



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΟΣ PEM FUEL CELL

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΤΣΑΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ν. ΜΑΡΚΑΤΟΣ
(ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ)

ΣΥΝΕΡΓΑΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Σ. ΠΙΣΤΙΚΟΠΟΥΛΟΣ
(IMPERIAL COLLEGE OF LONDON)

ΑΘΗΝΑ 2011

Ευχαριστίες

Με αυτή την πτυχιακή εργασία ολοκληρώνεται μία πεντάχρονη πορεία σπουδών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εργασία κατά μεγάλο ποσοστό εκπονήθηκε στο Imperial College of London στα πλαίσια συνεργασίας του καθηγητή μου κ.Ν.Μαρκάτου και του καθηγητή του Imperial κ.Σ.Πιστικόπουλου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ.Μαρκάτο για τη βοήθεια που μου παρείχε αλλά και την παρότρυνση του να μεταβώ στο εξωτερικό για την εκπόνηση της εργασίας μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης θέλω να πω στον κ.Σ.Πιστικόπουλο που με προθυμία με δέχτηκε στο εργαστήριο του στο Center of Process Systems Engineering του Imperial και μου έδωσε τη δυνατότητα να εργαστώ σε ένα σπουδαίο πανεπιστημιακό περιβάλλον.

Για τη πολύτιμη βοήθεια τους θέλω να ευχαριστήσω ακόμα τους Δρ.Χρήστο Πάνο, Δρ.Κώστα Κουραμά, Δρ. Αλέξανδρο Κυπαρισίδη και Δρ. Μιχάλη Κουτίνα που μαζί με την Ελένη Πεφάνη και τη Σταματίνα Ζαβιτσάνου βοήθησαν τα μέγιστα για το καλό αποτέλεσμα της παρούσης.

Ευχαριστώ επίσης όλους τους καθηγητές της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν αυτά τα πέντε χρόνια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου και πάνω από όλους τον Λουκά Ζιώμα που μέσα στο κλίμα συνεργασίας που αναπτύξαμε υψώσαμε στη νιοστή, την πρόοδο μας.

Πίνακας Περιεχομένων

Εισαγωγή.....	1
Τι είναι τα Fuel Cells;.....	3
Βασική λειτουργία	4
Διαφορετικοί τύποι Fuel Cell	6
Απόδοση ενός Fuel Cell.....	9
Πώς ορίζεται συνήθως η απόδοση ενός Fuel Cell.....	12
Το θεωρητικό δυναμικό. Η εξίσωση του Nernst.	12
Απώλειες.....	14
Απώλειες Ενεργοποίησης	14
Απώλειες Ωμικές.....	15
Απώλειες Συγκέντρωσης.....	16
Αποθήκευση του καυσίμου	17
Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	19
Μαθηματικά Μοντέλα.....	19
Μοντέλα με βάση το χρόνο. Τα λεγόμενα 0-D μοντέλα.	19
Μοντέλα μίας διάστασης.	20
Μοντέλα δύο διαστάσεων.....	22
Μοντέλα τριών διαστάσεων.....	23
Το PEM Fuel Cell.....	25
Τροφοδοσία	26
Υγραντήρας	28
Μοντέλο Υγραντήρα	30
Μοντέλο για τις Εισόδους Καθόδου και Ανόδου	33
Το Κελί.....	36
Το Μοντέλο για την Κάθοδο.....	37
Το Μοντέλο για την Άνοδο	41
Τα Στρώματα Διάχυσης (Gas Diffusion Layers-GDL).....	44
Μοντέλο για τα Στρώματα Διάχυσης.....	46
Τα Ηλεκτρόδια - Ο Καταλύτης	55
Τα Διπολικά Πιάτα (Bipolar Plates).....	57

Η Μεμβράνη	60
Τα φαινόμενα μεταφοράς νερού μέσα από τη μεμβράνη.....	61
Η Ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion®	62
Το Μοντέλο για τη Μεμβράνη.....	65
Υπολογισμός Δυναμικού του Κελιού	68
Θερμοκρασία και Σύστημα Ψύξης.....	71
Παρουσίαση αποτελεσμάτων	78
Ροές Εισόδου	80
Πιέσεις	81
Θερμοκρασία	82
Διαχείριση νερού	83
Ροή νερού μέσα στη μεμβράνη	83
Ροή νερού στην Έξοδο της Συσκευής	84
Δυναμικό και Ισχύς	85
Αξιολόγηση του Μοντέλου	87
Εκτίμηση Κύκλου Ζωής (EKZ).....	88
Υφιστάμενη Κατάσταση - Κόστος και Προοπτικές	91
Παράρτημα Ι	94
To Charged Double Layer Capacitance	94
Coupled Stirred Tank Reactor	94
Διάχυση κατά Knudsen	95
Η εξίσωση Butler-Volmer.....	95
Παράδοξο του Shroeder	96
Το φαινόμενο της Υστέρησης	96
Η Εξίσωση Stefan-Maxwell για τη διάχυση	97
Παράρτημα ΙΙ	98
Πίνακας Σταθερών	98
Βιβλιογραφία	100

Εισαγωγή

Το 2008 η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας έφτασε περίπου τα **11295 Mtoe** με το 80% αυτής να προέρχεται από την καύση ορυκτών καυσίμων όπως το πετρέλαιο και ο άνθρακας (BP, 2009). Το 2009, γίναμε μάρτυρες της πρώτης παγκόσμιας πτώσης σε όρους ενεργειακής κατανάλωσης από το 1982, η οποία έφτασε το **1.1%**. Η πτώση ήταν αποτέλεσμα της οικονομικής κρίσης και της γενικότερης επιβράδυνσης της παγκόσμιας οικονομίας η οποία είχε συνέπεια την μείωση της κατανάλωσης σε Βόρειο Αμερική και Ευρώπη. Το 2010 η συνολική κατανάλωση αυξήθηκε πάλι σε ποσοστό **5.5%** ενώ η Κίνα ξεπέρασε τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής σε όρους συνολικής κατανάλωσης κατά **11%** (Enerdata, 2011). Η Ινδία βρίσκεται στην τρίτη θέση της κατάταξης. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση (με βάση το 2010):



Σχήμα 1: Παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση

Έτσι λοιπόν, ο άνθρωπος καταναλώνοντας ενέργεια και εκμεταλευόμενος τους φυσικούς πόρους του πλανήτη, αφήνει αυτό που ονομάζουμε **“Οικολογικό Αποτύπωμα”**. Το Οικολογικό Αποτύπωμα είναι ένα μέτρο που χρησιμοποιούμε για να δείξουμε το μέγεθος της ανθρώπινης ζήτησης από το παγκόσμιο οικοσύστημα. Συγκρίνει τη συνολική ζήτηση σε πόρους του

ανθρώπου με την δυνατότητα που έχει το πλανητικό μας οικοσύστημα να τις αναδημιουργήσει (Γ.Ζιώμας, 2007). Πιο αναλυτικά, αντιπροσωπεύει το ποσό της βιολογικά παραγωγικής χερσαίας και θαλάσσιας περιοχής που απαιτείται για να αναδημιουργηθούν οι πόροι που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος αλλά και για να απορροφηθούν χωρίς συνέπειες τα παραγόμενα απορρίματα.

Σε ένα κόσμο με περιορισμένα αποθέματα φυσικών πόρων και μιας συνεχούς αύξησης των ενεργειακών μας αναγκών, υπάρχει η απόλυτη ανάγκη για εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο, επιστήμονες σε όλο τον κόσμο προσπαθούν να δημιουργήσουν νέες τεχνολογίες που να ανταποκρίνονται στις ανθρώπινες απαιτήσεις. Τρόποι να εκμεταλευόμαστε την ηλιακή, την αιολική, την γεωθερμική ή την παλλιροϊκή ενέργεια έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια. Ανάμεσα στις νέες αυτές τεχνολογίες που δημιουργήθηκαν για την μείωση του Οικολογικού Αποτυπώματος βρίσκονται οι Κυψέλες Καυσίμων ή διεθνώς γνωστές ως Fuel Cells (FC). Τα Fuel Cells είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος απευθείας από τη χημική ενέργεια του καυσίμου και χρησιμοποιούνται τόσο σε σταθερές όσο και σε κινητές μονάδες.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί μια μελέτη επάνω στα Fuel Cells και συγκεκριμένα στα λεγόμενα **Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEM FC)**. Αρχικά θα μιλήσουμε για τα βασικά χαρακτηριστικά και τις αρχές της τεχνολογίας και μετά θα αναπτύξουμε ένα μαθηματικό μοντέλο σε προγραμματιστικό περιβάλλον ώστε να προβλέψουμε και να προσεγγίσουμε όσο το δυνατόν καλύτερα την συμπεριφορά ενός πραγματικού PEMFC συστήματος.

Τι είναι τα Fuel Cells;

Τα Fuel Cells είναι μονάδες παραγωγής ενέργειας . Χρησιμοποιούν κάποιο καύσιμο ως τροφοδοσία και ως έξοδο έχουν τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται σε ηλεκτροχημικά φαινόμενα και είναι ίδια με εκείνη των μπαταριών με τη διαφορά ότι τα Fuel Cells είναι συσκευές που μπορούν να παρέχουν συνεχώς ηλεκτρικό ρεύμα όσο τροφοδοτούνται με καύσιμο. Αντίθετα οι μπαταρίες, έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής αφού έχουν αποθηκευμένο φορτίο το οποίο και καταναλώνουν με τη χρήση τους. Στα Fuel Cells εκμεταλευόμαστε την αποθηκευμένη ενέργεια στα μόρια του καυσίμου μετατρέποντάς την απευθείας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή ακριβώς η απευθείας μετατροπή είναι και το βασικό πλεονέκτημα αυτών των συσκευών ως προς τις μηχανές εσωτερικής καύσεως.

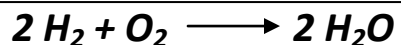
Σε όρους λειτουργίας λοιπόν τα Fuel Cells είναι πολύ πιο αποδοτικά από τις μηχανές καύσεως (αποδόσεις που φτάνουν και το 60% σε αντίθεση με τις μηχανές εσωτερικής καύσεως που φτάνουν περίπου το 25%) και το γεγονός ότι μπορούν να κατασκευαστούν χωρίς καθόλου κινητά μέρη τους δίνει το πλεονέκτημα της μεγάλης διάρκειας ζωής και της πολύ χαμηλού θορύβου λειτουργίας. Επίσης, η εκπομπή σε ρύπους κατά τη λειτουργία είναι πρακτικά μηδενική αφού το μόνο προϊόν αντίδρασης είναι το καθαρό νερό. Σε σύγκριση με τις μπαταρίες, παρουσιάζεται ένα σημαντικό επίσης πλεονέκτημα. Τα Fuel Cells έχουν τη δυνατότητα και ανάλογα με το μέγεθος να παράγουν ενέργεια σε ένα πολύ μεγάλο εύρος που ξεκινά από μερικά watts (μικρές συσκευές) μέχρι και μονάδες παραγωγής της τάξεως των δεκάδων MW.

Και ενώ η τεχνολογία των Fuel Cells παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων, έχει ωστόσο και μερικές αδυναμίες. Η μεγαλύτερη εξ αυτών είναι το κόστος. Μέχρι στιγμής και παρά τη συνεχή ελάττωσή του, το κόστος κατασκευής παραμένει ιδιαίτερα υψηλό. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι ο περιορισμός της κατά όγκο πυκνότητας ισχύος. Επίσης τίθεται ένα σημαντικό ζήτημα αποθήκευσης του καυσίμου ιδιαίτερα όταν πρόκειται για κινητές μονάδες (π.χ. αυτοκίνητα). Το υδρογόνο που είναι και το πιο αποδοτικό μέχρι τώρα καύσιμο για Fuel

Cells, απαιτεί δοχεία που αντέχουν μεγάλες πιέσεις κατά την αποθήκευση ενώ η χρήση άλλων καυσίμων όπως βενζίνη, μεθανόλη κ.ά. απαιτούν τη χρήση κάποιου είδους **αναμορφωτή**.

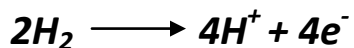
Βασική λειτουργία

Ο βασικός τρόπος λειτουργίας των Fuel Cells είναι απλός. Η πρώτη επίδειξη έγινε από τον William Grove το 1839. Ο Grove κατά τη διάρκεια πειραμάτων που έκανε επάνω στην ηλεκτρόλυση, διαπίστωσε ότι το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό. Η δράση που λάμβανε χώρα επάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου ήταν:

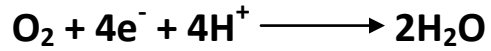


Για να καταλάβουμε καλύτερα το φαινόμενο πρέπει να εξετάσουμε χωριστά τις δράσεις που συμβαίνουν σε κάθε ηλεκτρόδιο. Για τους διάφορους τύπους Fuel Cell, οι δράσεις είναι φυσικά διαφορετικές. Θα αναλύσουμε τους βασικούς τύπους αργότερα. Προς το παρόν μένοντας κοντά στη διάταξη του Grove, δηλαδή χρησιμοποιώντας έναν όξινο ηλεκτρολύτη μπορούμε να διαπιστώσουμε πως ακριβώς παράγεται το ηλεκτρικό ρεύμα. Ας πάρουμε την πιο απλή μορφή:

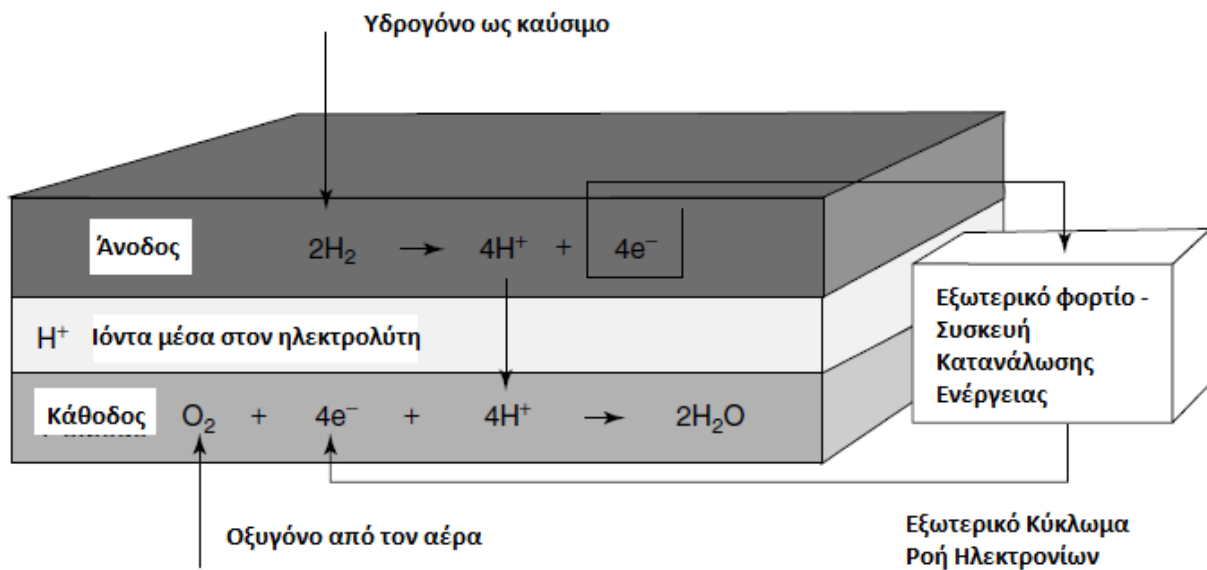
Στην άνοδο ενός fuel cell που έχει κάποιον όξινο ηλεκτρολύτη, το υδρογόνο που φτάνει στο ηλεκτρόδιο ιονίζεται ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και δημιουργώντας πρωτόνια H^+ , κατά την αντίδραση:



Από την άλλη πλευρά το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που έχουν φτάσει στη κάθοδο και τα πρωτόνια από τον ηλεκτρολύτη παράγοντας νερό κατά την απλή αντίδραση:



Να σημειώσουμε φυσικά ότι τα δύο ηλεκτρόδια είναι μεταξύ τους συνδεδεμένα και ότι ο ηλεκτρολύτης δεν πρέπει να επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρονίων μέσα από αυτόν. Στη συνέχεια θα δούμε ότι ένα βασικό χαρακτηριστικό των fuel cells είναι ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούν. Εάν ο ηλεκτρολύτης είναι κάποιο πολυμερές που επιτρέπει επιλεκτικά τη διάχυση μόνο των πρωτονίων, τότε αυτός λέγεται **Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων (Proton Exchange Membrane)** και χαρακτηρίζει και τον τύπο του Fuel Cell. Το σχήμα δείχνει τα προαναφερθέντα φαινόμενα:



Σχήμα 2: Απλή διάταξη ενός fuel cell υδρογόνου (J.Larminie, 2003).

Διαφορετικοί τύποι Fuel Cell

Αφήνοντας πίσω τις διάφορες πρακτικές δυσκολίες και τα κόστη, δύο είναι τα κύρια προβλήματα που αντιμετωπίζει ένα fuel cell:

- Το πρώτο αφορά την ταχύτητα της αντίδρασης διάσπασης των μορίων σε ιόντα και ηλεκτρόνια, η οποία είναι πολύ αργή με αποτέλεσμα όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τον περιορισμό στην τιμή πυκνότητας ρεύματος και ισχύος και
- Το γεγονός ότι το υδρογόνο είναι ένα γενικά δυσεύρετο καύσιμο (τουλάχιστον η ανάκτηση του είναι αρκετά δύσκολη).

Έτσι λοιπόν, στο πλαίσιο αυτών των δυσκολιών οι επιστήμονες έχουν αναπτύξει διάφορους τύπου fuel cell εκ των οποίων ξεχωρίζουμε κυρίως έξι:

- **Αλκαλικά** ή Alkaline (**AFC**)
- **Μεμβράνης ανταλλαγής Πρωτονίων** ή Proton Exchange Membrane (**PEMFC**)
- **Απευθείας Μεθανόλης** ή Direct Methanol (**DMFC**)
- **Φωσφορικού Οξέος** ή Phosphoric Acid (**PAFC**)
- **Τετηγμένου Άνθρακα** ή Molten Carbonate (**MCFC**)
- **Στερεού Οξειδίου** ή Solid Oxide (**SOFC**)

Τα **AFC** έχουν σαν κινητήριο ιόν υδροξύλια (OH^-) και λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 50-200 °C. Το πρόβλημα της αργής αντίδρασης ξεπερνάται με τη χρήση αρκετά πορώδων ηλεκτροδίων, του καταλύτη από πλατίνα και κάποιες φορές λόγω και υψηλής πίεσης λειτουργίας. Ένα χαρακτηριστικό τους είναι ότι παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα ενεργοποίησης, γεγονός που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα ειδικά στην περίπτωση που το fuel cell λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης πολλές φορές τα AFCs δε χρειάζονται διπολικές πλάκες για να ενωθούν μεταξύ τους. Το κόστος τους δε παραμένει αρκετά χαμηλότερο των υπολοίπων τύπων fuel cell. Τα AFC χρησιμοποιηθήκαν με επιτυχία σε διαστημικά αεροσκάφη όπως η αποστολή Apollo (J.Larminie, 2003).

Όσον αφορά τα **PEMFC**, θα γίνει ιδιαίτερη αναφορά στη συνέχεια της παρούσας εργασίας. Προς το παρόν να αναφέρουμε ότι το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας είναι μεταξύ 30-100

°C, η απόδοση φτάνει και το 60% και ότι κινητήριο ιόν είναι το υδρογονοκατιόν H^+ . Τα PEMFC χρησιμοποιούν μία μεμβράνη από ειδικό πολυμερές το οποίο επιτρέπει τη διέλευση μόνο των πρωτονίων. Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης σε διαστημικές αποστολές και σήμερα ευρέως σε οχήματα κυκλοφορίας αλλά και σε μικρής κλίμακας μονάδες **CHP** (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.3, 2003).

Τα **Direct Methanol Fuel Cells** μοιάζουν πολύ στα χαρακτηριστικά με τα PEMFC. Η διαφορά τους είναι ότι χρησιμοποιούν αντί υδρογόνο για καύσιμο, απευθείας μεθανόλη. Κινητήριο ιόν είναι το υδρογονοκατιόν H^+ και λειτουργούν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 20-90 °C. Το σημαντικό πλεονέκτημα αυτή της τεχνολογίας είναι ότι παρουσιάζει ευκολία στην αποθήκευση του καυσίμου (μεθανόλης) έναντι του υδρογόνου και τελικά η ενεργειακή πυκνότητα φαίνεται να είναι μεγαλύτερη. Από την άλλη πλευρά όμως δεν αποδίδει τη ίδια ισχύ όπως τα PEMFC (25-30%). Για αυτό το λόγο η χρήση τους έχει περιοριστεί σε μικρής ισχύος συσκευές με μεγάλο χρόνο λειτουργίας όπως π.χ. τα κινητά τηλέφωνα (Akbari, 2005).

Τα **Phosphoric Acid Fuel Cells** ήταν τα πρώτα που γνώρισαν μεγάλη εμπορική ισχύ. Εγκατεστημένες μονάδες υπάρχουν ανά τον κόσμο κυρίως σε Αμερική, Ιαπωνία και Ευρώπη. Λειτουργούν σε θερμοκρασίες περίπου 220 °C και η ισχύς φτάνει συνήθως τα 200kW. Χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη το φωσφορικό οξύ ο οποίος συνδυάζει σταθερότητα και ευχρηστία και επιτρέπει τα κινητήρια ιόντα υδρογόνου (H^+) να διαχέονται μέσα από αυτόν. Τέτοιες μονάδες που χρησιμοποιούνται κυρίως ως CHP, χρειάζονται και έναν αναμορφωτή (reformer) ο οποίος θα διοχετεύει το σύστημα με το απαραίτητο υδρογόνο. Το τελευταίο έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου αλλά και του κόστους της μονάδας (J.Larminie, 2003).

Ένα ακόμα είδος fuel cell που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον είναι τα **Solid Oxide Fuel Cells**. Αυτά χρησιμοποιούνται σε μεγάλες μονάδες CHP που ξεκινούν από 2kW και φτάνουν τα MW. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας που φτάνουν ακόμα και τους 1000 °C, επιτρέπουν μεγάλες ταχύτητες αντίδρασης αλλά απαιτούν και προηγμένα κεραμικά υλικά που αντέχουν σε αυτά τα μεγέθη. Δεν χρειάζεται εξωτερικός αναμορφωτής καθώς το καύσιμο που συνήθως είναι μεθανόλη αναμορφώνεται εσωτερικά. Το κινητήριο ιόν είναι αυτή τη φορά το ανιόν οξυγόνου O^{2-} ενώ ο ηλεκτρολύτης είναι συνδυασμός από Ζιρκόνιο και Υττρία. Τα ηλεκτρόδια

ανόδου είναι συνήθως από Ζιρκόνιο και κάποιο μέταλλο ενώ για την κάθοδο χρησιμοποιείται Στρόδιο με Λανθάνιο (J.Larminie, 2003).

Τέλος, ο τύπος **Molten Carbonate Fuel Cell**, παρουσιάζει το χαρακτηριστικό ότι χρειάζεται διοξείδιο του άνθρακα για τη λειτουργία του. Χρησιμοποιεί απευθείας καύσιμο μεθανόλη ή συνδυασμό υδρογόνου – μονοξειδίου. Τα ηλεκτρόδια είναι φτιαγμένα από νικέλιο και ο ηλεκτρολύτης από ένα συνδυασμό ανθρακικού λιθίου, καλίου και νατρίου. Η θερμοκρασίες λειτουργίας φτάνουν και τους 1000 °C αλλά συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 600-700 °C. Χρησιμοποιούνται για μονάδες CHP που φτάνουν μέχρι το επίπεδο των MW (J.Larminie, 2003).

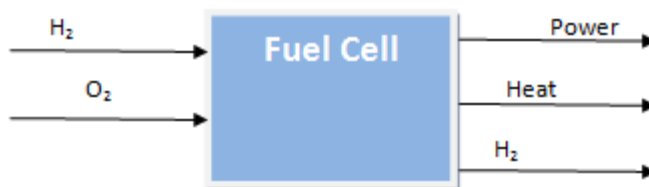
Παρακάτω φαίνοντα συγκεντρωτικά οι διάφοροι τύποι Fuel Cell:

Τύπος Fuel Cell	Κινητήριο Ιόν	Θερμοκρασία Λειτουργίας	Εφαρμογές
Alkaline (AFC)	OH^-	50-200 °C	Χρησιμοποιήθηκε σε διαστημικές αποστολές
Proton Exchange Membrane (PEM)	H^+	30-100 °C	Οχήματα αλλά και μονάδες CHP (οικιακές και μη)
Direct Methanol (DMFC)	H^+	20-90 °C	Συμβατό για συστήματα χαμηλής ισχύος που λειτουργούν για μεγάλα διαστήματα
Phosphoric Acid (PAFC)	H^+	~220 °C	Μεγάλα συστήματα παραγωγής ηλεκτρισμού
Molten Carbonate (MCFC)	CO_3^{2-}	~650 °C	Μετρίου μεγέθους μονάδες παραγωγής
Solid Oxide (SOFC)	O^{2-}	500-1000 °C	Μεγάλες μονάδες παραγωγής

Πίνακας 1: Διάφοροι τύποι fuel cell (R. O'Hayre, 2006).

Απόδοση ενός Fuel Cell

Πρωτού προχωρήσουμε στην ανάλυση ενός συστήματος κυψέλης καυσίμων, σκόπιμο είναι να εξετάσουμε και να καταλάβουμε τί σημαίνει απόδοση για μία τέτοια συσκευή. Σε αυτό το κεφάλαιο θα δείξουμε επίσης τις αιτίες εξαιτίας των οποίων η απόδοση περιορίζεται. Ας ερευνήσουμε την πιο απλή περίπτωση που είναι εκείνη του κελιού το οποίο λειτουργεί με τροφοδοσία υδρογόνου και οξυγόνου όπως φαίνεται παρακάτω:



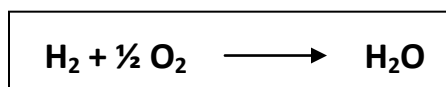
Σχήμα 3: Ένα απλό Fuel Cell

Η συνολική ισχύς μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από το γνωστό τύπο:

$$P = V \times I \quad (1)$$

Για να υπολογίσει κανείς την απόδοση μίας τέτοιας συσκευής πρέπει να λάβει υπόψην του την ενέργεια του ρεύματος εισόδου αλλά και της εξόδου. Αυτό δεν είναι εύκολο για την περίπτωση του fuel cell για τον απλό λόγο ότι η ενέργεια για την οποία μιλάμε είναι εκείνη που βρίσκεται αποθηκευμένη στα μόρια των ενώσεων που λαμβάνουν μέρος στην διεργασία, δηλαδή στην περίπτωσή μας του H_2 , του O_2 και του H_2O .

Για τα fuel cells, η **ελεύθερη ενέργεια του Gibbs (G)** είναι ο καλύτερος τρόπος για να μελετήσει κανείς την απόδοση. Για την ακρίβεια χρησιμοποιούμε την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (Δg_f). Η αλλαγή στην ενέργεια σχηματισμού μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων είναι αυτή που μας δίνει την ενέργεια που ελευθερώθηκε. Ας θεωρήσουμε την αντίδραση:



Με βάση τα παραπάνω και για γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs, έχουμε:

$$\Delta g_f = g_{fproducts} - g_{freactants} \quad (2)$$

$$\Delta g_f = g_{fH_2O} - g_{fH_2} - g_{fO_2} \quad (3)$$

Η εξίσωση αυτή για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας δίνει τα αποτελέσματα που συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Νερό	Θερμοκρασία (οC)	Δg (kJ/mol)
Υγρό	25	-237.2
Υγρό	80	-228.2
Αέριο	80	-226.1
Αέριο	100	-225.2
Αέριο	200	-220.4
Αέριο	400	-210.3
Αέριο	600	-199.6
Αέριο	800	-188.6
Αέριο	1000	-177.4

Πίνακας 2: Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs για διάφορες θερμοκρασίες (J.Larminie, 2003) .

Να σημειώσουμε ότι το αρνητικό πρόσημο υποδεικνύει ότι η ενέργεια απελευθερώνεται από το σύστημα. Επίσης οι τιμές αυτές αφορούν διεργασία η οποία είναι πλήρως αντιστρεπτή. Όλη δηλαδή η χημική ενέργεια που περιέχεται στα μόρια μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Κάτι τέτοιο όπως θα δούμε και στη συνέχεια ότι φυσικά δεν είναι εφικτό.

Ας εξετάσουμε τώρα την απόδοση του fuel cell με κύριο κριτήριο το δυναμικό που μπορεί να αποδώσει η συσκευή.

Για τα PEMFC είναι σαφές πλέον ότι κινητήριο ιόν είναι το H^+ . Με βάση την αντίδραση σχηματισμού του νερού που λαμβάνει χώρα εντός του κελιού, λαμβάνονται για κάθε μόριο H_2 , δύο ηλεκτρόνια τα οποία και περνούν μέσω εξωτερικού κυκλώματος από την άνοδο προς την κάθοδο. Έτσι για κάθε mole H_2 έχουμε **2N** τον αριθμό ηλεκτρόνια, όπου N ο αριθμός Avogadro.

Αν το φορτίο του ηλεκτρονίου είναι $-e$, τότε το συνολικό φορτίο που μεταφέρεται στο κύκλωμα είναι:

$$-2Ne = -2F \quad (4)$$

Όπου F είναι η σταθερά του Faraday ίση με 96,485 Coulombs. Τώρα, υποθέτοντας ότι E είναι το δυναμικό που δημιουργείται από το κελί, τότε το συνολικό έργο που παράγεται για την μετακίνηση αυτού του φορτίου είναι:

$$W = \text{φορτίο} \times \text{δυναμικό} = -2 \times F \times E \quad (5)$$

το οποίο εάν υποθέσουμε ότι απαλλάσσεται από κάθε είδους απώλειες είναι ίσο με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs που αναφέραμε προηγουμένως (Δg_f).

Έχουμε λοιπόν:

$$\Delta g_f = -2 \times F \times E \quad (6)$$

ή

$$E = \frac{-(\Delta g_f)}{2F} \quad (7)$$

Αυτή η εξίσωση μας δίνει την ηλεκτροπαραγωγό δύναμη (electromotive force) ή απλά το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ενός fuel cell υδρογόνου (Κουλουμπή, 2005). Για παράδειγμα, σε μία συνήθη θερμοκρασία λειτουργίας ενός PEMFC που είναι περίπου 80°C , έχουμε και με βάση τον πίνακα :

$$E = \frac{-(-226.1)}{2 \times 96,485} = 1.17V$$

Να επαναλάβουμε για ακόμη μια φορά ότι αποτελέσματα όπως το παραπάνω περιλαμβάνουν πλήρως ανεστρεπτές διεργασίες, καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο ως τροφοδοσίες και πίεση λειτουργίας 0.1MPa. Για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας χρησιμοποιούμε αντί της

εκφράσεως (7), χρησιμοποιούμε την εξίσωση του Nernst. Για αυτήν θα μιλήσουμε και παρακάτω.

