

ΑΘΗΝΑ 2011

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΟΣ PEM FUEL CELL

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΖΙΩΜΑΣ ΛΟΥΚΑΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ν.ΜΑΡΚΑΤΟΣ
(ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ)

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

Imperial College
London





ABSTRACT

The target of this thesis is to describe the basic principles of operation and present a complete dynamic mathematical model of a PEM Fuel Cell system. Models for both the main Fuel Cell stack and the supporting system of a PEM Fuel Cell are developed in gPROMS environment. The complete model is then validated through gPROMS and its accuracy is tested with results from the existing literature. Finally a design of an experimental arrangement of a PEM Fuel Cell system is presented.



Η διπλωματική αυτή εργασία είναι αποτέλεσμα της συνεργασίας του Center For Process Systems Engineering του πανεπιστημίου Imperial College of London και της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω θερμά τους επιβλέποντες καθηγητές μου, Κύριο Νίκο Μαρκάτο από το ΕΜΠ και κύριο Στράτο Πιστικόπουλο από το Imperial College of London.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την ερευνητική ομάδα του Imperial College και ιδιαίτερα τους Δρ. Χρήστο Πάνο και Δρ. Κώστα Κουράμα για την υποστήριξη και την βοήθεια που μου προσέφεραν κατά το εξάμηνο παραμονής μου στο Λονδίνο.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές, τους καθηγητές και ιδιαίτερα τον φίλο και συμφοιτητή μου, Μάικ Μάτσα με τον οποίο ζήσαμε πέντε αξέχαστα χρόνια στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.



Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
Η ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΠΡΟΚΛΗΣΗ.....	5
Τι είναι το Fuel Cell ?.....	10
Ιστορία των Fuel Cell.....	12
Αρχή Λειτουργίας.....	13
Τύποι Fuel Cell.....	15
Εφαρμογές των Fuel Cell.....	17
Μεταφορές.....	17
Σταθερά Συστήματα.....	19
Κυψέλες καυσίμου σε φορητές συσκευές.....	20
ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (POLYMER EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL).....	21
Τα Συστατικά Μέρη ενός PEM Fuel Cell και οι Ιδιότητες τους.....	23
Η Μεμβράνη Ανταλλαγής Ιόντων (Ion Exchange Membrane).....	24
Ηλεκτρόδια Ανόδου και Καθόδου.....	27
Στρώματα Διάχυσης Αερίων (Gas Diffusion Layers).....	28
Διπολικές Πλάκες (Bipolar Plates).....	30
Σύστημα Υποστήριξης ενός PEM Fuel Cell:.....	32
Αποδοτικότητα και Δυναμικό ενός PEMFC.....	36
Δυναμικό του Fuel Cell.....	36
Απώλειες Συγκέντρωσης.....	38
Ωμικές Απώλειες.....	39
Απώλειες Συγκέντρωσης και Μεταφοράς Μάζας.....	40
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ.....	42



BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	43
Μαθηματικά Μοντέλα των PEMFC με Συγκεντρωμένες Παραμέτρους	43
Χωρικά Κατανεμημένα Μαθηματικά Μοντέλα των PEMFC's.....	45
ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	55
Το Μοντέλο για το Κυρίως Fuel Cell	55
Το Κανάλι της Καθόδου	55
Το Κανάλι της Ανόδου	61
Τα Στρώματα Διάχυσης των Αερίων (Gas Diffusion Layers)	65
Η Μεμβράνη (Polymer Exchange Membrane).....	75
Δυναμικό του Fuel Cell	81
Μοντέλο για το Σύστημα Υποστήριξης του Κυρίως Fuel Cell.....	85
Υγραντήρας (Humidifier)	85
Τροφοδοσία Ανόδου	89
Τροφοδοσία Καθόδου	91
Σύστημα Ψύξης.....	93
Θερμοδυναμική του Συστήματος.....	99
Σύνοψη του Μοντέλου	103
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ gPROMS.....	105
Το Λογισμικό gPROMS	105
Το Μοντέλο στο gPROMS.....	106
Αποτελέσματα του Μοντέλου	107
Καμπύλη Δυναμικού ή Πόλωσης (Polarisation Curve)	107
Αξιολόγηση του Μοντέλου στο Λογισμικό gPROMS	109
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	111
ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ ΤΩΝ FUEL CELL.....	115



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....121



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενέργεια αποτελεί την πεμπτούσια της σύγχρονης κοινωνίας και οικονομίας. Τόσο η εργασία και η ψυχαγωγία μας όσο και η εν γένει οικονομική και κοινωνική ευημερία εξαρτώνται από τη αδιάλειπτη παροχή ενέργειας. Το σημαντικότερο είναι ότι τη θεωρούμε δεδομένη ενώ η ενεργειακή ζήτηση αυξάνεται σταθερά, χρόνο με το χρόνο. Οι παραδοσιακές φυσικές πηγές ενέργειας, όπως το πετρέλαιο, διαρκώς μειώνονται και είναι πλέον σαφές ότι, στο εγγύς μέλλον, το κενό μεταξύ της αυξανόμενης ζήτησης και της μειούμενης προσφοράς θα πρέπει να καλυφθεί από εναλλακτικές πρωτογενείς πηγές ενέργειας. Εκκαλούμεθα να βρούμε εναλλακτικές πηγές ενέργειας και μάλιστα όσο το δυνατόν περισσότερο ανανεώσιμες στοχεύοντας παράλληλα στην αποφυγή τυχόν αρνητικών συνεπειών επί της παγκόσμιας κλιματικής αλλαγής και του αυξανόμενου κινδύνου διακοπής διαθεσιμότητας, στην αποφυγή της μεγάλης διακύμανσης τιμών καθώς και της μόλυνσης του αέρα, φαινόμενα που είναι άμεσα συνδεδεμένα με τα σημερινά ενεργειακά συστήματα. Η ενεργειακή πολιτική των κρατών οφείλει να υποστηρίξει την ασφαλή παροχή ενέργειας με παράλληλη μείωση των εκπομπών που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή. Η ανάγκη αυτή μας οδηγεί στο να προβούμε σε άμεσες κινήσεις για την προώθηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας που δεν επιβαρύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως τα εναλλακτικά καύσιμα για τις μεταφορές, καθώς και νέων τεχνολογιών που συντελούν στην αύξηση της ενεργειακής απόδοσης.

Στο μέτωπο της τεχνολογίας, το υδρογόνο, ένας φορέας καθαρής ενέργειας που μπορεί να παραχθεί από οποιαδήποτε πρωτογενή πηγή ενέργειας, καθώς και οι κυψέλες καυσίμων, που αποτελούν μια ιδιαίτερα αποδοτική ενεργειακή συσκευή, προσελκύουν την προσοχή των δημοσίων και ιδιωτικών φορέων. Το υδρογόνο και οι κυψέλες καυσίμου καθιστούν εφικτή τη λεγόμενη «Οικονομία του Υδρογόνου» και υπόσχονται να αντιμετωπίσουν επιτυχώς, με ένα μοναδικό τρόπο, τις ανησυχίες μας για την αδιάλειπτη παροχή ενέργειας και τον περιορισμό της κλιματικής αλλαγής.



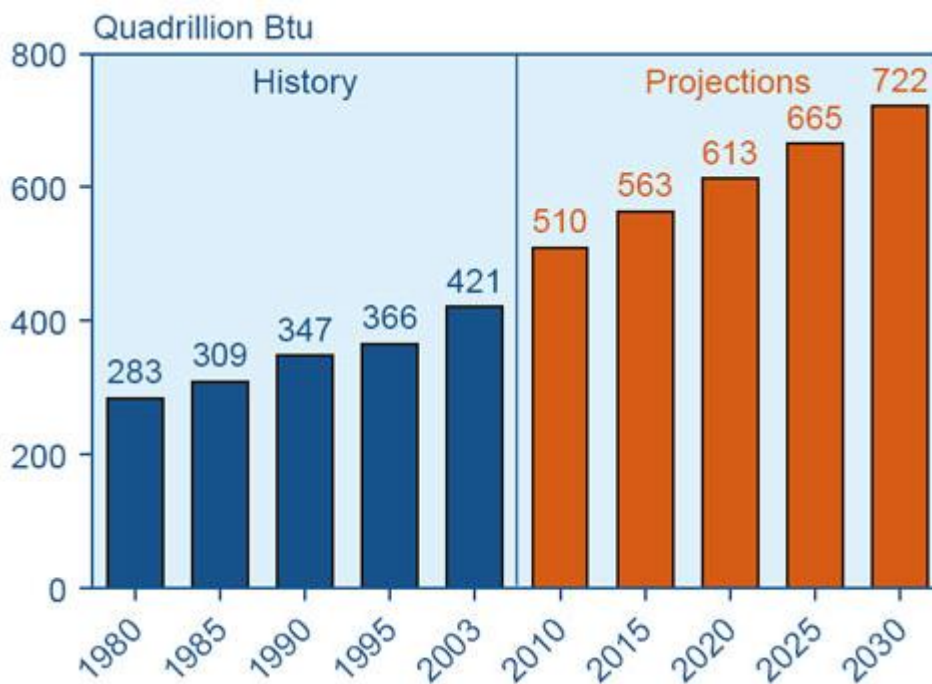
Η ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΠΡΟΚΛΗΣΗ

Η παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια αυξάνεται με ιδιαίτερα ανησυχητικούς ρυθμούς. Το Ευρωπαϊκό τμήμα του «World Energy Technology and Climate Policy Outlook» (WETO) προβλέπει μια αύξηση της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης της τάξεως του 1,8% ετησίως, κατά μέσο όρο, για την περίοδο 2000-2030. Σήμερα, η αυξανόμενη ζήτηση καλύπτεται κυρίως από τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων, τα οποία εκλύουν αέρια που επιβαρύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς και άλλους ρυπαντές. Τα αποθέματα αυτά διαρκώς ελαττώνονται και είναι βέβαιο ότι η παραγωγή ενέργειας με βάση τα εν λόγω αποθέματα θα καταστεί οικονομικά ασύμφορη και σε κάθε περίπτωση η τιμή της εξ αυτών παραγόμενης ενέργειας εξαιρετικά υψηλή. Σήμερα, στα αναπτυσσόμενα κράτη, τα επίπεδα εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) ανά άτομο φτάνουν το 20% των αντίστοιχων εκπομπών που παρατηρούνται στα αναπτυγμένα βιομηχανικά κράτη. Καθώς αναπτύσσεται η βιομηχανία στα αναπτυσσόμενα κράτη, το ποσοστό αυτό θα αυξηθεί κατακόρυφα. Μέχρι το 2030, οι εκπομπές του CO₂ από τα αναπτυσσόμενα κράτη είναι δυνατόν να αποτελούν πάνω από το 50% των παγκόσμιων εκπομπών CO₂. Τα βιομηχανικά κράτη θα πρέπει να ηγηθούν της ανάπτυξης νέων ενεργειακών συστημάτων για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο.

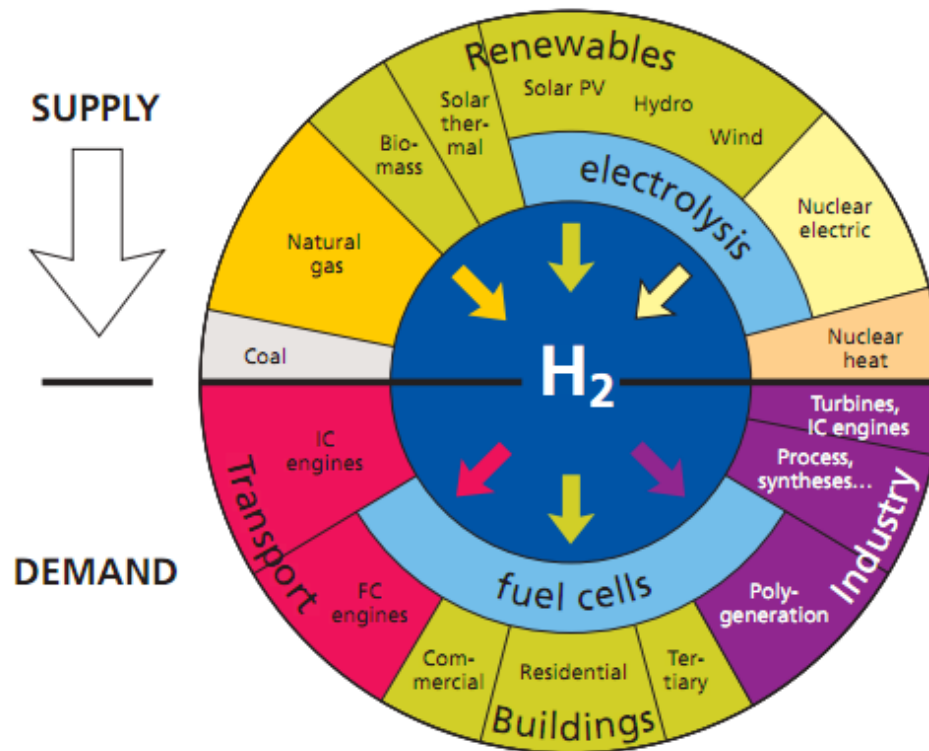
Η ενεργειακή ασφάλεια είναι ένα πολύ σημαντικό θέμα. Τα ορυκτά καύσιμα και ιδιαίτερα το αργό πετρέλαιο συναντώνται σε περιορισμένες περιοχές του πλανήτη και η αδιάλειπτη παροχή τους επηρεάζεται από πολιτικούς, οικονομικούς και οικολογικούς παράγοντες. Οι εν λόγω παράγοντες συνηγορούν στις υψηλές διακυμάνσεις των τιμών των καυσίμων ενώ παράλληλα η περιβαλλοντική πολιτική των κρατών απαιτεί δραστική μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και των τοξικών εκπομπών.

Απαιτείται μια συντονισμένη ενεργειακή στρατηγική που να αντιμετωπίζει ταυτόχρονα την ενεργειακή προσφορά και ζήτηση, λαμβάνοντας υπόψη το Συνολικό Ενεργειακό Κύκλο

συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής του καυσίμου, της μεταφοράς και διανομής του και της επίδρασης στον ενεργειακό εξοπλισμό τόσο των παραγωγών όσο και των τελικών χρηστών των ενεργειακών συστημάτων. Βραχυπρόθεσμα ο στόχος θα πρέπει να είναι η επίτευξη υψηλότερης ενεργειακής απόδοσης κατά προτίμηση από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Μακροπρόθεσμα, ο στόχος θα πρέπει να είναι μια οικονομία βασισμένη στο υδρογόνο, η οποία θα επηρεάσει όλους τους ανωτέρω τομείς. Με γνώμονα τις εξελίξεις στην τεχνολογία, οι παραγωγοί αυτοκινήτων, η βιομηχανία της ενέργειας αλλά ακόμα και οι απλοί χρήστες έχουν αρχίσει να αποσκοπούν σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας περισσότερο αποδοτικές και σε καθαρές τεχνολογίες. Μια πολλά υποσχόμενη τέτοια τεχνολογία είναι η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιεί ως καύσιμο το υδρογόνο.



Εικόνα 1 Παγκόσμια Ενεργειακή Κατανάλωση 1980-2030 (Energy Information Administration Report)



Εικόνα 2 European Commission / Hydrogen - Energy and Fuel Report

Η εξασφάλιση και διατήρηση ενός υψηλού βιοτικού επιπέδου είναι ο βασικός οδηγός για να επιδιώξουμε μια καθαρή, ασφαλή και αξιόπιστη μέθοδο παροχής ενέργειας στον κόσμο.

Για να εξασφαλίσουν ένα ανταγωνιστικό οικονομικό περιβάλλον τα ενεργειακά συστήματα πρέπει να πληρούν τις παρακάτω προϋποθέσεις σε λογικό κόστος:

- Να απαλύνουν τις επιδράσεις στην κλιματική αλλαγή,
- Να μειώνουν τους τοξικούς ρυπαντές, και
- Να στοχεύουν στην απεξάρτηση από τα αποθέματα πετρελαίου.



Η αποτυχία να επιτευχθούν αυτοί οι στόχοι θα έχει σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις:

- στην οικονομία,
- στο περιβάλλον, και
- στη δημόσια υγεία.

Γι' αυτό το λόγο τα ενεργειακά συστήματα τα οποία θα προωθηθούν θα πρέπει να οδηγούν σε:

- αποδοτικότερη χρήση της ενέργειας, και
- προμήθεια ενέργειας προερχόμενης, κατά κύριο λόγο, από πηγές που δεν περιέχουν άνθρακα.

Οι συνέπειες της κλιματικής αλλαγής είναι σοβαρότατες, και το σημαντικότερο, είναι μη αναστρέψιμες. Ο κόσμος δεν έχει πλέον την δυνατότητα να εξακολουθεί να αναμένει τη λήψη διορθωτικών μέτρων, τα δε μέτρα που πρέπει να ληφθούν άμεσα θα πρέπει να στοχεύουν στο ιδανικό – έναν κόσμο απαλλαγμένο από εκπομπές βλαβερών ρύπων που θα στηρίζεται σε μια απρόσκοπτη και διαρκή πηγή ενέργειας. Το υδρογόνο και ο ηλεκτρισμός που παράγεται από αυτό αντιπροσωπεύουν έναν από τους πλέον υποσχόμενους τρόπους για την επίτευξη αυτού του στόχου. Οι κυψέλες καυσίμου, οι οποίες χρησιμοποιούν το υδρογόνο για την παραγωγή ηλεκτρισμού, παρέχουν έναν πολύ αποδοτικό τρόπο ενεργειακής μετατροπής.

Το υδρογόνο δεν είναι μια πρωτογενής πηγή ενέργειας όπως ο άνθρακας και το φυσικό αέριο. Είναι ένας φορέας ενέργειας. Αρχικά, θα παράγεται χρησιμοποιώντας τα υπάρχοντα ενεργειακά συστήματα τα οποία βασίζονται στους συμβατικούς ενεργειακούς φορείς και πηγές. Μακροπρόθεσμα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα αποτελέσουν τη μεγαλύτερη



πηγή ενέργειας για την παραγωγή του υδρογόνου. Το ανανεώσιμο υδρογόνο καθώς και το υδρογόνο το οποίο παράγεται από πυρηνική ενέργεια συνιστούν μεθόδους παραγωγής ενέργειας σχεδόν πλήρως απαλλαγμένης από άνθρακα.

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ιδιαίτερα μεγάλο εύρος εφαρμογών, το οποίο εκτείνεται από πολύ μικρές κυψέλες καυσίμου σε φορητές συσκευές, όπως κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές, σε κινούμενες εφαρμογές, όπως αυτοκίνητα, φορητά, πλοία, CHP (Combined Heat and Power) μονάδες καθώς και σε σταθερές εφαρμογές τόσο στον βιομηχανικό τομέα όσο και για οικιακή χρήση. Τα μελλοντικά ενεργειακά συστήματα θα περιέχουν βελτιωμένους ενεργειακούς μετατροπείς οι οποίοι θα τροφοδοτούνται από το υδρογόνο (π.χ. μηχανές εσωτερικής καύσης, μηχανές Stirling και τουρμπίνες) καθώς και άλλους ενεργειακούς φορείς (π.χ. άμεση θερμότητα και ηλεκτρισμό από ανανεώσιμη ενέργεια και βιοκαύσιμα για τις μεταφορές).

Τα πλεονεκτήματα του υδρογόνου και των κυψελών καυσίμου είναι πολλαπλά αλλά δεν θα είναι πλήρως εμφανή μέχρι να επιτευχθεί η χρήση αυτών σε ευρεία κλίμακα. Με τη χρήση του υδρογόνου στα συστήματα κυψελών καυσίμου έχουμε πολύ χαμηλές έως και μηδενικές εκπομπές άνθρακα και παντελή έλλειψη εκπομπών βλαβερών ουσιών στον αέρα όπως το διοξείδιο του αζώτου, το διοξείδιο του θείου και το μονοξείδιο του άνθρακα. Λόγω του χαμηλού θορύβου και της υψηλής ποιότητας της ενέργειας τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι ιδανικά για χρήση σε νοσοκομεία, κέντρα IT ή φορητές εφαρμογές. Προσφέρουν υψηλή απόδοση η οποία είναι ανεξάρτητη του μεγέθους. Ηλεκτρικά τρένα τα οποία τροφοδοτούνται από κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια λύση με ιδιαίτερα σημαντική μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και της εκπομπής ρύπων. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σαν Auxiliary Power Units (APU) σε συνδυασμό με μηχανές εσωτερικής καύσεως ή σε σταθερά back-up systems όταν αυτά λειτουργούν με αναμορφωτές για εν κινήσει αναμόρφωση άλλων καυσίμων,



εξοικονομώντας ενέργεια και μειώνοντας τη μόλυνση του περιβάλλοντος ειδικά σε πυκνοκατοικημένες αστικές περιοχές.

Εν συντομία, το υδρογόνο και ο ηλεκτρισμός που παράγεται από αυτό αποτελούν έναν από τους πλέον υποσχόμενους τρόπους για να εξασφαλίσουμε την αδιάλειπτη ενέργεια, ενώ οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια από τις αποδοτικότερες ενεργειακές συσκευές μετατροπής της εσωτερικής ενέργειας του υδρογόνου, καθώς και άλλων καυσίμων, σε ηλεκτρισμό. Το υδρογόνο και οι κυψέλες καυσίμου ανοίγουν το δρόμο σε αναβαθμισμένα «ανοιχτά ενεργειακά συστήματα» τα οποία ταυτόχρονα αντιμετωπίζουν όλες τις βασικές ενεργειακές και περιβαλλοντικές προκλήσεις και έχουν την απαιτούμενη προσαρμοστικότητα στο μεγάλο εύρος των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που θα κυκλοφορήσουν στην αγορά της Ευρώπης και γενικότερα του πλανήτη μέχρι το 2030.

Τι είναι το Fuel Cell ?

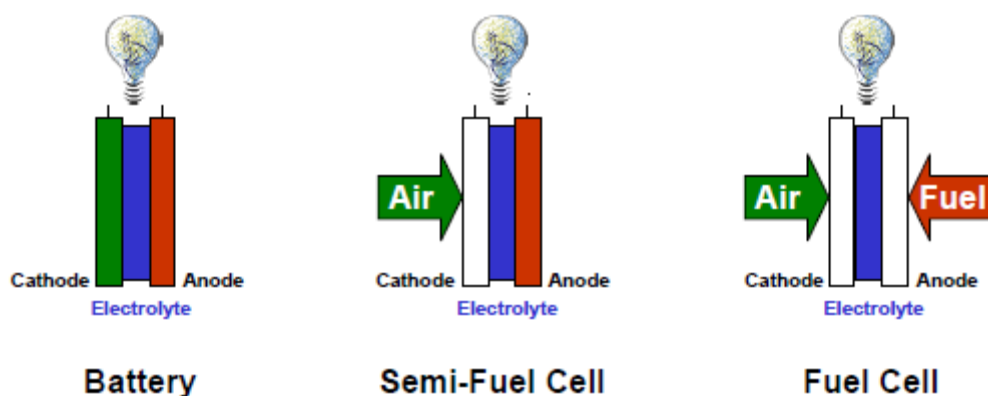
Μια κυψέλη καυσίμου (fuel cell) είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή μετατροπής ενέργειας στην οποία τα αντιδρώντα δεν είναι αποθηκευμένα σε αυτήν ούτε αποτελούν συστατικό της. Τα αντιδρώντα όπως και τα προϊόντα της αντίδρασης διοχετεύονται και αφαιρούνται σε συνεχή ροή προς και από την κυψέλη καυσίμου.

Ως εκ τούτου, η κυψέλη καυσίμου προσομοιάζει με μια μπαταρία, από την άποψη ότι αποτελεί και αυτή μια ηλεκτροχημική συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Τόσο στην κυψέλη καυσίμου όσο και στην μπαταρία, μια οξειδωτική αντίδραση και μια αναγωγική αντίδραση λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές περιοχές με αποτέλεσμα την αγωγή των ηλεκτρονίων και των φορτισμένων σωματιδίων από ένα σημείο σε ένα άλλο. Υπάρχει όμως μια ειδοποιός διαφορά μεταξύ τους η οποία έγκειται στο ότι οι κυψέλες καυσίμου έχουν μια συνεχή ροή αντιδρώντων και μια συνεχή αφαίρεση προϊόντων. Η διαφορά αυτή είναι πολύ σημαντική καθ' ότι μια κυψέλη καυσίμου δεν

εξαντλείται με τον ίδιο τρόπο που εξαντλείται μια μπαταρία αλλά είναι ικανή να παράγει ενέργεια όσο το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο συνεχίζουν να τροφοδοτούνται σε αυτήν.

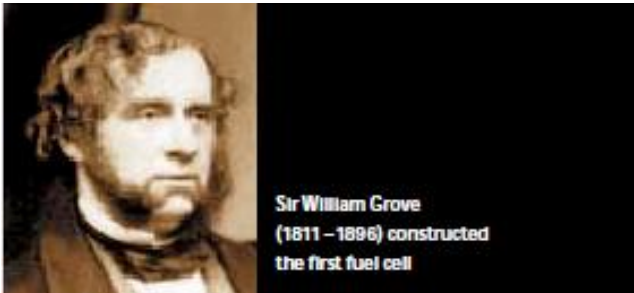
Με απλά λόγια, αυτή η διαφορά σημαίνει ότι μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να θεωρηθεί ως μια συσκευή παραγωγής ενέργειας ενώ μια μπαταρία αποτελεί μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας. Παρ' όλα αυτά σε κάποιες περιπτώσεις συσκευές που κανονικά θα θεωρούνταν κυψέλες καυσίμου αναπτύσσονται με σκοπό την αποθήκευση ενέργειας. Ένα καλό παράδειγμα είναι η αναγεννώμενη κυψέλη καυσίμου, ένα αμφίδρομο fuel cell το οποίο έχει διττή λειτουργία, δηλαδή (α) ηλεκτρόλυση για την παραγωγή των αντιδρώντων και (β) παραγωγή ενέργειας από τα αποθηκευμένα αντιδρώντα.

Υπάρχει άλλος ένας τύπος συσκευής, η οποία δεν μπορεί να ταυτιστεί απόλυτα με τον παραπάνω ορισμό της κυψέλης καυσίμου και ονομάζεται ημι-κυψέλη καυσίμου. Σε αυτή την περίπτωση η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχόμενα με ένα οξειδωτικό μέσο, όπως και σε ένα συμβατικό fuel cell, αλλά η άνοδος είναι κατασκευασμένη από το «καύσιμο» όπως σε μια μπαταρία.



Εικόνα 3 Ηλεκτροχημικές Συσκευές Μετατροπής Ενέργειας (Andrukaitis et al,2003)

Ιστορία των Fuel Cell



Οι ρίζες των fuel cells μπορούν να εντοπιστούν το 1839 όταν ο Sir William Grove δημοσίευσε μια περιγραφή της πρώτης του κυψέλης στο «Philosophical Magazine». Το 1843 την περιέγραψε σαν μια «*gas voltaic battery*» η οποία σχηματίζεται από έναν αριθμό κυψελών συνδεδεμένων σε σειρά. Αποτελείτο από μια σειρά σωλήνων, η κάθε μια γεμάτη με υδρογόνο ή οξυγόνο και ηλεκτρόδια πλατίνας. Όταν τα ηλεκτρόδια ενώνονταν μέσω ενός αμπερομέτρου το υδρογόνο και το οξυγόνο συνδυαζόμενα σχημάτιζαν μόρια νερού και παρήγαγαν ηλεκτρικό ρεύμα.

Δυστυχώς, το υδρογόνο και το οξυγόνο προσπαθούσαν να ξανασυνδεθούν στη κυψέλη του Grove αλλά δεν μπορούσαν να το πράξουν αρκετά γρήγορα ώστε να μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιήσιμο ρεύμα. Το 1889 οι Ludwig Mond και Charles Langer προσπάθησαν να κατασκευάσουν το πρώτο πρακτικό fuel cell χρησιμοποιώντας αέρα και αέριο άνθρακα (coal gas). Στην πραγματικότητα, ήταν αυτοί οι δύο που εφηύραν τον όρο «fuel cell».

Το πιθανότερο είναι ότι η πρώτη πρακτική συσκευή fuel cell - ένα 5kW αλκαλικό fuel cell σύστημα - κατασκευάστηκε το 1959 από τον Francis Bacon. Σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη των fuel cells διαδραμάτισε η Αμερικάνικη Διαστημική Υπηρεσία NASA η οποία ξεκίνησε να χρηματοδοτεί πολυάριθμα προγράμματα έρευνας πάνω στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου την εποχή εκείνη. Τα fuel cells έγιναν ένα σημαντικό μέρος των ενεργειακών



συστημάτων για τις διαστημικές αποστολές όπως το πρόγραμμα Apollo και το πρόγραμμα του διαστημικού λεωφορείου. Σε αυτές τις εφαρμογές τα fuel cells αποδείχτηκαν πολύ χρήσιμα.

Στις πιο πρόσφατες δεκαετίες μεγάλες επενδύσεις διοχετεύτηκαν στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου από εταιρείες όπως οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες και οι μεγάλοι πάροχοι ενέργειας με σκοπό την παραγωγή καθαρής ενέργειας για χρήση στις μεταφορές και στην ηλεκτροδότηση. Η καθυστέρηση της ανάδειξης αυτής της τεχνολογίας σε βασικό παράγοντα της αγοράς ενέργειας οφείλεται στις σημαντικές τεχνικές δυσκολίες που την περιβάλλουν. Εν τούτοις, στην σημερινή εποχή υπάρχουν πολλές ενδείξεις που μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αγορά των κυψελών καυσίμου αρχίζει να αναδύεται. Τα υποσχόμενα πλεονεκτήματα που μπορούν να προσφέρουν οι κυψέλες καυσίμου σε στρατιωτικές και πολιτικές εφαρμογές οι οποίες εκτείνονται στη ξηρά, στη θάλασσα και στον αέρα αναμένεται να αναδειχθούν γρήγορα μέσα στις επόμενες δύο δεκαετίες.

