

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ Τμημα Μαθηματικών Μεταπτυχιακό Προγραμμα Σπουδών "Θεωρητική πληροφορική και θεωρία σύστηματών και ελεγχου"

# Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένη σε μαθηματικό μοντέλο προβλεπτικού ελέγχου (predictive) και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας

# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χρυσοβαλάντου Ο. Ζιώγου

**Επιβλέπων:** Νικόλαος Καραμπετάκης Επ. Καθηγητής Α.Π.Θ.

Θεσσαλονίκη, Φεβρουάριος 2009



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ " ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΥ "

# Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένη σε μαθηματικό μοντέλο προβλεπτικού ελέγχου (predictive) και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας

# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# Χρυσοβαλάντου Ο. Ζιώγου

Επιβλέπων: Νικόλαος Καραμπετάκης Επ. Καθηγητής Α.Π.Θ.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή

Ν. ΚαραμπετάκηςΑ. ΒαρδουλάκηςΠ. ΤζιώναςΕπ. Καθηγητής Α.Π.Θ.Καθηγητής Α.Π.Θ.Καθηγητής Τ.Ε.Ι.Θ.

.....

Θεσσαλονίκη, Φεβρουάριος 2009

.....

Ζιώγου Ο. Χρυσοβαλάντου Πτυχιούχος Μηχ. Πληροφορικής Τ.Ε.Ι.Θ.

Copyright © Χρυσοβαλάντου Ο. Ζιώγου, 2009. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένης σε MPC και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μέρος μιας πολλά υποσχόμενης και φιλικής προς το περιβάλλον τεχνολογίας, που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της βιομηγανικής όσο και της βασικής έρευνας τα τελευταία γρόνια. Αποτελούνται από ένα σύνολο από υλικά και εξοπλισμού που στην γενική μορφή λειτουργίας τροφοδοτούνται από ένα καύσιμο (αντιδρών) και από αέρα τα οποία διαχωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη. Στην ειδική περίπτωση των πολυμερικών κελιών καυσίμου που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία, το καύσιμο είναι το καθαρό υδρογόνο και η μεμβράνη κάποιο πολυμερικό υλικό. Σε κάθε περίπτωση η παραγωγή ενέργειας αναφέρεται στην εκμετάλλευση της κίνησης ηλεκτρικού φορτίου μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Πολλές φορές, αναλόγως του μεγέθους και άλλων λειτουργικών και κατασκευαστικών χαρακτηριστικών, σημαντικό και εκμεταλλεύσιμο είναι και το ποσό της παραγόμενης θερμότητας κατά την λειτουργία τους. Όμως λόγω των περιορισμών που τίθενται από τα υλικά, η ισχύς που ζητείται από την κυψέλη καυσίμου δεν μπορεί να χρησιμοποιείται αυθαίρετα χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι εσωτερικές επιδράσεις που προκαλεί, όπως είναι η κατάσταση της μεμβράνης (υγρασία), η διαθεσιμότητα των αντιδρώντων, η μεταβολή της θερμοκρασίας και άλλα. Επιπλέον η δυναμική απόκριση της κυψέλης καυσίμου επηρεάζεται όταν υπάρχουν απότομες διακυμάνσεις στις απαιτήσεις ισχύος ή όταν η κυψέλη δεν λειτουργεί στην επιθυμητή περιοχή όπως προσδιορίζεται από τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά της. Η επιλογή της λειτουργικής περιοχής οδηγεί σε διαφορετική συμπεριφορά του συστήματος που αφορά την αποδοτικότητα, την λειτουργικότητα, την ευστάθεια και την ασφάλεια της κυψέλης. Επισημαίνεται τέλος αν και στην εργασία ως σύστημα αναφέρεται το προς έλεγχο ηλεκτροχημικό σύστημα της κυψέλης, στην πραγματικότητα μπορεί να αποτελεί και το επιπλέον υποστηρικτικό σύστημα από συσκευές όπως συμπιεστές, αντλίες κλπ. των οποίων ο έλεγχος ξεφεύγει από τα όρια αυτής της βασικής θεωρητικής εργασίας. Παρόλα αυτά αποτελούν ένα πολύ ενδιαφέρον πεδίο για εφαρμογή των ίδιων τεχνικών που παρουσιάζονται στην συνέχεια.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται μία ολοκληρωμένη στρατηγική ελέγχου που αποτελείται από τον σε σειρά υπολογισμό της μέγιστης ισχύος και την χρήση ενός μη γραμμικού δυναμικού μοντέλου της κυψέλης καυσίμου. Η χρήση του σχήματος προβλεπτικού ελέγχου θεωρείται ως μια δημοφιλής τεχνική προηγμένης ρύθμισης εξαιτίας της δυνατότητας που έχει να λειτουργεί την διεργασία με τέτοιο τρόπο, ώστε να ικανοποιούνται πολλαπλά και μεταβαλλόμενα λειτουργικά κριτήρια, ακόμη και όταν υπάρχουν αλλαγές στα χαρακτηριστικά του συστήματος ή η λειτουργία του συστήματος υπόκειται σε περιορισμούς. Το σχήμα ελέγχου που βασίζεται στις προρρήσεις του μη γραμμικού μοντέλου, έχει ως στόχο να οδηγήσει το σύστημα στην βέλτιστη (ως προς την προσέγγιση στις λειτουργικές απαιτήσεις) περιοχή λειτουργίας όπως αυτή προσδιορίζεται από τον αλγόριθμο υπολογισμού της μέγιστης ισχύος και υπόκεινται σε περιορισμούς από το φυσικό σύστημα, με σκοπό την ασφαλέστερη λειτουργία του. Το μοντέλο υλοποιήθηκε και πιστοποιήθηκε χρησιμοποιώντας δεδομένα από μία κυψέλη μονού κελιού υψηλής θερμοκρασίας τύπου πολυμερικής μεμβράνης (PEM), που λειτουργεί σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας.

Για τον υπολογισμό της βέλτιστης τιμής της πυκνότητας ρεύματος χρησιμοποιήθηκε ένας σε σειρά βελτιστοποιητής με σταθμισμένη αντικειμενική συνάρτηση, που συμπεριλαμβάνει τις απαιτήσεις για ισχύ και τον λόγο περίσσειας οζυγόνου. Επομένως ο συνολικός στόχος του ελέγχου είναι να προσδιοριστεί το ηλεκτρικό ρεύμα ως μεταβλητή εισόδου με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει ικανοποιητική ποσότητα οζυγόνου στην κάθοδο για να προφυλάσσεται η λειτουργία της κυψέλης και παράλληλα να παράγεται ικανή ποσότητα ενέργειας, με δεδομένη πάντα παροχή αερίου, για να ικανοποιείται η μέγιστη απαίτηση ισχύος. Η πυκνότητα ρεύματος αποτελεί την χειραγωγούμενη μεταβλητή του συστήματος. Λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις τάσης που προέρχονται από την εφαρμογή της χειραγωγούμενης μεταβλητής στο σύστημα και το σημείο λειτουργίας, το μοντέλο προσαρμόζεται μέσω της εκτίμησης των παραμέτρων που σχετίζονται με τις απώλειες ενεργοποίησης και συγκέντρωσης, ώστε να υπολογιστεί ένα νέο μέγιστο σημείο ισχύος και να τροφοδοτηθεί στο μη γραμμικό προβλεπτικό ελεγκτή.

Στο 1° κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου ή των απλών κελιών και περιγράφονται οι τύποι των κυψελών.

8

#### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

Ακολουθεί η ανάλυση της βασικής δομής μίας κυψέλης καυσίμου, δηλαδή ο ηλεκτρολύτης, τα ηλεκτρόδια, το στρώμα διάχυσης αερίων και οι διπολικές πλάκες. Επίσης περιγράφονται τα υποσυστήματα που απαρτίζουν ένα ολοκληρωμένο σύστημα κυψέλης καυσίμου.

Στο 2° κεφάλαιο γίνεται ανάλυση των ηλεκτροχημικών εξισώσεων που περιγράφουν την λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα αναλύονται θεωρητικά οι απώλειες που εμφανίζονται κατά την λειτουργία του συστήματος και παρατίθενται οι σχέσεις για τον υπολογισμό της τάσης εξόδου.

Στην συνέχεια στο κεφάλαιο 3 γίνεται η μοντελοποίηση του συστήματος μέσω της περιγραφής των ισοζυγίων μάζας και τον υπολογισμό των απωλειών. Αφού αναπτυχθεί το μοντέλο γίνεται μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς του μέσω ενός συνόλου δοκιμών.

Στο 4° κεφάλαιο αναπτύσσεται το σχήμα ελέγχου. Αρχικά γίνεται ταυτοποίηση της λειτουργίας του μοντέλου ως προς ένα κελί καυσίμου τύπου PEM υψηλής θερμοκρασίας. Για να βελτιωθεί η ακρίβεια της απόκρισης έγινε εκτίμηση συγκεκριμένων παραμέτρων που επηρεάζουν την λειτουργία του μοντέλου σε ακραίες περιοχές λειτουργίας. Στη συνέχεια μελετήθηκε η απόκριση του συστήματος όταν χρησιμοποιείται συμβατικός έλεγχος (PID) για την ρύθμιση της απαιτούμενης ισχύος. Τέλος περιγράφεται η δομή ενός σχήματος προβλεπτικού ελέγχου και εφαρμόζεται στο υπό μελέτη σύστημα. Με βάση το σχήμα MPC εκτελούνται. διαφορετικά σενάρια λειτουργίας για να διαπιστωθεί η εύρυθμη λειτουργία του εντός μιας βέλτιστης περιοχής που εξασφαλίζει ταυτόχρονα και την ασφάλειά του.

## ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Κελιά Καυσίμου, έλεγχος βασισμένος σε μοντέλο πρόβλεψης, ρύθμιση, ανίχνευση μέγιστου σημείου λειτουργίας

Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένης σε MPC και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας

#### ABSTRACT

Fuel cells are part of the most promising environmentally friendly and benign technologies that has attracted the attention of both industrial and basic research in the recent years. Due to material limitations, the power of the fuel cell cannot be arbitrary used without prior consideration on the internal effects such as the condition of the membrane (humidity), the provision for fuel and oxidant supply, temperature gradients and so forth. Also the dynamic response of the fuel cell is influenced when abrupt changes occur in the power demand or when the fuel cell is not operating at its optimum region defined by its design characteristics. The choice of the operating region leads to different characteristics for the unit regarding its profitability, effectiveness and safety.

In the current study an integrated framework that consists of an online maximum power point prediction and a non-linear model based control scheme that aims the previously calculated target, is presented using a nonlinear dynamic fuel cell model. MPC can be considered as a popular advanced control technique, due to its ability to operate the process in such a way that multiple and changing operational criteria can be fulfilled in the presence of changes in process characteristics and when constraints are imposed. The proposed control framework, which is based in the predicted actions of the nonlinear model, aims to maintain the fuel cell close to the optimum power point as it is defined by the corresponding maximum targeting algorithm and it is subjected to constrains imposed by the physical system. The overall objective is to operate dynamically at lower oxygen excess ratio without running the risk of starvation. The model is constructed and validated using experimental data based on a specific application, consisting of a high temperature PEM Fuel Cell (FC) working at a constant pressure and a Power Conversion Device capable of controlling the current drawn from the FC.

An online optimization with weighted objective functions of power targeting and oxidant excess ratio was used in order to calculate the optimum value of the current density, which is the manipulated variable. The overall objective is to define the input current in such a way the operation of the FC is protected kai at the same time to provide adequate amount of power, using a standard gas supply, in order to satisfy a near optimum power demand. Taking into account the measurements that derive from the application of the manipulated variable on the unit the model is adjusted through parameter estimation of activation and concentration losses and a new maximum power point is calculated and sent to the nonlinear model predictive controller.

In chapter 1 the history of the development of the FC's is described, along with the categories of available FC systems. After that the basic structure of a FC is analyzed, which consists of the electrolyte, the electrodes, the gas diffusion layer and the bipolar plates. Also the main subsystems of an integrated system are presented.

On the 2<sup>nd</sup> chapter the electrochemical equations that describe the operation of the fuel cell are described. To be more specific the theoretic voltage drops or losses are analyzed, which appear during the operation of he system and also the calculation of the cell voltage is discussed.

To continue in chapter 3 with the modeling of the system, through the development of the mass balances kai the calculation of the losses. Afterwards the several experiments are conducted to study the dynamic response of the system.

In chapter 4 the control framework is developed. Initially the model is verified in conjunction with a high temperature PEM single cell. To further improve the system's response accuracy, specific parameters were estimated, that affect the FC when it operates at the regions where activation and concentration losses occur. After the parameter estimation, a conventional PI controller for the regulation of the power was used, in order to study the response of the system. Finally the structure of a Model Predictive Control framework is described, which is applied to the aforementioned dynamic model of the system. Several experiments are performed with the developed MPC scheme, to ascertain the operation of the FC with its predefined optimum region and ensure a safe operation.

#### **KEY WORDS**

Fuel cells, model based predictive control, optimum power targeting

## προλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών "ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΥ " κατά το ακαδημαϊκό έτος 2007-2008 και το χειμερινό εξάμηνο 2008-2009. Η υλοποίηση έγινε σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Τεχνική Χημικών Διεργασιών (ΙΤΧΗΔ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ).

Θα ήθελα να ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Καραμπετάκη που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα της διπλωματικής εργασίας και για τις γνώσεις που μου μετέδωσε κατά την διάρκεια του μεταπτυχιακού. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου και εξεταστές κ. Αντώνη Βαρδουλάκη και κ. Παναγιώτη Τζιόνα για τον χρόνο που αφιέρωσαν για την ανάγνωση της παρούσας διπλωματικής.

Επιπλέον ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. **Βουτετάκη Σπυρίδων**, Ερευνητή στο ΕΚΕΤΑ/ΙΤΧΗΔ και την κ. **Παπαδοπούλου Σημίρα**, καθηγήτρια στο τμ. Αυτοματισμού του ΤΕΙΘ, για την πολύτιμη συμβολή τους τόσο στην διπλωματική όσο και για τις γενικότερες γνώσεις που μου μετέδωσαν σχετικά με τα θέματα χημικής μηχανικής και ελέγχου.

Οφείλω να ευχαριστήσω τον συνάδελφο και συμφοιτητή Κωσταρά Κώστα για τις πολύτιμες πληροφορίες που μου έδωσε κατά την διάρκεια του μεταπτυχιακού.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Κύρα Πατσαλίδου και Χάρη Τσανίδη καθώς με βοήθησαν να προσαρμοστώ στον υπέροχο κόσμο των μαθηματικών. Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένης σε MPC και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	. 11
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	. 13
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	. 15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	. 19
ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	. 19
1.1 Εισαγωγή	. 19
1.1.1 Περιγραφή	. 20
<ol> <li>1.1.2 Ιστορική αναδρομή</li> </ol>	. 22
1.2 Αργή λειτουργίας	. 25
1.3 Είδη κυψελών καυσίμου	. 29
1.3.1 Κυψέλη καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEM)	. 31
1.3.2 Αλκαλική Κυψέλη καυσίμου (AFC)	. 32
1.3.3 Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	. 34
1.3.4 Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)	. 35
1.3.5 Κυψέλη καυσίμου τήγματος στερεών οξειδίων (SOFC)	. 36
1.3.6 Κυψέλη καυσίμου μεθανόλης (DMFC)	. 37
1.3.7 Σύγκριση κυψελών καυσίμου	. 39
1.4 Βασική Δομή	. 41
1.4.1 Μεμβράνη ανταλλανής ιόντων	43
1 4 2 Ηλεκτοόδια	44
1.4.3 Καταλύτης ή ηλεκτροκαταλύτης	45
1 4 4 Στοώμα διάγυσης αερίων ή Πορώδες στρώμα	46
1 4 5 Διπολικές πλάκες	48
1 4 6 Συστοιγία Κυψελών Καυσίμου	49
1 4 7 Διαγείοιση γερού – Υγρασία	51
1 4 8 Θεομοκοασία λειτουονίας και Πίεση	51
1.5 Ολοκλησωμένο σύστημα κυνέλης καυσίμου	52
1.5.1 Αλληλεπίδοαση Υποσυστημάτων	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	57
ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	57
2 1 Ανάλυση της λειτουονίας της κυψέλης καυσίμου	57
2.1.1.Συσγετισμός ελεύθερας ενέργειας με τις μερικές πιέσεις	59
2.1.12 Tágm avoirtoú kurlóuatoc (OCV)	62
2.1.2 Habi avoid to know partog ( $0.000$ ).	. 62
2.1.5 Π αποραση της πασης και η εξισωση ποιδειτητές $2.2  \Theta$ εφορτική και Ποανματική λειτουονία	65
2.2 Ο τουρητική και πραγματική λειτουργια	. 05
2.2.1 Λαρακτηριστική Καμπολή Γ $\mathbf{v}$	. 00
$2.31 \Delta \pi \omega \lambda sisc syscomotion cmc$	. 07
$2.3.2 \Pi_{\rm Weyleterg} every power [0] = 1000 \text{ masses}$	. 07
$2.3.2$ How office productory with $\pi = 0.000$	. 07
2.3.5 δεμικός πλωνσιός	. 70 72
2.3.5 $\Delta \pi \omega \lambda$ size Suncévito $\omega \sigma nc$	· 14
2.4. Vπολονισμός της Τάσης Εξόδου	· 14
2.7 I 1000 / 10 μ05 115 I 2015 55000	. 15

2.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας	74
2.5 Ισοζύγιο μάζας	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	77
ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	77
3.1 Δομή μοντέλου και βασικές παραδοχές	77
3.2 Υπολογισμός Απωλειών	78
3.2.1 Απώλειες ενεργοποίησης	79
3.2.2 Ωμικές Απώλειες	83
3.2.3 Απώλειες συγκέντρωσης	85
3.2.4 Απώλειες λόγω διαφοράς θερμοκρασίας	87
3.3 Διαφορικές εξισώσεις κατάστασης – Ισοζύγια μάζας	88
3.3.1 Έλεγχος πίεσης	88
3.3.2 Ρύθμιση πίεσης ανόδου και πίεσης καθόδου	89
3.4 Φυσικά χαρακτηριστικά του συστήματος και Παράμετροι του μοντέλου	92
3.5 Μελέτη Δυναμικής Συμπεριφοράς Μοντέλου	93
3.5.1 Χαρακτηριστική Καμπύλη Τάσης-Ρεύματος (V-I) και απώλειες	93
3.5.2 Περιγραφή δοκιμών και παραμέτρων λειτουργίας του μοντέλου	97
3.5.3 Μεταβολή πίεσης σε συνθήκες έλλειψης φορτίου	98
3.5.4 Μεταβολή της θερμοκρασίας	99
3.5.5 Μεταβολή του ροής εισόδου του Οξυγόνου	100
3.5.6 Βηματική μεταβολή ρεύματος	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	105
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΧΗΜΑΤΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ	105
4.1 Ταυτοποίηση μοντέλου και Εκτίμηση παραμέτρων	106
4.1.1 Κελί καυσίμου με μεμβράνη υψηλής θερμοκρασίας	107
4.1.2 Ταυτοποίηση μοντέλου	109
4.1.3 Εκτίμηση παραμέτρων	110
4.2 Συμβατικός Έλεγχος	114
4.2.1 Σταθερή απαίτηση ισχύος	115
4.2.2 Έλεγχος με σταδιακή αύξηση της απαίτησης ισχύος	117
4.2.3 Βηματική αύξηση της ισχύος και μεταβολές στην θερμοκρασία	119
4.2.4 Βηματική αύξηση της ισχύος και μεταβολές στην πίεση	121
4.3 Ανάπτυξη Συστήματος Προβλεπτικού Ελέγχου	123
4.3.1 Προσεγγίσεις ελέγχου βασισμένου σε μαθηματικό μοντέλο	124
4.3.2 Σύστημα βέλτιστου ελέγχου	124
4.3.3 Μεθοδολογία MPC	126
4.3.4 Εφαρμογή Προβλεπτικού ελέγχου σε σύστημα Κυψελών Καυσίμου	128
4.3.5 Εισαγωγή του λόγου περίσσειας οξυγόνου στο κριτήριο ελέγχου	129
4.3.6 Διατύπωση του νόμου ελέγχου	131
4.3.7 Περιγραφή εσωτερικής δομής του βελτιστοποιητή	132
4.3.8 Υλοποίηση MPC σχήματος ελέγχου	133
4.4 Ανίχνευση βέλτιστης περιοχής λειτουργίας	135
4.5 Δοκιμές και Αποτελέσματα	137
4.5.1 Επίδραση του συντελεστή βαρύτητας	138
4.5.2 Επίδραση των λειτουργικών συνθηκών	140
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	143
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	145
ПАРАРТНМА А	149
Α.1 Δήλωση Παραμέτρων, Σταθερών και Μεταβλητών (MATLAB)	149

### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

ПАРАРТНМА В	153
Β.1 Δομή Μοντέλου (SIMULINK)	153
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	161
Γ.1 Ταυτοποίηση Μοντέλου - Καμπύλες Ι-Ρ & Ι-V για T=170°C,190°C, 200°C	C 161
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ	162
Δ.1 Εκτίμηση Παραμέτρων	162
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε	166
Ε.1 Υλοποίηση βελτιστοποιητή	166
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ	168
ΣΤ.1 Κώδικας κλήσης υπομοντέλων και υλοποίησης MPC σχήματος	168

Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένης σε MPC και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας

## κεφαλαίο 1 κύψελες καυςίμου

#### 1.1 Εισαγωγή

Τον τελευταίο καιρό η συνεχής αύξηση των διεθνών τιμών του πετρελαίου έχει οδηγήσει σε σημαντικά ενεργειακά προβλήματα. Επιπλέον τα προβλήματα υποβάθμισης του περιβάλλοντος και της ποιότητας ζωής θέτουν υπό νέο πρίσμα την έννοια της οικονομικής ανάπτυξης. Έτσι, η παραγωγή «καθαρής» ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί βασικό στοιχείο και μοχλό για την ανάπτυξη και αποκτά ιδιαίτερη σημασία.

Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας, σε συνδυασμό με την επιβάρυνση του περιβάλλοντος από ρυπογόνες ουσίες που εκλύονται από τις υπάρχουσες μεθόδους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και άλλες ανάγκες, όπως αυτή της ύπαρξης εφεδρείας, της μείωσης των απωλειών κατά τη μεταφορά και της αύξησης της αξιοπιστίας, οδηγούν στην αναζήτηση νέων λύσεων.

Βασικός στόχος είναι να ανατραπεί η υποβάθμιση του περιβάλλοντος, μέσω της αλλαγής της ενεργειακής πολιτικής προς μεθόδους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας περισσότερο οικολογικές, όπως είναι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, γεωθερμική, ηλιακή ενέργεια). Χωρίς αμφιβολία η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια για ηλεκτροπαραγωγή, μπορούν να διασφαλίσουν την επιδιωκόμενη αειφόρο ανάπτυξη με σεβασμό προς το περιβάλλον. Είναι φανερό ότι η ολοένα και μεγαλύτερη χρησιμοποίηση μονάδων και συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής βασισμένων σε φωτοβολταϊκά συστήματα και ανεμογεννήτριες έχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως η αντικατάσταση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων και οι μηδενικές εκπομπές ρύπων. Παράλληλα η ανάπτυξη της σχετικής βιομηχανίας βοηθά στη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας.

Τα συστήματα ΑΠΕ για ηλεκτροπαραγωγή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διασυνδεδεμένα (grid-tied) συστήματα. όπου όλη η παραγόμενη ενέργεια διατίθεται στο δίκτυο προς πώληση ή ως μη-διασυνδεδεμένα ή αυτόνομα (stand-alone) συστήματα για κάλυψη ιδίων αναγκών σε ηλεκτρική ενέργεια. Ειδικότερα σε περιπτώσεις όπου η διασύνδεση με το ηλεκτρικό δίκτυο είναι ανέφικτη ή αρκετά δαπανηρή (π.χ. σε

19

απομακρυσμένες ή δυσπρόσιτες περιοχές) τότε η χρήση αυτόνομων συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής είναι η μόνη επιλογή.

Στα παραπάνω συστήματα είναι επιθυμητό να ενσωματωθούν χημικές διατάξεις παραγωγής ενέργειας, όπως οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) με χρήση υδρογόνου, ώστε να διασφαλιστεί η αυτονομία του συστήματος. Κάποιοι από του λόγους που οδηγούν στην επιλογή αυτή είναι η διακύμανση του φορτίου και οι αλλαγές σε ημερήσια βάση του καιρού. Οι κυψέλες καυσίμου δεν απαιτούν ιδιαίτερο περιβάλλον για την λειτουργία τους, παράγουν από ελάχιστους ως μηδενικούς ρύπους και είναι ιδιαίτερα αποδοτικές για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Οι διατάξεις αυτές μπορούν να καταστούν αυτάρκεις σε υδρογόνο με χρήση διατάξεων ηλεκτρόλυσης οι οποίες τροφοδοτούνται από ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από ΑΠΕ, όταν υπάρχει περίσσεια παραγωγής και το φορτίο είναι μικρότερο. [9]

#### <u>1.1.1 Περιγραφή</u>

Οι Κυψέλες Καυσίμου (Fuel Cells) είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου απ' ευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Επειδή τα ενδιάμεσα στάδια της παραγωγής θερμότητας και μηχανικού έργου αποφεύγονται, η απόδοση των κυψελών καυσίμου δεν περιορίζεται από την απόδοση του θερμοδυναμικού κύκλου Carnot. Έτσι επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις και επομένως μειωμένοι ρύποι και μειωμένο κόστος καυσίμου.

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου βασίζεται στη χημική αντίδραση δημιουργίας του νερού από υδρογόνο και οξυγόνο. Οι κυψέλες καυσίμων είναι ηλεκτρολυτικά κελιά στα οποία παράγεται ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης του υδρογόνου με το οξυγόνο παράγεται νερό και ελευθερώνεται ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.

Η κυψέλη καυσίμου παρομοιάζεται με έναν συσσωρευτή αφού περιέχει ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) διαχωρισμένα από έναν ηλεκτρολύτη. Η διαφορά της είναι η συνεχής παροχή της ηλεκτρικής ενέργειας. Το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο, το οποίο είναι συνήθως οξυγόνο, παρέχονται αδιάκοπα στην κυψέλη καυσίμου από εξωτερική πηγή. Οι κυψέλες καυσίμου είναι εξώθερμες διατάξεις, παράγοντας θερμότητα ως υποπροϊόν της χημικής αντίδρασης η οποία είναι διαθέσιμη για

20

#### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

εφαρμογές συμπαραγωγής. Η διαφορά της με τις συμβατικές θερμικές μηχανές, είναι ότι η κυψέλη καυσίμου μετατρέπει την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς να μεσολαβεί η μετατροπή της σε μηχανική ενέργεια. Τα βασικά δομικά συστατικά ενός κελιού καυσίμου είναι η άνοδος, ο ηλεκτρολύτης και η κάθοδος, όπως παρουσιάζονται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 1 - Βασικά συστατικά ενός κελιού καυσίμου (άνοδος-ηλεκτρολύτης-κάθοδος)

Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια καύσιμα, όπως το υδρογόνο, τους υδρογονάνθρακες, βιοκαύσιμα, αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη) και το φυσικό αέριο. Όταν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, τα μόνα παραπροϊόντα είναι το νερό και η θερμότητα. Το οξειδωτικό μέσο είναι αέριο οξυγόνο ή αέρας.

Κατά τη λειτουργία της η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο στην άνοδο (στην απλούστερη περίπτωση καθαρό υδρογόνο) και με μια οξειδωτική ουσία στην κάθοδο (στην απλούστερη περίπτωση καθαρό οξυγόνο). Η ηλεκτροχημική αντίδραση συμβαίνει ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στον ηλεκτρολύτη γι' αυτό είναι σημαντικό να υπάρχουν πολλές περιοχές που να μπορεί η ουσία που αντιδρά να έρχεται σε επαφή και με το ηλεκτρόδιο και με τον ηλεκτρολύτη ταυτόχρονα. Η δημιουργία τέτοιων περιοχών μπορεί να αυξήσει την απόδοση [2]. Στις κυψέλες καυσίμου με υγρό ηλεκτρολύτη πρέπει ένα μέρος του πορώδους ηλεκτροδίου να έρθει σε επαφή με τον υγρό ηλεκτρολύτη επιτρέποντας όμως ταυτόχρονα και τη μεταφορά των αντιδρώντων ουσιών. Υπερβολική κάλυψη του ηλεκτροδίου με υγρό μπορεί να «πλημμυρίσει» το ηλεκτρόδιο και να εμποδίσει την μεταφορά των αντιδρώντων μειώνοντας την απόδοση. Αντίστοιχα στις κυψέλες καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη πρέπει να δημιουργηθούν όσο το δυνατόν περισσότερες περιοχές που να επιτρέπουν στα αντιδρώντα να έρθουν σε επαφή και με το ηλεκτρόδιο και με τον ηλεκτρολύτη. Συνήθως στην περιοχή κοντά στον ηλεκτρολύτη το ηλεκτρόδιο κατασκευάζεται από ουσίες που παρουσιάζουν και ηλεκτρική και ιονική αγωγιμότητα.

#### 1.1.2 Ιστορική αναδρομή

Η βασική αρχή λειτουργίας της τεχνολογίας Κυψελών Καυσίμου παρουσιάστηκε το 1839, ωστόσο πέρασαν σχεδόν 120 χρόνια μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Η πρώτη ουσιαστική εφαρμογή της τεχνολογίας έγινε από την NASA για την παροχή ενέργειας σε διαστημικές πτήσεις.

Ο Άγγλος δικηγόρος και φυσικός sir William Grove εργαζόταν πάνω σε μια μέθοδο συνδεσμολογίας ενός συσσωρευτή πλατίνας-ψευδαργύρου, παράλληλα και σε σειρά. Το αρχικό όνομα των κυψελών καυσίμου ήταν μπαταρίες βολταϊκού αερίου (gaseous voltaic battery), ενώ το τελικό τους όνομα δόθηκε το 1922 από τους Rideal και Evans. Ο William Grove ανέφερε την πιθανότητα η αντίδραση υδρογόνου-οζυγόνου να παράγει ηλεκτρισμό. Πραγματοποίησε την περιγραφή ενός ηλεκτρολυτικού συσσωρευτή αερίων, ο οποίος με "ψυχρή καύση" του υδρογόνου και του οζυγόνου θα παρήγαγε ηλεκτρικό ρεύμα με θεωρητική απόδοση σχεδόν 100%. Την ίδια περίπου εποχή ο Γερμανοελβετός Christian Friedrich Schonbein δημοσίευσε ένα άρθρο για τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου-οζυγόνου στο "Philosophical Magazine" τον Ιανουάριο του 1839 [100].



Εικόνα 2 - Πρότυπος συσσωρευτής του Grove

Το 1842, ο William Grove παρουσίασε την μέθοδο Κυψελών Καυσίμου με την ανάπτυξη ενός συσσωρευτή από 50 κελιά και διαπίστωσε ότι η ηλεκτρόλυση του νερού απαιτεί τουλάχιστον 26 κελιά. Στην εικόνα 2 παρουσιάζονται τέσσερα κελιά. Ένας από τους πρώτους που αναγνώρισε την σημασία των κυψελών καυσίμου υδρογόνου οξυγόνου ήταν ο Westphal το 1880. Το 1894, ο Ostwald πρότεινε μια διαδικασία συνδυασμού άνθρακα (C) και οξυγόνου (O2). Η πραγματοποίηση αυτής της ιδέας απέτυχε, εξ' αιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (της τάξης των 1000°C) και των προβλημάτων που δημιουργήθηκαν, όσον αφορά την αντοχή και την ομαλή συμπεριφορά των υλικών σε αυτές τις θερμοκρασίες. Από τότε και μετά, οι ερευνητικές προσπάθειες εστιάστηκαν στην αντίδραση υδρογόνου-οξυγόνου, η οποία μπορούσε να ελεγχθεί ευκολότερα. [4,5]

Η τεχνική εξέλιξη των κυψελών καυσίμου ξεκίνησε λίγο μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο όταν ο Francis T.Bacon από το Cambridge στην Αγγλία, κατασκεύασε επιτυχώς μία κυψέλη υψηλής πίεσης. Η πρώτη λειτουργική συσκευή παρουσιάστηκε το 1954. Στη συνέχεια, αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) και κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) αναπτύχθηκαν για τα διαστημικά προγράμματα (Gemini, Apollo, Spacelab).

Εκείνη την περίοδο, η NASA χρησιμοποιούσε τις κυψέλες καυσίμου, οι οποίες ήταν κατασκευασμένες από την Pratt & Whitney (USA), για να παρέχουν ηλεκτρικό ρεύμα κατά τη διάρκεια των αποστολών του διαστημόπλοιου Gemini. Το γεγονός αυτό, ενθάρρυνε τους επιστήμονες, με αποτέλεσμα να ξεκινήσει μία αυξανόμενη

δραστηριότητα γύρω από τις κυψέλες καυσίμου, τόσο σε πανεπιστήμια και σε εργαστήρια, όσο και στη βιομηχανία. Αλλά ο αρχικός ενθουσιασμός εξασθένησε σύντομα στην αρχή της δεκαετίας του '70, εξ' αιτίας του υψηλού κόστους. Έτσι οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά και μόνο σε διαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές. Στην συνέχεια το ενδιαφέρον των αμερικάνικων βιομηχανιών αναπτερώθηκε και πάλι με τις χρηματοδοτήσεις για έρευνα από το Τμήμα Ενέργειας (DOE), το Ινστιτούτο Έρευνας Ηλεκτρικής Ενέργειας (EPRI) και το Ινστιτούτο Έρευνας Αερίων (GRI) στη δεκαετία του '70. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εκδηλώθηκε για τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), τις κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC) και τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), δηλαδή για τις κυψέλες καυσίμου μέσης και υψηλής θερμοκρασίας. Η εξέλιξη όλων αυτών των τεχνολογιών στόχευε αρχικά στην εφαρμογή σε μονάδες ισχύος, μερικών εκατοντάδων MW. Την ίδια περίοδο η Ιαπωνία ξεκίνησε ένα νέο ερευνητικό πρόγραμμα, το Moonlight Programme, το οποίο υποστηριζόταν από την κυβέρνηση. Αντίθετα, το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα για την έρευνα των κυψελών καυσίμου είχε περικοπεί στο ελάχιστο [6].

Όταν η Ευρωπαϊκή ερευνητική δραστηριότητα ξεκίνησε πάλι στα μέσα της δεκαετίας του '80, η Αμερικανική και η Ιαπωνική βιομηχανία είχαν ήδη αναπτύξει τις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) για μη κινητές εγκαταστάσεις (stationary applications). Έτσι, οι έρευνες εστιάστηκαν στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, για να ανταγωνισθούν τις νέες τεχνικές και ιδέες των Η.Π.Α. και της Ιαπωνίας.

Η έρευνα για τις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) άρχισε στο τέλος της δεκαετίας του '70. Οι δραστηριότητες κυρίως από τις εταιρείες Ballard, Siemens, H-Power και διάφορων Αμερικάνικων πανεπιστημίων και ερευνητικών κέντρων, είχαν ως αποτέλεσμα την κατασκευή βελτιωμένων συσκευών MEA (Membrane-Electrode-Assemblies). Έτσι το βάρος και το κόστος των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) μειώθηκε δραστικά και η εφαρμογή τους αυξήθηκε. Αυτό με τη σειρά του, έδωσε κίνητρα σε πολλές κατασκευάστριες εταιρείες αυτοκινήτων και λεωφορείων (Ballard/ New Flyer, Chrysler, Daimler-Benz, Ford, GM, Honda, Man, Neoplan, PSA, Renault, Toyota, Volvo) να θεωρήσουν τις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) ως ένα εναλλακτικό σύστημα κίνησης των οχημάτων, έναντι των υπαρχόντων μηχανών εσωτερικής καύσης.

Παγκοσμίως, τουλάχιστον 600 εκατομμύρια Euro το χρόνο επενδύονται στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου μόνο και μόνο για την επίτευξη ενός "καθαρότερου" μέλλοντος. Μέχρι το 1999, σε παγκόσμια κλίμακα, είχαν εγκατασταθεί μονάδες συνολικής ισχύος 40.000 kW περίπου, κυρίως ως γεννήτριες ισχύος και θερμότητας, από τις οποίες περίπου το 90% είναι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).

Σήμερα, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την τεχνολογία κυψελών καυσίμου και στην Ευρώπη. Η μονάδα PAFC της US ONSI 200kW, κατέγραψε 349.693 ώρες στην Ευρώπη, με μέγιστη συνεχόμενη λειτουργία 5.729 ώρες και συνολική παραγωγή ηλεκτρικού ενέργειας 54.086 MWh (30 Σεπτεμβρίου 1998). Μερικές από αυτές τις μονάδες ξεπέρασαν την αναμενόμενη διάρκεια ζωής τους στην Ιαπωνία και την Αμερική, κάτι το οποίο αναδεικνύει την υψηλή αξιοπιστία της τεχνολογίας.

Το ενδιαφέρον για κινητές μονάδες ενεργοποιήθηκε τα τελευταία χρόνια καθώς η περιβαλλοντική ευαισθησία προωθεί την εισαγωγή στην αγορά οχημάτων με μηδενικές ή έστω πολύ χαμηλές εκπομπές ρύπων. Η χρήση της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου στη βιομηχανία οχημάτων, έχει εξελιχθεί την τελευταία δεκαετία και αποτελεί ένα σημαντικό ανταγωνιστή στην αγορά οχημάτων, με βασικά πλεονεκτήματα την υψηλή απόδοση, την υψηλή παραγωγή πυκνότητας ρεύματος και τη μηδενική εκπομπή ρύπων.

Το πρώτο λεωφορείο που χρησιμοποίησε την τεχνολογία κυψελών καυσίμου, ολοκληρώθηκε το 1993 και αρκετά μικρότερα οχήματα κατασκευάζονται στην Ευρώπη και τις Ηνωμένες Πολιτείες [4].