Πώς ορίζεται συνήθως η απόδοση ενός Fuel Cell.

Πολλοί διαφορετικοί τρόποι έχουν προταθεί για την αξιολόγηση μιας κυψέλης καυσίμου. Η αλήθεια είναι όμως ότι παρουσιάζονται πολλές δυσκολίες και προβληματισμοί. Για παράδειγμα, αν λάβει κανείς υπόψη του για τον υπολογισμό της απόδοσης το λόγο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs προς την ενέργεια που θα παραγόταν αν το υδρογόνο λάμβανε μέρος σε μια αντίδραση καύσης - με λίγα λόγια μιλάμε για την ενθαλπία σχηματισμού νερού - τότε τίθεται το πρόβλημα ποιά ενθαλπία θα επιλέγαμε. Εκείνη της υγρής ή της αέριας φάσης;

Εξαιτίας τέτοιου είδους προβλημάτων προτιμάται να υπολογίζεται η απόδοση του Fuel Cell με βάση το θεωρητικό και το παραγόμενο δυναμικό (J.Larminie, 2003) . Αν V_c είναι το παραγόμενο δυναμικό και η θερμοκρασία λειτουργείας είναι $80\text{ }^\circ\text{C}$, τότε έχουμε:

$$\text{Απόδοση} = \frac{V_c}{1.17} \times 100\% \quad (8)$$

Το θεωρητικό δυναμικό. Η εξίσωση του Nernst.

Ας δούμε με ποιό τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε το θεωρητικό δυναμικό. Δείξαμε παραπάνω ότι το δυναμικό ανοιχτού ηλεκτρικού κυκλώματος δίδεται από τη σχέση:

$$E = \frac{-(\Delta g_f)}{2F}$$

Η αλήθεια είναι όμως ότι στην πραγματικότητα το θεωρητικό δυναμικό απέχει από αυτήν την έκφραση για τον απλό λόγο ότι εκτός από τη θερμοκρασία που λάβαμε υπόψη αρχικά, σημαντικό ρόλο παίζουν και άλλοι παράγοντες όπως για παράδειγμα η πίεση ιδίως όταν μιλάμε για αέρια (Κουλουμπή, 2005). Πρέπει λοιπόν να υπολογίσουμε το νέο μέγιστο (θεωρητικό) δυναμικό.

Ας εισάγουμε την έννοια της ενεργότητας η οποία είναι ο λόγος της μερικής πίεσης ενός συστατικού προς την κανονική πίεση (1bar ή 0.1 MPa).

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} \quad (9)$$

Τώρα υπολογίζοντας την ενέργεια Gibbs για την αντίδραση σχηματισμού του νερού έχουμε:

$$\Delta g_f = \Delta g_f^\circ - RT \ln\left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}\right) \quad (10)$$

Και διαιρώντας με 2F παίρνουμε:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}\right) \quad (11)$$

Τώρα για τις ενεργότητες αντικαθιστούμε ως:

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^\circ}, \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^\circ}, \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^\circ} \quad (12)$$

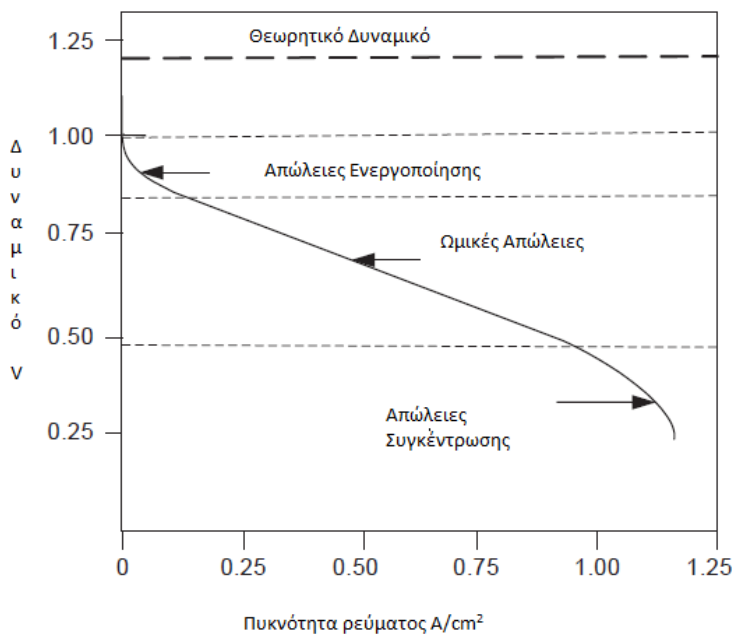
Παίρνουμε τελικά:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (13)$$

Η παραπάνω εξίσωση καλείται **εξίσωση του Nernst** και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του μέγιστου δυναμικού σε κυψέλες καυσίμων. Η εξίσωση θα χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα εργασία όπως θα διαπιστωθεί και σε παρακάτω κεφάλαιο.

Απώλειες

Αναφέραμε αρκετές φορές ότι υπάρχουν αρκετοί λόγοι περιορισμού του δυναμικού ενός fuel cell. Όταν η συσκευή βρίσκεται σε λειτουργία το δυναμικό που τελικά παράγεται είναι μικρότερο από το αναμενόμενο. Αν δούμε το διάγραμμα του δυναμικού συναρτήσει της έντασης του ρεύματος (ή της πυκνότητας ρεύματος) αυτό θα έχει την παρακάτω μορφή:



Σχήμα 4: Τυπική Καμπύλη πόλωσης (J.Pukrushpan, 2004).

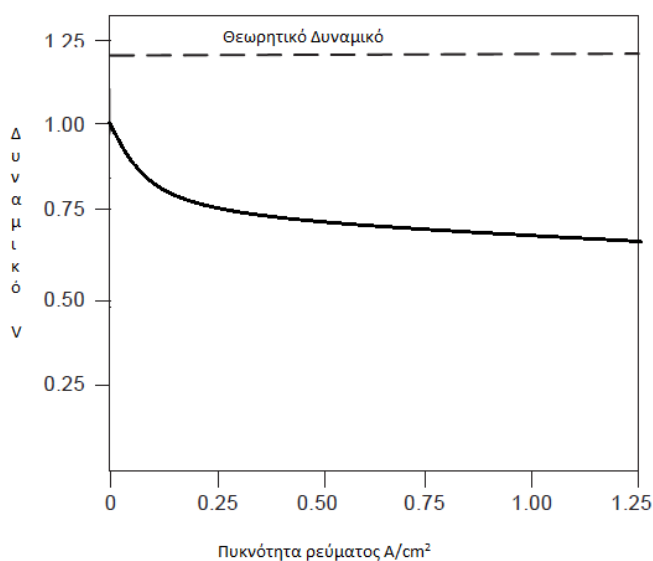
Οι απώλειες αυτές που είναι εμφανείς στο από πάνω διάγραμμα είναι κυρίως τριών ειδών:

- 1) Απώλειες Ενεργοποίησης
- 2) Απώλειες Ωμικές
- 3) Απώλειες Συγκέντρωσης

Απώλειες Ενεργοποίησης

Όπως προκύπτει και από τη ονομασία τους, το είδος αυτό των απωλειών έχει να κάνει με την ανάγκη να κινηθούν τα ηλεκτρόνια από την άνοδο στην κάθοδο καθώς και να σπάσουν οι

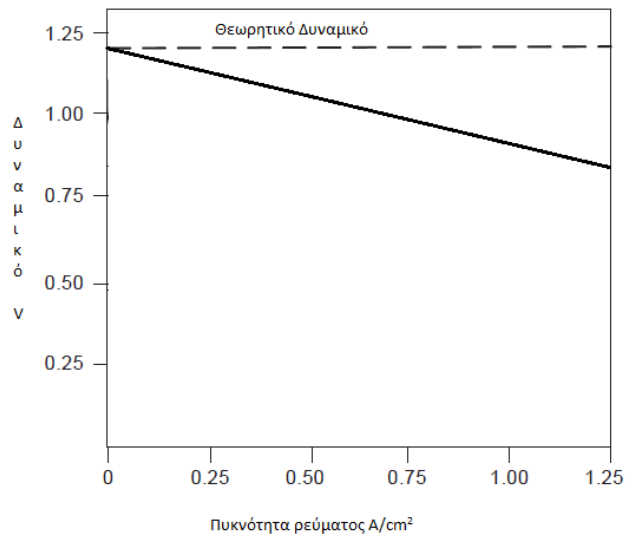
δεσμοί τόσο του υδρογόνου όσο και του οξυγόνου στην κάθοδο. Χαρακτηριστικό είναι ότι η αντίδραση της οξείδωσης του υδρογόνου στην άνοδο είναι κατά πολύ ταχύτερη από εκείνη της αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο, γι'αυτό και η δεύτερη είναι αυτή που συνεισφέρει περισσότερο στις απώλειες. Η σχέση μεταξύ του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος δίδεται από την εξίσωση **Tafel** και αφορά κατά το πλείστον το στάδιο ενεργοποίησης του fuel cell (το ξεκίνημα της αντίδρασης), σε χαμηλές δηλαδή εντάσεις ρεύματος (J.Pukrushpan, 2004). Το παρακάτω σχήμα δείχνει ποιοτικά την εικόνα των απωλειών ενεργοποίησης:



Σχήμα 5: Απώλειες Ενεργοποίησης (J.Pukrushpan, 2004).

Απώλειες Ωμικές

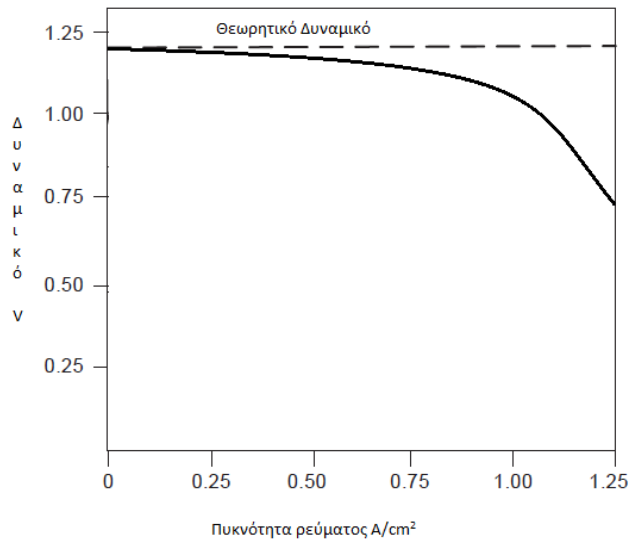
Οι απώλειες αυτές οφείλονται στην αντίσταση που παρουσιάζει η πολυμερική μεμβράνη στην μεταφορά των πρωτονίων αλλά και στην αντίσταση που αντιμετωπίζουν τα ηλεκτρόνια στα ηλεκτρόδια και στο κύκλωμα μεταφοράς τους γενικότερα. Το δυναμικό σε αυτή την περίπτωση ακολουθεί το νόμο του Ohm και είναι ανάλογο της πυκνότητας ρεύματος. Η αντίσταση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό υγρασίας της μεμβράνης (Energy, 2000). Η συνεισφορά τους στις συνολικές απώλειες φαίνονται κυρίως σε ενδιάμεσες πυκνότητες και έχουν την παρακάτω μορφή:



Σχήμα 6: Ωμικές Απώλειες (J.Larminie, 2003).

Απώλειες Συγκέντρωσης

Τέτοιου είδους απώλειες εμφανίζονται σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος και έχουν να κάνουν με την πτώση στη συγκέντρωση των αντιδρώντων καθώς αυτά καταναλώνονται επάνω στα ηλεκτρόδια. Να σημειώσουμε ότι επιπτώσεις στο συνολικό δυναμικό έχει και η αντίθετη περίπτωση, εκείνη δηλαδή της μεγάλης περίσσειας αντιδρώντων στα ηλεκτρόδια όπου αποτελούν τροχοπέδη στα φαινόμενα διάχυσης (Energy, 2000). Το επόμενο σχήμα δίνει τη μορφή αυτού το είδους απωλειών:



Σχήμα 7: Απώλειες Συγκέντρωσης (J.Pukrushpan, 2004).

Αποθήκευση του καυσίμου

Πρόκληση για την τεχνολογία των fuel cells αποτελεί ο τρόπος με τον οποίο το υδρογόνο σαν καύσιμο τροφοτεείται στο σύστημα. Δύο μέθοδοι υπάρχουν αυτή τη στιγμή για τη τροφοδοσία μιας κυψέλης: Είτε θα παρέχεται υδρογόνο απευθείας (στοιχειακό), είτε θα χρησιμοποιηθεί ένας **“φορέας”** υδρογόνου. Φορέας είναι ουσιαστικά ενώσεις οι οποίες διατίθενται πιο εύκολα από το υδρογόνο αλλά μπορούν να ελευθερώσουν υδρογόνο αν υποστούν κάποια μετατροπή (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.3, 2003). Τέτοιες ουσίες είναι το μεθάνιο, η μεθανόλη το φορμικό οξύ κ.ά.

Μιλώντας για την πρώτη περίπτωση τώρα, δηλαδή να παρέχεται στο σύστημα απευθείας το υδρογόνο, τότε αυτό πρέπει να βρίσκεται κάπου αποθηκευμένο. Η αποθήκευση του υδρογόνου μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους:

α) **Σε δοχείο υπό πίεση.** Η πίεση στα δοχεία αποθήκευσης μπορεί να φτάσει και τα 700 bars. Όταν το καύσιμο χρησιμοποιείται σε κινητές μονάδες (π.χ. αυτοκίνητα) η πίεση μειώνεται για λόγους ασφαλείας. Απαιτείται ενέργεια για τη συμπίεση του υδρογόνου σχεδόν 10% της συνολικά αποθηκευμένης (R. O'Hayre, 2006).

β) **Σε υγρή μορφή.** Το υδρογόνο σε κρυογενικές συνθήκες μπορεί να αποθηκευτεί ως υγρό. Αυτό προϋποθέτει δοχεία με τοιχώματα ενισχυμένης μόνωσης για τη διατήρηση της θερμοκρασίας. Στην υγρή μορφή αυξάνεται αρκετά η ενέργεια ανά κιλό αποθηκευμένου καυσίμου. Η απαίτηση για την υγροποίηση του υδρογόνου κυμαίνεται περίπου στο 30% της συνολικής αποθηκευμένης ενέργειας (R. O'Hayre, 2006).

γ) **Σε μεταλλικά υδρίδια.** Οι ουσίες αυτές είναι μπορεί να είναι τιτάνιο, σίδηρος, νικέλιο οι οποίες λειτουργούν ως ροφητές υδρογόνου (υπό τη μορφή ατόμων υδρογόνου) το οποίο και ελευθερώνουν κάτω από ορισμένες συνθήκες (αύξηση κυρίως της θερμοκρασίας). Η ενέργεια ανά λίτρο συστήματος αυξάνεται αλλά δε συμβαίνει το ίδιο με την ενέργεια ανά κιλό εξαιτίας του ήδη μεγάλου βάρους των υδριδίων.

Στη δεύτερη περίπτωση που χρησιμοποιηθεί κάποιος φορέας υδρογόνου, τότε η ενέργεια ανά κιλό και λίτρο αυξάνεται γεγονός που κάνει τη μέθοδο αυτή να κερδίζει έδαφος σε συστήματα fuel cell. Για την απελευθέρωση του υδρογόνου έχουμε δύο τρόπους κυρίως:

α) **Απευθείας Οξείδωση.** Ο φορέας οξειδώνεται απευθείας επάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Με αυτό τον τρόπο λειτουργούν τόσο τα SOFC's όσο και τα DMFC's. Το μειονέκτημα της μεθόδου βρίσκεται στις απώλειες λόγω κινητικών φαινομένων μέσα στο κελί μιας και τα ιόντα που τώρα διαχέονται είναι ογκοδεέστερα του υδρογόνου. Αυτό σημαίνει ότι για τις ίδιες αποδόσεις απαιτούνται μεγαλύτερες μονάδες λειτουργίας.

β) **Αναμόρφωση.** Η αναμόρφωση μπορεί να γίνει είτε εσωτερικά στο σύστημα είτε σε εξωτερικό αναμορφωτή. Προσοχή χρειάζεται το γεγονός ότι στην περίπτωση της αναμόρφωση εκτός από τη θερμότητα που παράγεται και μπορεί να αξιοποιηθεί, παράγονται και ενώσεις όπως CO και CO₂. Οι ενώσεις αυτές πρέπει να απομακρύνονται από το σύστημα γιατί σε άλλη περίπτωση εμποδίζουν τη σωστή λειτουργία του κελιού με διάφορους τρόπους όπως π.χ. δηλητηριάζοντας τους καταλύτες και εμποδίζοντας την διάχυση και τη μεταφορά των ιόντων.

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Μαθηματικά Μοντέλα

Τα μαθηματικά μοντέλα είναι ένας τρόπος περιγραφής ενός πραγματικού συστήματος με μαθηματικές εξισώσεις. Τα μαθηματικά μοντέλα είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στα χέρια του μηχανικού. Η δυνατότητα ενός μοντέλου να περιγράψει με επιτυχία από απλές μέχρι και πολύπλοκες διεργασίες, δίνει τη δυνατότητα πρόβλεψης αλλά και βελτιστοποίησης της διεργασίας και μάλιστα με πολύ μικρό κόστος.

Όσον αφορά στα PEMFC, η μοντελοποίηση είναι σημαντικότερο εργαλείο για τη μελέτη όχι μόνο της στατικής και της δυναμικής συμπεριφοράς αλλά ταυτόχρονα του σχεδιασμού και του ελέγχου του κελιού. Παρά όλα αυτά, το να μοντελοποιήσει κανείς ένα fuel cell, δεν είναι εύκολη υπόθεση. Πρέπει να ληφθούν υπόψη οι μόνιμες και οι μη μόνιμες συνθήκες λειτουργίας, τα ηλεκτροχημικά και τα θερμοδυναμικά φαινόμενα. Επίσης όσο περισσότερες είναι οι διαστάσεις του μοντέλου τόσο πιο δύσκολος και ο σχεδιασμός του. Σημαντικές εργασίες έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια τόσο για τη δυναμική όσο και τη στατική συμπεριφορά των PEMFC. Αξίζει να αναφέρουμε κάποιες από αυτές:

Μοντέλα με βάση το χρόνο. Τα λεγόμενα 0-D μοντέλα.

Στη μελέτη των Amphlett et al. (J.C. Amphlett R. B., 1996) το 1996, αναπτύσσεται ένα μοντέλο που περιγράφει τη συμπεριφορά ενός PEMFC σε μη μόνιμες συνθήκες όπως το ξεκίνημα, το κλείσιμο και οι αλλαγές στο φορτίο. Αρχικά αναπτύσσεται ένα δυναμικό μοντέλο (θερμοδυναμικό και ηλεκτροχημικό) που προβλέπει την απόδοση του fuel cell σε όρους δυναμικού και θερμικών απωλειών. Οι Xue et al. (X.Xue, 2003), δημιούργησαν ένα δυναμικό μοντέλο που χωρίζει το fuel cell σε τρεις όγκους ελέγχου. Κάθε όγκος εξετάζεται αυτόνομα χρησιμοποιώντας εξισώσεις τόσο θεωρητικές όσο και εμπειρικές. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι υπάρχουν εσωτερικοί και ανταγωνιστικοί μηχανισμοί μεταξύ των διάφορων μερών του fuel cell. Συνεχίζοντας, μία ακόμα ενδιαφέρουσα μελέτη έγινε από τους Pathapati et al. (P.R. Pathapati, 2004) το 2004. Αφορούσε ένα δυναμικό μοντέλο για τη ροή και

την πίεση που δημιουργούνται στην άνοδο και στη κάθοδο καθώς και φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας στο κυρίως σώμα της κηψέλης. Στη μελέτη αυτή εισάγεται ο όρος **“Charge Double Layer Capacitance”**. Ο όρος προέρχεται από την προσπάθεια να συγκριθεί το fuel cell με ένα ηλεκτρικό κύκλωμα που περιέχει έναν πυκνωτή (Capacitor), εξαιτίας του οποίου συμβαίνουν όλες οι καθυστερήσεις στην αντίδραση του συστήματος. Τα αποτελέσματα ήταν σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Οι Benziger et al. (Jay Benziger, 2004) τέλος, εισήγαγαν ένα νέο τρόπο σχεδιασμού του PEMFC. Το λεγόμενο **“Coupled Stirred Tank Reactors (STRs)”**. Το μοντέλο εστιάζει στο κομμάτι της εκκίνησης και του κλεισίματος καθώς και στην αντίδραση του κελιού όταν επιβάλλονται αλλαγές στο φορτίο, την θερμοκρασία και τις ροές των αντιδρώντων.

Μοντέλα μίας διάστασης.

Το 1998, οι Bernardi και Verbugge (D.M. Bernardi, 1998) ανέπτυξαν ένα μοντέλο για τη μεμβράνη ενός fuel cell η οποία βρισκόταν σε επαφή με τα ηλεκτρόδια του κελιού. Θεώρησαν ότι η μεμβράνη περιέχει 100% υγρασία καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας. Ήταν η πρώτη φορά που το φαινόμενο της **ηλεκτροσμοτικής διάχυσης** λήφθηκε υπόψη. Χρησιμοποιήθηκε επίσης μία τροποποιημένη εξίσωση εκείνης του **Schogl** για την ταχύτητα (βλ. D.M. Bernardi, 1998) των ιόντων μέσα στη μεμβράνη. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης ήταν πάρα πολύ σημαντικά. Ανάμεσα σε όλα, βρέθηκε ότι η αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο ήταν η αντίδραση που καθυστερούσε σε όλο το εύρος των φορτίων που επιβάλλονταν και ότι τα φαινόμενα μεταφοράς των μορίων νερού μέσα από τη μεμβράνη επιρρέαζαν πάρα πολύ τη λειτουργία του κελιού. Την ίδια χρονιά, οι Wohr et al. (M. Wohr, 1998) ανέπτυξαν ένα μοντέλο για το PEMFC, στο οποίο η ενέργεια, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας αλλά και η κινητική των αντιδράσεων συνδυάζονται. Μελετάται η επίπτωση στην απόδοση διαφόρων παραμέτρων όπως το πάχος και το πορώδες του στρώματος διάχυσης (diffusion layer). Επίσης την ίδια χρονιά οι Marr και Li (C. Marr, 1998) με ένα μονοδιάστατο μοντέλο εξετάζουν το σχεδιασμό του καταλυτικού στρώματος επάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Λαμβάνουν υπόψη τόσο τη διαδικασία αντίδρασης όσο και τα φαινόμενα μεταφοράς επάνω στον καταλύτη. Η μελέτη

έδειξε ότι η ηλεκτροχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο σε ένα πολύ μικρό στρώμα της τάξεως των μερικών μικρομέτρων. Με το τελευταίο αποδείχθηκε ότι ο μέχρι τότε σχεδιασμός του καταλυτικού στρώματος δεν ήταν ο ιδανικός. Επίσης έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος τόσο μειώνεται η δράση του καταλύτη από πλατίνα και πρότειναν μικρότερες ποσότητες καταλύτη επάνω στα ηλεκτρόδια. Λαμβάνοντας υπόψη τις ανταγωνιστικές παραμέτρους της αυξημένης επιφάνειας αντίδρασης και της διάχυσης επάνω σε αυτή, προτείνουν επίσης και ένα νέο σχεδιασμό (παρότι λίγο ασαφή) για τον καταλύτη από πλατίνα.

Περνώντας στο 2000, οι Baschuk και Li (J.Baschuk, 2000) παρουσίασαν ένα νέο μοντέλο στο οποίο μελετάται το φαινόμενο υπερπλήρωσης της μεμβράνης με νερό και ιδιαίτερα στη πλευρά της καθόδου καθώς και η επίδραση της πίσω επιφάνειας του ηλεκτροδίου στην λειτουργία του Fuel cell. Η έρευνα έδειξε ότι όσο αυξάνεται η πίεση μέσα στο κελί, τόσο περισσότερο νερό παραμένει στην κάθοδο με αποτέλεσμα φαινόμενα πλημμύρησης ακόμα και σε πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Ένα άλλο μοντέλο που ανέλυε φαινόμενα μεταφοράς αλλά όχι σε συνθήκες ομοιογενούς πίεσεως και θερμοκρασίας παρουσιάστηκε από τους Singh et al. (Singh D., 1999). Το μοντέλο συμπεριλάμβανε τη μεταφορά υγρού και αερίου νερού στα ηλεκτρόδια και τη μεμβράνη, άνιση κατανομή πίεσης και το φαινόμενο της **διάχυσης κατά Knudsen** (μικρο-υδροδυναμική σε πολύ μικρούς πόρους). Η κινητική της αντίδρασης περιγράφηκε από την εξίσωση **Butler-Volmer**. Η ανομοιογενείς κατανομή της πίεσης και της θερμοκρασίας διαπιστώθηκε ότι παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα στη ροή του νερού μέσα από τα στρώματα διάχυσης. Η τελευταία μονοδιάστατη και αξιοσημείωτη δημοσίευση έγινε το 2005 από τους Ziegler et al. (Ziegler C., 2005), η οποία συμπεριλάμβανε δύο φάσεις για το νερό αλλά και ένα μοντέλο για τη μεμβράνη που ελάμβανε υπόψη το **παράδοξο του Schroeder**. Η επίπτωση του φαινομένου του “Double Layer Capacitance” αλλά και η μείωση της ενεργούς επιφάνειας του ηλεκτροδίου μελετήθηκε. Χρησιμοποιήθηκε πάλι η εξίσωση Butler-Volmer για την κινητική της αντίδρασης. Η μελέτη ανέδειξε το πόσο σημαντικό ρόλο παίζουν τα φαινόμενα της “**υστέρησης**” στην απόκριση του συστήματος και στη σχέση μεταξύ φορτίου και δυναμικού.

Μοντέλα δύο διαστάσεων

Το 1993 οι Fuller και Newman (T.F Fuller, 1993) δημιούργησαν το πρώτο δισδιάστατο μοντέλο για PEM fuel cell. Η **εξίσωση Stefan-Maxwell** χρησιμοποιήθηκε για τη περιγραφή της διάχυσης των αερίων. Αυτό που δε λήφθηκε υποψηφην ήταν το φαινόμενο της υγροποίησης. Θεωρήθηκε δηλαδή ότι στο εσωτερικό του κελιού όλα τα συστατικά βρίσκονται στην αέρια φάση. Συνεχίζοντας με τους Nguyen και White (T.V.Nguyen, 1993) οι οποίοι μελέτησαν σε δισδιάστατο μοντέλο τη διαχείριση του νερού και της θερμότητας. Ήταν η πρώτη ολοκληρωμένη μελέτη που περιέγραφε δύο μηχανισμούς μεταφοράς νερού που θα εξηγηθούν και παρακάτω λεπτομερώς: την **ηλεκτροσμοτική συμπαράσυρση** και την **αντίστροφη διάχυση**. Σε αντίθεση με την προηγούμενη δημοσίευση, αυτή συμπεριλάμβανε δύο φάσεις για το νερό. Το σημαντικό αποτέλεσμα ήταν ότι απέδειξαν πως σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος το φαινόμενο που “κοστίζει” τις περισσότερες απώλειες είναι η ωμική αντίσταση της μεμβράνης. Επιπλέον έδειξε πως για την καλή λειτουργία της μεμβράνης είναι απαραίτητη η παρουσία υγρασίας στο ρεύμα της ανόδου καθώς η αντίστροφη διάχυση δεν ήταν αρκετή για να κρατήσει τα σωστά επίπεδα υγρασίας στην μεμβράνη, μειώνοντας έτσι και την αγωγιμότητά της. Για την αποσαφήνιση γενικά των απωλειών και των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών του κελιού εργάστηκαν σημαντικά οι Lee et al. (J.H. Lee, 1998). Μελετήθηκαν φαινόμενα από τη σκοπιά των μερικών πιέσεων των αερίων μέσα στο κελί. Το αποτέλεσμα έδειξε μία σημαντική εξάρτηση μεταξύ της μερικής πίεσεως του οξυγόνου και του ρεύματος. Το 1999 οι Singh et al. (Singh D., 1999) έδειξαν πως η διάσπαση του οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι μία πολύ πιο αργή αντίδραση σε σχέση με εκείνη του υδρογόνου στην άνοδο και ως εκ τούτου αυτή ήταν υπεύθυνη για μεγάλο ποσοστό των απωλειών.

Οι Wang et al. (Z.H. Wang, 2000) παρουσίασαν μία μελέτη δύο διαστάσεων με επικέντρωση στην καθοδική πλευρά του fuel cell. Έδειξαν ότι το φαινόμενο της **τριχοειδούς δράσης** μέσα στο στρώμα διάχυσης είναι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς του νερού.

Ίσως ένα από τα σημαντικότερα βήματα για το σχεδιασμό του fuel cell έγινε το 2003, από τους Ge και Yi (S.Ge, 2003). Οι μελετητές εξέτασαν λεπτομερώς την επίδραση του είδους της ροής των αντιδρώντων ρευμάτων (ομορροή, αντιρροή) αλλά και άλλα χαρακτηριστικά όπως το πάχος

της μεμβράνης, η αντίσταση που αυτή παρουσιάζει κ.ά. Σημαντικότερη απόρριση της έρευνας ήταν το γεγονός ότι για ρεύματα εισόδου με χαμηλή ή καθόλου περιεκτικότητα σε υγρασία μόνο με αντιρροή μπορεί να εξασφαλιστεί καλή λειτουργία του κελιού και ενυδάτωση της μεμβράνης. Παρά όλα αυτά, όταν έχουμε ρεύματα με υψηλή υγρασία στις εισόδους τότε δε φαίνεται κάποιο ιδιαίτερο πλεονέκτημα της αντιρροής έναντι της ομορροής. Επιπλέον, έδειξαν ότι η απόδοση μεγαλώνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες και διαφορές πίεσης μεταξύ ανόδου και καθόδου καθώς επίσης και με μείωση του πάχους της μεμβράνης.

Μοντέλα τριών διαστάσεων

Το πρώτο μοντέλο τριών διαστάσεων αναπτύχθηκε από τους Dutta et al. (S. Dutta, 1999). Περιλάμβανε όλα τα φαινόμενα μεταφοράς μέσα στο κελί και ήταν μια καλή προσπάθεια να συνδυαστεί η απόδοση του fuel cell με τις ταχύτητες διάχυσης. Για την ηλεκτρονιακή μεταφορά εργάστηκαν με τρισδιάστατο μοντέλο οι Berning et al. (T. Berning, 2002). Δεν χρησιμοποίησαν όμως αλλαγή φάσης για το νερό. Χρησιμοποιήθηκε εκ νέου η εξίσωση Stefan-Maxwell για τη διάχυση και η Butler-Volmer για την ηλεκτροχημική κινητική. Τα αποτελέσματα έδειξαν μία σαφή διαβάθμιση της θερμοκρασίας μέσα στο κελί. Οι Mazumber και Cole (S. Mazumber, 2003) εξέτασαν τη μεταφορά και το σχηματισμό υγρού νερού και πώς επιρρεάζουν την απόδοση. Έλαβαν υπόψη την διάχυση, τη συμπάραυση αλλά επίσης και τη βαρυτική δύναμη. Ήταν ίσως η πιο λεπτομερής μελέτη επάνω στο θέμα του υγρού νερού. Παρατηρήθηκε ότι με τη παραδοχή για καθόλου σχηματισμό υγρού τα μοντέλα υπερεκτιμούν την απόδοση. Φάνηκε επίσης ότι το φαινόμενο της ηλεκτροσμοτικής συμπάραυσης ενώ έχει μεγάλη επίδραση στην κατανομή του υγρού νερού μέσα στο κελί, δεν επιρρεάζει τόσο την καμπύλη πόλωσης. Η έρευνα κατέληξε με το ότι η ηλεκτροσμοτική συμπάραυση επιρρεάζει την απόδοση ίσως μόνο σε fuel cells με πολύ πολύπλοκα εσωτερικά κανάλια διάχυσης.