Αρχή Λειτουργίας

Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο πορώδη ηλεκτρόδια (την άνοδο και την κάθοδο) διαχωριζόμενα από μια πυκνή ιονοαγώγιμη περιοχή η οποία είναι γνωστή ως ηλεκτρολύτης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ιονοαγώγιμη αυτή περιοχή είναι αγωγός των πρωτονίων που παράγονται από τη διάσπαση του υδρογόνου. Όταν δεν υπάρχει ένα κλειστό εξωτερικό κύκλωμα, αλλά τα αντιδρώντα βρίσκονται στο σύστημα, δεν λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια παρότι αυτά είναι ενεργά. Όταν ένα εξωτερικό κύκλωμα ολοκληρώνεται και κλείνει, η κυψέλη καυσίμου παράγει ηλεκτρικό ρεύμα ως εξής:



- Τα μόρια του υδρογόνου τροφοδοτούνται στην άνοδο και διαχέονται μέσα από αυτή πάνω στον ηλεκτρολύτη όπου με τη βοήθεια ενός καταλύτη διασπώνται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια.
- Τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια περνούν από την άνοδο στην κάθοδο μέσω διαφορετικών οδών. Τα πρωτόνια περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη λόγω της πρωτονιακής αγωγιμότητας που αυτός έχει ενώ τα ηλεκτρόνια μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος που ουσιαστικά χρησιμεύει ως αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος.
- Στην κάθοδο/ηλεκτρολύτη τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια, και πάλι με τη βοήθεια ενός καταλύτη, συνδυάζονται μαζί με μόρια οξυγόνου τα οποία έχουν τροφοδοτηθεί στην κάθοδο και έχουν διαχυθεί σε αυτήν.
- Τα μόρια του νερού τα οποία σχηματίζονται από την αντίδραση μεταξύ των πρωτονίων και των μορίων του οξυγόνου διαχέονται πίσω στην κάθοδο για να απομακρυνθούν μαζί με το ρεύμα του αέρα.

Η καθαρή χημική ενέργεια που παράγεται είναι ίδια με αυτή που θα είχε παραχθεί εάν το υδρογόνο είχε υποστεί καύση μέσα σε μια μηχανή εσωτερικής καύσεως, π.χ. Υδρογόνο + Οξυγόνο σχηματίζουν νερό, αλλά σε αυτή την περίπτωση το υδρογόνο και το οξυγόνο δεν αναμειγνύονται όπως συμβαίνει κατά την καύση. Η μεταβολή της χημικής ενέργειας, η οποία συνοδεύει την αντίδραση (συγκεκριμένα η ελεύθερη ενέργεια Gibbs), είναι αυτή που αποτελεί την κινητήρια δύναμη για την όλη διεργασία.



Τύποι Fuel Cell

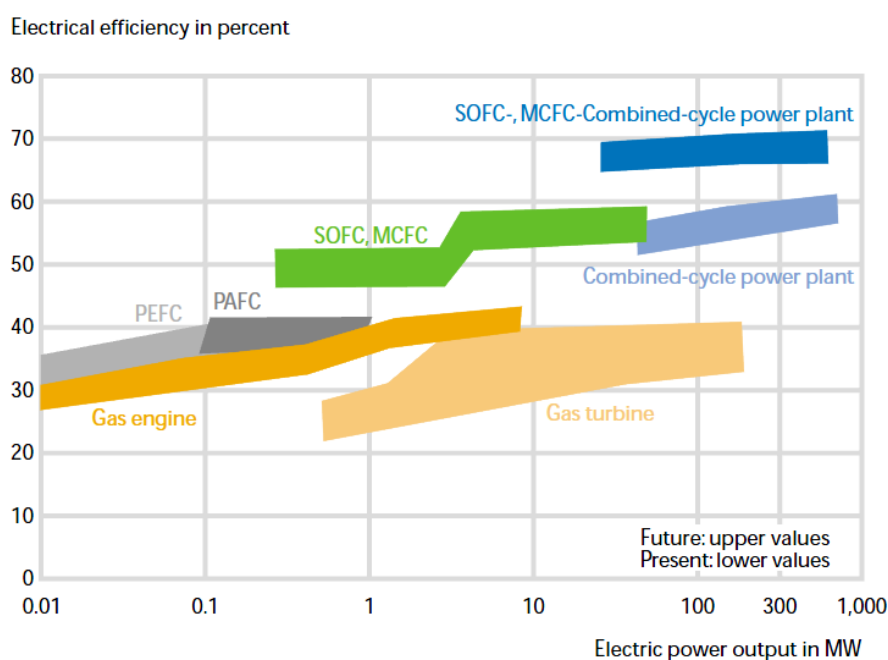
Κατά τη διάρκεια των πολλών δεκαετιών ανάπτυξης της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου έχει ανακύψει ένας αριθμός διαφορετικών τύπων κυψελών. Οι διαφορές μεταξύ αυτών των συστημάτων προκύπτουν κυρίως από την επιλογή του υλικού που λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης και της θερμοκρασίας λειτουργίας τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα διαφορές στη φύση των ιόντων τα οποία άγονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη πλην όμως όλοι οι τύποι των κυψελών καυσίμου λειτουργούν με την ίδια βασική αρχή της ηλεκτροχημείας - η οξείδωση ενός αντιδρώντος (του καυσίμου) και η αναγωγή ενός οξειδωτικού μέσου (αέρας) με αγωγή των ιόντων που δημιουργούνται μεταξύ δύο περιοχών. Η φύση των αγόμενων ιόντων καθώς και η επιλογή του καυσίμου και του οξειδωτικού μέσου καθορίζουν τις αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια. Ο πολύ σημαντικός ρόλος του ηλεκτρολύτη αντικατοπτρίζεται και στο γεγονός ότι οι πιο κοινοί τύποι κυψελών καυσίμου παίρνουν το όνομά τους από το υλικό του ηλεκτρολύτη. Οι βασικοί τύποι fuel cell είναι:

- «Alkaline Fuel Cell (AFC)»
- «Proton Exchange Membrane or Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEMFC) » επίσης γνωστού ως «the Solid Polymer Fuel Cell (SPFC)»
- «Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)», μια παραλλαγή του «PEMFC»
- «Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)»
- «Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)»
- «Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)».



Fuel Cells						
Low Temperature Fuel Cells		Medium Temperature Fuel Cells		High Temperature Fuel Cells		
Characteristic	PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)	DMFC (Direct Methanol Fuel Cells)	AFC (Alkaline Fuel Cells)	PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)	SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)	MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)
Operating temp (°C)	60 – 80	60 – 80	100 – 150	180 – 220	750 - 1050	650
Fuel	H ₂ (pure or reformed)	CH ₃ OH	H ₂	H ₂ (reformed)	H ₂ and CO reformed & CH ₄	H ₂ and CO reformed & CH ₄
Charge carrier in the electrolyte	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Poison	CO > 10 ppm	Adsorbed intermediates (CO)	CO, CO ₂	CO > 1% H ₂ S > 50 ppm	H ₂ S > 1 ppm	H ₂ S > 0.5 ppm
Applications	Transportation, Portable		Space, Military		Power generation, Cogeneration	

Εικόνα 4 Τύποι των Fuel Cells και τα Χαρακτηριστικά Λειτουργίας τους



Εικόνα 5 Απόδοση των διαφόρων τύπων Fuel Cell (Bewag Aktiengesellschaft Fuel Cell Report)



Εφαρμογές των Fuel Cell

Μεταφορές

Στο τομέα των μεταφορών οι κυψέλες καυσίμου είναι πιθανώς οι πιο σημαντικοί ανταγωνιστές των μηχανών εσωτερικής καύσης (internal combustion engines - ICEs). Είναι πολύ αποδοτικές γιατί είναι ηλεκτροχημικές και όχι θερμικές μηχανές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ότι μπορούν να συνδράμουν στη μείωση της κατανάλωσης των πρωτογενών πηγών ενέργειας και της εκπομπής CO₂. Αυτό που καθιστά τις κυψέλες καυσίμου πολύ ελκυστικές για εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών είναι το γεγονός ότι έχουν μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές εκπομπές. Αυτός είναι ο λόγος που οδήγησε τις αυτοκινητοβιομηχανίες καθώς και άλλες εταιρείες τη δεκαετία του 1980 και 1990 να αρχίσουν να αναπτύσσουν την κατασκευή αυτοκινήτων και λεωφορείων τα οποία τροφοδοτούνταν από κυψέλες καυσίμου. Οι βασικοί παραγωγοί αυτοκινήτων συνειδητοποίησαν ότι, παρότι η εισαγωγή του τριπλού καταλυτικού μετατροπέα αποτέλεσε ένα σημαντικό επίτευγμα, η συνέχιση της παραγωγής αυτοκινήτων με διαρκώς μειούμενες εκπομπές θα αποτελούσε ένα πολύ δύσκολο εγχείρημα. Μετά την υιοθέτηση νόμων όπως το «Zero Emission Mandate» της Πολιτείας της Καλιφόρνια των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, οι άνθρωποι αρχικά θεώρησαν τα οχήματα που τροφοδοτούνταν από μπαταρίες σαν την μόνη λύση στο πρόβλημα των εκπομπών άνθρακα. Πλην όμως η αποθηκευτική δυνατότητα των μπαταριών αποδείχθηκε μη ικανοποιητική για πρακτική χρήση καθώς οι χρήστες απαιτούσαν αυτονομία ίδια με αυτή των μηχανών εσωτερικής καύσης.

Επιπρόσθετα, η λύση της μπαταρίας είναι μη ικανοποιητική για έναν ακόμα λόγο: το αποτύπωμα άνθρακα των αυτοκινήτων τα οποία τροφοδοτούνται με ενέργεια μέσω μπαταρίας δεν εκλείπει αλλά μετατοπίζεται στο εργοστάσιο το οποίο παράγει την ηλεκτρική ενέργεια από ορυκτά καύσιμα. Όταν αυτό έγινε κατανοητό, οι άνθρωποι άρχισαν

να βλέπουν τις κυψέλες καυσίμου σαν τη μοναδική βιώσιμη τεχνικά λύση στο πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος από τα αυτοκίνητα. Όταν τα πρώτα λεωφορεία τα οποία τροφοδοτούνταν από κυψέλες καυσίμου κυκλοφόρησαν στην αγορά από την Ballard Power Systems έγινε πολύ σύντομα σαφές ότι αυτό το είδος οχημάτων μεταφοράς θα ήταν το πρώτο που θα έκανε δυναμική εμφάνιση στην αγορά αφού το πρόβλημα της αποθήκευσης του υδρογόνου είχε λυθεί. Σαφέστατα, η αγορά αυτοκινήτου είναι με διαφορά ο μεγαλύτερος πιθανός χρήστης της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου, παρ' όλα αυτά, οι εταιρείες που αναπτύσσουν τις τεχνολογίες αυτές, κάνοντας υπολογισμό του κόστους παραγωγής, συνειδητοποίησαν σύντομα ότι θα βρεθούν αντιμέτωπες με ισχυρό ανταγωνισμό από την ανάπτυξη της τεχνολογίας των πολύ βελτιωμένων κινητήρων εσωτερικής καύσης καθώς και των υβριδικών αυτοκινήτων.

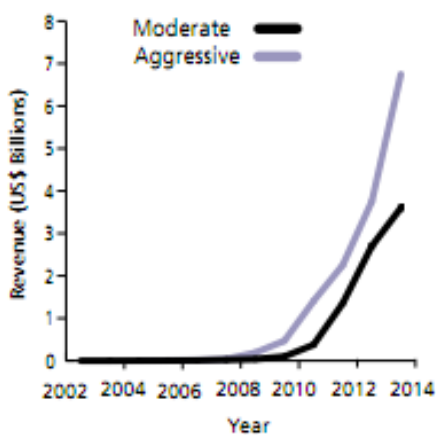


Figure 10. Automotive Fuel Cell Vehicles Sales Revenue World Market: 2002 - 2013

Source: ABI Research. © 2005. All rights reserved. Used by permission.

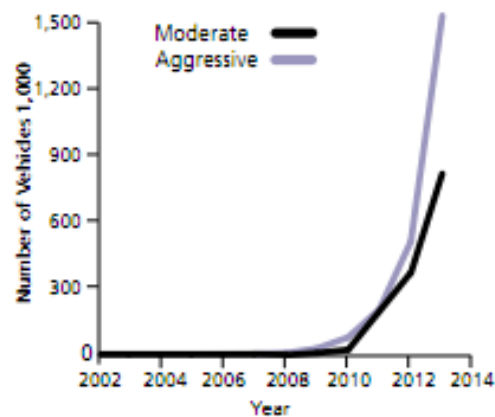


Figure 11. Automotive Fuel Cell Sales World Market: 2004 - 2013

Source: ABI Research. © 2005. All rights reserved. Used by permission.

Εικόνα 6,7 Έσοδα και συνολικές πωλήσεις της αυτοκινητοβιομηχανίας παγκοσμίως από οχήματα που χρησιμοποιούν Fuel Cells (ABI Research)

Σταθερά Συστήματα

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου στην αγορά αυτοκινήτου επωφελήθηκαν και άλλες εφαρμογές, όπως αυτές των σταθερών μονάδων παραγωγής ενέργειας. Ειδικότερα, η τεχνολογική ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου στο χώρο του αυτοκινήτου οδήγησε στη μείωση του κόστους παραγωγής τους και ως εκ τούτου στην ανάπτυξη του κλάδου των σταθερών μονάδων παραγωγής ενέργειας. Η μείωση των εκπομπών του CO₂ οδήγησε στη χρήση των κυψελών καυσίμου σε μονάδες CHP (combined heat and power) καθότι αποδείχθηκε ότι τα fuel cell μπορούν να αποτελέσουν τις μόνες μηχανές για micro-CHP συστήματα σε οικιακό περιβάλλον (5–10 kW). Το υψηλό αρχικό κεφάλαιο για ένα CHP σύστημα αντισταθμίζεται με τη μείωση της οικιακής κατανάλωσης ενέργειας και σε πιο απομακρυσμένα μέρη με τη μείωση του κόστους μεταφοράς και διανομής. Στο εύρος των 50 με 500-kW τα CHP συστήματα έχουν να ανταγωνιστούν άμεσα τις μηχανές εσωτερικής καύσης οι οποίες είναι τροποποιημένες να λειτουργούν με φυσικό αέριο. Μέχρι σήμερα, αρκετές εκατοντάδες εργοστάσια που λειτουργούν με κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέως (phosphoric acid fuel cell plants) ισχύος 200-kW έχουν εγκατασταθεί παγκοσμίως.

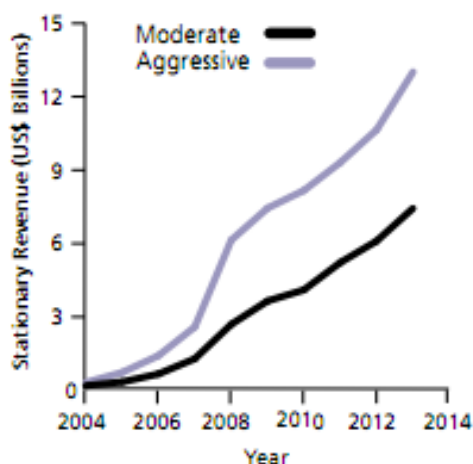


Figure 12. Stationary Fuel Cell Sales Revenue World Market: 2004 to 2013
Source: ABI Research. © 2005. All rights reserved. Used by permission.

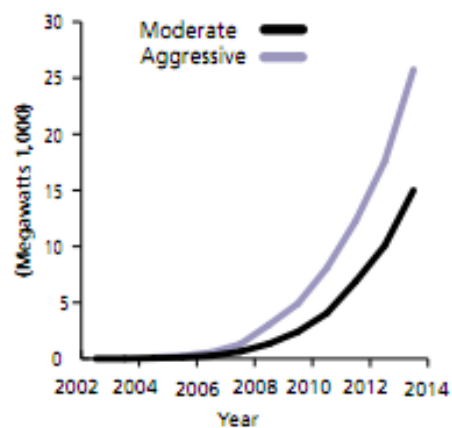


Figure 13. Stationary Fuel Cell Market Electrical Generation Capacity: 2004 to 2013
Source: ABI Research. © 2005. All rights reserved. Used by permission.

Εικόνα 7 Έσοδα και συνολική παράγωση ενέργειας από σταθερές μονάδες Fuel Cell (ABI Research)

Κυψέλες καυσίμου σε φορητές συσκευές

Η αγορά κυψελών καυσίμου σε φορητές συσκευές (portable fuel cells) είναι λιγότερο διευρυμένη αλλά υπάρχει μεγάλη προοπτική στο εύρος των κυψελών καυσίμου με απόδοση μέχρι 1-kW. Αυτά τα συστήματα ονομάζονται auxiliary power units (APUs). Ο όρος «portable fuel cells» συχνά περιλαμβάνει εφαρμογές οι οποίες είναι ανεξάρτητες του δικτύου ηλεκτρικής ενέργειας όπως ο τομέας των κατασκηνώσεων, των σκαφών αναψυχής και του ελέγχου της κυκλοφορίας. Τα fuel cells τα οποία βρίσκονται σε φάση ανάπτυξης διαφέρουν κατά πολύ στο εύρος των εφαρμογών τους. Η επιλογή καυσίμου δεν αποτελεί την μοναδική διαφορά αυτών των εφαρμογών. Είναι δυνατόν να απαιτούνται διαφορετικές κυψέλες καυσίμων για κάθε υπό-κατηγορία στην εν λόγω αγορά.

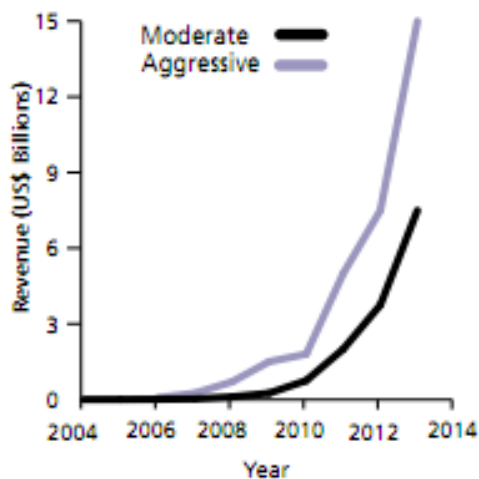


Figure 14. Micro Fuel Cell Revenue Forecast World Market: 2004 to 2013

Source: ABI Research. © 2005. All rights reserved. Used by permission.

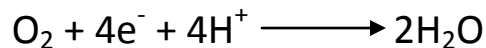
Εικόνα 8 Συνολικά έσοδα από Fuel Cell φορητών συσκευών (ABI Research)



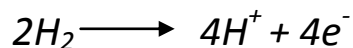
ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ
(POLYMER EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL)

Τα PEM fuel cells χρησιμοποιούν υδρογόνο και οξυγόνο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και νερού. Με βάση τους φυσικούς νόμους που διέπουν τη λειτουργία των PEM fuel cells η εν λόγω λειτουργία μπορεί να θεωρηθεί ως το αντίθετο της ηλεκτρόλυσης. Κατά την ηλεκτρόλυση δημιουργείται διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που επιτρέπει στο ηλεκτρικό ρεύμα να περάσει μέσα από το νερό, το οποίο λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης, με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Στην κυψέλη καυσίμου το υδρογόνο και το οξυγόνο διοχετεύονται σε κάθε μια από τις πλευρές μιας πολυμερούς μεμβράνης, η οποία λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης (αγωγός πρωτονίων), με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, θερμότητας και νερού. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μέσα στο PEM fuel cell είναι οι εξής:

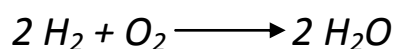
Αντίδραση καθόδου



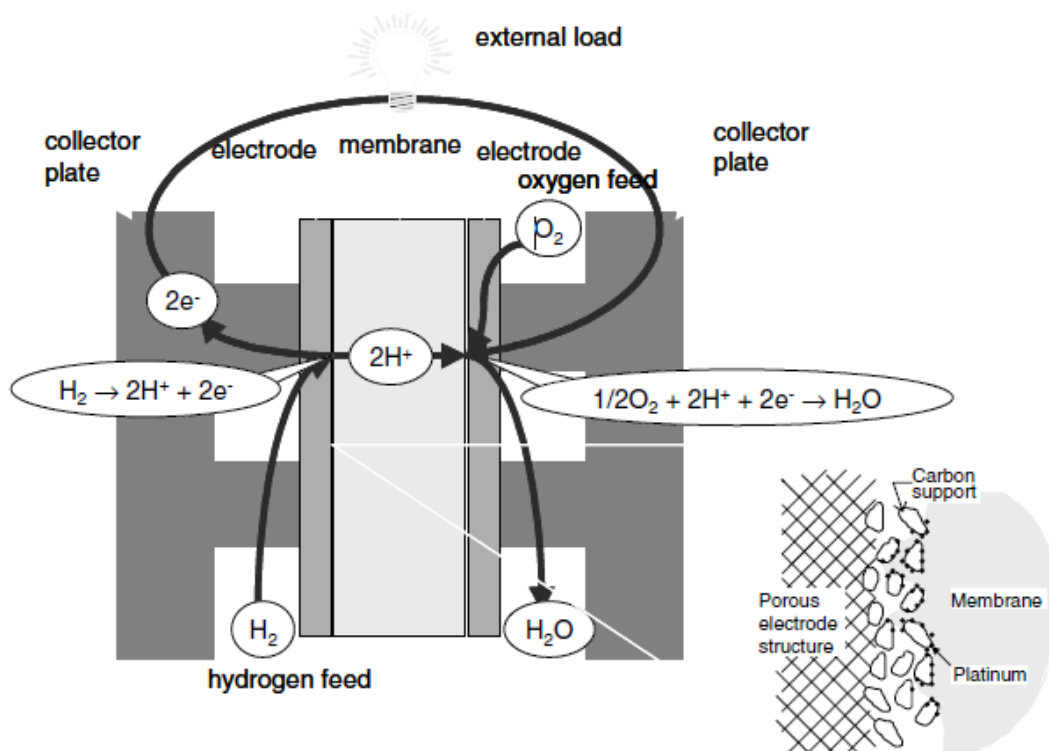
Αντίδραση ανόδου



Ολική αντίδραση

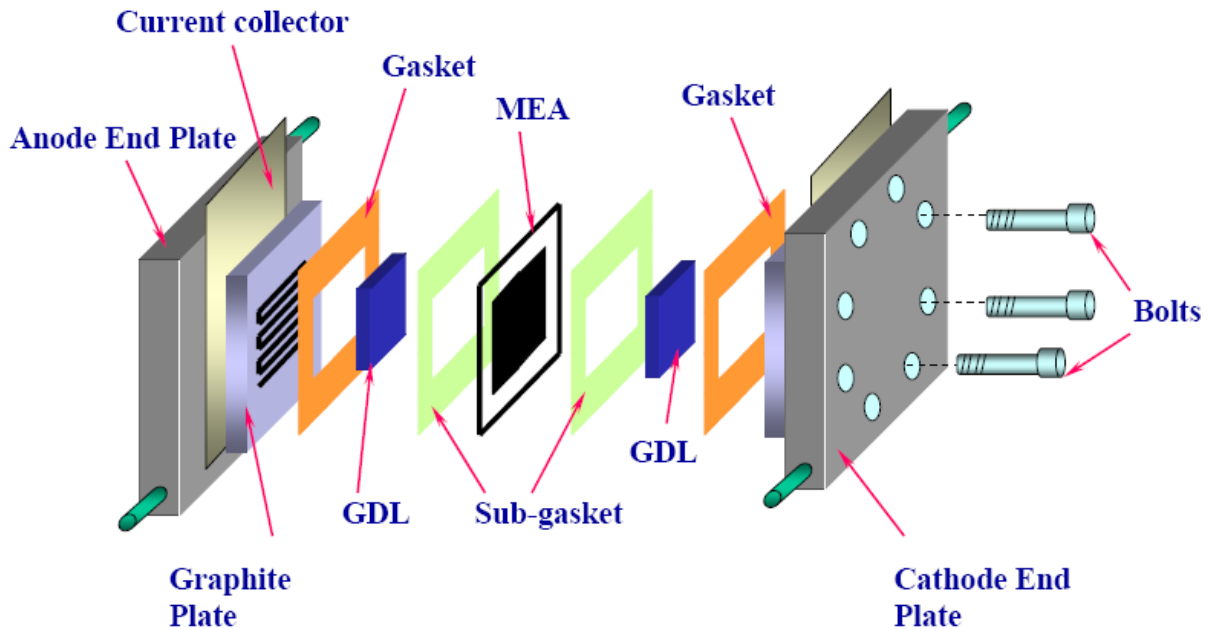


Ένα PEM fuel cell αποτελείται από τρία βασικά συστατικά μέρη: (α) ένα αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (κάθοδος), (β) ένα θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο (άνοδος) και (γ) μια μεμβράνη πολυμερούς η οποία λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης. Η απλή χημεία η οποία λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα PEM fuel cell έχει ως βάση την οξείδωση του υδρογόνου στην πλευρά της ανόδου και την αναγωγή του οξυγόνου στην πλευρά της καθόδου. Τα πρωτόνια (H^+) μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω της πολυμερούς μεμβράνης, που λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης, και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κλειστού κυκλώματος. Στην πλευρά της καθόδου το οξυγόνο αντιδρά με τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που έχουν παραχθεί από τη διάσπαση του υδρογόνου σχηματίζοντας νερό και παράγοντας θερμότητα. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος περιέχουν καταλύτη, συνήθως πλατίνα, ο οποίος έχει ως βασική λειτουργία την μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης των αντιδράσεων και την επιτάχυνση της όλης διεργασίας.



Εικόνα 9 Η λειτουργία ενός PEM Fuel Cell (F. Barbir, Fuel Cell Tutorial, presented at Future Car Challenge Workshop, Dearborn)

Τα Συστατικά Μέρη ενός PEM Fuel Cell και οι Ιδιότητες τους



Εικόνα 10 Τα συστατικά μέρη ενός PEM Fuel Cell (Pil Hyong Lee, Sang Seok Han and Sang Soon Hwang*)

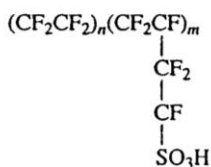
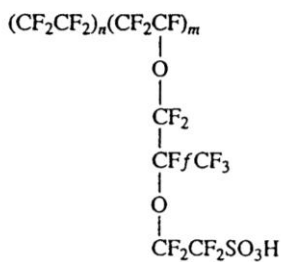
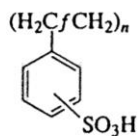
Three-Dimensional Transport Modeling for Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Τα μέρη ενός PEM Fuel Cell είναι τα εξής:

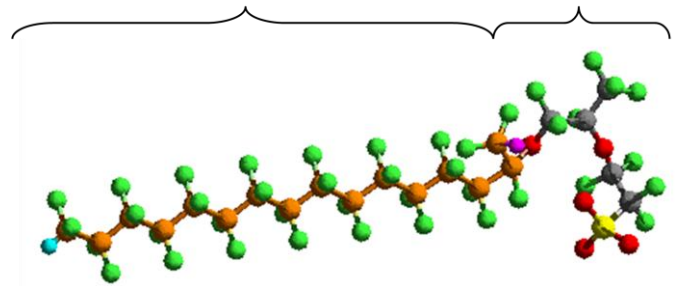
- η μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (Ion Exchange Membrane)
- Τα στρώματα διάχυσης των αερίων (Gas Diffusion Layers)
- Τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου
- Τα κανάλια της ανόδου και της καθόδου
- Οι διπολικές πλάκες

Η Μεμβράνη Ανταλλαγής Ιόντων (Ion Exchange Membrane)

Το βασικό χαρακτηριστικό που πρέπει να έχει η μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων είναι η υψηλή αγωγιμότητα των πρωτονίων. Επιπλέον, πρέπει να συνιστά ένα επαρκές φράγμα στην ανάμειξη του καυσίμου (υδρογόνου) και του οξυγόνου και ταυτοχρόνως πρέπει να είναι χημικά και μηχανικά σταθερή για να ανταπεξέρχεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο περιβάλλον της κυψέλης καυσίμου (Zawodzinski n.d.). Συνήθως, οι μεμβράνες οι οποίες χρησιμοποιούνται στα PEM fuel cells είναι κατασκευασμένες από perfluorocarbon-sulfonic acid ionomer (PSA). Αυτό είναι ουσιαστικά ένα συμπολυμερές του tetrafluoroethylene (TFE) και διαφόρων μονομερών του perfluorosulfonate. Το πιο γνωστό υλικό για την κατασκευή των μεμβρανών αυτών είναι το Nafion® το οποίο παράγεται από τη χημική βιομηχανία Dupont και χρησιμοποιεί το υλικό perfluoro sulfonylfluoride ethyl-propyl-vinyl ether (PSEPVE). Παρεμφερή υλικά έχουν αναπτυχθεί από εταιρείες όπως η Asahi Glass (Flemion®), Asahi Chemical (Aciplex®), Chlorine Engineers ("C" membrane) ενώ η Dow Chemical. W.L. Gore and Associates έχει αναπτύξει μια συνθετική μεμβράνη, την GoreSelect®, η οποία αποτελείται από ένα συστατικό παρόμοιο με το Teflon που παρέχει μηχανική αντοχή, σταθερότητα διαστάσεων καθώς και ένα μέρος perfluorosulfonic οξέως το οποίο παρέχει υψηλή πρωτονιακή αγωγή. Οι Nafion® μεμβράνες παράγονται από τη Dupont σε διάφορα μεγέθη και πάχη.