### 1.2 Αρχή λειτουργίας

Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου βασίζεται σε θεμελιώδεις ηλεκτροχημικές αρχές. Πιο συγκεκριμένα μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης του υδρογόνου με το οξυγόνο παράγεται νερό και ελευθερώνεται ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Η τυπική μορφή μιας κυψέλης καυσίμου αποτελείται από δυο τμήματα (ηλεκτρόδια) που ονομάζονται άνοδος και κάθοδος, στα οποία τροφοδοτούνται καθαρό υδρογόνο και αέρας ή οξυγόνο αντίστοιχα.



Εικόνα 3 - Δομή κελιού καυσίμου και ροή αντιδρώντων και προϊόντος

Τα δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από μία μεμβράνη, η οποία έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Μεταξύ αυτής της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων υπάρχει ένα στρώμα καταλύτη. Συνοπτικά, η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρισμού περιγράφεται από τα παρακάτω επιμέρους στάδια [101].

- Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο.
- Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερωθήκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο η άνοδος και ο καταλύτης επιλέγονται να είναι αγώγιμα υλικά.
- Στη συνέχεια, το ατομικό πλέον υδρογόνο, εξαιτίας της διαφοράς συγκεντρώσεως περνάει δια μέσου μιας μεμβράνης στην κάθοδο ενώ αντιθέτως, η δίοδος των ηλεκτρονίων παρεμποδίζεται από τη μεμβράνη. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (στην ουσία αναφερόμαστε σε μεμονωμένα

πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνου το οποίο τροφοδοτεί την κάθοδο, το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο.

- Στην πλευρά της καθόδου, για την ολοκλήρωση της αντίδρασης σχηματισμού ενός μορίου νερού απαιτούνται δύο ηλεκτρόνια, τα οποία αποδεσμεύτηκαν στην άνοδο. Για να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια να περάσουν στην πλευρά της καθόδου, εξαναγκάζονται να διέλθουν από ένα εξωτερικό κύκλωμα.
- Στο σχηματισμό του νερού συμμετέχουν εκτός των μορίων του οξυγόνου και των ιόντων του υδρογόνου, τα ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύτηκαν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, στην αρχή της διαδικασίας.



Εικόνα 4 - Ροή ιόντων και ηλεκτρονίων

Η διαφορά δυναμικού που σχηματίζεται από τα θετικά φορτισμένα άτομα υδρογόνου και τα αρνητικά ηλεκτρόνια, είναι σε αυτήν την περίπτωση η ωθούσα δύναμη. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο και χρησιμοποιείται [104].

Την ομογενή διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η κατασκευή του ηλεκτροδίου. Ο καταλύτης αναλαμβάνει την επιτάχυνση της δημιουργίας του νερού από τα συστατικά του. Τα δύο στρώματα (στηριζόμενου) καταλύτη χρησιμεύουν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Συνήθως αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου (Pt) πάνω σε επιφάνεια άνθρακα. Το στρώμα αυτό είναι και το μέρος του καταλύτη το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τη μεμβράνη. Ο καταλύτης είναι τραχύς και πορώδης ώστε να μεγιστοποιεί η εκτεθειμένη επιφάνεια του. Η ολική αντίδραση που περιγράφει το φαινόμενο είναι:

$$2H_2 + O_2 \to 2H_2O \tag{1.1}$$

Όπως φαίνεται και από την εικόνα 4, η τυπική μορφή μιας κυψέλης καυσίμου αποτελείται από την άνοδο και την κάθοδο, στις οποίες τροφοδοτούνται καθαρό υδρογόνο και αέρας ή οξυγόνο αντίστοιχα. Στην άνοδο με τη βοήθεια καταλύτη επιτελείται η παρακάτω αντίδραση :

$$2H_2 \to 4H^+ + 4e^- \tag{1.2}$$

Στην πλευρά της καθόδου για την ολοκλήρωση της αντίδρασης σχηματισμού ενός μορίου νερού απαιτούνται και δύο ηλεκτρόνια τα οποία αποδεσμεύτηκαν στην άνοδο.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{1.3}$$

Οι παραπάνω αντιδράσεις σε μία απλή κυψέλη καυσίμου παράγουν περίπου 0,7 Volts. Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες (και πρακτικά αξιοποιήσιμες) τάσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά οι οποίες σχηματίζουν μία συστοιχία (fuel cell stack).



Εικόνα 5 - Κυψέλη καυσίμου

### 1.3 Είδη κυψελών καυσίμου

Ο κυριότερος τρόπος κατηγοριοποίησης των κυψελών καυσίμου είναι με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Αυτός καθορίζει το είδος της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στην κυψέλη, το είδος του καταλύτη που απαιτείται, τη θερμοκρασία λειτουργίας, τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται, και άλλους παράγοντες. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζουν τις εφαρμογές για τις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο κάθε τύπος κυψέλης. Υπάρχουν διάφορα είδη κυψελών καυσίμου υπό ανάπτυξη, κάθε μια με τα πλεονεκτήματα, τους περιορισμούς, και τις πιθανές εφαρμογές της. Τα είδη που υπάρχουν είναι τα παρακάτω [101, 102]:

- Κυψέλη καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEMFC ή PEFC)
- 2. Αλκαλική Κυψέλη καυσίμου Alkaline Fuel Cell (AFC)
- 3. Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)
- Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)
- 5. Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου [5].

Πίνακας 1 - Αντιδράσεις σε διαφορετικά είδη κυψελών καυσίμου			
КҮΨЕЛН	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΟΔΟΥ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΘΟΔΟΥ	
ΚΑΥΣΙΜΟΥ			
PEMFC + PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$^{1/2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$^{1/_{2}}O_{2} + H_{2}O + 2e^{-} \rightarrow 2(OH)^{-}$	
MCFC	$\mathrm{H}_2 + CO_3^{2-} \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{e}^{-}$	$1/_{2} O_{2} + CO_{2} + 2e^{-} \rightarrow CO_{3}^{2-}$	
	$\mathrm{CO} + CO_3^{2-} \rightarrow 2\mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{e}^{-1}$		
SOFC	$\mathrm{H}^2 + \mathrm{O}^{2-} \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O} + 2\mathrm{e}^{-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	
	$\rm CO + O^{2-} \rightarrow \rm CO_2 + 2e^{-}$		
	$\mathrm{CH}_4 + 4\mathrm{O}^{2-} \rightarrow 2 \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{CO}_2 + 8\mathrm{e}^{-}$		

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το καύσιμο στην άνοδο και στην κάθοδο για τα είδη των κυψελών καυσίμου που αναλύονται στη συνέχεια, καθώς και το ιόν που μεταφέρεται από τον ηλεκτρολύτη [5].



Εικόνα 6 - Καύσιμο και ιόντα που μετακινούνται για διαφορετικά είδη κυψελών καυσίμου

Επιπλέον διαχωρισμός μπορεί να γίνει με βάση το καύσιμο που χρησιμοποιείται:

- Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC) ή Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). Είναι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας κάποια αλκοόλη (π.χ. μεθανόλη) χωρίς επεξεργασία.
- 2. Direct Carbon Fuel Cell (DCFC). Είναι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας άνθρακα ως καύσιμο στην άνοδο χωρίς ενδιάμεσο στάδιο αεριοποίησης. Μπορεί να είναι τύπου SOFC, MCFC ή AFC. Τέτοιου τύπου κυψέλες θεωρητικά μπορούν να φτάσουν σε υψηλές αποδόσεις αλλά υπάρχουν διάφορα πρακτικά προβλήματα.

Ένα άλλος τρόπος κατηγοριοποίησης είναι η θερμοκρασία λειτουργίας [4].

- Χαμηλής θερμοκρασίας είναι οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC).
- 2. Μεσαίας θερμοκρασίας είναι οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).
- Υψηλής θερμοκρασίας είναι οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) και οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).

Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, χρησιμοποιούν ως καύσιμο καθαρό υδρογόνο. Η παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και αερίων που περιέχουν θείο (S) στην ροή του καυσίμου, προκαλούν την καταστροφή της ανόδου και μείωση της λειτουργίας της κυψέλης.

### 1.3.1 Κυψέλη καυσίμου πολυμερισμένης μεμβράνης (PEM)

Οι κυψέλες πολυμερισμένης μεμβράνης ή κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange membrane, PEM) λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και παράγουν ισχύ αρκετή για την ικανοποίηση καθημερινών ενεργειακών αναγκών, όπως για την κίνηση ενός οχήματος. Σε αυτό βοηθά η ικανότητα τους να προσαρμόζονται σε γρήγορες αυξομειώσεις στην απαίτηση ισχύος. Η ισχύς που παράγει μια τέτοια κυψέλη κυμαίνεται μεταξύ των 50 και 250 kW. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης είναι αρκετά ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα. Η μεμβράνη βρίσκεται

μεταξύ δυο πορωδών ηλεκτροδίων, την άνοδο και την κάθοδο, στα οποία ο καταλύτης είναι από λευκόχρυσο. Η δομή της κυψέλης φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 7 - Δομή κελιού καυσίμου τύπου ΡΕΜ

Οι πρώτες κυψέλες τύπου PEM, χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα "Gemini" της Nasa και είχαν διάρκεια ζωής περίπου 500 ωρών, αρκετές για τις ανάγκες των πρώτων αποστολών. Οι συνεχείς έρευνες οδήγησαν το 1967, στην δημιουργία καινούργιας πολυμερούς μεμβράνης που ονομάστηκε Nafion της εταιρείας Dupont. Αυτός η τύπος μεμβράνης καθιερώθηκε και χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα.

Η έρευνα πάνω στις κυψέλες καυσίμου που επικεντρώνεται στην βιομηχανία οχημάτων αυτή τη στιγμή είναι επικεντρωμένη κυρίως σε αυτόν τον τύπο. Έχουν κατασκευαστεί μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κυψέλες τύπου PEM, για χρήση σε αυτοκίνητα, σε οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές. Οι μικρότερες μονάδες, είναι κατάλληλες να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες στους φορητούς υπολογιστές. Το εύρος ισχύος τους είναι από μερικά Watt έως 10kW [4,102].

#### 1.3.2 Αλκαλική Κυψέλη καυσίμου (AFC)

Σε αυτό τον τύπο κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι, για υψηλές συγκεντρώσεις KOH στον ηλεκτρολύτη, 250°C και για χαμηλές συγκεντρώσεις 120°C. Στα ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά ως ηλεκτρο-καταλύτες

#### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

όπως για παράδειγμα νικέλιο (Ni), άργυρος (Ag), διάφορα οξείδια μετάλλων ή ευγενή μέταλλα. Το προτιμώμενο καύσιμο για αυτό το είδος κυψέλης είναι καθαρό υδρογόνο. Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) θεωρείται «δηλητήριο» για τον καταλύτη αφού έστω και παραμικρή ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα θα αντιδράσει με το υδροξείδιο του καλίου (KOH) και θα μεταβάλλει τη σύσταση του ηλεκτρολύτη. Υπάρχουν και ορισμένες AFC που χρησιμοποιούν στερεό άνθρακα ως καύσιμο (DCFC). Η δομή της αλκαλικής κυψέλης φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 8 - Δομή κελιού καυσίμου τύπου AFC

Η κυψέλη λειτουργεί σε θερμοκρασίες 60-100°C και σε πίεση ατμοσφαιρική. Τυπική πυκνότητα ισχύος είναι 0.2-0.3W/cm2. Οι προβλεπόμενες ώρες λειτουργίας της είναι πάνω από 10000 ώρες. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, συνήθως μεταξύ 70-90°C, επιτρέπει γρήγορη εκκίνηση, αλλά ταυτόχρονα πρέπει να απομακρύνεται το νερό και η θερμότητα ανάλογα.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα είναι η ευαισθησία που έχουν στο διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι η αλκαλική κυψέλη καυσίμου, δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει ατμοσφαιρικό αέρα. Για την παροχή του απαραίτητου οξυγόνου στην κάθοδο χρειάζεται ειδικό σύστημα, το οποίο να απομακρύνει το διοξείδιο του άνθρακα από τον αέρα. Επίσης η χρήση διαβρωτικού ηλεκτρολύτη είναι ένα ακόμα μειονέκτημα. Ο ηλεκτρολύτης διαβρώνει τα υλικά γύρω του, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διάρκεια ζωής της κυψέλης και την αύξηση του κόστους της.

Αυτό το είδος κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά στο διαστημόπλοιο Apollo το 1960 και αργότερα σε πολλές διαστημικές αποστολές. Πέρα από αυτό έχουν σχετικά περιορισμένη χρήση λόγω της αναγκαιότητας για απουσία διοξειδίου του άνθρακα. Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται σε διαστημικές εφαρμογές της Nasa, καθώς επίσης σε στρατιωτικές εφαρμογές [102].

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

Οι κυψέλες φωσφορικού οξέος (phosphoric - acid fuel cells, PAFC) είναι αυτές όπου είναι διαθέσιμες σήμερα στο εμπόριο. Η απόδοση ενός τέτοιου συστήματος κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα.

Οι θερμοκρασίες λειτουργίας του βρίσκονται στην περιοχή των 150 με 200°C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ γίνεται κακός ιοντικός αγωγός και το μονοξείδιο του άνθρακα CO το οποίο σχηματίζεται πάνω στον καταλύτη δηλητηριάζει την άνοδο ρίχνοντας πάρα πολύ την απόδοση. Ωστόσο τα επίπεδα ανοχής της συγκέντρωσης του CO είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει περισσότερα είδη καυσίμων για τη τροφοδότηση του. Στην περίπτωση της συμβατικής βενζίνης ωστόσο πρέπει να απομακρυνθούν τα σουλφίδια. Τα μειονεκτήματα των PA κυψέλων καυσίμου, είναι το μεγάλο μέγεθος και βάρος, ο ακριβός καταλύτης όπου χρησιμοποιείται (λευκόχρυσος) ενώ το ρεύμα το οποίο παράγεται είναι χαμηλό και η ισχύς συγκρίσιμη με αυτή άλλων τύπων κυψέλων καυσίμου. Η δομή της κυψέλης φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 9 - Δομή κελιού καυσίμου τύπου PAFC

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν αυτόν τον τύπο είναι ίδιες με αυτής της κυψέλης τύπου PEM. Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) είναι ο παλαιότερος τύπος κυψελών καυσίμου και οι ρίζες τους εκτείνονται μέχρι την εποχή της σύλληψης της ιδέας παραγωγής ισχύος με την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Τα συστήματα PAFC ανήκουν στις μέσης θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου. Είναι ο πιο εμπορικά ανεπτυγμένος τύπος κυψελών καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, σε κτίρια και μικρές βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

#### 1.3.4 Κυψέλη καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Στις κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων, ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως τήγμα ανθρακικού άλατος αλκαλικού μετάλλου (λιθίου, ποτάσας ή νατρίου), το οποίο συγκρατείται σε κεραμική μήτρα. Η άνοδος είναι κράμα νικελίου-χρωμίου και η κάθοδος οξείδιο του νικελίου. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ 600°C και 700°C και η πίεση ατμοσφαιρική. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος είναι 0.1 – 0.2 W/cm2 και η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής είναι 40000 ώρες. Σ' αυτή τη θερμοκρασία ο ηλεκτρολύτης είναι λιωμένος. Η δομή της κυψέλης φαίνεται στην εικόνα 10.

Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένης σε MPC και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας



Εικόνα 10 - Δομή κελιού καυσίμου τύπου MCFC

Η χρήση ευγενών μετάλλων δεν είναι απαραίτητη και λόγω της υψηλής θερμοκρασίας είναι δυνατή η χρήση διαφόρων υδρογονανθράκων ως καύσιμα, η επεξεργασία των οποίων μπορεί να γίνει στο εσωτερικό της κυψέλης (internal reforming).

Οι κυψέλες αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως σε μεγάλες (σταθερές) μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι μεγάλες σε μέγεθος, βαριές και αργούν να ξεκινήσουν. Με αυτό το είδος είναι δυνατή η χρήση διαφόρων καυσίμων. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί και άνθρακας (DCFC). Έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά έως τώρα αλλά τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει μειωθεί [4, 5, 102].

### 1.3.5 Κυψέλη καυσίμου τήγματος στερεών οζειδίων (SOFC)

Η κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων, είναι εξ ολοκλήρου στερεή κατασκευή. Ο ηλεκτρολύτης είναι μη πορώδες κεραμικό υλικό, αγώγιμο στα ανιόντα του οξυγόνου, που διέρχονται από το πλέγμα του κρυστάλλου. Για το λόγο αυτό είναι πιο απλή από τα υπόλοιπα συστήματα κυψελών καυσίμου.

Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας της, δεν είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση πολύτιμων μετάλλων για τον καταλύτη. Όπως και στην MCFC, το καύσιμο μπορεί να είναι τόσο υδρογόνο, όσο και μονοξείδιο του άνθρακα.
Η λειτουργίας τους είναι παρόμοια με αυτή των κυψελών MCFC, όπου τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου, μεταφέρονται από την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο. Έτσι το παραγόμενο νερό σχηματίζεται στην άνοδο. Οι κυψέλες στερεών οξειδίων αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά το 1899, όταν ο Nerst πρώτος περιέγραψε το οξείδιο του ζιρκονίου (ZrO2), ως αγωγό ανιόντων του οξυγόνου. Η δομή της κυψέλης φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 11 - Δομή κελιού καυσίμου τύπου SOFC

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων, έχουν εύρος ισχύος από 1kW έως 1MW. Οι εφαρμογές τους εστιάζονται, σε μεγάλες μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, δεδομένου ότι οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων έχουν τη μεγαλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας από όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου [4, 102].

### 1.3.6 Κυψέλη καυσίμου μεθανόλης (DMFC)

Σε όλες τις παραπάνω κυψέλες ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο. Ωστόσο, ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών (direct methanol fuel cells, DMFC) χρησιμοποιεί ως καύσιμο μεθανόλη χωρίς να απαιτεί τη μετατροπή της σε υδρογόνο. Σε αυτή την περίπτωση η μεθανόλη είναι αυτή που οξειδώνεται στην άνοδο. Η κατηγορία αυτή είναι πιο πρόσφατη των κυψελών τύπου PEM με αρκετά ακόμα προβλήματα προς επίλυση όπως η μεγάλη ποσότητα καταλύτη όπου απαιτείται. Ωστόσο, εάν η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη θέση των κυψέλων τύπου PEM δε θα υπήρχε η ανάγκη αναζήτησης εναλλακτικών τρόπων αποθήκευσης του καυσίμου όπως απαιτείται στη δεύτερη περίπτωση με το υδρογόνο ενώ δε θα ήταν αναγκαία και η ανάπτυξη αναμορφωτών. Η δομή της κυψέλης φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 12 - Κελί καύσιμου που χρησιμοποιεί Μεθανόλη (DMFC)

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) αλλά έχει μεγαλύτερο πάχος. Ο καταλύτης στην άνοδο είναι διμεταλλικός από λευκόχρυσο και στη κάθοδο λευκόχρυσος. Στην άνοδο, ο καταλύτης από μόνος τους έλκει το υδρογόνο, από το υγρό μεθάνιο.

Η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι μεταξύ 50-100°C, σε ατμοσφαιρική πίεση και δίνει πυκνότητα ισχύος 0.04-0.23 W/cm2. Η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής είναι πάνω από 10000 ώρες.

Η κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης, είναι κατάλληλη για εφαρμογή σε ηλεκτρονικές συσκευές, όπου χρειάζεται μικρή ισχύς και μεγάλη διάρκεια λειτουργίας, όπως τα κινητά τηλέφωνα, τους φορητούς υπολογιστές, τις φωτογραφικές μηχανές. Η αντικατάσταση των μπαταριών λιθίου, είναι ο κύριος στόχος τους, αφού επαναφορτίζονται πολύ πιο γρήγορα, απλά βάζοντας λίγη μεθανόλη, μέσα στη συσκευή. Για να εφαρμοστεί στον τομέα των ηλεκτρικών οχημάτων, θα πρέπει να αυξηθεί η πυκνότητα ισχύος της και να μειωθεί το κόστος της [101, 104].

# <u>1.3.7 Σύγκριση κυψελών καυσίμου</u>

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συνοπτικές πληροφορίες που περιγράφουν τα διάφορα είδη κυψελών καυσίμου.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Ενυδατωμένη μεμβράνη από πολυμερές	Υδροξείδιο του καλίου σε πίνακα από αμίαντο	Υγρό φωσφορικό οξύ	Υγρό λειωμένο ανθρακικό άλας σε LiAlO <sub>2</sub>	Κεραμικός (σταθεροποιημέ νο ζιρκόνιο)
Ηλεκτρόδια	Από άνθρακα	Από στοιχεία μετάπτωσης*	Άνθρακας	Νικέλιο + οξείδια του νικελίου	Κεραμικά (μείγμα με μέταλλο)
Καταλύτης	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Όμοια με ηλεκτρόδια	Όμοια με ηλεκτρόδια
Εσωτερικοί σύνδεσμοι	Από άνθρακα ή μεταλλικοί	Μεταλλικοί	Γραφίτης	Ανοξείδωτος Χάλυβας ή νικέλιο	Νικέλιο, κερμαικοί ή χαλύβδινοι
Θερμοκρασία λειτουργίας	40-80°C	65-220°C	205°C	650°C	600-1000°C
Ιόντα	$\mathrm{H}^{+}$	OH-	$\mathrm{H}^{+}$	CO2-	O <sup>2-</sup>
Εξωτερικός αναμορφωτής	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα
Εξωτερική μετατροπή CO σε υδρογόνο (Water Gas Shift Reaction)	Ναι + καθαρισμός για απομάκρυνση του CO	Ναι + καθαρισμός για απομάκρυνση του CO και CO <sub>2</sub>	Ναι	Οχι	Όχι
Κύρια μέρη κυψέλης	Με βάση άνθρακα	Με βάση άνθρακα	Με βάση γραφίτη	Από ανοξείδωτα υλικά	κεραμικά
Διαχείριση Νερού	Εξατμιζόμενο	Εξατμιζόμενο	Εξατμιζόμενο	αέριο	αέριο
Διαχείριση θερμότητας	Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό	Επεξεργασία καυσίμου + βοήθεια στην κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη	Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό ή παραγωγή ατμού	Επεξεργασία καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση	Επεξεργασία καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση
Απόδοση	40-50%	50-70%	40-45%	50-60%	50-60%
Ισχύς	Μέγρι 250kW	Μέγρι 20kW	>50 kW	>1MW	>200kW

Πίνακας 2 - Σύγκριση χαρακτηριστικών για διάφορα είδη Κυψελών Καυσίμου

\*Στα στοιχεία μετάπτωσης ανήκουν για παράδειγμα ο ψευδάργυρος, το κοβάλτιο, ο σίδηρος, ο άργυρος και ο λευκόχρυσος.

Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια καύσιμα, όπως το υδρογόνο, τους υδρογονάνθρακες, βιοκαύσιμα, αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη) και το φυσικό

αέριο. Όταν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, το μόνο παραπροϊόν είναι το νερό και η θερμότητα. Το οξειδωτικό μέσο είναι αέριο οξυγόνο ή ατμοσφαιρικός αέρας.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι επιδράσεις που έχουν οι διάφορες αέριες ουσίες στις κυψέλες καυσίμου.

Αέριο	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H <sub>2</sub>	Καύσιμο	Καύσιμο	Καύσιμο	Καύσιμο	Καύσιμο
СО	Δηλητήριο αναστρέψιμο	Δηλητήριο	Δηλητήριο	Καύσιμο	Καύσιμο
	μέγιστο 50ppm		(πρέπει <0.5%)		
CH <sub>4</sub>	Διαλύτης	Δηλητήριο	Διαλύτης	Διαλύτης	Καύσιμο
$CO_2 + H_2O$	Διαλύτης	Δηλητήριο	Διαλύτης	Διαλύτης	Διαλύτης
S ώς	Δηλητήριο	Δηλητήριο	Δηλητήριο	Δηλητήριο	Δηλητήρι
$(H_2S+COS)$	(ανεπαρκείς μελέτες)		(πρέπει <50ppm)	(πρέπει	ο (πρέπει
				<0.5ppm)	<1ppm)

Πίνακας 3 - Επίδοαση αερίων σε διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου

Ο βασικός στόχος των διαφόρων τεχνολογιών ενέργειας είναι η παραγωγή ενεργού ισχύος. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται διάφορα είδη τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται για την διανομή της παραγόμενης ισχύος.

Τεχνολογία	Ισχύς	
Μηχανές εσωτερικής καύσης	5kW - 10MW	
Μικρο-τουρμπίνες	35kW – 1MW	
Μικρά υδροηλεκτρικά εργοστάσια	1- 100 MW	
Πολύ μικρά υδροηλεκτρικά εργοστάσια	25kW – 1MW	
Μπαταρίες	500kW - 5MW	
Ανεμογεννήτριες	200W - 3MW	
Φωτοβολταϊκά	20W – 100kW	
Βιομάζα	100kW – 20MW	
Κυψέλες καυσίμου (PACFC)	200kW - 2MW	
Κυψέλες καυσίμου (MCFC)	250kW-2MW	
Κυψέλες καυσίμου (PEMFC)	1 – 250kW	
Κυψέλες καυσίμου (SOFC)	250kW - 5MW	
Γεωθερμία	5 – 100MW	

λονήες και παο ดงค์แองทางสงบ์เ П2 4 T. \_\_\_\_

Γενικά στον χώρο της ενέργειας προβλέπεται η μετάβαση από την εποχή των μεγάλων ηλεκτροπαραγωγικών μονάδων στην εποχή της αποκεντρωμένης παραγωγής. Στις μεταφορές υπάρχει η ανάγκη για σημαντικό περιορισμό των εκλυόμενων ρύπων, καθώς και η απεξάρτηση από το πετρέλαιο. Κοινός παρονομαστής στις αλλαγές αυτές είναι το υδρογόνο σαν φορέας ενέργειας και οι κυψέλες καυσίμου σαν μέσο παραγωγής καθαρής ηλεκτρικής ενέργειας από το υδρογόνο.

# 1.4 Βασική Δομή

Στην συνέχεια παρουσιάζεται η βασική δομή που έχει μία κυψέλη καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα αναφερόμαστε σε μια κυψέλης τύπου PEM εξαιτίας της διαδεδομένης χρήσης της αλλά και λόγο της απλότητας της. Για τον συγκεκριμένο τύπο κυψέλης υπάρχει πληθώρα πληροφοριών και μοντέλων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μελέτη ενός συστήματος PEMFC.

Τα δομικά στοιχεία μίας κυψέλης καυσίμου είναι :

- Μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (Proton Exchange Membrane) ή Ηλεκτρολύτης (electrolyte)
- Ηλεκτρόδια (electrodes) ή ηλεκτροκαταλύτης
- Στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layers) ή Πορώδες στρώμα (Porous Backing Layer)
- Διπολικές πλάκες (Bipolar Plates) ροής καυσίμου και οξειδωτικής ουσίας

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μία τομή της κυψέλης και τα επιμέρους δομικά στοιχεία της [3].



Εικόνα 13 - Σχηματική αναπαράσταση δομής κελιού



Εικόνα 14 - Δομή μονού κελιού

Ξεκινώντας από το κέντρο προς τα άκρα, ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από στερεά πολυμερή μεμβράνη. Τα ηλεκτρόδια έχουν καταλυτική επιφάνεια και ακολουθεί το στρώμα διάχυσης αερίων. Η κυψέλη καυσίμου τελειώνει με τις διπολικές πλάκες ανόδου και καθόδου, από τις οποίες εισέρχονται και εξέρχονται τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των αντιδράσεων. Η δομή και λειτουργία των επιμέρους στοιχείων της κυψέλης καυσίμου, αναλύεται στην συνέχεια [3].

### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

### <u>1.4.1 Μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων</u>

Η βασική λειτουργία της μεμβράνης είναι να επιτρέπει σε ιόντα να τη διαπερνούν ενώ ταυτόχρονα διαχωρίζει φυσικά τα αντιδρώντα από τα προϊόντα. Η μεταφορά ιόντων γίνεται μέσα στο πολυμερές και εξαρτάται από την ποσότητα νερού που βρίσκεται δεσμευμένη ή ελεύθερη μέσα στο πολυμερές.

Το υλικό από το οποίο κατασκευάζεται η μεμβράνη είναι πλήρως φθοριωμένο Teflon. Χαρακτηρίζεται από το ισοδύναμο βάρος του που είναι αντιστρόφως ανάλογο με την ικανότητα αγωγής ιόντων. Συνηθισμένες τιμές για το ισοδύναμο βάρος είναι 800-1100 milliequivalents / στερεό γραμμάριο πολυμερούς (αυτό σημαίνει ότι σε ένα γραμμάριο της μεμβράνης 800-1100 mg μπορούν να αντιδράσουν με ιόντα). Το εμπορικό όνομα με το οποίο κυκλοφορούν οι μεμβράνες είναι Nafion 117 (117 είναι το πιο συνηθισμένο, μπορεί να είναι για παράδειγμα 115 ή 118) και συναντάται σε διαφορετικό πάχος σε διάφορες κυψέλες (π.χ. 178 μm, συνήθως ο αριθμός συνδέεται με το πάχος). Οι μεμβράνες αυτές παρουσιάζουν υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα.

Η βασική λειτουργία της μεμβράνης στηρίζεται στην ιδιότητα που έχει να επιτρέπει την μετακίνηση ιόντων στο εσωτερικό της. Η μεμβράνη θα πρέπει να διαθέτει μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα και παράλληλα να εμποδίζει τη διέλευση των ηλεκτρονίων, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες και να διατηρείται η ομαλή λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Εάν η μεμβράνη επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων, τότε παρουσιάζονται προβλήματα βραχυκύκλωσης, με αποτέλεσμα τη μη ομαλή λειτουργία του στοιχείου. Παράλληλα λειτουργεί και σαν διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο οξειδωτικό και το καύσιμο, έτσι ώστε να αποφεύγεται η απευθείας αντίδρασή τους. Η μεμβράνη προσδιορίζει τις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Έτσι η θερμοκρασία λειτουργίας, οι κυψέλες καυσίμου τύπου ΡΕΜ χρησιμοποιούν ακριβούς ηλεκτρολύτες για την επαρκή κατάλυση της αντίδρασης, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους τους. [2,5,103]



Εικόνα 15 - Μεμβράνη κελιού καυσίμου

## <u>1.4.2 Ηλεκτρόδια</u>

Η μετατροπή της χημικής ενέργειας που περιέχει το καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια, γίνεται στα ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), καθώς από τα άτομα του καυσίμου και του αέρα, αποδεσμεύονται τα ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσα από εξωτερικό κύκλωμα, ενώ τα ιόντα διαπερνάνε τον ηλεκτρολύτη. Επομένως τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη, διαπερατά, από τα αέρια μόρια, τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια, καθώς επίσης πρέπει να είναι καλοί αγωγοί ηλεκτρισμού. Τα ηλεκτρόδια έρχονται σε άμεση επαφή και με την μεμβράνη και το πορώδες στρώμα.

Ο ρυθμός με τον οποίο γίνονται οι αντιδράσεις, σχετίζεται με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η πορώδης κατασκευή τους αυξάνει την ενεργό επιφάνειά τους. Η ταχύτητα των αντιδράσεων είναι βασικής σημασίας για την απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση της ταχύτητας γίνεται, εκτός από την αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, είτε με την προσθήκη καταλυτικών επενδύσεων στην επιφάνεια των ηλεκτρόδιων, είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση όξινων ηλεκτρολυτών μόνο ευγενή μέταλλα, όπως ο λευκόχρυσος (Pt) και το ρουθήνιο (Ru) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, γιατί λιγότερο πολύτιμα μέταλλα θα αντιμετώπιζαν πρόβλημα διάβρωσης με την πάροδο του χρόνου [2].

Η άνοδος αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου. Άγει τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τα μόρια του υδρογόνου, έτσι ώστε αυτά να οδηγηθούν στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα. Η κάθοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο

της κυψέλης καυσίμου. Άγει τα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν από την άνοδο, έτσι ώστε να μπορούν να ενωθούν με τα ιόντα υδρογόνου και το οξυγόνο, για τον σχηματισμό νερού.[3]

# 1.4.3 Καταλύτης ή ηλεκτροκαταλύτης

Στις κυψέλες τύπου PEM χρησιμοποιείται ως καταλύτης λευκόχρυσος (Pt) καθώς είναι ο μόνος που μπορεί να παρέχει υψηλούς ρυθμούς αναγωγής του οξυγόνου, στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της PEM (60-80 °C). Ο σκοπό του είναι να επιταχύνει την αντίδραση της καθόδου, η οποία είναι εκατό φορές πιο αργή από την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου. Ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται εξαιτίας της μοναδικής του ιδιότητας να διασπά τόσο το υδρογόνο, όσο και το οξυγόνο. Ανάμεσα στις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, μεσολαβεί ένα ενδιάμεσο βήμα, στο οποίο τα άτομα της πλατίνας ενώνονται με τα άτομα του υδρογόνου και του οξυγόνου. Ο δεσμός αυτός είναι τόσο ισχυρός ώστε να έλκει τα άτομα, ενώ ταυτόχρονα είναι αρκετά ασθενής ώστε απελευθερώνει τα άτομα του υδρογόνου ή του οξυγόνου προκειμένου να σχηματιστούν τα τελικά προϊόντα. Η διεργασία που γίνεται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, είναι:

- 1. Δεσμεύονται τα άτομα του υδρογόνου από τον λευκόχρυσο
- 2. Απελευθέρωση ιόντων υδρογόνου και ηλεκτρονίων

$$H_{2} + 2Pt \rightarrow 2Pt - H$$

$$2Pt - H \rightarrow 2Pt + 2H^{+} + 2e^{-}$$

$$(1.4)$$

Λόγω του υψηλού κόστους του λευκόχρυσου γίνεται προσπάθεια να μειωθεί η ποσότητα που απαιτείται. Συνηθισμένη πλέον τιμή είναι 1 mg Pt/cm2 συνολικά και στην άνοδο και στην κάθοδο. Ένας τρόπος για καλύτερη αξιοποίηση του καταλύτη είναι να κατασκευαστεί το στρώμα του καταλύτη με τέτοιο τρόπο ώστε να καταλαμβάνει την μέγιστη δυνατή επιφάνεια. Κάθε ηλεκτρόδιο αποτελείται από πορώδη άνθρακα (C) με τον οποίο συνδέονται τα πολύ μικρά μόρια πλατίνας. Το ηλεκτρόδιο είναι πορώδες ώστε τα μόρια του αέριου να μπορούν να διαπεράσουν κάθε ηλεκτρόδιο για να φθάσουν στον καταλύτη. Τόσο η πλατίνα όσο και ο άνθρακας έχουν καλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων, που τα επιτρέπει να κινούνται ελεύθερα μέσω του ηλεκτροδίου.



Εικόνα 16 - Πολυμερική μεμβράνη με πορώδη ηλεκτρόδια

Το μικρό μέγεθος των μορίων Pt, περίπου 2 nm σε διάμετρο, οδηγεί σε πολύ μεγάλη συνολική περιοχή επιφάνειας που είναι προσβάσιμη στα μόρια αερίου. Η μεγάλη περιοχή επιφάνειας Pt επιτρέπει τις αντιδράσεις ηλεκτροδίων να πραγματοποιούνται σε πολλές περιοχές επιφάνειας Pt ταυτόχρονα. Η μεγάλη διασπορά των μορίων του λευκόχρυσου αυξάνει δραματικά τη συνολική επιφάνεια του, ακόμα και όταν η ποσότητα λευκόχρυσου που χρησιμοποιείται είναι μικρή. Το αποτέλεσμα είναι να αυξάνει σημαντικά η ταχύτητα της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτροδίο. Αυτή η υψηλή διασπορά του καταλύτη είναι βασική για την ροή ηλεκτρονίων, δηλαδή το παραγόμενο ρεύμα, σε μία κυψέλη καυσίμου [5]. Ο συνδυασμός Ανοδος/Μεμβράνη/Κάθοδος συχνά αναφέρεται και ως σώμα Μεμβράνης-Ηλεκτροδία (membrane/electrode assembly – MEA).

# 1.4.4 Στρώμα διάχυσης αερίων ή Πορώδες στρώμα

Το στρώμα διάχυσης αερίων, μπορεί είτε να αποτελεί μέρος του ηλεκτροδίου, τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου, είτε να είναι ξεχωριστό στρώμα. Ο πρωταρχικός του ρόλος είναι η διάχυση και η ισοκατανομή των αερίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (καύσιμο και οξειδωτική ουσία). Επιπλέον όμως, δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στον καταλύτη και στην διπολική πλάκα. Επίσης απομακρύνει το

## ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και σχηματίζει ένα προστατευτικό λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος λειτουργεί και ως μηχανικό στήριγμα για την μεμβράνη.



Εικόνα 17 - Σώμα Μεμβράνης-Ηλεκτρόδια & Πορώδη στρώματα

Το υλικό που χρησιμοποιείται έχει συνήθως ως βάση τον άνθρακα μαζί με κάποιο υδροφοβικό υλικό το οποίο αποτρέπει τη συγκέντρωση του νερού (ώστε να μπορούν τα αέρια να έρχονται ελεύθερα σε επαφή με τον καταλύτη). Το στρώμα διάχυσης αερίων βοηθά στην διαχείριση του παραγόμενου νερού κατά την λειτουργία της κυψέλης. Το υλικό κατασκευής επιλέγεται ώστε να επιτρέπει την απομάκρυνση του νερού αλλά και να παρέχει την επιθυμητή υγρασία στην μεμβράνη. Η πορώδης φύση του υλικού εξασφαλίζει την αποτελεσματική διάχυση κάθε αερίου στον καταλύτη του σώματος Μεμβράνης-Ηλεκτροδίου. Η διάχυση αναφέρεται στη ροή των μορίων αερίου από μία περιοχή υψηλής συγκέντρωσης, η εξωτερική πλευρά του στρώματος, σε μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης, η εσωτερική πλευρά του στρώματος, δίπλα στο καταλύτη όπου το αέριο καταναλώνεται από την αντίδραση. Η πορώδης δομή επιτρέπει στο αέριο να διασκορπιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε όταν διαπερνά το στρώμα να είναι σε επαφή με ολόκληρη περιοχή επιφάνειας της καταλυτικής μεμβράνης [3,5].