Μία αξιόλογη δουλειά για τη μεταφορά υγρού νερού μέσα σε υδρόφοβο στρώμα διάχυσης βγήκε από τη μελέτη των Pasaogullari και Wang (U. Pasaogullari, 2004), το 2004. Η έρευνα μελετούσε την επίδραση της υγρασίας και της τροφοδοσίας στα ρεύματα εισόδου. Και οι δύο

παράμετροι επιρρέαζαν αρκετά την κατανομή του ρεύματος. Επαληθεύτηκε επίσης για ακόμα μια φορά ότι σε περίπτωση πλημμύρησης της καθόδου μειώνεται η μεταφορά οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο.

Πλέον σε τρισδιάστατο μοντέλο οι Wang και Wang (Y.Wang C. , 2005), μελέτησαν τη δυναμική συμπεριφορά του κελιού σε συνθήκες εκκίνησης καταλήγοντας στο ότι οι μόνιμες συνθήκες απαιτούν περίπου 10 δευτερόλεπτα για να ικανοποιηθούν εξαιτίας της έλλειψης υγρασίας στη μεμβράνη. Τέλος, το 2008 ο Wang (Y.Wang, 2008), μελέτησε διφασικές ροές για όλα τα ρεύματα. Έδειξε ότι είναι πάρα πολύ πιθανό να υπάρχουν δύο φάσεις τόσο στην άνοδο όσο και στη κάθοδο όταν τα επίπεδα υγρασίας είναι χαμηλά και ότι σίγουρα παρουσιάζονται δύο φάσεις στην έξοδο του PEMFC που λειτουργεί με ομορροή και στο εσωτερικό του PEMFC που λειτουργεί με αντιρροή.

To PEM Fuel Cell

Σε αυτό το σημείο είμαστε έτοιμοι να προχωρήσουμε στην ανάλυση ενός συστήματος PEM Fuel Cell. Το σύστημα αυτό θα αναλυθεί στα μέρη του και για κάθε ένα μέρος ξεχωριστά θα δωθούν οι απαραίτητες πληροφορίες και θα προταθεί ένα μαθηματικό μοντέλο που θα περιγράφει τα φαινόμενα που δημιουργούνται στο εσωτερικό. Ας ξεκινήσουμε λοιπόν, λέγοντας τα εξής:

Το PEM Fuel Cell αποτελείται από τρία κύρια μέρη.

1) **Σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου**, το οποίο είναι υπεύθυνο για την παροχή και την προετοιμασία της τροφοδοσίας ώστε αυτή να βρίσκεται στις κατάλληλες συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, υγρασία κτλ.) κατά την εισαγωγή της στο κελί. Αποτελείται συνήθως από αντλίες και έναν υγραντήρα.

2) **Η συστοιχία κελιών**, μέσα στην οποία βρίσκονται τα επιμέρους κελιά με τα ηλεκτρόδια, τη μεμβράνη και στην οποία συμβαίνουν όλες οι δράσεις για την παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και

3) **Το σύστημα ψύξης**, το οποίο είναι πολύ σημαντικό για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στα επιθυμητά επίπεδα (65-80 °C).

Θα ξεκινήσουμε με τη σειρά αναφοράς από το σύστημα τροφοδοσίας και θα συνεχίσουμε τη συστοιχία των κελιών και τέλος θα μοντελοποιήσουμε το σύστημα ψύξης. Για κάθε μέρος θα δίνονται και οι απαραίτητες πληροφορίες ώστε ο αναγνώστης να μπορεί να καταλαβαίνει καλύτερα το περιεχόμενο των εξισώσεων αλλά και την ίδια αυτή καθ'αυτή τη λειτουργία του συστήματος.

Τροφοδοσία

Το θέμα της τροφοδοσίας ενός PEM Fuel Cell είναι ιδιαίτερα σημαντικό. Όσο περίεργο και αν ακούγεται η σημασία του για την όλη επίδοση του κελιού δεν υπολείπεται καθόλου έναντι των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα εντός του κελιού. Έχουμε ουσιαστικά δύο παραμέτρους που πρέπει να προσέξουμε στο κομμάτι της τροφοδοσίας. Το ένα αφορά την παροχή και την επιλογή του ποσοστού της περίσσειας που πρέπει να δώσουμε ώστε να περιοριστούν οι απώλειες λόγω συγκέντρωσης (τόσο για την παροχή υδρογόνου όσο και για την παροχή οξυγόνου) και το δεύτερο αφορά την ανάγκη για εφύγρανση των ρευμάτων ώστε να διαχειριστούν τα φαινόμενα μεταφοράς νερού και να αποφευχθεί τόσο η αφυδάτωση όσο και η υπερενυδάτωση της μεμβράνης. Για να καταλάβουμε καλύτερα το ρόλο της τροφοδοσίας να αναφέρουμε ότι η απόδοση ενός fuel cell μπορεί να μειωθεί και 40% αν δεν υγρανθούν περαιτέρω τα ρεύματα (F.N. Büchi, 1997).

Τώρα, όσον αφορά τις ποσότητες εισερχόμενου καυσίμου και οξειδωτικού, αυτές μπορούν να υπολογισθούν μέσω μαθηματικών σχέσεων ανάλογα με την αντίδραση. Γενικά, ένας καλός λόγος εισερχόμενης ποσότητας προς αντιδρούσα ποσότητα για το υδρογόνο είναι 1,25 και για το οξυγόνο κοντά στο 2 (NEDSTACK). Είναι σημαντικό το σύστημα να μπορεί να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της αντίδρασης καθώς το φορτίο αλλάζει έτσι ώστε οι παραπάνω λόγοι να παραμένουν το δυνατόν σταθεροί.

Για την υγρασία μπορούμε να αναφέρουμε πολλά. Ας ξεκινήσουμε λέγοντας το εξής: Το μεγάλο ζήτημα εξαιτίας του οποίου μας ενδιαφέρει το ποσοστό υγρασίας μέσα στα ρεύματα είναι να περιορίσουμε το ποσό του νερού που συμπυκνώνεται και να απομακρύνουμε από την κάθοδο την όποια ποσότητα συγκεντρώνεται αλλά ταυτόχρονα να διατηρήσουμε καλά επίπεδα ενυδάτωσης της μεμβράνης (η σημασία της ενυδάτωσης της μεμβράνης θα αναλυθεί και παρακάτω). Για να γίνει η απομάκρυνση του νερού πρέπει το ρεύμα του αέρα να μην είναι κορεσμένο. Θα μπορούσε βέβαια να πει κανείς γιατί να μην εισέλθει ξηρός ο αέρας; Η απάντηση σε αυτό είναι ότι σε αυτήν την περίπτωση δεν θα μπορούσαμε να πετύχουμε καλά επίπεδα υγρασίας της μεμβράνης, ιδιαίτερα σε χαμηλά φορτία όπου το παραγόμενο από την αντίδραση νερό είναι λίγο. Για την ενυδάτωση μεγάλο ρόλο παίζει και η υγρασία του ρεύματος

του υδρογόνου καθώς από την πλευρά της ανόδου όπως θα διαπιστώσουμε στη συνέχεια η συγκέντρωση του νερού είναι μικρότερη. Για συστήματα χωρίς εξωτερική (περαιτέρω) εφύγραση για την ορθή λειτουργία του κελιού υπολογίζεται μαθηματικά ότι ο αέρας εξόδου χρειάζεται να βρίσκεται σε κατάσταση σχετικής υγρασίας μεταξύ 80-100% (J.Larminie, 2003). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί επιλέγοντας κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης αλλά και παροχής (περίσσεια). Στον επόμενο πίνακα φαίνεται η επί της % σχετική υγρασία του ρεύματος εξόδου αέρα από το κελί για διάφορες θερμοκρασίες και στοιχειομετρίες. Να αναφέρουμε μόνο ότι το ρεύμα εισόδου βρισκόταν σε θερμοκρασία 20 °C και σχετική υγρασία 70%. Τα σημεία που δεν είναι συμπληρωμένα στον πίνακα αφορούν είτε πολύ υψηλές είτε πολύ χαμηλές ποσότητες σχετικής υγρασίας που δεν έχει νόημα να αναφερθούν.

Θερμοκρασία (οC)	$\lambda=1.5$	$\lambda=2$	$\lambda=3$	$\lambda=6$	$\lambda=12$	$\lambda=24$
20	-	-	-	-	213	142
30	-	-	-	194	117	78
40	-	273	195	112	68	45
50	208	164	118	67	40	26
60	129	101	72	41	-	-
70	82	65	46	-	-	-
80	54	43	30	-	-	-
90	37	28	-	-	-	-

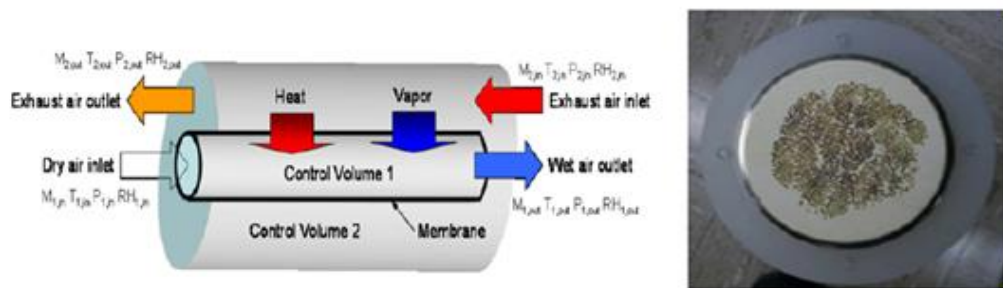
Πίνακας 3: Ποσοστά επί της % του ρεύματος εξόδου του αέρα για διάφορες θερμοκρασίες και στοιχειομετρίες χωρίς περαιτέρω εφύγραση (J.Larminie, 2003).

Χωρίς μεγάλη προσπάθεια και κοιτάζοντας τα δεδομένα του πίνακα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 60 °C είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθούν οι συνθήκες σχετικής υγρασίας 80-100%. Ακόμα και στην περίπτωση όμως που οι συνθήκες πετυχαίνουν τα επιθυμητά επίπεδα τότε η συνολική απόδοση για ένα fuel cell χωρίς εξωτερική εφύγραση υπολείπεται εκείνων με εξωτερική εφύγραση. Αυτό συμβαίνει γιατί σχηματίζονται σημεία εντός το κελιού (spots) στα οποία παρατηρείται τόσο αφυδάτωση όσο και υπερπλήρωση με νερό. Για τους παραπάνω λόγους και για το γεγονός ότι οι συνθήκες

θερμοκρασίες των fuel cells είναι τουλάχιστον 60 °C, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι απαιτείται εξωτερικός μηχανισμός εφύγρανσης.

Υγραντήρας

Υπάρχουν διάφοροι τύποι υγραντήρα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ένα fuel cell. Στη συγκεκριμένη μελέτη θα χρησιμοποιήσουμε εκείνον των (S.Park, 2008) ο οποίος δεν απαιτεί κινητά μέρη ούτε επιπλέον θερμαντήρα. Είναι απλός και αναφέρεται σε μεταφορά νερού μεταξύ δύο αερίων ρευμάτων μέσω μίας μεμβράνης ανταλλαγής η οποία επιτρέπει τη διέλευση επιλεκτικά μόνο στους ατμούς. Το ρεύμα που είναι πλούσιο σε υγρασία είναι συνήθως αυτό που βγαίνει από το fuel cell και θεωρείται ότι έχει σχετική υγρασία 100%. Στο σχήμα φαίνεται η διάταξη του υγραντήρα καθώς και η τομή του:



Σχήμα 8: Ο υγραντήρας και η τομή αυτού (S.Park, 2008).

Το μοντέλο κάνει της εξής παραδοχές:

- Θεωρεί ιδανικά τα αέρια
- Θεωρεί αμελητέες τις αλλαγές στην κινητική και δυναμική ενέργεια των ρευμάτων
- Δεν υπάρχουν θερμοκρασιακές απώλειες λόγω καλής μόνωσης
- Οι θερμοχωρητικότητες των ρευμάτων θεωρούνται σταθερές
- Δεν υπάρχει υγρή φάση ούτε και συμπύκνωση μέσα στον υγραντήρα
- Η διάμετρος κάθε σωλήνα ισούται με το άθροισμα των επιμέρους εσωτερικών διαμέτρων και
- Χρησιμοποιείται μία εννιαία μεμβράνη

Στη συνέχεια θα μελετήσουμε τα φαινόμενα μεταφοράς όπως αυτά μοντελοποιήθηκαν για τη παρούσα εργασία, αμελώντας όμως τη μεταφορά θερμότητας καθώς θεωρούμε ότι το ρεύμα του αέρα έχει θερμανθεί στη θερμοκρασία εισόδου στο κελί και δεν θα υπάρξει ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ των ρευμάτων (μικρό θερμοκρασιακό δυναμικό).

Μοντέλο Υγραντήρα

Ονοματολογία

$W_{rich_to_membr}$	ροή νερού από το πλούσιο ρεύμα	Kg/s
M_v	μοριακό βάρος νερού	-
A	Επιφάνεια μεμβράνης	m^2
D_w	Συντελεστής διάχυσης	m^2/s
C_{rich}	Συγκέντρωση νερού στο πλούσιο ρεύμα	Mol/m^3
C_{membr}	Συγκέντρωση νερού στη μεμβράνη	Mol/m^3
d_{membr}	Πάχος μεμβράνης	m
$W_{membr_to_poor}$	Ροή νερού από τη μεμβράνη	Kg/s
C_{poor}	Συγκέντρωση νερού στο φτωχό ρεύμα	Mol/m^3
m_v	Μάζα ατμού	kg
D_λ	Εμπειρική σταθερά	-
T_{mem}	Θερμοκρασία μεμβράνης	K
λ	Μέσο περιεχόμενο σε νερό	-
$\rho_{dry,mem}$	Πυκνότητα ξηρής μεμβράνης	Kg/m^3
$M_{dry,mem}$	Μάζα ξηρής μεμβράνης	kg
a	ενεργότητα	-

Υγραντήρας

Η κινητήριος δύναμη για τη μεταφορά του ατμού από το πλούσιο ρεύμα προς τη μεμβράνη αλλά και από τη μεμβράνη προς το φτωχό ρεύμα είναι η συγκέντρωση αυτού. Έτσι έχουμε:

$$W_{rich_to_membr} = M_v \cdot A \cdot D_w \frac{C_{rich} - C_{membr}}{0.5 \cdot d_{membr}} \quad (1.1)$$

$$W_{membr_to_poor} = M_v \cdot A \cdot D_w \frac{C_{membr} - C_{poor}}{0.5 \cdot d_{membr}} \quad (1.2)$$

Το συνολικό ισοζύγιο για τη μεταφορά του νερού μέσα από τη μεμβράνη είναι:

$$\frac{dm_v}{dt} = W_{rich_to_membr} - W_{membr_to_poor} \quad (1.3)$$

Τώρα για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης D_w έχουμε:

$$D_w = D_\lambda \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{mem}}\right)\right] \quad (1.4)$$

Όπου η εμπειρική σταθερά D_λ υπολογίζεται βάση της συνθήκης:

$$D_\lambda = \begin{cases} 10^{-6} & \lambda_{mem} < 2 \\ 10^{-6}(1+2(\lambda_{mem}-2)) & 2 \leq \lambda_{mem} \leq 3 \\ 10^{-6}(3-1.67(\lambda_{mem}-3)) & 3 < \lambda_{mem} < 4.5 \\ 1.25 \times 10^{-6} & \lambda_{mem} \geq 4.5 \end{cases} \quad (1.5)$$

Το λ είναι το μέσο περιεχόμενο σε νερό και δεν υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο για τη μεμβράνη και για τα ρεύματα. Για την πρώτη ισχύει η σχέση υπολογισμού:

$$\lambda_{mem} = \frac{m_v}{\frac{\rho_{dry,mem}}{M_{dry,mem}} - 0.0126 \cdot m_v} \quad (1.6)$$

Για τα δε ρεύματα:

$$\lambda_i = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_i - 39.85a_i^2 + 36.0a_i^3 & , 0 < a_i \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_i - 1) & , 1 < a_i \leq 3 \\ 16.8 & , a_i \geq 3 \end{cases} \quad (1.7)$$

Όπου a είναι η ενεργότητα και για αέρια ισούται με τη σχετική υγρασία.

Τέλος, απλά να γράψουμε ότι για τις συγκεντρώσεις τόσο στη μεμβράνη όσο και στα ρεύματα ισχύει:

$$C = \frac{\rho_{dry,mem}}{M_{dry,mem}} \lambda \quad (1.8)$$

Μοντέλο για τις Εισόδους Καθόδου και Ανόδου

Ονοματολογία

$w_{v,ca,in}$	Ποσοστό υγρασίας στο ρεύμα της καθόδου	-
$w_{v,an,in}$	Ποσοστό υγρασίας στο ρεύμα της ανόδου	-
M_{v,H_2O}	Μοριακό βάρος νερού	-
M_{air}	Μοριακό βάρος αέρα	-
M_{H_2}	Μοριακό βάρος υδρογόνου	-
$\phi_{ca,in}$	Σχετική υγρασία ρεύματος καθόδου	-
$\phi_{an,in}$	Σχετική υγρασία ρεύματος ανόδου	-
$p_{sat}(T_{ca,in})$	Τάση ατμών στη θερμοκρασία ρεύματος καθόδου	bar
$p_{sat}(T_{an,in})$	Τάση ατμών στη θερμοκρασία ρεύματος ανόδου	bar
$p_{ca,in}$	Πίεση ρεύματος καθόδου	bar
$p_{an,in}$	Πίεση ρεύματος ανόδου	bar
$\dot{m}_{O_2,ca,in}$	Ροή εισόδου οξυγόνου στη κάθοδο	Kg/s
$x_{O_2,ca,in}$	Κλάσμα μάζας οξυγόνου	-
$\dot{m}_{ca,in}$	Ροή εισόδου στ κάθοδο	Kg/s
$\dot{m}_{N_2,ca,in}$	Ροή εισόδου αζώτου στη κάθοδο	Kg/s
$x_{N_2,ca,in}$	Κλάσμα μάζας αζώτου	-
$\dot{m}_{v,ca,in}$	Ροή εισόδου ατμού στη κάθοδο	Kg/s
$\dot{m}_{H_2,an,in}$	Ροή εισόδου υδρογόνου στην άνοδο	Kg/s
$\dot{m}_{an,in}$	Ροή εισόδου στην άνοδο	Kg/s
m_{dryair}	Μάζα ξηρού αέρα	kg
$y_{O_2,ca,in}$	Ποσοστό όγκου οξυγόνου στον αέρα	-
M_{O_2}	Μοριακό βάρος οξυγόνου	-
M_{N_2}	Μοριακό βάρος αζώτου	-

Για τις παροχές στην είσοδο της καθόδου και της ανόδου χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις των (J.Pukrushpan, 2004). Αρχικά ορίζουμε το ποσοστό υγρασίας ως το λόγο της μάζας του ατμού προς τη μάζα του ξηρού ρεύματος. Για την κάθοδο και την άνοδο το ποσοστό υγρασίας είναι αντιστοίχως:

$$w_{v,ca,in} = \frac{M_{v,H_2O}}{M_{air}} \frac{\phi_{ca,in} p_{sat}(T_{ca,in})}{p_{ca,in} - \phi_{ca,in} p_{sat}(T_{ca,in})} \quad (1.9)$$

$$w_{v,an,in} = \frac{M_{v,H_2O}}{M_{H_2}} \frac{\phi_{an,in} p_{sat}(T_{an,in})}{p_{an,in} - \phi_{an,in} p_{sat}(T_{an,in})} \quad (1.10)$$

Για τον υπολογισμό των μαζικών ροών κάθε συστατικού έχουμε:

$$\dot{m}_{O_2,ca,in} = x_{O_2,ca,in} \frac{1}{1 + w_{v,ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad (1.11)$$

$$\dot{m}_{N_2,ca,in} = x_{N_2,ca,in} \frac{1}{1 + w_{v,ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad (1.12)$$

$$\dot{m}_{v,ca,in} = 1 - \frac{1}{1 + w_{v,ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad (1.13)$$

$$\dot{m}_{H_2,an,in} = \frac{1}{1 + w_{v,an,in}} \dot{m}_{an,in} \quad (1.14)$$

$$\dot{m}_{v,an,in} = \frac{1}{1 + w_{v,an,in}} \dot{m}_{an,in} \quad (1.15)$$

Όπου τα $x_{O_2,ca,in}$ και $x_{N_2,ca,in}$ είναι τα κλάσματα μάζας του οξυγόνου και του αζώτου στον αέρα και υπολογίζονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$x_{O_2,ca,in} = \frac{m_{O_2,ca,in}}{m_{dryair}} = \frac{y_{O_2,ca,in} M_{O_2}}{y_{O_2,ca,in} M_{O_2} + (1 - y_{O_2,ca,in}) M_{N_2}} \quad (1.16)$$

$$x_{N_2,ca,in} = 1 - x_{O_2,ca,in} \quad (1.17)$$

με το y να είναι το ποσοστό του οξυγόνου στον αέρα κατά όγκο και ίσο με 0,21.

Το Κελί

Το κελί όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως είναι το μέρος μέσα στο οποίο συμβαίνουν όλες οι δράσεις. Σκόπιμο είναι για την ανάλυσή μας να χωρίσουμε το κελί στα εξής μέρη:

A) Κανάλι Ανόδου ή Άνοδος

B) Κανάλι Καθόδου ή Κάθοδος

Γ) Στρώμα διάχυσης Αερίου Ανόδου ή Gas Diffusion Layer (GDL)

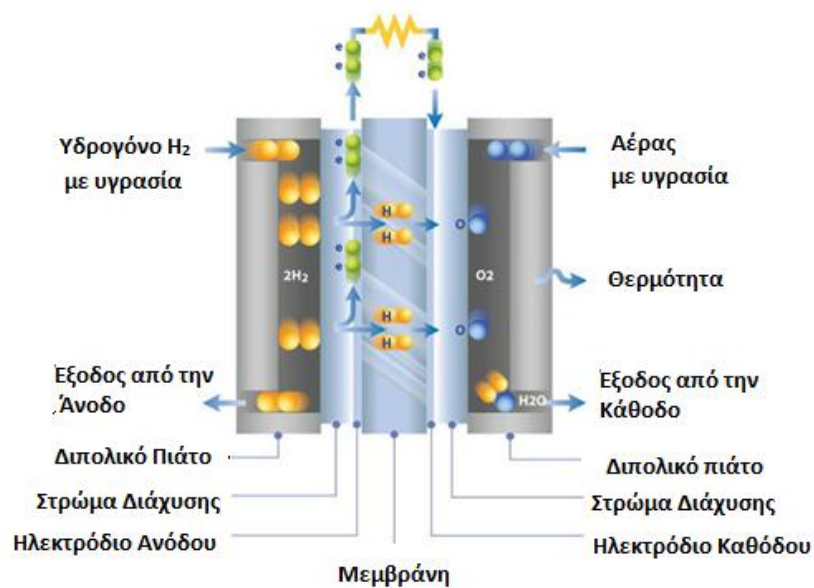
Δ) Στρώμα διάχυσης Αερίου Καθόδου ή Gas Diffusion Layer (GDL)

Ε) Διπολικά Πιάτα

ΣΤ) Ηλεκτρόδιο (Ανόδου-Καθόδου)

Ζ) Μεμβράνη

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται απλοϊκά η εσωτερική δομή του κελιού καθώς και ο τρόπος μεταφοράς των ουσιών μέσα από αυτό που θα βοηθήσει στην κατανόηση του μοντέλου που θα αναπτύξουμε ευθύς αμέσως:



Σχήμα 9: Εσωτερικό PEM κελιού και μεταφορά ουσιών.

Το Μοντέλο για την Κάθοδο

$m_{O_2,ca}$	Μάζα οξυγόνου στη κάθοδο	Kg
$\dot{m}_{O_2,ca,in}$	Ροή εισόδου οξυγόνου στη κάθοδο	Kg/s
$\dot{m}_{O_2,ca,out}$	Ροή εξόδου οξυγόνου από τη κάθοδο	Kg/s
$\dot{m}_{O_2,ca,GDL}$	Ροή οξυγόνου προς το Στρώμα διάχυσης	Kg/s
$m_{N_2,ca}$	Μάζα αζώτου στην κάθοδο	kg
$\dot{m}_{N_2,ca,in}$	Ροή εισόδου αζώτου	Kg/s
$\dot{m}_{N_2,ca,out}$	Ροή εξόδου αζώτου	Kg/s
$m_{v,ca}$	Μάζα ατμών στην κάθοδο	Kg
$\dot{m}_{v,ca,in}$	Ροή εισόδου ατμών στην κάθοδο	Kg/s
$\dot{m}_{v,ca,out}$	Ροή εξόδου ατμών στην κάθοδο	Kg/s
$\dot{m}_{v,ca,GDL}$	Ροή ατμών από/πρός το Στρώμα Διάχυσης	Kg/s
$\dot{m}_{evap,ca}$	Ποσότητα νερού που συμπυκνώνεται/αεριοποιείται	Kg/s
$m_{l,ca}$	Μάζα υγρού νερού στην κάθοδο	kg
$\dot{m}_{l,ca,in}$	Ροή εισόδου υγρού νερού στην κάθοδο	Kg/s
$\dot{m}_{l,ca,out}$	Ροή εξόδου υγρού νερού	Kg/s
$\dot{m}_{l,ca,GDL}$	Ροή υγρού νερού από/προς το Στρώμα Διάχυσης	Kg/s
A_{fc}	Επιφάνεια καθόδου	m^2
p_{sat}	Τάση ατμών	bar
p_v	Μερική πίεση ατμών	bar
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων	J/mol K
T_{st}	Θερμοκρασία καθόδου	K
M_v	Μοριακό βάρος νερού	-
p_{ca}	Πίεση καθόδου	bar
$p_{i,ca}$	Μερική πίεση συστατικού	bar
V_k	Όγκος καθόδου	m^3
$\dot{m}_{ca,out}$	Ροή ρεύματος καθόδου	Kg/s
K_{ca}	Συντελεστής βαλβίδας εκτόνωσης	-
p_{out}	Πίεση εξόδου από τη κάθοδο	bar
λ_{ca}	Λόγος περίσσειας	-

Η Κάθοδος

Η κάθοδος είναι το κανάλι μέσα από το οποίο διοχετεύεται το οξυγόνο ή ο αέρας. Την ονομάζουμε έτσι γιατί σε αυτή την πλευρά βρίσκεται το ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο γίνεται η συνδυασμένη δράση της αναγωγής του οξυγόνου και η δημιουργία νερού. Να σημειώσουμε ότι η τροφοδοσία της καθόδου είναι ατμοσφαιρικός αέρας με σύσταση 21% σε οξυγόνο και 79% σε άζωτο κατά όγκο. Στο ρεύμα για τη παρούσα μελέτη είναι απαραίτητο να περιέχεται επιπλέον υγρασία (σχετική 100%) καθώς το νερό που φτάνει στην κάθοδο ως προϊόν της αντίδρασης δεν εξασφαλίζει τις απαραίτητες συνθήκες υγρασίας. Το άζωτο φυσικά ως αδρανές δεν αντιδρά παρά μόνο επηρεάζει την πίεση στην κάθοδο. Επίσης, θεωρούμε ότι η πίεση και η θερμοκρασία στο κανάλι είναι ομοιογενής και ότι η έξοδος βρίσκεται σε πίεση περιβάλλοντος. Με αυτά ειπωμένα θα ξεκινήσουμε με τις εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας για την κάθοδο. Σημειώνουμε ότι χρησιμοποιούμε διαφορετικά ισοζύγια για το νερό στην υγρή και στην αέρια φάση. Έχουμε λοιπόν:

$$\frac{dm_{O_2,ca}}{dt} = \dot{m}_{O_2,ca,in} - \dot{m}_{O_2,ca,out} - \dot{m}_{O_2,caGDL} \quad (2.1)$$

$$\frac{dm_{N_2,ca}}{dt} = \dot{m}_{N_2,ca,in} - \dot{m}_{N_2,ca,out} \quad (2.2)$$

$$\frac{dm_{v,ca}}{dt} = \dot{m}_{v,ca,in} - \dot{m}_{v,ca,out} + \dot{m}_{v,caGDL} + \dot{m}_{evap,ca} \quad (2.3)$$

$$\frac{dm_{l,ca}}{dt} = \dot{m}_{l,ca,in} - \dot{m}_{l,ca,out} + \dot{m}_{l,caGDL} - \dot{m}_{evap,ca} \quad (2.4)$$

Για τα πρόσημα που χρησιμοποιούνται αρκεί μια ματιά στο σχήμα. Ας ασχοληθούμε όμως καλύτερα με τον πιο δυσνόητο ίσως όρο των ισοζυγίων που είναι το $\dot{m}_{evap,ca}$. Δηλώνει την ποσότητα του νερού που αλλάζει φάση εξαιτίας των συνθηκών πίεσης στην κάθοδο. Για τον υπολογισμό της ποσότητας αυτής χρησιμοποιούμε την εμπειρική εξίσωση που προτάθηκε από τους (M.W. Zemansky, 1981):

$$\dot{m}_{evap,ca} = \min \left(10^5 \times A_{fc} (p_{sat}(T_{st}) - p_v) \sqrt{\frac{M_v}{2\pi RT_{st}}}, \dot{m}_{l,caGDL} \right) \quad (2.5)$$

Η εξίσωση αυτή λέει απλά ότι όταν ο όρος είναι αρνητικός έχουμε αεριοποίηση (η μερική πίεση του νερού είναι μεγαλύτερη της τάσης ατμών) ενώ αν είναι θετικός έχουμε συμπύκνωση. Η συνθήκη που περιέχεται στην εξίσωση δηλώνει ότι απλά δε μπορεί να αλλάξει φάση ποσότητα νερού μεγαλύτερη από αυτή που καταφτάνει στην κάθοδο από το Σρώμα Διάχυσης. Η τάση ατμών υπολογίζεται σε Pascal βάση της τροποποιημένης εξίσωσης Antoine:

$$\log(P_{sat} \times 100) = \frac{7.5 \times (T_{st} - 273.3)}{(T_{st} + 0.7858)} \quad (2.6)$$

Οι μερικές πιέσεις υπολογίζονται θεωρώντας τα αέρια ιδανικά ενώ η συνολική πίεση λαμβάνεται από το νόμο του Dalton. Έχουμε:

$$p_{i,ca} = \frac{R_i T_{st}}{V_k} m_{i,ca} \quad i = O_2, N_2, v \quad (2.7)$$

$$P_{ca} = \sum p_{i,ca} \quad (2.8)$$

Για την έξοδο τώρα έχουμε τα απλά ισοζύγια:

$$\dot{m}_{O_2,out} = \frac{m_{O_2,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca} + m_{l,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad (2.9)$$

$$\dot{m}_{N_2,out} = \frac{m_{N_2,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca} + m_{l,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad (2.10)$$

$$\dot{m}_{v,out} = \frac{m_{v,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca} + m_{l,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad (2.11)$$

$$\dot{m}_{l,out} = \frac{m_{l,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca} + m_{l,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad (2.12)$$

$$\dot{m}_{ca,out} = K_{ca} (P_{ca} - P_{out}) \quad (2.13)$$

Σκόπιμο σε αυτό το σημείο είναι να αναφέρουμε τον όρο της περρίσειας αντιδρώντος οξυγόνου ο οποίος είναι ιδιαίτερα σημαντικός για τη λειτουργία του fuel cell και πρέπει να διατηρείται το δυνατόν σταθερός κοντά στη τιμή του 2 για το οξυγόνο όπως προτείνουν γενικά κατασκευαστές (NEDSTACK). Τον ορίζουμε στο μοντέλο ως:

$$\lambda_{ca} = \frac{\dot{m}_{O_2,ca,in}}{\dot{m}_{O_2,caGDL}} \quad (2.14)$$

Με τη θεώρηση βέβαια ότι όλη η ποσότητα του οξυγόνου που θα περάσει προς το στρώμα διάχυσης θα φτάσει και στο ηλεκτρόδιο και θα αντιδράσει.