Backbone
(tetrafluoroethylene) Side chain



Εικόνα 11 Το μόριο του πολυμερούς της Μεμβράνης (DuPont)



Οι βασικές ιδιότητες της μεμβράνης ενός PEM fuel cell είναι η πρωτονιακή αγωγιμότητα, η μεταφορά νερού, καθώς και η επιλεκτική διαπερατότητα από τα αέρια. Οι φυσικές ιδιότητες που πρέπει να έχει είναι μηχανική αντοχή και σταθερότητα διαστάσεων. Όλες αυτές οι ιδιότητες είναι άμεσα συνδεδεμένες με την περιεκτικότητα της μεμβράνης σε νερό. Η περιεκτικότητα της μεμβράνης σε νερό εκφράζεται συνήθως σε γραμμάρια νερού προς γραμμάρια πολυμερούς σε ξηρή κατάσταση ή σε αριθμό μορίων νερού ανά ομάδες σουλφονικού οξέως το οποίο είναι παρόν μέσα στο πολυμερές, $\lambda = N(\text{H}_2\text{O})/N(\text{SO}_3\text{H})$. Το μέγιστο ποσό νερού στη μεμβράνη εξαρτάται από την προ-επεξεργασία της μεμβράνης και την κατάσταση του νερού το οποίο χρησιμοποιείται για την εξισορρόπηση της. Μια Nafion μεμβράνη, η οποία έχει εξισορροπηθεί με νερό σε υγρή φάση, μπορεί να χωρέσει μέχρι και 22 μόρια νερού ανά σουλφονική ομάδα, ενώ το μέγιστο ποσό νερού σε αέρια φάση, που αντιστοιχεί σε 100% σχετική υγρασία στο περιβάλλον αέριο, είναι περίπου 14 μόρια νερού ανά σουλφονική ομάδα (Zawodzinski n.d.). Η πρωτονιακή αγωγιμότητα των PFSA μεμβρανών εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητα σε νερό και από την θερμοκρασία. Σε μια μεμβράνη γεμάτη με νερό ($\lambda = 22$) η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι περίπου $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου ενώ όπου $\lambda = 14$ (όταν η μεμβράνη είναι σε ισορροπία με νερό σε αέρια φάση) είναι περίπου $0,06 \text{ S cm}^{-1}$ (T.A. Zawodzinski n.d.). Η πρωτονιακή αγωγιμότητα αυξάνεται απότομα με τη θερμοκρασία και στους $80 \text{ }^\circ\text{C}$ μπορεί να φτάσει μέχρι και $0,18 \text{ S cm}^{-1}$ για μια μεμβράνη βουτηγμένη στο νερό. Βασισμένοι σε αυτές τις μετρήσεις, οι (T.E. Springer and S. Gottesfeld n.d.) συνέδεσαν την ιοντική αγωγιμότητα (σε S cm^{-1}) με την ποσότητα σε νερό και τη θερμοκρασία με βάση την παρακάτω εξίσωση:

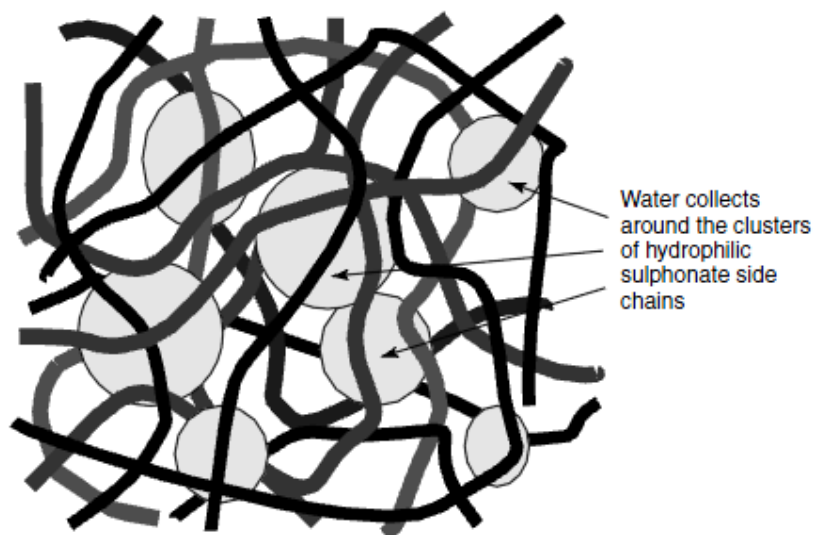
$$\kappa = (0.005139\lambda - 0.00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Εικόνα 12 Ιοντική αγωγιμότητα (Springer et al)

Αφού το νερό διαδραματίζει σημαντικότατο ρόλο στην πρωταρχική λειτουργία της μεμβράνης, που είναι η πρωτονιακή αγωγιμότητα, η διατήρηση της υψηλής

περιεκτικότητας νερού στη μεμβράνη έχει ιδιαίτερη σημασία. Αρκετοί μηχανισμοί επηρεάζουν την μεταφορά του νερού κατά μήκος μιας πολυμερούς μεμβράνης και ο συνδυασμός τους καθορίζει την περιεκτικότητά του νερού σε αυτή. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι οι παρακάτω:

- Σχηματισμός νερού στην πλευρά της καθόδου με ρυθμό ανάλογο της παραγωγής του ρεύματος,
- Η ηλεκτροοσμωτική συμπαράσυρση (Electroosmotic drag) από την πλευρά της ανόδου στην πλευρά της καθόδου καθώς τα πρωτόνια που μεταφέρονται συμπαρασύρουν ένα ή παραπάνω μόρια νερού,
- Η αντίστροφη διάχυση (back diffusion) λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης του νερού κατά μήκος της μεμβράνης,
- Η υδραυλική διαπερατότητα λόγω της διαφοράς πίεσης (εάν αυτή υπάρχει) μεταξύ των πλευρών της ανόδου και της καθόδου.



Εικόνα 13Η λειτουργία των σουλφονικών ομάδων της μεμβράνης (Fuel Cell Systems explained/Larminie & Dicks, February 2000)

Ηλεκτρόδια Ανόδου και Καθόδου

Το ηλεκτρόδιο μια κυψέλης καυσίμου είναι ουσιαστικά ένα στρώμα λεπτού καταλύτη συμπιεσμένο μεταξύ της μεμβράνης και ενός πορώδους ηλεκτρικά αγώγιμου υποστρώματος. Είναι το στρώμα όπου οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα. Πιο συγκεκριμένα, οι ηλεκτροχημικές αυτές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Εφόσον υπάρχουν τρία στοιχεία (species) που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (τα αέρια, τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια) οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να λάβουν χώρα μόνο σε τμήμα της επιφάνειας του καταλύτη όπου και τα τρία αυτά στοιχεία έχουν πρόσβαση. Η ζώνη όπου μπορούν να λάβουν χώρα οι εν λόγω αντιδράσεις μπορεί να μεγεθυνθεί με τις εξής διεργασίες: (α) κάνοντας πιο «τραχιά» την επιφάνεια της μεμβράνης και/ή (β) μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη και/ή (γ) ενσωματώνοντας ιονομερές στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο πιο κοινός καταλύτης στα PEM fuel cells για την οξείδωση του υδρογόνου και την αναγωγή του οξυγόνου είναι η Πλατίνα (Pt). Στα πρώτα χρόνια ανάπτυξης των PEMFC χρησιμοποιούνταν μεγάλες ποσότητες πλατίνας ως καταλύτης (μέχρι και 28 mg cm^{-2}). Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 με τη χρήση καταλυτών κατάλληλα στηριζομένων η ποσότητα αυτή μειώθηκε σε $0,3\text{--}0,4 \text{ mg cm}^{-2}$. Ουσιαστικά αυτό που επηρεάζει τις αντιδράσεις είναι η συνολική επιφάνεια του καταλύτη και όχι το βάρος και η μάζα του. Γι' αυτό είναι πολύ σημαντικό να έχουμε μικρά σωματίδια πλατίνας μεγέθους από 4 nm και κάτω, με μεγάλη επιφάνεια η οποία να έχει κατανεμηθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υλικού στήριξης του καταλύτη. Το υλικό στήριξης του καταλύτη συνήθως αποτελείται από σκόνη άνθρακα με μεγέθη σωματιδίων περίπου 40 nm και επιφάνεια μεγαλύτερη από $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ένα τυπικό υλικό στήριξης είναι το Vulcan XC72R από την εταιρεία Cabot, υπάρχουν βέβαια και άλλα υλικά όπως τα Black Pearls BP 2000 της Ketjen Black Intl. ή το Chevron Shawinigan (Hogarth n.d.). Για να ελαχιστοποιήσουμε τις απώλειες της κυψέλης λόγω του ρυθμού μεταφοράς των πρωτονίων και της διαπερατότητας των αντιδρώντων αερίων στο βαθύτερο στρώμα του ηλεκτροκαταλύτη, το στρώμα αυτό πρέπει να είναι όσο το δυνατόν λεπτότερο. Παράλληλα, η ενεργή επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να μεγιστοποιηθεί και προς τούτο τα σωματίδια της πλατίνας (Pt) πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερα. Γι' το λόγο αυτό πρωταρχικά



πρέπει να επιλεγεί υψηλή αναλογία Pt/C (>40% κατά βάρος). Εν τούτοις, με μικρότερα σωματίδια πλατίνας και συνεπώς μεγαλύτερη επιφάνεια μετάλλου μπορεί να επιτευχθεί μείωση της ποσότητας του καταλύτη. Γενικά, μεγαλύτερη ποσότητα Pt αυξάνει τη διαφορά δυναμικού υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει κατάλληλο πάχος στρώματος καταλύτη και ότι γίνεται πλήρης και ορθολογική χρήση αυτού (H.A. Gasteiger n.d.).

Υπάρχουν αρκετοί παραγωγοί MEAs (Membrane Electrode Assemblies), όπως η Dupont, η 3M, Johnson Matthey, W.L. Gore & Associates, Dmc² και Degussa. Οι μέθοδοι παραγωγής τους είναι απόρρητοι. Σήμερα, δεν υπάρχουν καταλύτες εναλλακτικοί της πλατίνας. Υπάρχουν μερικοί ηλεκτροκαταλύτες κατασκευασμένοι από κράμα πλατίνας με υλικό στήριξης από άνθρακα οι οποίοι προσφέρουν 25 mV αύξηση στην απόδοση σε σύγκριση με τους απλούς ηλεκτροκαταλύτες πλατίνας. Πλην όμως, μόνο οι πολύ σταθεροί ηλεκτροκαταλύτες κατασκευασμένοι από μεταλλικά κράματα που έχουν ως βάση την πλατίνα (Pt-based metal alloys), όπως οι PtCr, PtZr ή PtTi μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα PEMFC επειδή οι περισσότεροι από αυτούς χάνουν τη μεταλλική τους βάση από perfluorinated σουλφονικό οξύ στο ηλεκτροκαταλυτικό στρώμα και τη μεμβράνη (Hogarth n.d.). Η έρευνα στο πεδίο αυτό σήμερα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών για την αναγωγή του οξυγόνου σε όξινο περιβάλλον έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η κατασκευή υλικών με μεγαλύτερη ενεργότητα από την πλατίνα.

Στρώματα Διάχυσης Αερίων (Gas Diffusion Layers)

Οι απαιτούμενες ιδιότητες των στρωμάτων διάχυσης αερίων συνδέονται άμεσα με τις απαιτούμενες λειτουργίες τους (M.F. Mathias n.d.), ειδικότερα:

- Πρέπει να έχουν το απαιτούμενο πορώδες έτσι ώστε να επιτρέπουν ταυτόχρονα τη ροή των αντιδρώντων αερίων καθώς και τη ροή του απαιτούμενου νερού, οι οποίες σημειωτέον είναι αντίρροπες. Ανάλογα με το σχεδιασμό του πεδίου ροής, η



- διάχυση τόσο μέσα στο στρώμα όσο και κατά μήκος αυτού είναι αντιστοίχου σημασίας.
- Πρέπει να έχουν ηλεκτρική αλλά και θερμική αγωγιμότητα τόσο μέσα στο στρώμα όσο και κατά μήκος αυτού.
 - Καθώς το στρώμα του καταλύτη είναι κατασκευασμένο από ξεχωριστά μικρά σωματίδια, οι πόροι του στρώματος διάχυσης αερίου στην πλευρά του στρώματος του καταλύτη δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλοι.
 - Πρέπει να έχουν επαρκή ακαμψία ώστε να στηρίζουν την εύκαμπτη ΜΕΑ. Ταυτόχρονα πρέπει να διαθέτουν και ικανή ελαστικότητα ώστε να διασφαλίζεται η βέλτιστη ηλεκτρική επαφή.

Οι ανωτέρω εν μέρει αντιφατικές ιδιότητες συναντώνται στα νήματα άνθρακα (carbon fiber materials) όπως είναι τα φύλλα ινών άνθρακα και τα υφάσματα από ίνες άνθρακα. Αυτά τα μέσα διάχυσης κατασκευάζονται κατά κανόνα με υδροφοβικές ιδιότητες έτσι ώστε να αποφεύγεται το πλημμύρισμα τους. Συνήθως, το στρώμα διάχυσης αερίων τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου είναι επεξεργασμένα με PTFE. Ένα μεγάλο εύρος από PTFE συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί σαν μέσα διάχυσης για τα PEMFC (5% έως 30%), με πιο κοινή μέθοδο την εμβάπτιση του μέσου διάχυσης μέσα ένα διάλυμα PTFE. Στη συνέχεια το μέσο διάχυσης οδηγείται σε στεγνωτήρα. Επιπλέον, η επιφάνεια επαφής του στρώματος διάχυσης αερίων και του στρώματος του καταλύτη μπορεί να πληρωθεί με ένα μικρό πορώδες στρώμα κάποιου καλυπτικού υλικού για να διασφαλίσει τη βέλτιστη ηλεκτρική επαφή καθώς και την αποδοτικότερη μεταφορά του νερού μέσα και έξω από το στρώμα διάχυσης. Αυτό το λεπτό στρώμα αποτελείται από σωματίδια άνθρακα ή γραφίτη αναμεμειγμένα με PTFE. Το μέγεθος των πόρων που προκύπτουν έχει εύρος από 0,1 έως 0,5 μm , δηλαδή μικρότερο ακόμα και από το μέγεθος των πόρων των φύλων νημάτων άνθρακα (carbon fiber papers) (20–50 μm) (M.F. Mathias n.d.).



Διπολικές Πλάκες (Bipolar Plates)

Οι διπολικές πλάκες έχουν πολλαπλές λειτουργίες σε ένα κελί μιας κυψέλης καυσίμου.

Οι απαιτούμενες ιδιότητες έχουν άμεση σχέση με τις απαιτούμενες λειτουργίες τους (F. Barbir n.d.), ειδικότερα:

- ενώνουν τα κελιά σε σειρά, ως εκ τούτου πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγίμες,
- διαχωρίζουν τα αέρια από κελί σε κελί γι' αυτό πρέπει να είναι μη διαπερατές από αυτά,
- προμηθεύουν το κελί με διαρθρωτική στήριξη ως εκ τούτου πρέπει να έχουν την απαιτούμενη αντοχή και ταυτοχρόνως πρέπει να έχουν μικρό βάρος,
- μεταφέρουν τη θερμότητα από τα εν λειτουργία κελιά στα κρύα κελιά ως εκ τούτου πρέπει να έχουν θερμική αγωγιμότητα, και
- συνήθως φιλοξενούν τα κανάλια ροής και γι' αυτό πρέπει να είναι ομοιόμορφες.

Επιπρόσθετα, πρέπει να έχουν αντίσταση στην οξείδωση λόγω του περιβάλλοντος μέσα στην κυψέλη καυσίμου αλλά δεν πρέπει να είναι κατασκευασμένες από σπάνια και ακριβά υλικά. Για να κρατηθεί το κόστος σε χαμηλά επίπεδα δεν πρέπει μόνο το υλικό κατασκευής να είναι φθηνό αλλά και η κατασκευαστική μέθοδος πρέπει να είναι κατάλληλη για μαζική παραγωγή.

Γενικά, δύο οικογένειες υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή PEM fuel cell διπολικών πλακών, η πρώτη είναι από συνθετικό γραφίτη και η δεύτερη από μέταλλο. Οι διπολικές πλάκες είναι εκτεθειμένες σε ένα ιδιαίτερα οξειδωτικό περιβάλλον μέσα στην κυψέλη καυσίμου (pH 2–3 και θερμοκρασία 60– 80 °C). Τα κοινά μέταλλα, όπως το αλουμίνιο, το αστάλι, το τιτάνιο ή το νικέλιο θα διαβρώνονταν μέσα στο περιβάλλον της κυψέλης και τα ιόντα του διαλυμένου μετάλλου θα διαχέονταν μέσα στη μεμβράνη με



αποτέλεσμα την μείωση της ιοντικής αγωγιμότητάς της και τη μείωση του χρόνου ζωής του fuel cell. Επιπλέον, ένα στρώμα διάβρωσης στην επιφάνεια μιας διπολικής πλάκας θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Λόγω αυτών των φαινομένων οι μεταλλικές πλάκες πρέπει να είναι επαρκώς καλυμμένες με ένα υλικό που προσφέρει αντίσταση στην διάβρωση χωρίς να μειώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Υλικά με τέτοιες ιδιότητες είναι ο γραφίτης, ο άνθρακας σε κρυσταλλική δομή διαμαντιού, αγώγιμα πολυμερή, οργανικά πολυμερή, ευγενή μέταλλα, νιτρίδια των μετάλλων, καρβίδια των μετάλλων κ.ά. Οι διπολικές πλάκες άνθρακα είναι κατασκευασμένες από θερμοπλαστικά (πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο ή «polyvinylidene fluoride») ή θερμοστατικές ρητίνες (phenolic, epoxies και vinyl esters) με πληρωτικά υλικά (όπως η σκόνη άνθρακα, γραφίτη, κ.ά.), μετά ή άνευ ενίσχυσης με ίνες. Τα υλικά αυτά είναι κατά κανόνα χημικώς σταθερά στο περιβάλλον της κυψέλης καυσίμου αν και, σε βάθος χρόνου, μερικά από αυτά είναι δυνατόν να αποσυντεθούν.

Μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες μιας διπολικής πλάκας σε μια κυψέλη καυσίμου είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η τυπική ηλεκτρική αγωγιμότητα μιας διπολικής πλάκας κατασκευασμένης από συνθετικό γραφίτη κυμαίνεται μεταξύ 50 και 200 S cm⁻¹. Ο καθαρός γραφίτης έχει αγωγιμότητα 680 S cm⁻¹ ενώ οι μεταλλικές πλάκες έχουν κατά κανόνα πολλαπλάσια αγωγιμότητα (V. Mishra n.d.).



Σύστημα Υποστήριξης ενός PEM Fuel Cell:

Μια κυψέλη καυσίμου είναι προφανώς η καρδιά του συνολικού συστήματος PEM Fuel Cell, πλην όμως χωρίς το σύστημα υποστήριξης η κυψέλη καυσίμου θα ήταν άχρηστη. Ένα τυπικό σύστημα υποστήριξης κυψέλης καυσίμου εμπεριέχει τα παρακάτω υπο-συστήματα:

- Σύστημα παροχής οξυγόνου-αέρα (oxidant supply -oxygen or air- system)
- Σύστημα παροχής καυσίμου (fuel supply -hydrogen or hydrogen-rich gas- system)
- Σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας
- Σύστημα ελέγχου του νερού - υγρασίας

Ο πιο απλός τρόπος για να τροφοδοτήσουμε υδρογόνο από μια δεξαμενή σε ένα fuel cell είναι η μέθοδος «deadend». Ένα τέτοιο σύστημα θα απαιτούσε μόνο ένα ρυθμιστή πίεσης ο οποίος θα εξασφάλιζε την ομαλή τροφοδοσία από την υψηλής πίεσης δεξαμενή αποθήκευσης του υδρογόνου στο χαμηλής πίεσης fuel cell. Εν τούτοις, μια μακροχρόνια λειτουργία σε «deadend mode» θα ήταν εφικτή μόνο με πολύ καθαρά αέρια όπως καθαρό υδρογόνο και καθαρό οξυγόνο. Οποιαδήποτε προσμίξεις στο υδρογόνο θα συγκεντρώνονταν σε βάθος χρόνου στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου, δημιουργώντας σωρεία προβλημάτων, συμπεριλαμβανομένου του νερού σε αέρια φάση που θα μπορούσε να παραμείνει (όταν η αντίστροφη διάχυση είναι μεγαλύτερη από την ηλεκτροοσμωτική συμπαράσυρση). Επιπροσθέτως το άζωτο θα μπορούσε να διαχυθεί από την πλευρά του αέρα μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία στη συγκέντρωση. Για να αποφευχθεί αυτή η συγκέντρωση προσμίξεων αλλά και αδρανών αερίων όπως το άζωτο, είναι σκόπιμο να προηγηθεί καθαρισμός του τμήματος αποθήκευσης του υδρογόνου. Αυτό μπορεί να προγραμματιστεί είτε με βάση τη μεταβολή της διαφοράς δυναμικού του κελιού είτε με βάση το χρόνο. Αν ο καθαρισμός του υδρογόνου δεν είναι δυνατός ή επιθυμητός για λόγους ασφαλείας, το επιπλέον υδρογόνο μπορεί να διοχετευτεί μέσα από το κελί και το μη χρησιμοποιούμενο υδρογόνο - με μια επιστροφή - να επιστρέψει στην είσοδο με μια αντλία.



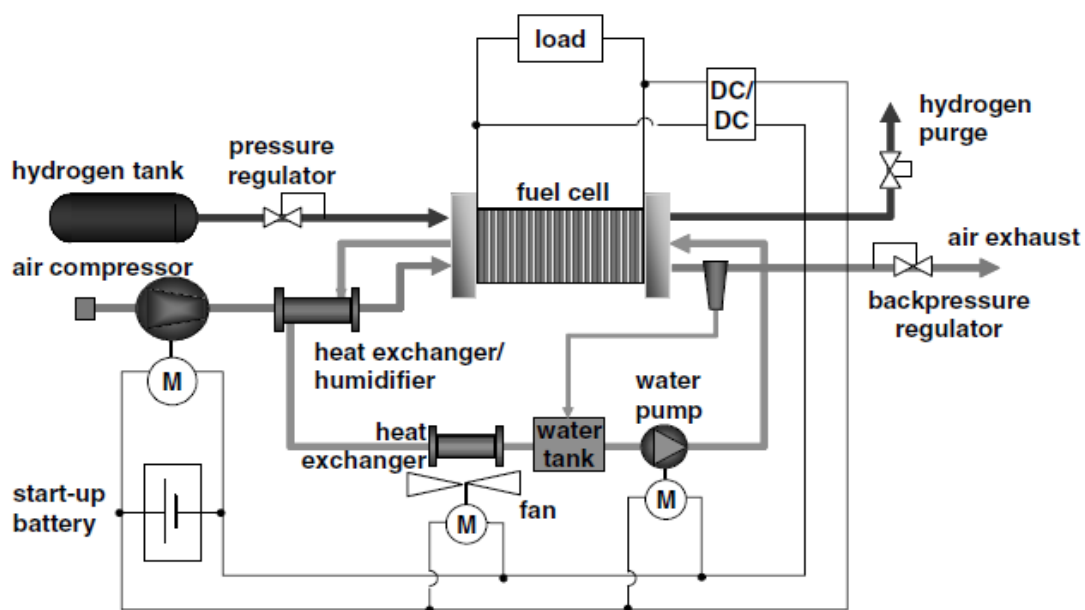
Το υδρογόνο που τροφοδοτείται στην κυψέλη γενικά πρέπει να έχει σχετική υγρασία 100% έτσι ώστε να αποφευχθεί η ξήρανση της μεμβράνης λόγω της ηλεκτροοσμωτικής συμπαράσυρσης. Προς τούτο απαιτείται η χρήση ενός υγραντήρα στην είσοδο του κελιού τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Το υδρογόνο μπορεί να υγρανθεί με είσοδο νερού και ταυτόχρονα να θερμανθεί έτσι ώστε να επιταχυνθεί η εξάτμιση του νερού αυτού. Υπάρχει επίσης σύστημα εφύγρανσης του ρεύματος του υδρογόνου με μεμβράνη ανταλλαγής υγρασίας αλλά και θερμότητας (membrane humidifier). Ο αέρας ο οποίος εισέρχεται στο κανάλι της καθόδου πρέπει επίσης να εφυγρανθεί πριν εισέλθει. Για την διαδικασία αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα παρακάτω συστήματα υγραντήρων:

- Φυσαλιδοποίηση του αερίου μέσα σε νερό (bubbling of gas through water)
- Απευθείας εισροή νερού ή ατμού μέσα στο ρεύμα αέρα-υδρογόνου
- Εναλλαγή νερού και θερμότητας μέσα από μεμβράνη
- Ανταλλαγή νερού και θερμότητας πάνω σε μια απορροφητική επιφάνεια (enthalpy wheel humidifier)

Στην έξοδο του κελιού, συνήθως υπάρχει ποσότητα υγρού νερού η οποία μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από το ρεύμα αέρα το οποίο εξέρχεται από το κελί με ένα απλό διαχωριστή υγρού αερίου. Το νερό το οποίο συγκεντρώνεται στην έξοδο μπορεί να αποθηκευθεί και επαναχρησιμοποιηθεί είτε για ψύξη είτε για εφύγρανση. Το νερό και η θερμότητα είναι τα υπο-προϊόντα της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου και το υποστηρικτικό της σύστημα πρέπει να είναι έτσι σχεδιασμένο ώστε να έχει προβλεφθεί η αφαίρεσή τους. Τόσο το νερό όσο και η θερμότητα από το κελί μπορούν έστω και σε μικρά ποσοστά να επαναχρησιμοποιηθούν, π.χ. για την εφύγρανση των αντιδρώντων αερίων της εισόδου.

Η διαχείριση του νερού και της θερμότητας μπορούν να ενσωματωθούν σε ένα και μοναδικό υποσύστημα εάν απιονισμένο νερό χρησιμοποιείται για την ψύξη του κελιού. Σε αυτή την περίπτωση το νερό απορροφάει τη θερμότητα που παράγεται από το κελί και το

ίδιο νερό και η θερμότητα χρησιμοποιούνται για την εφύγρανση των αντιδρώντων αερίων. Η απομένουσα θερμότητα πρέπει να απορριφθεί στο περιβάλλον μέσα από έναν εναλλάκτη θερμότητας. Για συστήματα υδρογόνου αέρα συνήθως χρησιμοποιείται ένας εναλλάκτης θερμότητας (radiator). Η ποσότητα θερμότητας που απορρίπτεται είναι εύκολα υπολογίσιμη μέσα από τα ισοζύγια ενέργειας του κελιού και του υγραντήρα. Το μέγεθος του εναλλάκτη θερμότητας εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του ψυκτικού μέσου (νερό) και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Γι' αυτό το λόγο είναι προτιμότερο να λειτουργεί το fuel cell σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε συστήματα όπου το μέγεθος των εξαρτημάτων του κελιού είναι μεγάλης σημασίας. Παρ' όλα αυτά η πίεση λειτουργίας και το ισοζύγιο του νερού πρέπει να ληφθούν υπόψη όταν αποφασίζουμε τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού. Πρέπει να σημειωθεί ότι μικρά συστήματα κυψέλης καυσίμου μπορεί να ψυχθούν απλά με αέρα. Σε αυτή την περίπτωση ένας ανεμιστήρας αντικαθιστά το ψυκτικό σύστημα. Η επαναχρησιμοποίηση της άχρηστης θερμότητας η οποία συσσωρεύεται από τον αέρα δεν είναι πρακτική γενικά αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέσο για την θέρμανση των δεξαμενών των υδριδίων των μετάλλων. Για πολύ μικρές μονάδες είναι δυνατό να σχεδιαστεί και να λειτουργήσει ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου μόνο με τροφοδοσία παθητικού αέρα, βασιζόμενο ουσιαστικά σε φυσική συναγωγή με τον αέρα.



Εικόνα 14 Το συνολικό σύστημα του Fuel Cell



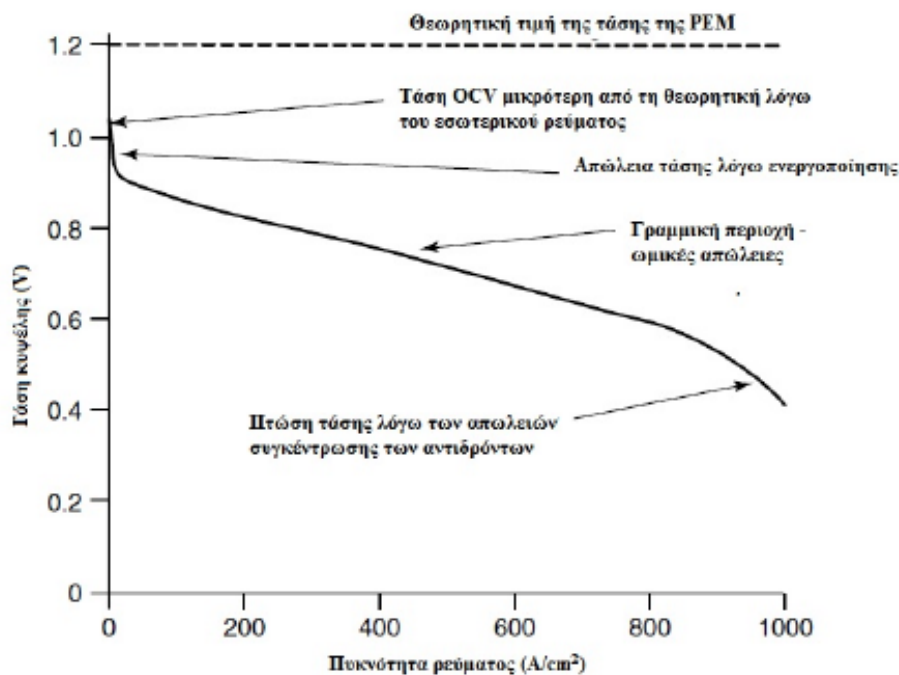
Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που μπορεί να επιτευχθεί σε ένα κελί το οποίο στηρίζεται σε ψύξη με ελεύθερη συναγωγή περιορίζεται συνήθως σε ένα εύρος από 0,1–0,15 A/cm².

Η αποδοτικότητα ενός τέτοιου συστήματος είναι περίπου 40%. Τα συστήματα που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο μπορούν να πετύχουν απόδοση μέχρι 50% και αυτά που χρησιμοποιούν καθαρό οξυγόνο σαν οξειδωτικό μέσο μπορούν να πετύχουν απόδοση μεγαλύτερη του 50%.