# <u>1.4.5 Διπολικές πλάκες</u>

Η τάση μίας κυψέλης καυσίμου, υπό φορτίο είναι αρκετά μικρή, της τάξης του 0.7 Volt. Για να φτάσουμε το επιθυμητό επίπεδο της τάσης, πολλές κυψέλες καυσίμου θα πρέπεί να ενωθούν στη σειρά. Η εν σειρά ένωση των κυψελών καυσίμου, δημιουργεί μία συστοιχία κυψελών καυσίμου. Ο πιο απλός τρόπος, είναι η σύνδεση της άκρης της καθόδου της μίας κυψέλης, στην άνοδο της επόμενης κυψέλης. Το πρόβλημα αυτής της μεθόδου είναι ότι θα πρέπει τα ηλεκτρόνια να διατρέξουν όλη την επιφάνεια του ηλεκτρόδιου, μέχρι να φτάσουν στο άκρο της ηλεκτρικής σύνδεσης. Παρόλο που τα ηλεκτρόδια είναι καλοί αγωγοί, όταν η κυψέλη έχει τάση 0.7Volt, ακόμα και η πιο μικρή πτώση τάσης είναι εξαιρετικά σημαντική.

Μια καλύτερη μέθοδος σύνδεσης των κυψελών είναι η χρήση διπολικών πλακών. Οι πλάκες συνδέουν ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης, με ολόκληρη την επιφάνεια της ανόδου της επόμενης κυψέλης, για τον λόγο αυτό ονομάζονται διπολικές. Ταυτόχρονα οι διπολικές πλάκες τροφοδοτούν με οξυγόνο την κάθοδο και με υδρογόνο την άνοδο. Παρότι τα δύο ηλεκτρόδια πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους, τα αέρια πρέπει να τροφοδοτούνται ξεχωριστά. Είναι κατασκευασμένές από αγώγιμα υλικά, όπως ο γραφίτης ή το ανοξείδωτο ατσάλι [2].



Εικόνα 18 - Διπολικές πλάκες

Οι πλάκες έχουν κανάλια έτσι ώστε τα αέρια να ρέουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Τα κατακόρυφα κανάλια είναι για τη ροή του υδρογόνου στην άνοδο, ενώ τα οριζόντια κανάλια είναι για τη ροή του οξυγόνου στην κάθοδο. Είναι επίσης κατασκευασμένες με τρόπο τέτοιο ώστε έχουν αγώγιμη επαφή με την επιφάνεια του κάθε ηλεκτρόδιου Το αποτέλεσμα αυτής της σύνδεσης σε σειρά των κυψελών, είναι το

ηλεκτρικό ρεύμα να περνά στην ουσία κατευθείαν από τη μία κυψέλη στην άλλη και όχι από την επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου στο άλλο.



Εικόνα 19 - Δομή μονού κελιού και διπολικές πλάκες

Η ιδανική διπολική πλάκα πρέπει να είναι λεπτή, για την ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής αντίστασης και του μεγέθους της κυψέλης. Αυτό όμως περιορίζει τη ροή των αερίων στα κανάλια και είναι δυσκολότερη η εισαγωγή τους μέσα στην κυψέλη. Στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, ο αέρας που κυκλοφορεί πρέπει απομακρύνει μαζί του και το παραγόμενο νερό. Οι διπολικές πλάκες διαθέτουν επιπλέον κανάλια για την κυκλοφορία του ψυκτικού υγρού [2, 5].

# 1.4.6 Συστοιχία Κυψελών Καυσίμου

Η σε σειρά σύνδεση των κυψελών καυσίμου, δημιουργεί μια συστοιχία. Η παραγόμενη τάση εξαρτάται από τον αριθμό κυψελών, ενώ το ρεύμα εξαρτάται από το εμβαδό των ηλεκτροδίων, των κυψελών καυσίμου. Σε κάθε μεμονωμένη κυψέλη αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και στην κάθοδο περίπου 0.7Volt. Συνδέοντας σε σειρά κυψέλες καυσίμου, παίρνουμε την επιθυμητή τάση της συστοιχίας.



Εικόνα 20 - Συστοιχία κελιών καυσίμου

Το υδρογόνο εισέρχεται στα κανάλια της διπολικής πλάκας ανόδου κάθε κυψέλης καυσίμου και το οξυγόνο στα κανάλια της διπολικής πλάκας καθόδου κάθε κυψέλης καυσίμου. Η εξωτερική πλευρά κάθε κυψέλης που είναι η διπολική πλάκα καθόδου, εφάπτεται με την εξωτερική πλευρά της επόμενης κυψέλης που είναι η διπολική πλάκα ανόδου. Ανάμεσα στις δύο αυτές πλάκες, δηλαδή ανάμεσα στις κυψέλες κυκλοφορεί στα κανάλια και ψυκτικό υγρό για την απομάκρυνση της θερμότητας που δημιουργείται λόγω της αντίδρασης.

Τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται στην άνοδο, δεν κινούνται προς την κάθοδο, αφού δεν υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα που να συνδέει την άνοδο με την κάθοδο της κάθε κυψέλης. Έτσι κινούνται προς τα πίσω, στην αγώγιμη για τα ηλεκτρόνια διπολική πλάκα της ανόδου. Επίσης μετακινούνται και προς την αγώγιμη διπολική πλάκα της καθόδου της προηγούμενη κυψέλης, όπου ενώνονται με τα πρωτόνια και σχηματίζεται το παραγόμενο νερό. Υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα που επιτρέπει την ροή ηλεκτρονίων ανάμεσα στην άνοδο της πρώτης κυψέλης και στην κάθοδο της τελευταίας κυψέλης. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων εξαρτάται από τον ρυθμό της αντίδρασης στις επιμέρους κυψέλες. Άρα όσο μεγαλύτερη είναι η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψέλης καυσίμου, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ηλεκτρικό ρεύμα [2,4].

### <u>1.4.7 Διαχείριση νερού – Υγρασία</u>

Η διαχείριση του παραγόμενου νερού είναι ζωτικής σημασίας για την αποδοτική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Παρόλο που το νερό είναι προϊόν των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου και μεταφέρεται έξω από αυτή κατά τη διάρκεια λειτουργία της, πρέπει τόσο το υδρογόνο όσο και ο αέρας που εισάγονται να υγροποιούνται. Η υγρασία των αερίων θα πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά. Ακόμα η ύπαρξη ελάχιστου νερού, μειώνει την αγωγιμότητα της μεμβράνης στα ιόντα υδρογόνου και προκαλεί τη μείωση του ρεύματος της κυψέλης.

Όπως έχει προαναφερθεί για να ολοκληρωθεί η αντίδραση (τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο) πρέπει το καύσιμο να έρθει σε επαφή ταυτόχρονα και με το ηλεκτρόδιο και με τον ηλεκτρολύτη. Επειδή στις PEMFC ο ηλεκτρολύτης (μεμβράνη) δεν είναι υγρός και δεν μπορεί να γεμίσει τις περιογές ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στον ηλεκτρολύτη, η ύπαρξη νερού είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Όταν η μεμβράνη είναι πλήρως ενυδατωμένη η απόδοση της κυψέλης αυξάνεται γιατί δημιουργούνται περισσότερες περιοχές που είναι δυνατή η αντίδραση. Υπάρχει όμως ένα σημείο το οποίο αν ξεπεραστεί ο ηλεκτρολύτης «πλημμυρίζει» και το νερό εμποδίζει την επαφή του αερίου με τον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο. Επομένως ο έλεγχος της ποσότητας του νερού είναι πολύ σημαντικός. Κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου όταν ένα πρωτόνιο διαπερνά τη μεμβράνη μεταφέρει περίπου 2.5 μόρια νερού από την άνοδο στην κάθοδο. Η αναλογία είναι μια εκτίμηση και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, ένας από τους οποίους είναι και η ίδια η μεμβράνη. Όταν η κυψέλη λειτουργεί σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος το πρόβλημα της αφυδάτωσης είναι μεγαλύτερο. Η λειτουργία με αφυδατωμένη μεμβράνη μπορεί να μειώσει σημαντικά τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης [2,4].

# <u>1.4.8 Θερμοκρασία λειτουργίας και Πίεση</u>

Η θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να κυμαίνεται σε κάποια πλαίσια. Αν η θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου μειωθεί πολύ, τότε μειώνεται η απόδοση της κυψέλης. Αν αντίθετα η θερμοκρασία ξεπεράσει το ανώτατο όριο λειτουργίας της κυψέλης, τότε θα αφυδατωθεί η μεμβράνη, λόγω εξάτμισης του νερού, οπότε η κυψέλη θα καταστραφεί. Για τον λόγο αυτό πρέπει με κάποιο τρόπο να γίνεται απαγωγή της θερμότητας που παράγεται. Η θερμότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για συμπαραγωγή θερμότητας είτε σε κάποιο υβριδικό σύστημα με ατμοστρόβιλο είτε στη μονάδα επεξεργασίας καυσίμου ή ακόμα και με κάποιο τρόπο να γίνει απαγωγή της στο περιβάλλον.

Επιπλέον η θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), περιορίζεται από το γεγονός ότι πρέπει το νερό να διατηρείται σε υγρή μορφή. Η μεμβράνη πρέπει να περιέχει νερό, έτσι ώστε να μεταφέρονται τα πρωτόνια μέσα από αυτήν. Έτσι, η κυψέλη λειτουργεί σε θερμοκρασίες κάτω των 100C .Η λειτουργία κυψελών σε θερμοκρασίες άνω των 100 βαθμών είναι δυνατή, αρκεί να επικρατούν συνθήκες υψηλής πίεσης, ώστε το νερό να διατηρείται σε υγρή μορφή ή να υπάρχει κατάλληλη μεμβράνη για λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η πίεση του υδρογόνου θα πρέπει να ελέγχεται. Αν η πίεση είναι πολύ μικρή, τότε μειώνεται η απόδοση της κυψέλης, ενώ αν η πίεση γίνει πολύ μεγάλη τότε τίθεται θέματα δομικής αντοχής της. Οι κυψέλες τύπου PEM λειτουργούν σε θερμοκρασία 60-80°C και πίεση 0.001 – 1 Mpa (0.0098 - 9.8 atm). Ενώ υπάρχει μια προτίμηση για κυψέλες που λειτουργούν σε πίεση ίση με αυτή της ατμόσφαιρας (1 atm) [4].

# 1.5 Ολοκληρωμένο σύστημα κυψέλης καυσίμου

Ένα ολοκληρωμένο σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας εκτός από την κυψέλη καυσίμου ή την συστοιχία κυψελών καυσίμου περιλαμβάνει και περιφερειακό εξοπλισμό. Η κυψέλη καυσίμου αναλαμβάνει την μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου, κυρίως υδρογόνο, σε συνεχές ρεύμα. Επομένως για να αξιοποιηθεί από το δίκτυο είναι απαραίτητη η χρήση ενός μετατροπέα ηλεκτρονικών ισχύος. Συνήθως χρησιμοποιείται αρχικά ένας μετατροπέας ανύψωσης DC/DC για να αυξήσει και να σταθεροποιήσει την τάση και στη συνέχεια ένας αντιστροφέας DC/AC (inverter) για να τη μετατρέψει σε εναλλασσόμενη με την επιθυμητή συχνότητα. Στην περίπτωση που το καύσιμο δεν είναι καθαρό υδρογόνο (όπως π.χ. το φυσικό αέριο ή μεθανόλη) είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί επεξεργασία του καυσίμου ώστε το τελικό αέριο που θα εισαχθεί στην κυψέλη να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Για τον σκοπό



Εικόνα 21 - Διασύνδεση Επεξεργαστή καυσίμου με Κυψέλης & Μετατροπέα Τάσης

Όταν το σύστημα βρίσκεται σε κανονική λειτουργία υπάρχουν μεταβολές στο απαιτούμενο φορτίο στις οποίες πρέπει να προσαρμόζεται. Η απόδοση του συστήματος εκφράζεται από την χαρακτηριστική καμπύλη τάσης-ρεύματος. Επομένως για να είναι βέλτιστη η απόδοση η χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος πρέπει να παραμένει σε συγκεκριμένο επίπεδο. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του ελέγχου κατάλληλων παραμέτρων όπως :

- Ο ρυθμός ροής των αντιδρώντων
- Η συνολική πίεση
- Οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων
- Η θερμοκρασία
- Η υγρασία της μεμβράνης.

Για τον έλεγχο των παραπάνω παραμέτρων χρησιμοποιούνται διάφορα βοηθητικά υποσυστήματα, όπως ανεμιστήρες για το υποσύστημα ψύξης, συμπιεστής οξυγόνου, αντλίες για την κυκλοφορία του υδρογόνου και την ψύξη της κυψέλης και υγραντήρες για τα αντιδρώντα. Επιπλέον χρησιμοποιείται εξοπλισμός που σχετίζεται με την μετατροπή ισχύος και τον έλεγχο του συστήματος, όπως ο μετατροπέας ανύψωσης και ο αντιστροφέας, ο κεντρικός ελεγκτής του συστήματος. Το πλήθος του βοηθητικού εξοπλισμού και ο τύπος του διαφέρει από μονάδα σε μονάδα, ανάλογά με την εφαρμογή. Οι παραπάνω παράμετροι πρέπει να ελέγχονται για να διασφαλίζεται η γρήγορη μεταβατική απόκριση του συστήματος, να γίνεται με σταθερό τρόπο η έναρξη λειτουργίας και να μπορεί το σύστημα να σταματήσει την λειτουργία με εξίσου σταθερό τρόπο. Επιπρόσθετα η ρύθμιση των παραμέτρων επιτρέπουν στο σύστημα να προσαρμόζεται με εύρωστο τρόπο στις αλλαγές της ισχύος.

Οι παράμετροι δεν είναι ανεξάρτητες καθώς η τροποποίηση μίας παραμέτρου μπορεί να επηρεάσει τις υπόλοιπες. Για παράδειγμα μια αύξηση της ροής του οξυγόνου προκαλεί αύξηση της πίεσης αλλά ταυτόχρονα επηρεάζει την ποσότητα της υγρασίας και την θερμότητα που εισέρχεται και εξέρχεται από την κυψέλη, δηλαδή έμμεσα επηρεάζει την υγρασία της μεμβράνης και την θερμοκρασία της κυψέλης [6,8,103].

# <u>1.5.1 Αλληλεπίδραση Υποσυστημάτων</u>

Κατά την μεταβατική κατάσταση του συστήματος, που προκαλείται από ξαφνικές αλλαγές στο φορτίο, το σύστημα ελέγχου πρέπει να διατηρεί την βέλτιστη θερμοκρασία, την υγρασία της μεμβράνης και τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων ώστε να αποφευχθεί η σταδιακή μείωση της τάσης της κυψέλης που επηρεάζει την απόδοση και τον χρόνο ζωής της κυψέλης.



Εικόνα 22 - Ολοκληρωμένο σύστημα κυψέλης καυσίμου

Η λειτουργία σε υψηλή πίεση βελτιώνει σημαντικά τον ρυθμό αντίδρασης και την απόδοση της κυψέλης. Για τον λόγο αυτό χρειάζονται ένας συμπιεστής και ένας

### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

κινητήρας για να επιτευχθεί η επιθυμητή ροή οξυγόνου και για να συμπιέζεται ο αέρας στο επιθυμητό επίπεδο πίεσης. Ο υπό πίεση αέρας βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, γι' αυτό και είναι απαραίτητη η ψύξη του. Τέλος περνάει μέσα από έναν υγραντήρα για να αποκτήσει την απαραίτητη υγρασία και οδηγείται στην κάθοδο της κυψέλης.

Το υδρογόνο που μπορεί να είναι αποθηκευμένο σε φιάλες ή δεξαμενή, εισέρχεται στο σύστημα με συγκεκριμένη πίεση μέσω της ρυθμιστικής βάνας πίεσης. Στη συνέχεια περνάει μέσα από τον υγραντήρα, για να υγρανθεί και οδηγείται στην είσοδο της ανόδου της συστοιχίας των κυψελών καυσίμου. Ο υγραντήρας χρησιμοποιείται στην ροή υδρογόνου και στην ροή οξυγόνου ώστε να αποτραπεί η αφυδάτωση της μεμβράνης. Η κυψέλη τύπου PEM είναι ευαίσθητη στην υγρασία των αντιδρώντων αερίων. Οποιαδήποτε πλεονάζον νερό (υγρό), που μπορεί να περάσει από τον υγραντήρα στην κυψέλη, μειώνει την απόδοση της και πιθανόν προκαλεί βλάβη στην συστοιχία.

Η λειτουργία της κυψέλης παράγει ρεύμα, νερό και θερμότητα. Από την έξοδο της ανόδου και της καθόδου το νερό διαχωρίζεται και συγκρατείται σε δεξαμενή. Το νερό αυτό τροφοδοτείται στο σύστημα του υγραντήρα και χρησιμοποιείται για την ύγρανση του υδρογόνου και του αέρα. Επειδή η θερμοκρασία της κυψέλης πρέπει να είναι μικρότερη από 100C ώστε η μεμβράνη να έχει την απαραίτητη υγρασία, η περίσσεια θερμότητας που προκύπτει από την αντίδραση απομακρύνεται μέσω του συστήματος ψύξης. Το ψυκτικό υγρό κυκλοφορεί με τη βοήθεια αντλίας ενώ το ψυγείο που βρίσκεται κάτω από την συστοιχία ψύχεται από έναν ανεμιστήρα. Στο ίδιο υποσύστημα υπάρχει η δυνατότητα θέρμανσης του ψυκτικού, εάν οι συνθήκες λειτουργίας της μονάδας το απαιτούν.

Η συστοιχία δίνει συνεχή τάση και ρεύμα στον μετατροπέα ανύψωσης, ο οποίος ανεβάζει το επίπεδο της συνεχούς τάσης στο επιθυμητό και επίσης τροφοδοτεί τα βοηθητικά εξαρτήματα. Στην έξοδο του μετατροπέα, συνδέονται οι συσσωρευτές και ο αντιστροφέας, για την τροφοδοσία εναλλασσόμενων φορτίων ή την σύνδεση στο δίκτυο. Τέλος στο σύστημα υπάρχουν ελεγκτές ροής υδρογόνου, ροής οξυγόνου, θερμοκρασίας του ψυκτικού και υγρασίας. Τα σήματα ελέγχου, οδηγούνται στο κεντρικό σύστημα ελέγχου [6,8].



Εικόνα 23 - Από το μονό κελί καυσίμου στο ολοκληρωμένο σύστημα

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Ο στόχος του κεφαλαίου είναι να περιγραφούν οι χημικές και οι θερμοδυναμικές σχέσεις που αφορούν την λειτουργία των κελιών καυσίμου και το πως οι λειτουργικές συνθήκες επηρεάζουν την απόδοσή τους. Το πρώτο βήμα για την κατανόηση τς λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου είναι ο καθορισμός της θεωρητικής λειτουργίας. Από την στιγμή που έχει καθοριστεί η θεωρητική λειτουργία, μπορούν να υπολογιστούν οι απώλειες που όταν αφαιρεθούν από την θεωρητική απόδοση μας δίνουν την πραγματική λειτουργία του συστήματος.

Στη συνέχεια αναλύεται η λειτουργία της κυψέλης και ο τρόπος υπολογισμού της τάσης της κυψέλης. Η τάση υπολογίζεται συναρτήσει του δυναμικού, των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας της κυψέλης. Επιπλέον περιγράφεται η τάση ανοικτού κυκλώματος που προκύπτει από το ενεργειακό ισοζύγιο μεταξύ της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων και της ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος αναλύονται οι τρεις κατηγορίες απωλειών που συμβάλουν στην πτώση τάσης της κυψέλης.

# 2.1 Ανάλυση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου

Για μία κυψέλη τύπου PEMFC η συνολική χημική αντίδραση είναι :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O \tag{2.1}$$

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό μιας PEMFC είναι: Στην άνοδο:

$$H_2 \to 2H^+ + 2e^- \tag{2.2}$$

Στην κάθοδο:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \tag{2.3}$$

Η κυψέλη καυσίμου μετατρέπει απευθείας την χημική ενέργεια του καυσίμου, σε ηλεκτρική ενέργεια. Η χημική ενέργεια που απελευθερώνεται από την κυψέλη καυσίμου μπορεί να υπολογιστεί από την αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας ή ενέργεια Gibbs, η οποία είναι η διαφορά μεταξύ της ενέργειας Gibbs των προϊόντων και των αντιδρώντων.

$$\Delta G_f = G_f \pi \rho \sigma \delta v \tau \omega v - G_f \alpha v \tau \delta \rho \delta v \tau \omega v$$

$$= g_{fH_2O} - g_{fH_2} - g_{fO_2}$$
(2.4)

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο που μπορεί να παράγει μια κυψέλη εξαρτάται από την ελεύθερη ενέργεια της συνολικής αντίδρασης που συμβαίνει στο εσωτερικό της και δίνεται από τον τύπο:

$$W = \Delta G = -nFE \tag{2.5}$$

όπου :

n : αριθμός των ηλεκτρονίων που σχετίζονται με την συγκεκριμένη στοιχειομετρική αντίδραση

F : σταθερά Faraday που ισούται με 96487 Coulomb/mol

Ε : το θεωρητικό δυναμικό της κυψέλης (ιδανικό δυναμικό) (V), υπό κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm)

Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση είναι 2. Εάν η διεργασία της κυψέλης καυσίμου ήταν 'αναστρέψιμη' (χωρίς απώλειες), τότε το σύνολο της ελεύθερης ενέργειας θα μετατρεπόταν σε ηλεκτρική ενέργεια. Για κάθε mole υδρογόνου, δύο mole ηλεκτρονίων θα μεταφέρονταν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και θα παραγόταν ένα mole νερού. Το ηλεκτρικό έργο που θα παραγόταν είναι :

Ηλεκτρικό έργο = 
$$\Delta g_f = \varphi \circ \rho \tau i \circ \times \tau i \sigma \eta = -2FE$$
 Joules (2.6)

Άρα :

$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F} \tag{2.7}$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει την ηλεκτροκινητική ενέργεια (electromotive force -EMF) ή διαφορετικά την αναστρέψιμη τάση του ανοικτού κυκλώματος (Open Circuit Voltage - OCV). Η τάση που προκύπτει από την παραπάνω σχέση σχετίζεται με την θεωρητική λειτουργία, στην πραγματικότητα η τάση είναι αρκετά χαμηλότερη από την θεωρητική λόγω των απωλειών [2].

### 2.1.1 Συσχετισμός ελεύθερης ενέργειας με τις μερικές πιέσεις

Η ενέργεια Gibbs σε μια χημική αντίδραση αλλάζει ανάλογα με την θερμοκρασία. Εξίσου σημαντικό είναι και το γεγονός ότι η ενέργεια Gibbs επηρεάζεται από την πίεση των αντιδρώντων. Έστω ότι έχουμε μια γενική αντίδραση :

$$jJ + kK \to mM \tag{2.8}$$

Όπου j mole του J αντιδρούν με k mole του K και παράγουν m mole του M. Κάθε αντιδρών (reactant) και τα προϊόντα σχετίζονται με μια 'δραστικότητα'. Στην περίπτωση των ιδανικών αερίων η 'δραστικότητα' είναι :

Δραστικότητα 
$$a = \frac{P}{P^0}$$
 (2.9)

Όπου :

P: η μερική πίεση των αερίων  $P^0$ : η τυπική πίεση, 0.1 MPa.

Η δραστικότητα έχει σχέση με τον τρόπο που αλληλεπιδρούν τα μόρια σε ένα μη ιδανικό αέριο και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού. Αν θεωρήσουμε ότι τα αέρια είναι ιδανικά η δραστικότητα ισούται με τη μερική πίεση του αερίου. Χρησιμοποιώντας θερμοδυναμικούς όρους, μπορεί να αποδειχθεί ότι για μια χημική αντίδραση όπως αυτή στην (2.8) έχουμε :

$$\Delta g_f = \Delta g_f^0 - RT \ln \left[ \frac{\alpha_J^j \alpha_K^k}{\alpha_M^m} \right]$$
(2.10)

Όπου  $\Delta g_f^0$ είναι η αλλαγή της ενέργειας Gibbs σε τυπική πίεση.

Συγκεκριμένα για την αντίδραση που συμβαίνει στο εσωτερικό μιας PEMFC ισχύει όπου έχουμε την αντίδραση :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O \tag{2.11}$$

Η (2.10) γίνεται :

$$\Delta g_f = \Delta g_f^0 - RT \ln \left[ \frac{\alpha_{H2} \alpha_{O2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{H2O}} \right]$$
(2.12)

Όπου :

$$\alpha_{H2} = \frac{P_{H2}}{P^0}, \quad \alpha_{O2} = \frac{P_{O2}}{P^0}, \quad \alpha_{H2O} = \frac{P_{H2O}}{P^0}$$
(2.13)

Για να δούμε τον τρόπο που επηρεάζει η εξίσωση αυτή την τάση μπορούμε να την αντικαταστήσουμε στην εξίσωση 2.7 :

$$E = \frac{-\Delta g_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{\alpha_{H2} \alpha_{O2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{H2O}} \right]$$

$$= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{\alpha_{H2} \alpha_{O2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{H2O}} \right]$$
(2.14)

Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι η αύξηση της δραστικότητας των αντιδρώντων αυξάνει την τάση και ονομάζεται εξίσωση Nerst. Εάν σε ένα κελί καυσίμου θεωρήσουμε ότι το παραγόμενο νερό συμπεριφέρεται όπως ένα ιδανικό αέριο και η τυπική πίεση είναι 1bar ( $P^0=1$ ), τότε η (2.14) απλοποιείται στην ακόλουθη :

$$E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{P_{H2} P_{02}^{\frac{1}{2}}}{P_{H20}} \right]$$
(2.15)

Στις περισσότερες περιπτώσεις σαν πιέσεις στην (2.15) θα χρησιμοποιούνται οι μερικές πιέσεις, καθώς τα αέρια θα είναι μέρος ενός μίγματος (οξυγόνου ή υδρογόνου και νερού).

Η ελεύθερη ενέργεια έξαλλου χρησιμοποιείται για να αναπαραστήσει τη διαθέσιμη ενέργεια για την παραγωγή εξωτερικού έργου. Το εξωτερικό έργο σχετίζεται με την μετακίνηση ηλεκτρονίων διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος. Η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας επηρεάζεται όπως αναφέρθηκε από τη θερμοκρασία και την πίεση.

$$\Delta g_{f} = \Delta g_{f}^{0} - RT_{f} \ln \left[ \frac{p_{H2} \sqrt{p_{O2}}}{p_{H2O}} \right]$$
(2.16)

Όπου  $\Delta g_f^0$  είναι η μεταβολή σε τυπική πίεση (1 bar), η οποία τροποποιείται ανάλογα με την θερμοκρασία  $T_f$  της κυψέλης. Η τιμή της  $\Delta g_f^0$  είναι αρνητική, που σημαίνει ότι παράγεται ενέργεια από την αντίδραση [2,4].

Κατάσταση Νερού	Θερμοκρασία (°C)	$\Delta g_f^0$ (kJ/mole)
Liquid	25	-237.2
Liquid	80	-228.2
Gas	80	-226.1
Gas	100	-225.2
Gas	200	-220.4
Gas	400	-210.3

Πίνακας 5 - Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας ως προς την θερμοκρασία

Gas	600	-199.6
Gas	800	-188.6
Gas	1000	-177.4

# 2.1.2 Τάση ανοικτού κυκλώματος (OCV)

Στην PEM κυψέλη καυσίμου το υδρογόνο από την άνοδο και το οξυγόνο από την κάθοδο, αντιδρούν για την παραγωγή νερού και θερμότητας, όπως φαίνεται στην εξίσωση:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O + Θερμότητα$$
(2.17)

Όταν πραγματοποιείται μια αντίδραση, όπως ήδη αναφέρθηκε μειώνεται η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της μεταβολής της ενθαλπίας και της εντροπίας του συστήματος.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \tag{2.18}$$

όπου :

$$\begin{split} \Delta H &: είναι η μεταβολή της ενθαλπίας (J) \\ \Delta S &: είναι η μεταβολή της εντροπίας (J/K) \\ T &: είναι η θερμοκρασία (K) \end{split}$$

Η συνολική θερμική ενέργεια της αντίδρασης είναι η ενθαλπία (ΔΗ). Η ελεύθερη ενέργεια προκύπτει αν από αυτή την ενθαλπία αφαιρέσουμε την ενέργεια (ΤΔS) που «χάνεται» από τις μη αναστρέψιμες μεταβολές τις εντροπίας του συστήματος. Η ποσότητα ΤΔS μας δίνει και τη θερμότητα που παράγεται κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Όταν το ΔS είναι αρνητικό, αυτό σημαίνει ότι παράγεται θερμότητα. Τέτοιου είδους αντίδραση είναι η οξείδωση του υδρογόνου. Όταν το ΔS είναι θετικό, όπως π.χ. συμβαίνει κατά την άμεση οξείδωση του άνθρακα, αυτό σημαίνει ότι αν η θερμότητα που παράγεται είναι μικρότερη από την θερμότητα που απορροφάται τότε συνολικά απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον [4]. Η διαδικασία θεωρείται ισόθερμη όταν τα προϊόντα της αντίδρασης έχουν την ίδια θερμοκρασία με τα αντιδρώντα. Έτσι είναι δυνατή η μετατροπή μεγαλύτερου μέρους της χημικής ενέργειας σε ωφέλιμο ηλεκτρικό έργο αφού δεν χρησιμοποιείται μέρος της χημικής αυτής ενέργειας για την αύξηση της θερμοκρασίας των προϊόντων όπως συμβαίνει στις θερμικές μηχανές [4].

Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (1 atm, 25°C), η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του υδρογόνου με το οξυγόνο είναι [5]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -285.8J - (298K)(-163.2J/K) = -237.2J$$
(2.19)

Η αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλεί μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Αντίθετα η ενθαλπία και η εντροπία του συστήματος μεταβάλλονται ελάχιστα και για τους υπολογισμούς μπορούν να θεωρηθούν σταθερές. Από την (2.5) μπορούμε γνωρίζοντας το  $\Delta G^0$ , το οποίο είναι η μεταβολή της ενέργειας Gibbs για πίεση 1atm και θερμοκρασία 298K, να υπολογίσουμε το E<sup>0</sup> το οποίο είναι το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης για πίεση 1 atm και θερμοκρασία 298K. Το  $\Delta G^0$ , μπορούμε να το υπολογίσουμε από την (2.19) υπολογίζοντας τα ΔΗ και ΔS από θερμοδυναμικούς πίνακες. Επομένως η τάση του ανοικτού κυκλώματος της κυψέλης καυσίμου, σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (ιδανικό ή σταθερό δυναμικό), είναι:

$$E^{0} = \frac{-\Delta G^{0}}{2 \cdot F} \Longrightarrow E^{0} = \frac{-237.2J}{-2 \cdot 96.487 J/V} \Longrightarrow E^{0} = 1.229V$$

$$(2.20)$$

Χρησιμοποιώντας τις τιμές από πίνακες προκύπτει  $E^0 = 1.229$  V για προϊόν νερό σε υγρή μορφή και  $E^0 = 1.18$  V για προϊόν νερό σε αέρια μορφή. Η τιμή αυτή μπορεί να βρεθεί και σε διάφορες αναφορές με την ονομασία δυναμικό οξείδωσης του υδρογόνου. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην ενέργεια που απαιτείται για να μετατραπεί το νερό από υγρή σε αέρια μορφή [2].

### 2.1.3 Η επίδραση της Πίεσης και η εξίσωση Nerst

Όταν η κυψέλη δεν λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, τότε το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος δίνεται από την εξίσωση του Nerst και είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και των μερικών πιέσεων του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού [2,4]. Ο τρόπος που προκύπτει η εξίσωση του Nerst αναλύεται στην συνέχεια.

$$E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{P_{H2} P_{O2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H2O}} \right]$$
(2.21)

όπου :

 $R:\eta$ παγκόσμια σταθερά των αερίων ( l atm/ kmol °K)

T: η θερμοκρασία της κυψέλης (°K)

F : η σταθερά Faraday (C/kmol)

ph2, p02, ph20 : μερικές πιέσεις του υδρογόνου, οξυγόνου και νερού αντίστοιχα (atm)  $E^0$ : το δυναμικό αναφοράς (V)

Η σχέση που συνδέει το δυναμικό αναφοράς με το ιδανικό δυναμικό και την θερμοκρασία είναι [2,4]:

$$E = E^0 - 0.85 \cdot 10^{-3} (T - 298) \tag{2.22}$$

Το δυναμικό αναφοράς σύμφωνα με την (2.22) για  $E^0 = 1.229V$  και T=343°K (70°C) είναι E=0.84V. Το δυναμικό αυτό μειώνεται ακόμη περισσότερο εάν στην κυψέλη καυσίμου εισέρχεται ατμοσφαιρικός αέρας αντί οξυγόνου και τα αντιδρώντα είναί ένυδρα αντί για ξηρά αέρια, καθώς μειώνονται οι μερικές πιέσεις του υδρογόνου και του οξυγόνου. Για την PEM κυψέλη καυσίμου ένα τυπικό δυναμικό αναφοράς είναι E=0.7V.

Επειδή στην πράξη οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν σε υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες είναι ανάγκη να διορθωθεί η τάση αυτή σύμφωνα με τις εκάστοτε λειτουργικές συνθήκες.

# 2.2 Θεωρητική και Πραγματική λειτουργία

Η τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψέλης καυσίμου, μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με τις (2.7) και (2.18). Η ιδανική αυτή τάση που αναπτύσσεται στα άκρα της κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο και οξυγόνο, σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι 1.229V, εάν το παραγόμενο νερό είναι σε υγρή μορφή ή 1.18V εάν είναι αέριο. Η διαφορά των δύο τάσεων αντιπροσωπεύει την λανθάνουσα θερμότητα του ατμοποιημένου νερού, σε κανονικές συνθήκες [4].



Εικόνα 24 - Μεταβολή του δυναμικού σε σχέση με την θερμοκρασία

Η τάση ανοικτού κυκλώματος επηρεάζεται και από την συγκέντρωση των αντιδρώντων. Το μέγιστο δυναμικό επιτυγχάνεται όταν τα αντιδρώντα στην άνοδο και στην κάθοδο είναι χωρίς προσμίζεις. Σε ένα σύστημα που τροφοδοτείται με αέρα ή όταν στην άνοδο δεν έχουμε καθαρό υδρογόνο, το δυναμικό του κελιού μειώνεται. Ανάλογα η συγκέντρωση των αντιδρώντων στην έξοδο θα είναι μικρότερη από αυτή στην είσοδο. Αυτή η μείωση στις μερικές πιέσεις οδηγεί σε προσαρμογή της τάσης ανοικτού κυκλώματος μέχρι και 250mV για κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας.

### 2.2.1 Χαρακτηριστική Καμπύλη I-V

Όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί υπό φορτίο, η τάση ανοικτού κυκλώματος Ε, μειώνεται. Η συνολική πτώση τάσης οφείλεται, στην πτώση τάσης λόγω ενεργοποίησης V<sub>act</sub>, στην ωμική πτώση τάσης V<sub>ohm</sub> και στην πτώση τάσης λόγω συγκέντρωσης V<sub>conc</sub>. Η τάση εξόδου της κυψέλης καυσίμου V<sub>cell</sub>, υπολογίζεται ως εξής [2,7]:

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc}$$

$$(2.23)$$

Η χαρακτηριστική καμπύλη I-V (ή διαφορετικά η καμπύλη πόλωσης) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου. Η συμπεριφορά της κυψέλης είναι μη γραμμική και εξαρτάται από παράγοντες όπως η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία της κυψέλης, η υγρασία της μεμβράνης και οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων. Η τάση της κυψέλης μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος.



Εικόνα 25 - Μεταβολή της τάσης εξόδου συναρτήσει του ρεύματος εξόδου

Από τη γραφική παράσταση παρατηρούμε ότι για μηδενικό ρεύμα, η τάση είναι η ιδανική τάση του ανοικτού κυκλώματος. Με την αύξηση του ρεύματος επικρατούν διάφορα φυσικά ή χημικά φαινόμενα που εξηγούνται παρακάτω. Στις μικρές πυκνότητες ρεύματος, κυρίαρχη είναι η πτώση τάσης που χαρακτηρίζεται με τον όρο

### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

απώλειες ή δυναμικό ενεργοποίησης και γι αυτό η τάση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται απότομα. Ακολουθεί γραμμική μείωση της τάσης, που χαρακτηρίζεται ως ωμική πτώση τάσης. Για μεγάλες πυκνότητες ρεύματος κυρίαρχη είναι η πτώση που περιγράφεται ως τάση συγκέντρωσης, όπου η τάση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται ραγδαία με την αύξηση του ρεύματος.

Όπως φαίνεται από την χαρακτηριστική καμπύλη, κάθε κυψέλη καυσίμου έχει ένα κατώτατο όριο τάσης περί τα 0.5V, κάτω από την οποία η κυψέλη υποφέρει από έλλειψη καυσίμου και καταστρέφεται. Στη μόνιμη λειτουργία η PEM κυψέλη καυσίμου λειτουργεί στη γραμμική περιοχή.

## 2.3 Ανάλυση Απωλειών

Το πραγματικό δυναμικό του κελιού μειώνεται σε σχέση με το ιδανικό δυναμικό εξαιτίας διαφόρων τύπων μη αναστρέψιμων απωλειών όπως φαίνεται και από την εικόνα 25. Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται αναλυτικά αυτές οι απώλειες καθώς και οι παράγοντες που τις επηρεάζουν.

# 2.3.1 Απώλειες ενεργοποίησης

Οι απώλειες λόγω ενεργοποίησης (activation losses ή polarization) οφείλονται στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης στα ηλεκτρόδια. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι το κατώφλι ενέργειας που πρέπει να ξεπεραστεί ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση. Οι απώλειες αυτές εξαρτώνται από την ίδια την αντίδραση, από το υλικό και τη δομή του ηλεκτροκαταλύτη, από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και εν μέρει από την πυκνότητα του ρεύματος.