Το Μοντέλο για την Άνοδο

Ονοματολογία

$m_{H_2,an}$	Μάζα υδρογόνου στην άνοδο	kg
$\dot{m}_{H_2,an,in}$	Ροή εισόδου υδρογόνου	Kg/s
$\dot{m}_{H_2,an,out}$	Ροή εξόδου υδρογόνου	Kg/s
$\dot{m}_{H_2,anGDL}$	Ροή υδρογόνου από/προς το στρώμα Διάχυσης	Kg/s
$m_{v,an}$	Μάζα ατμών στην άνοδο	kg
$\dot{m}_{v,an,in}$	Ροή εισόδου ατμών στην άνοδο	Kg/s
$\dot{m}_{v,an,out}$	Ροή εξόδου ατμών	Kg/s
$\dot{m}_{v,anGDL}$	Ροή ατμών από/προς το Στρώμα Διάχυσης	Kg/s
$\dot{m}_{evap,an}$	Ποσότητα νερού που συμπυκνώνεται/αεριοποιείται	Kg/s
$m_{l,an}$	Μάζα υγρού νερού στην άνοδο	kg
$\dot{m}_{l,an,in}$	Ροή εισόδου υγρού νερού	Kg/s
$\dot{m}_{l,an,out}$	Ροή εξόδου υγρού νερού	Kg/s
$\dot{m}_{l,anGDL}$	Ροή υγρού νερού από/προς το Στρώμα Διάχυσης	Kg/s
A_{fc}	Επιφάνεια ανόδου	m^2
p_{sat}	Τάση ατμών	bar
p_v	Μερική πίεση ατμών	bar
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων	J/mol K
T_{st}	Θερμοκρασία ανόδου	K
M_v	Μοριακό βάρος νερού	-
P_{an}	Πίεση ανόδου	bar
$p_{i,ca}$	Μερική πίεση συστατικού	bar
V_k	Όγκος ανόδου	m^3
$\dot{m}_{an,out}$	Ροή ρεύματος στην άνοδο	Kg/s
K_{an}	Συντελεστής βαλβίδας εκτόνωσης	-
P_{out}	Πίεση εξόδου από την άνοδο	bar
λ_{an}	Λόγος περίσσειας	-

Η Άνοδος

Κατά παρόμοιο τρόπο σχεδιάζουμε το μοντέλο που αφορά στο κανάλι της ανόδου. Η βασική διαφορά στο κομμάτι αυτό είναι ότι το ρεύμα καθαρού υδρογόνου που εισάγεται στην άνοδο έχει πρώτα περάσει από υγραντήρα με σκοπό τον 100% (σχετική υγρασία) εμπλουτισμό του σε υγρασία. Έχουμε λοιπόν για τα ισοζύγια μάζας:

$$\frac{dm_{H_2,an}}{dt} = \dot{m}_{H_2,an,in} - \dot{m}_{H_2,an,out} - \dot{m}_{H_2,anGDL} \quad (2.15)$$

$$\frac{dm_{v,an}}{dt} = \dot{m}_{v,an,in} - \dot{m}_{v,an,out} - \dot{m}_{v,anGDL} + \dot{m}_{evap,an} \quad (2.16)$$

$$\frac{dm_{l,an}}{dt} = \dot{m}_{l,an,in} - \dot{m}_{l,an,out} - \dot{m}_{evap,an} - \dot{m}_{l,anGDL} \quad (2.17)$$

Είναι προφανές ότι ο όρος $\dot{m}_{l,an,in}$ έχει εισαχθεί στο ισοζύγιο αλλά στην πράξη είναι αμελητέος γιατί έχουμε φροντίσει το ρεύμα εισόδου να μην είναι υπερκορεσμένο και να μη περιέχει νερό στην υγρή φάση. Όσον αφορά τώρα τον όρο $\dot{m}_{evap,an}$, αυτός βρίσκεται σε αντιστοιχία με εκείνο της καθόδου που προαναφέραμε με τη μόνη διαφορά ότι εκφράζεται από τους (M.W. Zemansky, 1981) ως εξής:

$$\dot{m}_{evap,an} = \min \left(10^5 \times A_{fc} (p_{sat}(T_{st}) - p_{v,anch}) \sqrt{\frac{M_v}{2\pi RT_{st}}}, 0 \right) \quad (2.18)$$

Η διαφορετική συνθήκη έχει να κάνει με το γεγονός ότι δε μπορεί να λάβει χώρα αλλαγή από υγρή σε αέρια φάση αφού όλη η ποσότητα νερού που περιέχεται στην άνοδο βρίσκεται σε μορφή ατμών.

Συνεχίζοντας με τις μερικές πιέσεις όπως και στην κάθοδο:

$$p_{i,an} = \frac{R_i T_{st}}{V_k} m_{i,an} \quad i = H_2, v \quad (2.19)$$

$$P_{an} = \sum p_{i,an} \quad (2.20)$$

Και για την έξοδο ομοίως:

$$\dot{m}_{H_2,out} = \frac{m_{H_2,an}}{m_{H_2,an} + m_{v,an} + m_{l,an}} \dot{m}_{an,out} \quad (2.21)$$

$$\dot{m}_{v,out} = \frac{m_{v,an}}{m_{H_2,an} + m_{v,an} + m_{l,an}} \dot{m}_{an,out} \quad (2.22)$$

$$\dot{m}_{l,out} = \frac{m_{l,an}}{m_{H_2,an} + m_{v,an} + m_{l,an}} \dot{m}_{an,out} \quad (2.23)$$

$$\dot{m}_{an,out} = K_{an} (P_{an} - P_{out}) \quad (2.24)$$

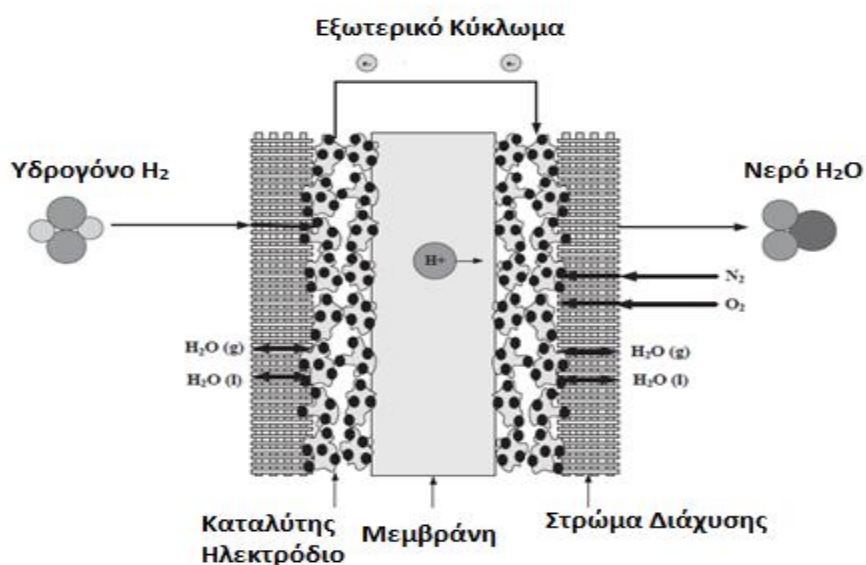
Τέλος, έχουμε και πάλι τον αντίστοιχο όρο για την περρίσεια του αντιδρώντος υδρογόνου ο οποίος πρέπει να διατηρείται κοντά στη τιμή 1,25:

$$\lambda_{an} = \frac{\dot{m}_{H_2,an,in}}{\dot{m}_{H_2,anGDL}} \quad (2.25)$$

Ομοίως θεωρούμε ότι η ποσότητα του υδρογόνου που εισέρχεται μέσα στο στρώμα διάχυσης, θα φτάσει και στο ηλεκτρόδιο και θα αντιδράσει.

Τα Στρώματα Διάχυσης (Gas Diffusion Layers-GDL)

Το Στρώμα Διάχυσης βρίσκεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και των διπολικών πιάτων. Στα PEMFC ο καταλύτης, η μεμβράνη και τα στρώματα διάχυσης αποτελούν το λεγόμενο “**Membrane Electrode Assembly**” (**MEA**). Τα στρώματα διάχυσης προσφέρουν ηλεκτρική επαφή μεταξύ του ηλεκτροδίου και των διπολικών πιάτων και κατανέμουν τα αντιδρώντα ομοιόμορφα επάνω στον καταλύτη. Επίσης, βοηθούν στην απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η θέση των GDL μέσα στο κελί.



Σχήμα 10: Το λεγόμενο “Membrane Electrode Assembly” (C.Spiegel, 2008).

Τα στρώματα διάχυσης πρέπει να είναι φτιαγμένα από ένα πορώδες και αγώγιμο υλικό. Η δομή του είναι τέτοια ώστε να μεγιστοποιεί την επιφάνεια αντίδρασης επάνω στον καταλύτη ή με άλλα λόγια να διαχέει όσο το δυνατόν καλύτερα τα αέρια προς το ηλεκτρόδιο. Το πάχος του στρώματος ποικίλει γενικά από 0.0017 έως 0.04 cm. Η πυκνότητα του υλικού κυμαίνεται μεταξύ 0.21-0.73 g/cm² ενώ το πορώδες από 60% έως 80%. Τα πιο ευρέως γνωστά GDL είναι τα λεγόμενα “**Carbon Cloth**” και “**Carbon Paper**”. Στοιχεία κάποιων εξ αυτών φαίνονται στον πίνακα της επόμενης σελίδας.

Carbon Paper	Thickness (mm)	Porosity (%)	Density g/cm³
Toray TGPB 090	0.3	77	45
Kurecha E-715	0.35	60-80	0.35-0.40
Spectracarb 2050A-1041	0.25	60-90	0.4

Πίνακας 4: Είδη στρώματων διάχυσης που είναι διαθέσιμα στην αγορά (C.Spiegel, 2008).

Είπαμε ότι τα στρώματα διάχυσης βοηθούν πολύ στο κομμάτι της διαχείρισης του νερού μέσα στο Fuel Cell. Επιτρέπουν να φτάσει η κατάλληλη ποσότητα στη μεμβράνη έτσι ώστε να διατηρηθούν καλά επίπεδα ενυδάτωσης αλλά και απομακρύνουν το παραγόμενο νερό. Γενικά, τα GDL είναι υδρόφοβα γιατί με αυτόν τον τρόπο το μεταφερόμενο νερό εμποδίζεται να φράξει τους πόρους του στρώματος. Υπάρχουν πολλοί τρόποι για την κατεργασία του στρώματος διάχυσης. Συνήθως, τόσο η πλευρά της καθόδου όσο και της ανόδου κατεργάζονται με εμβάπτιση σε διάλυμα πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) 5-30% (C.Spiegel, 2008). Στην διεπιφάνεια με τον καταλύτη μπορεί να προσκολληθεί ένα ακόμα στρώμα με μικροπόρους κυρίως από άνθρακα ή γραφίτη. Οι πόροι του υλικού γενικά κυμαίνονται σε διάσταση από 0.1 έως 0.5 μm .

Μοντέλο για τα Στρώματα Διάχυσης

Ονοματολογία

$C_{v,ca}$	Συγκέντρωση ατμού στην πλευρά της καθόδου	Mol/m^3
$P_{v,ca}$	Μερική πίεση ατμού στη κάθοδο	bar
$C_{v,caGDL}$	Συγκέντρωση ατμού στο στρώμα διάχυσης της καθόδου	Mol/m^3
$P_{v,caGDL}$	Μερική πίεση ατμού στο στρώμα διάχυσης της καθόδου	bar
$C_{v,an}$	Συγκέντρωση ατμού στην πλευρά της ανόδου	Mol/m^3
$P_{v,an}$	Μερική πίεση ατμού στην άνοδο	bar
$C_{v,anGDL}$	Συγκέντρωση ατμού στο στρώμα διάχυσης της ανόδου	Mol/m^3
$P_{v,anGDL}$	Μερική πίεση ατμού στο στρώμα διάχυσης της ανόδου	bar
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων	$J/mol K$
T_{st}	Θερμοκρασία fuel cell	K
$N_{v,ca}$	Μολαρική ροή ατμού στη πλευρά της καθόδου	Mol/s
$N_{v,an}$	Μολαρική ροή ατμού στη πλευρά της ανόδου	Mol/s
$\langle D_{v,ca} \rangle$	Ενεργός συντελεστής διάχυσης	m^2/s
$\langle D_{v,an} \rangle$	Ενεργός συντελεστής διάχυσης	m^2/s
D_v	Συντελεστής διάχυσης	m^2/s
δ_{GDL}	Πάχος στρώματος διάχυσης	m
ε	Πορώδες στρώματος διάχυσης	-
V_p	Όγκος πόρων στρώματος διάχυσης	m^3
V_{GDL}	Όγκος στρώματος διάχυσης	m^3
s_i	Ποσοστό κορεσμού νερού	-
s_{im}	Στατικός κορεσμός	-
V_l	Όγκος νερού στους πόρους του στρώματος διάχυσης	m^3
$N_{v,gen}$	Ροή ατμού που παράγεται	Mol/s
$N_{v,membr}$	Ροή ατμού από τη μεμβράνη	Mol/s
$R_{evap,ca}$	Ροή εξατμιζόμενου/συμπυκνόμενου νερού στη κάθοδο	Mol/s
$R_{evap,an}$	Ροή εξατμιζόμενου/συμπυκνόμενου νερού στη άνοδο	Mol/s
γ	Ογκομετρικός συντελεστής συμπύκνωσης	s^{-1}
$P_{sat}(T_{st})$	Τάση ατμών στη θερμοκρασία του fuel cell	bar
$N_{O_2,react}$	Ροή οξυγόνου που αντέδρασε	Mol/s
$N_{H_2,react}$	Ροή υδρογόνου που αντέδρασε	Mol/s
I_{st}	Ένταση ρεύματος στο κελί	A

A_{fc}	επιφάνεια	m^2
$\dot{m}_{O_2,caGDL}$	Ροή οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης	Kg/s
$\dot{m}_{H_2,anGDL}$	Ροή υδρογόνου στο στρώμα διάχυσης	Kg/s
$\dot{m}_{v,caGDL}$	Ροή ατμού στο στρώμα διάχυσης καθόδου	Kg/s
$\dot{m}_{v,anGDL}$	Ροή ατμού στο στρώμα διάχυσης ανόδου	Kg/s
M_{O_2}	Μοριακό βάρος οξυγόνου	-
M_{H_2}	Μοριακό βάρος υδρογόνου	-
M_{H_2O}	Μοριακό βάρος νερού	-
n_{fc}	Αριθμός κελιών	-
ρ_w	Πυκνότητα νερού	Kg/m^3
$V_{l,caGDL}$	Όγκος νερού στο στρώμα διάχυσης καθόδου	m^3
$V_{l,anGDL}$	Όγκος νερού στο στρώμα διάχυσης ανόδου	m^3
$\dot{m}_{l,anGDL}$	Ροή υγρού νερού στο στρώμα διάχυσης ανόδου	Kg/s
$\dot{m}_{l,caGDL}$	Ροή υγρού νερού στο στρώμα διάχυσης καθόδου	Kg/s
K	Απόλυτη διαπερατότητα	m^2
S_r	Συντελεστής κορεσμού υγρού νερού	-
μ_{rl}	Σχετική διαπερατότητα υγρού νερού	-
S_{an}	Συντελεστής κορεσμού	-
S_{ca}	Συντελεστής κορεσμού	-
η_l	Ιξώδες υγρού νερού	$Pa*s$
P_c	Τριχοειδής πίεση	bar
σ	Επιφανειακή τάση	N/m^2
θ_c	Γωνία νερού-επιφάνειας	-
J	Συνάρτηση Leverette	-
d_{fc}	Διάμετρος πόρου στρώματος διάχυσης	m
k_K	Σταθερά Kozeny	-

Στρώματα Διάχυσης

Η μοντελοποίηση του στρώματος διάχυσης τόσο για την άνοδο όσο και την κάθοδο αποτελεί ίσως το πιο πολύπλοκο κομμάτι στη μοντελοποίηση του PEMFC. Γενικά, εξετάζονται οι μηχανισμοί μεταφοράς για δύο φάσεις: την υγρή και την αέρια. Σε ένα τέτοιο μοντέλο πρέπει να ληφθούν υπόψη διάφορες παράμετροι όπως η δομή των πόρων, η τριχοειδής διάχυση, η διαπερατότητα του στρώματος και οι ιδιότητες του ίδιου του ρευστού. Όσον αφορά τη δομή των πόρων την χρειαζόμαστε για να καθορίσουμε το είδος διάχυσης. Αν η μέση ελευθέρα διαδρομή είναι μικρότερη κατά 0.01 φορές από το μέγεθος της ακτίνας του πόρου, τότε επικρατεί η συνήθης διάχυση (διάχυση βάση κάποιου δυναμικού). Αν όμως η μέση ελευθέρα διαδρομή είναι 10 φορές μεγαλύτερη της ακτίνας του πόρου τότε μιλάμε για διάχυση κατά Knudsen (Δ.Ασημακόπουλος, 2005). Γενικά, δεν συνηθίζεται να μελετάται η δεύτερη περίπτωση γιατί αφορά κυρίως ακτίνες πόρων μικρότερων των 0.5μm. Τα περισσότερα GDL έχουν ακτίνες της τάξεως των 0.5-2μm (C.Spiegel, 2008). Η κατά Knudsen διάχυση μπορεί να μελετηθεί ξεχωριστά για το στρώμα των μικροπόρων μεταξύ καταλύτη και GDL. Δεν θα αποτελέσει αντικείμενο όμως της συγκεκριμένης εργασίας. Το μοντέλο της παρούσας είναι βασισμένο στις εργασίες των (B.A.McCain, 2008) (D. A. McKay, 2005) και (J.H.Nam, 2003) στις οποίες περιλαμβάνεται η συνήθης διάχυση για τα αέρια αλλά και το φαινόμενο της τριχοειδούς διάχυσης. Να σημειώσουμε ότι στο δικό μας μοντέλο θα θεωρήσουμε το Στρώμα Διάχυσης ως εννιαίο όγκο ελέγχου. Επίσης, θεωρούμε ότι η διάχυση μέσα στο στρώμα για το υδρογόνο και το οξυγόνο επιβάλλεται λόγω της αντίδρασης και δεν εξαρτάται σημαντικά από τη διαφορά πίεσης μεταξύ στρώματος διάχυσης και καναλιών εισαγωγής των ρευμάτων.

Ξεκινώντας λοιπόν για την αέρια φάση και για το Στρώμα Διάχυσης της καθόδου έχουμε:

$$C_{v,ca} = \frac{P_{v,ca}}{RT_{st}} \quad (2.27)$$

$$C_{v,caGDL} = \frac{P_{v,caGDL}}{RT_{st}} \quad (2.28)$$

Και η μοριακή ροή επιβάλλεται από τη διαφορά στις δύο παραπάνω συγκεντρώσεις ως:

$$N_{v,ca} = -\langle D_{v,ca} \rangle \frac{(C_{v,ca} - C_{v,caGDL})}{\delta_{GDL}} \quad (2.29)$$

Ομοίως για την πλευρά της ανόδου ισχύουν:

$$C_{v,an} = \frac{P_{v,an}}{RT_{st}} \quad (2.30)$$

$$C_{v,anGDL} = \frac{P_{v,anGDL}}{RT_{st}} \quad (2.31)$$

$$N_{v,an} = \langle D_{v,an} \rangle \frac{(C_{v,an} - C_{v,anGDL})}{\delta_{GDL}} \quad (2.32)$$

Αξίζει να πούμε ότι οι δύο συντελεστές $D_{v,an}$ και $D_{v,ca}$ δεν είναι οι κλασικοί συντελεστές διάχυσης του νόμου του Fick. Οι συγκεκριμένοι ονομάζονται ενεργοί συντελεστές διάχυσης και είναι συνάρτηση του πορώδους, των συντελεστών διάχυσης Fick και του λόγου του όγκου του νερού που περιέχεται μέσα σε έναν πόρο προς τον ολικό όγκο του πόρου:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{GDL}} \quad (2.33)$$

$$s_i = \frac{V_l}{V_p} \quad (2.34)$$

Όπου i η κάθοδος ή η άνοδος.

Η σχέση που περιγράφει τους ενεργούς συντελεστές είναι η ακόλουθη:

$$\langle D_{v,i} \rangle = D_v \times \varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon - 0,11}{1 - 0,11} \right)^{0,785} \times (1 - s_i)^2 \quad (2.35)$$

Συνεχίζουμε με τις μερικές πιέσεις τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο για τους ατμούς. Αυτές θα υπολογιστούν με τις εξής διαφορικές εξισώσεις οι οποίες αποτελούν ουσιαστικά μία δυναμική έκφραση του νόμου των τελείων αερίων:

$$\frac{dP_{v,caGDL}}{dt} = RT_{st} \times \left(\frac{N_{v,gen} + N_{v,membr} - N_{v,ca}}{\delta_{GDL}} + R_{evap,ca} \right) \quad (2.36)$$

$$\frac{dP_{v,anGDL}}{dt} = RT_{st} \times \left(\frac{N_{v,an} - N_{v,membr}}{\delta_{GDL}} + R_{evap,an} \right) \quad (2.37)$$

Ας δούμε με τη σειρά τους όρους:

Ο όρος $N_{v,membr}$ αναφέρεται στη μοριακή ροή ατμού της μεμβράνης με την οποία όμως θα ασχοληθούμε στο επόμενο κεφάλαιο στο οποίο θα μοντελοποιήσουμε τη μεμβράνη. Προς το παρόν θα συνεχίσουμε με τους επόμενους όρους. Οι όροι $R_{evap,ca}$ και $R_{evap,an}$ αναφέρονται στην ποσότητα του νερού που υπάρχει στους πόρους του GDL και αλλάζει φάση (είτε εξατμίζεται είτε συμπυκνώνεται). Η έκφραση των δύο αυτών όρων είναι:

$$R_{evap,ca} = \gamma \frac{P_{sat}(T_{st}) - P_{v,caGDL}}{RT_{st}} \quad (2.38)$$

$$R_{evap,an} = \gamma \frac{P_{sat}(T_{st}) - P_{v,anGDL}}{RT_{st}} \quad (2.39)$$

Με το γ να είναι ένας συντελεστής αλλαγής φάσης. Να σημειώσουμε βέβαια πως απαιτείται μια συνθήκη η οποία να θωρακίζει το μοντέλο στην περίπτωση που δεν υπάρχει υγρό νερό στους πόρους. Δηλαδή θα θέτει τις παραπάνω ποσότητες ίσες με το μηδέν παρά το γεγονός ότι αυτές μπορεί να είναι θετικές.

Όπως ειπώθηκε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, τα Στρώματα Διάχυσης βρίσκονται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια πάνω στα οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Εμείς θα θεωρήσουμε λοιπόν ότι η αντίδραση γίνεται σε εκείνο το ακραίο σημείο του GDL. Δεν θα συμπεριλάβουμε δηλαδή άλλο μοντέλο για τα ηλεκτρόδια παρότι αναφερόμαστε εκτενώς σε

αυτά σε άλλο κεφάλαιο. Στην πραγματικότητα η παραδοχή αυτή δεν επηρεάζει το μοντέλο μας αφού ουσιαστικά χρησιμοποιούμε τις ίδιες εξισώσεις που θα χρησιμοποιούσαμε σε κάθε περίπτωση. Μία άλλη παραδοχή που κάνουμε και αξίζει να σημειωθεί είναι ότι θεωρούμε πως το παραγόμενο νερό είναι σε αέρια κατάσταση και ότι θα αλλάξει φάση ανάλογα με τις συνθήκες. Έτσι λοιπόν για το κομμάτι της αντίδρασης στην καθοδική πλευρά έχουμε:

$$N_{O_2,react} = \frac{I_{st}}{4 \times F \times A_{fc}} \quad (2.40)$$

$$N_{v,gen} = \frac{I_{st}}{2 \times F \times A_{fc}} \quad (2.41)$$

Αντίστοιχα για την ανοδική πλευρά:

$$N_{H_2,react} = \frac{I_{st}}{2 \times F \times A_{fc}} \quad (2.42)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις είναι βασισμένες στις αρχές της ηλεκτροχημείας. Τώρα για να μετατρέψουμε τις μολαρικές ροές σε μαζικές έχουμε:

$$\dot{m}_{O_2,caGDL} = A_{fc} \times n_{fc} \times M_{O_2} \times N_{O_2,react} \quad (2.43)$$

$$\dot{m}_{v,caGDL} = A_{fc} \times n_{fc} \times M_{H_2O} \times N_{v,ca} \quad (2.44)$$

$$\dot{m}_{H_2,anGDL} = A_{fc} \times n_{fc} \times M_{H_2} \times N_{H_2,react} \quad (2.45)$$

$$\dot{m}_{v,anGDL} = A_{fc} \times n_{fc} \times M_{H_2O} \times N_{v,an} \quad (2.46)$$

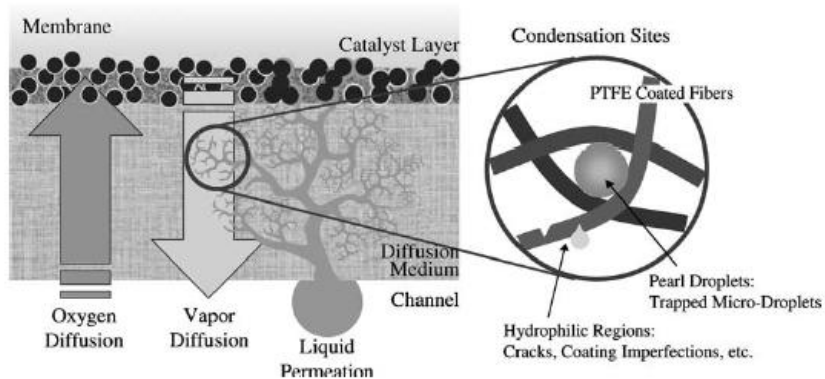
Αυτά όμως αφορούσαν την αέρια φάση. Πρέπει όμως να δούμε τί συμβαίνει και με το νερό που βρίσκεται και μεταφέρεται στα Στρώματα Διάχυσης σε υγρή μορφή. Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε διαφορετικά ισοζύγια μάζας για την άνοδο και τη κάθοδο. Έχουμε αντίστοιχα:

$$\rho_w \frac{dV_{l,anGDL}}{dt} = \dot{m}_{l,anGDL} - R_{evap,an} \times M_{H_2O} \times \varepsilon \times V_{GDL} \quad (2.47)$$

$$\rho_w \frac{dV_{l,caGDL}}{dt} = -\dot{m}_{l,caGDL} - R_{evap,ca} \times M_{H_2O} \times \varepsilon \times V_{GDL} \quad (2.48)$$

Εδώ είναι το σημείο στο οποίο υπεισέρχονται οι έννοιες της τριχοειδούς διάχυσης και της διαπερατότητας στις οποίες αναφερθήκαμε στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου.

Οι όροι των ισοζυγίων $\dot{m}_{l,anGDL}$ και $\dot{m}_{l,caGDL}$ έχουν να κάνουν με αυτόν ακριβώς το μηχανισμό μεταφοράς του υγρού νερού μέσα στους πόρους του Στρώματος Διάχυσης. Καθώς το νερό γεμίζει ένα πόρο, η τριχοειδής πίεση αυξάνεται ωθώντας το νερό να κινηθεί προς άλλο πόρο. Σχηματικά τα φαινόμενα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 11: Η διάχυση του υγρού νερού στο Στρώμα Διάχυσης (J.H.Nam, 2003).

Για την μαθηματική έκφραση των παραπάνω χρησιμοποιούμε τις εξής εξισώσεις:

$$\dot{m}_{l,anGDL} = -\frac{A_{fc} \times n_{fc} \times K \times \mu_{rl}}{\eta_l} \left| \frac{d\rho_c}{dS_r} \right| \frac{S_{an}}{\delta_{GDL}} \quad (2.49)$$

$$\dot{m}_{l,caGDL} = \frac{A_{fc} \times n_{fc} \times K \times \mu_{rl}}{\eta_l} \left| \frac{d\rho_c}{dS_r} \right| \frac{S_{ca}}{\delta_{GDL}} \quad (2.50)$$

Όπου:

$$S_{r,i} = \frac{s_i - s_{im}}{1 - s_{im}} \quad s_{im} < s_i \leq 1$$

ή

$$S_{r,i} = 0 \quad 0 < s_{an} \leq s_{im} \quad (2.51)$$

Ο όρος εκφράζει τη μείωση του κορεσμού σε ένα πόρο ενώ ο συντελεστής s_{im} εκφράζει το σημείο στο οποίο η ροή του υγρού γίνεται ασυνεχής και διακόπτεται η τριχοειδής ροή του. Λαμβάνεται βάση του (J.H.Nam, 2003) ίσος με 0.1.

Η τριχοειδής πίεση είναι συνάρτηση της τάση που ασκείται στο ρευστό από την επιφάνεια και της γωνίας θ_c που σχηματίζεται μεταξύ της σταγόνας του ρευστού και της επιφάνειας. Η σχέση που συνδεεί την πίεση με τον συντελεστή S_r είναι:

$$P_c = \frac{\sigma \times \cos \theta_c}{(K/\varepsilon)^{1/2}} \times J \quad (2.52)$$

Όπου:

$$J = 1.417S_r - 2.120S_r^2 + 1.263S_r^3 \quad (2.53)$$

Και ονομάζεται συνάρτηση Leverette.