Αποδοτικότητα και Δυναμικό ενός PEMFC

Δυναμικό του Fuel Cell

Η τάση του fuel cell είναι το πιο σημαντικό τμήμα της μοντελοποίησης του. Αυτό συμβαίνει γιατί το δυναμικό αλλάζει ανάλογα με τα διάφορα φορτία αλλά και τις συνθήκες λειτουργίας. Το δυναμικό του κελιού αλλά και το δυναμικό του συστήματος κελιών μπορούν να υπολογιστούν με βάση την μοντελοποίηση του ιδανικού δυναμικού του κελιού και των απωλειών τάσης. Οι απώλειες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: ωμικές (ohmic), συγκέντρωσης (concentration) και ενεργοποίησης (activation losses).



Εικόνα 15 Οι απώλειες δυναμικού σε ένα PEM Fuel Cell (Lee & T Lalk; Modeling fuel cell stack systems; Journal of Power Sources 73, 1998)

Εάν η κυψέλη καυσίμου λειτουργούσε ιδανικά και μετέτρεπε όλη τη χημική ενέργεια των αντιδρώντων σε ηλεκτρική, το ιδανικό δυναμικό του κελιού (θερμοδυναμικά αντιστρέψιμο δυναμικό κελιού) θα ήταν στους 25 °C και σε πίεση 1 ατμόσφαιρας ίσο με 1,23 volts. Καθώς το fuel cell θερμαίνεται φτάνοντας στη θερμοκρασία λειτουργίας (περίπου 80 °C) το ιδανικό δυναμικό του κελιού πέφτει στα 1,18 volts. Επιπλέον, υπάρχουν και πολλοί άλλοι



παράγοντες που μειώνουν περαιτέρω το δυναμικό αυτό. Το δυναμικό του κελιού είναι ένας πολύ καλός δείκτης της ηλεκτρικής απόδοσης. Όσο χαμηλότερο είναι το δυναμικό τόσο χαμηλότερη είναι η ηλεκτρική απόδοση και τόσο περισσότερη ποσότητα χημικής ενέργειας, η οποία ελευθερώνεται στο σχηματισμό του νερού, μετατρέπεται σε θερμότητα.

Οι βασικές απώλειες οι οποίες συμμετέχουν στη μείωση του δυναμικού του κελιού είναι:

- **Απώλειες ενεργοποίησης:** Οι απώλειες ενεργοποίησης είναι αποτέλεσμα της ενέργειας που χρειάζεται για την έναρξη της αντίδρασης. Αυτό είναι κατά βάση αποτέλεσμα της αποδοτικότητας του καταλύτη. Όσο καλύτερος είναι ο καταλύτης τόσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, με αποτέλεσμα να έχουμε μικρότερες απώλειες ενεργοποίησης. Η πλατίνα αποτελεί έναν εξαιρετικό καταλύτη παρ' όλα αυτά υπάρχει μεγάλη προοπτική για νέα καλύτερα και αποδοτικότερα υλικά. Ένας περιοριστικός παράγοντας στην πυκνότητα ρεύματος που παράγεται από ένα fuel cell είναι η ταχύτητα με την οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Η αντίδραση της καθόδου (η αναγωγή του οξυγόνου) είναι περίπου 100 φορές πιο αργή από την αντίδραση της ανόδου με αποτέλεσμα να περιορίζει την πυκνότητα ρεύματος άρα και την απόδοση.

- **Ωμικές απώλειες:** Οι ωμικές απώλειες είναι αποτέλεσμα όλων μαζί των αντιστάσεων των διαφόρων στοιχείων του fuel cell. Αυτό συμπεριλαμβάνει τις αντιστάσεις των υλικών των ηλεκτροδίων, την αντίσταση της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης και την αντίσταση των διαφόρων συνδέσεων.

- **Απώλειες συγκέντρωσης (ή απώλειες μεταφοράς μάζας):** Αυτές οι απώλειες είναι αποτέλεσμα της τοπικής μείωσης της συγκέντρωσης του υδρογόνου και του οξυγόνου στα ηλεκτρόδια. Για παράδειγμα, μετά την αντίδραση νέες μάζες αερίων πρέπει να γίνουν άμεσα διαθέσιμες πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, με τη συγκέντρωση του νερού στην κάθοδο, ειδικά σε υψηλά ρεύματα, οι επιφάνειες του καταλύτη μπορούν να «σκεπαστούν» αποτρέποντας το οξυγόνο να πλησιάσει. Είναι λοιπόν πολύ σημαντικό η περίσσια νερού να αφαιρείται το συντομότερο δυνατόν έτσι ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο.



Απώλειες Συγκέντρωσης

Οι απώλειες συγκέντρωσης συνδέονται άμεσα με την πτώση του δυναμικού του κελιού σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι εν λόγω απώλειες σχετίζονται κατά βάση με την ενέργεια που καταναλώνεται έτσι ώστε το υδρογόνο να διασπαστεί σε ηλεκτρόνια και πρωτόνια και τα πρωτόνια να ταξιδέψουν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια να ενωθούν με το οξυγόνο αλλά και με τα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν από το εξωτερικό κύκλωμα. Μέσα από πειράματα ο Tafel μπόρεσε και περιέγραψε μαθηματικά τις απώλειες αυτές:

Εξίσωση Tafel

Μέσα από πειράματα ο Tafel κατάφερε να αποδείξει την άμεση συσχέτιση μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος και της τάσης σε χαμηλά ρεύματα. Η σχέση αυτή παρουσιάζεται σε μορφή φυσικού αλγορίθμου έτσι ώστε να γίνει πιο κατανοητή.

$$V = A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right) \quad (\text{V. Mishra n.d.})$$

Για να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε τις τιμές του A στην πειραματική εξίσωση Tafel έχει προηγηθεί ο προσδιορισμός της θεωρητικής τιμής (V. Mishra n.d.)

$$A = \frac{RT}{2aF} \quad (\text{V. Mishra n.d.})$$



Σε αυτή την εξίσωσή το R είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων, το T είναι η θερμοκρασία σε Kelvin ή Rankie, και το F είναι η σταθερά Faradays. Το μέγεθος α είναι γνωστό ως συντελεστής μεταφοράς φορτίου και είναι καθαρό μέγεθος. Αυτή η τιμή περιγράφει το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται για την μεταβολή του ρυθμού μια ηλεκτροχημικής αντίδρασης (V. Mishra n.d.). Η τιμή αυτή έχει να κάνει με το υλικό και αλλάζει. Επομένως η τιμή του A εξαρτάται από τις ιδιότητες του κάθε υλικού.

Ωμικές Απώλειες

Οι ωμικές απώλειες είναι πολύ σημαντικές σε όλες τις ηλεκτρονικές συσκευές έτσι λοιπόν και το fuel cell δεν αποτελεί εξαίρεση σε αυτόν τον κανόνα. Αυτές οι απώλειες λαμβάνουν χώρα λόγω της αντίστασης που συναντούν τα ηλεκτρόνια κατά την ροή τους κυρίως μέσα στις διπολικές πλάκες. Είναι της κλασικής ωμικής μορφής αλλά πολλές φορές μπορούν να περιγραφούν με βάση την πυκνότητα ρεύματος και την αντίσταση της επιφάνειας. Αυτό επιτρέπει την αξιολόγηση της απόδοσης ενός κελιού αφού η συντριπτική πλειοψηφία των κελιών είναι αξιολογήσιμη με βάση την πυκνότητα ρεύματος.

$$V = ir \quad (\text{V. Mishra n.d.})$$

Όπου i είναι η πυκνότητα ρεύματος και r είναι η ειδική αντίσταση της επιφάνειας. Είναι εύκολο λοιπόν να καταλάβουμε ότι για να μειώσουμε τις ωμικές αντιστάσεις είναι απαραίτητο να χρησιμοποιήσουμε ηλεκτρόδια με υψηλή αγωγιμότητα ή να μειώσουμε την απόσταση που τα πρωτόνια πρέπει να ταξιδέψουν αφού η αντίσταση είναι ανάλογη της απόστασης. Ένας άλλος τρόπος για να μειώσουμε την αντίσταση είναι να χρησιμοποιήσουμε πολύ καλά σχεδιασμένες διπολικές πλάκες οι οποίες έχουν πολύ υψηλή



αγωγιμότητα και μικρά μήκη. Ένας επιπλέον τρόπος για να μειώσουμε την ωμική αντίσταση είναι να χρησιμοποιήσουμε ένα πολύ λεπτό ηλεκτρόδιο δίνοντας στα πρωτόνια τη δυνατότητα να ταξιδέψουν μια πολύ μικρή απόσταση πριν επανασυνδεθούν με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια.

Απώλειες Συγκέντρωσης και Μεταφοράς Μάζας

Οι απώλειες οι οποίες είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς μάζας και της συγκέντρωσης είναι αυτές που συνδέονται πιο άμεσα με την πίεση. Εάν το υδρογόνο χρησιμοποιείται με πολύ υψηλό ρυθμό στην άνοδο τότε η μερική του πίεση πέφτει με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Το ίδιο ακριβώς φαινόμενο λαμβάνει χώρα και στην κάθοδο με πρωταγωνιστή το οξυγόνο. Για να μοντελοποιήσουμε μαθηματικά το φαινόμενο αυτό πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την παρακάτω σχέση η οποία συνδυάζει τις μερικές πιέσεις και τη διαφορά δυναμικού.

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \text{ (V. Mishra n.d.)}$$

Προσαρμόζοντας αυτή την εξίσωση υποθέτουμε την ύπαρξη μιας περιοριστικής πυκνότητας ρεύματος i_l στην οποία το καύσιμο καταναλώνεται με ρυθμό ίσο με την μέγιστη δυνατότητα προσφοράς του [9] {from introduction to fuel cells}. Αυτή η περιοριστική πυκνότητα ρεύματος δρα σαν μέγιστο όριο αφού δεν υπάρχει επιπλέον καύσιμο για να την αυξήσει περαιτέρω. Πρακτικά λοιπόν, η πίεση του υδρογόνου σε περίσσια θα είναι ίση με το μηδέν. Αν ορίσουμε σαν P_l την πίεση σε αυτή την πυκνότητα ρεύματος έχουμε την παρακάτω σχέση.



$$P_2 = P_1 \left(\frac{i_l - i}{i_l} \right) \quad (\text{V. Mishra n.d.})$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (\text{V. Mishra n.d.})$$

Η σχέση 4.8 μας δείχνει ότι η συντριπτική πλειοψηφία των απωλειών λαμβάνει χώρα κοντά στην τιμή i_l . Αυτός ο τύπος των απωλειών πολλές φορές αναφέρεται και ως «απώλεια του Nernst (Nernstian loss)» αφού για τη μοντελοποίηση του χρησιμοποιείται η εξίσωση του Nernst.



ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Τα μαθηματικά μοντέλα είναι το μέσο για την απεικόνιση ιδιαίτερα σημαντικών φυσικών προβλημάτων με τη βοήθεια μαθηματικών σχέσεων. Τα μαθηματικά μοντέλα προσφέρουν ευκολία αλλά και πολύ χαμηλό κόστος σε σύγκριση με τις κοινές εργαστηριακές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την απόκτηση των πληροφοριών που απαιτούνται. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες συνεχόμενη πρόοδος έχει παρατηρηθεί σε εφαρμογές της μαθηματικής μοντελοποίησης σε όλα τα επίπεδα των επιστημών και της μηχανικής. Αυτό έχει οδηγήσει σε μια νέα εποχή της επιστήμης, την οποία ονομάζουμε «Εποχή της Μοντελοποίησης».

Στη βιβλιογραφία της μαθηματικής μοντελοποίησης των δυναμικών συστημάτων έχει υιοθετηθεί ένας αριθμός διαφορετικών προσεγγίσεων των προβλημάτων, ο οποίος διαφέρει ανάλογα με το επίπεδο της ιδανικοποίησης κατά την περιγραφή των φυσικών διεργασιών. Για παράδειγμα, ένα μοντέλο μπορεί να είναι στατικό, δυναμικό, γραμμικό ή μη γραμμικό, σταθμευμένο ή μη σταθμευμένο, συγκεντρωμένο ή διανεμημένο, διακριτό ή συνεχόμενο και εμπειρικό ή αιτιώδες. Μια άλλη κατηγοριοποίηση των μαθηματικών μοντέλων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι σε ντετερμινιστικά ή τυχαία «στατιστικά ή στοχαστικά» μοντέλα.

Ένας μεγάλος αριθμός μαθηματικών μοντέλων πάνω στον τομέα των PEM fuel cells έχει αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Μαθηματικά Μοντέλα των PEMFC με Συγκεντρωμένες Παραμέτρους

Το 1996 οι (J.C. Amphlett 2001) ανέπτυξαν ένα «*steady state*» μοντέλο για να μελετήσουν τη μεταβατική συμπεριφορά ενός PEMFC. Το μοντέλο περιείχε ένα δυναμικό συγκεντρωμένων παραμέτρων υπο-μοντέλο που περιέγραφε τη μεταφορά μάζας και θερμότητας και ένα steady-state υπο-μοντέλο που περιέγραφε την ηλεκτροχημική κινητική. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο για να προβλέψουν την μεταβατική αντίδραση του fuel cell κατά τη διάρκεια της εκκίνησης, κατά τη διάρκεια των μεταβολών του φορτίου και τέλος κατά τη διάρκεια του τερματισμού της λειτουργίας. Επίσης διερεύνησαν την απόδοση του κελιού κάτω από μεταβαλλόμενες συνθήκες.

Χρησιμοποιώντας φυσικές αρχές και αποτελέσματα προσομοιώσεων οι (Pukrushpan n.d.) ανέπτυξαν μοντέλα των βασικών μερών ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου. Μοντελοποίησαν τα μεταβατικά φαινόμενα των χαρακτηριστικών της ροής, τα δυναμικά φαινόμενα του συμπιεστή του συστήματος τροφοδοσίας και την μεταβολή στο χρόνο της μερικής πίεσης των αντιδρώντων και της υγρασίας της μεμβράνης. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο είχαν ως πηγές διεθνείς δημοσιεύσεις και η εργασία περιείχε λίγες πληροφορίες από άλλες πειραματικές εργασίες. Παρότι το μοντέλο δεν ήταν πλήρως αξιολογημένο περιέγραφε με αρκετή πληρότητα τα εγγενή δυναμικά χαρακτηριστικά ενός fuel cell υπό πίεση.

Σε μια μελέτη του 2002 οι (Yerramalla n.d.) ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο για την πολυμερή ηλεκτρολυτική μεμβράνη σε περιβάλλον Simulink®. Τα αποτελέσματα από την προσομοίωση αυτή ανέδειξαν την επίρεια των εναλλαγών του φορτίου πάνω στο σύστημα κυψέλης καυσίμου. Αναπτύχθηκε μια γραμμική καθώς και μια μη γραμμική ανάλυση της μεμβράνης του fuel cell και συζητήθηκε με σκοπό να παρουσιάσει ένα ολοκληρωμένο και κατανοητό τρόπο μοντελοποίησης. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία



μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το σχεδιασμό ενός controller ο οποίος θα χρησιμεύσει για την ενσωμάτωση του fuel cell μέσα σε ένα σύστημα διανομής ενέργειας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει ένα σημαντικό ποσοστό λάθους στο τμήμα της μοντελοποίησης εάν χρησιμοποιηθεί ένα γραμμικό μοντέλο του fuel cell. Γι' αυτό το λόγο οι μη γραμμικότητες που είναι παρούσες στο σύστημα του fuel cell πρέπει να ληφθούν υπόψη έτσι ώστε να κατανοηθεί καλύτερα η δυναμική συμπεριφοράς του συστήματος.

Οι (Χ.Χυε 2003) ανέπτυξαν ένα δυναμικό μοντέλο του PEMFC το οποίο περιγράφει, μεταξύ άλλων, την σύνθετη κατανομή της θερμοκρασίας και τη ροή των αερίων υπό συνθήκες λειτουργίας του. Για να ποσοτικοποιήσουν τις δυναμικές αλληλεπιδράσεις χώρισαν το σύστημα fuel cell σε τρεις όγκους ελέγχου, το κανάλι της ανόδου, το κανάλι της καθόδου και το κυρίως σώμα του fuel cell. Στη συνέχεια ανέπτυξαν συγκεντρωμένων παραμέτρων δυναμικά μοντέλα σε περιβάλλον SIMULINK. Εκτενείς αριθμητικές μελέτες ανέδειξαν ότι το μοντέλο που αναπτύχθηκε μπορεί να περιγράψει την εγγενή δυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Επίσης εκτέλεσαν μια πειραματική μελέτη η οποία παρουσίασε καταπληκτική συμφωνία ανάμεσα στα προβλεπόμενα και στα πειραματικά αποτελέσματα.

Το 2005 οι (P.R.Patharati 2004) πρότειναν ένα μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τα εγγενή φαινόμενα σε ένα σύστημα PEMFC. Ανέπτυξαν ένα ολοκληρωμένο σύστημα εξισώσεων για να χαρακτηρίσουν, μεταξύ άλλων, τη δυναμική της ροής και της πίεσης στην άνοδο και στην κάθοδο καθώς και την μεταφορά θερμότητας και μάζας στο κυρίως σώμα του fuel cell. Το δυναμικό μοντέλο αναπτύχθηκε σε περιβάλλον MATLAB/SIMULINK. Μια σειρά προσομοιώσεων και αναλύσεων έδειξαν ότι τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις υπάρχουσες βιβλιογραφικές μελέτες. Η ανάλυση απέδειξε ότι οι δυναμικές αλληλεπιδράσεις μέσα σε ένα PEMFC είναι πολύ σημαντικές και απαιτούν αναλυτική μοντελοποίηση. Η μελέτη τους μας δίνει τη δυνατότητα να προβλέψουμε τη δυναμική συμπεριφορά ενός PEMFC κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας του το οποίο θέτει τα θεμέλια για την ανάπτυξη του optimization και του control.



Για να μελετήσουν τα δυναμικά φαινόμενα σε ένα PEMFC οι (Benziger n.d.) παρουσίασαν ένα διαφορετικό αντιδραστήρα διαφορικής φύσεως το 2004. Τα αποτελέσματα του πειράματός τους έδειξαν ότι οι αποκρίσεις του fuel cell χαρακτηρίζονται από σταθερές του χρόνου που κυμαίνονται σε εύρος από ένα δευτερόλεπτο μέχρι χιλιάδες δευτερόλεπτα. Το STR PEM fuel cell είναι ένα διαφορικός μονοδιάστατος αντιδραστήρας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος έτσι ώστε να εξετάζει τα δυναμικά φαινόμενα των αντιδράσεων και των φαινομένων μεταφοράς σε ένα PEM fuel cell. Το STR PEM έχει αναδείξει μια πλευρά της συμπεριφοράς του fuel cell που καταδεικνύει ότι οι μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στα δυναμικά φαινόμενα του fuel cell. Τόνισαν τη σημασία του χαρακτηρισμού των μεταβλητών του συστήματος και της σύνδεσης αυτών με τις εναλλαγές των παραμέτρων του. Αυτή η προσέγγιση είναι ζωτικής σημασίας στην ανάπτυξη αποδοτικών συστημάτων ελέγχου για τα fuel cells.

Χωρικά Κατανεμημένα Μαθηματικά Μοντέλα των PEMFC's

Μία από τις πρωτοπόρες εργασίες στη μοντελοποίηση των PEMFC's είναι αυτή των (Bernardi n.d.) οι οποίοι ανέπτυξαν μια μακρομογενή περιγραφή ενός ηλεκτροδίου και προέβλεψαν με ακρίβεια τη συμπεριφορά της πόλωσης του fuel cell. Το μοντέλο τους αναδεικνύει τη σχετική σημασία των διαφόρων αντιστάσεων που μπορούν να περιορίσουν την απόδοση του fuel-cell. Οι υπολογισμοί των ρυθμών της αντίδρασης οδηγούν στο συμπέρασμα ότι απαιτείται η βελτιστοποίηση της λειτουργίας του καταλύτη. Τα αποτελέσματά τους τονίζουν ότι η συγκέντρωση καταλύτη στην περιοχή μεταξύ του στρώματος του καταλύτη και του στρώματος διάχυσης των αερίων μπορεί να αποδειχθεί αρκετά αποδοτική οικονομικά. Ήταν επίσης ικανοί να προσομοιώσουν τη μεταφορά του νερού μέσα στο κελί η οποία καθορίζεται από την πίεση και τις δυνάμεις που σχηματίζονται λόγω της διαφοράς δυναμικού.



Το 1991 οι (T.E. Springer and S. Gottesfeld n.d.) ανέπτυξαν ένα απλό μονοδιάστατο ισοθερμικό μοντέλο ενός PEMFC που έδωσε τη δυνατότητα καλύτερης κατανόησης των φαινομένων μεταφοράς του νερού και της επίδρασής τους στην απόδοση του κελιού. Το πείραμά τους βασίστηκε στην επιβολή συνθηκών ισορροπίας μεταξύ του νερού της μεμβράνης και του αερίου νερού τόσο στο ηλεκτρόδιο όσο και στην περιοχή μεταξύ της μεμβράνης και του ηλεκτροδίου. Επίσης έλαβαν υπόψη την ηλεκτροοσμωτική συμπαράσυρση και τη διάχυση του νερού στη μεμβράνη καθώς και την διάχυση του αερίου νερού και των αντιδρώντων αερίων στα ηλεκτρόδια για να καταλήξουν σε ισοζύγια περιγραφής του κελιού. Το μοντέλο χρησιμοποίησε δεδομένα για μια 117 Nafion μεμβράνη και προέβλεψε την αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης λόγω της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος. Ταυτόχρονα ανέδειξε τα μεγάλα πλεονεκτήματα μιας λεπτότερης μεμβράνης για την αντιμετώπιση του προβλήματος της αντίστασης. Τέλος, πρότεινε ότι μια λεπτότερη μεμβράνη οδηγεί σε αποφυγή του παραπάνω προβλήματος.

Το 1993 οι (Nguyen n.d.) ανέπτυξαν μια μελέτη που έδειξε ότι απαιτείται συγκεκριμένος έλεγχος του νερού αλλά και της θερμότητας για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση σε ένα proton-exchange-membrane fuel cell. Ανέπτυξαν και χρησιμοποίησαν ένα μοντέλο ελέγχου της θερμότητας και του νερού για να μελετήσουν την αποδοτικότητα διαφόρων μεθόδων εφύγρανσης. Το μοντέλο τους περιγράφει τα φαινόμενα μεταφοράς κατά μήκος της μεμβράνης, συμπεριλαμβανομένης της ηλεκτροοσμωτικής συμπαράσυρσης και διάχυσης, της μεταφοράς θερμότητας από τη στερεή στην αέρια φάση και τέλος της λανθάνουσας θερμότητας που συνδέεται με την εξάτμιση και τη συμπύκνωση του νερού στα κανάλια ροής. Τα αποτελέσματα του μοντέλου απέδειξαν ότι σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος ($>1 \text{ A/cm}^2$) οι ωμικές απώλειες στη μεμβράνη αποτελούν ένα μεγάλο μέρος των απωλειών τάσεως στο κελί και η αντίστροφη διάχυση του νερού από την πλευρά της καθόδου της μεμβράνης δεν είναι ικανή να κρατήσει σε ικανοποιητικά επίπεδα την υγρασία στη μεμβράνη.



Για να εκτιμήσουν την αποτελεσματικότητα διαφόρων τρόπων εφύγρανσης και διαφόρων τρόπων απομάκρυνσης θερμότητας σε ένα PEM fuel cell, οι (Yi n.d.) ανέπτυξαν ένα μοντέλο για PEM fuel cell στο οποίο παρουσίαζαν το ισοζύγιο ενέργειας της στερεάς φάσης και τη μεταφορά νερού λόγω συναγωγής και διαφοράς πίεσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφύγρανση του αερίου της ανόδου είναι απαιτούμενη για τη βελτίωση της αγωγιμότητας της μεμβράνης. Υψηλότερα ποσοστά υγρασίας σε υψηλότερη θερμοκρασία μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση του κελιού προσθέτοντας κατ' ουσία περισσότερο νερό στην πλευρά της ανόδου. Επίσης, αυξάνοντας την πίεση της καθόδου διευκολύνεται η αναπλήρωση των απωλειών του νερού από την ηλεκτροοσμωτική συμπαράσυρση με αποτέλεσμα η μεμβράνη να γίνεται πιο αγωγίμη και το κελί να έχει μεγαλύτερη απόδοση. Τελικώς, διαπίστωσαν ότι η χρήση ενός εναλλάκτη αντιθέτων ροών είναι πιο αποδοτική απ' ό,τι η χρήση ενός εναλλάκτη κοινής ροής. Επίσης, έδειξαν ότι η αποτελεσματική αφαίρεση της θερμότητας είναι απαραίτητη για την αποτροπή υψηλών θερμοκρασιών που μπορούν να οδηγήσουν σε τοπική ξήρανση της μεμβράνης.

Το 1998 οι (Wohr, et al. n.d.) εξέτασαν την επιρροή διαφόρων λειτουργικών και κατασκευαστικών παραμέτρων στη συμπεριφορά ενός fuel cell. Ανέπτυξαν ένα μοντέλο που περιγράφει τη μεταφορά της θερμότητας και του νερού μέσα σε ένα PEMFC με σκοπό να τις συνδέσουν με τη δομή και τα υλικά του. Τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται σε καμπύλες δυναμικού ρεύματος ή καμπύλες θερμοκρασίας και ταυτόχρονα παρουσιάζουν την επιρροή των παραμέτρων του μοντέλου όπως το πάχος και το πορώδες του στρώματος διάχυσης αερίων καθώς και την κατασκευή του στρώματος του καταλύτη.

Οι (Marr n.d.) μελέτησαν την απόδοση του στρώματος του καταλύτη της καθόδου σε ένα PEM fuel cell συμπεριλαμβανομένων τόσο των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων όσο και των διαδικασιών των φαινομένων μεταφοράς. Μελετήθηκε επίσης η βελτιστοποίηση της σύστασης και της απόδοσης της πλατίνας ως καταλύτη. Πρότειναν ότι ο καταλύτης δεν χρησιμοποιείται πλήρως με τους τωρινούς σχεδιασμούς του στρώματος καταλύτη.



Περαιτέρω, απέδειξαν ότι είναι δυνατόν να βελτιστοποιηθεί η χρήση του στρώματος καταλύτη λαμβάνοντας υπόψη την επιφάνεια αντίδρασης και τον περιορισμένο αριθμό της διάχυσης των αντιδρώντων. Τα αποτελέσματά τους αποδείχθηκαν πολύ χρήσιμα για τον πρακτικό σχεδιασμό PEM κυψελών καυσίμου.

Το 1999 οι (Singh n.d.) ανέπτυξαν ένα δισδιάστατο μοντέλο αριθμητικής ανάλυσης των φαινομένων μεταφοράς σε ένα PEM fuel cell. Δισδιάστατα φαινόμενα τα οποία στο παρελθόν είχαν αγνοηθεί αποδείχτηκαν ότι είναι αρκετά σημαντικά και ότι έχουν άμεση σχέση με τη διαχείριση του νερού στο fuel cell. Οι αποδόσεις των fuel cell που προέβλεψε το δισδιάστατο μοντέλο ήταν γενικά πιο συντηρητικές από αυτές των μονοδιάστατων. Συγκεκριμένα το δισδιάστατο μοντέλο οδηγεί σε χαμηλότερο δυναμικό κελιού και αυξημένη απαίτηση εφύγγρασης σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Οι δισδιάστατες προσομοιώσεις αποκάλυψαν δύο νέες μεθόδους διαχείρισης του νερού στο fuel cell.

Σαν μέρος μιας αριθμητικής μοντελοποίησης ενός fuel cell οι (Lee n.d.) ανέπτυξαν μια τεχνική αριθμητικής μοντελοποίησης, της Membrane- Electrode Assemblies (MEA). Στο μοντέλο τους χρησιμοποιούν μια οικογένεια εμπειρικών εξισώσεων που περιγράφουν τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά μιας MEA σε συνδυασμό με μεθόδους για την ικανοποίηση των ηλεκτρικών απαιτήσεων ενός fuel cell. Το ζητούμενο ήταν να αναπτυχθεί ένα μοντέλο που θα προσομοίωνε τη λειτουργία των MEA σε μεγάλης κλίμακας fuel cell χωρίς εκτεταμένους υπολογισμούς. Η τεχνική μοντελοποίησης που χρησιμοποίησαν αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την εξερεύνηση των συστημάτων MEA. Το μοντέλο τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση της επιρροής της τοπικής θερμοκρασίας, πίεσης, υγρασίας και της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην απόδοση της MEA. Τέλος το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση διαφόρων σχεδιασμών των MEA με χρήση της περιγραφής των αλλαγών των σταθερών του μοντέλου πάνω στις εξισώσεις πόλωσης που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την ηλεκτροχημική απόδοσή τους.



Το 1998 οι (Gurau n.d.) ανέπτυξαν ένα δισδιάστατο μαθηματικό μοντέλο για όλα τα συστατικά μέρη ενός PEM fuel cell συμπεριλαμβάνοντας και τα κανάλια των αερίων. Το μοντέλο τους περιγράφει τα φαινόμενα μεταφοράς μέσα στη μεμβράνη, τα στρώματα του καταλύτη καθώς και τα στρώματα διάχυσης των αερίων ενώ χρησιμοποιεί κλασικές εξισώσεις Navier-Stokes και μεταφοράς ενέργειας. Τα αποτελέσματα του μοντέλου τους συγκλίνουν πολύ καλά με αυτά των πειραμάτων της βιβλιογραφίας. Η κατανομή των μοριακών κλασμάτων του οξυγόνου και του αερίου νερού στα κανάλια της καθόδου μελετήθηκε για ένα εύρος πυκνοτήτων ρεύματος. Επίσης μελετήθηκε η κατανομή των ταχυτήτων του υγρού νερού στη μεμβράνη και η επίδραση αυτής στην απόδοση του κελιού.