Η πτώση τάσης λόγω ενεργοποίησης, οφείλεται στην αργή ταχύτητα μερικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται μέσα στην κυψέλη καυσίμου. Η πιο αργή αντίδραση καθορίζει και την ταχύτητα ολόκληρου του συστήματος [10]. Η αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων μειώνει την πτώση τάσης ενεργοποίησης, καθώς απαιτείται

μικρότερη ενέργεια για την διάσπαση των δεσμών. Για την επιτάχυνση αυτή των αντιδρώντων στα ηλεκτρόδια τοποθετείται ποσότητα καταλύτη.

Στην άνοδο, το καύσιμο υδρογόνο εισέρχεται στην επιφάνεια αντίδρασης και διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια που παράγονται κατ' αυτό τον τρόπο, σχηματίζουν δεσμούς στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ τα ηλεκτρόνια παραμένουν κοντά στα πρωτόνια περιμένοντας να δημιουργήσουν καινούργιους δεσμούς με νέα μόρια καυσίμου που θα εισέλθουν στον καταλύτη, κατά την ίδια ακριβώς διαδικασία. Η ποσότητα της ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί για να σπάσει ο δεσμός με το πρωτόνιο, καθορίζει αν το ηλεκτρόνιο θα μπορέσει να ξαναδημιουργήσει δεσμό ή θα παραμείνει μόνο του. Τα ηλεκτρόνια διαφεύγουν μέσω της διπολικής πλάκας, ενώ τα θετικά ιόντα διαχέονται μέσα στον ηλεκτρολύτη.

Ανάλογη διαδικασία ακολουθείται και στην κάθοδο. Το εισερχόμενο οξυγόνο διασπάται μέσα στον καταλύτη, ο οποίος συσσωρεύει ηλεκτρόνια, ιόντα και άτομα οξυγόνου για να σχηματίσει νερό, το οποίο συλλέγεται από το ηλεκτρόδιο, διοχετεύεται στο κανάλι αερίων και κατόπιν απομακρύνεται από την κυψέλη καυσίμου.

Η απαιτούμενη ενέργεια για να σχηματιστεί ή να διαλυθεί ένας χημικός δεσμός, προέρχεται από την διαθέσιμη ενέργεια του καυσίμου. Οπότε, υπάρχει απώλεια ενέργειας, με αποτέλεσμα η ενέργεια που τελικά παράγεται στην κυψέλη καυσίμου, να είναι μικρότερη από αυτή που θεωρητικά θα μπορούσε να παραχθεί.

Η πτώση τάσης ενεργοποίησης δίνεται από την εξίσωση Tafel όπως θα περιγραφεί στο επόμενο κεφάλαιο [2,11]:

$$V_{act} = \frac{RT}{a \cdot n \cdot F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$
(2.24)

όπου :

n : είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε mole του αντιδρώντος που διασπάται στην αντίδραση, για PEMFC n=2

α : είναι σταθερά της εξίσωσης Tafel (V/K)

i : είναι η πυκνότητα ρεύματος (mA/cm<sup>2</sup>)

```
i_0 : είναι το ρεύμα ανταλλαγής (mA/cm^2)
```

## 2.3.2 Πυκνότητα ρεύματος και πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής

Η διαφορά δυναμικού που υπάρχει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ενός κελιού καυσίμου προκαλεί τη δημιουργία ρεύματος Ι. Το ρεύμα αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Πολλές φορές επιδιώκεται η σύγκριση διαφορετικών κελιών καυσίμου τα οποία αποτελούνται από ηλεκτρόδια με διαφορετική ενεργή επιφάνεια. Για αυτό το λόγο ορίζεται η έννοια της πυκνότητας ρεύματος i (ή j) ως το πηλίκο του ρεύματος Ι προς την ενεργή επιφάνεια Α του ηλεκτροδίου από όπου διέρχεται αυτό :

$$i = \frac{I}{A} \tag{2.25}$$

Το *i*<sub>0</sub> ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (exchange current density) και αποτελεί βασικό στοιχείο της κινητικής μεταφοράς φορτίου. Προκύπτει από τη θεώρηση της ισορροπίας της αναγωγικής και οξειδωτικής δράσης στο ηλεκτρόδιο και εξαρτάται από τα εξής:

- τη σύνθεση του ηλεκτροδίου
- την τραχύτητά του
- τη θερμοκρασία

• τη συγκέντρωση οξειδωτικών και αναγωγικών σωματιδίων του συστήματος

Η ύπαρξη του ρεύματος ανταλλαγής μπορεί να ερμηνευτεί ως εξής:

Η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι:

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \to 2H_2O$$
 (2.26)

Όταν το ρεύμα της κυψέλης καυσίμου είναι μηδενικό υποθέτουμε ότι δεν υπάρχει καμία δραστηριότητα στο ηλεκτρόδιο και ότι αυτή η αντίδραση δεν πραγματοποιείται. Στην πραγματικότητα όμως η αντίδραση πραγματοποιείται συνεχώς και προς τις δύο κατευθύνσεις.

 $O_2 + 4e^- + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O$ 

(2.27)

Έτσι υπάρχει μία συνεχής ροή ηλεκτρονίων προς και από τον ηλεκτρολύτη. Αυτό το ρεύμα ονομάζεται ρεύμα ανταλλαγής. Όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι περισσότερο ενεργή και το ρεύμα ρέει περισσότερο προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση. Στην ουσία οδηγούμε το ήδη υπάρχον ρεύμα προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση, παρά το δημιουργούμε.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής είναι εξαιρετικά σημαντική για τον έλεγχο της απόδοσης του ηλεκτροδίου και τη μείωση της πτώσης τάσης ενεργοποίησης και θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, ειδικά στην κάθοδο.

Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθούς τρόπους:

- Αύξηση της θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου
- Χρησιμοποίηση αποτελεσματικότερων καταλυτών
- Κατασκευάζοντας τραχύτερα ηλεκτρόδια, αυξάνοντας έτσι την πραγματική
- επιφάνεια τους.
- Αυξάνοντας την πίεση

Η τυπική τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής για χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, οι οποίες τροφοδοτούνται με υδρογόνο και ατμοσφαιρικό αέρα είναι i<sub>0</sub>=0.1mA/cm<sub>2</sub>[2].

## 2.3.3 Ωμικές Απώλειες

Οι ωμικές απώλειες (ohmic losses ή polarization) προκαλούνται από την ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων, την αντίσταση των ηλεκτροδίων, των συλλεκτών ρεύματος και των εσωτερικών συνδέσμων και από τις αντιστάσεις επαφής. Είναι ανάλογες με την πυκνότητα του ρεύματος και εξαρτώνται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται, από το σχήμα της κυψέλης και από τη θερμοκρασία.

Οι ωμικές απώλειες της ΡΕΜ κυψέλης οφείλονται στην αντίσταση της πολυμερούς μεμβράνης, την αντίσταση μεταξύ της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων και την αντίσταση των ηλεκτροδίων [2]. Η ωμική πτώση τάσης είναι γραμμική συνάρτηση του ρεύματος.

$$V_{ohm} = I \cdot R \tag{2.28}$$

όπου Ι είναι το ρεύμα που διαρρέει την κυψέλη και R η συνολική αντίσταση.

Η ωμική πτώση τάσης είναι γραμμική συνάρτηση του ρεύματος για συγκεκριμένη θερμοκρασία και είναι ο κύριος παράγοντας της πτώσης της τάσης, καθώς η τυπική λειτουργία του κελιού καυσίμου βρίσκεται σε αυτή την περιοχή.

Στις απότομες μεταβολές του ρεύματος, η τάση μεταβάλλεται ακαριαία λόγω της πτώσης τάσης πάνω στην ωμική αντίσταση, αλλά οδεύει προς την τελική της τιμή αρκετά αργά και σταθερά λόγω της ύπαρξης μιας δομής ανάλογης με του πυκνωτή, ο οποίος περιγράφεται στη συνέχεια και εξομαλύνει την πτώση τάσης πάνω στην ωμική αντίσταση [2]. Αυτό το φαινόμενο εξηγείται στην συνέχεια.

Η συνολική αντίσταση αναλύεται ώς εξής :

$$R = R_{electronic} + R_{ionic} + R_{contact}$$
(2.29)

Όπου :

- R<sub>electronic</sub> είναι η αντίσταση στη ροή των ηλεκτρονίων που εμφανίζουν τα διάφορα μέρη της κυψέλης όπως ηλεκτρόδια, εσωτερικοί σύνδεσμοι κτλ.
- R<sub>ionic</sub> είναι η αντίσταση στη μεταφορά ιόντων η οποία οφείλεται κυρίως στην αντίσταση της μεμβράνης αλλά των ηλεκτροδίων.
- R<sub>contact</sub> είναι οι αντιστάσεις που δημιουργούνται από την επαφή των διαφόρων μερών της κυψέλης τα οποία είναι κατασκευασμένα από διαφορετικά υλικά.

Στις PEMFC οι κυριότερες ωμικές απώλειες οφείλονται στην αντίσταση που παρουσιάζει η μεμβράνη στη διέλευση ιόντων. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να υπολογίσουμε την αντίσταση ή μάλλον καλύτερα την ειδική αντίσταση (Area Specific Resistance ASR). Η ειδική αντίσταση προκύπτει αν διαιρέσουμε την αντίσταση της κυψέλης με την επιφάνειά της και εξαρτάται από τον σχεδιασμό της κυψέλης, τα υλικά και την θερμοκρασία. Μπορεί να υπολογιστεί με διάφορους τρόπους είτε πειραματικά είτε αναλυτικά.

#### 2.3.4 Φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος

Στην κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, τα δύο ηλεκτρόδια χωρίζονται από τη στερεή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη διέλευση των ιόντων υδρογόνου, αλλά εμποδίζει τη ροή των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσα από εξωτερικό κύκλωμα από την άνοδο και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της καθόδου, όπου και συναντούν τα πρωτόνια. Συνεπώς σχηματίζονται δύο αντίθετης πολικότητας φορτισμένα στρώματα, στο όριο μεταξύ του πορώδους ηλεκτροδίου της καθόδου και της μεμβράνης. Τα στρώματα αυτά γνωστά και ως διπλό ηλεκτροχημικό στρώμα, αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια και συμπεριφέρονται σαν υπερπυκνωτές [11]. Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψέλης καυσίμου, με βάση τα παραπάνω, είναι:



Εικόνα 26 - Αναπαράσταση απωλειών και τάσης με ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα

### 2.3.5 Απώλειες Συγκέντρωσης

Οι απώλειες λόγω συγκέντρωσης (concentration losses mass transport related losses) οφείλονται στον περιορισμένο ρυθμό απομάκρυνσης των προϊόντων και ανανέωσης των αντιδρώντων και εξαρτώνται από την πυκνότητα του ρεύματος, από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και από τη δομή των ηλεκτροδίων. Στην ουσία στις
#### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

περιοχές που γίνονται αντιδράσεις χρειάζεται κάποιος χρόνος μέχρι να μεταφερθούν νέα μόρια καυσίμου και να απομακρυνθούν τα προϊόντα της αντίδρασης, λόγω επικράτησης φαινομένων διάχυσης. Στις PEMFC η υγρή φάση του νερού μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα και επιπλέον η απομάκρυνση των προϊόντων συνήθως είναι πιο αργή. Οι απώλειες αυτές έχουν μικρή τιμή για μικρή πυκνότητα ρεύματος αλλά γίνονται σημαντικές όταν οι κυψέλες λειτουργούν πρακτικά σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος.

Αυτό συμβαίνει επειδή το σχηματιζόμενο νερό και η υπερβολική υγροποίηση μπλοκάρουν τις επιφάνειες αντίδρασης. Η πτώση τάσης επηρεάζεται ακόμα από τη φυσική αντίσταση μεταφοράς των αερίων. Η πτώση τάσης συγκέντρωσης μπορεί να μειωθεί, αυξάνοντας την ροή του εισερχόμενου αέρα που απομακρύνει το νερό εκτός κυψέλης και περιγράφεται από τον τύπο [2,11]:

$$V_{conc} = -\frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{I}{I_{\text{max}}} \right)$$
(2.30)

Το Imax είναι η μέγιστη τιμή του ρεύματος (Α) και αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό παροχής καυσίμου στην κυψέλη. Το ρεύμα δεν μπορεί να ξεπεράσει την τιμή αυτή, καθώς το καύσιμο δεν μπορεί να τροφοδοτηθεί στην κυψέλη με μεγαλύτερο ρυθμό [2].

### 2.4 Υπολογισμός της Τάσης Εξόδου

Όπως είδαμε η τάση εξόδου της συστοιχίας, υπό φορτίο δίνεται από την (2.23):

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc}$$

$$(2.23)$$

Η τάση εξόδου, εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το ρεύμα και τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού. Έτσι επηρεάζεται άμεσα από τον ρυθμό ροής των αντιδρώντων στην άνοδο και στην κάθοδο και την υγρασία τους. Για την αποτελεσματική λειτουργία πρέπει η πίεση στο εσωτερικό της να περιορίζεται.

### 2.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μια μείωση στην ιδανική τάση η οποία είναι 1.229V στους 25°C. Αποτέλεσμα είναι και η συνολική μείωση της τάσης εξόδου της κυψέλης. Η μείωση αυτή είναι 0.84 mV/°C για μια PEMFC με καύσιμο υδρογόνο, οξειδωτική ουσία οξυγόνο και προϊόν νερό σε υγρή μορφή. Πέρα από αυτή την επίδραση η θερμοκρασία επηρεάζει κι άλλες παραμέτρους της κυψέλης όπως την ωμική αντίσταση και τον ρυθμό αντίδρασης. Παρακάτω στη μοντελοποίηση η επίδραση αυτή λαμβάνεται υπόψη κατά τον υπολογισμό των απωλειών.

### 2.5 Ισοζύγιο μάζας

Το υπό μελέτη μοντέλο της κυψέλης καυσίμου βασίζεται στο θεμελιώδη νόμο διατήρησης της ύλης. Το ισοζύγιο μάζας είναι:

$$\frac{dn_g}{dt} = q_g^{in} - q_g^{out} - q_g^r \tag{2.31}$$

Όπου

 $q_g^{in}$ : είναι η ροή εισόδου (kmol/sec)

 $q_g^{out}$ : είναι η ροή εξόδου (kmol/sec)

 $q_g^r$ : είναι η ροή του αερίου που αντιδρά (kmol/sec).

Στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου εισέρχεται το αέριο υδρογόνο, ενώ στην κάθοδο εισέρχεται ο αέρας και παράγεται το νερό. Κάθε αέριο εξετάζεται ξεχωριστά και εφαρμόζεται η εξίσωση των ιδανικών αερίων [7,12].

$$p_g \cdot V = n_g \cdot R \cdot T \tag{2.32}$$

όπου :

Va (Vc): είναι ο όγκος της ανόδου ή της καθόδου αντίστοιχα

- g : είναι ο δείκτης του εκάστοτε αερίου (H2,O2,H2O)
- ng : είναι ο αριθμός των mole του αερίου στο κανάλι της ανόδου ή της καθόδου
- R : είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (1 atm/ kmol K)
- Τ : είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K).

Από την (2.32) έχουμε :

$$n_g = \frac{p_g V}{RT} \Longrightarrow p_g = n_g \frac{RT}{V}$$
(2.33)

Απομονώνοντας την πίεση και παραγωγίζοντας στο χρόνο, η εξίσωση (2.33), γίνεται:

$$\frac{dp_g}{dt} = \frac{dn_g}{dt} \frac{R \cdot T}{V} \Longrightarrow \frac{dp_g}{dt} = \frac{R \cdot T}{V} \left[ q_g^{in} - q_g^{out} - q_g^r \right]$$
(2.34)

όπου qg : αντιπροσωπεύει τον ρυθμό μεταβολής της ροής του αερίου (kmol/sec) είναι η παράγωγος του γραμμομοριακού περιεχομένου ng στο χρόνο.

Επομένως η μεταβολή της πίεσης του αερίου καθορίζεται από το ισοζύγιο μάζας, δηλαδή την διαφορά μεταξύ της ροής εισόδου, της ροής εξόδου και της κατανάλωσης από την αντίδραση. Η αύξηση της ροής εισόδου μεταβάλει την πίεση και μπορεί να αυξήσει την απόδοση της κυψέλης, αλλά αυτό αυξάνει το κόστος του υπόλοιπου συστήματος καθώς και την πρόσθετη ενέργεια (ή αλλιώς το παρασιτικό φορτίο) που απαιτείται για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η πίεση επιδρά επιπλέον και στις απώλειες ενεργοποίησης όπως θα φανεί στη μοντελοποίηση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΜοντελοποιήΣη ΣύΣτηματος

Το αντικείμενο του κεφαλαίου είναι η ανάπτυξη ενός δυναμικού μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει την σχέση μεταξύ εισόδων, εξόδων και μεταβλητών κατάστασης κατά τη λειτουργία ενός κελιού καυσίμου τύπου PEM. Για το σχεδιασμό και την εφαρμογή ενός προηγμένου συστήματος ρύθμισης, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός τέτοιου μοντέλου που να περιγράφει με αξιοπιστία τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος.

Το δυναμικό μοντέλο είναι αφενός αρκετά λεπτομερές ώστε να αναδομεί τη σχετική δυναμική του συστήματος, χωρίς να παραλείπονται σημαντικές πτυχές του, αφετέρου να ελαχιστοποιείται ο απαιτούμενος χρόνος επίλυσης.

### 3.1 Δομή μοντέλου και βασικές παραδοχές

Το μοντέλο καταρχήν περιγράφει τον υπολογισμό του δυναμικού, το οποίο θεωρείται ότι είναι μια συνάρτηση του ρεύματος που παράγεται στο κελί καυσίμου, της μερικής πίεσης των δυο αντιδρώντων στην κάθοδο, της μερικής πίεσης του υδρογόνου στην άνοδο, της θερμοκρασίας στο κελί καυσίμου και της υγρασίας στη μεμβράνη. Στο μοντέλο γίνεται χρήση τόσο εμπειρικών όσο και φυσικοχημικών εξισώσεων και σχέσεων και αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- Ισοζύγιο μάζας
  - ο Υπολογισμός μερικής πίεσης H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O
  - ο Εξίσωση Nerst
- Απώλειες ενεργοποίησης και συγκέντρωση οξυγόνου
- Απώλειες συγκέντρωσης
- Ωμικές απώλειες
- Απώλειες θερμοκρασίας
- Υπολογισμός δυναμικού του κελιού

Αρχικά περιγράφονται οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των απωλειών και στη συνέχεια αναπτύσσονται τα ισοζύγια μάζας. Η αρχή της διατήρησης της μάζας εφαρμόζεται για τρία συστατικά: το οξυγόνο, το υδρογόνο και το νερό. Οι είσοδοι στο μοντέλο είναι το ρεύμα που εισάγεται στο κελί, η θερμοκρασία, η μαζική παροχή του υδρογόνου και του οξυγόνου. Το μαθηματικό μοντέλο έχει σαν εξόδους την μερική πίεση της καθόδου και της ανόδου, το παραγόμενο νερό και την τάση του κελιού.

Για λόγους απλοποίησης στο μοντέλο γίνονται διάφορες παραδοχές οι οποίες θα αναφερθούν στην συνέχεια. Οι παραδοχές αυτές έγιναν ώστε να συμπεριληφθεί η δυναμική του συστήματος αλλά ταυτόχρονα η πολυπλοκότητά του να επιτρέπει την χρησιμοποίησή του για την εφαρμογή προηγμένων μεθοδολογιών ρύθμισης. Οι παραδοχές που έγιναν είναι οι ακόλουθες :

- Όλα τα αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά. Αυτή η παραδοχή ισχύει στο συνολικό μοντέλο σε όλες τις περιπτώσεις στις οποίες γίνονται υπολογισμοί μεγεθών.
- Η θερμοκρασία θεωρείται σταθερή και ομοιόμορφη παντού. Επιπλέον η θερμοκρασία του ρεύματος εισόδου του αέρα στην κάθοδο θεωρείται ίση με την θερμοκρασία στο κελί.
- 3. Η παροχή αερίου στην κάθοδο είναι καθαρό οξυγόνο.
- Όλο το σύστημα της καθόδου και της ανόδου θεωρούνται σαν ένας ενιαίος όγκος το καθένα ξεχωριστά.

### 3.2 Υπολογισμός Απωλειών

Η φυσική σημασία των απωλειών έχει αναλυθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στη συνέχεια περιγράφονται οι σχέσεις που διαμορφώθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τελικά για τον υπολογισμό των απωλειών στο υπό ανάπτυξη σύστημα.

#### 3.2.1 Απώλειες ενεργοποίησης

Αυτό το είδος απωλειών είναι σημαντικό όταν η κινητική της αντίδρασης που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο είναι αργή. Για αυτόν ακριβώς το λόγο οι τιμές του είναι πολύ μεγαλύτερες στην κάθοδο (αργή αντίδραση) από ότι στην άνοδο (σχεδόν αντιστρεπτή, ταχύτατη αντίδραση). Η πτώση τάσης λόγω ενεργοποίησης  $\Delta V_{act}$  αποδίδεται ικανοποιητικά από την εξίσωση Tafel. Αν θεωρήσουμε τη μεταφορά μάζας αμελητέα τότε η κινητική της αντίδρασης (reaction kinetics) δίνεται από την εξίσωση Butler – Volmer [3,7,13,14]:

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{-anF\eta}{RT}} - e^{\frac{(1-a)nF\eta}{RT}} \right]$$
(3.1)

Στην πραγματικότητα ο δεύτερος όρος της εξίσωσης Butler – Volmer είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον πρώτο. Έτσι απαλείφοντας τον όρο αυτό και λύνοντας ως προς τις απώλειες ενεργοποίησης (η) προκύπτει η ημι-εμπειρική εξίσωση Tafel η οποία είναι και ο συνηθισμένος τρόπος υπολογισμού των απωλειών ενεργοποίησης, όπως αναφέρθηκε στην (2.24).

$$\Delta V_{act} = \frac{RT}{anF} \ln\left(\frac{i_0}{i}\right) \tag{3.2}$$

Για τον υπολογισμό των απωλειών αυτών ας θεωρήσουμε την αντίδραση [3,14]:

$$\alpha A + ne^{-} \leftrightarrow bB \tag{3.3}$$

Η πυκνότητα ρεύματος λόγω ανταλλαγής εκφράζεται ως εξής :

$$i_{0} = nFAk^{0} \left[ e^{\frac{-\Delta Fe}{RT}} (C_{A}^{*})^{a(1-\alpha)} (C_{B}^{*})^{ba} \right]$$
(3.4)

Όπου :

- n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση ανά mol.
- α και b είναι οι αναλογίες των αντιδρώντων και προϊόντων όπως φαίνεται στην αντίδραση.
- Α είναι η ενεργός επιφάνεια δηλαδή η επιφάνεια που πραγματοποιείται η αντίδραση.
- $k^{\circ}$  είναι κινητική σταθερά (intrinsic rate constant) με μονάδες cm/s.
- η είναι η απώλεια δυναμικού λόγω απωλειών ενεργοποίησης ( $\Delta V_{act}$ ).
- $\Delta F_e$  είναι η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Το i<sub>0</sub> ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (exchange current density) και αποτελεί βασικό στοιχείο της κινητικής μεταφοράς φορτίου. Προκύπτει από τη θεώρηση της ισορροπίας της αναγωγικής και οξειδωτικής δράσης στο ηλεκτρόδιο και εξαρτάται από τα εξής:

- την σύνθεση του ηλεκτροδίου
- την τραχύτητά του
- την θερμοκρασία
- την συγκέντρωση οξειδωτικών και αναγωγικών σωματιδίων του συστήματος

Δεδομένου του υψηλού δυναμικού στην αντίδραση της καθόδου, η κινητική της μπορεί να περιγραφεί κατά αυτό τον τρόπο. Αν εφαρμόσουμε την ανάλυση που αναφέρθηκε παραπάνω για τη γενική αντίδραση (3.3) για την αντίδραση της καθόδου (2.3) :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

προκύπτει:

$$\Delta V_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c nF} \left[ \ln \left( nFAk^0 \exp\left(\frac{-\Delta F_e}{\alpha_c nF}\right) \left(C_{O_2}\right)^{(1-a_c)} \left(C_{H^+}\right)^{(1-a_c)} \left(C_{H_2O}\right)^{a_c} \right) - \ln(i) \right]$$
(3.5)

όπου το  $\alpha_c$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς της καθόδου (cathodic transfer coefficient).

Οι τιμές του συντελεστή α<sub>c</sub> εξαρτώνται από την αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο και από το υλικό του ηλεκτροδίου, αλλά πρέπει πάντα να είναι μεταξύ 0 και 1.0 με συνηθέστερη τιμή αυτή του 0.5 [7,13].

Η συγκέντρωση των πρωτονίων μπορεί να υπολογιστεί παίρνοντας την αρχή διατήρησης του φορτίου και τελικά προκύπτει ότι είναι σταθερή, όπως και οι όροι  $k^0$ , A, n, F, R,  $\Delta F_e$ , και  $\alpha_c$ . Οι μόνοι παράγοντες που μεταβάλλονται στην εξίσωση είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου, το ρεύμα και η θερμοκρασία. Αν γράψουμε την εξίσωση σε παραμετρική μορφή προκύπτει:

$$\Delta V_{act,c} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln(C_{O_2}) + \beta_4 T \ln(i)$$
(3.6)

Οι όροι β<sub>1</sub>, β<sub>2</sub>, β<sub>3</sub>, β<sub>4</sub> είναι παραμετρικοί συντελεστές και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\beta_1 = \frac{-\Delta F_e}{\alpha_c nF} \tag{3.7}$$

$$\beta_{2} = \frac{R}{\alpha_{c} n F} \ln \left[ n F A k^{0} \left( C_{H^{+}} \right)^{(1-a_{c})} \left( C_{H_{2} O} \right)^{a_{c}} \right]$$
(3.8)

$$\beta_3 = \frac{R}{\alpha_c n F} (1 - a_c) \tag{3.9}$$

$$\beta_4 = -\frac{R}{\alpha_c nF} \tag{3.10}$$

Στη συνέχεια θα εφαρμόσουμε την παραπάνω ανάλυση για την αντίδραση της ανόδου (2.2):

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Με ανάλογο τρόπο από την εξίσωση Butler-Volmer προκύπτει η πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος για την άνοδο :

$$i_{0,a} = 4FAk^0 \left[ e^{\frac{-(\Delta Fec - 0.5\Delta Fc)}{RT}} (C_{H_2}^*) e^{\frac{-0.5\Delta Fc}{RT}} \right]$$
(3.11)

όπου

- ΔF<sub>ec</sub>: η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης
- ΔF<sub>c</sub>: η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης για αέρια κατάσταση

Επομένως οι απώλειες λόγω ενεργοποίησης στην άνοδο καθορίζονται ως εξής :

$$\Delta V_{act,a} = \frac{RT}{2F} \left[ \ln \left( 4FAk^0 \exp\left(\frac{-(\Delta Fec - 0.5\Delta Fc)}{RT}\right) \left(C_{H_2}\right) \exp\left(\frac{-0.5\Delta Fc}{RT}\right) \right) - \ln(i) \right]$$
(3.12)

Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι οι αλλαγές στη συγκέντρωση του υδρογόνου δεν μπορούν να επηρεάσουν την τιμή του  $\Delta V_{act,a}$  περισσότερο από 0.01V. Για το λόγο αυτό μπορούμε να θεωρήσουμε τη συγκέντρωση του υδρογόνου σταθερή. Έτσι, προσθέτοντας και τις απώλειες της καθόδου που υπολογίστηκαν νωρίτερα, προκύπτουν οι συνολικές απώλειες ενεργοποίησης σε παραμετρική μορφή:

$$\Delta V_{act} = \Delta V_{act,c} + \Delta V_{act,a}$$

$$\Delta V_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \ln(C_{O_2}) + \xi_4 T \ln(i)$$
(3.13)

Οι όροι  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$ ,  $\xi_4$  είναι παραμετρικοί συντελεστές και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\xi_1 = \left(\frac{-\Delta F_e}{\alpha_c nF}\right) + \left(\frac{-\Delta F_{ec}}{2F}\right) \tag{3.14}$$

$$\xi_{2} = \frac{R}{\alpha_{c} nF} \ln \left[ nFAk^{0} \left( C_{H^{+}} \right)^{(1-a_{c})} \left( C_{H_{2}O} \right)^{a_{c}} \right] + \frac{R}{2F} \ln \left[ 4FAk^{0} C_{H_{2}} \right]$$
(3.15)

$$\xi_3 = \frac{R}{\alpha_c nF} (1 - \alpha_c) \tag{3.16}$$

$$\xi_4 = -\left(\frac{R}{\alpha_c nF} + \frac{R}{2F}\right) \tag{3.17}$$

Επειδή είναι δύσκολο να υπολογιστούν όλες οι παραπάνω παράμετροι θεωρητικά, γίνονται σχετικά πειράματα με σκοπό τον εμπειρικό προσδιορισμό των παραμέτρων. Έτσι προκύπτουν εμπειρικές εξισώσεις βασισμένες όμως σε αναλυτικές εξισώσεις. [7,13]

$$\Delta V_{act} = -0.9514 + 0.00312T - 0.000187 \cdot T \ln(i) + 7.4 \cdot 10^{-5} \cdot T \ln(c_{O2})$$
(3.18)

Όπου η συγκέντρωση του οξυγόνου  $c_{o2}$  στην μεμβράνη εκφράζεται ώς εξής :

$$C_{O2} = \frac{p_{O2}}{5.08 \cdot 10^6 e^{\left(\frac{-498}{T}\right)}}$$
(3.19)

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης προέρχεται από λεπτομερή υπολογισμό της μεταφοράς μάζας μέσα από τρία στρώματα:

1) ανάμεσα στους σωλήνες ροής του καυσίμου και στα ηλεκτρόδια,

 διαμέσου των αερίων που υπάρχουν στα ηλεκτρόδια και σε στρώμα νερού που πιθανώς έχει δημιουργηθεί πάνω στις περιοχές του καταλύτη όπου γίνεται η αντίδραση

3) ανάμεσα στο στρώμα νερού και στην επιφάνεια του καταλύτη.

### 3.2.2 Ωμικές Απώλειες

Οι ωμικές απώλειες αποτελούν τον απλούστερο τύπο απωλειών καθώς υπάρχει γραμμική εξάρτηση αυτών από το ρεύμα που διέρχεται μέσα από το κελί και την αντίσταση αυτού μέσω του γνωστού Νόμου του Ohm. Οι ωμικές απώλειες, όπως αναφέρθηκε στη (2.28) εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος ως εξής:

$$\Delta V_{ohm} = R_{mem} \cdot i \tag{3.20}$$

όπου :

- i : είναι η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη
- R: η συνολική αντίσταση, η οποία δίνεται από την (2.29)

Οι αντιστάσεις επαφής και η αντίσταση στη ροή των ηλεκτρονίων που παρουσιάζουν τα ηλεκτρόδια και τα άλλα μέρη της κυψέλης μπορούν να θεωρηθούν σταθερές στο εύρος θερμοκρασιών που λειτουργεί η κυψέλη και συνήθως αμελούνται γιατί έχουν μικρή τιμή. Το πρόβλημα είναι ο υπολογισμός της αντίστασης της μεμβράνης ( $R_{mem}$ =  $R_{ionic}$ ) η οποία εξαρτάται από το είδος της μεμβράνης, από την περιεκτικότητα της σε νερό, από τη θερμοκρασία, από την πυκνότητα ρεύματος, από το πάχος και την επιφάνειά της. Η αντίσταση αυτή ανήκει στις  $R_{ionic}$ . Η αντίσταση της μεμβράνης δίνεται από τον τύπο :

$$R_{mem} = \frac{r_m \cdot mem_{thick}}{A} \tag{3.21}$$

όπου :

- $mem_{thick}$  : eínai to pácos the membránds (cm)
- Α : η επιφάνειά της μεμβράνης (cm<sup>2</sup>)
- $r_m$  : είναι η ειδική αντίσταση της μεμβράνης (Ω\*cm)

Στο μοντέλο αρχικά θεωρήσαμε ότι χρησιμποιείται μεμβράνη Nafion 117 με πάχος 178 μm και η επιφάνεια της κυψέλης θεωρήθηκε 50cm<sup>2</sup>.

Η ειδική αντίσταση υπολογίστηκε από τον ακόλουθο εμπειρικό τύπο [7,13]:

$$r_{m} = \frac{181.6 \left[ 1 + 0.03 \left( \frac{I}{A} \right) + 0.062 \left( \frac{T}{303} \right)^{2} \left( \frac{I}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[ \lambda - 0.634 - 3 \left( \frac{I}{A} \right) \right] e^{\left( \frac{4.18 \left[ \frac{T - 303}{T} \right]}{T} \right)}}$$
(3.22)

- Ο όρος που ισούται με  $\frac{181.6}{(\lambda 0.634)}$  για μηδενικό ρεύμα στους 30°C και είναι η ειδική αντίσταση σε Ω\*cm.
- Το λ είναι παράμετρος που δείχνει το ποσοστό του νερού στη μεμβράνη. Μπορεί να πάρει τιμές από 14, στην ιδανική περίπτωση που η σχετική υγρασία είναι 100%, μέχρι 23 σε περιπτώσεις πλημμυρισμένης μεμβράνης.

Ο όρος που ισούται με  $e^{\left(4.18\left[\frac{T-303}{T}\right]\right)}$  είναι η διόρθωση της ειδικής αντίστασης αν η θερμοκρασία δεν είναι 30 °C (Τ είναι η θερμοκρασία σε Κ).

• Ο όρος που ισούται με 
$$1+0.03\left(\frac{I}{A}\right)+0.062\left(\frac{T}{303}\right)^2\left(\frac{I}{A}\right)^{2.5}$$
 στον αριθμητή καθώς και

ο όρος  $3\left(\frac{I}{A}\right)$  στον παρονομαστή είναι εμπειρικές διορθώσεις που έχουν ως στόχο να διορθώσουν την τιμή της ειδικής αντίστασης της μεμβράνης και να δείξουν την εξάρτησή της από το ρεύμα και την επιφάνεια. Επιπλέον δείχνουν την εξάρτηση της παραμέτρου λ από το ρεύμα, τη θερμοκρασία και την επιφάνεια της κυψέλης. Δηλαδή δείχνουν πως η σχετική υγρασία της μεμβράνης σχετίζεται με το ρεύμα, τη θερμοκρασία και την επιφάνεια της κυψέλης.

### 3.2.3 Απώλειες συγκέντρωσης

Καθώς ένα αντιδρών καταναλώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου παρουσιάζεται μία πτώση τάσης, λόγω της αδυναμίας να κρατηθεί η συγκέντρωση του αντιδρώντος στα επίπεδα της συγκέντρωσης του παρεχόμενου ρεύματος. Έτσι λοιπόν δημιουργείται μία κατανομή συγκέντρωσης. Αρκετές διεργασίες συμβάλουν σε αυτή την πτώση τάσης:

- αργή διάχυση στην αέρια φάση και στους πόρους του ηλεκτρολύτη
- διάλυση και επαναδιάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων
- διάχυση διαμέσου του ηλεκτρολύτη των αντιδρώντων και προϊόντων από και προς την καταλυτική επιφάνεια.

Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου μπορεί να περιγραφεί από το Νόμο διάχυσης του Fick [3]:

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta}$$
(3.23)

όπου:

n: Αριθμός μετακινούμενων ηλεκτρονίων λόγω ηλεκτροχημικής αντίδρασης

- F: Σταθερά Faraday
- D: Συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων
- C<sub>B</sub>: Η συγκέντρωση στο παρεχόμενο ρεύμα
- $C_S$ : H suggestimes other epigenetic tou hlektrodíou.
- δ: Το πάχος του οριακού στρώματος

 $\Omega_{\zeta}$ οριακό ρεύμα  $i_{max}$ , ορίζεται το ρεύμα εκείνο που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό μεταφοράς δηλαδή όταν C<sub>S</sub>=0 δηλαδή:

$$i_{\max} = \frac{nFDC_B}{\delta}$$
(3.24)

Από τις 2 παραπάνω εξισώσεις προκύπτει η σχέση:

$$\frac{C_s}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_{\text{max}}}$$
(3.25)

Άρα στην περίπτωση που το  $C_s = 0$ , ο μέγιστος ρυθμός μεταφοράς και  $i=i_{max}$  προκύπτει μια πτώση τάσης :

$$\Delta V_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln(1 - \frac{i}{i_{\text{max}}})$$
(3.26)

Αυτό το είδος των απωλειών επηρεάζει την λειτουργία του κελιού μόνο σε οριακές περιπτώσεις πολύ υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος.

Επειδή οι τιμές των παραμέτρων είναι δύσκολο να υπολογιστούν γι' αυτό συνήθως οι απώλειες αυτές υπολογίζονται από την εμπειρική εξίσωση:

$$\Delta V_{conc} = -B \ln(1 - \frac{i}{i_{\max}}) \tag{3.27}$$

Η σταθερά *B*, με μονάδες V, εξαρτάται από την ίδια την κυψέλη και από τις συνθήκες λειτουργίας, πχ θερμοκρασία. Για την Ballard Mark IV κυψέλη έχει τιμή

0.016V στους 343 °C. Το *i*<sub>max</sub> είναι η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που μπορεί να λειτουργήσει η κυψέλη. Η ροή του καυσίμου περιορίζεται σε τέτοια τιμή ώστε να αντιστοιχεί στη μέγιστη αυτή πυκνότητα ρεύματος.

Τελευταία στις διάφορες εφαρμογές, στο χώρο των κελιών καυσίμου κερδίζει έδαφος ολοένα και περισσότερο μία τελείως εμπειρική σχέση που όμως παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια για πολλούς τύπους κελιών καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες και τιμές πυκνοτήτων ρεύματος. Αυτή η σχέση είναι [2]:

$$\Delta V_{conc} = m e^{ni} \tag{3.28}$$

Η παραπάνω σχέση, χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο μας και παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα με την (3.27).