Τέλος, έχουμε τη σχετική και την απόλυτη διαπερατότητα που εκφράζονται με τις παρακάτω σχέσεις:

$$\mu_{rl} = S_r^3 \quad (2.54)$$

Και με την εμπειρική εξίσωση **Kozeny-Carman** παίρνουμε την απόλυτη διαπερατότητα:

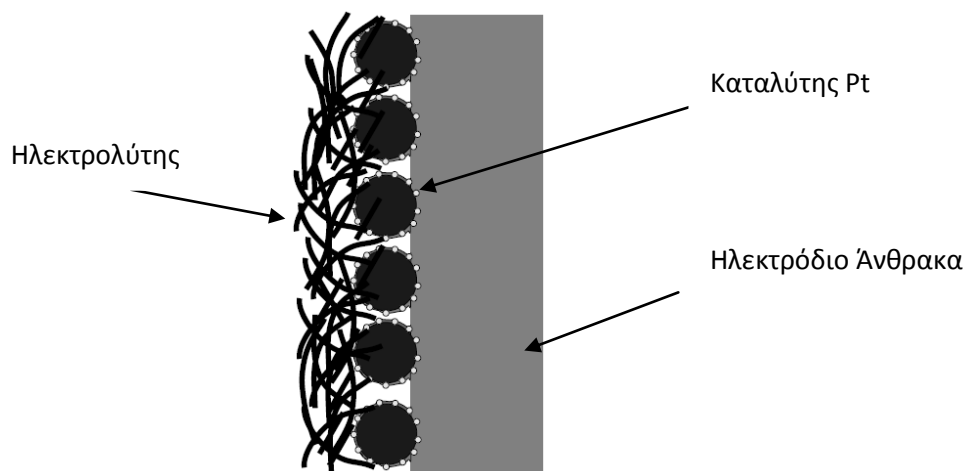
$$K = \frac{\varepsilon \times d_{fc}^2}{16k_K (1 - \varepsilon)^2} \quad (2.55)$$

Που για τις συνήθεις περιπτώσεις η k_K λαμβάνεται ίση με 6. Για περισσότερες λεπτομέρειες βλ.

(M.Kaviany, 1999).

Τα Ηλεκτρόδια - Ο Καταλύτης

Τα ηλεκτρόδια βρίσκονται στο πυρήνα ενός fuel cell και έχουν μήκος που δε ξεπερνά τα 10μm. Τα πιο συχνά απαντώμενα και αυτά με την μεγαλύτερη μέχρι στιγμής απόδοση είναι τα ηλεκτρόδια από άνθρακα με καταλύτη από πλατίνα (Pt). Η μορφή του καταλύτη είναι συνήθως σωματίδια εμβαπτισμένα πάνω στο ηλεκτρόδιο άνθρακα, όπως φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 12: Η δομή του ηλεκτροδίου για ένα Fuel Cell.

Χρησιμοποιούνται τόσο για την άνοδο όσο και την κάθοδο του fuel cell. Η εξέλιξη στη τεχνολογία των ηλεκτροδίων έχει αλλάξει πολύ τα τελευταία χρόνια. Αρκεί να αναφέρουμε την πρόοδο που έχει γίνει όσον αφορά την ποσότητα πλατίνας που χρησιμοποιείται. Στην διαστημική αποστολή Gemini της NASA το 1962 χρησιμοποιήθηκε PEMFC ισχύος 1kW με ηλεκτρόδιο από πλατίνα $37\text{mg}/\text{cm}^2$. Σήμερα η ποσότητα που χρησιμοποιείται είναι $0,3\text{mg}/\text{cm}^2$ με θεσπισμένο στόχο από το US Department of Energy (DOE) για μείωση στα $0,2\text{mg}/\text{cm}^2$ (η εταιρεία 3M έχει πετύχει $0,15\text{mg}/\text{cm}^2$) (Y.Wang K. , 2010). Αυτή η εξέλιξη έχει μεγάλο αντίκτυπο στο κόστος του fuel cell μιας και η πλατίνα είναι αρκετά ακριβή και μεγάλες ποσότητες αυτής αυξάνουν το συνολικό κόστος. Πλέον χρησιμοποιούνται κράματα πλατίνας με επίκεντρο την αναγωγή στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Με σειρά δραστηρότητας τα κράματα που χρησιμοποιούνται είναι: $\text{Pt}/\text{Co} > \text{Pt}/\text{Co}/\text{Ni} > \text{Pt}/\text{Cr} > \text{Pt}/\text{Ni} > \text{Pt}$. Τα κράματα είναι 20-30 φορές πιο ενεργά από την πλατίνα (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.3, 2003). Όσον αφορά στα PEMFC έρευνα που διεξήχθει από την Johnson Matthey έδειξε πως για την

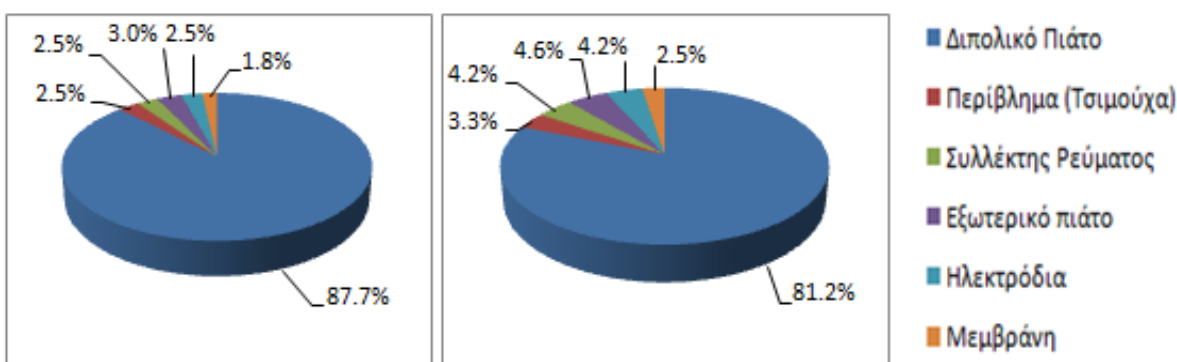
αντίδραση της καθόδου η απόδοση του ηλεκτροδίου από πλατίνα είναι ανεξάρτητη του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται.

Με κίνητρο τη περαιτέρω μείωση του κόστους αλλά και τη βελτίωση της απόδοσης, έρευνα διεξάγεται για την αντικατάσταση της πλατίνας ως καταλύτη από άλλα πολύτιμα μέταλλα όπως το Ρουθίνιο (Ru) και το Παλλάδιο (Pd). Επίσης ερευνάται και η χρήση καταλυτών με συνδυασμό μετάλλων και κάποιου πολυμερούς όπως Co- Polypropylene- Carbon.

Τα Διπολικά Πιάτα (Bipolar Plates)

Είδαμε ότι η θεωρητική τιμή του δυναμικού περιορίζεται λόγω των διάφορων απωλειών. Τελικά, μπορεί να φτάσει συνήθως στη μέγιστη τιμή των 0.7 V για κάθε κελί. Σίγουρα όμως η τιμή αυτή δεν είναι αρκετή για να στηρίξει τη λειτουργία συσκευών με μεγάλες απαιτήσεις σε ισχύ. Για αυτόν ακριβώς το λόγο δημιουργούμε συστοιχίες πολλών κελιών συνδεδεμένων σε σειρά ώστε το συνολικό δυναμικό να αυξάνεται ως άθροισμα των επιμέρους δυναμικών των κελιών. Τη συνδεσμολογία μεταξύ των κελιών την πετυχαίνουμε χρησιμοποιώντας τα λεγόμενα “**διπολικά πιάτα**”.

Τα πιάτα αυτά συνδέουν το ηλεκτρόδιο της καθόδου με εκείνο της ανόδου του επόμενου κελιού και λειτουργούν ως αγωγοί (συλλέκτες) του ρεύματος μεταξύ των κελιών. Επίσης αποτελούν και τα κανάλια ροής των ρευμάτων εισόδου και εξόδου προς και από τα επιμέρους κελιά αλλά ταυτόχρονα είναι και φυσικό εμπόδιο για την ανάμειξη του υδρογόνου με το οξυγόνο. Αποτελούν τυπικά πάνω από το 80% του βάρους ενός Fuel Cell (P.R.Taylor, 2001). Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η κατανομή βάρους των διαφόρων τμημάτων ενός fuel cell με δύο διαφορετικούς τύπους διπολικών πιάτων (γραφίτη και αλουμινίου).

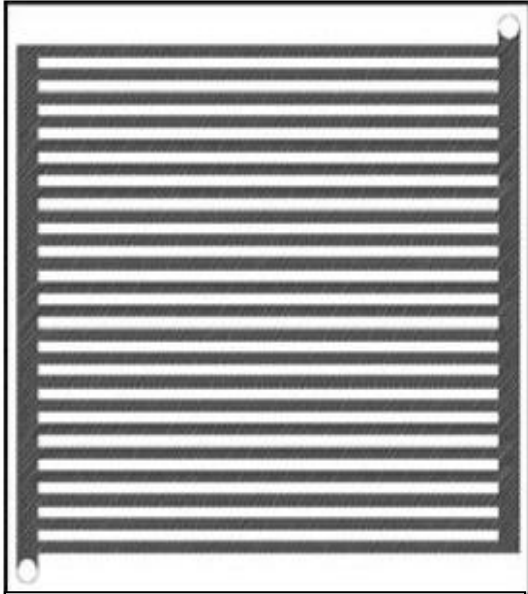


Σχήμα 13: Αριστερά είναι η κατανομή για fuel cell με διπολικά πιάτα από γραφίτη και συνολικού βάρους 40Kg. Δεξιά φαίνεται το fuel cell με διπολικό πιάτο από αλουμίνιο και συνολικό βάρος 24 Kg. Και τα δύο fuel cell έχουν ισχύ 33 kW (W.Vielstich, 2003).

Το πιο συχνά απαντώμενο υλικό είναι ο γραφίτης κυρίως εξαιτίας της αγωγιμότητας που προσφέρει και της αντοχής του στη διάβρωση. Το συγκεκριμένο υλικό μειονεκτεί στον παράγοντα ευθραυστότητας έναντι άλλων μεταλλικών υλικών όπως το αλουμίνιο, το τιτάνιο ή το ασάλι των οποίων οι αντοχές σε δονήσεις είναι μεγάλες. Παρ'όλα αυτά το διαβρωτικό περιβάλλον ενός Fuel Cell δεν συνιστά τη χρήση των παραπάνω μετάλλων. Η τάση στις μέρες μας είναι να χρησιμοποιούνται μεταλλικά πιάτα αλλά με επικαλύψεις ώστε να προσφέρεται και η κατάλληλη προστασία (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.3, 2003). Γενικά οι ιδιότητες που πρέπει να πληρεί ένα διπολικό πιάτο είναι:

- Να μη διαλύεται και παράγει μεταλλικά ή άλλα ιόντα με αποτέλεσμα μείωση της απόδοσης τόσο στη μεμβράνη όσο και στη ροή των ρευμάτων. Αναφερόμαστε δηλαδή σε αντοχή στη διάβρωση ($<16\mu\text{A cm}^{-2}$)
- Να είναι ηλεκτρικά αγωγίμο ($>10\text{ S cm}^{-1}$)
- Να είναι θερμικά αγωγίμο ώστε να απάγει τη υψηλή θερμοκρασία που δημιουργείται ($>20\text{ W cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$)
- Να παρουσιάζει μικρή διαπερατότητα σε νερό ώστε αυτό να απομακρύνεται ($<2*10^{-6}\text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{-sec}$)
- Να είναι ελαφρύ, ιδίως όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε φορητές κυψέλες ($<2\text{gr}/\text{cm}^{-3}$)
- Να είναι οικονομική και εύκολη η διαδικασία κατασκευής τους ($<\$10/\text{kW}$)

Μεγάλη πρόκληση στο σχεδιασμό των διπολικών πιάτων είναι η κατανομή και το σχήμα των καναλιών διάχυσης. Είπαμε και νωρίτερα ότι ο ρόλος που επιτελεί το τμήμα αυτό είναι πολυδιάστατος. Προτωπόροι στον τομέα του σχεδιασμού υπήρξαν οι **General Motors** και **Hamilton Standard Design**. Σήμερα, έχουν δημιουργηθεί και άλλες αξιόλογες εταιρείες όπως η Ballard Systems Design. Πιο κάτω φαίνονται διάφορες διατάξεις για τα κανάλια των διπολικών πιάτων (Hoogers, 2003).



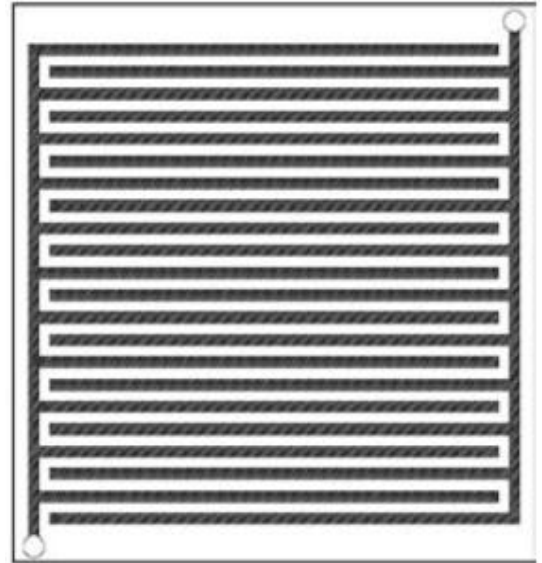
A) Παράλληλη Ροή.



B) Ροή τύπου “Σερπαντίνας”.



Δ) Δακτυλοειδής Ροή.



Γ) Ροή τύπου “Καθρέφτη”.

Η Μεμβράνη

Η μεγάλη διαφορά που ξεχωρίζει το PEM Fuel Cell από τα υπόλοιπα είναι ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιεί. Πρωταρχικός ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι η μεταφορά των ιόντων. Ταυτόχρονα όμως πρέπει να δρά και ως διαχωριστής μεταξύ των αντιδρώντων αερίων αλλά και ως μονωτής ώστε να μην επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρονίων μέσα από αυτόν. Γενικά, οι ιδιότητες που πρέπει να καλύπτει ο ηλεκτρολύτης είναι:

- Χημική σταθερότητα. Να μη προσβάλλεται από τις ουσίες που έρχεται σε επαφή.
- Μηχανική αντοχή. Να διατηρεί τις διαστάσεις του σε συνθήκες υψηλής ενυδάτωσης.
- Θερμική αντοχή. Να μπορεί να λειτουργεί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.
- Να είναι αρκετά αγώγιμος (από πρωτόνια) ώστε να επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις.
- Να παρουσιάζει εκλεκτικότητα. Να επιτρέπει δηλαδή τη διέλευση μόνο στα ιόντα που μας ενδιαφέρουν.
- Να βοηθά στη διάχυση των αερίων και κυρίως του νερού.

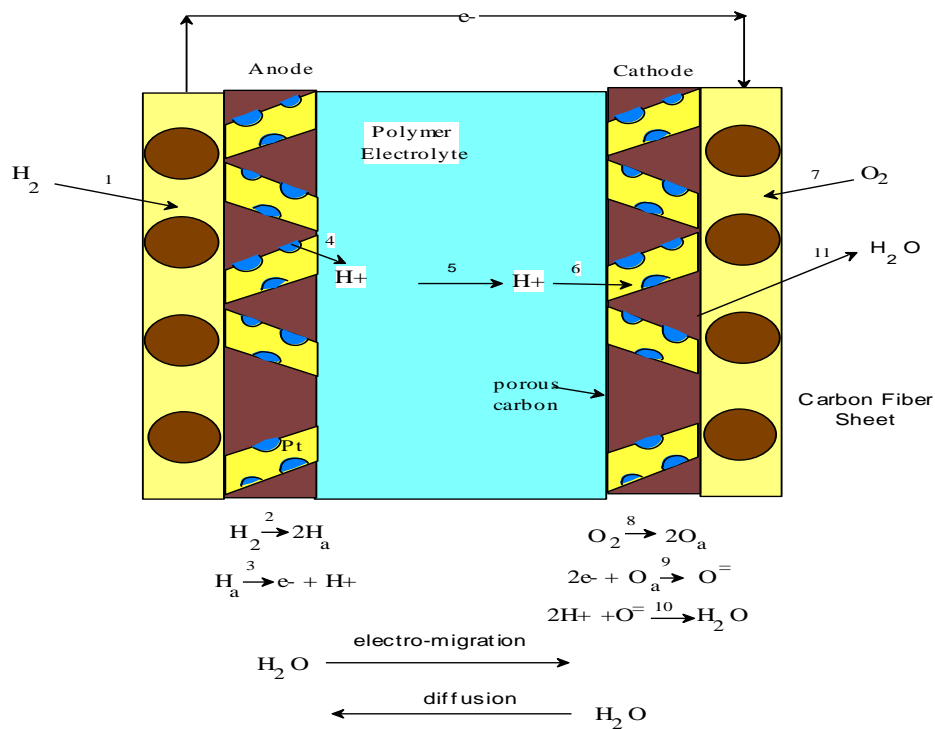
Μεγάλη έρευνα έχει γίνει για την ανάπτυξη υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες σε fuel cells. Σήμερα στην αγορά κυριαρχούν οι λεγόμενοι “φθοριωμένοι” ηλεκτρολύτες, οι οποίοι όπως έχει αποδειχθεί παρουσιάζουν τις καλύτερες επιδόσεις αλλά και διάρκεια ζωής η οποία μπορεί να φτάσει και τις 60.000 ώρες (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.3, 2003) .Η χρήση τέτοιων μεμβρανών δε περιορίζεται μόνο σε μικρού μεγέθους συσκευές αλλά και σε μεγάλες μονάδες παραγωγής ενέργειας όπως χαρακτηριστικά αναφέρουμε την περίπτωση του συστήματος Regenesys της εταιρείας National Power στην Νότια Ουαλία με αποθηκευτική ικανότητα 120 MWh, το οποίο χρησιμοποιούσε ηλεκτρολυτική μεμβράνη, συνολικής επιφάνειας 16.000 m². Λίγες εταιρείες σήμερα παράγουν όμως τέτοιους ηλεκτρολύτες. Οι τρεις βασικές είναι οι DuPont, Asahi Glass, Asahi Chemicals με tradenames των προϊόντων τους Nafion[®], Flemion[®] και Aciplex[®] αντίστοιχα (ήταν και η Dow Chemicals αλλά σταμάτησε την κυκλοφορία προϊόντων τέτοιου είδους).

Τέλος, να αναφέρουμε ότι υπάρχουν δύο τύποι φθοριωμένων ηλεκτρολυτών: Οι φθοροσουλφονικοί και οι φθοροκαρβοξυλικοί. Η διαφορά τους έγκειται στο ιονομερές που χρησιμοποιούν (σουλφονική ή καρβοξυλική ομάδα) για τη μεταφορά των ιόντων. Στη

συνέχεια, αναλύοντας τη δομή ενός συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη (Nafion®), ο διαχωρισμός αυτός θα γίνει πιο κατανοητός.

Τα φαινόμενα μεταφοράς νερού μέσα από τη μεμβράνη.

Η μεταφορά του νερού μέσα από τη μεμβράνη γίνεται βάση δύο ξεχωριστών φαινομένων-μηχανισμών. Το πρώτο φαινόμενο ονομάζεται **“ηλεκτροσωμοτική συμπαράσυρση”** (electrosmotic drag) ή απλά **“ηλεκτρομεταφορά”** (electrodrag) και αφορά την μεταφορά των μορίων νερού τα οποία συμπαρασύρονται μέσα στη μεμβράνη από τα κινούμενα πρωτόνια καθώς αυτά μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο. Το δεύτερο φαινόμενο είναι η **“αντίστροφη διάχυση”** (back diffusion) η οποία πραγματοποιείται λόγω διαφοράς συγκέντρωσης του νερού μέσα στη μεμβράνη. Εύλογα, η διάχυση αυτή συμβαίνει από την κάθοδο προς την άνοδο καθώς το περισσότερο νερό παράγεται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Το παρακάτω σχήμα δείχνει ακριβώς τη λειτουργία των αναφερθέντων μηχανισμών.

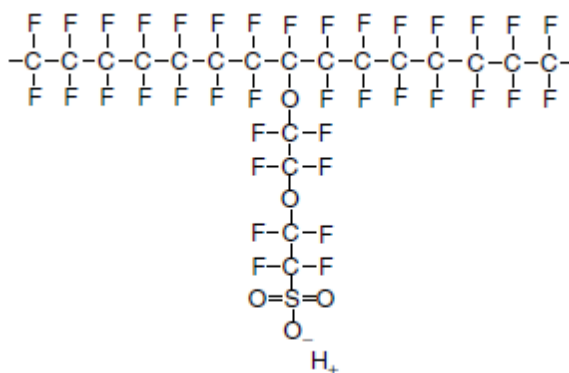


Σχήμα 14: Τα φαινόμενα της ηλεκτρομεταφοράς και της αντίστροφης διάχυσης.

Το θέμα της διαχείρισης του νερού μέσα στο κελί και ειδικά στη μεμβράνη αποτελεί μεγάλη πρόκληση για το σχεδιασμό της. Είναι δεδομένο ότι η μεμβράνη χρειάζεται ενυδάτωση ώστε να γίνεται αγώγιμη και να βοηθά στη ροή των ιόντων υδρογόνου. Όμως, στην περίπτωση που αυτή υπερπληρωθεί με νερό (πλυμμήρηση), τότε εκτός από την αύξηση του όγκου της που δυσκολεύει την κίνηση των πρωτονίων έχουμε και μεγάλο εμπόδιο στην δραστηριότητα επάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Αυτό συμβαίνει γιατί το νερό δημιουργεί ένα είδος “φράγματος” μπροστά στο Στρώμα Διάχυσης το οποίο δεν επιτρέπει τη διέλευση του οξυγόνου και μειώνει έτσι κατά πολύ τη συγκέντρωσή του. Στον αντίποδα, η περίπτωση της έλλειψης νερού έχει αποτέλεσμα την μείωση του ιονισμού της μεμβράνης και έτσι εμποδίζει τη ροή των πρωτονίων.

Η Ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion®.

Ο πιο διαδεδομένος ηλεκτρολύτης αυτή τη στιγμή που υπάρχει στην αγορά είναι η μεμβράνη Nafion®. Η μεμβράνη αυτή εξελίχθηκε από τον Dr. Walther Grot στα εργαστήρια της DuPont στο τέλος της δεκαετίας του 1960. Είναι ουσιαστικά μία παραλλαγή του μορίου του Teflon. Η δομή του μορίου της μεμβράνης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 15: Η δομή του μορίου της Μεμβράνης.

Το συγκεκριμένο μόριο διαθέτει πολύ σημαντικές ιδιότητες. Ειδικότερα:

- 1) Όπως ακριβώς και το Teflon, είναι πάρα πολύ ανθεκτικό σε χημική προσβολή. Με βάση την DuPont, το μόριο μπορεί να προσβληθεί μόνο από αλκάλια (κυρίως νάτριο) σε συνήθης θερμοκρασίες και πιέσεις. Υπό οποιεσδήποτε άλλες συνθήκες το μόριο κρατά τη σταθερότητά του και δεν διαλύεται. Το παραπάνω οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα και φθορίου (PermaPure LLC).
- 2) Οι δεσμοί άνθρακα-φθορίου προσφέρουν επίσης σταθερότητα στο σχήμα και τη δομή της μεμβράνης, γεγονός πολύ σημαντικό όταν μεγάλες ποσότητες νερού απορροφούνται στο εσωτερικό.
- 3) Σε σύγκριση με άλλα πολυμερή έχει τη δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες που φτάνουν και τους 190 °C.
- 4) Είναι ιδιαίτερα αγώγιμο και επιτρέπει την είσοδο στα ιόντα υδρογόνου. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στο άκρο της παράπλευρης αλυσίδας όπου βρίσκεται το ιόν SO_3^- . Η υδροφιλικότητα του “τραβάει” τα μόρια νερού και ισχυρές έλξεις δημιουργούνται μεταξύ του ιόντος αυτού και των H^+ . Χαρακτηριστικό μέγεθος είναι ο λόγος $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$ που σε συνθήκες καλής ενυδάτωσης (24-26% κ.β.) παίρνει τιμές 21-22 (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.3, 2003).
- 5) Η κύρια αλυσίδα του Nafion, είναι υδρόφοβη. Αντίθετα, οι παράπλευρες αλυσίδες είναι υδρόφιλες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός “συμπλέγματος” που στο εσωτερικό βρίσκονται τα άκρα των παράπλευρων αλυσίδων και στο εξωτερικό οι υδρόφοβες κύριες αλυσίδες. Το παραπάνω έχει πολύ σημαντικές επιπτώσεις στη διαχείριση του νερού που περιέχεται στην μεμβράνη καθώς δημιουργούνται συνθήκες διάχυσης του και έτσι αποτρέπονται φαινόμενα πλημμύρησης (PermaPure LLC).

Τέλος, κρίνουμε απαραίτητο να αναφέρουμε τις ιδιότητες του Nafion® και συγκεκριμένα του τύπου Nafion® 117. Ο παρακάτω πίνακας είναι ιδιαίτερα χρήσιμος σε αυτό το σκοπό:

Ιδιότητα	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή
Πάχος	(μm)	200
Ισοδύναμο βάρος	Γραμμοϊσοδύναμα	1100
Ρόφηση νερού	% κ.β.	34
Ιοντική Αντίσταση	$\Omega \text{ cm}^{-2}$	7
Αντοχή σε εφελκυσμό		
Διαμήκης kPa	kPa	15914
Εγκάρσια kPa	kPa	10839
Συρρίκνωση σε πλήρη αφυδάτωση		10839
Διαμήκης	%	10.55
Εγκάρσια	%	11.8

Πίνακας 5: Ιδιότητες Nafion® 117 (W.Vielstich, 2003).

Το Μοντέλο για τη Μεμβράνη

Ονοματολογία

$N_{v,memb}$	Μολαρική ροή νερού	Mol/s m^2
n_d	Συντελεστής Ηλεκτρόσμωσης	-
A_{fc}	Επιφάνεια κελιών	m^2
F	Σταθερά Faraday	C/mol
I	Ένταση Ρεύματος	A
D_w	Ενεργός συντελεστής διάχυσης	m^2/s
$c_{v,ca}$	Συγκέντρωση νερού από την πλευρά της καθόδου	Mol/m^3
$c_{v,an}$	Συγκέντρωση νερού από την πλευρά της ανόδου	Mol/m^3
δ_{memb}	Πάχος μεμβράνης	m
$\rho_{memb,dry}$	Πυκνότητα ξηρής μεμβράνης	Kg/m^3
$M_{memb,dry}$	Μάζα ξηρής μεμβράνης	Kg
λ	Περιεχόμενο της μεμβράνης σε νερό	-
a	Ενεργότητα	-
p_v	Μερική πίεση νερού	Bar
p_{sat}	Τάση ατμών νερού	Bar
$D_{\lambda_{an}}$	Συντελεστής διάχυσης	-
$\dot{n}_{v,memb}$	Ροή νερού	Kg/s
T_{st}	Θερμοκρασία κελιού	$^{\circ}C$
M_v	Μοριακό βάρος νερού	-
N_{fc}	Αριθμός κελιών	-

Όλες οι μέχρι τώρα προσπάθειες δημιουργίας ενός μοντέλου έχουν λάβει υπόψη τους δύο αυτούς μηχανισμούς της ηλεκτρομεταφοράς και της αντίστροφης διάχυσης. Δεν έχει προταθεί κάποιο αξιολογούμενο φαινόμενο που να υπερισχύει των παραπάνω μηχανισμών. Το μοντέλο μας είναι βασισμένο σε εκείνα των (A.J. Del Real, 2007), (D.A. McKay, 2008), . Όλες οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται αφορούν τα αντιδρώντα αέρια και το νερό που βρίσκεται σε αέρια φάση μέσα στην μεμβράνη. Ξεκινώντας λοιπόν έχουμε τη βασική εξίσωση:

$$N_{v,memb} = n_d \frac{I}{A_{fc} F} - D_w \frac{c_{v,ca} - c_{v,an}}{\delta_{memb}} \quad (2.56)$$

Ο πρώτος όρος περιγράφει το φαινόμενο της ηλεκτρομεταφοράς και έχει θετικό πρόσημο. Θεωρεί ουσιαστικά ότι η ηλεκτρομεταφορά είναι ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος.