Για να περιγράψουν ικανοποιητικά την ηλεκτροχημική κινητική σε ένα PEMFC υδρογόνου, οι (Um n.d.) ανέπτυξαν ένα single-domain formulation της κατανομής του ρεύματος, των υδροδυναμικών φαινομένων και της μεταφοράς των συστατικών σε αυτό. Χρησιμοποίησαν μια τεχνική CFD για να προσομοιώσουν τις πολυδιάστατες συμπεριφορές μέσα σε ένα fuel cell.

Το 2000 οι (Dutta n.d.) παρουσίασαν ένα τρισδιάστατο μοντέλο προσομοίωσης των ροών μέσα σε ένα PEM fuel cell. Η ανάλυσή τους κατέδειξε τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να προσαρμοστεί ένας κοινός «*commercial flow solver*» για να συμπεριλάβει τις απαραίτητες ηλεκτροχημικές διεργασίες. Επίσης, προσέθεσαν στο μοντέλο τους και τα στρώματα διάχυσης αερίων της ανόδου και της καθόδου. Κατάφεραν να μετρήσουν την κατανομή των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων του fuel cell κατά μήκος των καναλιών ροής. Επιπλέον μελέτησαν την επιρροή του πάχους της μεμβράνης και του δυναμικού του κελιού στην πυκνότητα ρεύματος. Έδειξαν ότι η κατεύθυνση της μεταφοράς του νερού μπορεί να επηρεάσει τη κατανομή της πυκνότητας ρεύματος.

Το 2000 οι (Baschuk n.d.) κατασκεύασαν ένα μοντέλο που περιγράφει τις ουσιώδεις και θεμελιώδεις φυσικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην μεμβράνη,



στο στρώμα του καταλύτη της καθόδου καθώς και στα κανάλια ροής. Ανέπτυξαν ένα μονοδιάστατο *steady state*, ισοθερμικό κελί με μια πλήρως ενυδατωμένη μεμβράνη. Παρατήρησαν επίσης ότι η αύξηση της πίεσης του κελιού οδηγεί στο πλημμύρισμα του ηλεκτροδίου. Διαπίστωσαν επίσης ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας του κελιού το πλημμύρισμα λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος.

Το 2001 οι (Z. H. Wang n.d.) ανέπτυξαν ένα διφασικό μοντέλο ροής και μεταφοράς με σκοπό να προβλέψουν το σχηματισμό υγρού νερού και το αποτέλεσμα του στα φαινόμενα ηλεκτροχημικής κινητικής που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια μεμβράνης/καθόδου καθώς και στα φαινόμενα μεταφοράς των αντιδρώντων και προϊόντων στην κάθοδο του κελιού. Το μοντέλο τους είναι ικανό να προβλέπει τη μετάβαση από υψηλές σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος καθώς συμπεριλαμβάνει τόσο μονοφασικά όσο και διφασικά καθεστώτα.

Το 2001 ο (Costamagna n.d.) ανέπτυξε ένα μοντέλο για να αξιολογήσει την κατανομή των φυσικοχημικών παραμέτρων μέσα σε ένα PEMFC. Το μοντέλο του περιλαμβάνει παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η σύσταση των αερίων και η κατανομή του ρεύματος. Χρησιμοποιεί το μοντέλο για να μελετήσει τη συμπεριφορά του κελιού κυρίως σε ακραίες συνθήκες λειτουργίας.

Οι (You n.d.) ανέπτυξαν το 2002 ένα δισδιάστατο, διφασικό μαθηματικό μοντέλο το οποίο περιέχει ένα ολοκληρωμένο αριθμό εξισώσεων για όλα τα μέρη του PEM fuel cell. Το μοντέλο τους αυτό συνδυάζει τη ροή, τα αντιδρώντα, τα προϊόντα, το ηλεκτρικό δυναμικό και την κατανομή της πυκνότητας ρεύματος στα δύο κανάλια ροής, τα δύο στρώματα διάχυσης αερίων, τα δύο στρώματα του καταλύτη και τη μεμβράνη. Η σύγκριση των καμπυλών πόλωσης του μοντέλου τους με τα πειραματικά δεδομένα δείχνει μια εντυπωσιακή σύγκλιση.



Οι (Berning n.d.) διεξήγαγαν μια παραμετρική μελέτη με σκοπό να ποσοτικοποιήσουν την επιρροή των λειτουργικών και γεωμετρικών παραμέτρων στην απόδοση ενός PEM fuel cell. Η μελέτη τους παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα της χρήσης ενός τρισδιάστατου μονοφασικού μοντέλου για την περιγραφή των φαινομένων στο εσωτερικό ενός PEMFC.

Το 2002 οι (Djilali n.d.) πρότειναν ένα μοντέλο το οποίο περιέγραφε την διάχυση του ενυδατωμένου καυσίμου και του οξειδωτικού αερίου μέσω των πόρων του ηλεκτροδίου καθώς και τη μεταφορά του νερού μέσα από τα ηλεκτρόδια και τη μεμβράνη. Το μοντέλο τους επίσης περιέγραφε τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας καθώς και την κατανομή της πίεσης κατά μήκος του fuel cell. Το μοντέλο είναι μονοδιάστατο και τα αποτελέσματά του συνοψίζονται στα εξής:

- οι εναλλαγές της θερμοκρασίας και της πίεσης των αερίων επηρεάζουν άμεσα τη λειτουργία του,
- με την προϋπόθεση ότι η μεμβράνη είναι πλήρως ενυδατωμένη η πόλωση του κελιού δεν επηρεάζεται άμεσα από τη μη ισοκατανομή της θερμοκρασίας και της πίεσης,
- η μεταφορά του νερού επηρεάζεται άμεσα από την κατανομή της θερμοκρασίας και την κατανομή της πίεσης, ως εκ τούτου, οι εν λόγω κατανομές πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη για την αποφυγή προβλημάτων στη λειτουργία του κελιού,
- για ηλεκτρόδια με χαμηλή διαπερατότητα η διάχυση τύπου Knudsen γίνεται πολύ σημαντική και πρέπει οπωσδήποτε να λαμβάνεται υπόψη στα μοντέλα που περιγράφουν την μεταφορά των αερίων.

Οι (Ge n.d.) ανέπτυξαν ένα δισδιάστατο μοντέλο για να ερευνήσουν την επίδραση των συνθηκών λειτουργίας και του πάχους της μεμβράνης στα φαινόμενα μεταφοράς του



νερού, στο περιεχόμενο του νερού στη μεμβράνη και τέλος στην απόδοση του fuel cell. Το μοντέλο τους συμπεριελάμβανε τα φαινόμενα μεταφοράς του νερού στη μεμβράνη που περιγράφονται από την ηλεκτροοσμωτική συμπαράσυρση, την διαφορά της πίεσης, καθώς και της αντίστροφης διάχυσης. Συμπεριέλαβαν επίσης την επιρροή του υγρού νερού στο αποτελεσματικό πορώδες και στα φαινόμενα μεταφοράς των αερίων. Τέλος, απέδειξαν ότι η απόδοση του κελιού μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση θερμοκρασίας και με μείωση του πάχους της μεμβράνης.

Το 2004 οι (H. W. Meng n.d.) ανέπτυξαν ένα τρισδιάστατο μονοφασικό, ισοθερμικό αριθμητικό μοντέλο ενός PEMFC, που έχει τη δυνατότητα να ερευνησει τα φαινόμενα μεταφοράς καθώς και τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα σε όλες τις περιοχές του. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι τα στρώματα διάχυσης αερίων σε ένα PEMFC επιτελούν δύο πολύ σημαντικές λειτουργίες (α) καθορίζουν την κατανομή των αντιδρώντων και (β) καθορίζουν τα φαινόμενα μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Γι' αυτό το λόγο το πάχος του στρώματος διάχυσης αερίων μπορεί να βελτιστοποιηθεί με σκοπό τη βελτιστοποίηση της κατανομής ρεύματος και της απόδοσης του κελιού.

Οι (Weber n.d.) ανέπτυξαν το 2004 ένα ολοκληρωμένο μοντέλο ενός PEMFC που λαμβάνει υπόψη τα φαινόμενα που διαλαμβάνονται στις περιοχές διάχυσης. Τα φαινόμενα αυτά περιλαμβάνουν μεταβλητές όπως η διαπερατότητα, ο κορεσμός και η μέση ακτίνα Knudsen. Ουσιαστικά το μοντέλο τους εξετάζει το πώς φαινόμενα όπως η διαβρεξιμότητα επηρεάζουν τη διαχείριση του νερού στο fuel cell και την απόδοσή του. Το μοντέλο τους είναι ένα από τα πρώτα μοντέλα στη βιβλιογραφία που παρουσιάζει τα διάφορα φαινόμενα διαβρεξιμότητας και πλημμυρίσματος στα στρώματα διάχυσης.

Το 2005 οι (Cao n.d.) ανέπτυξαν μια εργασία που περιλαμβάνει νόμους διατήρησης του νερού και του ρεύματος σε συνδυασμό με μια εμπειρική σχέση μεταξύ του φαινομένου της



ηλεκτροοσμωτικής συμπαράσυρσης και του περιεχομένου σε νερό με σκοπό να εξάγουν μια εξίσωση μεταφοράς που θα συνδέει τα φαινόμενα μεταφοράς του νερού και το ηλεκτρικό δυναμικό. Σκοπός τους ήταν να προσεγγίσουν το ζήτημα με πιο ακριβή τρόπο από ότι ο Laplace. Χρησιμοποιώντας εξισώσεις όπως του Stefan-Maxwell, του Butler-Volmer, του Nernst-Planck και του Schlögl ερεύνησαν τη σχέση μεταξύ εφύγγρασης και απώλειας δυναμικού στη μεμβράνη.

Οι (Ziegler n.d.) ανέπτυξαν ένα δυναμικό μοντέλο ενός PEMFC το 2005 που περιείχε μια ανάλυση των στρωμάτων διάχυσης αερίων, του στρώματος του καταλύτη και της μεμβράνης. Το μοντέλο ήταν μονοδιάστατο και ισοθερμικό και είχε ως σκοπό να περιγράψει την επιρροή διαφορετικών τύπων ροών στη λειτουργία του fuel cell.

Οι (Y. W. Wang n.d.) το 2005 παρουσίασαν ένα μοντέλο με σκοπό να μελετήσουν τη δυναμική ανταπόκριση του fuel cell σε σταδιακές αλλαγές των συνθηκών λειτουργίας του. Σταθερές του χρόνου για τα φαινόμενα μεταφοράς των αερίων και τη συγκέντρωση του νερού στη μεμβράνη χρησιμοποιήθηκαν για να τα περιγράψουν και να τα συνδέσουν με την απόδοση του PEMFC. Οι δυναμικές συμπεριφορές που αναλύθηκαν για πρώτη φορά στην εργασία αποδείχτηκαν πολύ χρήσιμες για το σχεδιασμό αλγορίθμων ελέγχου για τη πρακτική εφαρμογή των fuel cells σε μηχανές.

Το 2007 οι (Y. W. Wang n.d.) εκπόνησαν μια αριθμητική μελέτη για να εξετάσουν τη σχέση μεταξύ δομής και απόδοσης υφασμάτων από ίνες άνθρακα και φύλων από ίνες άνθρακα ως υλικά των στρωμάτων διάχυσης αερίων σε ένα PEMFC. Συμπεριέλαβαν τα δομικά χαρακτηριστικά των δύο υλικών σε ένα πολυφασικό μοντέλο για να εξετάσουν τις θεμελιώδεις διαφορές στην απόδοση και τη συμπεριφορά τους.



Βασισμένος σε προηγούμενα μοντέλα που περιγράφουν την μεταφορά νερού στην ΜΕΑ περιοχή των PEM fuel cell ο (H. Meng n.d.) ανέπτυξε ένα μοντέλο που συμπεριλαμβάνει τα φαινόμενα συμπύκνωσης - εξάτμισης του νερού. Το μοντέλο του είναι διφασικό και μη ισοθερμικό και συμπεριλαμβάνει τόσο τα φαινόμενα στην πλευρά της ανόδου όσο και στην πλευρά της καθόδου. Τα αποτελέσματά του αναδεικνύουν τη σημασία των φαινομένων συμπύκνωσης - εξάτμισης στην ΜΕΑ και για πρώτη φορά αναδεικνύουν την σημασία του μικρο-πορώδους στρώματος στην είσοδο του κελιού που αποτρέπει το υγρό νερό από το να εισέλθει στο στρώμα του καταλύτη και να προκαλέσει πλημμύρισμα της περιοχής.

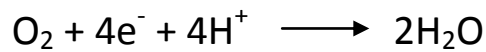
Ο (Y. Wang n.d.) ανέπτυξε μια τρισδιάστατη αριθμητική προσομοίωση για να περιγράψει τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά της πολύπλοκης διφασικής μεταφοράς στα στρώματα διάχυσης της ανόδου και της καθόδου. Το μοντέλο του απέδειξε ότι διφασική ροή μπορεί να υπάρξει τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο και ότι η λειτουργία με χαμηλή υγρασία καθώς και οι απλές και πολυφασικές ροές μπορούν να συνυπάρξουν μέσα στο fuel cell.

ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Το Μοντέλο για το Κυρίως Fuel Cell

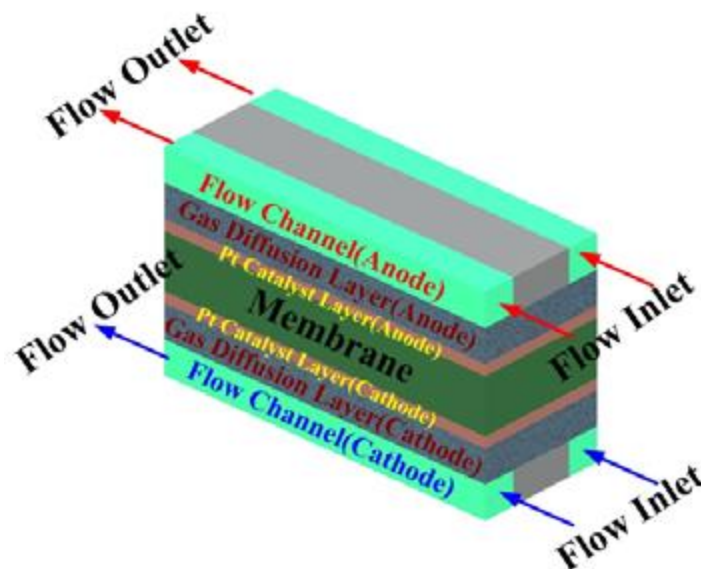
Το Κανάλι της Καθόδου

Μέσω μιας αντλίας έχουμε την τροφοδοσία του ατμοσφαιρικού αέρα στο κανάλι της καθόδου όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγική αντίδραση :



Πρέπει να σημειώσουμε ότι η τροφοδοσία του αέρα έχει περάσει μέσα από έναν υγραντήρα έτσι ώστε η σχετική του υγρασία RH να φτάσει το 100%

Το μοντέλο βασίζεται στις εργασίες των (A.J. Del Real 2007) και (M.W. Zemansky (1981).)



Εικόνα 16 Τα κανάλια της ανόδου και της καθόδου (By Three-Dimensional Transport Modeling for Proton Exchange Membrane(PEM) Fuel Cell with Micro Parallel Flow Field , Pil Hyong Lee, Sang Seok Han and Sang Soon Hwang*)

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ:

Ομοιογενής πίεση (1 bar) και θερμοκρασία κατά μήκος του καναλιού της ανόδου.

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

$m_{O_2,ca}$	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
$\dot{m}_{O_2,caGDL}$	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
$\dot{m}_{v,caGDL}$	Ροή ατμών από/προς 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	-

Ισοζύγιο μάζας για την είσοδο στο κανάλι της καθόδου:

$$\frac{dm_{O_2,ca}}{dt} = \dot{m}_{O_2,ca,in} - \dot{m}_{O_2,ca,out} - \dot{m}_{O_2,ca,GDL} \quad 1.1$$

$$\frac{dm_{N_2,ca}}{dt} = \dot{m}_{N_2,ca,in} - \dot{m}_{N_2,ca,out} \quad 1.2$$

$$\frac{dm_{v,ca}}{dt} = \dot{m}_{v,ca,in} - \dot{m}_{v,ca,out} + \dot{m}_{v,caGDL} + \dot{m}_{evap,ca} \quad 1.3$$

$$\frac{dm_{l,ca}}{dt} = \dot{m}_{l,ca,in} - \dot{m}_{l,ca,out} + \dot{m}_{l,caGDL} - \dot{m}_{evap,ca} \quad 1.4$$

Ημειμπειρική εξίσωση των (M.W. Zemansky (1981).) που περιγράφει την ποσότητα του νερού στην κάθοδο το οποίο αλλάζει φάση λόγω της αλλαγής της πίεσης μέσα στο κανάλι:

$$\dot{m}_{evap,ca} = \min \left(10^5 \times A_{fc} (p_{sat}(T_{st}) - p_v) \sqrt{\frac{M_v}{2\pi RT_{st}}}, \dot{m}_{l,caGDL} \right) \quad 1.5$$

Ισοζύγια μάζας για την έξοδο από το κανάλι της καθόδου:

$$\dot{m}_{O_2,out} = \frac{m_{O_2,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca} + m_{l,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad 1.6$$

$$\dot{m}_{N_2,out} = \frac{m_{N_2,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca} + m_{l,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad 1.7$$



$$\dot{m}_{v,out} = \frac{m_{v,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca} + m_{l,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad 1.8$$

$$\dot{m}_{l,out} = \frac{m_{l,ca}}{m_{O_2,ca} + m_{N_2,ca} + m_{v,ca} + m_{l,ca}} \dot{m}_{ca,out} \quad 1.9$$

$$\dot{m}_{ca,out} = K_{ca} (P_{ca} - P_{out}) \quad 1.10$$

Βοηθητικές εξισώσεις:

Τα αέρια (οξυγόνο και άζωτο) θεωρούνται ιδανικά οπότε κάνουμε χρήση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων :

$$p_{i,ca} = \frac{R_i T_{st}}{V_k} m_{i,ca} \quad i = O_2, N_2, v \quad 1.11$$



Νόμος του Dalton για τις μερικές πιέσεις των αερίων μέσα στο κανάλι της καθόδου:

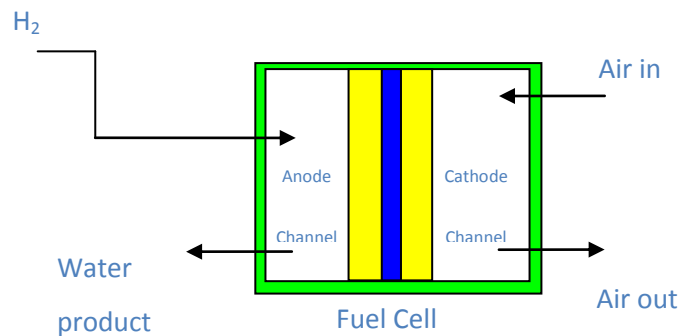
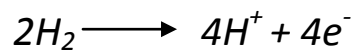
$$P_{ca} = \sum p_{i,ca} \quad 1.12$$

Τέλος με βάση τις προδιαγραφές του κατασκευαστή του Fuel Cell είμαστε υποχρεωμένοι να έχουμε περίσσεια οξυγόνου στο κανάλι της καθόδου έτσι ώστε να διασφαλίσουμε την ομαλή λειτουργία:

$$\lambda_{ca} = \frac{\dot{m}_{O_2,ca,in}}{\dot{m}_{O_2,caGDL}} \quad \text{με } \lambda_{ca} \text{ περίπου ίσο με } 2 \quad 1.13$$

Το Κανάλι της Ανόδου

Το ρεύμα του καθαρού υδρογόνου εισέρχεται στο κανάλι της καθόδου όπου λαμβάνει χώρα η οξειδωτική αντίδραση :



Εικόνα 17 Τα κανάλια της ανόδου και της καθόδου

Πρέπει να σημειώσουμε ότι η τροφοδοσία του υδρογόνου έχει περάσει μέσα από έναν υγραντήρα έτσι ώστε η σχετική του υγρασία RH να φτάσει το 100%

Το μοντέλο βασίζεται στις εργασίες των (A.J. Del Real 2007) και (M.W. Zemansky (1981).)

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ:

Ομοιογενής πίεση (1 bar) και θερμοκρασία κατά μήκος του καναλιού της ανόδου.

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

$m_{H_2,an}$	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	-

Ισοζύγια μάζας για την είσοδο στο κανάλι της ανόδου:

$$\frac{dm_{H_2,an}}{dt} = \dot{m}_{H_2,an,in} - \dot{m}_{H_2,an,out} - \dot{m}_{H_2,anGDL} \quad 2.1$$

$$\frac{dm_{v,an}}{dt} = \dot{m}_{v,an,in} - \dot{m}_{v,an,out} - \dot{m}_{v,anGDL} + \dot{m}_{evap,an} \quad 2.2$$

$$\frac{dm_{l,an}}{dt} = \dot{m}_{l,an,in} - \dot{m}_{l,an,out} - \dot{m}_{evap,an} - \dot{m}_{l,anGDL} \quad 2.3$$

Ισοζύγια μάζας για την έξοδο από το κανάλι της ανόδου:

$$\dot{m}_{H_2,out} = \frac{m_{H_2,an}}{m_{H_2,an} + m_{v,an} + m_{l,an}} \dot{m}_{an,out} \quad 2.4$$

$$\dot{m}_{v,out} = \frac{m_{v,an}}{m_{H_2,an} + m_{v,an} + m_{l,an}} \dot{m}_{an,out} \quad 2.5$$

$$\dot{m}_{l,out} = \frac{m_{l,an}}{m_{H_2,an} + m_{v,an} + m_{l,an}} \dot{m}_{an,out} \quad 2.6$$

$$\dot{m}_{an,out} = K_{an} (P_{an} - P_{out}) \quad 2.7$$



Ημειμπειρική εξίσωση των (M.W. Zemansky (1981).) που περιγράφει την ποσότητα του νερού στην κάθοδο το οποίο αλλάζει φάση λόγω της αλλαγής της πίεσης μέσα στο κανάλι. Το ρεύμα του υδρογόνου πρακτικά δεν περιέχει υγρό νερό αφού έχουμε φροντίσει να μην είναι υπερκορεσμένο, παρόλα αυτά νερό μπορεί να εμφανιστεί στο κανάλι με απότομη αλλαγή της πίεσης :

$$\dot{m}_{evap,an} = \min \left(10^5 \times A_{fc} (p_{sat}(T_{st}) - p_{v,anch}) \sqrt{\frac{M_v}{2\pi RT_{st}}}, 0 \right) \quad 2.8$$

Βοηθητικές εξισώσεις:

Το αέριο υδρογόνο θεωρείται ιδανικό οπότε κάνουμε χρήση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων :

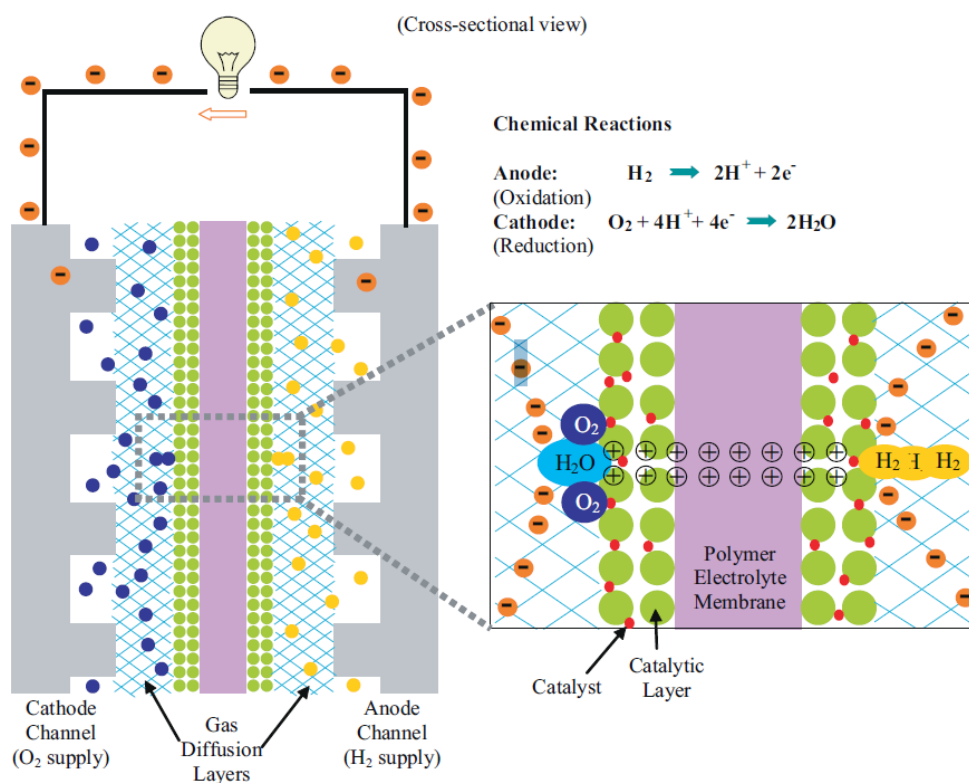
$$p_{i,an} = \frac{R_i T_{st}}{V_k} m_{i,an} \quad i = H_2, v \quad 2.9$$

Τέλος με βάση τις προδιαγραφές του κατασκευαστή του Fuel Cell είμαστε υποχρεωμένοι να έχουμε περίσσεια υδρογόνου στο κανάλι της ανόδου έτσι ώστε να έχουμε ομαλή λειτουργία:

$$\lambda_{an} = \frac{\dot{m}_{H_2,an,in}}{\dot{m}_{H_2,anGDL}} \quad \text{με } \lambda_{ca} \text{ περίπου ίσο με } 1,25 \quad 2.10$$

Τα Στρώματα Διάχυσης των Αερίων (Gas Diffusion Layers)

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.



Εικόνα 18 Τα στρώματα διάχυσης των Αερίων (Mc Cain et Al)

Βασικές παραδοχές:

- Τα αέρια συμπεριφέρονται σαν ιδανικά
- τα Στρώματα Διάχυσης βρίσκονται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια πάνω στα οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις
- η αντίδραση γίνεται σε εκείνο το ακραίο σημείο του στρώματος διάχυσης που βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο.
- Το παραγόμενο νερό στο στρώμα διάχυσης της καθόδου είναι σε αέρια μορφή (vapor)

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

$C_{v,ca}$	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/συμπυκνωμένου νερού στη κάθοδο	Mol/s
$R_{evap,an}$	Ροή εξατμιζόμενου/συμπυκνωμένου 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	-

Αρχικά έχουμε τις συγκεντρώσεις της αέριας φάσης στα στρώματα διάχυσης των αερίων στην άνοδο και την κάθοδο :

$$C_{v,ca} = \frac{P_{v,ca}}{RT_{st}} \quad 3.1$$

$$C_{v,caGDL} = \frac{P_{v,caGDL}}{RT_{st}} \quad 3.2$$

$$C_{v,an} = \frac{P_{v,an}}{RT_{st}} \quad 3.3$$

$$C_{v,anGDL} = \frac{P_{v,anGDL}}{RT_{st}} \quad 3.4$$

Με βάση την εργασία του McKay et al η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ της καθόδου και του στρώματος διάχυσης της καθόδου και αντίστοιχα της ανόδου και του στρώματος διάχυσης της ανόδου έχουν ως αποτέλεσμα τις μοριακές ροές $N_{v,ca}$ και $N_{v,an}$:

$$N_{v,ca} = -\langle D_{v,ca} \rangle \frac{(C_{v,ca} - C_{v,caGDL})}{\delta_{GDL}} \quad 3.5$$

$$N_{v,an} = \langle D_{v,an} \rangle \frac{(C_{v,an} - C_{v,anGDL})}{\delta_{GDL}} \quad 3.6$$

Οι συντελεστές $D_{v,an}$ και $D_{v,ca}$ περιγράφονται από την σχέση:

$$\langle D_{v,i} \rangle = D_v \times \varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon - 0,11}{1 - 0,11} \right)^{0,785} \times (1 - s_i)^2 \quad 3.7$$

Με βάση τον McKay εκφράζουν την αποτελεσματικότητα της διάχυσης των αερίων μέσα στο στρώμα διάχυσης (GDL), όπου ε το πορώδες του στρώματος και S ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνει το νερό μέσα στον πόρο προς τον ολικό όγκο του πόρου.

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_{GDL}} \quad 3.8$$

$$s_i = \frac{V_l}{V_p} \quad 3.9$$

i : κάθοδος, άνοδος.