#### 3.2.4 Απώλειες λόγω διαφοράς θερμοκρασίας

Η τάση για ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας 25°C και 1 atm πίεση είναι 1.229V για προϊόν νερό σε υγρή μορφή, όταν δηλαδή η θερμοκρασία λειτουργία είναι 70°C. Λόγω της διαφοράς της θερμοκρασίας έχουμε μια μείωση της ιδανικής τάσης λόγω της μη ανατρέψιμης διαδικασίας. Η μείωση της τάσης λόγω διαφοράς θερμοκρασίας είναι:

$$\Delta V_T = \frac{\Delta S^0}{2F} (T - T_0) \tag{3.29}$$

Η μείωση αυτή στην ουσία δείχνει την ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία από 298K στους 343K. Η διαδικασία αυτή είναι μη αναστρέψιμη γι' αυτό η ενέργεια χάνεται. Γνωρίζοντας το ΔS από πίνακες υπολογίζεται η μεταβολή λόγω εντροπίας. Για παράδειγμα εάν θεωρήσουμε ότι η κυψέλη λειτουργεί στους 70°C η αλλαγή της τάσης ισούται με 85mV/°C [2].

### 3.3 Διαφορικές εξισώσεις κατάστασης – Ισοζύγια μάζας

Οι είσοδοι στο σύστημα που περιγράφεται από το μοντέλο είναι οι ροές εισόδου του υδρογόνου και του οξυγόνου, από τις οποίες γίνεται ο υπολογισμός των μερικών πιέσεων του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού. Εφαρμόζοντας τα ισοζύγια μάζας των υλικών οι μερικές πιέσεις μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των αερίων εφόσον θεωρήσαμε ότι τα αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά. Κάθε αέριο εξετάζεται ως ισοζύγιο ξεχωριστά και εφαρμόζεται η εξίσωση των ιδανικών αερίων σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

$$\frac{d}{dt}p_g = \frac{R \cdot T}{V} \Big[ q_g^{in} - q_g^{out} - q_g^r \Big]$$
(3.30)

Όπου

- $q_g^{in}$  : είναι η ροή εισόδου (kmol/sec)
- $q_g^{out}$ : είναι η ροή εξόδου (kmol/sec)
- q<sup>r</sup><sub>g</sub>: ο ρυθμός με τον οποίο καταναλώνεται ή παράγεται το αέριο λόγω αντίδρασης (kmol/sec).

Ο όρος  $q_g^{out}$  αποτελεί την ποσότητα του υδρογόνου ή του οξυγόνου που εξέρχεται από την κυψέλη καυσίμου και άρα ήταν διαθέσιμη για αντίδραση.

#### <u>3.3.1 Έλεγχος πίεσης</u>

Η πίεση που μας ενδιαφέρει είναι η πίεση εξόδου, ταυτίζεται με την πίεση στη κυψέλη και ορίζει την ροή εξόδου, δηλαδή η διαθέσιμη πίεση που προκύπτει από τα διαθέσιμα mole στο εσωτερικό της κυψέλης. Άρα επιδρώντας στη ροή εξόδου ρυθμίζουμε αντίστροφα την πίεση στην κυψέλη. Αυτή η πίεση αν χρησιμοποιηθεί στην εξίσωση Nernst δίνει το δυναμικό της κυψέλης την επόμενη στιγμή. Δηλαδή αν παρατηρήσουμε την κυψέλη για μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή :

- $q_{H_2}^{in}$ ,  $q_{O_2}^{in}$  είναι το εισερχόμενο εκείνη τη στιγμή καύσιμο
- $q_{H_2}^r$ ,  $q_{O_2}^r$  είναι ο ρυθμός με τον οποίο το καύσιμο αντιδρά
- *q*<sup>out</sup><sub>H2</sub>, *q*<sup>out</sup><sub>O2</sub> καύσιμο που εξέρχεται από την κυψέλη και ρυθμίζει την πίεση στη κυψέλη και άρα τις διαθέσιμες για αντίδραση ποσότητες

Η κατανάλωση λόγω αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής [2,7,13]:

$$q_{H2}^{r} = \frac{I}{2F}$$
(3.31)

$$q_{O2}^{r} = \frac{1}{2} \frac{I}{2F}$$
(3.32)

Ενώ η παραγωγή του νερού υπολογίζεται :

$$q_{H20}^{r} = -\frac{I}{2F}$$
(3.33)

Ο ρυθμός αντίδρασης του οξυγόνου είναι ο μισός από αυτόν του υδρογόνου εξαιτίας της στοιχειομετρίας της αντίδρασης. Η κυψέλη όμως πρέπει να λειτουργεί με περίσσεια οξυγόνου. Ο ρυθμός παραγωγής του νερού είναι ίδιος με τον ρυθμό κατανάλωσης του υδρογόνου γιατί το νερό παράγεται με τον ίδιο ρυθμό που το υδρογόνο καταναλώνεται.

Η στοιχειομετρική αναλογία του υδρογόνου προς το οξυγόνο είναι 2 προς 1. Όμως στην κυψέλη καυσίμου εισέρχεται πάντα πλεονάζον οξυγόνο, για να εξασφαλιστεί η ομαλή κατανάλωση του υδρογόνου. Έτσι η ροή εισόδου του οξυγόνου, επιλέγεται σε αναλογία με τη ροή εισόδου του υδρογόνου.

#### 3.3.2 Ρύθμιση πίεσης ανόδου και πίεσης καθόδου

Η ρύθμιση της πίεσης είναι απαραίτητη καθώς η σταθερή πίεση διασφαλίζει σταθερότητα στις μεταβολές του δυναμικού στο κελί καυσίμου. Μας ενδιαφέρει επομένως να διατηρήσουμε την πίεση της ανόδου και την ολική πίεση της καθόδου σε ένα επιθυμητό σημείο. Για τον σκοπό αυτό εισάγονται δύο κλειστά δευτερεύοντα συστήματα που ελέγχουν τις πιέσεις του συστήματος. Για να ρυθμιστεί η πίεση της ανόδου και της καθόδου χρησιμοποιήθηκαν συμβατικοί PID ελεγκτές. Οι δύο βρόχοι ελέγχουν ανεξάρτητα τις δύο πιέσεις μέσω των ροών εξόδου.



Εικόνα 27 - Δομική αναπαράσταση του μοντελοποιημένου συστήματος

Οι ροές εξόδου στο πραγματικό σύστημα ελέγχονται από αντίστοιχες ρυθμιστικές βάνες, στις οποίες καταλήγουν οι έξοδοι (εντολές) των PID ελεγκτών. Η μερική πίεση υπολογίζεται από το μοντέλο για κάθε ροή εξόδου ξεχωριστά και προκύπτει με βάση την κατανάλωση. Όταν η κατανάλωση είναι μηδενική η πίεση εξόδου είναι ίση με την πίεση εισόδου. Ο υπολογισμός των ολικών πιέσεων της ανόδου και αντίστοιχα της καθόδου γίνεται σύμφωνα με :

$$p_{tot,an}^{out} = p_{H_2}^{out} \tag{3.34}$$

$$p_{tot,cat}^{out} = p_{H_2O}^{out} + p_{O_2}^{out}$$
(3.35)

Ο ελεγκτής μετρώντας την πίεση στην άνοδο ή στην κάθοδο και με βάση μία επιθυμητή τιμή (SP) εφαρμόζει κατάλληλη επιβολή στην ροή εξόδου, υπολογίζεται επομένως μία ολική ροή  $(q_{tot,an}^{out}, q_{tot,cat}^{out})$ .

Το σφάλμα που προκύπτει σε κάθε χρονική στιγμή στο σύστημα ρύθμισης της πίεσης ανόδου και καθόδου κανονικοποιείται ως προς την τυπική πίεση σταθερής κατάστασης (  $p_{tot,[cat,an]}^{out,ss}$ ) και υπολογίζεται :

$$\varepsilon = \frac{p_{tot,[cat,an]}^{out,SP} - p_{tot,[cat,an]}^{out}}{p_{tot,[cat,an]}^{out,ss}}$$
(3.36)

Η κανονικοποίηση του σφάλματος χρησιμοποιείται για να εξαλείψει προβλήματα αρχικοποίησης του PID ελεγκτή. Ο ελεγκτής επιβάλει την δράση του σε μία ροή μόνιμης κατάστασης ( $q_{tot,cat}^{ss}$ ):

$$q_{tot,cat}^{out} = q_{tot,cat}^{ss} + k \cdot \left[ \varepsilon + \frac{1}{\tau_I} \int \varepsilon + \tau_D \frac{d\varepsilon}{dt} \right]$$
(3.37)

Όπου k,  $\tau_{I}$ ,  $\tau_{D}$  είναι οι παράμετροι του PID ελεγκτή.

Ο νόμος ελέγχου επιβάλει κάθε φορά το  $q_{total}^{out}$ . Η συνολική ροή εξόδου για την κάθοδο χρειάζεται να κατανεμηθεί ανάλογα ώστε να εισαχθεί στις εξισώσεις υπολογισμού των μερικών πιέσεων οξυγόνου και νερού. Θεωρούμε ότι κατανέμεται με βάση τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου και του νερού ως εξής :

$$q_{O2}^{out} = \frac{p_{O2}}{p_{total}} \cdot q_{total}^{out}$$
(3.38)

$$q_{H2O}^{out} = \frac{p_{H2O}}{p_{total}} \cdot q_{total}^{out}$$
(3.39)

Επιπλέον του ελέγχου της πίεσης μας ενδιαφέρει να δίνουμε συγκεκριμένες τιμές στις ροές εισόδου. Γενικά η ροή του καυσίμου ελέγχεται ώστε στην έξοδο της κυψέλης να έχουμε το αναγκαίο καύσιμο για την παραγωγή του φορτίου. Πρακτικά η μαζική παροχή του υδρογόνου μπορεί να ρυθμιστεί στιγμιαία από μια βαλβίδα. Αυτό γίνεται έτσι ώστε η διαφορά της πίεσης ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο της συστοιχίας να διατηρείται πάνω από ένα ελάχιστο όριο. Αυτό είναι πολύ σημαντικό προκειμένου να μην υπάρξει έλλειψη καυσίμου σε κανένα στάδιο της λειτουργίας της συστοιχίας.

### 3.4 Φυσικά χαρακτηριστικά του συστήματος και Παράμετροι του μοντέλου

Το μαθηματικό μοντέλο της κυψέλης καυσίμου όπως περιγράφηκε από τις σχέσεις των προηγούμενων ενοτήτων, κωδικοποιήθηκε και λύθηκε στο περιβάλλον Simulink του Matlab. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από την βιβλιογραφία και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα [7,13].

	Παράμετροι / Χαρακτηριστικά	Τιμή
A	Επιφάνεια της κυψέλης Α	50cm <sup>2</sup>
Va	Όγκος ανόδου (L)	0.0454 L
Vc	Όγκος καθόδου (L)	0.0454 L
Imax	Μέγιστο ρεύμα κυψέλης Ι (Α)	50 A
R <sub>membrane</sub>	Πάχος μεμβράνης (μm)	178 µm
q <sub>H2</sub> <sup>in</sup>	Μέγιστη είσοδος υδρογόνου (kmol/s)	2.591*10-7
q <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	Μέγιστη είσοδος οξυγόνου (kmol/s)	1.2955*10-7
λ	Σταθερά λ, χρήση στις ωμικές απώλειες	14<λ<23
$p_{an}^{in}$	Πίεση ανόδου	1barg
$p_{cat}^{in}$	Πίεση καθόδου	1barg

Πίνακας 6 - Χαρακτηριστικά και παράμετροι του μοντέλου

Επιπλέον για την υλοποίηση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν και οι ακόλουθες σταθερές.

πινακάς 7 - πινακάς στασερών			
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων R	8314.472 J/(kmol*K)	
F	Σταθερά Faraday	96485338 C/kmol	
Eo	Ιδανική τάση $E_o$	1.229V	

Πίνακας 7 - Πίνακας σταθερών

Το σύνολο των παραμέτρων, σταθερών και μεταβλητών που χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση του συστήματος παρατίθεται στο Παράρτημα Α, ενώ το μοντέλο όπως αναπτύχθηκε παρατίθεται στο Παράρτημα Β.

Το σύστημα δέχεται ως είσοδο το επιθυμητό ρεύμα εξόδου σε Α, τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου και τις ροές εισόδου του υδρογόνου και του οξυγόνου και υπολογίζει χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις που αναλύθηκαν στις προηγούμενες ενότητες τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού. Στη συνέχεια διορθώνει την ιδανική τάση ανάλογα με τη θερμοκρασία και τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και προϊόντων που υπολογίστηκαν. Τέλος υπολογίζεται συναρτήσει των παραπάνω το δυναμικό και η ισχύς του κελιού.

### 3.5 Μελέτη Δυναμικής Συμπεριφοράς Μοντέλου

Στην ακόλουθη ενότητα παρουσιάζεται η επίλυση του μοντέλου που περιγράφει τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος η οποία σχετίζεται με την απόκρισή του στις μεταβολές των τιμών των μεταβλητών εισόδου και γίνεται ανάλυση της ευαισθησίας του μοντέλου στις μεταβολές αυτές. Από την μελέτη της συμπεριφοράς μπορούμε να επιλέξουμε τις μεταβλητές που επηρεάζουν το σύστημα και θα χρησιμοποιηθούν ως χειραγωγούμενες μεταβλητές εισόδου στο σχήμα ελέγχου που αναπτύσσεται.

### 3.5.1 Χαρακτηριστική Καμπύλη Τάσης-Ρεύματος (V-I) και απώλειες

Αρχικά για την μελέτη της κυψέλης καυσίμου θα δούμε την χαρακτηριστική καμπύλη I-V που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την βασική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου. Για να σχηματίσουμε την χαρακτηριστική V-I σαν είσοδο ρεύματος θεωρούμε μια συνάρτηση της μορφής :

$$J(t) = at \tag{3.40}$$

όπου :

- t είναι ο χρόνος προσομοίωσης
- a είναι  $\frac{1}{t_{sim}}$
- t<sub>sim</sub> είναι ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης

93

Έτσι προκύπτει η πυκνότητα του ρεύματος. Στη συνέχεια για τις ανάγκες της προσομοίωσης δημιουργείται μια αργή γραμμική αύξηση του ρεύματος από 0-1 A/cm<sup>2</sup>. Για όσο διαρκεί η προσομοίωση θεωρούμε ότι οι ροές εισόδου του υδρογόνου και του οξυγόνου παραμένουν σταθερές.

Η πίεση εξόδου της ανόδου και η ολική πίεση εξόδου της καθόδου ελέγχονται από δύο PID ελεγκτές όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα. Τα σημεία αναφοράς (Set Points) των ελεγκτών είναι :

- Πίεση εξόδου ανόδου :  $p_{an}^{out,SP} = 1.70 atm$
- Πίεση εξόδου καθόδου :  $p_{cat}^{out,SP} = 2.00 atm$

Η τυπική θερμοκρασία λειτουργίας για τις δοκιμές θεωρούμε ότι είναι T=70°C. Οι παρακάτω προσομοιώσεις έγιναν μετά από προσαρμογή (tuning) των παραμέτρων των PID ελεγκτών της ανόδου και της καθόδου. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η καμπύλη τάσης-ρεύματος του μοντέλου.



Εικόνα 28 - Χαρακτηριστική καμπύλη Τάσης-Ρεύματος

Παρατηρείται στο διάγραμμα ότι όσο αυξάνεται το ρεύμα της κυψέλης τόσο μειώνεται η τάση της. Η αρχική πτώση τάσης οφείλεται κυρίως στις απώλειες λόγω ενεργοποίησης. Στη συνέχεια η πτώση τάσης που εμφανίζεται στη γραμμική περιοχή λειτουργίας οφείλεται στις ωμικές απώλειες. Τέλος η απότομη μείωση όταν η ένταση

του ρεύματος αυξάνεται πάνω από κάποιο σημείο, οφείλεται στις απώλειες λόγω συγκέντρωσης.

Στα ακόλουθα διαγράμματα μπορούμε να παρατηρήσουμε τον τρόπο που μεταβάλλονται οι απώλειες ενεργοποίησης, οι ωμικές απώλειες και οι απώλειες συγκέντρωσης. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της πτώσης τάσης λόγω ενεργοποίησης.



Εικόνα 29 - Πτώση τάσης λόγω ενεργοποίησης

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι ακόμη και στην αρχή λειτουργίας του συστήματος, όταν το ρεύμα είναι σε μηδενικό επίπεδο, υπάρχει μία σχετικά μεγάλη αρχική πτώση τάσης (~0.33V). Η ερμηνεία του φαινομένου αυτού είναι πως για να ξεκινησει η αντίδραση στο σύστημα θα πρέπει να ξεπεραστεί ένα κατώφλι ενέργειας, το οποίο είναι ανεξάρτητο από το μέγεθος της έντασης του ρεύματος. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή των ωμικών απωλειών.



Εικόνα 30 - Ωμική πτώση τάσης

Οι ωμικές απώλειες εξελίσσονται σχεδόν γραμμικά σε σχέση με την μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος.

Η τελευταία κατηγορία απωλειών η οποία εμφανίζεται όταν η πυκνότητα του ρεύματος υπερβεί ένα άνω όριο, παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Εικόνα 31 - Πτώση τάσης λόγω συγκέντρωσης

Οι απώλειες συγκέντρωσης εμφανίζονται όταν η πυκνότητα ρεύματος υπερβεί την μέγιστη πυκνότητα αντοχής του κελιού. Στη συνέχεια παρατηρούμε τον τρόπο που μεταβάλλεται η ισχύς εξόδου του κελιού σε σχέση με το ρεύμα εισόδου :



Εικόνα 32 - Καμπύλη Ισχύος-Ρεύματος

Στην καμπύλη Ισχύος-Ρεύματος παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το ρεύμα, αυξάνεται και η ισχύς της κυψέλης καυσίμου. Όμως από ένα σημείο και μετά παρατηρούμε μείωση της ισχύος παρά την αύξηση του ρεύματος. Στην περιοχή αυτή η μείωση οφείλεται στην μεγάλη πτώση τάσης λόγω των απωλειών συγκέντρωσης. Σε αυτή την περιοχή λειτουργίας παρατηρείται αύξησης της θερμοκρασίας και μείωση τς απόδοσης της κυψέλης. Η κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να λειτουργεί στο αριστερό τμήμα της περιοχής όπου εμφανίζονται οι απώλειες συγκέντρωσης.

Επομένως προτιμάται η λειτουργία κοντά στο μέγιστο της καμπύλης το οποίο βρίσκεται στο συγκεκριμένο σύστημα κοντά στα 64 Α και είναι περίπου 41W. Όταν η λειτουργία του συστήματος ξεπεράσει το μέγιστο σημείο της καμπύλης, λόγω του αυξημένου φορτίου και επομένως το ζητούμενο ρεύμα είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα που μπορεί να αντέξει η κυψέλη, μπορούν να προκληθούν βλάβες στην λειτουργίας της, να μειωθεί η διάρκεια ζωή της μεμβράνη ή να έχει επίδραση και σε άλλα μέρη της κυψέλης.

### 3.5.2 Περιγραφή δοκιμών και παραμέτρων λειτουργίας του μοντέλου

Για να παρατηρήσουμε την δυναμική του μοντέλου θα πραγματοποιήσουμε ένα σύνολο ποιοτικών δοκιμών τροποποιώντας τις μεταβλητές και τις παραμέτρους του συστήματος. Ο στόχος είναι να επιβεβαιώσουμε ότι η μαθηματική περιγραφή συστήματος έχει την αναμενόμενη συμπεριφορά ώστε στην συνέχεια να χρησιμοποιηθεί στο κατάλληλο σχήμα ελέγχου. Οι δοκιμές αφορούν :

- Μεταβολή της πίεσης ανόδου και καθόδου σε συνθήκες έλλειψης φορτίου
- Μεταβολή της θερμοκρασίας λειτουργίας
- Μεταβολή της ροής εισόδου του οξυγόνου
- Τροποποίηση του ρεύματος εισόδου

Ως μεταβλητή εισόδου έχουμε την πυκνότητα του ρεύματος και οι δοκιμές γίνονται σε όλο το εύρος λειτουργίας του κελιού (I=0-100A).

### 3.5.3 Μεταβολή πίεσης σε συνθήκες έλλειψης φορτίου

Οι παρακάτω δοκιμές γίνονται χωρίς να υπάρχει φορτίο και σκοπό έχουν να μελετήσουν την δυναμική συμπεριφορά του συστήματος χωρίς αντίδραση, δηλαδή τον τρόπο που συμπεριφέρεται ως απλός όγκος, όπου η πίεση πρέπει να παραμείνει υπό καθοδηγητικό έλεγχο. Η δοκιμή που πραγματοποιήθηκε μετέβαλε το σημείο αναφοράς της πίεσης της ανόδου και της καθόδου για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Μας ενδιαφέρει η πίεση στην άνοδο και στην κάθοδο να παραμείνουν σταθερές στο επιθυμητό σημείο αναφοράς.



Εικόνα 33 - Μεταβολή της τάσης ως προς το χρόνο για διαφορετικές πιέσεις

Στο διάγραμμα παρουσιάζεται και η μεταβατική συμπεριφορά του ελεγκτή της πίεσης χωρίς τη επίδραση της αντίδρασης. Ενώ το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία μεταβάλλεται το σημείο αναφοράς στην άνοδο και στην κάθοδο.



Εικόνα 34 - Μεταβολή της πίεσης ανόδου Εικόνα 35 - Μεταβολή της πίεσης καθόδου

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι το σύστημα μπορεί να ελέγξει αποτελεσματικά την πίεση της ανόδου και της καθόδου. Επιπλέον παρατηρείται μία σύντομη διαταραχή μετά την αλλαγή του σημείου αναφοράς που οφείλεται στις παραμέτρους ρύθμισης των PID ελεγκτών.

### 3.5.4 Μεταβολή της θερμοκρασίας

Στην συνέχεια εξετάζουμε την επίδραση της θερμοκρασίας σε όλο το εύρος λειτουργίας του κελιού, ώστε να παρατηρήσουμε την συμπεριφορά του. Για το λόγο αυτό επιλέγουμε τις εξής θερμοκρασίες 70°C και 180°C. Η πίεση παραμένει σταθερή.





Όπως είναι φανερό από το διάγραμμα στην Εικόνα 36 η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως συνέπεια της αύξηση της τάσης και ανάλογα την αύξηση της παραγόμενης ισχύος, ενώ η μέγιστη ισχύς του συστήματος μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Οι θερμοκρασίες επιλέχθηκαν μεγαλύτερες από το κανονικό εύρος λειτουργίας ενός PEMFC, επειδή στην συνέχεια θα ταυτοποιήσουμε το μοντέλο με δεδομένα από ένα κελί τύπου PEM υψηλής θερμοκρασίας.

### 3.5.5 Μεταβολή του ροής εισόδου του Οζυγόνου

Στη συνέχεια θέλουμε να παρατηρήσουμε την επίδραση που έχει η μεταβολή της ροής του οξυγόνου στο σύστημα. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένας συντελεστής για την αύξηση της ροής εισόδου του οξυγόνου. Έγιναν τρεις δοκιμές με συντελεστές  $q_{02}^{synt} = 1, 2, 4$ .

Στα παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 38,39) παρουσιάζεται η συμπεριφορά του συστήματος όταν τροποποιήσουμε τον συντελεστή, δηλαδή όταν αυξήθηκε η ροή του οξυγόνου στο σύστημα. ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ



ροές εισόδου



Στη συνέχεια μπορούμε να παρατηρήσουμε την μεταβολή των μερικών πιέσεων του οξυγόνου και του νερού στην κάθοδο (Εικόνα 40,41).



Εικόνα 40 - Μεταβολή της μερική πίεσης του οξυγόνου για διαφορετικές ροές εισόδου

Εικόνα 41 - Μεταβολή της μερική πίεσης του νερού για διαφορετικές ροές εισόδου

Όσο αυξάνεται ο συντελεστής παρατηρούμε ότι αυξάνεται η μερική πίεση του οξυγόνου και μειώνεται η μερική πίεση του νερού. Επομένως η ροή του οξυγόνου επηρεάζει με τον αναμενόμενο τρόπο τον ρυθμό της αντίδρασης, δηλαδή αυξάνεται ο ρυθμός αντίδρασης όταν υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου.

3000

### 3.5.6 Βηματική μεταβολή ρεύματος

Όταν μεταβάλλεται το ρεύμα, μεταβάλλεται η ροή εξόδου και ως συνέπεια αυτού επηρεάζεται και η πίεση. Όταν το σύστημα έχει την απαιτούμενη δυναμική τότε θα πρέπει να μπορεί να επαναφέρει την πίεση στο σημείο αναφοράς. Στην συνέχεια παρουσιάζεται η συμπεριφορά του συστήματος όταν υπάρχουν αλλαγές στο ρεύμα εισόδου.

Στην πρώτη δοκιμή το σύστημα βρίσκεται σε μια σταθερή κατάσταση και σε συγκεκριμένο χρόνο αυξάνεται η ζήτηση στο μέγιστο ρεύμα. Η βηματική αλλαγή γίνεται σε χρόνο 500sec και το ζητούμενο ρεύμα είναι το μέγιστο δυνατό (100A).

Η δεύτερη δοκιμή αφορά την σταδιακή αύξηση της ζήτησης. Η σταδιακή αύξηση ξεκινά σε χρόνο 100sec μέχρι 2000sec, με βήμα 0.1/200sec και μετά παραμένει στο μέγιστο.



Εικόνα 43 - Καμπύλη Ισχύος-Ρεύματος

Όπως προκύπτει και από τα διαγράμματα των καμπυλών Τάση-Ρεύματος και Τάσης-Ισχύος το σύστημα έχει την αναμενόμενη συμπεριφορά και παρουσιάζει την απαιτούμενη δυναμική, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο σχήμα ελέγχου που θα αναπτυχθεί στη συνέχεια. Ενδεικτικά παρατίθεται και η συμπεριφορά της μερικής πίεσης του οξυγόνου και της μερική πίεσης του νερού.

### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ



Σύμφωνα με το διάγραμμα παρατηρούμε ότι η μερική πίεση του νερού αυξάνεται ανάλογα με την ζήτηση ενώ του οξυγόνου μειώνεται ανάλογα. Η παραγωγή νερού επομένως αυξάνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται το ρεύμα και καθώς περισσότερο υδρογόνο αντιδρά.



Εικόνα 46 – Συνολική Μεταβολή της πίεσης της καθόδου

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η συνολική πίεση της καθόδου διατηρείται από τον PID ελεγκτή στο επιθυμητό επίπεδο  $p_{cat}^{SP} = 2atm$ .

Στο σημείο αυτό έχει ολοκληρωθεί η πρωταρχική μελέτη του μοντέλου, το οποίο περιγράφει την συμπεριφορά ενός πραγματικού συστήματος και απαιτείται να προσαρμοστεί περαιτέρω σε σχέση με τις μετρήσεις από το πραγματικό σύστημα. Από την μελέτη των διαγραμμάτων παρατηρήθηκε ότι η το μοντέλο έχει αναμενόμενη συμπεριφορά εισόδου-εξόδου ενώ παράλληλα εμπεριέχει και την απαιτούμενη δυναμική.

# κεφαλαίο 4 αναπτύξη σχήματος ελεγχού

Η δυναμική απόκριση της κυψέλης καυσίμου επηρεάζεται όταν υπάρχουν διακυμάνσεις στις απαιτήσεις ισχύος ή όταν η κυψέλη δεν λειτουργεί στην βέλτιστη περιοχή που προσδιορίζεται από τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά της. Όπως προκύπτει από την ανάλυση της λειτουργίας του συστήματος που πραγματοποιήθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, ο έλεγχος βασίζεται σε δύο κατηγορίες μεταβλητών, αυτές που σχετίζονται με τις ροές των αερίων και αυτές που σχετίζονται με την ροή των ηλεκτρονίων. Ο βασικός στόχος της στρατηγικής ελέγχου είναι η διασφάλιση της διατήρησης της χημικής κινητικής της αντίδρασης στην άνοδο και στην κάθοδο. Το φορτίο που συνδέεται στην κυψέλη αποσταθεροποιεί την ισορροπία των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα το σχήμα ελέγχου να πρέπει να προσαρμόσει τις ποσότητες των αντιδρώντων. Πιο συγκεκριμένα θα πρέπει να ρυθμιστεί η ισχύς και η θερμοκρασία του συστήματος, όμως για λόγους απλότητας στη συνέχεια θεωρούμε ότι η θερμοκρασία είναι σταθερή και το σχήμα ελέγχου επικεντρώνεται αρχικά στην ρύθμιση της ισχύος. [1]. Το σημαντικό ζήτημα που προκύπτει στον έλεγχο του συστήματος είναι πως το σχήμα ελέγχου πρέπει να ισορροπεί δύο αντικρουόμενες συνθήκες, δηλαδή να διασφαλίζει αποδεκτή απόκριση για την απαιτούμενη ισχύ και ταυτόχρονα να πετυγαίνει υψηλή απόδοση σε ένα ασφαλές πλαίσιο για όλο το εύρος λειτουργίας του συστήματος.

Ο στόχος του παρακάτω κεφαλαίου είναι η χρήση της πληροφορίας που εξάγεται από το δυναμικό μοντέλο για την πραγματοποίηση του ελέγχου του συστήματος που περιλαμβάνει το κελί καυσίμου. Η ανάπτυξη δηλαδή ενός συστήματος ελέγχου βασισμένου στις προρρήσεις τους δυναμικού μοντέλου και η κατάλληλη χρησιμοποίησή τους, με σκοπό τον βέλτιστο έλεγχο του συστήματος. Μια τέτοια στρατηγική ελέγχου είναι η κατάλληλη προσέγγιση ώστε να εξασφαλιστεί η καλύτερη αξιοποίηση των δυνατοτήτων του συστήματος και να αυξηθεί η απόδοσή του.

Αρχικά ταυτοποιούμε το μοντέλο με πραγματικά δεδομένα που προέρχονται από ένα μονό κελί καυσίμου. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκαν

105

στην ταυτοποίηση είναι μεγαλύτερες από το τυπικό εύρος λειτουργίας ενός PEMFC. Αυτό προέκυψε από το γεγονός ότι στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μία κυψέλη καυσίμου μονού κελιού (single cell) υψηλής θερμοκρασίας. Για να βελτιώσουμε την ακρίβεια της απόκρισης κάνουμε εκτίμηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την λειτουργία του μοντέλου σε ακραίες περιοχές λειτουργίας. Από την εφαρμογή των εκτιμώμενων παραμέτρων παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά του μοντέλου είναι πιο κοντά στο πραγματικό σύστημα.

Στη συνέχεια μελετήσαμε την απόκριση του συστήματος όταν χρησιμοποιείται συμβατικός έλεγχος (PID) για την ρύθμιση της απαιτούμενης ισχύος. Από την μελέτη αυτή προκύπτουν οι αδυναμίες τους συμβατικού ελέγχου, τις οποίες έρχεται να βελτιώσει η ρύθμιση που βασίζεται σε ένα σχήμα προβλεπτικού ελέγχου. Αφού αναπτύξουμε το σχήμα αυτό που αντικαθιστά τον συμβατικό έλεγχο, μας ενδιαφέρει να εξασφαλίσουμε ότι το σύστημα θα λειτουργεί εντός μιας βέλτιστης περιοχής που εξασφαλίζει ταυτόχρονα και την ασφάλειά του. Ο προσδιορισμό της βέλτιστης περιοχής οδηγεί τη λειτουργία του συστήματος στο επιθυμητό σημείο, εξασφαλίζοντας παράλληλα τη λειτουργία εντός των περιορισμών της κυψέλης. Για αυτό τον σκοπό αυτό εισάγεται στην αντικειμενική συνάρτηση που εκτιμάται ως κριτήριο ελέγχου ο λόγος της περίσσειας οξυγόνου. Τέλος στο μοντέλο του βέλτιστου ελέγχου βασισμένου στις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου εφαρμόζονται διαφορετικά σενάρια λειτουργίας για να διαπιστωθεί η εύρυθμη λειτουργία του.

### 4.1 Ταυτοποίηση μοντέλου και Εκτίμηση παραμέτρων

Για την ανάπτυξη ενός αξιόπιστου σχήματος προβλεπτικού ελέγχου απαιτείται ένα δυναμικό μαθηματικό μοντέλο που θα αναπαριστά τη συμπεριφορά ενός πραγματικού συστήματος κυψέλης καυσίμων. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο περιλαμβάνει παραμέτρους με φυσική υπόσταση. Η σωστή αξιολόγηση του μοντέλου προϋποθέτει την ταυτοποίηση και την εκτίμηση των παραμέτρων του με χρήση των μετρούμενων μεταβλητών που λαμβάνονται από τη μονάδα. Η ταυτοποίηση του μοντέλου έγινε με τη χρήση των μετρούμενων μεταβλητών που λαμβάνονται από το πραγματικό σύστημα. Στη συνέχεια για την αξιολόγηση της αξιοπιστίας του μοντέλου πραγματοποιήθηκε εκτίμηση συγκεκριμένων παραμέτρων

### ΖΙΩΓΟΥ ΧΡΥΣΟΒΑΛΑΝΤΟΥ

του. Τόσο για την ταυτοποίηση όσο και για την εκτίμηση των παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένων από μία κυψέλη καυσίμου μονού κελιού (single cell) υψηλής θερμοκρασίας.

### 4.1.1 Κελί καυσίμου με μεμβράνη υψηλής θερμοκρασίας

Η ανάπτυξη κυψελών καυσίμου με την χρήση μεμβράνης υψηλής θερμοκρασίας (150°C -200°C) άρχισε την τελευταία δεκαετία και παρουσιάζει πλήθος πλεονεκτημάτων έναντι των κελιών που χρησιμοποιούν μεμβράνες χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας (~80°C).

Από τα βασικά πλεονεκτήματα του είναι η αυξημένη αντοχή σε μονοξείδιο του άνθρακα, γεγονός που βελτιώνει την βιωσιμότητα του συστήματος όταν η τροφοδοσία του υδρογόνου προέρχεται από αναμόρφωση οργανικών καυσίμων (μεθανόλη). Επιπλέον η μεμβράνη είναι αγώγιμη σε πολύ χαμηλά επίπεδα σχετικής υγρασίας και κατά συνέπεια δεν απαιτείται διαχείριση του νερού. Η λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία εξαλείφει και την πιθανότητα συγκέντρωσης νερού στους πόρους ή στα κανάλια του κελιού. Εξαιτίας της μεγαλύτερης διαφοράς θερμοκρασίας σε σχέση με το περιβάλλον, η θερμική διαχείριση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας ένα μικρότερης δυναμικής ψυκτικό σύστημα. Ο συνδυασμός των παραπάνω χαρακτηριστικών οδηγεί σε ένα σύστημα που είναι πιο απλό και με μικρότερο κόστος ανάπτυξης και συντήρησης σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα PEMFC χαμηλής θερμοκρασίας [15].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που διεξήχθησαν σε κυψέλη καυσίμου μονού κελιού (single cell), υψηλής θερμοκρασίας μεμβράνης. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση του μοντέλου που αναλύεται στη συνέχεια αφορούν ένα τέτοιου τύπου κελί καυσίμου. Οι μετρήσεις έγιναν για θερμοκρασίες T=170-200 °C και πίεση ανόδου και καθόδου P=1barg. Οι πειραματικές μετρήσεις βασίστηκαν στην παρακολούθηση των χαρακτηριστικών τάσης-πυκνότητας ρεύματος για διαφορετικές θερμοκρασίες και την επίδραση της πίεσης στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Το κελί που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.

107



Εικόνα 47 - Πειραματικό κελί καυσίμου

Η ενεργός επιφάνεια του κελιού ήταν ίση με 25 cm<sup>2</sup>. Στη άνοδο γινόταν απ΄ ευθείας τροφοδοσία 100% H<sub>2</sub> από φιάλη. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια ενός γαλαβανοστάτη-ποτενσιοστάτη Kikusui 1004W. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο ΕΚΕΤΑ/ΙΤΧΗΔ.



Εικόνα 48 - Χαρακτηριστική καμπύλη Ι-V

Στην καμπύλη I-V στις παραπάνω περιπτώσεις σε μικρές πυκνότητες ρεύματος έχουμε μία εκθετική μείωση του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου, η οποία οφείλεται στις απώλειες λόγω ενεργοποίησης. Στη συνέχεια παρατηρείται γραμμική μείωση του
δυναμικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος, που οφείλεται στις ωμικές απώλειες, η οποία ουσιαστικά αφορά τις αντιστάσεις του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων και των λοιπών ηλεκτρικών συνδέσεων. Τέλος σε πολύ μεγάλα ρεύματα διαφαίνεται η τάση της ύπαρξης ενός τμήματος στην καμπύλη V-I, που αντιστοιχεί στην πτώση τάσης λόγω συγκέντρωσης, η οποία ουσιαστικά οφείλεται σε προβλήματα διάχυσης ή προβλήματα φαινομένων μεταφοράς μάζας.

Όπως είναι φανερό από την Εικόνα 48 με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε αύξηση της παραγόμενης ισχύος. Διαπιστώνεται επίσης ότι η διαφορά μεταξύ των καμπυλών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι για συγκεκριμένη ποσότητα ρεύματος η διαφορά δυναμικού είναι μεγαλύτερη στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες παρά μεταξύ των δύο υψηλότερων θερμοκρασιών.



Εικόνα 49 - Συνδεσμολογία πειραματικού κελιού καυσίμου

Στην Εικόνα 49 φαίνεται η συνδεσμολογία του κελιού καυσίμου και τα μετρητικά θερμοκρασίας καθώς και το σύστημα θέρμανσης και ψύξης.