Ο δεύτερος όρος αφορά την αντίστροφη διάχυση και είναι σαφές ότι δυναμικό αποτελεί η διαφορά στη συγκέντρωση. Ο όρος φέρει αρνητικό πρόσημο γιατί έχει κατεύθυνση προς την άνοδο. Αναφορικά, το D_w είναι ο συντελεστής διάχυσης του νερού στη μεμβράνη και δ_{memb} είναι το πάχος της. Οι συγκεντρώσεις δίνονται από την εξίσωση:

$$c_{v,k} = \frac{\rho_{memb,dry}}{M_{memb,dry}} \lambda_k, \text{ όπου } k=\text{άνοδος ή κάθοδος} \quad (2.57)$$

Ο όρος λ_k είναι το περιεχόμενο της μεμβράνης σε νερό. Είναι ο λόγος των μορίων νερού προς τον αριθμό των ιόντων της μεμβράνης. Υπολογίζεται εμπειρικά από τη συνθήκη:

$$\begin{aligned} \lambda_k &= 0.043 + 17.81a_k - 39.85a_k^2 + 36.0a_k^3, 0 < a_k \leq 1 \\ \lambda_k &= 14 + 1.4(a_{memb} - 1), 1 < a_k \leq 3 \end{aligned} \quad (2.58)$$

Ορίζουμε και την ενεργότητα που στην περίπτωση αερίων ταυτίζεται με τη σχετική υγρασία:

$$a_k = \frac{P_{v,k}}{P_{sat,k}} \text{ και} \quad (2.59)$$

$$a_{memb} = \frac{a_{an} + a_{ca}}{2} \quad (2.60)$$

Ο συντελεστής D_w υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$D_w = D_{\lambda_{an}} \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{st}}\right)\right) \quad (2.61)$$

Και ο συντελεστής $D_{\lambda_{an}}$ βάση του περιεχόμενου νερού και της συνθήκης:

$$D_{\lambda_{an}} = \begin{cases} 10^{-6} & \lambda_{an} < 2 \\ 10^{-6}(1+2(\lambda_{an}-2)) & 2 \leq \lambda_{an} \leq 3 \\ 10^{-6}(3-1.67(\lambda_{an}-3)) & 3 < \lambda_{an} < 4.5 \\ 1.25 \times 10^{-6} & \lambda_{an} \geq 4.5 \end{cases} \quad (2.62)$$

Τέλος, για τον συντελεστή της ηλεκτροωσμωτικής συμπαράσυρσης από τους [Dutta et al.] έχουμε:

$$n_d = 0.0029\lambda_{an}^2 + 0.05\lambda_{an} - 3.4 \times 10^{-19} \quad (2.63)$$

Να σημειώσουμε ότι τα παραπάνω αφορούν τη μοριακή ροή μέσα από τη μεμβράνη ενός κελιού. Για τη συνολική μεταφορά μάζας νερού μέσα από τη μεμβράνη έχουμε:

$$\dot{m}_{v,memb} = N_{v,membr} M_v A_{fc} N_{fc} \quad (2.64)$$

Υπολογισμός Δυναμικού του Κελιού

Ονοματολογία

V_{st}	Δυναμικό <i>fuel cell</i>	V
E_{Nernst}	Θεωρητικό Δυναμικό Nernst	V
V_{act}	Δυναμικό απωλειών ενεργοποίησης	V
V_{ohm}	Δυναμικό ωμικών απωλειών	V
V_{conc}	Δυναμικό απωλειών συκέντρωσης	V
N_{fc}	Αριθμός κελιών	-
p_{H_2}	Μερική πίεση υδρογόνου	bar
p_{O_2}	Μερική πίεση οξυγόνου	bar
R	Παγκόσμια σταθερά των αερίων	J/mol K
T	Θερμοκρασία	K
F	Σταθερά Faraday	C/mol
$\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5, \xi_6, \xi_7$	Εμπειρικές σταθερές	-
I	Ένταση ρεύματος	A
C_{O_2}	Συγκέντρωση οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο της καθόδου	Mol/m ³
I_{lim}	Οριακό ρεύμα	A
P_{st}	Ισχύς <i>fuel cell</i>	W
P_{net}	Καθαρή ισχύς <i>fuel cell</i>	W
P_{aux}	Ισχύς που καταναλώνουν οι περιφερειακές συσκευές	W

Στις εξισώσεις που ακολουθούν υπάρχει γενικά ομοφωνία στη βιβλιογραφία. Ομοφωνία στο κομμάτι δηλαδή που αφορά τη μοντελοποίηση των απωλειών αλλά και την έκφραση του συνολικού δυναμικού. Με βάση τα μοντέλα που ανέπτυξαν οι (J.C. Amphlett R. B., 2001), (X.Χue, 2003) , (P.R.Patharati, 2004). Παρουσιάζουμε τις εξισώσεις για τον υπολογισμό του δυναμικού του κελιού:

Το συνολικό δυναμικό υπολογίζεται από την έκφραση:

$$V_{st} = N_{fc} (E_{Nernst} - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc}) \quad (2.65)$$

Για το δυναμικό του Nernst μιλήσαμε και προηγουμένως. Το δυναμικό αυτό είναι το θεωρητικό δυναμικό που προκύπτει ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Αναγράφουμε την εξίσωση υπολογισμού του:

$$E_{nernst} = 1.23 - 8.5 \times 10^{-4} (T - 298) + \frac{RT}{2F} [\ln(p_{H_2}) + 0.5 \ln(p_{O_2})] \quad (2.66)$$

Οι απώλειες που οφείλονται στην ενέργεια που πρέπει να δωθεί στο σύστημα ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση εκφράζονται ως:

$$V_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(I) + \xi_4 T \ln(C_{O_2}^*) \quad (2.67)$$

Η αντίδραση εξαιτίας της οποίας έχουμε τις περισσότερες απώλειες (αργή αντίδραση) είναι εκείνη της αναγωγής του οξυγόνου. Για αυτό και ο όρος της συγκέντρωσης στην παραπάνω σχέση. Η συγκέντρωση υπολογίζεται ως:

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2,ca}}{5.08 \times 10^6 \exp\left(\frac{-498}{T_{st}}\right)} \quad (2.68)$$

Τώρα, για τις ωμικές απώλειες λαμβάνουμε:

$$V_{ohm} = r_{int} I = (\xi_5 + \xi_6 T + \xi_7 I) I \quad (2.69)$$

Και για απώλειες λόγω συγκέντρωσης:

$$V_{conc} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right) \quad (2.70)$$

Η συνολική ισχύς προκύπτει από το γινόμενο της τάσης επί την ένταση του ρεύματος:

$$P_{st} = V_{st} \cdot I_{st} \quad (2.71)$$

Για τη καθαρή ισχύ πρέπει να λάβουμε υπόψη την ενέργεια που καταναλώνουν οι περιφερειακές συσκευές (υγραντήρας, συμπιεστής, σώμα ψύξης κτλ.). Αν P_{aux} είναι το σύνολο της ισχύος που καταναλώνουν οι συσκευές, τότε η καθαρή ισχύς του συστήματος είναι:

$$P_{net} = P_{st} - P_{aux} \quad (2.72)$$

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε τα εξής: Οι παραπάνω εξισώσεις αποτελούν εμπειρικές εκφράσεις των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα μέσα στο κελί. Κάθε βιβλιογραφική εργασία περιέχει αυτές τις εξισώσεις (ή ελαφρά διαφοροποιημένες) και προσδιορίζει ανάλογα με τα πειραματικά δεδομένα τις σταθερές $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5, \xi_6, \xi_7$. Στην παρούσα εργασία θα γίνει ακριβώς αυτός ο προσδιορισμός των σταθερών, ώστε να αξιολογηθεί το μοντέλο. Τα αποτελέσματα θα αναλυθούν παρακάτω.

Θερμοκρασία και Σύστημα Ψύξης

Ονοματολογία

m_{st}	Μάζα του fuel cell	Kg
Cp_{st}	Θερμοχωρητικότητα fuel cell	J/Kg K
T_{st}	Θερμοκρασία κελιού	K
\dot{Q}_{in}	Εισερχόμενη Θερμότητα	W
\dot{Q}_{out}	Εξερχόμενη Θερμότητα	W
\dot{Q}_{elec}	Παραγόμενη ισχύς (σε μορφή θερμότητας)	W
\dot{Q}_{rad}	Θερμότητα λόγω ακτινοβολίας	W
\dot{Q}_{chem}	Θερμότητα λόγω αντίδρασης	W
\dot{Q}_{cool}	Θερμότητα Ψύξεως	W
$\dot{m}_{i,in}$	Ροή εισόδου συστατικού	Kg/s
$\dot{m}_{i,out}$	Ροή εξόδου συστατικού	Kg/s
Cp_i	Θερμοχωρητικότητα συστατικού	J/Kg K
T_{in}	Θερμοκρασία εισόδου ρεύματος στο κελί	K
T_{out}	Θερμοκρασία εξόδου από το κελί	K
\dot{m}_{H_2Ogen}	Ποσότητα νερού που παρείχθη	Kg/s
$\Delta_r H^o (T^0)$	Ενθαλπία αλλαγής φάσης	J
T^0	Θερμοκρασία αναφοράς	K
\dot{m}_{O_2react}	Ποσότητα οξυγόνου που αντέδρασε	Kg/s
\dot{m}_{H_2react}	Ποσότητα υδρογόνου που αντέδρασε	Kg/s
V_{st}	Δυναμικό fuel cell	V
I_{st}	Ρεύμα fuel cell	A
ε, e	Συντελεστές αποτελεσματικότητας	-
$T_{cool,in}$	Θερμοκρασία εισόδου νερού ψύξης στο κελί	K
ρ_{cool}	Πκνότητα νερού ψύξης	Kg/m ³
V_{cool}	Όγκος νερού στο σύστημα ψύξης	m ³
Cp_{cool}	Θερμοχωρητικότητα νερού ψύξης	J/Kg K
T_{cool}	Θερμοκρασία νερού ψύξης στο fuel cell	K
σ	Συντελεστής ακτινοβολίας	-
A_{rad}	Επιφάνεια ακτινοβολίας	m ²
T_{amb}	Θερμοκρασία περιβάλλοντος	K

$H_{\text{vaporization}}$	Ενθαλπία εξάτμισης	J
Q_{sw}	Θερμότητα που ανταλλάσσεται μεταξύ νερού ψύξης και μετάλλου στο σύστημα ψύξης	W
Q_{sair}	Θερμότητα που ανταλλάσσεται μεταξύ μετάλλου και αέρα στο σύστημα ψύξης	W
h_w	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας νερού	W/m ² K
h_{air}	Συντελεστής μεταφοράς θερμότητας νερού	W/m ² K
η_w	Ιξώδες νερού	Pa*s
η_{air}	Ιξώδες αέρα	Pa*s
u_w	Ταχύτητα ροής νερού στο σύστημα ψύξης	m/s
u_{air}	Ταχύτητα ροής αέρα στο σύστημα ψύξεως	m/s
k_w	Θερμική αγωγιμότητα νερού	W/m K
k_{air}	Θερμική αγωγιμότητα αέρα	W/m K
m_s	Μάζα σώματος ψύξεως	Kg
Cp_s	Θερμοχωρητικότητα μετάλλου στο σύστημα ψύξεως	J/Kg K
T_s	Θερμοκρασία μετάλλου στο σύστημα ψύξεως	K
Re	Αριθμός Reynolds	
Pr	Αριθμός Prandtl	
Nu	Αριθμός Nusselt	
$T_{w,in}$	Θερμοκρασία εισόδου νερού στο σώμα ψύξης	K
$T_{w,out}$	Θερμοκρασία εξόδου νερού ψύξεως από το σύστημα ψύξης	K
D_h	Υδραυλική διάμετρος	m
A_R	επιφάνεια	m ²
$\dot{m}_{w,in}$	Ροή εισόδου νερού στο σύστημα ψύξης	Kg/s
$\dot{m}_{w,out}$	Ροή εξόδου νερού από το σύστημα ψύξης	Kg/s

Η απόδοση ενός PEMFC είναι απόλυτα συνυφασμένη με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Αυτό σημαίνει ότι η διατήρηση της τελευταίας αποτελεί κύριο ζήτημα για τις συσκευές. Υπάρχουν γενικά δύο τρόποι να ελέγχξεις τη θερμοκρασία σε μία κυψέλη: Να χρησιμοποιήσεις αέρα ή να χρησιμοποιήσεις νερό ψύξης. Στην πρώτη περίπτωση και για κυψέλες μικρής ισχύος (μέχρι περίπου 100W) ο ίδιος ο αέρας του αντιδρώντος μίγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί (J.Larminie, 2003). Για μεγαλύτερης κλίμακας συσκευές και μέχρι τα 2kW πρέπει να τοποθετηθεί ξεχωριστό σύστημα ψύξης με ανεμιστήρα. Αν πάλι μιλάμε για Fuel Cells ακόμα μεγαλύτερης δυναμικότητας (από 5kW) και άνω τότε η ψύξη του με αέρα αρχίζει και δυσκολεύει αρκετά. Για αυτό το λόγο συστήματα ψύξης με χρήση νερού είναι προτιμότερα. Να σημειώσουμε όμως ότι ενώ στην περίπτωση του αέρα χρειάζεται μόνο ένας ανεμιστήρας, για την περίπτωση του νερού θέλουμε μία αντλία παροχής η οποία αυξάνει το συνολικό κόστος. Τέλος, αξίζει να πούμε ότι η θερμότητα η οποία παράγεται μέσα στα κελιά μπορεί να αξιοποιηθεί σε σύστημα **Combined Heat and Power (CHP System)**.

Σε αυτό το σημείο θα παρουσιάσουμε το μοντέλο που περιγράφει τα θερμοδυναμικά φαινόμενα μέσα στο Fuel Cell. Το μοντέλο είναι βασισμένο στους (A.J. Del Real, 2007). Η κύρια παραδοχή που κάνουμε είναι ότι η ενέργεια του καυσίμου που δε μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μετατρέπεται αποκλειστικά σε θερμική. Έστω λοιπόν ότι το fuel cell είναι ένας όγκος ελέγχου. Τότε το συνολικό ισοζύγιο ενέργειας είναι:

$$\text{Συσσωρευση} = \text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση}$$

Και για την περίπτωσή μας έχουμε:

$$m_{st} C_p \frac{dT_{st}}{dt} = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} - \dot{Q}_{chem} - \dot{Q}_{elec} - \dot{Q}_{cool} - \dot{Q}_{rad} - \dot{Q}_{latent} \quad (2.73)$$

Ας δούμε πώς αναλύεται ο κάθε όρος της εξίσωσης ξεχωριστά.

Είναι δεδομένο ότι για την είσοδο και την έξοδο χρησιμοποιούμε την ενέργεια των ρευμάτων που είναι αποθηκευμένη. Αν η θερμοκρασία εισόδου είναι T_{in} και η θερμοκρασία εξόδου είναι T_{st} τότε έχουμε:

$$\dot{Q}_{in} = \sum_i \dot{m}_{i,in} C_{p_i} T_{in} \quad (2.74)$$

$$\dot{Q}_{out} = \sum_i \dot{m}_{i,out} C_{p_i} T_{st} \quad (2.75)$$

Να σημειωθεί ότι οι παραπάνω όροι έχουν νόημα ως ροή θερμότητας αν λάβουμε υπόψη την διαφορά τους και όχι κάθε έναν ξεχωριστά.

Για τον τρίτο όρο της εξίσωσης που αφορά τη θερμότητα που εκλύεται λόγω αντίδρασης έχουμε την ενέργεια των προϊόντων μειωμένη κατά την ενέργεια των αντιδρώντων ως:

$$\dot{Q}_{chem} = \dot{m}_{H_2O,gen} (\Delta_r H^o(T^0) + C_{p_{H_2O}}(T_{st} - T^0)) - \dot{m}_{O_2,react} C_{p_{O_2}}(T_{in} - T^0) - \dot{m}_{H_2,react} C_{p_{H_2}}(T_{in} - T^0) \quad (2.76)$$

Η ενέργεια που καταναλώνεται επίσης με τη μορφή ισχύος αλλά τώρα εκφρασμένη ως θερμότητα είναι:

$$\dot{Q}_{elec} = V_{st} I_{st} \quad (2.77)$$

Συνεχίζοντας έχουμε τον όρο που αφορά τη θερμότητα που απάγεται από το σύστημα ψύξης. Δεδομένου ότι το σύστημα μας είναι δυναμικότητας περίπου 5kW έχουμε επιλέξει σύστημα ψύξης με νερό. Η εκφραση του όρου παίρνει τη μορφή:

$$\dot{Q}_{cool} = \varepsilon \dot{m}_{cool} C_{p_{cool}} (T_{st} - T_{cool,in}) \quad (2.78)$$

Όπου το ε είναι μία σταθερά που δηλώνει ουσιαστικά ότι η απόδοση του συστήματος ψύξεως δεν είναι 100% (δεν μπορεί να απάγει όλη τη θερμότητα που παράγεται) και εξαρτάται από την επιφάνεια εναλλαγής και το συντελεστή μεταφοράς θερμότητας λόγω αγωγής. Ισχύει το παρακάτω ισοζύγιο για το σύστημα ψύξης:

$$\rho_{cool} V_{cool} C p_{cool} \frac{dT_{cool}}{dt} = \dot{Q}_{cool} + \dot{m}_{cool} C p_{cool} T_{cool,in} - \dot{m}_{cool} C p_{cool} T_{cool} \quad (2.79)$$

Έχει θεωρηθεί ότι το σύστημα ψύξης είναι σώμα κατά μήκος του οποίου ρέει το ψυκτικό υγρό. Στην είσοδο έχει τη θερμοκρασία εξόδου από το κελί και στην έξοδο τη θερμοκρασία ψύξης που αλλάζει ανάλογα με την θερμοκρασία εισόδου (τη θερμότητα που έχει ανταλλάξει μέσα στο κελί).

Τέλος έχουμε τους δύο όρους που αφορούν τη θερμότητα που απάγεται λόγω ακτινοβολίας από τις επιφάνειες του κελιού και τη θερμότητα αλλαγής φάσης για το νερό (αν συμπυκνώνεται ο αρος είναι αρνητικός). Έχουμε:

$$\dot{Q}_{rad} = e \sigma A_{rad} (T_{st}^4 - T_{amb}^4) \quad (2.80)$$

$$\dot{Q}_{latent} = M_{H_2O} \cdot \dot{m}_{evap} H_{vaporization} \quad (2.81)$$

Όπου για την από πάνω εξίσωση ισχύει και ότι

$$H_{vaporization} = 45070 - 41.9T + 3.44 \times 10^{-3} T^2 + 2.54 \times 10^{-6} T^3 - 8.98 \times 10^{-10} T^4 \quad (2.82)$$

Οι όροι για τη θερμότητα λόγω ακτινοβολίας και αλλαγής φάσης έχουν υπολογιστεί στο μοντέλο μας. Παρ'όλα αυτά οι ποσότητες υπολείπονται αρκετά των άλλων όρων της εξίσωσης με αποτέλεσμα να μπορούν να θεωρηθούν και αμελητέες και να μην υπολογίζονται.

Ένα τυπικό σώμα ψύξης όπως αυτά που χρησιμοποιούνται και σε αυτοκίνητα μπορεί να μοντελοποιηθεί και να χρησιμοποιηθεί για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στο Fuel Cell. Το ζήτημα εδώ είναι το εξής:

Στη σχέση (2.79) που περιγράφει το ισοζύγιο για το νερό ψύξης έχουμε ουσιαστικά δύο μεταβλητές από τις οποίες εξαρτάται η διατήρηση της θερμοκρασίας. Η μία είναι η ροή του νερού ψύξης και η άλλη είναι η θερμοκρασία εισόδου στο κελί που ταυτόχρονα είναι και η θερμοκρασία εξόδου από το σώμα ψύξης. Θεωρούμε τώρα ότι μέσω του σώματος μεταφέρεται θερμότητα από το νερό στον αέρα μέσω της επιφάνειας αλουμινίου. Η θερμότητα μεταφέρεται με μηχανισμό αγωγής μέσω της επιφάνειας η οποία θεωρείται ότι

έχει ομογενή θερμοκρασία. Στην ουσία δηλαδή χρησιμοποιούμε τον αέρα για να απάγουμε τη θερμότητα από το σώμα. Για τον αέρα χρησιμοποιούμε έναν ανεμιστήρα για καλύτερη ροή και απαγωγή θερμότητας. Για τη θερμότητα που μεταφέρεται από το νερό στο αλουμίνιο ισχύει:

$$Q_{sw} = h_w \times A_R \times (T_{w,out} - T_s) \quad (2.83)$$

Όπου h_w είναι ο συντελεστής αγωγής του νερού. Για τον προσδιορισμό αυτού χρησιμοποιούμε τους αριθμούς Reynolds, Prandtl και Nusselt ως εξής:

$$Re_w = \frac{\rho_w \times v_w \times D_h}{\eta_w} \quad (2.84)$$

$$Pr_w = \frac{Cp_w \times \eta_w}{k_w} \quad (2.85)$$

$$Nu_w = 0.023 Re_w^{0.8} \times Pr_w^{0.3} \quad (2.86)$$

Σε αντιστοιχία για τη θερμότητα που μεταφέρεται μεταξύ αέρα και επιφάνειας έχουμε:

$$Q_{sair} = h_{air} \times A_R \times (T_s - T_{air,in}) \quad (2.87)$$

Όπου h_{air} είναι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας με αγωγή για τον αέρα που υπολογίζεται ως:

$$Re_{air} = \frac{\rho_{air} \times v_{air} \times D_h}{\eta_{air}} \quad (2.88)$$

$$Pr_{air} = \frac{Cp_{air} \times \eta_{air}}{k_{air}} \quad (2.89)$$

$$Nu_{air} = 0.023 Re_{air}^{0.8} \times Pr_{air}^{0.3} \quad (2.90)$$

Η θερμοκρασία του αέρα είναι ίση με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και δη με 25 °C.

Η θερμοκρασία του αλουμινίου προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$m_s \times C_{p_s} \times \frac{dT_s}{dt} = Q_{sw} - Q_{sair} \quad (2.91)$$

Το συνολικό ισοζύγιο βάση του οποίου υπολογίζουμε τη θερμοκρασία εξόδου του νερού είναι:

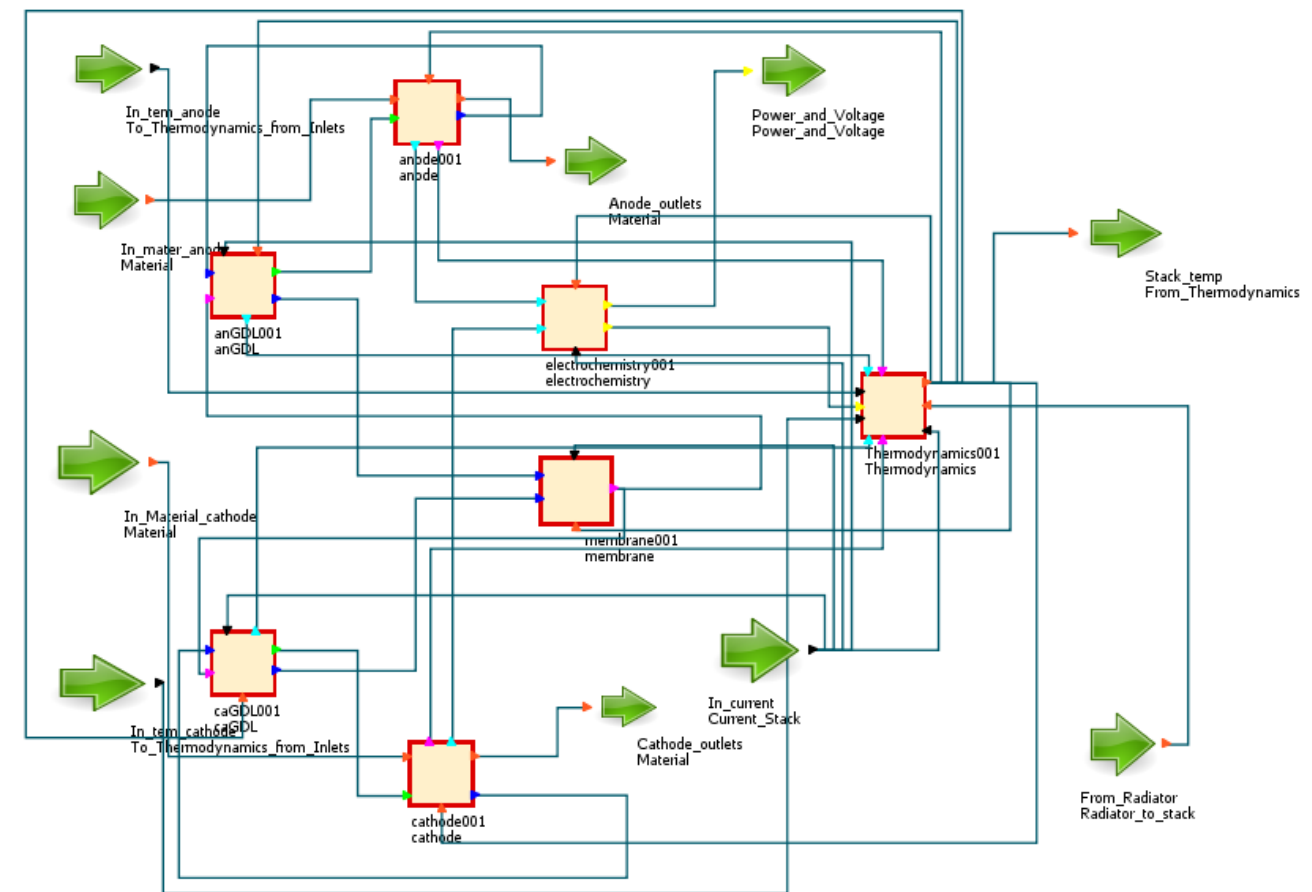
$$m_w \times C_{p_w} \frac{dT_{w,out}}{dt} = \dot{m}_{w,in} \times C_{p_w} \times T_{w,in} - \dot{m}_{w,out} \times C_{p_w} \times T_{w,out} - Q_{sw} \quad (2.92)$$

Αξίζει να σημειώσουμε ότι στο συγκεκριμένο μοντέλο δεν κάναμε μερική κατανομή (partial distribution) της θερμοκρασίας κατά μήκος του σώματος ψύξης. Αυτό απλοποίησε πολύ τη διαδικασία υπολογισμού αλλά σαφώς για ακριβότερα αποτελέσματα απαιτείται να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι κατά μήκος του σώματος, πέφτει η θερμοκρασία (σταδιακά) μέχρι την έξοδο.

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η παρουσίαση των αποτελεσμάτων του μοντέλου που αναπτύξαμε παραπάνω και η αξιολόγησή του με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα του PEM fuel cell της εταιρείας NEDSTACK και συγκεκριμένα του μοντέλου **NEDSTACK PEM 2000** ισχύος 1kW . Το μοντέλο αναπτύχθηκε στο προγραμματιστικό περιβάλλον **gPROMS** της εταιρείας **Process Systems Enterprise**.

Προτού παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα θα δείξουμε σχηματικά το μοντέλο που δημιουργήσαμε στο gPROMS καθώς και τον πίνακα υπολογισμού των βαθμών ελευθερίας του συστήματος εξισώσεων:



Σχήμα 16: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος PEM FUEL CELL στο gPROMS

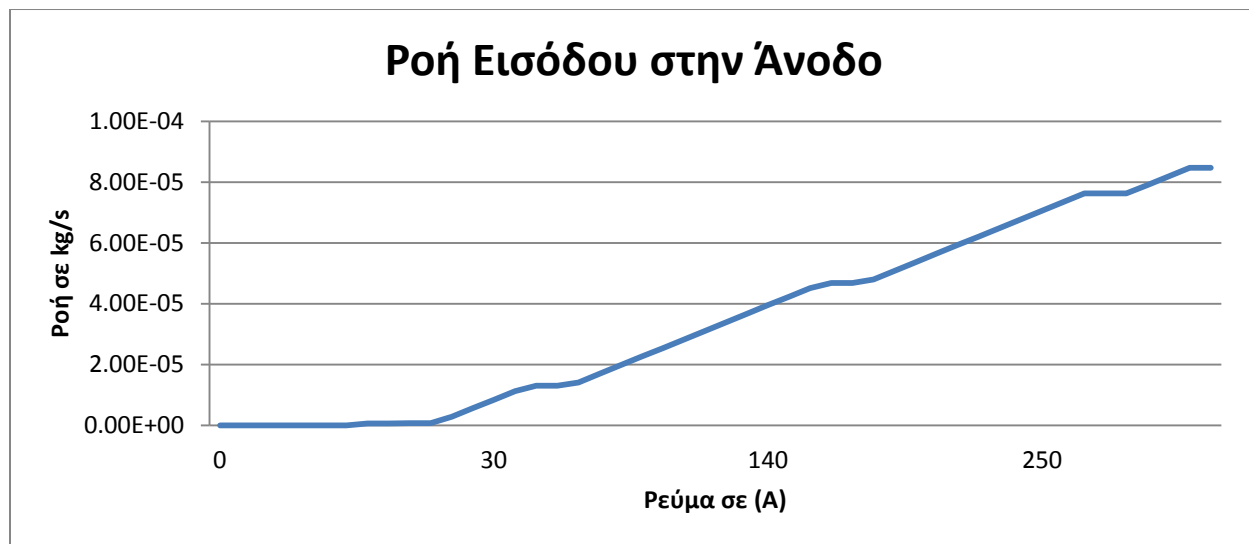
Μέρος	Αριθμός Εξισώσεων	Αριθμός Μεταβλητών	Αριθμός Ορισμένων Μεταβλητών	Βαθμοί Ελευθερίας
Είσοδος Ανόδου	14	20	3	3
Είσοδος Καθόδου	17	27	7	3
Άνοδος	27	54	27	-
Κάθοδος	35	59	24	-
Στρώμα Διάχυσης Ανόδου	20	41	21	-
Στρώμα Διάχυσης Καθόδου	21	43	22	-
Μεμβράνη	17	28	11	-
Ηλεκτροχημικό	8	16	8	-
Θερμοδυναμικό	11	49	38	-
Σύστημα Ψύξης	14	33	18	1
Υγραντήρας	107	163	53	3
Ρεύμα	0	1	0	1
Σύνολο	291	534	232	11

Πίνακας 6: Βαθμοί ελευθερίας συστήματος εξισώσεων PEM FUEL CELL.

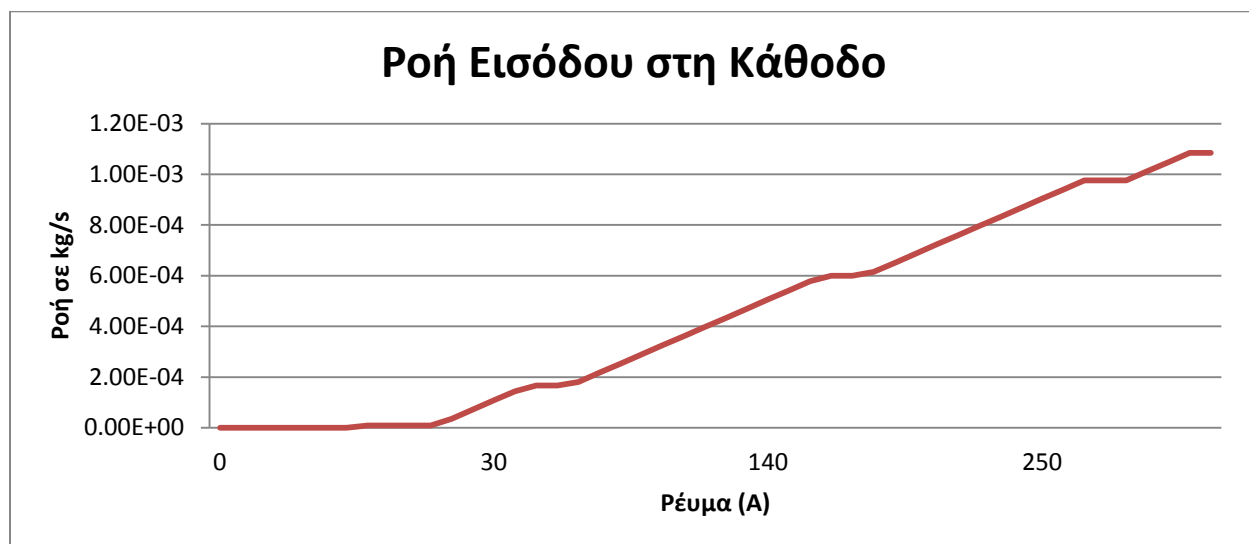
Οι μεταβλητές που επιλέχθηκαν ως βαθμοί ελευθερίας είναι το **ρεύμα**, οι **θερμοκρασίες εισόδου** των ρευμάτων, οι **πιέσεις εισόδου** των ρευμάτων, οι **παροχές εισόδου** των ρευμάτων, η **πίεση, θερμοκρασία και παροχή** του ρεύματος του υγραντήρα και η **ταχύτητα περιστροφής του ανεμιστήρα** στο σύστημα ψύξης (11 στο σύνολο).

Ροές Εισόδου

Οι ροές εισόδου των ρευμάτων στην κάθοδο και την άνοδο παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 1: Ροή εισόδου στην άνοδο.

