euros Timwn Tou
% Controller Gain Kp Me Parametro Elegxou To u: u=u_bif+k0*(y(1)-x1_sp)
% Oi Times TwN Ipoloipwn Parametrwn Tou Sistimatos
% (u,T,RL)=(10.9*10^(-6),362,1.007608684294020)

% Set Point x1=aw* value
x1_sp=0.2262254109629;

% Eisodos u
nH2in=5.45e-6;
nO2in=5.45e-6;
u_bif=nH2in+nO2in;

% Initial Controller gain value k apo u=u_bif+k0*(y(1)-x1_sp) stin ftemp.m

% Anw Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
scale=1e-5;
T=362;
RL=1.007608684294020;
%
u0=10.9e-6/scale;

k0=12.05e-6/scale;
y0=[0.328662077774430;0.464415220950979];
k1=12.00e-6/scale;
y1=[0.329424748370983;0.465540387571675];
ds0=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((k1-k0)^2))
%
%
k=2*k1-k0;
y=2*y1-y0;
%
lsave=0;
while y(1)<1 && scale*k>=-30e-6
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
k=2*k1-k0;
%Sintelestes x0' Kai k0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds0;
bhta=(k1-k0)/ds0;
%
while tol>1e-12
%f11 f21 Stoixeia
f=falgebraic(y,scale*k,T,RL);
%Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
N=alpha*(y-y1)+bhta*(k-k1)-ds0;
fun=[f;N];
%
%J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
J=jalgebraic(y,scale*k,T,RL);
%Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
Jac=[J;alpha' bhta];
dy=-Jac\fun;

```

```

%
y=y+dy(1:2);
k=k+dy(3);
%
tol=norm(dy);
%
end
%
% figure(1)
% plot(scale*k,y(1),'*')
% xlim([-30e-6,50e-6])
% ylim([0,0.6])
% xlabel('Kp')
% ylabel('aw')
% title('Bifurcation Diagram (aw*,Kp*) For Set Point aw=0.226 and
(u,T,RL)=(10.9,362,RL=1.0)/SIS')
% hold on
%
lsave=lsave+1;
ylsave0in(lsave)=y(1)';
ksave0in(lsave)=scale*k;
[lsave y(1)' scale*k];
%Anathesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
k0=k1;
k1=k;
%scale=scale*k0/y0(1);
end
% Inversal Of The Pairs Of Points (k*, aw*)
ylsave0=zeros(lsave,1);
ksave0=zeros(lsave,1);
for i=1:lsave
    ylsave0(i)=ylsave0in(lsave+1-i);
    ksave0(i)=ksave0in(lsave+1-i);
end

% Meso Anw Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
%
k0=12.00e-6/scale;
y0=[0.329424748370983;0.465540387571675];
k1=12.05e-6/scale;
y1=[0.328662077774430;0.464415220950979];
ds1=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((k1-k0)^2))
%
%
k=2*k1-k0;
%
msave=0;
while scale*k<30e-6 && scale*k>=-17.6e-6
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
k=2*k1-k0;
%Sintelestes x0' Kai k0' Stin Eksiswsi Iperipedou N
alpha=(y1-y0)/ds1;
bhta=(k1-k0)/ds1;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,scale*k,T,RL);
    %Eksiswsi Iperipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha'*(y-y1)+bhta*(k-k1)-ds1;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,scale*k,T,RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhta];
    dy=-Jac\fun;
    %
    y=y+dy(1:2);
    k=k+dy(3);
    %
    tol=norm(dy);
    %
end
%
% figure(1)
% plot(scale*k,y(1),'*')

```



```

% xlim([-30e-6,50e-6])
% ylim([0,0.6])
% xlabel('Kp')
% ylabel('aw')
% title('Bifurcation Diagram (aw*,Kp*) For Set Point aw=0.226 and
(u,T,RL)=(10.9,362,RL=1.0)/SIS')
% hold on
%
msave=msave+1;
y1save1(msave)=y(1)';
ksave1(msave)=scale*k;
[msave y(1)' scale*k];
%Anathesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
k0=k1;
k1=k;
%scale=scale*k0/y0(1);
end

% Meso Katw Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
%
k0=35.00e-6/scale;
y0=[0.004217808271380;0.001687195992289];
k1=35.01e-6/scale;
y1=[0.004235119611238;0.001693599072393];
ds2=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((k1-k0)^2))
%
%
k=2*k1-k0;
%
nsave=0;
while scale*k<50e-6 && scale*k>=-17.65e-6
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
k=2*k1-k0;
%Sintelestes x0' Kai k0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds2;
bhta=(k1-k0)/ds2;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,scale*k,T,RL);
    %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha'*(y-y1)+bhta*(k-k1)-ds2;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,scale*k,T,RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhta];
dy=-Jac\fun;
%
y=y+dy(1:2);
k=k+dy(3);
%
tol=norm(dy);
%
end
%
% figure(1)
% plot(real(scale*k),real(y(1)),'*')
% xlim([-30e-6,50e-6])
% ylim([0,0.6])
% xlabel('Kp')
% ylabel('aw')
% title('Bifurcation Diagram (aw*,Kp*) For Set Point aw=0.226 and
(u,T,RL)=(10.9,362,RL=1.0)/SIS')
% hold on
%
nsave=nsave+1;
y1save2in(nsave)=y(1)';
ksave2in(nsave)=scale*k;
[nsave y(1)' scale*k];
%Anathesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
k0=k1;
k1=k;

```