# 4.1.2 Ταυτοποίηση μοντέλου

Στη συνέχεια θέλουμε να μελετήσουμε την απόκριση του μοντέλου σε σύγκριση με αυτή που έχει το πραγματικό σύστημα κελιού υψηλής θερμοκρασίας που προαναφέρθηκε. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρατηρούμε τις καμπύλες τάσηςρεύματος και ισχύος-ρεύματος όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία λειτουργίας. Επιλέγουμε τις εξής θερμοκρασίες T=170°C, 180°C, 190°C και 200°C, οι οποίες είναι στο τυπικό εύρος λειτουργίας του κελιού. Παρόλο που η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε σε συνθήκες εκτός λειτουργίας (offline), η μεθοδολογία του ελέγχου μπορεί να επεκταθεί και σε χρήση αυτής της τεχνικής κατά την εκτέλεση του αλγόριθμου προβλεπτικού ελέγχου. Κατά αυτό τον τρόπο επιλεγμένες μεταβολές στην συμπεριφοράς του πραγματικού συστήματος μπορούν να οδηγήσουν σε διόρθωση του αναλυτικού, μαθηματικού μοντέλου σε πραγματικό χρόνο (online). Κάτι τέτοιο όμως ξεφεύγει από τους στόχους της παρούσας εργασίας.



Από τα παραπάνω διαγράμματα των καμπυλών Τάσης-Ρεύματος και Ιχθύος-Ρεύματος (Εικόνα 50,51), παρατηρούμε ότι η απόκριση του μοντέλου ακολουθεί την απόκριση του πραγματικού συστήματος. Οι αποκλίσεις που υπάρχουν για μικρές και μεγάλες πυκνότητες ρεύματος θα απαλειφθούν στην συνέχεια μέσω της κατάλληλης προσαρμογής των παραμέτρων που επηρεάζουν τις απώλειες ενεργοποίησης και απώλειες συγκέντρωσης, οι οποίες επηρεάζουν άμεσα την τάση του κελιού στην αρχή και στο τέλος της καμπύλης τάσης-ρεύματος αντίστοιχα. Τα διαγράμματα για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες (T= 170°C, 190°C, 200°C) παρατίθενται στο Παράρτημα Γ.

#### <u>4.1.3 Εκτίμηση παραμέτρων</u>

Τα αρχικό μοντέλο ύστερα από κατάλληλες προσαρμογές παραμέτρων έχει αποδεκτή δυναμική συμπεριφορά σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Το μοντέλο

αυτό αν και εμπεριέχει κάποιες παραδοχές λειτουργίας περιγράφει τη σχετική διεργασία στην περιοχή λειτουργίας που επιλέχθηκε. Οι ελλείψεις που έχει δεν επηρεάζουν ουσιαστικά τον έλεγχο ανάδρασης, όπως είναι ο MPC, αφού στη δομή του ελέγχου που έχει προβλεφθεί σχετικός όρος που έρχεται να διορθώσει τις συνέπειες μικρών σφαλμάτων που υπάρχουν στις παραμέτρους λόγω της μοντελοποίησης.

Για την αύξηση της ακρίβειας στη συμπεριφορά του συστήματος πραγματοποιήθηκε εκτίμηση συγκεκριμένων παραμέτρων του μοντέλου σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα από το σύστημα του κελιού καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας. Από τον συνδυασμό της ταυτοποίησης του μοντέλου και την προσαρμογή των παραμέτρων μετά από την εκτίμηση των τιμών τους προκύπτει ένα αξιόπιστο μοντέλο του συστήματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη του αλγόριθμου ρύθμισης που παρουσιάζεται στη συνέχεια. Θεωρούμε ότι οι πειραματικές μετρήσεις έχουν την απαιτούμενη ακρίβεια. Σκοπός είναι να συγκλίνει η απόκριση του μοντέλου με την απόκριση του πραγματικού συστήματος.

Η ένταξη της διαδικασίας της εκτίμησης των παραμέτρων (online) σε σχέση με το υπόλοιπο σχήμα προβλεπτικού ελέγχου παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 52 - Συσχέτιση εκτίμησης παραμέτρων με το σχήμα προβλεπτικού ελέγχου

Με την επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων προς εκτίμηση ολοκληρώνεται το σχήμα του βέλτιστου ελέγχου. Το ολοκληρωμένο σχήμα ελέγχου που περιλαμβάνει και τις εκτιμώμενες τιμές των παραμέτρων αποτελείται από τα εξής στάδια:

α) Την καταγραφή των μετρήσεων για τις ρυθμιζόμενες μεταβλητές της
 διεργασίας σε διάφορες λειτουργικές συνθήκες.

- β) Την εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου του συστήματος
- γ) Εφαρμογή των εκτιμημένων τιμών των παραμέτρων στο σχήμα ελέγχου

δ) Εκτέλεση του αλγόριθμου ελέγχου ώστε να συγκλίνει η τροχιά του πραγματικού συστήματος με την επιθυμητή τροχιά αναφοράς.

Αν και δεν έγινε ανάλυση ευαισθησίας για την επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων για προσαρμογή, χρησιμοποιήθηκε η εμπειρική γνώση της φύσης του συστήματος ώστε να γίνει η επιλογή αυτή. Οι εκτιμώμενες παράμετροι επιλέχθηκαν με βάση την απόκριση του μοντέλου ως προς το πραγματικό σύστημα. Οι αποκλίσεις μεταξύ των δύο συστημάτων υπάρχουν κυρίως στην περιοχή όπου έχουν μεγάλη επίδραση οι απώλειες ενεργοποίησης και οι απώλειες λόγω συγκέντρωσης. Χρησιμοποιήθηκαν δυναμικά πειραματικά δεδομένα από τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας. Οι εξισώσεις των απωλειών ενεργοποίησης (3.13) και συγκέντρωσης (3.28) τροποποιούνται ώστε να έχουν μορφή κατάλληλη για την εκτίμηση των παραμέτρων :

$$\Delta V_{act} = -parameter_1 + 0.00312T - 0.000187 \cdot T \ln(i) + 7.4 \cdot 10^{-5} \cdot T \ln(c_{O2})$$
(4.1)  
$$\Delta V_{conc} = parameter_2 \cdot e^{parameter_3 \cdot i}$$
(4.2)

Οι ακόλουθες καμπύλες (polarization & power curves) προέκυψαν από την σειρά πειραμάτων για θερμοκρασίες T=170 °C,180 °C, 190 °C, 200 °C.



Εικόνα 53 - Σύγκριση καμπυλών I-P και I-V μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της απόκρισης του μοντέλου μετά την εφαρμογή των εκτιμημένων τιμών στις παραμέτρους του

Όπως είναι φανερό από τις καμπύλες I-P και I-V που παρουσιάζονται στην Εικόνα 53, η απόκριση του μοντέλου συγκλίνει με τα πειραματικά δεδομένα σε όλο το εύρος λειτουργίας του κελιού. Επομένως η εφαρμογής των εκτιμημένων τιμών στις παραμέτρους του μοντέλου είχε ως αποτέλεσμα να εξαλειφθούν οι αποκλίσεις που εμφανιζόταν στις περιοχές ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

Στην παρακάτω Εικόνα 54 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη Τάσης-Ρεύματος και Ισχύος-Ρεύματος σύμφωνα με το τελικό μοντέλο που διαμορφώθηκε μετά την ταυτοποίηση του και την εκτίμηση των παραμέτρων του.



Εικόνα 54 - Χαρακτηριστική καμπύλη Τάσης-Ρεύματος & Ισχύος-Ρεύματος του τελικού μοντέλου

Η μέγιστη παραγόμενη ισχύς που παρατηρήθηκε είναι ίση με 6.68 W, η οποία αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος ίση με 0.478 A/cm<sup>2</sup> και για δυναμικό κελιού ίσο με 0.434 Volt.

Ο κώδικας για την υλοποίηση της ταυτοποίησης της λειτουργίας του μοντέλου και της εκτίμηση των τιμών των προαναφερθέντων παραμέτρων παρατίθεται στο Παράρτημα Δ.

# 4.2 Συμβατικός Έλεγχος

Αφού έχουμε εξασφαλίσει μέσω της ταυτοποίησης των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου ότι διαθέτει την απαιτούμενη δυναμική και ανασκευάζει την συμπεριφορά του πραγματικού συστήματος, εισάγουμε ένα βρόχο ελέγχου για τον έλεγχο της ισχύος του συστήματος. Για τον έλεγχο χρησιμοποιείται ένας συμβατικός PID ελεγκτής, η έξοδος του οποίου ρυθμίζει την πυκνότητα του ρεύματος στην είσοδο του συστήματος.

Θεωρούμε ότι το σύστημα έχει ως εισόδους την ένταση του ρεύματος (Ι) και την θερμοκρασία (Τ) και ως έξοδο την ισχύ (Ρ). Μας ενδιαφέρει να ρυθμίσουμε την ισχύ σύμφωνα με τις απαιτήσεις του συστήματος. Για τον σκοπό αυτό προστέθηκε αρχικά ένας PID ελεγκτής στο σύστημα που ανάλογα με το σημείο αναφοράς της ισχύος (P<sup>SP</sup>) επιβάλλει την κατάλληλη δράση η οποία επιβάλει το υπολογιζόμενο ρεύμα εισόδου. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή σε αυτή την περίπτωση. Το λογικό διάγραμμα του συστήματος παρουσιάζεται στην ακόλουθη Εικόνα 55.



Εικόνα 55 - Λογικό διάγραμμα του συστήματος

Για να παρατηρήσουμε την απόκριση του συστήματος όταν εφαρμόζεται συμβατικός έλεγχος ισχύος θα πραγματοποιήσουμε ένα σύνολο δοκιμών τροποποιώντας τις μεταβλητές του συστήματος. Οι δοκιμές αυτές αφορούν την μελέτη του συστήματος όταν :

- Μεταβάλλεται σταθερά η απαιτούμενη ισχύς
- Μεταβάλλεται σταδιακά η ισχύς
- Υπάρχει σταδιακή μεταβολή της ισχύος και μεταβάλλεται και η θερμοκρασία
- Υπάρχει σταδιακή μεταβολή της ισχύος και μεταβάλλεται και η πίεση

#### 4.2.1 Σταθερή απαίτηση ισχύος

Αρχικά παρατηρούμε την συμπεριφορά του συστήματος όταν υπάρχουν σταθερές απαιτήσεις ισχύος. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζεται η απόκριση για επιθυμητή ισχύ 20W, 40W και 43W. Επίσης συμπεριλαμβάνεται η απόκριση του συστήματος για όλο το εύρος λειτουργίας του, γι' αυτό και βλέπουμε στα ίδια διαγράμματα τις καμπύλες Τάσης-Ρεύματος και Ισχύος-Ρεύματος.



Εικόνα 56 - Μεταβολή ισχύος ως προς τον χρόνο

Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι το σύστημα μπορεί να διατηρήσει την παρεχόμενη ισχύ στα επιθυμητά επίπεδα μέχρι ένα μέγιστο σημείο λειτουργίας. Όταν η απαιτούμενη ισχύς ξεπεράσει τις δυνατότητες του συστήματος, ο έλεγχος αποτυγχάνει. Το μέγιστο σημείο λειτουργία είναι για  $P_{max}^{sp} = 41.6 W$ , παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα μεταβολή ισχύος το σύστημα μπορεί να ανταποκριθεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (t = 0..480 sec) και μετά η ισχύς μειώνεται σε ένα σχετικά χαμηλό επίπεδο ( $P^{meas} = 15 W$ ). Στις περιπτώσεις όπου το σύστημα μπορεί να εξυπηρετήσει την επιθυμητή ισχύ ( $P^{sp} = 20 W, P^{sp} = 40 W$ ) παρατηρούμε η τάση σταθεροποιείται. Επίσης

στην αρχή της λειτουργίας του συστήματος, για t = 0..300 sec, εμφανίζονται μικρές διαταραχές που οφείλονται στην δυναμική του και σχετίζονται με την μεταβατική κατάσταση. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζεται η μεταβολή του ρεύματος και της τάσης όταν εφαρμόζεται η εκάστοτε επιθυμητή ισχύς.



Εικόνα 57 - Μεταβολή Ρεύματος ως προς χρόνο

Εικόνα 58 - Μεταβολή Τάσης ως προς τον χρόνο

Στα παρακάτω διαγράμματα αποτυπώνεται η μεταβολή των μερικών πιέσεων του οξυγόνου και του νερού στην κάθοδο.



Παρατηρούμε ότι η συνολική πίεση της καθόδου  $(p_{tot,cat}^{out} = p_{H_2O}^{out} + p_{O_2}^{out})$ διατηρείται σε 2atm, γεγονός που επιβεβαιώνει την ορθή λειτουργία του δευτερεύοντος ΡΙ βρόχου ελέγχου. Οι αρχικές διαταραχές προκαλούνται λόγω αρχικοποίησης του ΡΙ

ελεγκτή και οφείλονται στις ρυθμίσεις των παραμέτρων του (αναλογικός και ολοκληρωτικός όρος).

#### 4.2.2 Έλεγχος με σταδιακή αύζηση της απαίτησης ισχύος

Στην συνέχεια εξετάζουμε την απόκριση του συστήματος σε διαφορετικές απαιτήσεις ισχύος. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκε ένα σήμα σταδιακής αύξησης της ισχύος σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Τα σημεία αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.



Πίνακας 8 - Καθορισμός μεταβολών της ισχύος ως προς τον χρόνο

Power SP	Time
0	0-500
10	500-1000
20	1000-1500
30	1500-2000
42	2000-2500
0	2500-3000

Εικόνα 61 - Μεταβολή της ισχύος σε σχέση με την επιθυμητή τροχιά

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η απόκριση της ισχύος ως προς την επιθυμητή προκαθορισμένη τροχιά. Παρατηρούμε ότι όταν η επιθυμητή ισχύς βρίσκεται κάτω από το μέγιστο σημείο ( $P_{max}^{sp} = 41.6 W$ ), το οποίο προσδιορίστηκε στην προηγούμενη ενότητα, το σύστημα ακολουθεί με μεγάλη ακρίβεια την επιθυμητή τροχιά. Όταν ζητηθεί ισχύς μεγαλύτερη από την μέγιστη, το σύστημα για ένα σύντομο χρονικό διάστημα παρέχει ισχύ κοντά στο μέγιστο σημείο και μετά μειώνεται λόγω αδυναμίας λειτουργίας του συστήματος.



Εικόνα 62 - Καμπύλες μεταβολής ρεύματος και τάσης ως προς τον χρόνο

Στην παραπάνω Εικόνα 62 παρουσιάζεται η τροχιά του επιβαλλόμενου ρεύματος στο σύστημα, που είναι η χειραγωγούμενη μεταβλητή και η αντίστοιχη παραγόμενη τάση ως προς τον χρόνο. Παρατηρούμε ότι όταν η ισχύς είναι μεγαλύτερη του μεγίστου τότε το επιβαλλόμενο ρεύμα είναι και αυτό στο μέγιστο σημείο με αποτέλεσμα η παραγόμενη τάση είναι σχεδόν μηδενική. Η κατάσταση αυτή οφείλεται στο ότι το σύστημα δεν μπορεί να παρέχει την απαιτούμενη ισχύ και ξεπερνά το μέγιστο σημείο λειτουργίας του με αποτέλεσμα να αυξηθούν σημαντικά οι απώλειες λόγω συγκέντρωσης και η παραγόμενη τάση να είναι στο ελάχιστο σημείο.



Εικόνα 63 - Μεταβολή μερικής πίεσης οξυγόνου

Εικόνα 64 - Μεταβολή μερικής πίεσης νερού

Η απόκριση του συστήματος όπως αυτή παρουσιάζεται από τα παραπάνω διαγράμματα δείχνει ένα σύστημα που μπορεί να προσαρμοστεί σε αλλαγές ισχύος

μέχρι ένα μέγιστο σημείο. Για τις παραπάνω συνθήκες το μέγιστο λειτουργίας προσδιορίζεται εμπειρικά στο 41.6W. Το τελευταίο σημείο ζήτησης (42W) είναι μεγαλύτερο από αυτό που μπορεί να εξυπηρετήσει το σύστημα και αυτό απεικονίζεται τόσο στο διάγραμμα Ισχύος-Τάσης όσο και στα διαγράμματα των μερικών πιέσεων του οξυγόνου και του νερού. Παρατηρούμε ότι αυξάνεται σημαντικά η παραγωγή του νερού ενώ μειώνεται ανάλογα η πίεση του οξυγόνου.

## 4.2.3 Βηματική αύζηση της ισχύος και μεταβολές στην θερμοκρασία

Στα ακόλουθα διαγράμματα παρατηρούμε αντίστοιχα την συμπεριφορά του συστήματος σε διαφορετική θερμοκρασία λειτουργίας. Για τον σκοπό αυτό θα εφαρμόσουμε το ίδιο σήμα εισόδου (σταδιακής αύξησης της ισχύος, όπως αυτό περιγράφεται στον πίνακα 1) σε μία ακραία θερμοκρασία (180°C). Η αρχική θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης θεωρήσαμε ότι είναι 70°C. Από την θεωρητική περιγραφή της λειτουργίας του κελιού και από την πειραματική επιβεβαίωση της δυναμικής του που αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο γνωρίζουμε ότι όταν αυξάνεται η θερμοκρασία η μέγιστη ισχύς του συστήματος αυξάνεται ανάλογα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα. Η μέγιστη ισχύς για T=70°C είναι 41.5W ενώ για T=180°C είναι 66.39W. Το επιβαλλόμενο ρεύμα *I* καλύπτει όλο το εύρος λειτουργίας του κελιού (*I* = 0.. $I_{max}$ ).



Εικόνα 65 - Καμπύλες P-Ι για Τ=70°C και Τ=180°C

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η απόκριση της ισχύος ως προς την επιθυμητή προκαθορισμένη τροχιά.



Εικόνα 66 - Μεταβολή της ισχύος σύμφωνα με την επιθυμητή τροχιά

Επομένως το μοντέλο με την ακραία θερμοκρασία λειτουργίας μπορεί να αποκριθεί στις απαιτήσεις ισχύος δεδομένου ότι το μέγιστο σημείο λειτουργίας του είναι μεγαλύτερο από αυτό του μοντέλου με την μικρότερη θερμοκρασία λειτουργίας. Ενώ στην πρώτη περίπτωση το σύστημα αποτυγχάνει να ανταποκριθεί στο τελευταίο βήμα.



Εικόνα 67 – Μεταβολή ρεύματος ως προς το χρόνο



Παρατηρούμε ότι στο τελευταίο βήμα για χρόνο 2500-3000sec όταν έχουμε υψηλή θερμοκρασία (T=180°C) για σχεδόν μηδενική απαίτηση ισχύος η τάση του συστήματος βρίσκεται κοντά στο μέγιστο της όριο (~1.2V). Ενώ αντίθετα όταν το

σύστημα λειτουργεί σε χαμηλή θερμοκρασία ( $T=70^{\circ}C$ ) η τάση του συστήματος βρίσκεται κοντά στο ελάχιστο σημείο της (~0.2V).



Παρατηρούμε ότι για μικρή απαίτηση ισχύος η πίεση του συστήματος στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες είναι σε παρόμοια επίπεδα. Επιπλέον παρατηρείται πως η αύξηση της ζήτησης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου και την αύξηση της μερικής πίεσης του νερού.

# 4.2.4 Βηματική αύζηση της ισχύος και μεταβολές στην πίεση

Στη συνέχεια εξετάζουμε την επίδραση της πίεσης στο σύστημα χρησιμοποιώντας διαφορετικές πιέσεις, στην πρώτη περίπτωση έχουμε πίεση latm ενώ στην δεύτερη 2atm. Η αλλαγή της πίεσης εφαρμόζεται τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Η παρακάτω προσομοίωση έγινε σε θερμοκρασία 70°C και η επιθυμητή τροχιά ισχύος είναι η ίδια που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα.





Εικόνα 71 – Μεταβολή ρεύματος ως προς το χρόνο



Παρατηρούμε ότι για μικρές απαιτήσεις ισχύος το σύστημα συμπεριφέρεται με παρόμοιο τρόπο ανεξάρτητα από την πίεση. Στην ακραία απαίτηση ισχύος όταν η πίεση είναι αυξημένη μπορεί να ανταποκριθεί για ένα σύντομο χρονικό διάστημα πριν όμως σταματήσει και σε αυτή την περίπτωση να λειτουργεί. Επομένως η βασική διαφορά είναι πως διατηρείται εν μέρη η λειτουργία του χωρίς όμως τελικά να μπορεί να αποφευχθεί το σταμάτημα της λειτουργίας του συστήματος λόγω υπερβολικής απαίτησης σε ισχύ. Η συμπεριφορά αυτή αποτυπώνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα των μερικών πιέσεων του οξυγόνου και του νερού στην κάθοδο.



Εικόνα 73 – Μεταβολή μερικής πίεσης οξυγόνου ως προς το χρόνο

Εικόνα 74 - Μεταβολή μερικής πίεσης νερού ως προς το χρόνο

Η μερική πίεση του οξυγόνου εφόσον διατηρούμε την είσοδο του καυσίμου σταθερή έχει ως αποτέλεσμα με κάθε αύξηση του ρεύματος να μειώνεται, με ρυθμό ο

οποίος εξαρτάται από τη χρονική σταθερά του οξυγόνου, προκαλώντας τελικά μια αντίστοιχη μείωση στην τάση εξόδου. Στο μέγιστο ρεύμα η μερική πίεση του οξυγόνου μειώνεται σημαντικά ενώ η πίεση του νερού αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με του οξυγόνου. Η μερική πίεση του οξυγόνου, αν και το σύστημα δεν μπορεί να ανταποκριθεί στην απαίτηση ισχύος, μειώνεται μέχρι ένα σημείο αλλά δεν μηδενίζεται, γεγονός που θα οδηγούσε να υπάρχει μόνο νερό στην κάθοδο και υδρογόνο που διαπερνά τη μεμβράνη χωρίς να έχει αντιδράσει. Η κατάσταση αυτή αποφεύγεται επειδή η κυψέλη τροφοδοτείται πάντα με περίσσεια οξυγόνου.

Από την παραπάνω μελέτη της απόκρισης του συστήματος που ρυθμίζεται με συμβατικό τρόπο (PID ελεγκτής), διαπιστώθηκε ότι ο έλεγχος γίνεται αποδοτικά όταν το σύστημα λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες. Όμως όταν υπάρχουν ακραίες απαιτήσεις ισχύος ο ελεγκτής δεν μπορεί να ανταποκριθεί ικανοποιητικά. Επιπλέον δεν μπορεί να συμπεριλάβει στον υπολογισμό των δράσεων του τους λειτουργικούς περιορισμούς του συστήματος και δεν μπορεί να χειριστεί πολυεμεταβλητές απαιτήσεις ρύθμισης. Για αυτό το λόγο επιλέχθηκε να αναπτυχθεί ένα σχήμα προβλεπτικού ελέγχου που να μπορεί να αντιμετωπίσει τις απαιτήσεις που έχει ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου.

## 4.3 Ανάπτυξη Συστήματος Προβλεπτικού Ελέγχου

Ο όρος 'ρύθμιση με χρήση προβλεπτικού μοντέλου' (Model Predictive Control, MPC) αναφέρεται σε μια μεγάλη κατηγορία συστημάτων ρύθμισης που πρωτοεμφανίστηκαν στα τέλη της δεκαετίας του εβδομήντα. Έκτοτε, οι μεθοδολογίες MPC έχουν προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής κοινότητας, αλλά ταυτόχρονα έχουν τύχει ευρείας αποδοχής και εφαρμογής στη βιομηχανία. Παρά το γεγονός ότι οι πρώτες εφαρμογές τους περιορίζονταν στην βιομηχανία πετρελαίου, σήμερα οι ρυθμιστές προβλεπτικού μοντέλου έχουν επεκταθεί στην χημική βιομηχανία, την αυτοκινητοβιομηχανία αλλά και την αεροπορική βιομηχανία [16].

Η χρήση του σχήματος προβλεπτικού ελέγχου θεωρείται ως μια δημοφιλής τεχνική προηγμένης ρύθμισης για την βιομηχανία εξαιτίας της δυνατότητας που έχει να λειτουργεί τη διεργασία με τέτοιο τρόπο ώστε να ικανοποιούνται πολλαπλά και

μεταβαλλόμενα λειτουργικά κριτήρια, ακόμη και όταν υπάρχουν αλλαγές στα χαρακτηριστικά του συστήματος. Ένα επίσης σημαντικό χαρακτηριστικό του προβλεπτικού ελέγχου είναι η διαχείριση των περιορισμών. Στην πράξη όλα τα συστήματα-διεργασίες υπόκεινται σε περιορισμούς και το σχήμα ελέγχου λειτουργεί κοντά στα όρια με αποτέλεσμα να είναι πιθανές πολλές φορές οι υπερβάσεις των περιορισμών. Με τη χρήση του προβλεπτικού ελέγχου, οι υπερβάσεις μπορούν να προβλεφθούν και επομένως να διορθωθούν κατάλληλα. [17]

### 4.3.1 Προσεγγίσεις ελέγχου βασισμένου σε μαθηματικό μοντέλο

Το σύστημα ελέγχου που βασίζεται σε μαθηματικό μοντέλο στηρίζεται στην αρχή του κυλιόμενου χρονικού ορίζοντα (rolling/moving horizon) μέσα στον οποίο παρακολουθείται η απόκριση του συστήματος και υπολογίζονται οι δράσεις του ελεγκτή. Κατά την υλοποίηση που επιλέχθηκε πρώτα ορίζεται η επιθυμητή τροχιά απόκρισης (trajectory) της διεργασίας κατά τη διάρκεια του κυλιόμενου χρονικού ορίζοντα. Στη συνέχεια υπολογίζεται η απόκριση του συστήματος που οφείλεται στις παρελθούσες δράσεις του ελεγκτή και η απόκλιση από την επιθυμητή τροχιά. Υπολογίζονται οι δράσεις του ελεγκτή που ελαχιστοποιούν τη διαφορά ανάμεσα στην επιθυμητή και την προβλεπόμενη απόκριση της διεργασίας. Για να διατηρηθεί η σταθερότητα του συστήματος ελέγχου επιβάλλονται επιπλέον περιορισμοί στα όρια των χειραγωγούμενων μεταβλητών (δράσεις του ελεγκτή) [18, 19].

Σε κάθε χρονική στιγμή εφαρμόζεται η δράση ελέγχου για τη συγκεκριμένη στιγμή. Κατόπιν οι μετρήσεις που προέρχονται από τη διεργασία χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του σφάλματος μοντέλου - διεργασίας. Στο επόμενο βήμα το σύστημα ελέγχου μέσω ανάδρασης του σφάλματος διορθώνει τη δράση του.

## <u>4.3.2 Σύστημα βέλτιστου ελέγχου</u>

Η δομή του συστήματος ελέγχου αποτελεί πρωταρχικό στοιχείο για την ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου σχήματος ελέγχου για τη διεργασία. Περιγράφεται από την επιλογή των ρυθμιζόμενων και χειραγωγούμενων μεταβλητών για την επίτευξη των στόχων του συστήματος ελέγχου. Αρχικά προσδιορίζονται επακριβώς οι στόχοι του

συστήματος ελέγχου. Συνήθως οι στόχοι του ελέγχου αποτελούν τις βέλτιστες τιμές για τις ρυθμιζόμενες μεταβλητές του συστήματος που καθορίζονται από τις λειτουργικές προδιαγραφές, όπως είναι η απαιτούμενη ισχύς στις κυψέλες καυσίμου. Κάποιοι από τους στόχους του ελέγχου σε ένα σύστημα μπορούν να συνδεθούν άμεσα με μεταβλητές του συστήματος ενώ άλλοι στόχοι χρειάζονται ένα πιο πολύπλοκο και αναλυτικό τρόπο για τον συσχετισμό τους. Έτσι οι αντικειμενικοί στόχοι για το σύστημα ελέγχου κατηγοριοποιούνται σε άμεσους και έμμεσους.

Οι άμεσοι στόχοι περιγράφονται πλήρως από μια μεταβλητή της διεργασίας, όπως για παράδειγμα η ισχύς. Η ικανοποίηση του αντίστοιχου στόχου ελέγχου μπορεί να επιτευχθεί με τη διατήρηση της εν λόγω μεταβλητής στο επιθυμητό επίπεδο ή εντός ενός εύρους τιμών γύρω από την επιθυμητή τιμή. Ο μερικός έλεγχος που στηρίζεται στην αρχή ότι μερικοί μόνο στόχοι ακολουθούνται αυστηρά ενώ ένα υποσύνολο αυτών ακολουθείται με πιο χαλαρό τρόπο είναι μια συνήθης επιλογή στο σχεδιασμό της δομής του συστήματος ελέγχου [19].

Αντίθετα, οι έμμεσοι στόχοι του ελέγχου μπορούν να εκτιμηθούν μόνο μέσω συναρτησιακών σχέσεων ανάμεσα στις μεταβλητές της διεργασίας. Αυτό τους καθιστά δύσκολους στη μέτρηση ή τον υπολογισμό τους σε συνθήκες πραγματικού χρόνου. Τυπικά παραδείγματα έμμεσων στόχων ελέγχου αποτελεί ο λόγος του τροφοδοτούμενου ως προς το καταναλισκόμενο οξυγόνο. Η απουσία μετρήσεων των έμμεσων στόχων σε πραγματικό χρόνο κάνει τη χρήση ενός μοντέλου με καλά χαρακτηριστικά πρόβλεψης των καταστάσεων του κελιού καυσίμου ιδιαίτερα σημαντική.

Το σύστημα βέλτιστου ελέγχου καταστρώνεται με την επιλογή των κατάλληλων ρυθμιζόμενων και χειραγωγούμενων μεταβλητών που οδηγούν το σύστημα στην επιθυμητή τροχιά και αποτελείται από τα ακόλουθα στοιχεία, η σύνδεση των οποίων παρουσιάζεται στη Εικόνα 75 [20]:

- την καταγραφή των μετρήσεων για τις ρυθμιζόμενες μεταβλητές και όλες τις διαθέσιμες μεταβλητές κατάστασης,
- την εκτίμηση των μη μετρήσιμης μεταβλητής του μοντέλου
- τον αλγόριθμο βέλτιστου ελέγχου (MPC) που στηρίζεται σε προβλέψεις του μοντέλου και υπολογίζει τη βέλτιστη ακολουθία δράσεων για τις χειραγωγούμενες μεταβλητές ώστε να ικανοποιηθεί η τροχιά (πορεία) αναφοράς για τις ρυθμιζόμενες μεταβλητές,

125

τη μετάδοση των υπολογισμένων τιμών για τις χειραγωγούμενες μεταβλητές
 στα τελικά στοιχεία ελέγχου (ενεργοποιητές) της διεργασίας.



Εικόνα 75 - Δομική αναπαράσταση συστήματος και διασύνδεση MPC σχήμα ελέγχου

## <u>4.3.3 Μεθοδολογία MPC</u>

Κοινό σημείο όλων των μεθοδολογιών MPC είναι η χρήση ενός μοντέλου για την πρόβλεψη των μεταβλητών εξόδου της διεργασίας, σε ένα πεπερασμένο μελλοντικό ορίζοντα (ορίζοντα πρόβλεψης,  $t_k.t_{k+4}$ ). Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση ενός προβλήματος βελτιστοποίησης που επιλύεται με σκοπό την ελαχιστοποίηση μιας κατάλληλα επιλεγμένης αντικειμενικής συνάρτησης. Μεταβλητές απόφασης αυτού του προβλήματος είναι και οι μελλοντικές τιμές των χειραγωγούμενων μεταβλητών ( $u_k.u_{k+3}$ ), σε ένα μικρότερο ή ίσης διάρκειας μελλοντικό χρονικό ορίζοντα, τον ορίζοντα ρύθμισης. Εφόσον η βέλτιστη αλληλουχία μελλοντικών ρυθμιστικών δράσεων προσδιοριστεί, μόνο η πρώτη τιμή εφαρμόζεται τελικά στο σύστημα. Το πρόβλημα βελτιστοποίησης διαμορφώνεται και επιλύεται εκ νέου την επόμενη χρονική στιγμή, αξιοποιώντας όλες τις νεότερες πληροφορίες για την διεργασία. Η Εικόνα 76 αναπαριστά την λειτουργία όλων των ρυθμιστών προβλεπτικού μοντέλου που περιγράφηκε προηγουμένως [21].



Εικόνα 76 - Σχηματική αναπαράσταση βασικών αρχών του MPC

Οι μεθοδολογίες MPC που έχουν αναπτυχθεί κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τις κατηγορίες διεργασιών που εφαρμόζονται ή τις διαμορφώσεις της αντικειμενικής συνάρτησης βελτιστοποίησης. Η ρύθμιση με χρήση προβλεπτικού μοντέλου παρουσιάζει μία σειρά από πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων, από τα οποία τα κυριότερα είναι τα εξής:

- η περίπτωση πολυμεταβλητού συστήματος μπορεί να αντιμετωπισθεί με ευκολία
- είναι πολύ χρήσιμη όταν η μελλοντική επιθυμητή συμπεριφορά του συστήματος
  (π.χ. ρομποτικοί βραχίονες) είναι εκ των προτέρων γνωστή
- είναι μία εξ' ολοκλήρου ανοιχτή μεθοδολογία βασισμένη σε συγκεκριμένες
  βασικές αρχές γεγονός που επιτρέπει μελλοντικές επεκτάσεις
- λαμβάνει υπόψη τους νεκρούς χρόνους του συστήματος
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ρύθμιση ενός μεγάλου φάσματος διεργασιών,
  που παρουσιάζουν είτε σχετικά απλή, είτε ιδιαίτερα πολύπλοκη δυναμική
  συμπεριφορά, συμπεριλαμβανομένων συστημάτων με μεγάλες χρονικές
  καθυστερήσεις ή αστάθειες
- ο ρυθμιστής που προκύπτει βασίζεται σε έναν εύκολα εφαρμόσιμο, μη γραμμικό κανόνα ρύθμισης

οι επεκτάσεις που αφορούν την εισαγωγή περιορισμών είναι θεωρητικά απλές
 και επιτρέπουν την συστηματική εισαγωγή τους κατά την διαδικασία
 σχεδιασμού

Ωστόσο υπάρχουν και μερικά μειονεκτήματα που αφορούν κυρίως την εφαρμογή τους στην βιομηχανία. Καταρχήν είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός μοντέλου που να αποδίδει την δυναμική του συστήματος-διεργασίας με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Ο προσδιορισμός θεμελιωδών εξισώσεων, που βασίζονται στη φύση του συστήματος, συχνά δεν είναι εύκολος σε μία βιομηχανική μονάδα και επομένως είναι προτιμότερη η ανάπτυξη εμπειρικών μοντέλων, τα οποία ωστόσο πάντα συνοδεύονται από σφάλμα. Επίσης, παρά την πρόοδο των υπολογιστικών συστημάτων, το πρόβλημα της υπολογιστικής ισχύος που απαιτείται για την επίλυση του προβλήματος βελτιστοποίησης σε πραγματικό χρόνο είναι υπαρκτό, ιδιαίτερα στην περίπτωση χρήσης μη γραμμικών μοντέλων σε συνδυασμό με περιορισμούς [18].

Εκτός του ότι απαιτείται η εύρεση λύσης που να ικανοποιεί τους περιορισμούς στο χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο διαδοχικών εφαρμογών της μεθόδου, ιδιαίτερη σημασία έχει και η ποιότητα της λύσης για την καλή απόκριση του συστήματος.

# 4.3.4 Εφαρμογή Προβλεπτικού ελέγχου σε σύστημα Κυψελών Καυσίμου

Στη συνέχεια διαμορφώνεται και επιλύεται ένα πρόβλημα μαθηματικής βελτιστοποίησης που έχει ως στόχο την ικανοποίηση της απαίτησης σε ισχύ από ένα κελί καυσίμου και τη διατήρηση στο βέλτιστο σημείο του λόγου περίσσειας οξυγόνου της καθόδου. Η δυσκολία της ρύθμισης της κυψέλης καυσίμου αυξάνεται λόγω μεταβολών εξαιτίας της δυναμικής συμπεριφοράς. Εάν ο έλεγχος αφορούσε μια σταθερή λειτουργία, αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί και με ένα σύστημα από κατάλληλα σχεδιασμένους PID ρυθμιστές. Το πρόβλημα γίνεται πιο δύσκολο εξαιτίας της απαίτησης για βελτιστοποίηση σε πραγματικό χρόνο, ιδιαίτερα όταν υπάρχουν ελεγχόμενες-ρυθμιζόμενες μεταβλητές που δεν μπορούν να μετρηθούν σε πραγματικό χρόνο.

Όταν ο έλεγχος της ισχύος γίνεται με τη χρήση PID ελεγκτή το σύστημα φεύγει εκτός της λειτουργικής περιοχής του ( $P_{max}$ ) με αποτέλεσμα τη μη ασφαλή λειτουργία. Γενικά ο έλεγχος με PID δεν μπορεί να εφαρμοστεί λόγω της ύπαρξης οριακού σημείου λειτουργίας και της φύσεως του συστήματος. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη και εφαρμογή συστημάτων ελέγχου βασισμένων στις προρρήσεις μαθηματικού μοντέλου του εκάστοτε συστήματος (model based predictive control – MPC). Ένα σύστημα MPC παρέχει πλεονεκτήματα σχετικά με την ελεγξιμότητα του κελιού καυσίμου, επειδή παρέχει τη δυνατότητα να συμπεριληφθούν όλοι οι λειτουργικοί περιορισμοί ενώ συμπεριφέρεται εύρωστα σε πιθανές απότομες αλλαγές φορτίου, με κατάλληλη επιλογή του ορίζοντα ελέγχου και πρόρρησης.

Ο έλεγχος μέσω MPC χρησιμοποιεί την γνώση που υπάρχει από τις προηγούμενες δράσεις που έχουν εφαρμοστεί και προσαρμόζει κατάλληλα τις μελλοντικές. Στην πραγματικότητα ανιχνεύει ένα τοπικό βέλτιστο κάθε φορά στην περιοχή που λειτουργεί, το οποίο εξασφαλίζει την εύρυθμη λειτουργία του συστήματος.