Για τον υπολογισμό των μερικών πιέσεων στην άνοδο όσο και στην κάθοδο για τους ατμούς έχουμε τις παρακάτω εξισώσεις οι οποίες αποτελούν μια έκφραση του νόμου των τελείων αερίων:

$$\frac{dP_{v,caGDL}}{dt} = RT_{st} \times \left(\frac{N_{v,gen} + N_{v,membr} - N_{v,ca}}{\delta_{GDL}} + R_{evap,ca} \right) \quad 3.10$$

$$\frac{dP_{v,anGDL}}{dt} = RT_{st} \times \left(\frac{N_{v,an} - N_{v,membr}}{\delta_{GDL}} + R_{evap,an} \right) \quad 3.11$$

$N_{v,membr}$ Μολαρική ροή ατμού μέσα από την μεμβράνη

Ποσότητα νερού μέσα στο στρώμα διάχυσης (GDL) της πλευράς της καθόδου το οποίο αλλάζει φάση.

$$R_{evap,ca} = \gamma \frac{P_{sat}(T_{st}) - P_{v,caGDL}}{RT_{st}} \quad 3.12$$

Ποσότητα νερού μέσα στο στρώμα διάχυσης (GDL) της πλευράς της ανόδου το οποίο αλλάζει φάση.

$$R_{evap,an} = \gamma \frac{P_{sat}(T_{st}) - P_{v,anGDL}}{RT_{st}} \quad 3.13$$

γ Συντελεστής που εκφράζει την αλλαγή φάσης



Για να εκφράσουμε την ποσότητα του οξυγόνου που αντιδρά στην κάθοδο προς την παραγωγή νερού, καθώς και την ίδια την παραγωγή χρησιμοποιούμε τις εξής ηλεκτροχημικές εξισώσεις :

$$N_{O_2,react} = \frac{I_{st}}{4 \times F \times A_{fc}} \quad 3.14$$

$$N_{v,gen} = \frac{I_{st}}{2 \times F \times A_{fc}} \quad 3.15$$

Αντίστοιχα στην άνοδο, για να εκφράσουμε την ποσότητα του υδρογόνου που αντιδρά χρησιμοποιούμε την παρακάτω ηλεκτροχημική εξίσωση :

$$N_{H_2,react} = \frac{I_{st}}{2 \times F \times A_{fc}} \quad 3.16$$

Οι παρακάτω εξισώσεις χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των μοριακών ρών σε μαζικές ροές :

$$\dot{m}_{O_2,caGDL} = A_{fc} \times n_{fc} \times M_{O_2} \times N_{O_2,react} \quad 3.17$$

$$\dot{m}_{v,caGDL} = A_{fc} \times n_{fc} \times M_{H_2O} \times N_{v,ca} \quad 3.18$$

$$\dot{m}_{H_2,anGDL} = A_{fc} \times n_{fc} \times M_{H_2} \times N_{H_2,react} \quad 3.19$$

$$\dot{m}_{v,anGDL} = A_{fc} \times n_{fc} \times M_{H_2O} \times N_{v,an} \quad 3.20$$

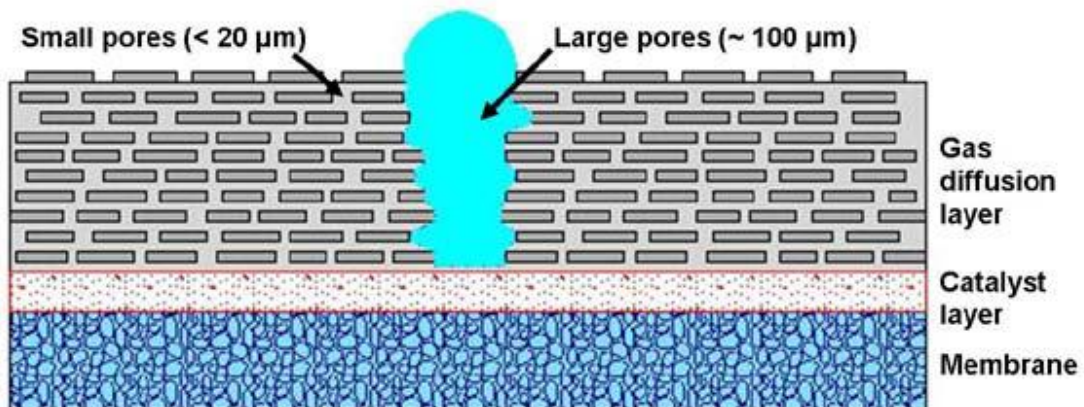
Για να περιγράψουμε την ροή του υγρού νερού μέσα στα στρώματα διάχυσης της ανόδου και της καθόδου καταστρώνουμε τα εξής ισοζύγια μάζας:

Για την άνοδο:

$$\rho_w \frac{dV_{l,anGDL}}{dt} = \dot{m}_{l,anGDL} - R_{evap,an} \times M_{H_2O} \times \varepsilon \times V_{GDL} \quad 3.21$$

Για την κάθοδο:

$$\rho_w \frac{dV_{l,caGDL}}{dt} = -\dot{m}_{l,caGDL} - R_{evap,ca} \times M_{H_2O} \times \varepsilon \times V_{GDL} \quad 3.22$$



Εικόνα 19 Η διάχυση του υγρού νερού στο Στρώμα Διάχυσης (Jay Benziger).

Οι όροι των ισοζυγίων $\dot{m}_{l,anGDL}$ και $\dot{m}_{l,caGDL}$ εκφράζουν την διάχυση του νερού από πόρο σε πόρο του στρώματος διάχυσης λόγω της αλλαγής της τριχοειδούς πίεσης, και υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις (J.H.Nam 2003):

$$\dot{m}_{l,anGDL} = -\frac{A_{fc} \times n_{fc} \times K \times \mu_{rl}}{\eta_l} \left| \frac{d\rho_c}{dS_r} \right| \frac{S_{an}}{\delta_{GDL}} \quad 3.23$$

$$\dot{m}_{l,caGDL} = \frac{A_{fc} \times n_{fc} \times K \times \mu_{rl}}{\eta_l} \left| \frac{d\rho_c}{dS_r} \right| \frac{S_{ca}}{\delta_{GDL}} \quad 3.24$$

Όπου:

$$S_{r,i} = \frac{s_i - s_{im}}{1 - s_{im}} \quad s_{im} < s_i \leq 1 \quad 3.25$$

ή

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

Και i : άνοδος, κάθοδος

S_{im} ίσο με 0,1 (J.H.Nam 2003)

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 συνδέει την πίεση με τον συντελεστή S_r είναι:

$$P_c = \frac{\sigma \times \cos \theta_c}{(K/\varepsilon)^{1/2}} \times J \quad 3.26$$

Το J εκφράζεται από την συνάρτηση Leverette ως εξής:

$$J = 1.417S_r - 2.120S_r^2 + 1.263S_r^3 \quad 3.27$$



Η σχετική διαπερατότητα εκφράζεται ως εξής:

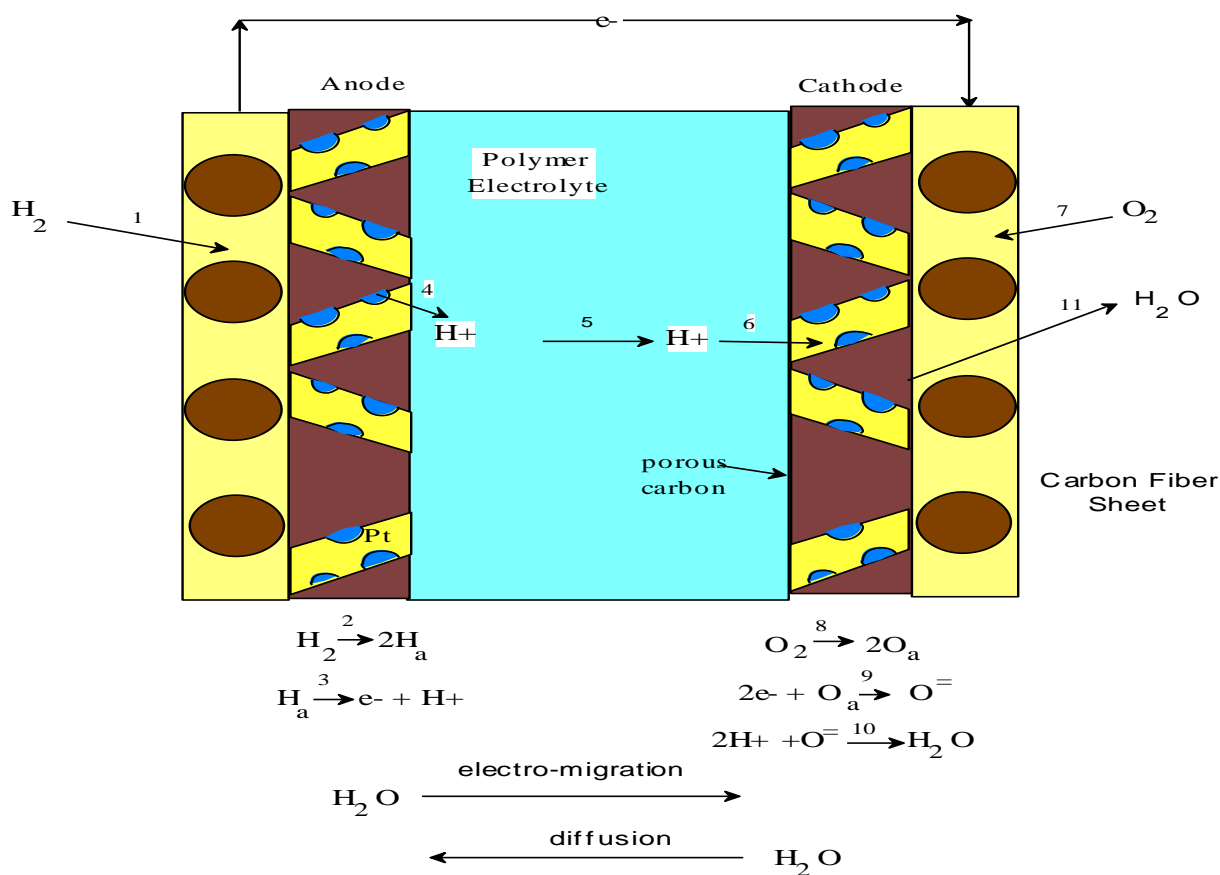
$$\mu_{rl} = S_r^3 \quad 3.28$$

Τέλος η απόλυτη διαπερατότητα λαμβάνεται συνήθως ίση με 6 και περιγράφεται από την εμπειρική εξίσωση Kozeny-Carman (M.Kaviany 1999):

$$K = \frac{\varepsilon \times d_{fc}^2}{16k_K (1-\varepsilon)^2} \quad 3.29$$

Η Μεμβράνη (Polymer Exchange Membrane)

Το μοντέλο που περιγράφει την λειτουργία της μεμβράνης μας είναι βασισμένο σε εκείνα των (A.J. Del Real 2007), (D.A.McKay 2008) και (Dutta n.d.)



Εικόνα 20 Τα δυο φαινόμενα-μηχανισμοί μεταφοράς νερού μέσα στην μεμβράνη

Η βασική πρόκληση στην μοντελοποίηση της μεμβράνης είναι η περιγραφή της μεταφοράς του νερού μέσα σε αυτήν. Όπως έχουμε προαναφέρει η παρουσία του νερού μέσα στην μεμβράνη είναι προϋπόθεση για την λειτουργία της ως αγωγός των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο του Fuel Cell.

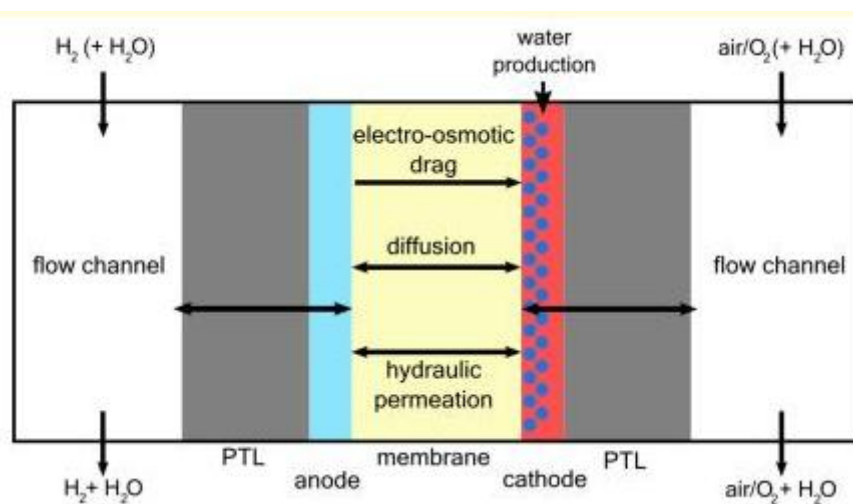
Η μεταφορά του νερού μέσα από τη μεμβράνη περιγράφεται με βάση από τα δύο παρακάτω φαινόμενα - μηχανισμούς :

- **Την Ηλεκτροοσμωτική συμπαράσυρση (*electroosmotic drag / electro-migration*)**

Πραγματοποιείται λόγω της μεταφοράς μορίων νερού από τα κινούμενα πρωτόνια καθώς αυτά μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο,

- **Την αντίστροφη διάχυση (*back diffusion*)**

Οφείλεται στην διαφορά συγκέντρωσης του νερού ανάμεσα στην κάθοδο και στην άνοδο. Στην πλευρά της καθόδου έχουμε παραγωγή νερού από την αντίδραση του οξυγόνου, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του να είναι μεγαλύτερη και να διαχέεται προς την άνοδο.



Εικόνα 21 Η ηλεκτροοσμωτική συμπαράσυρση και η αντίστροφη διάχυση

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

$N_{v,memb}$	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	-
$\dot{m}_{v,memb}$	Ροή νερού	Kg/s
T_{st}	Θερμοκρασία κελιού	$^{\circ}C$
M_v	Μοριακό βάρος νερού	-
N_{fc}	Αριθμός κελιών	-



Τα δυο φαινόμενα στα οποία αναφερθήκαμε ανωτέρω για την μεταφορά του αερίου νερού μέσα στην μεμβράνη συνοψίζονται στην εξής σχέση:

$$N_{v,memb} = n_d \frac{I}{A_{fc} F} - D_w \frac{c_{v,ca} - c_{v,an}}{\delta_{memb}} \quad 4.1$$

Η ηλεκτροοσμωτική συμπαράσυση (electrosmotic drag / electro-migration) όπως φαίνεται και από την σχέση είναι ανάλογη της έντασης του ρεύματος

$$n_d \frac{I}{A_{fc} F} \quad 4.2$$

$$\text{με } n_d = 0.0029 \lambda_{an}^2 + 0.05 \lambda_{an} - 3.4 \times 10^{-19} \quad 4.3$$

Η αντίστροφη διάχυση (back diffusion) είναι ανάλογη της διαφοράς συγκέντρωσης του αερίου νερού μεταξύ της καθόδου και της ανόδου

$$D_w \frac{c_{v,ca} - c_{v,an}}{\delta_{memb}} \quad 4.4$$

D_w : συντελεστής διάχυσης του νερού στη μεμβράνη

δ_{memb} : το πάχος της μεμβράνης

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων του νερού στην κάθοδο και την άνοδο :

$$c_{v,k} = \frac{\rho_{memb,dry}}{M_{memb,dry}} \lambda_k \quad \text{k: άνοδος ή κάθοδος} \quad 4.5$$



λ_k : το περιεχόμενο της μεμβράνης σε νερό το οποίο υπολογίζεται εμπειρικά από τη συνθήκη:

$$\begin{aligned} \lambda_k &= 0.043 + 17.81a_k - 39.85a_k^2 + 36.0a_k^3, 0 < a_k \leq 1 \\ \lambda_k &= 14 + 1.4(a_{memb} - 1), 1 < a_k \leq 3 \end{aligned} \quad 4.6$$

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

$$a_k = \frac{p_{v,k}}{p_{sat,k}} \quad 4.7$$

και

$$a_{memb} = \frac{a_{an} + a_{ca}}{2} \quad 4.8$$

Για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης του νερού στην μεμβράνη D_w χρησιμοποιούμε την εξίσωση:

$$D_w = D_{\lambda_{an}} \exp\left(2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{st}}\right)\right) \quad 4.9$$

με :

$$\left\{ \begin{array}{ll} 10^{-6} & \text{αν } \lambda_{an} < 2 \\ 10^{-6}(1+2(\lambda_{an}-2)) & \text{αν } 2 \leq \lambda_{an} \leq 3 \\ D_{\lambda_{an}} \quad 10^{-6}(3-1.67(\lambda_{an}-3)) & \text{αν } 3 < \lambda_{an} < 4.5 \\ 1.25 \times 10^{-6} & \text{αν } \lambda_{an} \geq 4.5 \end{array} \right. \quad 4.10$$



Για να μεταβούμε από την μολαρική ροή $N_{v,membr}$ στην μοριακή ροή $\dot{n}_{v,memb}$ κάνουμε χρήση της σχέσης :

$$\dot{n}_{v,memb} = N_{v,membr} M_v A_{fc} \quad 4.11$$

Εάν έχουμε παραπάνω από ένα κελί μέσα στην διάταξη αρκεί να πολλαπλασιάσουμε με τον αριθμό των κελιών: N_{fc}

Δυναμικό του Fuel Cell

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

V_{st}	Δυναμικό fuel cell	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 fuel cell	W
P_{net}	Καθαρή ισχύς fuel cell	W
P_{aux}	Ισχύς που καταναλώνουν οι περιφερειακές συσκευές	W

Το μοντέλο υπολογισμού του δυναμικού του Fuel Cell Stack έχει σχεδιαστεί με βάση τα μοντέλα που ανέπτυξαν οι (J.C. Amphlett 2001), (X.Xue 2003) , (P.R.Pathapati 2004).

Έχοντας ως δεδομένο το δυναμικό του Nerst δηλαδή του θεωρητικού δυναμικού σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης :

$$E_{nernst} = 1.23 - 8.5 \times 10^{-4} (T - 298) + \frac{RT}{2F} [\ln(p_{H_2}) + 0.5 \ln(p_{O_2})] \quad 5.1$$

Εκφράζουμε το συνολικό δυναμικό του κελιού ως εξής:

$$V_{st} = N_{fc} (E_{Nernst} - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc}) \quad 5.2$$

Με

V_{act} : εκφράζει τις απώλειες ενεργοποίησης

V_{ohm} : εκφράζει τις ωμικές απώλειες

V_{conc} : εκφράζει της απώλειες συγκέντρωσης

Έχουμε:

$$V_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(I) + \xi_4 T \ln(C_{O_2}^*) \quad 5.3$$

Στην εξίσωση υπολογισμού των απωλειών ενεργοποίησης περιλαμβάνεται η συγκέντρωση μόνο του οξυγόνου διότι στην έναρξη της δικιάς του αντίδρασης (κάθοδος) οφείλονται κυρίως οι συγκεκριμένες απώλειες.

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2,ca}}{5.08 \times 10^6 \exp\left(\frac{-498}{T_{st}}\right)} \quad 5.4$$

Οι ωμικές απώλειες υπολογίζονται ως εξής:

$$V_{ohm} = r_{int} I = (\xi_5 + \xi_6 T + \xi_7 I) I \quad 5.5$$

Οι σταθερές { $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5, \xi_6, \xi_7$ } περιλαμβάνονται στις εμπειρικές εξισώσεις των ωμικών απωλειών και των απωλειών ενεργοποίησης οι οποίες περιγράφουν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέσα στο Fuel Cell . Σκοπός κάθε προσπάθειας μοντελοποίησης ενός Fuel Cell της βιβλιογραφίας είναι ο υπολογισμός τους.

Εμείς χρησιμοποιώντας ως εργαλείο το πρόγραμμα της **PSE** , **gPROMS** θα κάνουμε μια αξιολόγηση (validation) του μοντέλου μας υπολογίζοντας αυτές ακριβώς τις σταθερές.

Οι απώλειες συγκέντρωσης εκφράζονται από την εξίσωση:

$$V_{conc} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{I}{I_{lim}}\right) \quad 5.6$$

Γενικές σχέσεις:

Για τον υπολογισμό της συνολικής ισχύος του συστήματος:

$$P_{st} = V_{st} \cdot I_{st} \quad 5.7$$



Για τον υπολογισμό της καθαρής ισχύος θα πρέπει να αφαιρέσουμε την ισχύ των περιφερειακών συστημάτων υποστήριξης του Fuel Cell P_{aux} (σύστημα τροφοδοσίας, υγραντήρα, εναλλάκτη θερμότητας) μοντέλα των οποίων θα παρατεθούν στην συνέχεια:

$$P_{net} = P_{st} - P_{aux}$$

5.8

Μοντέλο για το Σύστημα Υποστήριξης του Κυρίως Fuel Cell

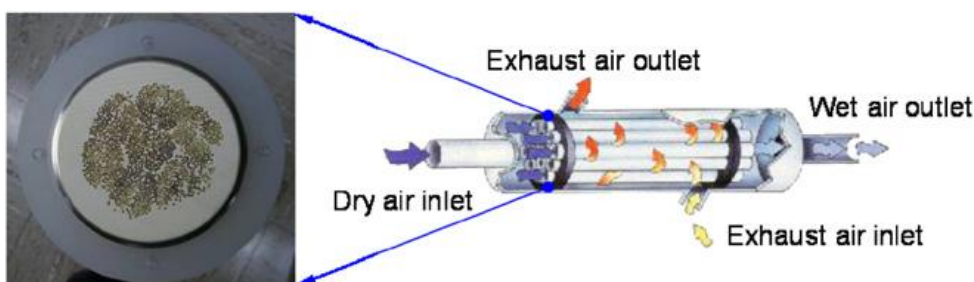
Υγραντήρας (Humidifier)

Όπως έχουμε προαναφέρει, η υγρασία μέσα στο Fuel Cell Stack είναι ένας παράγοντας με μεγάλη σημασία αφού αποτελεί προϋπόθεση για την καλή λειτουργία της μεμβράνης που έχει ως σκοπό την μεταφορά των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Για να πετύχουμε τα απαραίτητα ποσοστά υγρασίας μέσα στο κελί πρέπει να εξασφαλίσουμε ότι έχουμε αρκετή υγρασία στα ρεύματα εισόδου του υδρογόνου και του ατμοσφαιρικού αέρα. Αυτό απαιτεί την χρήση ενός υγραντήρα τοποθετημένου πάνω στα ρεύματα τροφοδοσίας.

Για την κατασκευή ενός συστήματος Fuel Cell υπάρχουν πολλά είδη υγραντήρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Οι πιο κοινοί είναι οι εξής τύποι υγραντήρων:

- nozzle spray
- gas bubbling
- enthalpy wheel
- membrane humidifiers

Εμείς θα κάνουμε χρήση ενός υγραντήρα που μέσω μιας μεμβράνης επιτρέπει επιλεκτικά την μεταφορά νερού μεταξύ δυο ρευμάτων και χρησιμοποιείται από τον (S.Park n.d.).



Εικόνα 22 Υγραντήρας Κελύφους - Σωλήνων

Παραδοχές :

Στην συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων ο υγραντήρας λειτουργεί και ως εναλλάκτης θερμότητας για τα ρεύματα τροφοδοσίας του Fuel Cell. Το εξωτερικό θερμό και υγρό ρεύμα μεταφέρει υγρασία αλλά και θερμότητα στο εσωτερικό ψυχρό και στεγνό ρεύμα. Βασική παραδοχή του δικού μας μοντέλου είναι ότι το στεγνό ρεύμα το οποίο εισέρχεται στον υγραντήρα για να υγρανθεί, έχει ήδη προθερμανθεί με αποτέλεσμα να μην ανταλλάσει θερμότητα με το υγρό ρεύμα, παρά μόνο υγρασία.

- Δεν υπάρχουν θερμοκρασιακές απώλειες λόγω καλής μόνωσης
- Ιδανικά αέρια και 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

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

$W_{rich_to_membr}$	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	-

Το ισοζύγιο μάζας για την μεταφορά της υγρασίας από το ένα ρεύμα στο άλλο περιγράφεται ως εξής :

$$\frac{dm_v}{dt} = W_{rich_to_membr} - W_{membr_to_poor} \quad 6.1$$

Με βάση τον (S.Park n.d.) τα $W_{rich_to_membr}$ και $W_{membr_to_poor}$ περιγράφονται από τις εξής σχέσεις οι οποίες ουσιαστικά εκφράζουν την μεταφορά υγρασίας λόγω διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ του “φτωχού” και του “πλούσιου” σε υγρασία ρεύματος :

$$W_{rich_to_membr} = M_v \cdot A \cdot D_w \frac{C_{rich} - C_{membr}}{0.5 \cdot d_{membr}} \quad 6.2$$

$$W_{membr_to_poor} = M_v \cdot A \cdot D_w \frac{C_{membr} - C_{poor}}{0.5 \cdot d_{membr}} \quad 6.3$$

με

$$C = \frac{\rho_{dry,mem}}{M_{dry,mem}} \lambda \quad 6.4$$

με:

$$D_w = D_\lambda \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{mem}}\right)\right] \quad 6.5$$

και

$$D_\lambda = \begin{cases} 10^{-6} & \text{αν } \lambda_{mem} < 2 \\ 10^{-6}(1+2(\lambda_{mem}-2)) & \text{αν } 2 \leq \lambda_{mem} \leq 3 \\ 10^{-6}(3-1.67(\lambda_{mem}-3)) & \text{αν } 3 < \lambda_{mem} < 4.5 \\ 1.25 \times 10^{-6} & \text{αν } \lambda_{mem} \geq 4.5 \end{cases} \quad 6.6$$

Το λ για την μεμβράνη υπολογίζεται ως εξής:

$$\lambda_{mem} = \frac{m_v}{\frac{\rho_{dry,mem}}{M_{dry,mem}} - 0.0126 \cdot m_v} \quad 6.7$$

Και για τα ρεύματα με την συνθήκη:

$$\lambda_i = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_i - 39.85a_i^2 + 36.0a_i^3 & , 0 < a_i \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_i - 1) & , 1 < a_i \leq 3 \\ 16.8 & , a_i \geq 3 \end{cases} \quad 6.8$$

Με a την ενεργότητα η οποία ταυτίζεται με την σχετική υγρασία για τα αέρια.

Τροφοδοσία Ανόδου

Το μοντέλο αυτό περιγράφει το ρεύμα της ανόδου μετά τον υγραντήρα και πριν αυτό εισέρθει στο κανάλι της ανόδου και έχει στηριχτεί στις εξισώσεις του (Pukrushpan n.d.) :

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

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

Το ποσοστό υγρασίας στο ρεύμα της εισόδου εκφράζεται ως εξής:

$$w_{v,an,in} = \frac{M_{v,H_2O}}{M_{H_2}} \frac{\phi_{an,in} p_{sat}(T_{an,in})}{p_{an,in} - \phi_{an,in} p_{sat}(T_{an,in})} \quad 7.1$$

Και υπολογίζουμε τις μοριακές ροές του υδρογόνου και του ατμού με τις σχέσεις:

$$\dot{m}_{H_2,an,in} = \frac{1}{1 + w_{v,an,in}} \dot{m}_{an,in} \quad 7.2$$



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

7.3

Τροφοδοσία Καθόδου

Το μοντέλο αυτό περιγράφει το ρεύμα της καθόδου μετά τον υγραντήρα και πριν αυτό εισέρθει στο κανάλι της καθόδου και έχει στηριχτεί στις εξισώσεις του (Pukrushpan n.d.) :

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

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

Το ποσοστό υγρασίας στο ρεύμα της εισόδου εκφράζεται ως εξής:

$$w_{v,ca,in} = \frac{M_{v,H_2O}}{M_{air}} \frac{\phi_{ca,in} p_{sat}(T_{ca,in})}{p_{ca,in} - \phi_{ca,in} p_{sat}(T_{ca,in})} \quad 8.1$$

Και υπολογίζουμε τις μοριακές ροές του οξυγόνου, του αζώτου και του ατμού με τις σχέσεις:

$$\dot{m}_{O_2,ca,in} = x_{O_2,ca,in} \frac{1}{1 + w_{v,ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad 8.2$$

$$\dot{m}_{N_2,ca,in} = x_{N_2,ca,in} \frac{1}{1 + w_{v,ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad 8.3$$

$$\dot{m}_{v,ca,in} = 1 - \frac{1}{1 + w_{v,ca,in}} \dot{m}_{ca,in} \quad 8.4$$

Τα κλάσματα μάζας του οξυγόνου και του αζώτου στον αέρα υπολογίζονται όπως παρακάτω:

$$x_{O_2,ca,in} = \frac{m_{O_2,ca,in}}{m_{dryair}} = \frac{y_{O_2,ca,in} M_{O_2}}{y_{O_2,ca,in} M_{O_2} + (1 - y_{O_2,ca,in}) M_{N_2}} \quad 8.5$$

$$x_{N_2,ca,in} = 1 - x_{O_2,ca,in} \quad 8.6$$

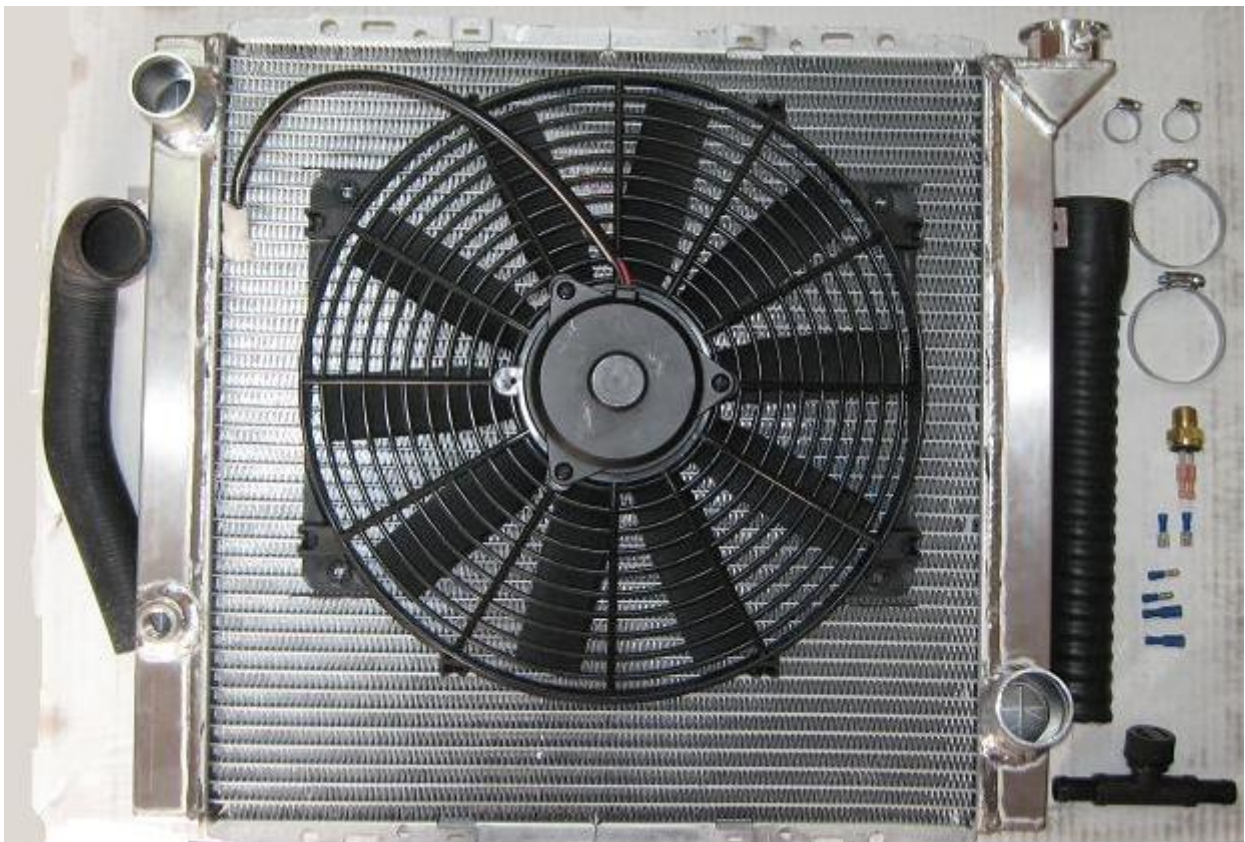
Το $y_{O_2,ca,in}$ εκφράζει το ποσοστό του οξυγόνου στον αέρα κατ' όγκο και, εφόσον έχουμε ατμοσφαιρικό αέρα, είναι ίσο με 0,21.