```

%scale=scale*k0/y0(1);
end
% Inversal Of The Pairs Of Points (k*, aw*)
y1save2=zeros(nsave,1);
ksave2=zeros(nsave,1);
for i=1:nsave
    y1save2(i)=y1save2in(nsave+1-i);
    ksave2(i)=ksave2in(nsave+1-i);
end
% Ipopentaplasiasmos Listas (5000) SimeiwN Katw Astathous Kladou
% Logw Anagkastika Mikrou Bimatos
y1save2_in=zeros(nsave,1);
ksave2_in_b=zeros(nsave,1);
for i=1:length(y1save2)/5
    y1save2_in(i)=y1save2(5*i);
    ksave2_in(i)=ksave2(5*i);
end
y1save2_inn=[y1save2(1);y1save2_in];
ksave2_inn=[ksave2(1);ksave2_in'];
y1save2=zeros(nsave/5+1,1);
ksave2=zeros(nsave/5+1,1);
for i=1:(nsave/5)+1
    y1save2(i)=y1save2_inn(i);
    ksave2(i)=ksave2_inn(i);
end

% Katwtero Grafima
% Initial condition for aw and a guess for i.
%
k0=35.05e-6/scale;
y0=[0.004305389381926;0.001719624366330];
k1=34.90e-6/scale;
y1=[0.004050129132891;0.001625344812087];
ds3=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((k1-k0)^2))
%
%
k=2*k1-k0;
%
osave=0;
while scale*k>=-30e-6
    tol=1;
    %
    y=2*y1-y0;
    k=2*k1-k0;
    %Sintelestes x0' Kai k0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
    alpha=(y1-y0)/ds3;
    bhta=(k1-k0)/ds3;
    %
    while tol>1e-12
        %f11 f21 Stoixeia
        f=falgebraic(y,scale*k,T,RL);
        %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
        N=alpha*(y-y1)+bhta*(k-k1)-ds3;
        fun=[f;N];
        %
        %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
        J=jalgebraic(y,scale*k,T,RL);
        %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
        Jac=[J;alpha' bhta];
        dy=-Jac\fun;
        %
        y=y+dy(1:2);
        k=k+dy(3);
        %
        tol=norm(dy);
        %
    end
    %
    % figure(1)
    % plot(real(scale*k),real(y(1)),'*')
    % xlim([-30e-6,50e-6])
    % ylim([0,0.6])
    % xlabel('Kp')
    % ylabel('aw')
    % title('Bifurcation Diagram (aw*,Kp*) For Set Point aw=0.226 and
    (u,T,RL)=(10.9,362,RL=1.0)/SIS')
    % hold on
    %
    osave=osave+1;
    y1save3(osave)=y(1)';
    ksave3(osave)=scale*k;

```

```

[osave y(1)' scale*k];
%Anthesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
k0=k1;
k1=k;
%scale=scale*k0/y0(1);
end

% Grafima Eutheia Set Point
% Initial condition for aw and a guess for i.
%
k0=50.85e-6/scale;
y0=[0.226225410962884;0.296307499797078];
k1=50.05e-6/scale;
y1=[0.226225410962883;0.296307499797076];
ds4=sqrt(sum((y1-y0).^2)+((k1-k0)^2))
%
%
k=2*k1-k0;
%
psave=0;
while scale*k>=-30e-6
tol=1;
%
y=2*y1-y0;
k=2*k1-k0;
%Sintelestes x0' Kai k0' Stin Eksiswsi Iperepipedou N
alpha=(y1-y0)/ds4;
bhta=(k1-k0)/ds4;
%
while tol>1e-12
    %f11 f21 Stoixeia
    f=falgebraic(y,scale*k,T,RL);
    %Eksiswsi Iperepipedou N Kai Newton Tipos
    N=alpha*(y-y1)+bhta*(k-k1)-ds4;
    fun=[f;N];
    %
    %J11, J21, J13, J21, J22, J23 Stoixeia
    J=jalgebraic(y,scale*k,T,RL);
    %Emploutismos Me J31, J32, J33 Stoixeia
    Jac=[J;alpha' bhta];
dy=-Jac\fun;
%
y=y+dy(1:2);
k=k+dy(3);
%
tol=norm(dy);
%
end
%
% figure(1)
% plot(real(scale*k),real(y(1)),'*')
% xlim([-30e-6,50e-6])
% ylim([0,0.6])
% xlabel('Kp')
% ylabel('aw')
% title('Bifurcation Diagram (aw*,Kp*) For Set Point aw=0.226 and
(u,T,RL)=(10.9,362,RL=1.0)/SIS')
% hold on
%
psave=psave+1;
y1save4in(psave)=y(1)';
ksave4in(psave)=scale*k;
[psave y(1)' scale*k];
%Anthesi Newn Timwn
y0=y1;
y1=y;
k0=k1;
k1=k;
%scale=scale*k0/y0(1);
end
% Inversal Of The Pairs Of Points (k*, aw*)
y1save4=zeros(psave,1);
ksave4=zeros(psave,1);
for i=1:psave
    y1save4(i)=y1save4in(psave+1-i);
    ksave4(i)=ksave4in(psave+1-i);
end
%
%

```

```
% List Of Points Of The Whole Bifurcation Diagram
y1save=[ksave0;ksave1';real(ksave2);ksave3';ksave4];
ksave=[y1save0;y1save1';real(y1save2);y1save3';y1save4];
```