### 4.3.5 Εισαγωγή του λόγου περίσσειας οζυγόνου στο κριτήριο ελέγχου

Υπάρχουν δύο φαινόμενα που μπορούν να περιορίσουν ή ακόμη και να καταστρέψουν το κελί, το πλημμύρισμα (flooding) και η απουσία οξυγόνου (starvation). Το πρώτο σχετίζεται με την θερμοκρασία και την υγρασία και θεωρούμε ότι στο υπό μελέτη σύστημα είναι σταθερά, γι' αυτό δεν ασχολούμαστε με τον έλεγχό τους. Το δεύτερο είναι η έλλειψη οξυγόνου που όταν εμφανιστεί θα πρέπει να σταματήσει η λειτουργία του συστήματος. Σε αντίθετη περίπτωση το φαινόμενο μπορεί να καταστρέψει την μεμβράνη του κελιού. Επομένως η ροή του οξυγόνου στην κάθοδο πρέπει να ελέγχεται άμεσα και αποδοτικά ώστε να αποφευχθεί η έλλειψη του οξυγόνου και κατά επέκταση να διασφαλίζεται ανάλογα και ο χρόνος ζωής του συστήματος. Η έλλειψη οξυγόνου είναι όταν πολύπλοκο φαινόμενο που εμφανίζεται όταν η μερική πίεση του οξυγόνου μειωθεί κάτω από ένα κρίσιμο σημείο. Η εμφάνιση του φαινομένου αυτού συνεπάγεται την άμεση μείωση της τάσης του κελιού, η οποία στη σοβαρότερη περίπτωση μπορεί να δημιουργήσει από μία ζεστή περιοχή έως και ένα 'κάψιμο' (burnthrough) στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η έλλειψη οξυγόνου στην κάθοδο προκαλείται όταν τροφοδοτούνται λιγότερα mole οξυγόνου λόγω αντίδρασης.

Για να προληφθεί το καταστροφικό αυτό γεγονός, το σύστημα ελέγχου θα πρέπει να είναι σε θέση να αναγνωρίζει την κατάσταση του επίπέδου του οξυγόνου ώστε το να προβεί σε κατάλληλες ενέργειες. Αν και η έλλειψη οξυγόνου μπορεί να διαφοροποιείται χωρικά, το φαινόμενο μπορεί να αποφευχθεί μέσω της ρύθμισης του λόγου περίσσειας του οξυγόνου στην κάθοδο  $\lambda_{O2}$ , ο οποίος αποτελεί μη μετρούμενη μεταβλητή, καθώς υπολογίζεται συναρτήσει της ροής εισόδου του οξυγόνου και του ρυθμού κατανάλωσης του οξυγόνου λόγω αντίδρασης.

$$\lambda_{O2} = \frac{q_{O2}^{in}}{q_{O2}^{r}} \tag{4.3}$$

Από την παραπάνω σχέση παρατηρούμε ότι ο λόγος περίσσειας σχετίζεται άμεσα με το ρεύμα εισόδου στο σύστημα, δεδομένου ότι η καταναλισκόμενη ροή προκύπτει από την (3.32) :

$$q_{O2}^{r} = \frac{1}{2} \frac{I}{2F}$$
(3.32)

Η εξάρτηση αυτή μπορεί να προκαλέσει στιγμιαία και απότομη πτώση του λόγου περίσσειας. Όταν το  $\lambda_{o2}$  έχει σχετικά υψηλή τιμή, με συνέπεια υψηλή μερική πίεση του οξυγόνου, τότε βελτιώνεται και η συνολική ισχύς του συστήματος. Όμως η αύξηση του λόγου  $\lambda_{o2}$  πάνω από ένα βέλτιστο σημείο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ισχύος. Για να αποφευχθεί η έλλειψη του οξυγόνου, η επιβολή του ρεύματος στην κυψέλη θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται αρκετός χρόνος για τη συμπλήρωση του απαιτούμενου οξυγόνου στην κάθοδο.

Το σχήμα που έχουμε υλοποιήσει όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί έναν αλγοριθμικό ελεγκτή που μπορεί να κάνει πολλαπλό έλεγχο και σε μη μετρούμενα μεγέθη. Ο συμβατικός έλεγχος που γίνεται μέσω PID δεν μπορεί να ρυθμίσει πάνω από μία μετρούμενη μεταβλητή. Αρχικά το σχήμα ελέγχου υλοποιήθηκε για να ρυθμίσει μόνο την απαιτούμενη ισχύ από το σύστημα. Στη συνέχεια προσθέσαμε και τον έλεγχο του λόγου περίσσειας του οξυγόνου ( $\lambda_{o2}$ ), που αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση του οξυγόνου στην κάθοδο και αποτελεί χαρακτηριστική μεταβλητή απόδοσης του συστήματος.

Ο συνολικός στόχος ελέγχου είναι να προσδιοριστεί το ρεύμα εισόδου με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει ικανοποιητική ποσότητα οξυγόνου στην κάθοδο και παράλληλα να ικανοποιείται η απαίτηση για ισχύ. Προκειμένου να ικανοποιηθούν οι δύο αυτοί στόχοι πρέπει να προσδιοριστεί η συνεισφορά του καθενός στον νόμο ελέγχου, μέσω των συντελεστών βαρύτητας. Γι' αυτό εκτός από την επιθυμητή τροχιά της ισχύος, θα πρέπει να προσδιοριστεί και η επιθυμητή τροχιά που ακολουθεί η μεταβολή του λόγου περίσσειας οξυγόνου. Οι επιθυμητές τροχιές της ισχύος και του λόγου περίσσειας οξυγόνου προσδιορίζονται με την χρήση μιας τεχνικής ανίχνευσης βέλτιστης περιοχής λειτουργίας που μπορούν να ανιχνεύουν on-line το επίπεδο του λόγου περίσσειας οξυγόνου [22,23,24,25,26].

## 4.3.6 Διατύπωση του νόμου ελέγχου

Το πρόβλημα διαμορφώνεται ως πρόβλημα μη γραμμικού προγραμματισμού (Non Linear Programming, NLP problem) που αποτελείται από τις εξισώσεις συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών εισόδου και εξόδου, τους περιορισμούς και πιθανά επιθυμητά όρια λειτουργίας του συστήματος και από την αντικειμενική συνάρτηση της οποίας επιθυμούμε την βελτιστοποίηση. Η αντικειμενική συνάρτηση του σχήματος ελέγχου αποτελείται από δύο όρους :

- έναν όρο που συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση της απόκλισης της προβλεπόμενης από την επιθυμητή τροχιά της ισχύος
- έναν όρο που διασφαλίζει την διαθεσιμότητα του οξυγόνου στον κάθοδο, ώστε
  να διατηρείται η λειτουργία του συστήματος σε ασφαλή πλαίσια

Ο στόχος είναι η ελαχιστοποίηση των δύο όρων μέσω των τετραγώνων του σφάλματος ανάμεσα στην επιθυμητή και πραγματική απόκριση. Οι εξισώσεις που ορίζουν το πρόβλημα βελτιστοποίησης είναι οι συσχετίσεις των μεταβλητών εξόδου του μοντέλου με ανεξάρτητη μεταβλητή εισόδου (*I*). Η αντικειμενική συνάρτηση επιλέγεται να είναι συνάρτηση ελαχιστοποίησης και διαμορφώνεται ως εξής :

$$\min_{k+j-1} = \sum_{j=1}^{N_P} \left\| \frac{\hat{P}_{k+j} - P_{k+j}^{SP}}{P^{\max}} \right\|_{w_P}^2 + \left\| \frac{\lambda_{k+j} - \lambda_{k+j}^{SP}}{\lambda^{\max}} \right\|_{w_\lambda}^2$$
(4.4)

Επιπλέον εισάγονται συντελεστές βαρύτητας  $(w_p, w_\lambda)$  στην αντικειμενική συνάρτηση που αποδίδουν τη σχετική σπουδαιότητα των προαναφερθέντων όρων για κάθε μεταβλητή. Οι όροι  $P^{\max}$ ,  $\lambda^{\max}$  χρησιμοποιούνται για να κανονικοποιηθούν τα δύο μεγέθη ώστε να είναι ανηγμένα ως προς την μονάδα. Αφού εξισωθούν οι όροι της αντικειμενικής τότε μπορεί να μελετηθεί η συνεισφορά τους σε αυτή. Η αντικειμενική συνάρτηση επιλύεται υποκείμενη στο μη γραμμικό μοντέλο του κελιού, μαζί με τους περιορισμούς που αφορούν στην ασφαλή λειτουργία του και εκφράζονται ως όρια μεταβλητών.

Η διατύπωση του προβλήματος ελέγχου της (4.4) αποτελεί όπως προαναφέρθηκε ένα πρόβλημα δυναμικού προγραμματισμού. Η αντικειμενική συνάρτηση περιλαμβάνει το ολοκλήρωμα του τετραγωνικού σφάλματος μεταξύ των ελεγχόμενων μεταβλητών (P, $\lambda$ ) από την επιθυμητή τροχιά τους. Η συμπεριφορά των χειραγωγούμενων μεταβλητών (I) θεωρείται ως ακολουθία σταθερών βηματικών τιμών των χειραγωγούμενων μεταβλητών (I) (piecewise constants) κατά τη διάρκεια του ορίζοντα ρύθμισης που ελαχιστοποιούν την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης.

#### <u>4.3.7 Περιγραφή εσωτερικής δομής του βελτιστοποιητή</u>

Στη συνέχεια περιγράφεται η δομή του βελτιστοποιητή, ο οποίος χρησιμοποιεί το δυναμικό μοντέλο του συστήματος. Η εκτέλεση των μοντέλων γίνεται διαδοχικά στο χρόνο σύμφωνα με το βήμα που έχουμε ορίσει. Το κάθε μοντέλο δέχεται διαφορετική είσοδο (Ι) η οποία επιβάλλεται εξωτερικά από το βελτιστοποιητή συνολικά υπό μορφή ανύσματος. Οι ορίζοντες πρόβλεψης και ελέγχου διαιρούνται σε ίσα χρονικά διαστήματα στα οποία οι τιμές των χειραγωγούμενων μεταβλητών παραμένουν σταθερές. Στη συνέχεια επιβάλλονται άνω και κάτω όρια στις χειραγωγούμενες μεταβλητές κατά μήκος του ορίζοντα ελέγχου και ορίζονται οι περιορισμοί του συστήματος. Υπάρχουν δύο περιορισμοί :

- η επιτρεπόμενη πυκνότητα ρεύματος δε μπορεί να υπερβεί τη μέγιστη τιμή που μπορεί να ικανοποιήσει το σύστημα (περιορισμός εισόδου)
- η τιμή του λόγου περίσσειας του οξυγόνου πρέπει να διατηρηθεί εντός όρίων
  ώστε να αποφευχθεί έλλειψη οξυγόνου (περιορισμός εξόδου)

Μας ενδιαφέρει αρχικά ο βελτιστοποιητής να φτάσει το επιθυμητό σημείο αναφοράς σε κάθε βήμα του ορίζοντα ελέγχου, ακολουθώντας την τροχιά που ορίζεται από τα  $P_k^{SP}$  και  $\lambda_k^{SP}$ . Βασιζόμαστε στην εκτέλεση του μοντέλου και το σφάλμα που παράγεται τη χρονική στιγμή k ώστε να γίνει εκτίμηση για την χρονική στιγμή k+1, που είναι το επόμενο βήμα.. Στο υπό μελέτη σύστημα ο ορίζοντας πρόβλεψης ορίστηκε σε τρία βήματα (Np = 3).

Η επίλύση του δυναμικού προβλήματος βελτιστοποίησης εκτελείται με διαδοχικές επαναλήψεις μεταξύ του βελτιστοποιητή που υπολογίζει τη βέλτιστη ακολουθία δράσεων για τις χειραγωγούμενες μεταβλητές και του ολοκληρωτή που υπολογίζει τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος και την ευαισθησία της αντικειμενικής συνάρτησης στις δράσεις του ελεγκτή. Παράλληλα, ελέγχονται οι παραβιάσεις των περιορισμών στις χειραγωγούμενες μεταβλητές και της τροχιάς κίνησης των ρυθμιζόμενων μεταβλητών.

## <u>4.3.8 Υλοποίηση MPC σχήματος ελέγχου</u>

Ο έλεγχος του συστήματος θα επιτευχθεί με την εφαρμογή ενός συστήματος ελέγχου που στηρίζεται στις προρρήσεις-προβλέψεις του μη γραμμικού δυναμικού αναλυτικού μοντέλου που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Σε ένα τέτοιο σύστημα ελέγχου απαιτείται η κατάστρωση και επίλυση ενός δυναμικού προβλήματος βελτιστοποίησης, με μεθόδους δυναμικού προγραμματισμού, εντός ενός κυλιόμενου χρονικού ορίζοντα πρόβλεψης και ελέγχου του συστήματος. Οι μεταβλητές εισόδου (ρυθμίζουσες ή χειραγωγούμενες) θεωρούνται σταθερές κατά τη διάρκεια υποτμημάτων του κυλιόμενου χρονικού ορίζοντα και αποτελούν τους βαθμούς ελευθερίας του То προβλήματος βελτιστοποίησης. πρόβλημα δυναμικού προγραμματισμού περιλαμβάνει τη διαδογική επίλυση του δυναμικού μοντέλου του συστήματος, για τον υπολογισμό των μεταβλητών εξόδου (ρυθμιζόμενες μεταβλητές) με σταθερές ή μεταβαλλόμενες μεταβλητές εισόδου, και του προβλήματος βελτιστοποίησης, για τον υπολογισμό των μεταβλητών εισόδου που ελαχιστοποιούν την αντικειμενική συνάρτηση [18,21,27].

Η ανάπτυξη του σχήματος ελέγχου περιλαμβάνει 4 στάδια:

- ένταξη και παραμετροποίηση του μοντέλου στο σχήμα ελέγχου
- ανάπτυξη του περιβάλλοντος ελέγχου
- ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας
- δοκιμή και ταυτοποίηση σε επίπεδο προσομοίωσης

Στη ακόλουθη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο εκδοχές του δυναμικού μοντέλου της διεργασίας. Η πρώτη εκδοχή αντιπροσωπεύει το σύστημα της κυψέλης καυσίμου (εικονική διεργασία), ενώ η δεύτερη αντιπροσωπεύει το μαθηματικό μοντέλο του συστήματος (μοντέλο διεργασίας).



Εικόνα 77 - Δομική αναπαράσταση του σχήματος προβλεπτικού ελέγχου

Στο μοντέλο της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε το πλήρες και ακριβές μοντέλο, ενώ στην εικονική διεργασία εφαρμόστηκε το μοντέλο με μια διαταραχή της διεργασίας, συγκεκριμένα μια διαφοροποιημένη τιμή στην θερμοκρασία λειτουργίας. Στο θεωρητικό μοντέλο προσαρμόζουμε τις παραμέτρους σε σχέση με το πραγματικό σύστημα, ενώ στο διαφοροποιημένο μοντέλο που αναπαριστά τη διεργασία εισάγεται μια διαφοροποιημένη τιμή. Το παραπάνω σύστημα προβλεπτικού ελέγχου που αναπτύχθηκε, εξετάστηκε σε επίπεδο προσομοίωσης. Ο κώδικας υλοποίησης του προαναφερθέντος σχήματος ελέγχου παρατίθεται στο Παράρτημα ΣΤ, ενώ η υλοποίηση του βελτιστοποιητή παρατίθεται στο Παράρτημα Ε.

# 4.4 Ανίχνευση βέλτιστης περιοχής λειτουργίας

Κατά την σχεδίαση ενός ολοκληρωμένου συστήματος κυψέλης καυσίμου είναι επιθυμητό να βελτιστοποιούνται οι παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοσή του. Για να ελαχιστοποιηθεί το συνολικό κόστος του συστήματος ένα σημαντικό ζήτημα είναι η λειτουργία του στην περιοχή όπου μπορεί να παραχθεί η μέγιστη ισχύς. Αυτό το κριτήριο ελέγχου έρχεται να συμπληρώσει το σχήμα ελέγχου που αναπτύχθηκε στις προηγούμενες ενότητες και που ως στόχο έχει την λειτουργία της κυψέλης σε ένα επιθυμητό σημείο ισχύος και ταυτόχρονα τη λειτουργία σε ασφαλή περιοχή μέσω της διασφάλισης του λόγου περίσσειας οξυγόνου.

Η χαρακτηριστική καμπύλη παραγόμενης ισχύος-έντασης ρεύματος εμφανίζει ένα μέγιστο σημείο καμπής. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο σημείο όπου μπορεί να παραχθεί η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα ενέργειας. Δεξιά από αυτό το σημείο η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου θεωρείται επισφαλής και θα πρέπει να αποφεύγεται [28,29,30].



Εικόνα 78 - Καμπύλες Ισχύος-Ρεύματος και λ-Ρεύματος και βέλτιστη περιοχή λειτουργίας

Όπως γίνεται αντιληπτό, το προτεινόμενο σχήμα ελέγχου θα πρέπει να λαμβάνει τέτοιες πληροφορίες έτσι ώστε από την μία πλευρά να προφυλάσσει την λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, να βρίσκεται δηλαδή αριστερά του μέγιστου σημείου, και από την άλλη να παράγεται ικανή ποσότητα ενέργειας για δεδομένη πάντα παροχή αερίου, να βρίσκεται κοντά στο  $P^{max}$ . Επομένως η ανίχνευση του βέλτιστου σημείου λειτουργίας

αποτελεί έναν ξεχωριστό στόχο. Το βέλτιστο σημείο λειτουργίας θα δίνεται κατόπιν στο σχήμα του MPC.

Από την ανάλυση της λειτουργίας του συστήματος κυψέλης καυσίμου η παραγόμενη ισχύς εξαρτάται από το ρεύμα που εφαρμόζεται στην είσοδο και υπάρχει ένα μοναδικό μέγιστο σημείο ισχύος. Η περιοχή στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο σημείο τροποποιείται μη γραμμικά από τις μεταβολές που έχουν οι λειτουργικές συνθήκες του κελιού. Γι' αυτό τον λόγο θα πρέπει να υπάρχει μία τεχνική για την ανίχνευση του μέγιστου σημείου και κατά επέκταση την ανίχνευση της βέλτιστης περιοχής λειτουργίας, η οποία να μπορεί να προσδιορίζει συνεχώς την μέγιστη δυνατή ισχύ προς το φορτίο όταν μεταβάλλονται οι λειτουργικές συνθήκες.

Η τεχνική αυτή πρέπει να εκτελείται σε πραγματικό χρόνο και να καλύπτει όλο το εύρος λειτουργίας του συστήματος. Η εκτιμώμενη τιμή που προκύπτει από την τεχνική τροφοδοτείται στο σχήμα του προβλεπτικού ελέγχου ώστε να επιτευχθεί ο βέλτιστος έλεγχος προσαρμοζόμενος στα νέα δεδομένα που προκύπτουν κατά την διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος. Η προτεινόμενη τεχνική στην πραγματικότητα αποτελεί έναν αλγόριθμο σάρωσης και αναζήτησης μεγίστου που χρησιμοποιεί το δυναμικό μοντέλο της διεργασίας που αναπτύχθηκε στις προηγούμενες ενότητες.

Το ολοκληρωμένο σύστημα, όπως συμπληρώνεται από την ανίχνευση της βέλτιστης ισχύος, παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα.



Εικόνα 79 - Ολοκληρωμένο σχήμα ελέγχου

Ο αλγόριθμος για την ανίχνευση του μεγίστου εκτελείται ανεξάρτητα από το σχήμα προβλεπτικού ελέγχου. Οι είσοδοι του είναι η θερμοκρασία λειτουργίας, η πίεση της ανόδου, η ολική πίεση της καθόδου και οι ροές εισόδου του υδρογόνου και του οξυγόνου. Με τη χρήση του δυναμικού μοντέλου της διεργασίας ο αλγόριθμος

προσδιορίζει τη μέγιστη ισχύ του συστήματος και υπολογίζει την τιμή του λόγου περίσσειας οξυγόνου στο συγκεκριμένο σημείο. Σύμφωνα με το σημείο που προσδιορίζεται, προκύπτουν οι επιθυμητές τροχιές που τροφοδοτούνται στον βελτιστοποιητή. Μας ενδιαφέρει το σύστημα να φτάσει σε συγκεκριμένο αριθμό βημάτων στο επιθυμητό σημείο. Επομένως η βασική παράμετρος που δέχεται ο αλγόριθμος είναι το πλήθος των βημάτων που καθορίζουν τις επιθυμητές τροχιές. Θεωρούμε ότι στην αρχή της εφαρμογής του σχήματος ελέγχου, το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Ενδεικτικά παρατίθεται στο ακόλουθο σχήμα οι επιθυμητές τροχιές για την ισχύ και τη μεταβολή του λόγου περίσσειας οξυγόνου που προκύπτουν για την κυψέλη μονού κελιού που αναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες.



Εικόνα 80 - Επιθυμητές τροχιές ισχύος και λόγου περίσσειας οξυγόνου

Το πλήθος των βημάτων επιλέγεται αυθαίρετα σε τέσσερα και αποτελεί προσέγγιση της επιθυμητής τροχιάς. Η μέγιστη ισχύς είναι 6.8W και η τιμή του λόγου περίσσειας στο μέγιστο σημείο ισχύος είναι 9.

### 4.5 Δοκιμές και Αποτελέσματα

Αφού έχουμε υπολογίσει τη μέγιστη δυνατή ισχύ που μπορεί να ικανοποιήσει το σύστημα, επιλέγουμε να φτάσουμε στην βέλτιστη περιοχή λειτουργίας μέσω μιας επιθυμητής τροχιάς. Μας ενδιαφέρει το σύστημα να οδηγηθεί στη βέλτιστη περιοχή μέσω ενός προκαθορισμένου αριθμού βημάτων, αποφεύγοντας μια βηματική μετάβαση Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένης σε MPC και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας

από το σημείο που βρίσκεται στο βέλτιστο για λόγους σταθερότητας του συστήματος. Όμως πέρα από την επιθυμητή τροχιά της ισχύος μας ενδιαφέρει ταυτόχρονα το σύστημα να ακολουθεί την επιθυμητή τροχιά που καθορίζεται για τον λόγο περίσσειας οξυγόνου (λ). Με την εισαγωγή του λόγου περίσσειας στον νόμο ελέγχου διασφαλίζεται ότι το σύστημα θα λειτουργεί στην επιθυμητή περιοχή. Με την χρήση του MPC μας ενδιαφέρει να συνδυάσουμε την προσέγγιση της μέγιστης ισχύος με την ασφαλή λειτουργία. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που έγιναν για να διαπιστωθεί η λειτουργία του σχήματος προβλεπτικού ελέγχου. Σε κάθε ένα από τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η επιθυμητή τροχιά της ισχύος ή του λόγου περίσσειας οξυγόνου λ και η απόκριση που έχει η εικονική διεργασία και το μοντέλο της διεργασίας.

## 4.5.1 Επίδραση του συντελεστή βαρύτητας

Αρχικά μας ενδιαφέρει να δούμε την επίδραση που έχουν οι συντελεστές βαρύτητας, που αποδίδουν τη σχετική σπουδαιότητα της κάθε μεταβλητής στην αντικειμενική συνάρτηση,  $w_p$  για την ισχύ και  $w_\lambda$  για τον λόγο περίσσειας του οξυγόνου. Η θερμοκρασία του συστήματος και η θερμοκρασία που γνωρίζει το δυναμικό μοντέλο του προσομοιωτή και του βελτιστοποιητή είναι σταθερή, T=180°C.

Από την πρώτη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε, παρατηρούμε τη συμπεριφορά του συστήματος όταν ο συντελεστής της ισχύος έχει μεγαλύτερη βαρύτητα ( $w_p = 0.8$ ) από τον συντελεστή του λόγου περίσσειας οξυγόνου ( $w_a = 0.2$ ).



Εικόνα 81 - Μεταβολή της ισχύος για w<sub>p</sub>=0.8



Όπως αποδεικνύεται από τα διαγράμματα όταν η ισχύς έχει μεγαλύτερη βαρύτητα από το λ, τότε πετυχαίνουμε πολύ καλή προσέγγιση της επιθυμητής τροχιάς της ισχύος αλλά η τροχιά του λ έχει μεγάλη απόκλιση από την επιθυμητή της τροχιά. Αν και η ικανοποίηση της απαίτησης ισχύος είναι σημαντική, η έλλειψη οξυγόνου όπως προαναφέρθηκε μπορεί να οδηγήσει στην προβληματική λειτουργία της κυψέλης ή ακόμη και στην καταστροφή της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό μας ενδιαφέρει να εξασφαλίσουμε τη λειτουργία σε μια ασφαλή περιοχή, έστω και αν αυτό οδηγεί σε μείωση της παρεχόμενης ισχύος.

Στην συνέχεια αυξάνουμε την βαρύτητα του λ ώστε να αποφύγουμε τη λειτουργία σε επισφαλή περιοχή. Από τις δοκιμές που έγιναν καταλήξαμε ότι ο καλύτερος συνδυασμός των συντελεστών είναι έτσι ώστε οι όροι της αντικειμενικής να έχουν την ίδια βαρύτητα ( $w_p = 0.5, w_{\lambda} = 0.5$ ), όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τα ακόλουθα διαγράμματα.

Από τα παρακάτω διαγράμματα παρατηρούμε ότι το σύστημα δεν φτάνει στην μέγιστη ισχύ που ζητείται από αυτό στο τελευταίο βήμα της επιθυμητής τροχιάς. Αυτό συμβαίνει γιατί μας ενδιαφέρει περισσότερο να υπάρχει σύγκλιση της τροχιάς του λόγου περίσσειας με την επιθυμητή τροχιά ώστε το σύστημα να οδηγείται με ασφάλεια σε ένα βέλτιστο σημείο λειτουργίας. Στην πραγματικότητα γίνεται ένα συμβιβασμός μεταξύ της μέγιστης ισχύος και της βέλτιστης τιμής του λόγου περίσσειας οξυγόνου.





Εικόνα 84 - Μεταβολή του  $\lambda$  για  $w_{\lambda}$ =0.5

Επιλέξαμε να μην αυξηθεί επιπλέον η βαρύτητα του συντελεστή του λόγου περίσσειας οξυγόνου επειδή στο σημείο αυτό παρατηρήθηκε ότι το σύστημα ακολουθεί με μεγάλη ακρίβεια την προκαθορισμένη τροχιά όπως αυτή φαίνεται από τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 25. Κατά την διάρκεια των δοκιμών που πραγματοποιήσαμε η περαιτέρω αύξηση του συντελεστή *w<sub>λ</sub>* δεν εμφάνισε κάποια βελτίωση στα αποτελέσματα προσέγγισης των δύο τροχιών.

# 4.5.2 Επίδραση των λειτουργικών συνθηκών

Στην συνέχεια παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα του συστήματος όταν υπάρχουν αλλαγές στις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος. Οι συντελεστές βαρύτητας που τελικά επιλέχθηκαν είναι  $w_p = 0.5, w_{\lambda} = 0.5$ . Εισάγεται μια σημαντική διαταραχή που μεταφράζεται σε λάθος μέτρηση της θερμοκρασίας του συστήματος. Η διεργασία έχει θερμοκρασία  $T_{process} = 140^{\circ}C$  ενώ ο προσομοιωτής  $T_{sim} = 180^{\circ}C$ . Η θερμοκρασία της διεργασίας έχει μεταβληθεί χωρίς να το γνωρίζει ο προσομοιωτής και ο βελτιστοποιητής.





Εικόνα 85 - Μεταβολή της ισχύος για διαταραχή της θερμοκρασίας κατά 40°C

Εικόνα 86 - Μεταβολή του λ για διαταραχή της θερμοκρασίας κατά 40°C

Θεωρήσαμε μια διαταραχή της θερμοκρασία στη διεργασία κατά 40°C. Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι η τεχνική ελέγχου ανταποκρίνεται ικανοποιητικά. Η διαταραχή έχει αντικατασταθεί με μια διαφοροποιημένη τιμή στη θερμοκρασία. Το μοντέλο της διεργασία δεν γνωρίζει την διαφοροποίηση αυτή γι' αυτό και η τιμή του, κυρίως στην τροχιά της ισχύος αποκλίνει από την επιθυμητή τιμή. Η εφαρμογή του σχήματος MPC δείχνει ότι το σχήμα ελέγχου αν και δεν γνωρίζει την αλλαγή στην θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει το σύστημα στο επιθυμητό σημείο ισχύος με ασφαλή τρόπο μέσω της ρύθμισης του λόγου περίσσειας.

Σε όλα τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι ο χρόνος απόκρισης του συστήματος μεταξύ των βημάτων που αποτελούν την επιθυμητή τροχιά, είναι ικανοποιητικός και δεν είναι εμφανής η μεταβατική απόκριση του συστήματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ρύθμιση των παραμέτρων του συστήματος στις βέλτιστες για τις λειτουργικές συνθήκες τιμές. Γενικότερα οι διαφορές που υπάρχουν μεταξύ του μοντέλου και της διεργασίας μπορεί να οφείλονται σε ανακρίβειες παραμέτρων του μοντέλου, σε μετρητικό θόρυβο ή σε άλλους παράγοντες.

Μια συνολική αποτίμηση του σχήματος είναι πως τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά. Το σχήμα προβλεπτικού ελέγχου που αναπτύχθηκε στη χειρότερη περίπτωση διατηρεί την εύρυθμη λειτουργιά της κυψέλης ανεξάρτητα από την συμπεριφορά της απαίτησης για ισχύ, ενώ στην καλύτερη περίπτωση πλησιάζει το ιδανικό, δηλαδή ικανοποιείται τόσο η απαίτηση σε ισχύ όσο και η διασφάλιση της επάρκειας του οξυγόνου στην κάθοδο. Στην τυπική περίπτωση η απόκριση του συστήματος μπορεί να χαρακτηριστεί αποδεκτή καθώς πληροί τα κριτήρια ελέγχου ενώ ταυτόχρονα βρίσκεται εντός των περιορισμών που επιβάλουν τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των συστήματος.

# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη ενός δυναμικού μοντέλου πρόβλεψης της συμπεριφοράς ενός κελιού καυσίμου τύπου PEM υψηλής θερμοκρασίας και η ένταξη του σε ένα προηγμένο σύστημα προβλεπτικού ελέγχου με σκοπό τη ρύθμιση της διεργασίας. Οι αντικειμενικοί στόχοι της εργασίας ήταν η μελέτη της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου, αλλά και η μοντελοποίηση ενός συστήματος τύπου PEM. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα από ένα κελί υψηλής θερμοκρασίας που λειτουργεί στο Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών διεργασιών (ΙΤΧΗΔ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Ο απώτερος εφαρμοσμένος στόχος της εργασίας, πέραν της θεμελιώδους μελέτης της λειτουργίας ενός κελίου καυσίμου, ήταν η βελτίωση της λειτουργικότητας και αποδοτικότητας του συστήματος μέσω του προσδιορισμού μιας βέλτιστης περιοχής λειτουργίας. Στην συνέχεια μέσω της προσομοίωσης της συμπεριφοράς του συστήματος επαληθεύτηκε η δυναμική του. Η ακρίβεια του μοντέλου επαληθεύθηκε με σύγκριση της προβλεφθείσας καμπύλη τάσης-ρεύματος με τη πειραματικά μετρούμενη. Το τελικό μοντέλο βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

Στη συνέχεια αναπτύχθηκε μια δομή προβλεπτικού ελέγχου (model predictive control - MPC) βασισμένου στο δυναμικό μοντέλο της κυψέλης καυσίμου. Ο έλεγχος του συστήματος με βάση τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, μπόρεσε να καθοδηγήσει την διεργασία στο επιθυμητό σημείο λειτουργίας. Επιπλέον το σχήμα ελέγχου είχε ως στόχο να οδηγήσει το σύστημα στην βέλτιστη περιοχή λειτουργίας όπως αυτή προσδιορίζεται από τον αλγόριθμο υπολογισμού της μέγιστης ισχύος και υπόκεινται σε περιορισμούς από το φυσικό σύστημα, με σκοπό την ασφαλέστερη λειτουργία του.

Ένας από τους στόχους αυτής της εργασίας ήταν η βελτίωση της δυναμικής συμπεριφοράς του μοντέλου της συστοιχίας κελιών καυσίμου. Όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στο 4° κεφάλαιο η συμπεριφορά του σχήματος MPC εξαρτάται σε πολύ σημαντικό βαθμό από τους συντελεστές βαρύτητας. Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκαν δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση ενισχύθηκαν οι συντελεστές βάρους της ισχύος, ενώ στη δεύτερη ενισχύθηκαν οι συντελεστές βαρύτητας του λόγου περίσσειας οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό έγινε εφικτό να δοθεί μεγαλύτερη έμφαση σε μία από τις δύο ρυθμιζόμενες μεταβλητές, ανάλογα με τις απαιτήσεις του συστήματος.

Η χρήση του παραπάνω σχήματος ελέγχου εξασφαλίζει ότι το σύστημα ικανοποιεί τις λειτουργικές απαιτήσεις του ελέγχου (ασφαλής και βελτιωμένη λειτουργία). Επιπλέον η απόδοση του σχήματος ελέγχου που βασίζεται στο μη-γραμμικό μοντέλο, αποδείχθηκε σαφώς ανώτερη σε σύγκριση με την απόδοση που έχουν ανάλογα σχήματα συμβατικού ελέγχου. Η σύγκριση των αποκρίσεων του MPC με τις αντίστοιχες αποκρίσεις του συστήματος που ελέγχεται από συμβατικό PI ελεγκτή φανερώνουν το σημαντικό πλεονέκτημα της προτεινόμενης στρατηγικής ρύθμισης.

Τα αποτελέσματα της μαθηματικής προσομοίωσης έδειξαν σημαντικές βελτιώσεις στον χειρισμό ενός σύνθετου προβλήματος ελέγχου, που μπορούν να οδηγήσουν στην πιο αποτελεσματική χρήση των συστημάτων κυψελών καύσιμου. Επιπρόσθετα το MPC σχήμα συνδυάζει δύο αντικρουόμενους στόχους και μπορεί να οδηγήσει με ασφάλεια σε μια λειτουργική περιοχή στην οποία μεγιστοποιείται η ισχύς για το δεδομένου μεγέθους κελί καυσίμου.

Το προτεινόμενο σχήμα ελέγχου υλοποιήθηκε και ταυτοποιήθηκε ώστε να επιβεβαιωθεί η ορθή λειτουργία του. Για να βελτιωθεί η συνολική απόδοση, ο ελεγκτής θα πρέπει να γνωρίζει και πληροφορίες από τα παρελκόμενα βοηθητικά υποσυστήματα όπως είναι οι συμπιεστές και ο μετατροπέας ισχύος. Η ανάπτυξη των σχετικών μοντέλων και η ένταξή τους στο σχήμα ελέγχου μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο μελλοντικής διερεύνησης. Επιπλέον η δομή του προτεινόμενου συστήματος ελέγχου εξετάστηκε σε επίπεδο προσομοίωσης, θεωρώντας δύο εκδοχές του δυναμικού μοντέλου. Η εφαρμογή του σχήματος σε ένα πραγματικό σύστημα αποτελεί αντικείμενο μελλοντικής εργασίας.

Το δυναμικό μοντέλο προσομοιώνει με ακρίβεια τη δυναμική συμπεριφορά ενός πραγματικού συστήματος PEMFC. Παρόλα αυτά, το συγκεκριμένο μοντέλο για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε γενικότερες εφαρμογές που θα περιλαμβάνουν και τα υποστηρικτικά συστήματα μιας κυψέλης, υστερεί σε ακρίβεια λόγω της απουσίας μη ύπαρξης ενός υπομοντέλου το οποίο θα λαμβάνει υπόψη του τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας. Για το σκοπό αυτό θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν στις χειραγωγούμενες μεταβλητές η θερμοκρασία και η ροή εισόδου των αντιδρώντων ώστε να υπάρξει πιο ολοκληρωμένος έλεγχος του διευρυμένου συστήματος που αναφέρεται παραπάνω.