Σύστημα Ψύξης

Ως σύστημα ψύξης του Fuel Cell επιλέξαμε ένα παρόμοιο με αυτό μιας μηχανής εσωτερικής καύσης ενός αυτοκινήτου. Δηλαδή ένα σύστημα αλουμινένιου εναλλάκτη νερού με πτερύγια (radiator) σε συνδυασμό με έναν ανεμιστήρα (ventilator). Το μοντέλο στηρίζεται στην μελέτη του (A.J. Del Real 2007).

Το νερό (ψυκτικό μέσο) περνά μέσα από το Fuel Cell και θερμαίνεται, στην συνέχεια περνά μέσα από τις σωληνώσεις του εναλλάκτη και με την βοήθεια του αέρα από τον ανεμιστήρα ψύχεται. Εν συνεχεία επανακυκλοφορεί.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι στο συγκεκριμένο μοντέλο δεν κάναμε μερική κατανομή (partial distribution) της θερμοκρασίας κατά μήκος του σώματος ψύξης, κάτι που θα έκανε τα αποτελέσματα πιο ακριβή.



Εικόνα 23 Τα μέρη του συστήματος Ψύξης (Imperial College of London)

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

T_{st}	Θερμοκρασία κελιού	K
\dot{Q}_{cool}	Θερμότητα Ψύξεως	W
Cp_i	Θερμοχωρητικότητα συστατικού	J/Kg K
ε, e	Συντελεστές αποτελεσματικότητας	-
$T_{cool,in}$	Θερμοκρασία εισόδου νερού ψύξης στο κελί	K
ρ_{cool}	Πυκνότητα 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
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 θερμότητα που απάγεται από το Fuel Cell μέσω του συστήματος ψύξης υπολογίζεται ως εξής:

$$\dot{Q}_{cool} = \varepsilon \dot{m}_{cool} C_{p,cool} (T_{st} - T_{cool,in}) \quad 9.1$$

Το ε είναι μία σταθερά που δηλώνει ουσιαστικά την απόδοση του συστήματος.

Η απόδοση εξαρτάται από την επιφάνεια εναλλαγής και το συντελεστή μεταφοράς θερμότητας λόγω αγωγής.

Το ισοζύγιο που περιγράφει διαδικασία της ψύξης είναι το εξής:

$$\rho_{cool} V_{cool} C_{p,cool} \frac{dT_{cool}}{dt} = \dot{Q}_{cool} + \dot{m}_{cool} C_{p,cool} T_{cool,in} - \dot{m}_{cool} C_{p,cool} T_{cool} \quad 9.2$$

$T_{cool,in}$: Είναι η θερμοκρασία του νερού που είναι έτοιμο να εισέλθει στον εναλλάκτη και το οποίο προηγουμένως έχει περάσει μέσα από το Fuel Cell και “περιέχει” την θερμότητα που πρέπει να απαχθεί για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του σταθερή.

T_{cool} : Είναι η θερμοκρασία του νερού που εξέρχεται από τον εναλλάκτη του συστήματος ψύξης σε χαμηλή πλέον θερμοκρασία, έτοιμο για να επανακυκλοφορήσει μέσα από το κελί.



Για να περιγράψουμε την ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του ψυκτικού μέσου (νερό) και του αέρα (που ωθείται από τον ανεμιστήρα) στον αλουμινένιο εναλλάκτη κάνουμε χρήση των παρακάτω σχέσεων:

$$Q_{sw} = h_w \times A_R \times (T_{w,out} - T_s) \quad 9.3$$

Το Q_{sw} εκφράζει την θερμότητα που μεταφέρεται από το ψυκτικό μέσο (νερό) στο μέταλλο του εναλλάκτη (αλουμίνιο).

$$Q_{sair} = h_{air} \times A_R \times (T_s - T_{air,in}) \quad 9.4$$

Το Q_{sair} εκφράζει την θερμότητα που μεταφέρεται από το μέταλλο του εναλλάκτη στον αέρα του περιβάλλοντος ο οποίος περνά εξαναγκασμένα μέσα από αυτόν.

Για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς θερμότητας στις h_w και h_{air} χρησιμοποιούνται τα χαρακτηριστικά ροής του νερού και του αέρα αντίστοιχα:

$$Re_w = \frac{\rho_w \times v_w \times D_h}{\eta_w} \quad Re_{air} = \frac{\rho_{air} \times v_{air} \times D_h}{\eta_{air}} \quad 9.5 \text{ και } 9.6$$

$$Pr_w = \frac{Cp_w \times \eta_w}{k_w} \quad Pr_{air} = \frac{Cp_{air} \times \eta_{air}}{k_{air}} \quad 9.7 \text{ και } 9.8$$

$$Nu_w = 0.023 Re_w^{0.8} \times Pr_w^{0.3} \quad Nu_{air} = 0.023 Re_{air}^{0.8} \times Pr_{air}^{0.3} \quad 9.9 \text{ και } 9.10$$



Η θερμοκρασία T_s του μετάλλου του εναλλάκτη υπολογίζεται από το παρακάτω ισοζύγιο ενέργειας :

$$m_s \times C_{p_s} \times \frac{dT_s}{dt} = Q_{sw} - Q_{sair} \quad 9.11$$

Τέλος έχοντας υπολογίσει όλες τις ανταλλαγές θερμότητας μπορούμε καταστρώνοντας το συνολικό ισοζύγιο ενέργειας για το νερό, να υπολογίσουμε την θερμοκρασία εξόδου του από τον εναλλάκτη $T_{w,out}$. Την θερμοκρασία που θα έχει δηλαδή αφού έχει ανταλλάξει την θερμότητα που έχει απορροφήσει από το κελί με το περιβάλλον.

$$m_w \times C_{p_w} \frac{dT_{w,out}}{dt} = \dot{m}_{w,in} \times C_{p_w} \times T_{w,in} - \dot{m}_{w,out} \times C_{p_w} \times T_{w,out} - Q_{sw} \quad 9.12$$

Θερμοδυναμική του Συστήματος

Για να περιγράψουμε τα θερμοδυναμικά φαινόμενα μέσα στο Fuel Cell καταστρώσαμε ένα μοντέλο το οποίο είναι βασισμένο στους (A.J. Del Real 2007).

Η μοντελοποίηση των φαινομένων αυτών είναι καθοριστικής σημασίας αφού μας δίνει την δυνατότητα να υπολογίσουμε την συνολική ενεργεία που παράγει το Fuel Cell που χρησιμοποιήσαμε όταν αυτό λειτουργεί στα πλαίσια ενός ολοκληρωμένου συστήματος.

ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

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 παράχθηκε	Kg/s
$\Delta_r H^o (T^0)$	Ενθαλπία αλλαγής φάσης	J



T^0	Θερμοκρασία αναφοράς	K
$\dot{m}_{O_2,react}$	Ποσότητα οξυγόνου που αντέδρασε	Kg/s
$\dot{m}_{H_2,react}$	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
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

Το συνολικό ισοζύγιο ενέργειας για το σύστημα εκφράζεται ως εξής:

$$m_{st} C_{p_{st}} \frac{dT_{st}}{dt} = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} - \dot{Q}_{chem} - \dot{Q}_{elec} - \dot{Q}_{cool} - \dot{Q}_{rad} - \dot{Q}_{latent}$$

Συσσώρευση = Είσοδος - Έξοδος + Παραγωγή - Κατανάλωση

Η αποθηκευμένη ενέργεια των ρευμάτων εισόδου και εξόδου εκφράζεται ως εξής:

$$\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} = \sum_i \dot{m}_{i,in} C_{p_i} T_{in} - \sum_i \dot{m}_{i,out} C_{p_i} T_{ST} \quad 10.1$$

Η ενέργεια που παράγεται από τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο του Fuel Cell στις οποίες έχουμε αναφερθεί εκτενώς, περιγράφεται από την σχέση:

$$\dot{Q}_{chem} = \dot{m}_{H_2O_{gen}} (\Delta_r H^o(T^0) + C_{p_{H_2O}} (T_{st} - T^0)) - \dot{m}_{O_2_{react}} C_{p_{O_2}} (T_{in} - T^0) - \dot{m}_{H_2_{react}} C_{p_{H_2}} (T_{in} - T^0)$$

10.2

Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται υπό την μορφή θερμότητας:

$$\dot{Q}_{elec} = V_{st} I_{st} \quad 10.3$$



Το μέρος της θερμότητας που παράγεται στο κελί και απάγεται από το σύστημα ψύξης που περιγράψαμε παραπάνω:

$$\dot{Q}_{cool} = \varepsilon \dot{m}_{cool} C_{p,cool} (T_{st} - T_{cool,in}) \quad 10.4$$

Το μέρος της θερμότητας που απάγεται από το κελί υπο την μορφή ακτινοβολίας:

$$\dot{Q}_{rad} = e \sigma A_{rad} (T_{st}^4 - T_{amb}^4) \quad 10.5$$

Η θερμότητα που απάγει η ελευθερώνει το νερό κατά τις αλλαγές φάσης του στο κελί (πολύ μικρό ποσό – σχεδόν αμελητέος όρος) :

$$\dot{Q}_{latent} = M_{H_2O} \cdot \dot{m}_{evap} H_{vaporization} \quad 10.6$$

με

$$H_{vaporization} = 45070 - 41.9T + 3.44 \times 10^{-3} T^2 + 2.54 \times 10^{-6} T^3 - 8.98 \times 10^{-10} T^4 \quad 10.7$$

Αξίζει να σημειώσουμε ότι η βασική παραδοχή που κάναμε στην περιγραφή της θερμοδυναμικής του Fuel Cell είναι ότι η ενέργεια του καυσίμου που δε μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μετατρέπεται αποκλειστικά σε θερμική.

Σύνοψη του Μοντέλου

ΤΜΗΜΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	Αριθμός εξισώσεων	Αριθμός Μεταβλητών	Αριθμός Γνωστών Μεταβλητών	Βαθμοί Ελευθερίας
<i>FUEL CELL</i>				
<i>Κανάλι Ανόδου</i>	27	54	27	-
<i>Κανάλι καθόδου</i>	35	59	24	-
<i>Στρώμα διάχυσης αερίων ανόδου</i>	20	41	21	-
<i>Στρώμα διάχυσης αερίων καθόδου</i>	21	43	22	-
<i>Μεμβράνη (PEM)</i>	17	28	11	-
<i>Δυναμικό</i>	8	16	8	-
<i>ΣΥΣΤΗΜΑ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ</i>				
<i>Υγραντήρας(Humidifier)</i>	107	163	53	3
<i>Τροφοδοσία Ανόδου</i>	14	20	3	3
<i>Τροφοδοσία Καθόδου</i>	17	27	7	3
<i>Σύστημα Ψύξης</i>	14	33	18	1
<i>Θερμοδυναμική Συστήματος</i>	11	49	38	-
<i>Ρεύμα</i>	0	1	0	1
ΣΥΝΟΛΟ	291	534	232	11



Με βάση την καταμέτρηση των εξισώσεων του μοντέλου αλλά και του αριθμού των μεταβλητών, διαπιστώνουμε ότι οι βαθμοί ελευθερίας του μοντέλου είναι 11.

Οι 11 ελεύθερες μεταβλητές του μοντέλου λοιπόν είναι οι εξής:

- Παροχή εισόδου της ανόδου
- Παροχή εισόδου της καθόδου
- Πίεση ρεύματος εισόδου στην άνοδο
- Πίεση ρεύματος εισόδου στην κάθοδο
- Θερμοκρασία ρεύματος εισόδου στην άνοδο
- Θερμοκρασία ρεύματος εισόδου στην κάθοδο
- Η πίεση του ρεύματος του υγραντήρα
- Η θερμοκρασία του ρεύματος του υγραντήρα
- Η παροχή του ρεύματος του υγραντήρα
- Η ταχύτητα περιστροφής του ανεμιστήρα που κρυώνει τον εναλλάκτη του συστήματος ψύξεως
- Το ρεύμα (φορτίο) που παρέχουμε στο Fuel Cell

Οι εν λόγω μεταβλητές είναι αυτές που καθορίζουμε τόσο στο μοντέλο που αναπτύσσουμε στον περιβάλλον του gPROMS, όσο και στην εργαστηριακή διάταξη του πειράματος που θα κατασκευαστεί για την αξιολόγηση (validation) του μοντέλου.



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ gPROMS

Το Λογισμικό gPROMS

Το λογισμικό gPROMS είναι μια πλατφόρμα για την κατασκευή δοκιμαστικών μοντέλων υψηλής πιστότητας σε εξελισσόμενους τομείς της βιομηχανίας και τεχνολογίας. Οι βασικές του εφαρμογές απαντώνται σε δραστηριότητες της μηχανικής που βασίζονται σε μοντέλα για την ανάπτυξη και τον σχεδιασμό νέων υλικών καθώς και για την βελτιστοποίηση τεχνικών διεργασιών.

Το λογισμικό gPROMS είναι ένα σύστημα που στηρίζεται στις εξισώσεις και χρησιμοποιείται για την κατασκευή, αξιολόγηση και εκτέλεση των βασικών μοντέλων με τη μορφή διαγραμμάτων ροής.

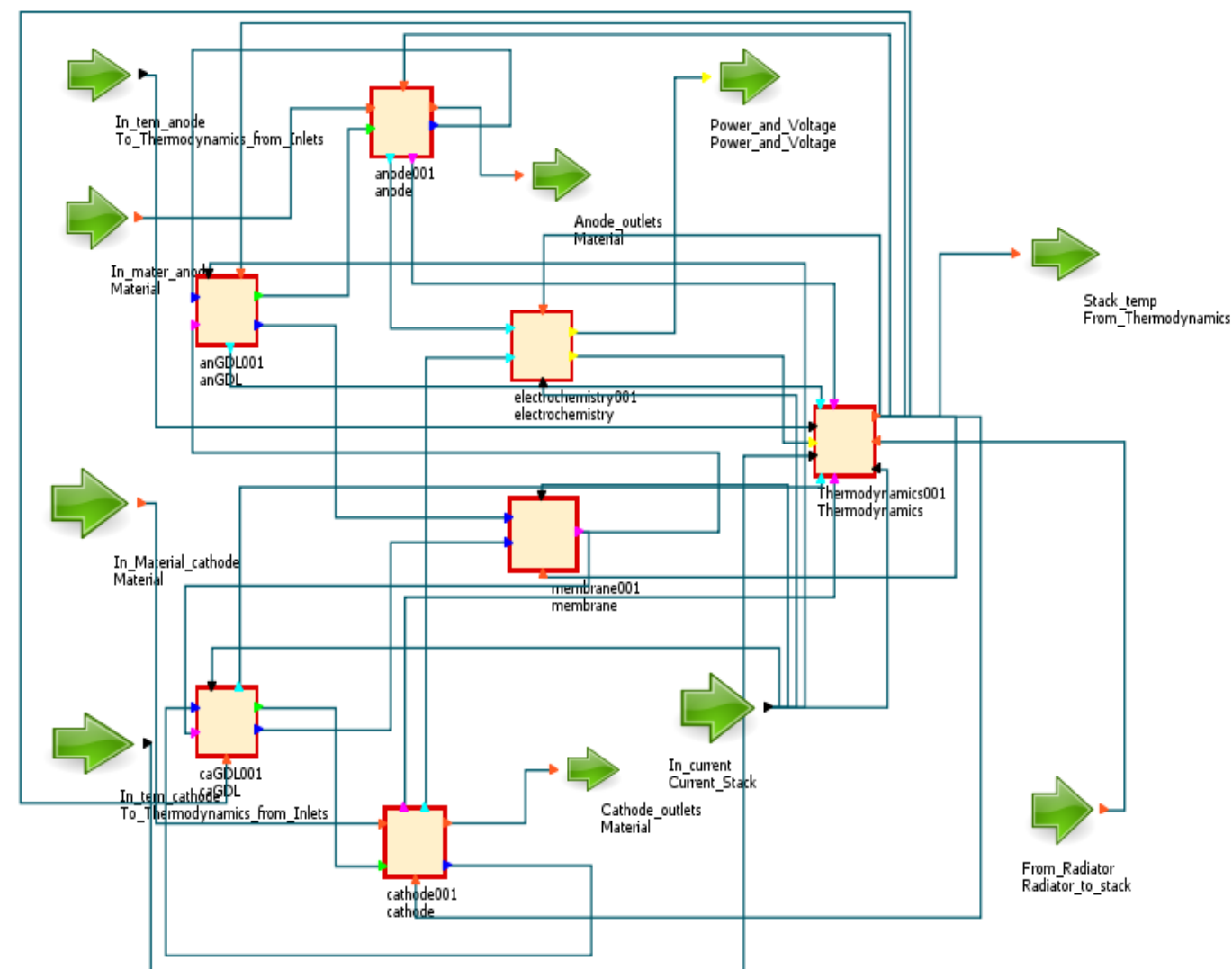
Τα μοντέλα κατασκευάζονται στον gPROMS ModelBuilder καταγράφοντας τις θεμελιώδεις αρχές της χημείας, φυσικής, χημικής μηχανικής καθώς και τις λειτουργικές διεργασίες και άλλες σχέσεις που διέπουν την συμπεριφορά ενός υλικού ή μιας τεχνικής διεργασίας.

Το μοντέλο που προκύπτει αξιολογείται με βάση τα παρατηρούμενα στοιχεία – τυπικά, εργαστηριακά, πιλοτικών μονάδων ή λειτουργικά δεδομένα – για να προσαρμοστούν οι παράμετροι του μοντέλου έτσι ώστε να προσεγγίζουν την πραγματικότητα όσο το δυνατόν περισσότερο.

Το gPROMS χρησιμοποιείται σε όλο τον κόσμο από μεγάλους οργανισμούς σε πολλές εφαρμογές στον τομέα της τεχνολογίας, της βιομηχανίας και σε άλλους τομείς. Χρησιμοποιείται επίσης για σκοπούς έρευνας και διδασκαλίας σε 200 ακαδημαϊκά ιδρύματα ανά τον κόσμο.

Το Μοντέλο στο gPROMS

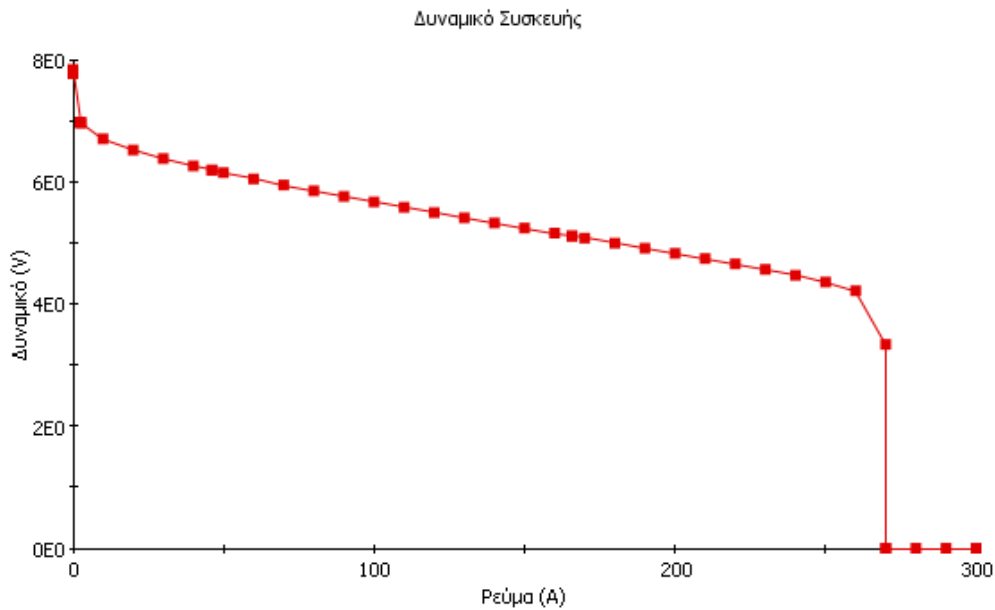
Το κάθε ένα από τα τμήματα του συστήματος του PEM Fuel Cell μοντελοποιήθηκε ξεχωριστά και παρουσιάζεται στο gPROMS σαν ένα ξεχωριστό κουτί το οποίο περιέχει τις κατάλληλες εξισώσεις. Τα διάφορα αυτά τμήματα μπορούν να λειτουργήσουν ανεξάρτητα στο πρόγραμμα με την προϋπόθεση ότι θα ορισθούν οι απαιτούμενες τροφοδοσίες. Για να λειτουργήσει συνολικά το μοντέλο, οι τροφοδοσίες και οι έξοδοι του κάθε μοντελοποιημένου τμήματος συνδέονται καταλλήλως μεταξύ τους και παρουσιάζονται στο πρόγραμμα ως εξής :



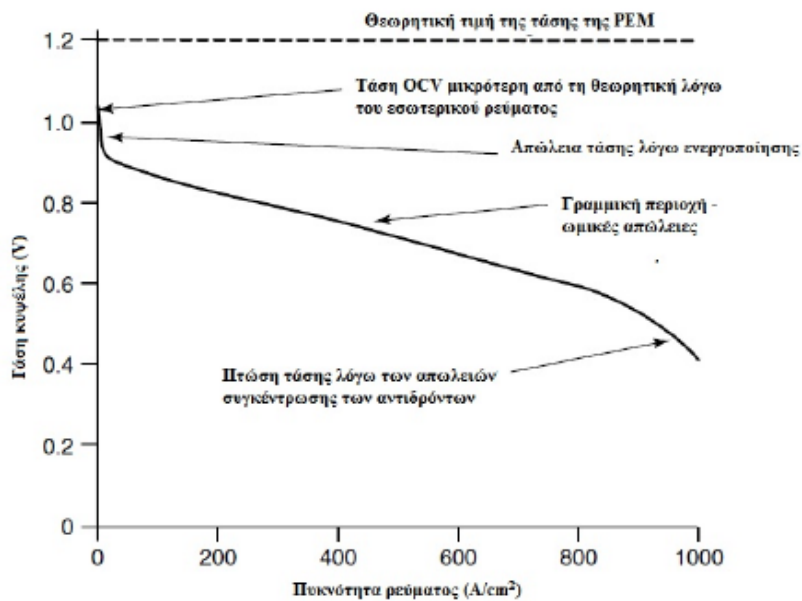
Αποτελέσματα του Μοντέλου

Χρησιμοποιώντας ως τιμές, για τις 11 ελεύθερες μεταβλητές μας, τιμές από μοντέλα της βιβλιογραφίας, το μοντέλο μας παράγει αποτελέσματα τα οποία συνοψίζονται στις δύο παρακάτω βασικές καμπύλες:

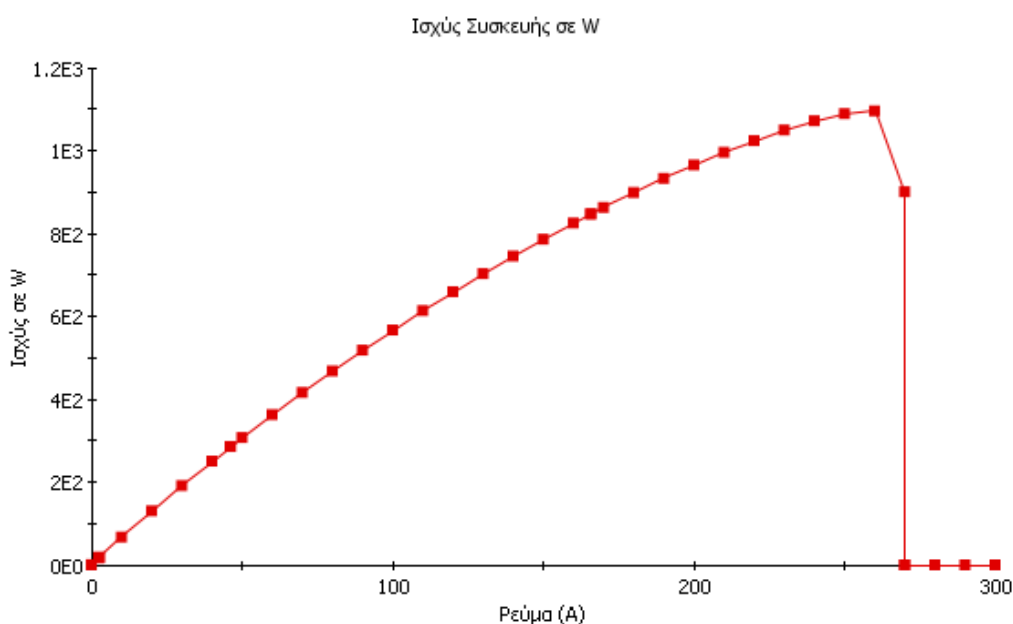
Καμπύλη Δυναμικού ή Πόλωσης (Polarisation Curve)



Όπως βλέπουμε, η καμπύλη πόλωσης που παράγεται από το μοντέλο μας συμβαδίζει πλήρως με τη θεωρητική:



Είναι εμφανής η μετάβαση από τις απώλειες ενεργοποίησης στις ωμικές και τέλος στις απώλειες συγκέντρωσης κατά την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Φυσικά το δυναμικό δεν ξεκινάει από την θεωρητική τιμή των 1,2 V αφού το μοντέλο έχει πραγματικές τιμές, αλλά μειώνεται σταδιακά μέχρι να γίνουν τόσο μεγάλες οι απώλειες συγκέντρωσης (στα 260 A) και να το μηδενίσουν.



Αντίστοιχα μεταβάλλεται και η καμπύλη της ισχύος. Και σε αυτήν διαπιστώνουμε ότι μετά την τιμή των 260 A οι απώλειες συγκέντρωσης γίνονται τόσο μεγάλες που η ισχύς μηδενίζεται.

Ο συνδυασμός αυτών των δύο διαγραμμάτων μας δίνει το σημείο λειτουργίας του Fuel Cell με την μέγιστη απόδοση. Το σημείο αυτό βρίσκεται στην τομή των δύο καμπυλών.

Δηλαδή για:

Ρεύμα 130 A και Ισχύ 703,4 W

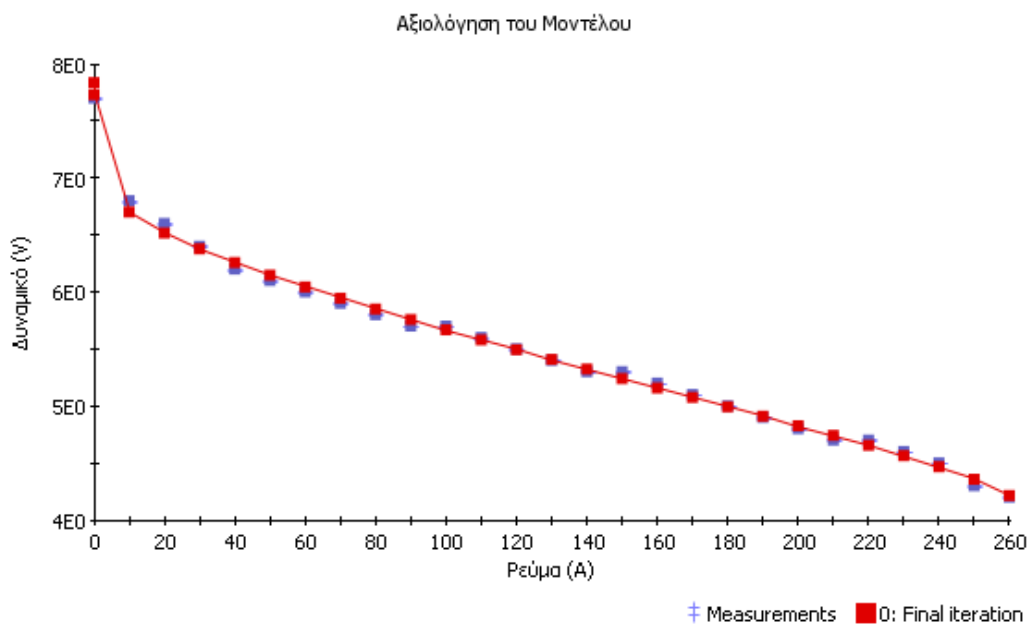
Η απόδοση είναι 57,4 %. Διαπιστώνουμε και πάλι ότι είναι αρκετά μεγαλύτερη από μια μηχανή εσωτερικής καύσης. Η απόδοση ενός PEM Fuel Cell μπορεί να αγγίξει και το 70%.

Αξιολόγηση του Μοντέλου στο Λογισμικό gPROMS

Οι υπολογισμοί στο μοντέλο έγιναν βάσει των τεχνικών χαρακτηριστικών ενός Fuel Cell της εταιρίας NEDSTACK. Το μοντέλο Fuel Cell που χρησιμοποιήθηκε ήταν το **NEDSTACK PEM 2000** το οποίο έχει μέγιστη ισχύ 1kW.

Ο κατασκευαστής του συγκεκριμένου Fuel Cell παρέχει, μαζί με τα τεχνικά του χαρακτηριστικά, και την καμπύλη πόλωσής του. Η καμπύλη αυτή είναι χαρακτηριστική της λειτουργίας του συγκεκριμένου κελιού. Χρησιμοποιώντας λοιπόν στο μοντέλο μας τις παραμέτρους που παρέχονται από τον κατασκευαστή, συγκρίνουμε την καμπύλη πόλωσης του μοντέλου μας με αυτήν του κατασκευαστή. Με αυτόν τον τρόπο αξιολογούμε την ακρίβεια και εγκυρότητα του μοντέλου μας.