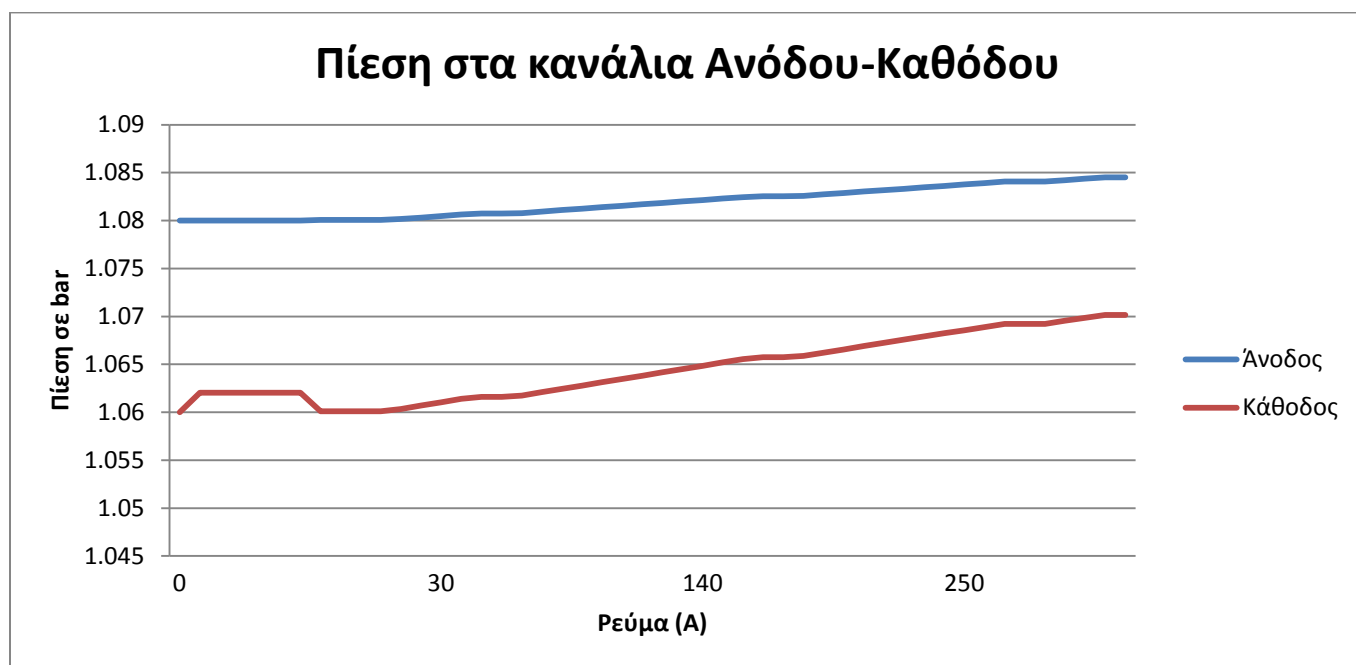


Διάγραμμα 2: Ροή εισόδου στην κάθοδο.

Οι ροές αλλάζουν όπως μεταβάλλεται το φορτίο (ένταση ρεύματος). Για τη μεν άνοδο επιδιώκεται λόγος πρίσσειας σταθερός και ίσος με 1,25 ενώ για τη δε κάθοδο επιδιώκεται λόγος περίσσειας κοντά στο 2. Να αναφέρουμε με τον υγραντήρα επιτυγχάνουμε για το ρεύμα καθόδου σχετική υγρασία 97% (300 K), ενώ για το ρεύμα ανόδου 91% (330 K).

Πιέσεις

Στο συγκεκριμένο μοντέλο η πίεση εισόδου στην άνοδο είναι 1,2 bar και στη κάθοδο 1,1 bar. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος έχουν πίεση εξόδου ίση με την ατμοσφαιρική (1,013 bar). Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται πως διαμορφώνεται η πίεση στην άνοδο και στην κάθοδο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του fuel cell:

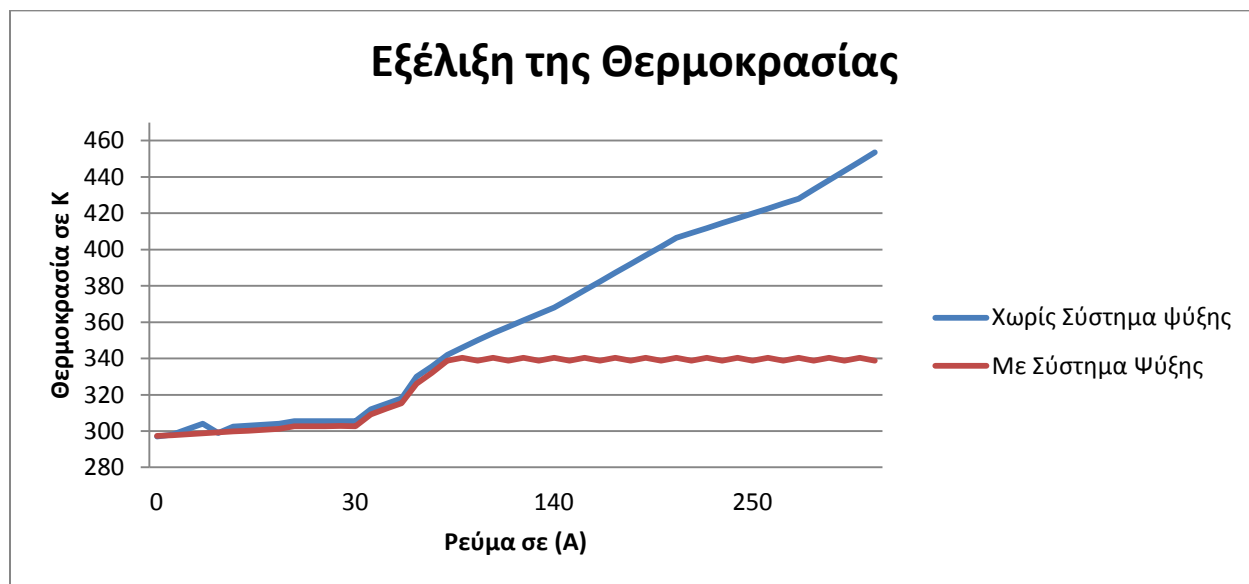


Διάγραμμα 3: Οι πιέσεις στα κανάλια ροής ανόδου και καθόδου.

Σε κυψέλες καυσίμων μικρότερες από 10kW η πίεση λειτουργίας είναι κανονική και ελαφρά υψηλότερη από την ατμοσφαιρική ώστε να δημιουργείται ένα δυναμικό και να διευκολύνεται η ροή. Ο κύριος λόγος που δεν αυξάνουμε περαιτέρω την πίεση είναι ότι για μικρές παροχές και δυναμικότητα (1kW στη παρούσα), ο συμπιεστής δε λειτουργεί αποδοτικά και αυξάνει την κατανάλωση σε ισχύ ως περιφερειακή συσκευή. Η πίεση όπως διαμορφώνεται τόσο για την άνοδο όσο και την κάθοδο είναι μέσα στα πλαίσια των προδιαγραφών του κατασκευαστή ο ΟΠΟΙΟΣ αναφέρει διαφορά πίεσης μεταξύ ανόδου και καθόδου μικρότερης των 0,3 mbar σε όλο το εύρος λειτουργίας.

Θερμοκρασία

Για τη θερμοκρασία έχουμε μιλήσει εκτενώς παραπάνω. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας με ενεργό αλλά και ανενεργό το σύστημα ψύξης:



Διάγραμμα 4: Η εξέλιξη της θερμοκρασίας με και χωρίς σύστημα ψύξης.

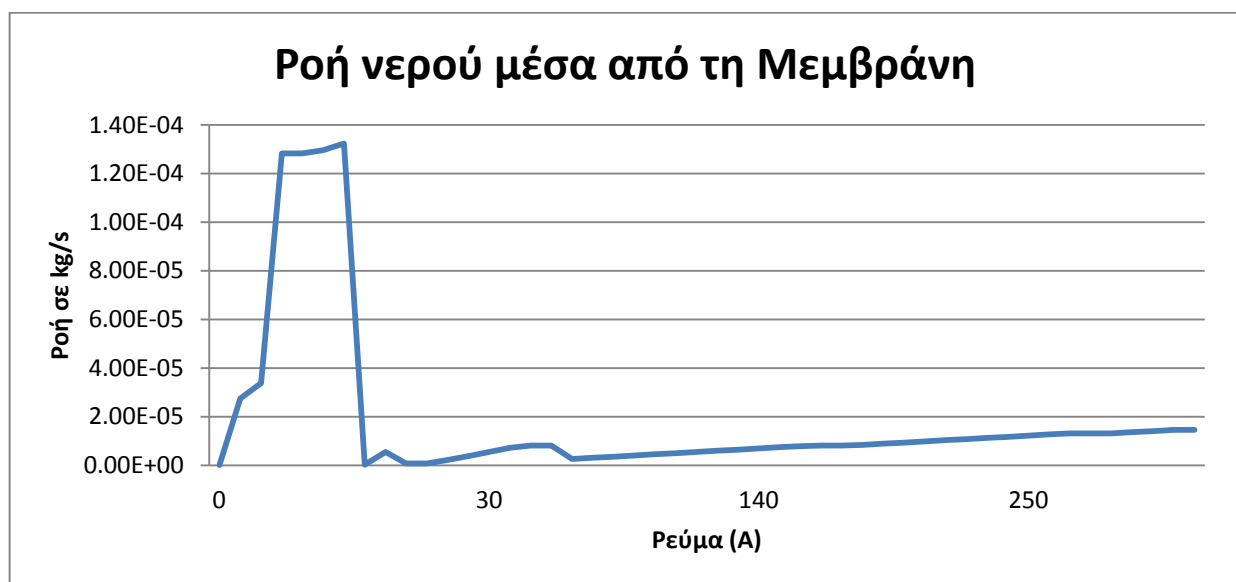
Είναι φανερό ότι χωρίς σύστημα ψύξης το fuel cell δε μπορεί να λειτουργήσει για ρεύματα μεγαλύτερα των 100 Α. Η θερμοκρασία ξεπερνά τους 360 Κ σε αυτή την περίπτωση και η τιμή είναι απαγορευτική. Παρατηρούμε ότι η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας ξεκινά μετά τα 30 Α. Ο κατασκευαστής συνιστά θερμοκρασία λειτουργίας 338 ± 5 Κ. Με τη χρήση του συστήματος ψύξης το εύρος λειτουργίας είναι μεταξύ 338-340 Κ. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε ότι ο ανεμιστήρας του συστήματος ψύξης αρχικά γυρίζει με σταθερή ταχύτητα. Όταν το σύστημα αντιλαμβάνεται άνοδο τη θερμοκρασίας μεγαλύτερη των 340 Κ τότε γυρίζει με την απαραίτητη ταχύτητα ώστε να επαναφέρει το σύστημα σε θερμοκρασία αποδεκτή.

Αν παρουσιάζονταν τα αποτελέσματα λειτουργίας χωρίς σύστημα ψύξης τότε θα φαινόταν η μείωση της απόδοσης και η έλλειψη υγρασίας στη μεμβράνη. Η απαγωγή της θερμότητας εξασφαλίζει την σωστή ενυδάτωση και απόδοση για τη συσκευή.

Διαχείριση νερού

Η διαχείριση του νερού στις κυψέλες καυσίμων είναι ένα από τα σημαντικότερα κεφάλαια. Μιλήσαμε εκτενώς για τα φαινόμενα μεταφοράς και την ανάγκη για ενυδάτωση της μεμβράνης. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η ροή νερού μέσα από τη μεμβράνη και η συνολική ποσότητα του νερού που εξέρχεται από τη συσκευή (τόσο από την άνοδο όσο και την κάθοδο).

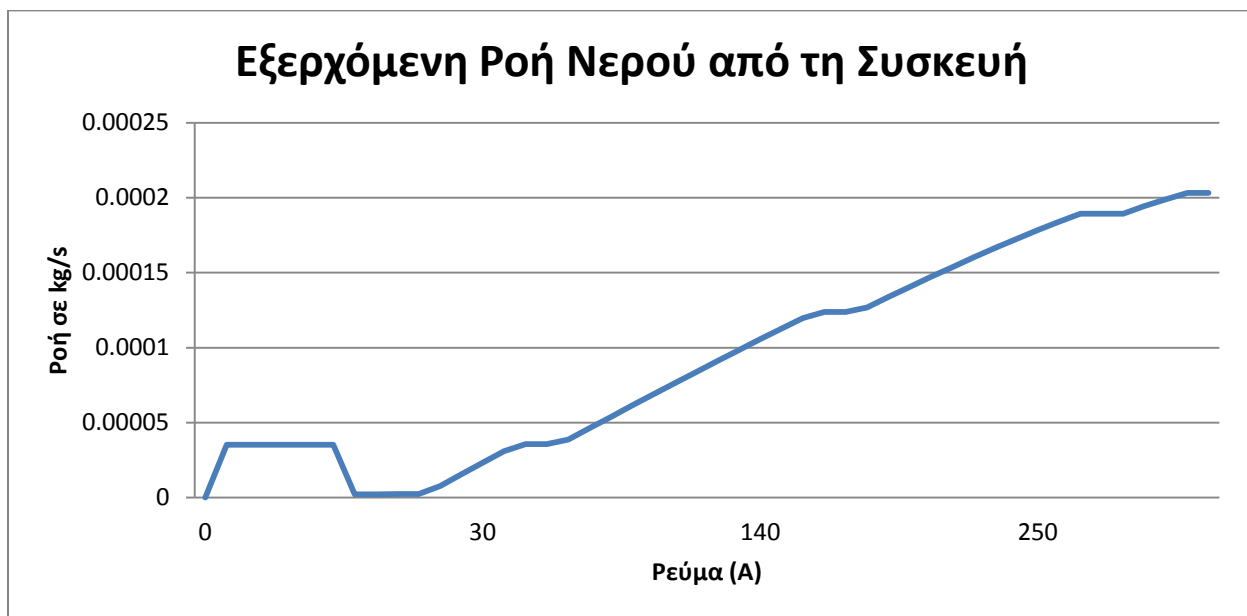
Ροή νερού μέσα στη μεμβράνη



Διάγραμμα 5: Ροή νερού μέσα από τη μεμβράνη.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η ροή νερού στην αρχή αυξάνεται απότομα και μετά μειώνεται με ίδιους ρυθμούς παρά το ότι το ρεύμα είναι πολύ χαμηλό. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από γεγονός ότι βρισκόμαστε στη φάση του start up του συτήματος κατά το οποίο το fuel cell προσαρμόζεται και προσπαθεί να ισορροπήσει τις συνθήκες λειτουργίας του. Με την έναρξη της αντίδρασης και τη δημιουργία του προϊόντος νερού εμφανίζεται ξαφνικά ένα δυναμικό λόγω συγκέντρωσης το οποίο πρέπει να προκαλεί αυτή την ανωμαλία στο διάγραμμα. Στη συνέχεια και μετά τη σταθεροποίηση παρατηρούμε ότι η ροή νερού μένει σχεδόν στην ίδια ποσότητα (μικρή αύξηση όσο αυξάνεται το ρεύμα) γεγονός που δείχνει ότι η μεμβράνη λειτουργεί σε συνθήκες ισορροπίας και καλής ενυδάτωσης. Το μέσο περιεχόμενο σε νερό (λ), για τη μεμβράνη είναι περίπου 14.

Ροή νερού στην Έξοδο της Συσκευής

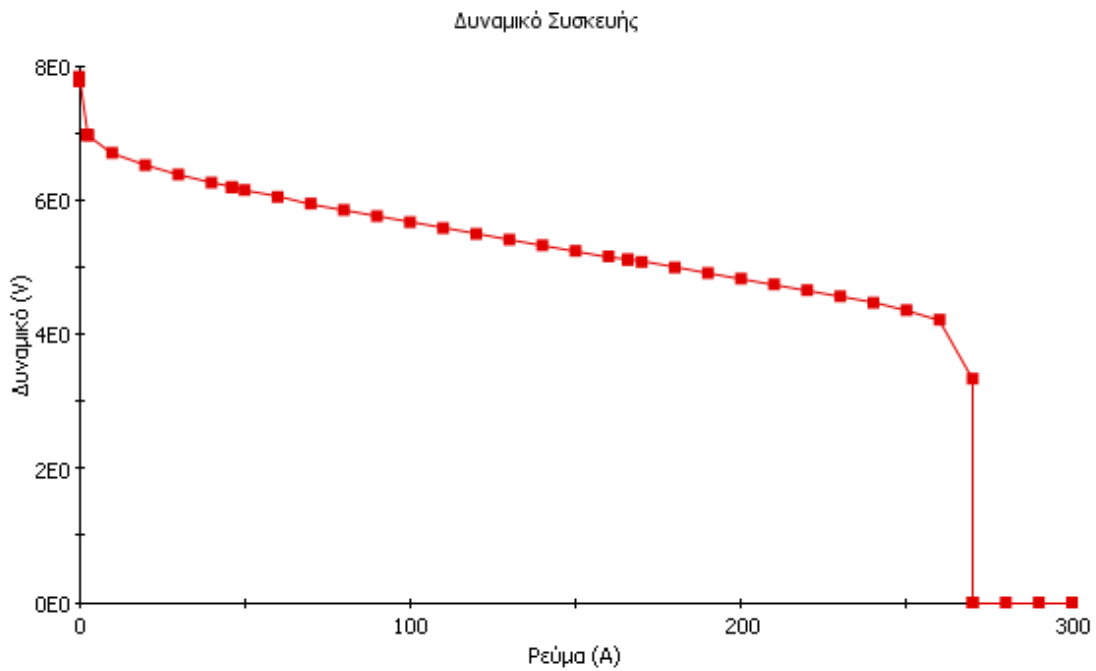


Διάγραμμα 6: Εξερχόμενη ροή νερού από τη συσκευή.

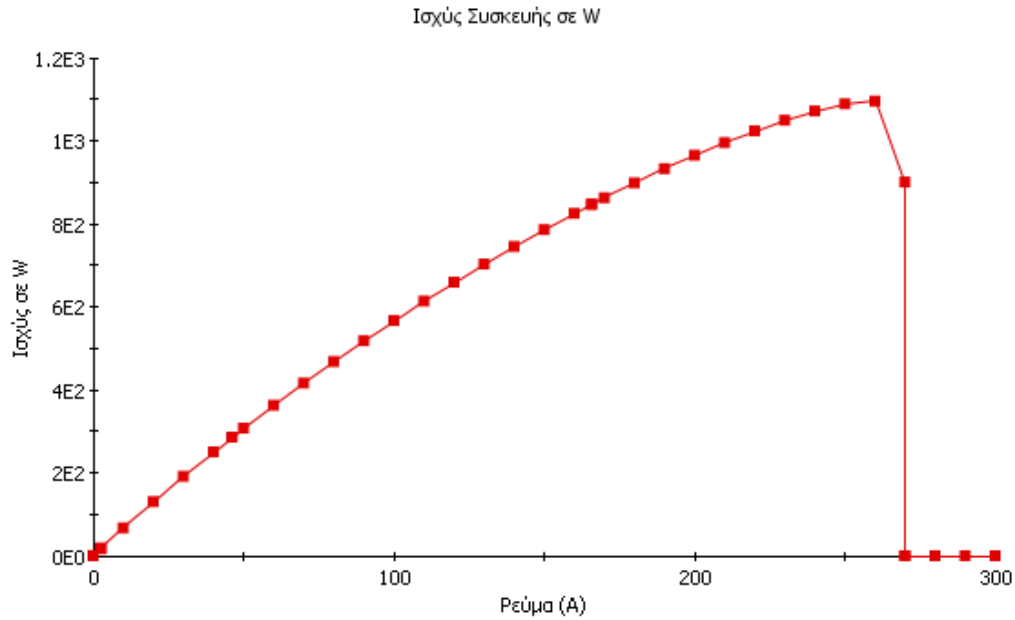
Η ποσότητες του παραπάνω διαγράμματος αφορούν όχι το σύνολο του περιεχόμενου νερού στη συσκευή αλλά μόνο τις εξερχόμενες ποσότητες. Είναι λογικό με την αύξηση του ρεύματος να αυξάνεται και η εξερχόμενη ποσότητα αφού αυξάνεται τόσο η παραγωγή όσο και η ροή εντός της κυψέλης. Αν τα παραπάνω νούμερα αναχθούν σε Kg/h τότε η μέγιστη εξερχόμενη ποσότητα νερού είναι 0,731 Kg/h ενώ ο μέσος όρος είναι 0,338 kg/h. Ο κατασκευαστής στις προδιαγραφές δηλώνει έναν μέσο όρο περίπου 0,4 kg/h.

Δυναμικό και Ισχύς

Τα διαγράμματα αυτά είναι ίσως τα πιο σημαντικά από πλευράς πληροφοριών για τη συσκευή. Το διάγραμμα του δυναμικού ονομάζεται και καμπύλη πόλωσης και είναι χαρακτηριστικό για κάθε μονάδα PEM Fuel Cell. Θα τοποθετηθούν στη μορφή που έδωσε το gPROMS και χωρίς επεξεργασία στο EXCEL για λόγους ομοιομορφίας με την επόμενη παράγραφο όπου και θα γίνει η αξιολόγηση του μοντέλου.



Διάγραμμα 7: Καμπύλη πόλωσης της Συσκευής.

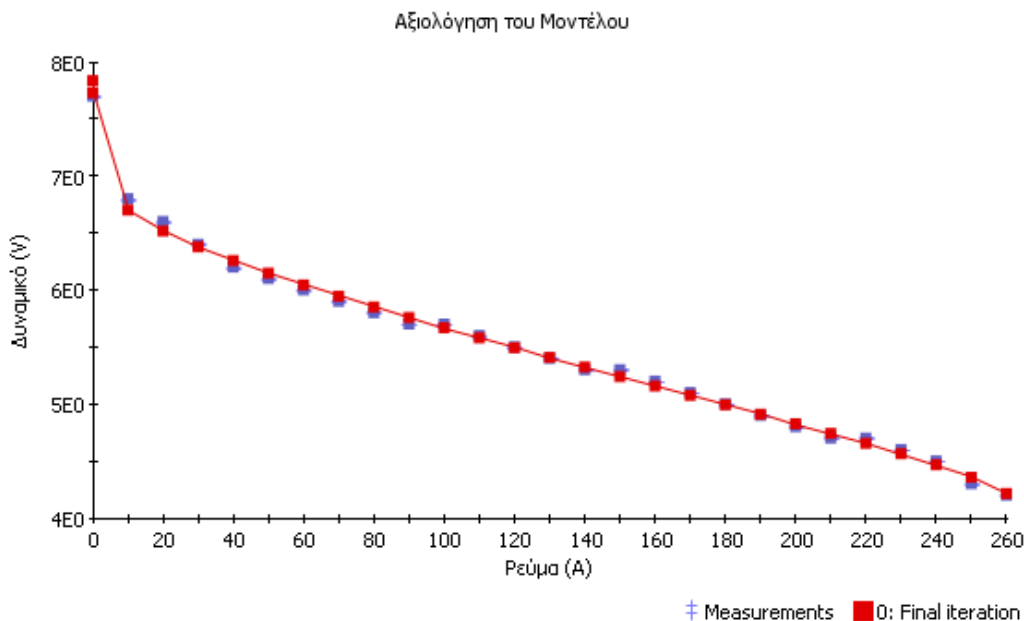


Διάγραμμα 8: Η ισχύς της συσκευής.

Οι καμπύλες των μεγεθών είναι σε πλήρη συμφωνία με την θεωρητική καμπύλη πόλωσης. Στην αρχή έχουμε απώλειες ενεργοποίησης, στη συνέχεια ωμικές και τέλος απώλειες συγκέντρωσης. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι μετά τα 260 A, οι απώλειες συγκέντρωσης γίνονται τόσο μεγάλες που απότομα ρίχνουν την απόδοση στο μηδέν (μετά τα 269 A). Να σημειώσουμε επίσης ότι η μέγιστη απόδοση βρίσκεται στο σημείο τομής των διαγραμμάτων δυναμικού-ρεύματος και ισχύος-ρεύματος. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στα 130 A με απόδοση 57,4% και συνολική ισχύ 703,4 W. Η μέση απόδοση της συσκευής είναι 54,9%.

Αξιολόγηση του Μοντέλου

Η αξιολόγηση του μοντέλου έγινε βάση της καμπύλης πόλωσης που δόθηκε από τον κατασκευαστή και αφορά πειραματικά αποτελέσματα. Αναφέρεται αποκλειστικά στο συγκεκριμένο μοντέλο PEM Fuel Cell. Στο gPROMS έγινε η εκτίμηση των παραμέτρων των εξισώσεων (2.67) και (2.69). Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα:



Διάγραμμα 9: Εκτίμηση Παραμέτρων.

Με κόκκινη γραμμή είναι σχεδιασμένη η καμπύλη πόλωσης του μοντέλου μας ενώ με μπλέ είναι η πειραματική καμπύλη. Χρειάστηκαν οκτώ επαναλήψεις ώστε το πρόγραμμα να προσδιορίσει τις σταθερές. Οι τιμές των παραμέτρων που πάρθηκαν είναι:

$$\xi_1 = -0,75294,$$

$$\xi_2 = 1,3816 \times 10^{-3},$$

$$\xi_3 = -5,6472 \times 10^{-5},$$

$$\xi_4 = 6,4035 \times 10^{-5},$$

$$\xi_5 = 3,0366 \times 10^{-3},$$

$$\xi_6 = -6,232 \times 10^{-6},$$

$$\xi_7 = -4,5242 \times 10^{-7}$$

Τα αποτελέσματα του πειράματος είναι σε πολύ καλή συμφωνία με εκείνα του μοντέλου μας. Σχολιάζοντας την τόσο καλή συμπεριφορά του μοντέλου μπορούμε να πούμε ότι οφείλεται στο γεγονός ότι η πλειοψηφία των εξισώσεων που πάρθηκαν είναι εμπειρικές. Οι εξισώσεις επιλέχθηκαν μέσα από μεγάλο όγκο βιβλιογραφίας και προσαρμόστηκαν στις ανάγκες μας. Υπήρχε η δυνατότητα να καταλήξουμε στην επιλογή σχέσεων που είχαν ήδη χρησιμοποιηθεί και η εγκυρότητά τους διαπιστωθεί από προγενέστερους μελετητές. Οι παραδοχές που κάναμε βοήθησαν πολύ στο σχεδιασμό του μοντέλου και τελικά στα αποτελέσματα. Επίσης, το γεγονός ότι το μοντέλο είναι μιας διάστασης κάνει γενικά το χειρισμό και την βελτίωσή του πιο εύκολη υπόθεση.

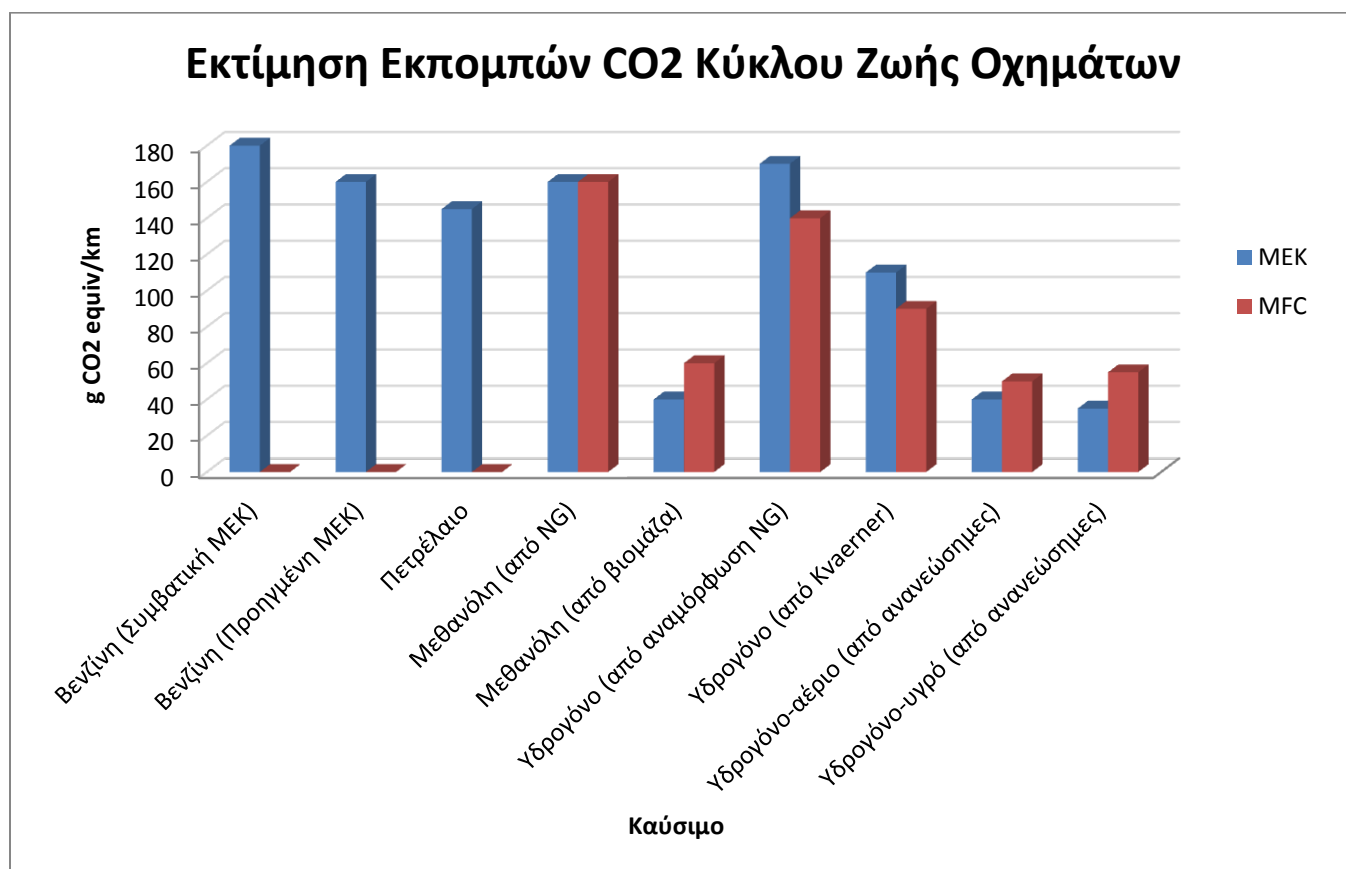
Εκτίμηση Κύκλου Ζωής (ΕΚΖ)

Η εκτίμηση του κύκλου ζωής είναι μία εμπειρισματομένη μελέτη η οποία αξιολογεί αν η υιοθέτηση μιας τεχνολογίας είναι συμφέρουσα από περιβαλλοντικής και οικονομικής απόψεως. Μελετώνται όλα τα στάδια που παρεμβάλλονται μεταξύ παραγωγής και λειτουργίας των συσκευών. Για παράδειγμα για τις μηχανές εσωτερικής καύσεως λαμβάνονται υπόψη οι ενεργειακές απαιτήσεις, οι εκπομπές ρύπων σε όλα τα στάδια ξεκινώντας από εκείνο της εξόριξης του πετρελαίου και ακολουθούν τα στάδια της μεταφοράς του, της επεξεργασίας του για τον εξευγενισμό, της κατασκευής της ίδιας της μηχανής και του οχήματος και κλείνει με το στάδιο της κατανάλωσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας του οχήματος. Το εργαλείο αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό γιατί δεν αρκεί να κριθεί η καταλληλότητα μιας τεχνολογίας από το τελικό και μόνο στάδιο χρήσης της. Στην περίπτωση των Fuel Cells, οι εκπομπές σε CO₂ είναι σχεδόν μηδενικές κατά τη φάση λειτουργίας. Αλλά οι εκπομπές στο στάδιο της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου ή άλλων υδρογονανθράκων για τη παραγωγή του υδρογόνου είναι σημαντικές για να αγνοηθούν. Σκοπός μιας μελέτης για τον κύκλο ζωής μιας τεχνολογίας ή μιας συσκευής είναι ο καθορισμός εκείνων των σταδίων που είναι πιο ενεργοβόρα ή επιβαρύνουν περισσότερο το περιβάλλον (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.4, 2003). Είναι γενικά αρκετά πολύπλοκη διαδικασία η οποία δεν μπορεί να αναλυθεί στα πλαίσια τη παρούσας εργασίας. Παρά όλα αυτά μπορούμε να αρκεστούμε σε

μερικά αντιπροσωπευτικά παραδείγματα για να καταλάβουμε περίπου τη σημασία της χρήσης μιας τεχνολογίας υδρογόνου.

Περίπου το 48% της παραγωγής του υδρογόνου σήμερα γίνεται από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου ενώ το 30% από το πετρέλαιο (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.4, 2003). Οι υπόλοιπες ποσότητες προέρχονται είτε από επεξεργασία άνθρακα είτε από ηλεκτρόλυση. Να σημειώσουμε ότι για την αξιολόγηση της τεχνολογίας πρέπει να επιλεγεί και η καταλληλότερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου. Μία επίσης πολλά υποσχόμενη νέα μέθοδος παραγωγής είναι η **διεργασία Kvaener** η οποία παράγει υδρογόνο από υδρογονάνθρακες με διάσπαση των δεύτερων σε άνθρακα και υδρογόνο σε θερμοκρασίες πλάσματος (1600 °C). Το στάδιο αυτό της παραγωγής είναι γενικά το πιο ενεργοβόρο και ρυπογόνο παρά το γεγονός ότι οι εκπομπές σε CO και CO₂ περιορίζονται αρκετά στα σύγχρονα PSA συστήματα. Μία τάση που θα μπορούσε να αλλάξει τις απαιτήσεις από πλευράς ενέργειας είναι η χρήση ανανεώσιμων πηγών για την παραγωγή υδρογόνου από ηλεκτρόλυση ή βιομάζα. Και σε αυτήν την περίπτωση όμως πρέπει να εξεταστεί αν τα πλεονεκτήματα αξιοποίησης μιας τέτοιου είδους ενέργειας είναι συμφέρουσα σε αυτή τη κατεύθυνση. Για παράδειγμα στη χώρα μας η συντριπτική πλειοψηφία των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρισμού λειτουργούν με τη καύση του λυγνίτη. Η χρήση αιολικής ενέργειας για παραγωγή ηλεκτρισμού ύψους 1kWh αντί λυγνίτη μπορεί να εξοικονομήσει την εκπομπή 700g CO₂. Αν όμως χρησιμοποιηθεί για η ίδια μορφή ενέργειας (αιολική) για την ηλεκτρόλυση με σκοπό την αξιοποίηση 1kWh από υδρογόνο έναντι βενζίνης τότε διαπιστώνεται εξοικονόμηση CO₂ της τάξεως των 360g (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.4, 2003). Συμφέρει δηλαδή με λίγα λόγια η αξιοποίηση για απευθείας παραγωγή ηλεκτρισμού.

Στη διδακτορική μελέτη της (M.Pehnt, 2002) έχει γίνει μία ΕΚΖ για αυτοκίνητα που κινούνται με μηχανές εσωτερικής καύσης έναντι οχημάτων που κινούνται με fuel cell υδρογόνου. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει σε όρους CO₂ τα πλεονεκτήματα χρήσης μιας τεχνολογίας μηχανής fuel cell για αυτοκίνητα (MFC) έναντι οχημάτων με μηχανές εσωτερικής καύσεως (ΜΕΧ).



Διάγραμμα 10: Εκτίμηση εκπομπών CO₂ σε Κύκλο Ζωής Οχημάτων (M.Pehnt, 2002) .

Στο παραπάνω διάγραμμα υπάρχει κατά μέσο όρο μείωση των εκπομπών κατά 12% στην περίπτωση χρήσης μηχανής Fuel Cell. Αν δεν συμπεριληφθεί και το στάδιο παραγωγής του αμαξώματος τότε μπορεί να φτάσουμε και σε μείωση εκπομπών 30%. Η τόσο μεγάλη διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι κατά τη παραγωγή αμαξώματος FC χρησιμοποιούνται υλικά όπως καταλύτες, με διεργασίες στις οποίες έχουμε εκπομπές μεγαλύτερης κλίμακας απ'ότι στα συμβατικά οχήματα.

Μία ακόμα ενδιαφέρουσα μελέτη έχει να κάνει με το γεγονός ότι μερικοί ισχυρίζονται πως η παραγωγή υδρογόνου και η έκλιση αυτού στην ατμόσφαιρα συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου άμεσα μέσω του σχηματισμού νερού στην ατμόσφαιρα αλλά και νερού ως προϊόντος της αντίδρασης υδρογόνου με οξυγόνο. Πρέπει να καταστήσουμε σαφές ότι ο παραπάνω ισχυρισμός δεν είναι αληθής. Στις ΗΠΑ με στοιχεία της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) η συνολική κατανάλωση βενζίνης και πετρελαίου για οχήματα το 1999 έφτασε τους 450 ΜΤ/χρόνο. Αντίστοιχα αν αντικαταστήσαμε το στόλο των αυτοκινήτων στις ΗΠΑ με οχήματα FC τότε υπολογίζεται ότι για τις ίδιες αποστάσεις θα απαιτούνταν 57 ΜΤ/χρόνο υδρογόνο. Για αυτές τις ποσότητες η αντίστοιχη ποσότητα νερού που παράγεται από την αντίδραση καύσης για το καύσιμο βενζίνη/πετρέλαιο και την αντίδραση οξείδωσης για το υδρογόνο θα ήταν 540 και 510 ΜΤ/χρόνο (οι υπολογισμοί έγιναν από τους (R. O'Hayre, 2006)). Οι ποσότητες αυτές αν συγκριθούν με τη συνολική εκπομπή νερού στην ατμόσφαιρα από φυσικές πηγές (500×10^6 ΜΤ/χρόνο) θα διαπιστωθεί μια διαφορά στη κλίμακα του εκατομμυρίου. Άρα από αυτή της άποψης ούτε οι μηχανές εσωτερικής καύσεως κα πόσο μάλλον τα Fuel Cells δε επιβαρύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

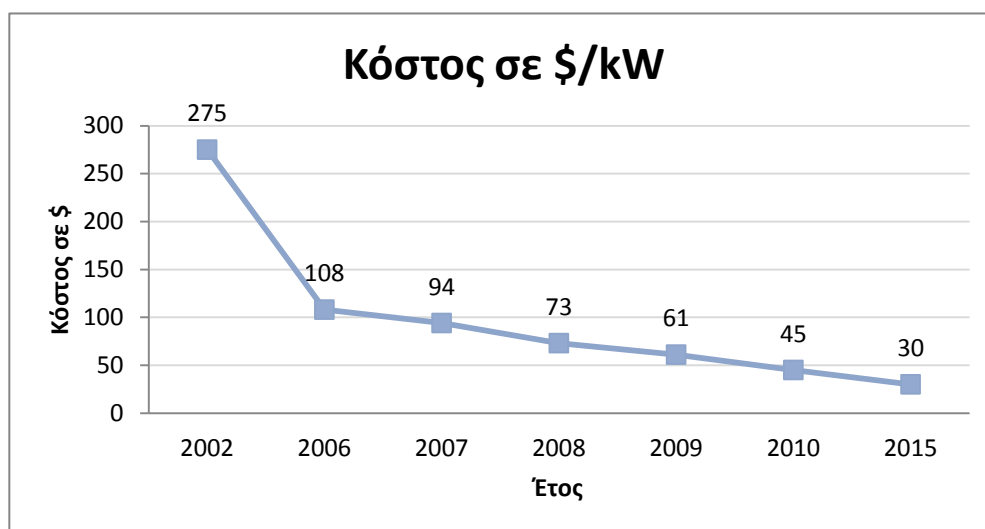
Υφιστάμενη Κατάσταση - Κόστος και Προοπτικές

Αυτή τη στιγμή τα PEMFC κυκλοφοούν στην αγορά και χρησιμοποιούνται είτε σε οχήματα (τόσο Ι.Χ. όσο και μαζικής μεταφοράς) αλλά και σαν μονάδες παραγωγής ενέργειας. Στα οχήματα η ισχύς μπορεί να ξεκινά από 20 έως 250 kW ενώ οι μονάδες παραγωγής φτάνουν τα 50 MW.

Δύο είναι τα κύρια προβλήματα τα οποία στέκονται στο δρόμο για την μαζική εμπορευματοποίηση των Fuel Cells: Το πρώτο αφορά το χρόνο ζωής (λειτουργίας) των συσκευών ο οποίος πρέπει να αυξηθεί τόσο για τις κινητές όσο και τις σταθερές μονάδες και το δεύτερο αφορά φυσικά το κόστος της τεχνολογίας το οποίο παρά τη συνεχή μείωση τα τελευταία χρόνια , συνεχίζει και παραμένει υψηλό σε σύγκριση με το κόστος άλλων συμβατικών τεχνολογιών, όπως των μηχανών εσωτερικής καύσης.

Όσον αφορά το θέμα της διάρκειας λειτουργίας αυτή τη στιγμή για το τομέα των μεταφορών έχει επιτευχθεί το σύνολο των 5.000 ωρών λειτουργίας για Ι.Χ. και 20.000 ωρών για λεωφορεία με συνολική πτώση της απόδοσης των κελιών κατά 10%. Επιπλέον, 40.000 ώρες έχουν επιτευχθεί για σταθερές μονάδες παραγωγής (Y.Wang K. , 2010). Ο στόχος της DOE είναι να πετύχει μέχρι το 2015, 5.000 ώρες λειτουργίας για Ι.Χ. με συνολική απόδοση κύκλου χρήσης 60%. Έχει γίνει σαφές ότι το fuel cell αποτελείται από πολλά μέρη. Είναι λοιπόν συνδυασμός της διάρκειας λειτουργία του κάθε μέρους ξεχωριστά που θα συμβάλλει στη διαμόρφωση του συνολικού χρόνου ζωής. Κύριο ρόλο παίζει ο χρόνος ζωής της μεμβράνης και του καταλύτη. Η διεξαγωγή πειραμάτων για τη μελέτη του χρόνου ζωής των κυψελών καυσίμου είναι πολύ δαπανηρές. Αρκεί να σκεφτούμε πως για τη μελέτη του χρόνου ζωής ενός λεωφορείου συνόλου 20.000 ωρών απαιτούνται περίπου 3.8 δισεκατομμύρια λίτρα υδρογόνου και διάρκεια μεγαλύτερη των δύο ετών. Αυτό σημαίνει ένα κόστος περίπου 1.470.000 ευρώ για το καύσιμο και μόνο (W.Vielstich, Handbook of Fuel Cells Vol.3, 2003).

Στο κομμάτι του κόστους γενικά μπορούν να ειπωθούν πολλά. Η μείωση που έχει επιτευχθεί είναι σημαντική τα τελευταία χρόνια. Το παρακάτω διάγραμμα με στοιχεία που πάρθηκαν από τη μελέτη του (D.Parageorgoroulios, 2010) δείχνει την εξέλιξη του συνολικού κόστους από το 2002:



Διάγραμμα 11: Εξέλιξη του κόστους συσκευής Fuel Cell.

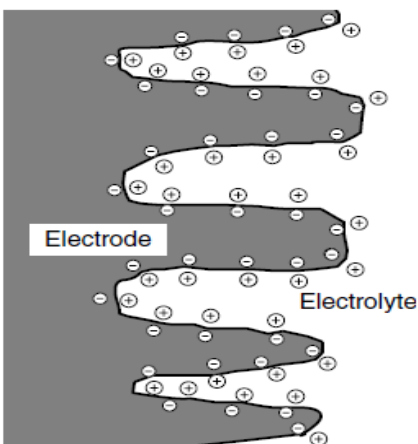
Η τιμή για το 2015 αποτελεί πρόβλεψη-στόχο για την παγκόσμια αγορά από το US DOE και αφορά τη παραγωγή ενός συνόλου 500.000 μονάδων. Αν ο στόχος επιτευθεί τότε η τεχνολογία των fuel cells θα μπορεί να ανταγωνιστεί τουλάχιστο από άποψη κόστους τις μηχανές εσωτερικής καύσεως.

Σημαντικά είναι επίσης και τα στοιχεία για τα μακροοικονομικά πλεονεκτήματα που μπορεί να προσφέρει αυτή η τεχνολογία. Στην μελέτη των (R.Walz, 2001) αναφέρεται ότι για μία παραγωγή της τάξεως των 500.000 οχημάτων fuel cell ετησίως, συνεπάγεται και δημιουργία 6300 θέσεων εργασίας, ενώ για 360.000 μονάδες για παραγωγή ενέργειας (μικρές για οικιακή χρήση ή μεγάλες) μπορεί να σημαίνει και δημιουργία επιπλέον 40.000 θέσεων εργασίας.

Παράρτημα I

To Charged Double Layer Capacitance

Το συγκεκριμένο φαινόμενο εμφανίζεται κυρίως στις διεπιφάνειες μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών. Είναι η συγκέντρωση φορτίων στην διεπιφάνεια ή η μεταφορά φορτίων από το ένα υλικό στο άλλο. Στα ηλεκτροχημικά συστήματα τα φορτία είναι ηλεκτρόνια που βρίσκονται πάνω στο ηλεκτρόδιο και ιόντα του ηλεκτρολύτη. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το φαινόμενο:

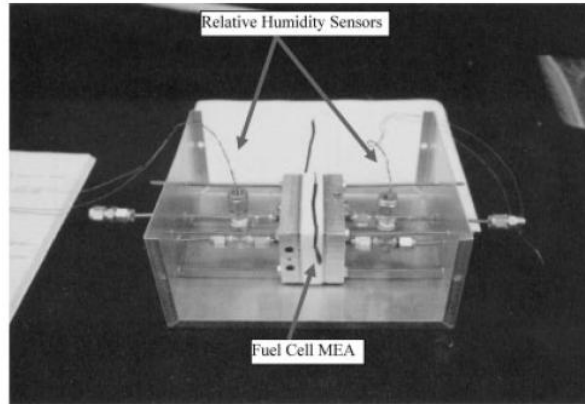


Σχήμα 17: Αναπαράσταση του φαινομένου Charge Double Layer (J.Larminie, 2003).

Όσον αφορά στα PEMFC ένα τέτοιο στρώμα δημιουργείται και στα δύο ηλεκτρόδια (με έμφαση σε εκεί της καθόδου) δημιουργώντας ένα δυναμικό. Αυτό το δυναμικό είναι ουσιαστικά το “Δυναμικό Ενεργοποίησης “. Ένας τρόπος να μοντελοποιήσει κανείς το φαινόμενο είναι να το παρομοιάσει με έναν πυκνωτή. Αν αλλάξει το ρεύμα τότε απαιτείται χρόνος για να προσαρμοστεί το σύστημα στις νέες συνθήκες. Όπως ακριβώς και στο Fuel Cell.

Coupled Stirred Tank Reactor

Ο συγκεκριμένος τύπος Fuel Cell δεν είναι τίποτα παραπάνω από μια προσπάθεια δημιουργίας πλήρους ομοιογένειας (θερμοκρασίας, πίεσης, υγρασίας κτλ.), στο εσωτερικό του κελιού. Είναι μια διάταξη με δύο ξεχωριστούς χώρους που αντιστοιχούν στην άνοδο και στην κάθοδο (αντιδραστήρες) και οι οποίοι είναι ενωμένοι με τη μεμβράνη. Ο όρος ανάδευση αναφέρεται στο ότι στο εσωτερικό κάθε χώρου υπάρχει πολύ καλή ομοιογένεια που αφορά κυρίως τη διάχυση των αερίων. Στο σχήμα φαίνεται η αντίστοιχη διάταξη της συγκεκριμένης μελέτης.



Σχήμα 18: Η διάταξη Διπλού Αντιδραστήρα με Ανάδευση (Jay Benziger, 2004).

Διάχυση κατά Knudsen

Ο όρος αναφέρεται στο φαινόμενο διάχυσης που λαμβάνει χώρα μέσα σε έναν πόρο που έχει μεγάλο μήκος και σχετικά μικρή διάμετρο (2-50nm). Σε τέτοιους πόρους τα μόρια των αερίων συγκρούονται πιο συχνά με τα τοιχώματα του πόρου παρά μεταξύ τους.

Η εξίσωση Butler-Volmer

Είναι μία εκ των σημαντικότερων εξισώσεων της ηλεκτροχημείας. Περιγράφει πώς το ρεύμα επάνω σε ένα ηλεκτρόδιο σχετίζεται με το δυναμικό, αν υποθέσουμε ότι τόσο η ανοδική όσο και η καθοδική δράση λαμβνεί χώρα στο ίδιο ηλεκτρόδιο. Η εξίσωση είναι η εξής:

$$I = A \times i_0 \times \left(\exp \left[\frac{(1-a)nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[\frac{-anF}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right)$$

Όπου:

- I: το ρεύμα σε A
- i_0 : πυκνότητα ρεύματος σε $A m^{-2}$
- E: το δυναμικό σε V
- E_{eq} : δυναμικό ισορροπίας σε V
- A: η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε, m^2
- T: η απόλυτη θερμοκρασία, K

- n : αριθμός ηλεκτρονίων που
- F : η σταθερά του Faraday
- R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων
- α : συντελεστής μεταφοράς φορτίου

Η εξίσωση ισχύει όταν η αντίδραση ελέγχεται από τη μεταφορά του φορτίου επάνω στο ηλεκτρόδιο και όχι από τη μεταφορά από και προς τον ηλεκτρολύτη (Κουλουμπή, 2005).

Παράδοξο του Shroeder

Είναι γνωστό ότι κάθε είδους μεμβράνη που χρησιμοποιείται στα PEMFC χρειάζεται ενυδάτωση για την ορθή λειτουργία της. Η σχέση που συνδέει την ικανότητα της μεμβράνης να απορροφά νερό και του επιπέδου υγρασίας είναι προϊόν πολλών μελετών. Το παράδοξο ανφέρεται στο γεγονός ότι η συμπεριφορά της μεμβράνης και η ικανότητας να προσροφά νερό αλλάζει πάρα πολύ όταν βρισκόμαστε σε κατάσταση κορεσμού και εξαρτάται από τις συνθήκες ισορροπίας που επικρατούν.

Το φαινόμενο της Υστέρησης

Είναι ένας όρος που αφορά κυρίως τη Ρύθμιση αλλά μπορούμε να δώσουμε έναν ορισμό. Σε ένα ντετερμινιστικό σύστημα είναι δυνατό να προβλέψει κανείς την τιμή εξόδου μιας μεταβλητής από μια διεργασία εάν είναι γνωστή η τιμή στη είσοδο. Σε συστήματα όμως που παρουσιάζουν “υστέρηση” είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε το “δρόμο” που ακολούθησε η μεταβλητή μέσα στη διεργασία. Η τιμή εξόδου με λίγα λόγια εξαρτάται από τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέσα στο σύστημα και τα οποία πρέπει να γνωρίζουμε για να υπολογίσουμε την τιμή εξόδου.

Η Εξίσωση Stefan-Maxwell για τη διάχυση

Η εξίσωση αυτή περιγράφει τη διάχυση που συμβαίνει σε συστήματα πολλών συστατικών. Αναπτύχθηκε από τους James Clerk Maxwell και Josef Stefan. Η εξίσωση είναι η παρακάτω:

$$\frac{\nabla \mu_i}{RT} = \nabla \ln a_i = \sum_{j=1}^n \frac{X_i X_j}{D_{ij}} \left(\vec{u}_j - \vec{u}_i \right) = \sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} \left(\frac{\vec{J}_j}{c_j} - \frac{\vec{J}_i}{c_i} \right)$$

Όπου:

- X: Το Μολαρικό κλάσμα
- μ : Το χημικό δυναμικό
- a: Ενεργότητα
- n: αριθμός των συστατικών
- D: Η σταθερά διάχυσης Stefan-Maxwell
- u: Η ταχύτητα διάχυσης
- c: Μολαρική συγκέντρωση
- C: Ολική μολαρική συγκέντρωση
- J: Μολαρική ροή του

Να σημειώσουμε ότι η εξίσωση ισχύει για ρευστά που βρίσκονται σε μόνιμες συνθήκες. Επίσης, ένα μειονέκτημα της είναι ότι οι συντελεστές μεταφοράς δεν εύκολο να υπολογιστούν (εκτός από την περίπτωση αερίων σε διάλυση). Υπάρχουν δεδομένα μόνο για δυαδικά και τριαδικά συστήματα. Από εκεί και πέρα ο υπολογισμός γίνεται δυσχερής. Παρά όλα αυτά η εξίσωση αυτή είναι πιο περιεκτική από το νόμο του Fick για τη διάχυση (R.Taylor, 1993).

Παράρτημα II

Πίνακας Σταθερών

$\rho_{dry,mem}$	2×10^3	Πυκνότητα ξηρής μεμβράνης υγραντήρα	Kg/m^3
$M_{dry,mem}$	1.1	Μάζα ξηρής μεμβράνης υγραντήρα	$Kg mol^{-1}$
$y_{O_2,ca,in}$	0.21	Ποσοστό όγκου οξυγόνου στον αέρα	-
M_{O_2}	32	Μοριακό βάρος οξυγόνου	-
M_{N_2}	28	Μοριακό βάρος αζώτου	-
A_{fc}	0.03	Επιφάνεια καθόδου/ανόδου	m^2
R	8.314	Παγκόσμια σταθερά αερίων	$J/mol K$
M_v	18	Μοριακό βάρος νερού	-
V_k	380×10^{-6}	Όγκος καθόδου	m^3
K_{ca}	0.1	Συντελεστής βαλβίδας εκτόνωσης	-
P_{out}	1	Πίεση εξόδου από τη κάθοδο/άνοδο	bar
K_{an}	0.01	Συντελεστής βαλβίδας εκτόνωσης	-
δ_{GDL}	167×10^{-6}	Πάχος στρώματος διάχυσης	m
ε	0.6	Πορώδες στρώματος διάχυσης	-
V_p	25×10^{-7}	Όγκος πόρων στρώματος διάχυσης	m^3
γ	0.9×10^3	Ογκομετρικός συντελεστής συμπίκνωσης	s^{-1}
n_{fc}	8	Αριθμός κελιών	
ρ_w	1	Πυκνότητα νερού	Kg/m^3
σ	6.44×10^{-2}	Επιφανειακή τάση	N/m^2
θ_c	60	Γωνία νερού-επιφάνειας	o
k_K	6	Σταθερά Kozeny	-
n_d	8	Συντελεστής Ηλεκτρόσμωσης	-
F	96485	Σταθερά Faraday	C/mol
δ_{memb}	35×10^{-6}	Πάχος μεμβράνης	m
$\rho_{memb,dry}$	2×10^3	Πυκνότητα ξηρής μεμβράνης PEM	Kg/m^3
$M_{memb,dry}$	1.1	Μάζα ξηρής μεμβράνης PEM	Kg
m_{st}	37	Μάζα του fuel cell	Kg
Cp_{st}	1100	Θερμοχωρητικότητα fuel cell	$J/Kg K$
Cp_{H_2}	14200	Θερμοχωρητικότητα υδρογόνου	$J/Kg K$
Cp_{O_2}	918	Θερμοχωρητικότητα οξυγόνου	$J/Kg K$

Cp_{N_2}	1040	Θερμοχωρητικότητα αζώτου	J/Kg K
Cp_{H_2O}	4180	Θερμοχωρητικότητα νερού	J/Kg K
Cp_v	1900	Θερμοχωρητικότητα ατμού	J/Kg K
ε, e	0.8	Συντελεστές αποτελεσματικότητας	
A_{rad}	0.42	Επιφάνεια ακτινοβολίας	m^2
T_{amb}	300	Θερμοκρασία περιβάλλοντος	K
η_w	8.9×10^{-4}	Ιξώδες νερού	$Pa*s$
η_{air}	191.2×10^{-7}	Ιξώδες αέρα	$Pa*s$
k_w	0.058	Θερμική αγωγιμότητα νερού	W/m K
k_{air}	0.026	Θερμική αγωγιμότητα αέρα	W/m K
m_s	5	Μάζα σώματος ψύξης	Kg
Cp_s	900	Θερμοχωρητικότητα μετάλλου στο σύστημα ψύξεως	J/Kg K
D_h	0.0029	Υδραυλική διάμετρος	m^2
A_R	3.5	επιφάνεια	m^2

Βιβλιογραφία

- A.J. Del Real, A. C. (2007). *Development and experimental validation of a PEM fuel cell dynamic model*. Seville: Elsevier.
- Akbari, M. (2005). PEM Fuel Cell Systems for Electric Power Generation: An Overview. *International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC*. Istanbul.
- B.A.McCain, A. (2008). *On the dynamics and control of through-plane water distributions in PEM fuel cells*. Michigan: Elsevier.
- BP. (2009). *statistical Review of World's Energy 2009*. London: British Petroleum.
- C. Marr, X. L. (1998). *Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton*. Elsevier.
- C.Spiegel. (2008). *PEM Fuel Cell Modeling and Stimulaion Using Matlab*. USA: Elsevier.
- D. A. McKay, W. T. (2005). Modeling,Parameter Identification and Validation of Reactants and Water Dynamics in aPEM Fuel Cell. *ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*. Orlando.
- D.A.McKay, J. A. (2008). *Parameterization and prediction of temporal fuel cell voltage behavior during flooding and drying conditions*. Michigan: Elsevier.
- D.M. Bernardi, M. (1998). *A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte*. Electrochemical Society.
- D.Papageorgopoulos. (2010). *An Introduction to the 2010 Fuel Cell Pre-Solicitation Workshop*. Colorado: US Department of Energy.
- Enerdata. (2011). *Yearbook 2011, Global Energy Market Review 2010*.
<http://www.enerdata.net/enerdatauk/press-and-publication/publications/world-energy-statistics-supply-and-demand.php>: Enerdata.
- Energy, U. D. (2000). *Fuel Cell Handbook*. Virginia: Parsons.
- F.N. Büchi, S. (1997). Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases. *Electrochemical Society* .
- Hoogers, G. (2003). *Fuel Cell Technology Handbook*. USA: CRC Press.
- J.Baschuk, X. i. (2000). *Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding*. J Power Source.

- J.C. Amphlett, R. B. (1996). A model predicting transient responses of proton exchange. *Power Sources* .
- J.C. Amphlett, R. B. (2001). Parametric modelling of the performance of a 5kW proton-exchange fuel cell stack. *Power Sources* .
- J.H. Lee, T. L. (1998). *Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange*. Elsevier.
- J.H.Nam, M. (2003). *Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium*. Michigan: Pergamon.
- J.Larminie, A. (2003). *Fuel Cell Systems Explained*. Sussex: Wiley.
- J.Pukrushpan, A. H. (2004). *Control of Fuel Cell Power System*. London: Springer.
- Jay Benziger, E. C. (2004). *The Stirred Tank Reactor Polymer Electrolyte*. Interscience-Wiley.
- M. Wöhr, K. B. (1998). *DYNAMIC MODELLING AND SIMULATION OF A POLYMER MEMBRANE FUEL CELL INCLUDING MASS TRANSPORT LIMITATION*. Pergamon.
- M.Kaviany. (1999). *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. New York: Springer.
- M.Pehnt. (2002). *Life-cycle assesment of fuel cells in mobile and stationary applications*. Dusseldorf.
- M.W. Zemansky, R. D. (1981). *Heat Thermodynamics*. New York: McGraw Hill.
- O.J. Murphy, A. E. (1998). *Low-cost light weight high power density PEM fuel cell stack*. Elsevier.
- P.R. Pathapati, X. X. (2004). *A new dynamic model for predicting transient*. Elsevier.
- P.R.Pathapati, X. (2004). *A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system*. Elsevier.
- P.R.Taylor. (2001). *Fundamentals of Advanced materials for Energy Conversion. Extraction and Processing Division Congress*. Seattle: TMS.
- R. O'Hayre, S. C. (2006). *Fuel Cell Fundamentals*. New York: Wiley.
- R.Taylor, R. (1993). *Multicomponent mass transfer*. Wiley.
- R.Walz, C. F.-W. (2001). *Labour in a Sustainable Economy- Impact analysis of Environmental Protection and Strategies on the Structures of Labour and Industry*. Karlsruhe: FhG-ISI.
- S. Dutta, S. S. (1999). *Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry.
- S.Ge, B. (2003). *A mathematical model for PEMFC in different flow modes*. Elsevier.
- S.Mazumder, J. C. (2003). *Rigorous 3-D dimensional modeling of PEM fuel cells*. *Electrochemical Society* .

- S.Park, S. (2008). *Dynamic modeling and analysis of a shell-and-tube*. Elsevier.
- Singh D., L. D. (1999). *A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells*. Pergamon.
- T.Berning, D. N. (2002). *Three Dimensional computational analysis for transport phenomena in a PEM Fuel Cell*. Elsevier.
- T.F Fuller, J. (1993). Water and Thermal management in a solid polymer electrolyte fuel cell. *Electrochemical Society* .
- T.V.Nguyen, R. (1993). Water and heat management model for proton exchange membrane fuel cell . *Electrochemical Society* .
- U.Pasaogullari, C. (2004). Two-Phase Modeling and Flooding Prediction of Polymer. *Electrochemical Society* .
- W.Vielstich, A. H. (2003). *Handbook of Fuel Cells Vol.3*. Sussex: Wiley.
- W.Vielstich, A. H. (2003). *Handbook of Fuel Cells Vol.4*. Sussex: Wiley.
- X.Xue, J. T. (2003). *System level lumped-parameter dynamic modeling of PEM fuel cell*. Elsevier.
- Y.Wang. (2008). Modeling of two-phase transport in the diffusion media of polymer electrolyte fuel cells. *Power Sources* .
- Y.Wang, C. (2005). Transient analysis of polymer electrolyte fuel cells. *Wiley* .
- Y.Wang, K. (2010). *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications and needs on fundamental research*. USA: Elsevier.
- Z.H. Wang, C. W. (2000). *Two-phase flow and transport in the air cathode of*. Elsevier.
- Ziegler C., Y. H. (2005). *Two-phase dynamic modeling of PEMFCs and simulation of cyclo-voltammograms*. Electrochemical Society.
- Γ.Ζιώμας. (2007). *Ατμοσφαιρική Ρύπανση*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Δ.Ασημακόπουλος, Β. Γ. (2005). *Μεταφορά Μάζας*. Αθήνα: Παπασωτηρίου.
- Κουλουμπή, Ν. (2005). *Ηλεκτροχημεία*. Αθήνα: Συμεών.