Όπως βλέπουμε στο παρακάτω διάγραμμα, το μοντέλο μας περιγράφει εξαιρετικά την λειτουργία του συγκεκριμένου Fuel Cell αφού με κόκκινη γραμμή είναι σχεδιασμένη η καμπύλη πόλωσης του μοντέλου μας ενώ με μπλε είναι η καμπύλη πόλωσης του κατασκευαστή. Οι αποκλίσεις είναι πολύ μικρές και σε λίγα σημεία λειτουργίας.





Όπως προαναφέραμε, για την αξιολόγηση του μοντέλου μας θα υπολογίσουμε και τις παραμέτρους $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5, \xi_6, \xi_7$ των εξισώσεων υπολογισμού των απωλειών ενεργοποίησης και των ωμικών απωλειών και στην συνέχεια θα τις συγκρίνουμε με τις αντίστοιχες παραμέτρους μοντέλων της βιβλιογραφίας. Το gPROMS έκανε εκτίμηση των παραμέτρων αυτών και κατέληξε στα εξής αποτελέσματα:

Για την εμπειρική εξίσωση που περιγράφει τις απώλειες ενεργοποίησης:

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

$$\xi_1 = -0,75294$$

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

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

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

Για την εμπειρική εξίσωση που περιγράφει τις ωμικές απώλειες :

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

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

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

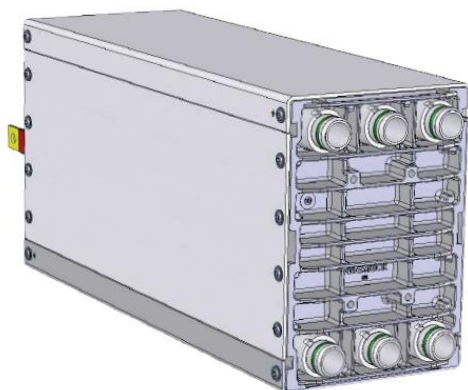
$$\xi_7 = -4,5242 \times 10^{-7}$$

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου που θα περιγράφει την λειτουργία ενός συστήματος PEM Fuel Cell. Με την βοήθεια του προγράμματος της PSE gPROMS προσομοιώσαμε την κανονική λειτουργία του Fuel Cell και συγκρίναμε τα αποτελέσματα μας με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, σε ίδιες συνθήκες, για να αξιολογήσουμε το μοντέλο μας .

Ταυτόχρονα όμως προχωρήσαμε και στην διαδικασία σχεδιασμού μιας πραγματικής εργαστηριακής πειραματικής διάταξης ενός συστήματος Fuel Cell. Η διάταξη αυτή όταν ολοκληρωθεί θα χρησιμοποιηθεί για να γίνουν εργαστηριακά πειράματα της λειτουργίας ενός Fuel Cell σε μεταβαλλόμενες συνθήκες. Αυτό θα βοηθήσει στο να βελτιώσουμε και να τυποποιήσουμε το μοντέλο μας έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ασφαλώς πλέον, για την ακριβή προσομοίωση της λειτουργίας ενός PEM Fuel Cell.

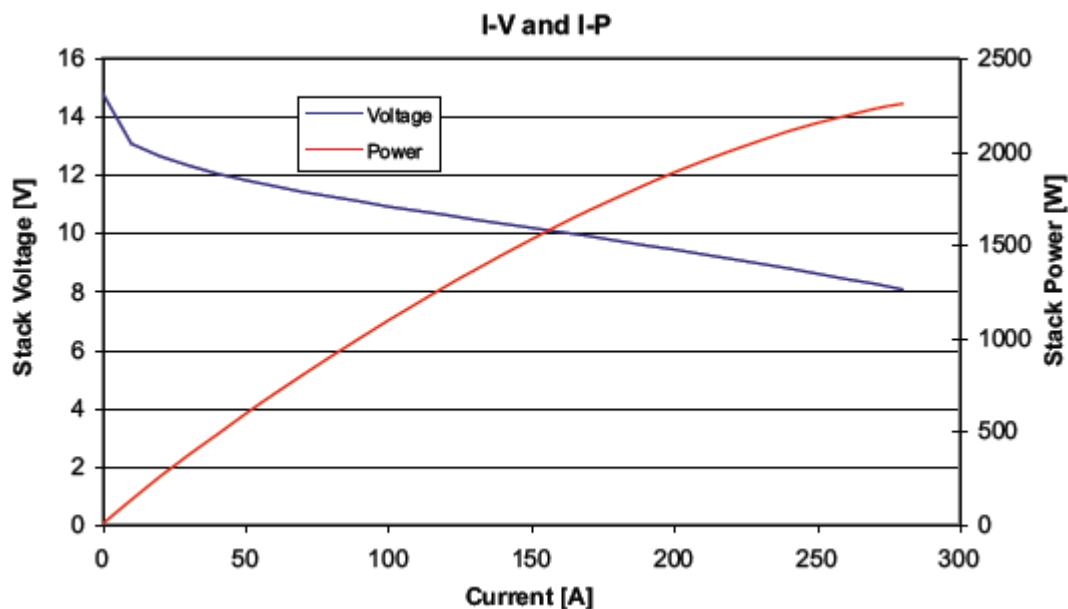
Για την εργαστηριακή διάταξη επιλέξαμε ένα Fuel Cell της εταιρίας NedStack :



Τα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου κελιού είναι τα εξής:

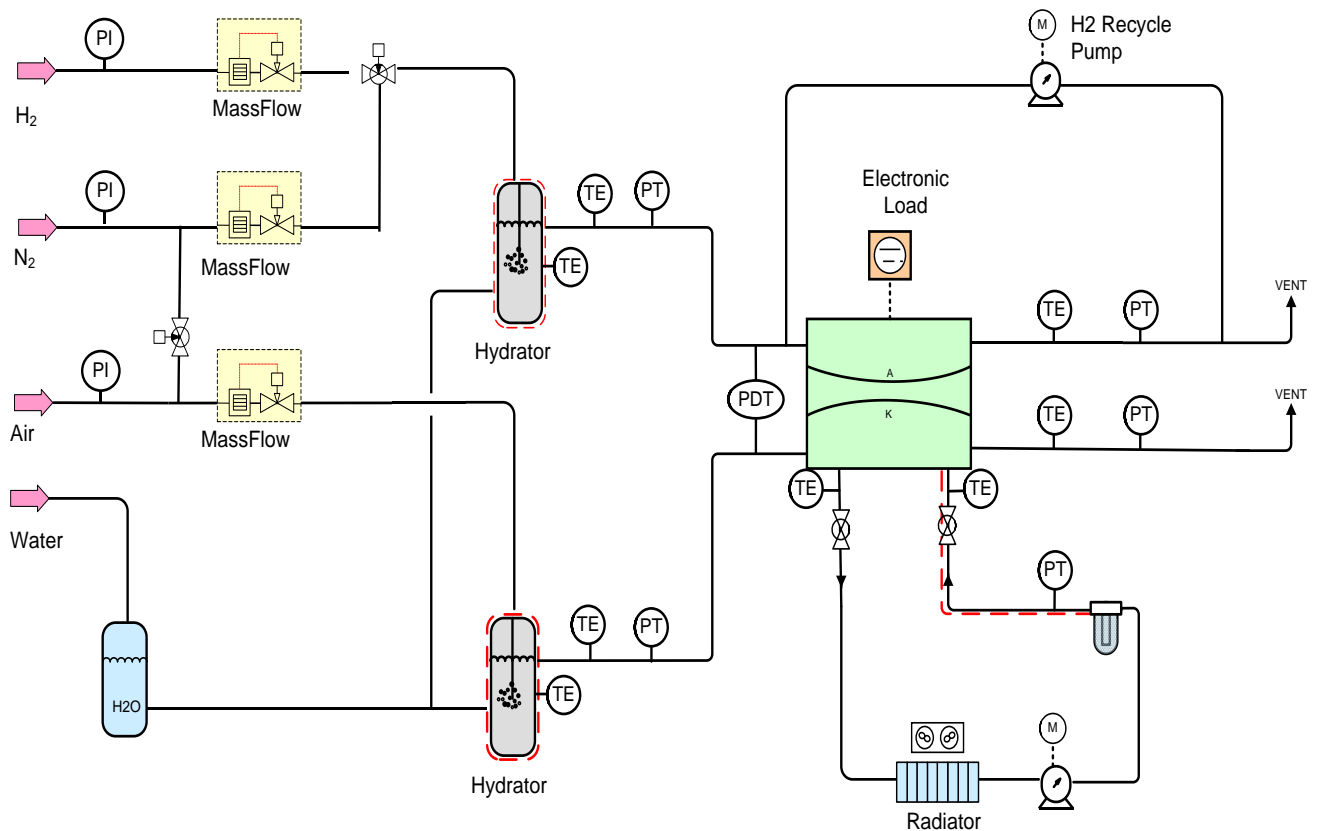
Μέγιστη Ισχύ: > 2 kW
 Δυναμικό: 9 V σε μέγιστη ισχύ
 Μέγιστο Δυναμικό: 15 V at OCV (open cell voltage)
 Μέγιστο Ρεύμα : 230 A

Και η καμπύλη τάσης - ρεύματος – ισχύος του κελιού:



Εικόνα 24 Η καμπύλη Δυναμικού –Ισχύος του Fuel Cell της εταιρίας Ned Stack Ltd

Παράλληλα με την χρήση του συγκεκριμένου Fuel Cell, προχωρήσαμε και στον σχεδιασμό του συνολικού συστήματος υποστήριξής του, παρόμοιο με το σύστημα υποστήριξης που χρησιμοποιήσαμε και στο μοντέλο μας :



Εικόνα 25 Collaborative work with Process Systems Design & Implementation Lab (PSDI) at CERTH - Greece

Όπως βλέπουμε στο παραπάνω σχέδιο, το Fuel Cell συνδέεται από έναν αριθμό υποστηρικτικών συσκευών τη λειτουργία των οποίων μοντελοποιήσαμε παραπάνω.

- Τα ρεύματα εισόδου του κελιού {ρεύμα ανόδου (υδρογόνο) και ρεύμα καθόδου (αέρας)} περνούν από ένα σύστημα εφύγρανσης (Hydrator-Humidifier) και αφού αποκτήσουν το κατάλληλο ποσοστό σχετικής υγρασίας εισέρχονται στο Fuel Cell
- Παρατηρούμε επίσης ότι για την διατήρηση της θερμοκρασίας του κελιού στα επίπεδα κανονικής λειτουργίας χρησιμοποιείται το σύστημα ψύξης που μοντελοποιήσαμε, δηλαδή ένα σύστημα εναλλάκτη (radiator) – ανεμιστήρα (fan)



Τέλος σχεδιάστηκε από την ομάδα του Process Systems Design and Implementation Lab (PSDI) του Imperial College σε συνεργασία με το CERTH Greece ένα αναλυτικό σχέδιο P&ID έτσι ώστε να γίνουν οι παραγγελίες του απαραίτητου εξοπλισμού:



ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ ΤΩΝ FUEL CELL

Οι δύο βασικές προκλήσεις για την προώθηση της τεχνολογίας των Fuel Cell σε ευρείας χρήσης εφαρμογές είναι το κόστος και η αντοχή στον χρόνο και την χρήση. Οι προκλήσεις της τεχνολογίας σχετίζονται πάντα με το είδος και τον τύπο της εφαρμογής της. Ζητήματα όπως το μέγεθος, το βάρος καθώς και η διαχείριση του νερού και της θερμότητας μέσα στο κελί λειτουργούν ως ανασταλτικοί παράγοντες για την εξάπλωση της τεχνολογίας στην αγορά. Στον τομέα των μεταφορών, τα προβλήματα της τεχνολογίας επικεντρώνονται κυρίως στο αυξημένο κόστος και την χαμηλή αντοχή. Στις σταθερές εφαρμογές, όπου απαιτείται συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας, στόχος θα πρέπει να είναι η αύξηση της απόδοσης των υπάρχοντων συστημάτων κυρίως με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους.

Οι βασικές προκλήσεις της τεχνολογίας είναι:

- **ΤΟ ΚΟΣΤΟΣ:** Το κόστος των συστημάτων Fuel Cell πρέπει να μειωθεί για να καταστούν ανταγωνιστικά προς τις υπάρχουσες συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας. Σήμερα, το κόστος ανά kW για μια μηχανή εσωτερικής καύσεως κυμαίνεται μεταξύ των \$25–\$35 (USD). Για να μπορέσει η τεχνολογία του Fuel Cell να ανταγωνιστεί και να αντικαταστήσει την τεχνολογία της μηχανής εσωτερικής καύσεως σε εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών θα πρέπει το κόστος αυτής να πέσει στα \$30/kW(USD) από τα \$100/kW που είναι σήμερα. Για σταθερές εφαρμογές παραγωγής ενέργειας το αποδεκτό κόστος ανά kW είναι αρκετά υψηλότερο και κυμαίνεται στα \$400–\$750/kW (USD) για ευρεία χρήση. (Energy n.d.)
- **ΑΝΤΟΧΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ:** Η αντοχή στο χρόνο και η αξιοπιστία στη λειτουργία των Fuel Cells είναι ένας τομέας ο οποίος επιδέχεται δραστικές βελτιώσεις. Ιδιαίτερα στον τομέα των μεταφορών, οι κινητήρες κυψελών καυσίμου θα χρειαστεί να επιτύχουν τα επίπεδα αντοχής των κινητήρων εσωτερικής καύσεως για να τύχουν ευρείας εφαρμογής στην αγορά αυτοκινήτου. Απαιτείται αντοχή τουλάχιστον 5,000 ωρών ή 150,000 μιλίων καθώς και ικανότητα να λειτουργούν ομαλά σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών λειτουργίας ενός αυτοκινήτου (40°C to 80°C). Στον τομέα



των σταθερών εφαρμογών απαιτούνται τουλάχιστον 40,000 ώρες αξιόπιστης λειτουργίας σε ένα εύρος θερμοκρασιών από -35°C έως 40°C για να γίνουν αποδεκτές οι κυψέλες καυσίμου από την αγορά.

- **ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ:** Το μέγεθος και το βάρος των υπαρχόντων συστημάτων Fuel Cell πρέπει να μειωθεί περαιτέρω για να μπορέσουν τα συστήματα αυτά να χρησιμοποιηθούν σε αυτοκίνητα όπου και οι δύο αυτοί παράγοντες είναι τεράστιας σημασίας. Δεν αρκεί να μειωθεί μόνο ο όγκος και το βάρος του κελιού (Fuel Cell Stack) αλλά και όλου του υποστηρικτικού συστήματος (Σύστημα τροφοδοσίας, Υγραντήρας, Σύστημα ψύξεως,...) καθώς αποτελεί προϋπόθεση για την λειτουργία του.
- **ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΤΡΟΦΟΔΟΤΟΥΜΕΝΟΥ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ:** Καθώς οι υπάρχουσες τεχνολογίες συμπιεστών δεν είναι συμβατές για εφαρμογές των Fuel Cell στην αυτοκίνηση, η διαχείριση του τροφοδοτούμενου αέρα αποτελεί ένα πολύ σημαντικό ζήτημα. Παράλληλα, η διαχείριση της θερμότητας και του νερού έχουν εξελιχθεί σε πολύ σοβαρές προκλήσεις στην ανάπτυξη της τεχνολογίας λαμβανομένου υπόψη ότι μικρές διαφορές μεταξύ της θερμοκρασίας λειτουργίας και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος απαιτούν τεράστια συστήματα εναλλαγής θερμότητας.
- **ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ:** Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των Fuel Cell περιορίζουν δραστικά το ποσό της θερμότητας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί από συστήματα ταυτόχρονης εκμετάλλευσης της θερμότητας και της ισχύος {combined heat and power systems (CHP)}. Θα ήταν σκόπιμο λοιπόν να αναπτυχθούν τεχνολογίες που θα επιτρέπουν την αύξηση των θερμοκρασιών λειτουργίας με σκοπό να χρησιμοποιηθούν CHP συστήματα που θα αυξήσουν δραστικά την απόδοση της τεχνολογίας σε ποσοστό ανώτερο του 80%.

ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ (ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ)

ΠΡΟΚΛΗΣΗ	ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
<p>Η ανάπτυξη μεμβρανών με πρώτες ύλες χαμηλού κόστους</p> <p>Η ανάπτυξη μεμβρανών με βελτιωμένη αγωγιμότητα πρωτονίων, και με καλύτερες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες</p> <p>Η διεξαγωγή πειραμάτων για την αύξηση του χρόνου ζωής των μεμβρανών</p> <p>Ο σχεδιασμός μεμβρανών που μπορούν να παραχθούν με μαζική – καθετοποιημένη παραγωγική διαδικασία</p>	<p>Plug Power: Ανάπτυξη Polybenzimidazole-based υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας μεμβρανών</p> <p>Arkema Chemicals: Ανάπτυξη Polyvinylidene fluoride-based μεμβρανών</p> <p>3M: Μεμβράνες βασισμένες στο περφλοροσουλφονικό οξύ με αυξημένο χρόνο ζωής</p> <p>Arizona State University: Μεμβράνες βασισμένες σε προτοϊκό άλας</p> <p>Clemson University: Ανάπτυξη Fluoroalkylphosphonic-acid-based μεμβρανών</p> <p>FuelCell Energy, Inc.: Μεμβράνες για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες με ειδική σύνθεση για βελτιωμένη και πιο αποδοτική εφύγγραση</p> <p>GE Global Research: Πολύ υψηλής αποδοτικότητας μεμβράνες</p> <p>Giner Electrochemical Systems: Μεμβράνες για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες με ενισχυμένη μηχανική αντοχή</p> <p>Pennsylvania State University: Ανάπτυξη νέων υλικών με πολύ υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα με στόχο την αντικατάσταση των μεμβρανών</p> <p>The University of Tennessee: Ανάπτυξη Poly(cyclohexadiene)-based μεμβρανών</p> <p>University of Central Florida: Ανάπτυξη πολυμερικών συνθετικών μεμβρανών βασισμένων στο phosphotungstic οξύ</p> <p>Giner Incorporated (SBIR): Κατασκευή μεμβρανών με υψηλή απόδοση και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες</p> <p>Arkema: Κατασκευή ειδικών τύπων ημιδιαπερατού πολυμερούς PVDF (Polyvinylidene fluoride)</p>

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

ΠΡΟΚΛΗΣΗ	ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
<p>Η ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλότερη ποσότητα πολύτιμων μετάλλων, αυξημένη ενεργότητα, αυξημένη σταθερότητα και αντοχή και τέλος αυξημένη ανοχή σε τυχόν προσμίξεις που μεταφέρει ο αέρας ή το καύσιμο μέσα στο Fuel Cell.</p> <p>Η ανάπτυξη υποστηρικτικών υλικών του καταλύτη με αυξημένη αντοχή στην διάβρωση.</p> <p>Βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του ηλεκτροδίου – καταλύτη σε επίπεδο μικροδομής, με σκοπό την βελτίωση της απόδοσης.</p>	<p>3M: Ανάπτυξη νέας τεχνολογίας παραγωγής χαμηλού κόστους καταλυτών χωρίς πολύτιμα μέταλλα καθώς και τα αντίστοιχα υποστηρικτικά υλικά.</p> <p>University of South Carolina: Ανάπτυξη μέσω μοριακής μοντελοποίησης νέων καταλυτών χωρίς πολύτιμα μέταλλα ως ενεργά υλικά.</p> <p>3M: Κατασκευή αναπτυγμένων ηλεκτροδίων της καθόδου με χρήση τεχνολογίας thin film σε νανοκλίμακα.</p> <p>UTC Fuel Cells: Ανάπτυξη καταλυτών της καθόδου από πολύ διεσπαρμένο τριαδικό κράμα μετάλλων με αυξημένη αντοχή στη χρήση.</p> <p>Los Alamos National Laboratory: Κατασκευή καταλυτών της καθόδου με πολύ χαμηλή η και καθόλου περιεκτικότητα σε μέταλλα.</p> <p>Pacific Northwest National Laboratory: Ανάπτυξη υψηλής αντοχής και απόδοσης υποστηρικτικών υλικών του καταλύτη από ικρίωματα άνθρακα προστατευμένα με καρβίδιο του βολφραμίου</p>

MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLIES (MEA's)

ΠΡΟΚΛΗΣΗ	ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
<p>Η βελτίωση των δεσμών μεταξύ ηλεκτροδίου και μεμβράνης με σκοπό την μείωση των αντιστάσεων και την βελτιστοποίηση των μηχανικών και χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του καταλύτη και της μεμβράνης.</p> <p>Ο σχεδιασμός νέων μεθόδων μαζικής παραγωγής χαμηλού κόστους MEA's.</p> <p>Η διεύρυνση του εύρους λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση, υγρασία) και η βελτίωση του χρόνου ζωής</p> <p>Η ανάπτυξη MEA's από τις οποίες θα μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν οι καταλύτες και οι μεμβράνες</p>	<p>UTC: Ανάπτυξη υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας μεμβρανών και βελτίωση της ενεργότητας του καταλύτη της καθόδου.</p> <p>Ion Power, Inc.: Ανάπτυξη μεθόδου ανακύκλωσης της μεμβράνης και του καταλύτη.</p> <p>Oak Ridge National Laboratory: Βελτίωση της λειτουργίας των MEA's μέσα από μελέτη και χαρακτηρισμό της μικροδομής τους.</p> <p>BASF: Ανάπτυξη μεθόδου για την ανακύκλωση των MEA's χωρίς την εκπομπή HF.</p>

ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ (GDL's)

ΠΡΟΚΛΗΣΗ	ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
<p>Αύξηση της απόδοσης με βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των στρωμάτων διάχυσης (αγωγιμότητα, υδροφοβικότητα) καθώς και βελτίωση της πορώδους δομής.</p> <p>Καλύτερη κατανόηση των φαινομένων της διάβρωσης και γήρανσης των στρωμάτων διάχυσης με σκοπό την ανάπτυξη τρόπων αποφυγής τους.</p>	<p>Rochester Institute of Technology: Εκτενής μελέτη της απόδοσης και των φαινομένων μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα μέσα στα στρώματα διάχυσης των αερίων κάτω από ακραίες συνθήκες λειτουργίας.</p>

ΔΙΠΟΛΙΚΕΣ ΠΛΑΚΕΣ (Bipolar Plates)

ΠΡΟΚΛΗΣΗ	ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
<p>Η μείωση του βάρους και του όγκου των διπολικών πλακών.</p> <p>Η ανάπτυξη νέων, πιο αποδοτικών μεθόδων παραγωγής τους.</p> <p>Προσπάθεια για καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών της σταδιακής αποδόμησης τους και ανάπτυξη τρόπων για την αντιμετώπιση του φαινομένου.</p>	<p>Nanosonic, Inc. (SBIR): Ανάπτυξη οικονομικότερων και πιο αποδοτικών διπολικών πλακών από θερμοπλαστικά συνθετικά πολυμερή υλικά.</p> <p>GrafTech: Κατασκευή διπολικών πλακών από συνθετικά υλικά με βάση τον γραφίτη.</p> <p>Oak Ridge National Laboratory: Κατασκευή διπολικών πλακών από μεταλλικά νιτρίδια</p>



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A.J. Del Real, A.Arce, C.Bordons. *Development and experimental validation of a PEM fuel cell dynamic model*. Seville: Elsevier, 2007.

B.A.McCain, A.G.Stefanopoulou,I.V.Kolmanovskya. *On the dynamics and control of through-plane water distributions in PEM fuel cells*. Michigan: Elsevier, 2008.

Baschuk, J. J. Li, X. H. "Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding." *J. Power Sources* 2000, 86 (1-2), 181–196.

Benziger, J. Chia, E. Karnas, E. Moxley, J. Teuscher, C. Kevrekidis, I. G. "The stirred tank reactor polymer electrolyte membrane fuel cell." *AIChE J.* 2004, 50 (8), 1889–1900.

Bernardi, D. M. Verbrugge, M. W. "Mathematical-model of a gasdiffusion electrode bonded to a polymer electrolyte." *AIChE J.* 1991, 37 (8), 1151–1163.

Berning, T. Djilali, N. "Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cellsA parametric study. ." *J. Power Sources* 2003, 124 (2), 440–452.

Cao, J. Djilali. " Numerical modeling of PEM fuel cells under partially hydrated membrane." *J. Energy Resour. Technol.* 2005, 127 (1), 26–36.

Costamagna, P. "Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells. ." *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56 (2), 323–332.

D. A. McKay, W. T. Ott, A. G. Stefanopoulou. "Modeling,Parameter Identification and Validation of Reactants and Water Dynamics in aPEM Fuel Cell." *ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*. Orlando, 2005.

D.A.McKay, J.B.Siegel,W.Ott, A.G.Stefanopoulou. *Parameterization and prediction of temporal fuel cell voltage behavior during flooding and drying conditions*. Michigan: Elsevier, 2008.



Djilali, N. Lu, D. M. "Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells.." *Int. J. Therm. Sci.* 2002, 41 (1), 29–40.

Dutta, S. Shimpalee, S. Van Zee, J. W. "Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. ." *J. Appl. Electrochem.* 2000, 30 (2), 135–146.

Energy, U.S Ministry of. " Cost Analysis of Fuel Cell Systems for Transportation .". *TIAX LLC*, October 20, 2004.

F. Barbir, J. Braun, and J. Neutzler. "Properties of Molded Graphite Bi-Polar Plates for PEM Fuel Cells,." *International Journal on New Materials for Electrochemical Systems*, No. 2, pp. 197–200, 1999.

Ge, S. H. Yi, B. L. "A mathematical model for PEMFC in different flow modes. ." *J. Power Sources* 2003, 124 (1), 1–11.

Gurau, V. Liu, H. T. Kakac, S. "Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells. ." *AIChE J.* 1998, 44 (11), 2410–2422.

H.A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia and M.F. Mathias,. " Catalyst utilization and mass transfer limitations in the polymer electrolyte fuel cells,." *Electrochemical Society Meeting, Orlando, September, 2003.*

Hogarth, T.R. Ralph and M.P. "Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, Part I: The Cathode Challenges." *Platinum Metals Review*, Vol. 46, No. 1, pp.3–14 , 2002.

J.C. Amphlett, R.M. Baumert, R.F.Mann, B.A.Peppley, P.R. Roberge, A. Rodrigues. "Parametric modelling of the performance of a 5kW proton-exchange fuel cell stack." *Power Sources*, 2001.

J.H.Nam, M.Kaviani. *Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium.* Michigan: Pergamon, 2003.

Lee, J. H. Lalk, T. R. Appleby, A. J. "Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks." *J. Power Sources* 1998, 70 (2), 258–268.



M.F. Mathias, J. Roth, J. Fleming and W. Lehnert. "Diffusion media materials and characterization,." *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3 Fuel Cell Technology and Applications*.

M.Kaviany. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. New York: Springer, 1999.

M.W. Zemansky, R. D. *Heat Thermodynamics*. New York: McGraw Hill., (1981).

Marr, C. Li, X. G. "Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell." *J. Power Sources* 1999, 77 (1), 17–27.

Meng, H. "A two-phase non-isothermal mixed-domain PEM fuel cell model and its application to two-dimensional simulations. ." *J. Power Sources* 2007, 168 (1), 218–228.

Meng, H. Wang, C. Y. "Electron transport in PEFCs." *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151 (3), A358–A367.

Nguyen, T. V. White, R. E. "A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel-cells." *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140 (8), 2178–2186.

P.R.Pathapati, X.Xue,J.Tang. *A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system*. Elsevier, 2004.

Pukrushpan, J. T. Peng, H. Stefanopoulou, A. G. "Simulation and analysis of transient fuel cell system performance based on a dynamic reactant flow model. ." *ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition, New Orleans 2002*.

S.Park, S. (2008). "Dynamic modeling and analysis of a shell-and-tube." *Elsevier*.

Singh, D Lu, D. M. Djilali, N. "A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells. ." *Int. J. Eng. Sci.* 1999, 37 (4), 431–452.

T.A. Zawodzinski, Jr., T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld, "A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes,." *Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, 1993, p. 1981*.



T.E. Springer and S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model,. " Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, pp. 2334–42, 1991.

Um, S.Wang, C. Y. Chen, K. S. "Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells. ." *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147 (12), 4485–4493.

V. Mishra, F. Yang and R. Pitchumani,. "Electrical contact resistance between gas diffusion layers and bi-polar plates in a PEM fuel cell." *2nd Int. Conf. Fuel Cell Science, Engineering and Technology. Rochester, NY, 2004.*

Wang, Y. "Modeling of two-phase transport in the diffusion media of polymer electrolyte fuel cells. ." *J. Power Sources* 2008, 185 (1), 261– 271.

Wang, Y. Wang, C. Y. Chen, K. S. "Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells." *Electrochim. Acta* 2007, 52 (12), 3965–3975.

Wang, Y. Wang, C. Y. "Transient analysis of polymer electrolyte fuel cells." *Electrochim. Acta* 2005, 50 (6), 1307–1315.

Wang, Z. H.Wang, C. Y. Chen, K. S. "Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells." *J. Power Sources* 2001, 94 (1), 40–50.

Weber, A. Z. Darling, R. M. Newman, J. "Modeling two-phase behaviour in PEFCs. ." *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151 (10), A1715–A1727.

Wohr, M., K. Bolwin, W. Schnurnberger, M. Fischer, W. Neubrand, and G. Eigenberger. "Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation." *Int. J. Hydrogen Energy* 1998, 23 (3), 213–218.

X.Xue, J. Tang, A.Smirnova,R.England, N.Sammes. *System level lumped-parameter dynamic modeling of PEM fuel cell.* Elsevier, 2003.

Yerramalla, S. Davari, A. Feliachi, A. Biswas,. " Modeling and simulation of the dynamic behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell." . *J. Power Sources* 2003, 124 (1), 104–113.



Yi, J. S. Nguyen,. "An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells. ." *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145 (4), 1149– 1159.

You, L. Liu, H. "A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells. ." *Int. J. Heat Mass Transfer* 2002, 45 (11), 2277– 2287.

Zawodzinski, Gottesfeld and. "Polymer Electrolyte Fuel Cells." *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 5, Wiley-VCH, New York, 1997.*

Ziegler, C. Yu, H. M. Schumacher, J. O. "Two-phase dynamic modeling of PEMFCs and simulation of cyclo-voltammograms. ." *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152 (8), A1555–A1567.