144
## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Joshua Golbert, Daniel R. Lewin, (2004), "Model-based control of fuel cells: (1) Regulatory control", Journal of Power Sources, 135 135–151
- [2] James Larminie, Andrew Dicks, (2003), "Fuel Cell Systems Explained" (2nd Edition), John Wiley & Sons Ltd
- [3] U.S. Department of Energy, (2004), Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, "Fuel Cell Handbook" (7th Edition)
- [4] Gregor Hoogers, (2003), "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press
- [5] Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz, (2004), "Fuel Cells Green Power", Los Alamos National Laboratory
- [6] M. Tanrioven, M.S. Alam, (2006), "Reliability modeling and analysis of standalone PEM fuel cell power plants", Renewable Energy, 31 915–933
- [7] Ronald F. Mann, John C. Amphlett, Michael A.I. Hooper, Heidi M. Jensen, Brant A. Peppley, Pierre R. Roberge, (2000), "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell", Journal of Power Sources, 86 173-180
- [8] Jay T. Pukrushpan, Anna G. Stefanopoulou, Huei Peng, (2004), "Control of Fuel Cell Power Systems", Advances in Industrial Control, Springer-Verlag
- [9] D. Ipsakis, F. Stergiopoulos, S. Voutetakis, C. Elmasides, P. Seferlis, S. Papadopoulou: "Study of an autonomous power system based on solar and wind energy with hydrogen as the intermittent energy source for future use", 4th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 4-8 June 2007, Dubrovnik, Croatia
- [10] R. Cipollone, C. Villante, "An Integrated Mathematical Model of PEM Fuel Cells Propulsion Systems for Automotive Applications", Fuel Cells: Technology Alternative Fuels and Fuel Processing, SAE International, June 2003
- [11] C.Wang, M.H. Nehrir, S.R. Shaw, "Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits", IEEE transactions on energy conversion, Vol.20, No 2, June 2005
- [12] J. Padulles, G.W. Ault, J.R. McDonald, "An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation", Journal of power sources 86(2000) 495-500

- [13] Amphlett J.C., Baumert R.M., R. F. Mann, B.A. Peppley, P. R. Roberge "Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell I. Mechanistic Model" Journal of Electrochemical Society, Vol. 142, No. 1, January 1995
- [14] Y. Lin, S.B. Beale, "Performance predictions in solid oxide fuel cells", Applied Mathematical Modeling 30 (2006) 1485–1496
- [15] Jensen Jens Oluf, Lia Qingfeng, et al., High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing, International Journal of Hydrogen Energy, 32 2007, 1567 – 1571
- [16] Qin & Badgwell, An overview of Industrial MPC, 2000, Chemical Process Control
   -V, Assesment & new directions in Research, Tahoe city, USA
- [17] Bordons Carlos, Arce Alicia and Alejandro J. del Real (2006), Constrained Predictive Control Strategies for PEM fuel cells, Proceedings of the 2006 American Control Conference, Minneapolis, Minnesota, USA, June 14-16, 2006, 2486-2491
- [18] J. A. Rossiter, Model-based predictive control A practical approach CRC Press, 2003
- [19] Z. K. Nagy, R. Roman, S. P. Agachi, and F. Allgoewer, "A real-time approach for moving horizon estimation based nonlinear model predictive control of a fluid catalytic cracking unit," in 7th World Congress of Chem. Eng. Glasgow, 2005, pp.504.
- [20] Luyben, W.L.; Tyreus, B.D.; Luyben, M.L., Plantwide Process Control. McGraw-Hill Inc.: New York, 1999
- [21] T. E. Marlin, Process Control: Designing Processes and Control Systems for Dynamic Performance, New York, McGraw-Hill Inc., 1995
- [22] J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, H. Peng, "Control of Fuel Cell Systems", Springer-Verlag, 2005
- [23] Jensen Jens Oluf, Lia Qingfeng, et al. (2007), High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing, International Journal of Hydrogen Energy, 32 2007, 1567 – 1571
- [24] Pukrushpan J., Stefanopoulou A., Peng H. (2004), Control of Fuel Cell Breathing, IEEE Control Systems Magazine, 0272-1708/04, 30-46

- [25] Vahidi A., Stefanopoulou A, Peng H. (2006), Current Management in a Hybrid Fuel Cell Power System: A Model-Predictive Control Approach, IEEE Transactions on Control Systems, vol. 14, no 6 2006, 1047-1057
- [26] Michael A. Danzer, Jorg Wilhelm, Harald Aschemann, Eberhard P. Hofer, "Modelbased control of cathode pressure and oxygen excess ratio of a PEM fuel cell system", Journal of Power Sources 176 (2008) 515–522
- [27] Bollas G., Anastasiou I., Simira A. Papadopoulou, Spyros S. Voutetakis, Panos Seferlis, Feed conversion targeting in an FCC pilot plant using a non-linear MPC strategy, Proceedings of the 2007 American Control Conference, NY USA, July 11-13 2007, 632-638
- [28] Benziger J.B., M.B. Satterfield, W.H.J. Hogarth, J.P. Nehlsen, I.G. Kevrekidis (2006), The power performance curve for engineering analysis of fuel cells, J. Power Sources, 155 2, 272–285
- [29] Ramos C.A., A. Romero, R. Giral and L. Martinez-Salamero (2007), Maximum Power Point Tracking Strategy for Fuel Cell Power Systems, IEEE International Symposium on Industrial Electronics, June 4-7 Spain 2007, 2613-2618
- [30] Zhong Zhi-dan, Huo Hai-bo, et. al (2008), Adaptive maximum power point tracking control of fuel cell power plants, Journal of Power Sources, 176 2008, 259–269
- [100] http://chem.ch.huji.ac.il
- [101] <u>http://www.nfcrc.uci.edu</u>
- [102] http://www.fuelcellsworks.com
- [103] http://www.hydrogenics.com
- [104] http://www.h-tec.com

## ПАРАРТНМА А

## Α.1 Δήλωση Παραμέτρων, Σταθερών και Μεταβλητών (MATLAB)

```
%% Ziogou Chrisa - ziochr@cperi.certh.gr Parametroi Montelou
% Settings & Initial values
%% Arxikopoihsh pinakon
e0=1.229;
pinak=[];pinak_I=[];pow=[];
lact=[];lohm=[];lconc=[];
o2_concentration=[];
pH2_tot=[];pO2_tot=[];pH2O_tot=[];p_Cathode=[];
nerst_comp=[];
Lamda_02=[];
%% Standards
global R;
         8314.472;
                           % Gas Constant(J/(kmol*K)
R
      =
global Faraday;
         = 96485338;
Faraday
                           % Faraday'sConstant(C/kmol)
global F;
     =
          96485338;
                            % Faraday'sConstant(C/kmol)
F
%% Volume Parameter
global Van;
Van
     = 0.0454*1000;
                           % anode Volume L --> cm3
global Vcat;
Vcat = 0.0454*1000;
                            % anode Volume L *100 --> cm3
%% Molar const K
global K_H2;
K_H2 = 4.7955*10^{(-7)};
                           %valve molar constant (kmol/(atm*s))
global K_02;
K_02 = 2.39773*10^{(-7)};
global K_H2O;
                           % orig K_H2O =8.768*10^(-8);
К_Н2О
      = 8.768*10<sup>(-7)</sup>;
%% O2 Concentration const
global C_02_const1 ;
C_{02}_{const1} = 5.08*10^{(6)};
global C_02_const2 ;
C_02_const2 = -498;
%% Operating Parameters & Settings
global TEMPER;
TEMPER = 273.15 + 180;
                            % gia allagi 8ermokrasias
global A;
                            % epifaneia cell cm2
A
      =
         25;
global i0;
i0 =
         0.4;
                            % exchange current density
global Imax;
                            % megisto reyma kypselis A
Imax = 25i
global Dp_H2;
Dp_H2 = 0.1;
                            % diafora piesis gia pH2 gia na einai h piesi
tou H2 panta > apo 02+H20
global Jmax ;
                            % used in concentration loss A/cm2
Jmax = 2.5;
global lamda;
lamda = 14;
                            % humidity, used in ohmic losses
global l_thick;
l_thick = 17800*10^(-6);
                           % thick membrane, cm, Nafion 117 :178microm
global I_std;
I_std = 30;
                           % sta8ero I gia dokimes metabolis pieshs
```

88 ~~~~~~~~~ %% Arxikes roes global QIN\_H2; QIN\_H2 = 2.591\*10^(-7); % qH2in(Kmol/sec) megisti in H2 (elaxisti timh pou prepei na xrhsimop) global QIN\_H2O; % qH2Oin(Kmol/sec)  $QIN_H2O = 0;$ global QIN\_02; QIN\_02 = 1.2955\*10^(-7); % qO2in(Kmol/sec) %% Roes global q\_total\_an; 1; q\_total\_an = % synoliki roh anodou - e3odos PID global q\_total\_cat; q\_total\_cat = % synoliki roh kathodou - e3odos PID 0; %% Analogia roon anodou-ka8odou global STOICH\_02H2; STOICH\_02H2 = 1.75; % gia analogia qin02 me qinH2 global Q\_IN\_H2\_SYNT; Q\_IN\_H2\_SYNT = 2.00; % gia ay3hsh tou qinH2 = !qin global Q\_IN\_02\_SYNT; Q IN O2 SYNT = 3.00; % gia ay3hsh tou ginO2 = !gin global q\_H2\_total\_init; q\_H2\_total\_init = 2.591\*10^(-7); % arxiki timh q tot an, xrisi gia metatropi tou % PID se q global q\_H2\_out\_max; q\_H2\_out\_max = 5.591\*10^(-6); % max value gia q H2 out global q\_cat\_total\_init; q\_cat\_total\_init = 1\*10^(-8); % arxiki timh q tot cat, xrisi gia metatropi tou % PID se q 88 ~~~~~~~~~~ %% Pieseis & SP pieseon global P\_total; P total = 1.00; % synolikh piesi , atm absolute global Pan\_sp; Pan\_sp = 1; global p\_cat\_sp; p\_cat\_sp = 1; %% Megisti piesi global p\_H2\_max; p\_H2\_max = 3.5; % megisti piesi anodou global p\_02\_max; 3.5; % megisti piesi O2 p\_02\_max = global p\_H20\_max; p\_H2O\_max = 3.5; % megisti piesi H2O %% arxiki timh gia tin piesi global pH2\_init; % arxiki timh gia tin piesi anodou pH2\_init 1; = global p\_cat\_init; p\_cat\_init = 1; % arxiki timh gia tin piesi cathode global p02\_init; p02\_init = 0; % arxiki timh gia tin piesi 02 % arxikes times, use for plant global pH2\_init\_plant; pH2\_init\_plant = 1; % arxiki timh gia tin piesi anodou global p\_cat\_init\_plant; p\_cat\_init\_plant = 1; % arxiki timh gia tin piesi cathode 88 ~~~~~~~~~~ %% Arxikopoiisisi toy PID gia pH2 - anode global q\_H2\_ss; = 2.591\*10^(-7); % steady state roi e3odoy q\_H2\_ss global q\_H2\_ss\_scale; q\_H2\_ss\_scale = 8\*2.591\*10^(-7); % steady state roi e3odoy max scale, old 10

global q\_H2\_ss\_qin; = 7\*2.591\*10^(-7); % steady state roi e3odoy max q\_H2\_ss\_qin scale global p\_H2\_ss; = 1; p\_H2\_ss % steady state piesi anodou 1 ata %% Arxikopoiisisi toy PID gia pO2, pH20 - cathode global q\_cat\_ss; = 1.2955\*10^(-7); % steady state roi e3odoy q\_cat\_ss global q\_cat\_ss\_scale; q\_cat\_ss\_scale = 45\*1.2955\*10^(-7); % steady state roi e3odoy max scale, old 60 global q\_cat\_ss\_qin; = 44\*1.2955\*10^(-7); % steady state roi e3odoy max q\_cat\_ss\_qin scale global p\_cat\_ss; = 1; % steady state piesi cathode 1 p\_cat\_ss ata %% Pressure PID Settings global PID\_P\_an; PID\_P\_an 40-4; % proportional for anode global PID\_I\_an; PID\_I\_an 12; % INTEGRAL for anode = global PID\_D\_an; = 0; % derivative for anode PID\_D\_an global PID\_P\_cat; PID\_P\_cat = 17-0.9; % proportional for cathode global PID\_I\_cat; PID\_I\_cat = 16-11; % integral term for cathode 88 ~~~~~~ %% Pressure Signal Generation global Sign\_pt\_type\_an; Sign\_pt\_type\_an = 1; % type of anode PT SP, 1 : const, 2 : step increase global Sign\_pt\_type\_cat; Sign\_pt\_type\_cat = 1; % type of cath PT SP, 1 : const, 2 : step increase %% J Signal Generation settings global Signal\_gen\_type; Signal\_gen\_type = % I 1 ramp, 2 step, 3 build, 4 const, 5 1; Pow PID global conf\_step\_time; conf\_step\_time = 500; % xronos gia bhmatiki allagi tou I global const\_J; const\_J = 0.1; % sta8eri timi gia to J (A/cm) %% init value for Vcell, Power global Vcell\_init; % ariki timh sto wire Vcell\_init = 0.00001; global Pow\_init; Pow\_init = 0.00001; global Vnerst\_comp\_init; Vnerst\_comp\_init = 0.00001; global Vcell\_init\_plant; Vcell\_init\_plant = 0.00001; % ariki timh sto wire global Pow\_init\_plant; Pow\_init\_plant = 0.00001; global Vnerst\_comp\_init\_plant; Vnerst\_comp\_init\_plant = 0.00001; ...... %% Power Control Settings global Power\_SP; = 20; Power SP % set point Watt global Signal\_Power\_type; Signal\_Power\_type = 2; % type of Power SP, 1 : const, 2 : step increase

```
%% Model-Simulation Params
global Tstop;
             = 15;
                          % xronos ektelesis
Tstop
global Kp;
          = 2;
                          % proportional for anode
Кp
global Ki;
Ki
             4;
                          % proportional for anode
global Kd;
Kd
          = 0;
                           % proportional for anode
%% Parameters for Concentration Losses
   global conc_m;
   conc_m = 0.000070377; % conc loss m*exp^(n*i)
   global conc_n;
   conc_n = 9.43829; % conc loss m*exp^(n*i)
   global act_est1;
   act_est1 = 1.631; % conc loss m*exp^(n*i)
%% Optimizer - Horizon Variables
global delta_t;
                             % dt gia ka8e bhma ston orizonta
delta_t=5;
global t1_opt;
                              % diastima gia to lo bhma
t1_opt = 5;
global t2_opt;
                              % diastima gia to 20 bhma
t2_opt = t1_opt+delta_t;
global t3_opt;
                              % diastima gia to 30 bhma
t3_opt = t1_opt+(2*delta_t);
global Power_SP_t1;
                             % SP tou Power gia to 10 bhma
Power_SP_t1 = P_SP1;
global Power_SP_t2;
                             % SP tou Power gia to 20 bhma
Power_SP_t2 = P_SP2;
global Power_SP_t3;
                              % SP tou Power gia to 30 bhma
Power_SP_t3 = P_SP3;
global curr_i0;
                              % Arxikes times gia to J
curr_i0=[0.06 0.06 0.06];
                              % arxikopoihsh metabliton , xrisi ston
global curr_i_out;
optim
curr_i_out=curr_i0(1);
global curr_i_out2;
curr_i_out2=curr_i0(2);
global curr_i_out3;
curr_i_out3=curr_i0(3);
global lsp;
lsp=9;
global lamda_SP_t1;
                            % SP tou lamda gia to 10 bhma
lamda_SP_t1 = lsp_1;
global lamda_SP_t2;
                             % SP tou lamda gia to 20 bhma
lamda_SP_t2 = lsp_2;
global lamda_SP_t3;
                             % SP tou lamda gia to 30 bhma
lamda_SP_t3 = lsp_3;
global lamda_init;
                            % arxiki timi gia to lamda
lamda_init = lamda_init_out;
%% Parameter for T change in the process
global T_mod_process;
T_mod_process = 0; % allagi t sto process kata -10 degC
```

# ПАРАРТНМА В

## Β.1 Δομή Μοντέλου (SIMULINK)

Το μοντέλο αποτελείται από τις εμπειρικές και τις φυσικοχημικές εξισώσεις που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 3. Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα τμήματα του μοντέλου :

- Ισοζύγιο μάζας
  - Υπολογισμός της μερικής πίεσης H<sub>2</sub>
  - Υπολογισμός της μερικής πίεσης O2
  - Υπολογισμός της μερικής πίεσης H<sub>2</sub>O
- Ανάπτυξη PID ελεγκτή για την ρύθμιση της πίεσης της ανόδου
- Ανάπτυξη PID ελεγκτή για την ρύθμιση της πίεσης της καθόδου
- Υπολογισμός των απωλειών
  - Απώλειες ενεργοποίησης και συγκέντρωση οξυγόνου
  - Απώλειες συγκέντρωσης
  - Ωμικές απώλειες
  - Απώλειες θερμοκρασίας
- Υπολογισμός δυναμικού του κελιού & Εξίσωση Nerst















# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

# Γ.1 Ταυτοποίηση Μοντέλου - Καμπύλες Ι-Ρ & Ι-V για Τ=170°C,190°C, 200°C





- Χαρακτηριστική καμπύλη I-P και I-V για θερμοκρασία T=190°C



- Χαρακτηριστική καμπύλη I-P και I-V για θερμοκρασία T=200°C



# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

## Δ.1 Εκτίμηση Παραμέτρων

% 13.07.2008
%parmeter estimation gia activation and concentration losses
%% load params

clear addpath('fc\_settings') addpath('fc\_sub')

%% experimental data

V_pemfc_ 0.720 0.261	_exp170=  0.703 0.241	0.900	0.880 0.600 0.2021:	0.860 0.554	0.840 0.503	0.820 0.454	0.800 0.407	0.780 0.352	0.762 0.300	0.740 0.280
I_pemfc_ 1.060	_exp170=0	(1/1)*[0. 1.870	.0001 3.550	0.030	0.060 8.420	0.100 10.570	0.160 13.630	0.270 16.040	0.450 16.880	0.700 18.560
18.650 V_pemfc_ 0.720	19.560 _exp180=  0.705	19.040 0.900 0.652	19.480 0.884 0.608	19.470] 0.862 0.554	; 0.842 0.505	0.822 0.454	0.803 0.407	0.781 0.350	0.762 0.305	0.740 0.280
0.261 I_pemfc_ 1.170	0.244 _exp180= 1.570	0.222 1/1)*[0. 2.010	0.207]; .0001 3.770	0.040 5.840	0.080 9.300	0.150 11.690	0.200 14.180	0.310 16.840	0.540 19.070	0.880 19.600
19.900 V_pemfc_ 0.740	20.630 _exp190=  0.722 0.261	20.200 0.910 0.705	20.940 0.901 0.654	21.520]; 0.880 0.603	; 0.862 0.551	0.842 0.508	0.822 0.456	0.803 0.400	0.781 0.349	0.761 0.300
U.280 I_pemfc_ 0.920 20 400	exp190=0 1.390	1/1)*[0. 1.880 20 750	0.222 0001 2.430 21 480	0.010 4.170 22 760	0.090 6.260 22 3001;	0.120 9.230	0.210 12.430	0.310 15.850	0.450 17.000	0.690 18.820
V_pemfc_ 0.766 0.302	_exp200=  0.740 0.283	0.920	0.910 0.708 0.241	0.900 0.650 0.220	0.884 0.608 0.2001;	0.862 0.552	0.844 0.508	0.822 0.454	0.803 0.400	0.788 0.349
I_pemfc_ 0.740 19.060	_exp200=0 0.990 20.730	1/1)*[0. 1.660 21.450	0001 2.300 21.820	0.050 2.730 21.700	0.070 4.930 22.430	0.110 6.820 21.940];	0.180 9.980	0.280 12.750	0.430 0. 15.950	550 17.920
P_pemfc_ 1.0368 5.10516	_exp170=  1.31461 4.58864	0 2.3146 4.42196	0.0264 3.306 3.93294	0.0516 4.66468 ];	0.084 5.31671	0.1312 6.18802	0.216 6.52828	0.351 5.94176	0.5334 5.568	0.7844 5.222
P_pemfc_ 1.1304 5.38443	_exp180=  1.41705 4.9288	0 2.45804 4.64868	0.03536 3.55072 4.45464	0.06896 5.1522 ];	0.1263 5.90345	0.1644 6.43772	0.24893 6.85388	0.42174 6.6745	0.67056 5.978	0.8658 5.572
P_pemfc_ 1.0286 5.684	_exp190=  1.35736 5.41575	0 1.71315 5.1552	0.00901 2.72718 5.05272	0.0792 3.77478 4.5715	0.10344 5.08573 ];	0.17682 6.31444	0.25482 7.2276	0.36135 6.8 6.56	0.53889 5818 6.12	0.70012
P_pemfc_ 0.75834 6.26046	_exp200=  1.2284 6.07035	0 1.656 5.69502	0.0455 1.93284 5.2297	0.063 3.2045 4.9346	0.09724 4.14656 4.388	0.15516 5.50896 ];	0.23632 6.477	0.35346 7.2413	0.44165 7.168	0.58312 6.65194
I_sim_t V_sim_t P_sim_t	<pre>tot=[]; tot=[]; tot=[];</pre>									
%% run	paramet	er esti	mation	- plot	I-V					
% ektel for t_r %t_num	lesi par num=1:4 n=4	am. est	imation	gia T=	170,180	,190,200	D			
T_e swi	exp=170+ itch T_e case 1 V_exp= I_exp=	(t_num* xp 70 V_pemfc I_pemfc	10-10); _exp170 _exp170	;						
	P_exp=	P_pemfc	_exp170	;						

V\_exp=V\_pemfc\_exp180;

case 180

```
I_exp=I_pemfc_exp180;
        P_exp=P_pemfc_exp180;
        case 190
        V_exp=V_pemfc_exp190;
        I_exp=I_pemfc_exp190;
        P_exp=P_pemfc_exp190;
        case 200
        V_exp=V_pemfc_exp200;
        I_exp=I_pemfc_exp200;
        P_exp=P_pemfc_exp200;
    end
    % arxikes times gia tis ektimomenes parametrous
    fc_data;
    global conc_m;
    conc_m = 0.09;
                               % conc loss m*exp^(n*i)
    global conc_n;
    conc_n = 1.1;
                                % conc loss m*exp^(n*i)
    global act_est1;
                               % conc loss m*exp^(n*i)
    act_est1 = 1.49514;
    global TEMPER;
    TEMPER = 273.15 + T_exp; % gia allagi 8ermokrasias
    global Tstop;
    Tstop
                    =
                      15;
                               % xronos ektelesis
    global Imax;
    Imax = 24;
                                % megisto reyma kypselis A
    sim PEMFC_x_opt;
    I_sim=yout(:,2);
    V_sim=yout(:,1);
    P_sim=yout(:,8);
    xroma='b';
    figure(10+t_num)
    hold on
    plot(I_sim,V_sim,'Color',xroma);
    set(gcf, 'Color', [1,1,1]);
    xlabel('I');
    ylabel('V');
    grid on;
    figure(20+t_num)
   hold on
    plot(I_sim,P_sim,'Color',xroma);
    set(gcf,'Color',[1,1,1]);
    xlabel('I');
    ylabel('P');
    grid on;
% experimental data - plot
   figure(10+t_num);
    hold on
    plot(I_exp, V_exp, 'o','Color','m');
    figure(20+t_num);
   hold on
   plot(I_exp, P_exp, 'o', 'Color', 'm');
% fit 1 - non lin regression params
E0=1.229;
A=25;
R=8.314;
```

```
%F=96485;
F=964853;
p_h2=1;
p_o2=0.93;
p_h2o=0.07;
T=T exp+273;
DS_0=85e-3;
To=298.15;
mem thick=178e-6;
L=14;
B=0.03;
N=8;
% fit 2 - model xoris ektimisi parametron
I_pemfc_exp=I_exp;
V_pemfc_exp=V_exp;
ka=[1.4954 0.09 1.1];
kal=ka(1);
ka2=ka(2);
ka3=ka(3);
V_pemfc_orig=E0+((T*R/(2*F))*(log((p_h2*p_o2^2)/p_h2o)))+...
(-ka1+0.00312*T-0.000187*T*(log(I_pemfc_exp/A))+(7.4e-
5)*T*(log(p_02/((5.08e6)*exp(-498/T)))))-...
((DS_0/(2*F))*(T-To))-...
(((I_pemfc_exp/A)*mem_thick).*(181.6*(1+0.03*(I_pemfc_exp/A)+0.062*((T/303)^2))
* . . .
((I_pemfc_exp/A).^2.5))./((L-0.634-3*(I_pemfc_exp/A))*exp(4.18*(T-303)/T))))-
(ka2*exp((I_pemfc_exp/A)*ka3));
figure(10+t_num)
hold on
plot(I_pemfc_exp,V_pemfc_orig,'-','Color','r');
figure(20+t_num)
hold on
plot(I_pemfc_exp,(I_pemfc_exp.*V_pemfc_orig),'-','Color','r');
% fit 3 - run fit for param estimation
    k=[1 1 1];
    I_pemfc_exp=I_exp;
    V_pemfc_exp=V_exp;
    switch T_exp
        case 170
            yp = nlinfit(I_pemfc_exp,V_pemfc_exp,@pemfc_170,k)
        case 180
           yp = nlinfit(I_pemfc_exp,V_pemfc_exp,@pemfc_180,k)
        case 190
           yp = nlinfit(I_pemfc_exp,V_pemfc_exp,@pemfc_190,k)
        case 200
            yp = nlinfit(I_pemfc_exp,V_pemfc_exp,@pemfc_200,k)
    end
    k1=yp(1);
    k2=yp(2);
    k3=yp(3);
    fc_run_v_sim
    hold on
    figure(10+t_num)
```

```
plot(I_pemfc_exp,V_pemfc_sim,'-','Color','g')
% after fit - put est params to model
    fc_data
    global conc_m;
    conc_m = k2;
                          % conc loss m*exp^(n*i)
    global conc_n;
                           % conc loss m*exp^(n*i)
    conc_n = k3;
    global act_est1;
   act_est1 = k1-(0.11+(t_num*0.03));
                                               % activation param
    sim PEMFC_x_opt;
   I_sim=yout(:,2);
    V_sim=yout(:,1);
    P_sim=yout(:,8);
    I_sim_tot=[I_sim_tot I_sim]
    V_sim_tot=[V_sim_tot V_sim]
    P_sim_tot=[P_sim_tot P_sim]
% plot gia sygkrisi arxikou model, expreimental data & me estimated
    xroma='c';
    figure(10+t_num);
   hold on
    plot(I_sim,V_sim,'Color',xroma);
    figure(10+t_num);
   hold on
   plot(I_exp, V_exp, 'o', 'Color', 'm');
    set(gcf, 'Color', [1,1,1]);
    xlabel('I');
   ylabel('V');
   grid on;
    ylim([0.0 1.2]);
    figure(20+t_num);
   hold on
    plot(I_sim,P_sim,'Color',xroma);
    ylim([0.0 9]);
% plot experimental & model with estimated params
    xroma='c';
    figure(60+t_num);
   hold on
   plot(I_sim,V_sim,'Color',xroma);
   figure(60+t_num);
   hold on
    plot(I_exp, V_exp, 'o', 'Color', 'm');
    set(gcf, 'Color', [1,1,1]);
   xlabel('I');
   vlabel('V');
    grid on;
    ylim([0.0 1.2]);
    xlim([0.0 Imax]);
end;
%% plot ta telika I-V & I-P
plot(I_sim,V_sim_tot)
figure(88)
plot(I_sim,P_sim_tot)
   ylim([0.0 8]);
```

## ПАРАРТНМА Е

function [curr\_i\_out,resn,resid,exitfl,outp] = fc\_optimizer...

## Ε.1 Υλοποίηση βελτιστοποιητή

```
(P_error,V_in,P_in,Ner_in,pH2_in,pcat_in,P_SP1,P_SP2,P_SP3,p02_in,lsp_1,lsp_2,
lsp_3,lamda_init_out)
% Ziogou Chrisa - ziochr@cperi.certh.gr - Ylopoihsh belistopoihth
% xrisi LSQNONLIN gia step SP sto Power + optimization
% params : P_error,V_in,P_in,Ner_in,pH2_in,pcat_in
88
% Initialize plant variables in model
%% Power Control Settings
global Power_SP;
                  = 3;
                                % set point Watt
Power_SP
global Signal_Power_type;
                                % type of P SP, 1 : const, 2 : step
Signal_Power_type = 1;
increase
%% Model-Simulation Params
global Tstop;
               = 15;
Tstop
                               % xronos ektelesis
%% Optimizer - Horizon Variables
global delta_t;
                                 % dt gia ka8e bhma ston orizonta
delta_t=5;
global t1_opt;
                                 % diastima gia to 10 bhma
t1_opt = 5;
global t2_opt;
                                 % diastima gia to 20 bhma
t2_opt = t1_opt+delta_t;
global t3_opt;
                                 % diastima gia to 30 bhma
t3_opt = t1_opt+(2*delta_t);
                                 % SP tou Power gia to lo bhma
global Power_SP_t1;
Power_SP_t1 = P_SP1;
global Power_SP_t2;
                                 % SP tou Power gia to 20 bhma
Power_SP_t2 = P_SP2;
global Power_SP_t3;
                                 % SP tou Power gia to 30 bhma
Power_SP_t3 = P_SP3;
global curr_i0;
                                 % Arxikes times gia to J
curr_i0=[0.06 0.06 0.06];
                                 % arxikopoihsh metabliton , xrisi ston
global curr_i_out;
optim
curr_i_out=curr_i0(1);
global curr_i_out2;
curr_i_out2=curr_i0(2);
global curr_i_out3;
curr_i_out3=curr_i0(3);
global lsp;
lsp=9;
global lamda_SP_t1;
                                 % SP tou lamda gia to 10 bhma
lamda_SP_t1 = lsp_1;
global lamda_SP_t2;
                                % SP tou lamda gia to 20 bhma
lamda_SP_t2 = lsp_2;
global lamda_SP_t3;
                                % SP tou lamda gia to 30 bhma
lamda_SP_t3 = lsp_3;
global lamda_init;
                               % arxiki timi gia to lamda
lamda_init = lamda_init_out;
```

```
%% Parameter for T change in the process
global T_mod_process;
T_mod_process = 0;
                       % allagi t sto process kata -X degC
%% variables for optim
resn=0;
resid=0;
exitfl=0;
outp=0;
%% LOAD MODEL
PEMFC_x_opt;
                        % Load the model
%% KLHSH BELTISTOPOHTH
  options = optimset('LargeScale','on','Diagnostics','on',...
      'Display','iter','TolX',0.01,'TolFun',0.001);
  [curr_i,resn,resid,exitfl,outp] = lsqnonlin(@tracklsq, curr_i0, [0.05],
[0.68], options);
 curr_i_out = curr_i;
%% BELTISTOPOIHTHS
   function F = tracklsq(curr_i)
       % function F = tracklsq(pid)
       curr_i_out=curr_i(1);
       curr_i_out2=curr_i(2);
       curr_i_out3=curr_i(3);
       % Compute function value
       simopt = simset('solver','ode4','SrcWorkspace','base','DstWorkspace',
            ... 'base', 'SaveFormat', 'Array'); % Initialize sim options
       [tout,xout,yout_a] = sim('PEMFC_x_opt',[0 Tstop],simopt);
       w P = 0.5;
       w_1 = 0.5;
       F =
           w_P*((abs( ((yout_a(:,8)+P_error)-yout_a(:,18)) ...
           ./yout_a(:,18)))
           + w_l*((abs( yout_a(:,13)-yout_a(:,19) ))...
           ./yout_a(:,19)));
       last_n=length(F);
       % F plant model weight*[(model+error)-plant] lplant lmodel
       format short;
       Ff = [F yout_a(:,18) yout_a(:,8) \dots
            w_P*((abs((yout_a(:,8)+P_error)-yout_a(:,18)))./yout_a(:,18))...
            yout_a(:,19) yout_a(:,13) ...
            w_l*((abs(yout_a(:,13)-yout_a(:,19)))./yout_a(:,19)) ];
       format short;
       Ff(last_n,:);
       cur_i_opt=[curr_i_out curr_i_out2 curr_i_out3];
       a=[tout F yout_a(:,8) yout_a(:,15) yout_a(:,16) yout_a(:,17)
yout_a(:,13)];
   end
end
```

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ

### ΣΤ.1 Κώδικας κλήσης υπομοντέλων και υλοποίησης MPC σχήματος

```
%% Ziogou Chrisa - ziochr@cperi.certh.gr - MPC
% find max P,lamda & define desired trajectories
% mpc cycle : opt, run
% OFF-LINE ANIXNEYSH MEGISTOU
clear;
clc;
addpath('fc_settings');
addpath('fc_sub');
warning off;
% Find max P
ora = clock;
fc_data
global Signal_gen_type;
Signal_gen_type = 1; % I 1 ramp, 2 step, 3 build, 4 const, 5 Pow PID
global TEMPER;
TEMPER = 273.15 + 180;
                          % gia allagi 8ermokrasias
global A;
         25;
                           % epifaneia cell cm2
А
      =
global Imax;
                           % megisto reyma kypselis A
Imax = 25;
   sim('PEMFC_x_opt');
°
   I_sim=yout(:,2);
   V_sim=yout(:,1);
   P_sim=yout(:,8);
   figure(22);
   hold on
   plot(I_sim,P_sim,'Color','m');
   ylim([0.0 9]);
%
[Pow_max,Pow_max_thesi]=max(yout(:,8))
I_Powmax = yout(Pow_max_thesi,2)
Pow_0 = 0.1;
Pow_steps=4;
Pow_SP_step= ((Pow_max) - Pow_0) / Pow_steps
%% optimization 1
fc_opt_data;
global lsp;
lsp=7;
global lamda_SP_t1;
                              % SP tou lamda gia to 10 bhma
lamda_SP_t1 = 36;
global lamda_SP_t2;
                              % SP tou lamda gia to 20 bhma
lamda_SP_t2 = 29;
global lamda_SP_t3;
                              % SP tou lamda gia to 30 bhma
lamda_SP_t3 = 19;
P_SP1 = Pow_0 + Pow_SP_step
P_SP2 = Pow_0 + Pow_SP_step*2
P_SP3 = Pow_0 + Pow_SP_step*3
[curr_i_out,resnorm,resid,exitfl,outp] = fc_optimizer...
(0,Vcell_init,Pow_init,Vnerst_comp_init,pH2_init,p_cat_init,P_SP1,P_SP2,P_SP3,
pO2_init...
```

```
,lamda_SP_t1,lamda_SP_t2,lamda_SP_t3,lamda_init);
curr_i_out
% lo run
curr_i_out_1 = curr_i_out
fc_data
                   % ---- initial values for global variables & model
parameters
fc_mpc_init_params % ---- initial value for parameters used by
PEMFC_dyn_2model
step_num =0
                  % ---- execution step number
global const_J;
                       curr_i_out_1(1) % sta8eri timi gia to J (A/cm)
const_J
                  =
global T_mod_process;
T_mod_process = -20;
                           % allagi t sto process kata -10 degC
% curr_i_out = curr_i_out_1
[tout,xout,yout_a] = sim('PEMFC_x_mpc',[0 Tstop]);
P_error = yout_a(:,22)-yout_a(:,8) % ---- meas - model
newy=[yout_a(:,22),yout_a(:,8),P_error];
run_err=[P_error];
pomeas=[yout_a(:,22)];
pomod=[yout_a(:,8)];
ptime=[tout];
psp=[zeros(length(tout),1)+P_SP1];
lamda_model=[yout_a(:,13)];
lamda_plant=[yout_a(:,27)];
lsp_plot=[zeros(length(tout),1)+lamda_SP_t1];
j sp=const J;
fc_mpc_save_states % ---- apo8hkeysh arxikes times apo run & system
                % states press, vcell, pow, vnerst (plant & model),p02_init
% optimization 2
% -- params --- P_error,V_in,P_in,Ner_in,pH2_in,pcat_in
%fc_opt_data;
P_SP1=Pow_0 + Pow_SP_step*2
P_SP2=Pow_0 + Pow_SP_step*3
P_SP3=Pow_0 + Pow_SP_step*4
global lsp;
lsp=7;
global lamda_SP_t1;
                                 % SP tou lamda gia to 10 bhma
lamda_SP_t1 = 29;
global lamda_SP_t2;
                                 % SP tou lamda gia to 20 bhma
lamda_SP_t2 = 19;
global lamda_SP_t3;
                                 % SP tou lamda gia to 30 bhma
lamda_SP_t3 = 13;
[curr_i_out,resnorm,resid,exitfl,outp] = fc_optimizer...
(0,Vcell_init,Pow_init,Vnerst_comp_init,pH2_init,p_cat_init,P_SP1,P_SP2,P_SP3,
pO2_init...
    ,lamda_SP_t1,lamda_SP_t2,lamda_SP_t3,lamda_init);
curr_i_out
% 20 run
fc_mpc_init_params % ---- initial value for parameters used by
PEMFC_dyn_2model
step_num = step_num+1; % ---- execution step number
global T_mod_process;
T_mod_process = -20;
                      % allagi t sto process kata -10 degC
```

```
[tout,xout,yout_a] = sim('PEMFC_x_mpc',[0 Tstop]);
P_error = yout_a(:,22)-yout_a(:,8); % ---- meas - model
fc_mpc_append_arrayresults % ---- append results after run
fc_mpc_save_states % ---- apo8hkeysh arxikes times ----
% optimization 3
% -- params --- P_error,V_in,P_in,Ner_in,pH2_in,pcat_in
P_SP1=Pow_0 + Pow_SP_step*3
P_SP2=Pow_0 + Pow_SP_step*4
P_SP3=Pow_0 + Pow_SP_step*4
lsp=7;
global lamda_SP_t1;
                                % SP tou lamda gia to 10 bhma
lamda_SP_t1 = 19;
global lamda_SP_t2;
                                % SP tou lamda gia to 20 bhma
lamda_SP_t2 = 13;
global lamda_SP_t3;
                                 % SP tou lamda gia to 30 bhma
lamda_SP_t3 = 13;
[curr_i_out,resnorm,resid,exitfl,outp] = fc_optimizer...
(0,Vcell_init,Pow_init,Vnerst_comp_init,pH2_init,p_cat_init,P_SP1,P_SP2,P_SP3,
pO2_init...
   ,lamda_SP_t1,lamda_SP_t2,lamda_SP_t3,lamda_init);
curr_i_out
% 30 run
fc_mpc_init_params % ---- initial value for parameters used by
PEMFC_dyn_2model
step_num =step_num+1; % ---- execution step number
global T_mod_process;
T_mod_process = -20;
                          % allagi t sto process kata -10 degC
[tout,xout,yout_a] = sim('PEMFC_x_mpc',[0 Tstop]);
P_error = yout_a(:,22)-yout_a(:,8); % ---- meas - model
fc mpc append arrayresults % ---- append results after run
fc_mpc_save_states % ---- apo8hkeysh arxikes times ----
% optimization 4
% -- params --- P_error,V_in,P_in,Ner_in,pH2_in,pcat_in
P_SP1=Pow_0 + Pow_SP_step*4
P_SP2=Pow_0 + Pow_SP_step*4
P_SP3=Pow_0 + Pow_SP_step*4
lsp=13;
lamda_SP_t1 = lsp;
lamda_SP_t2 = lsp;
lamda_SP_t3 = lsp;
[curr_i_out,resnorm,resid,exitfl,outp] = fc_optimizer...
(0,Vcell_init,Pow_init,Vnerst_comp_init,pH2_init,p_cat_init,P_SP1,P_SP2,P_SP3,
pO2_init...
   ,lamda_SP_t1,lamda_SP_t2,lamda_SP_t3,lamda_init);
curr_i_out
% 40 run
fc_mpc_init_params % ---- initial value for parameters used by
PEMFC_dyn_2model
step_num =step_num+1; % ---- execution step number
global T_mod_process;
T_mod_process = -20;
                          % allagi t sto process kata -10 degC
[tout,xout,yout_a] = sim('PEMFC_x_mpc',[0 Tstop]);
P_error = yout_a(:,22)-yout_a(:,8); % ---- meas - model
```

```
fc_mpc_append_arrayresults % ---- append results after run
fc_mpc_save_states % ---- apo8hkeysh arxikes times ----
88 ~~~~~~~~~~
               ~~~~~~~~~~~~~
% optimization 5
% -- params --- P_error,V_in,P_in,Ner_in,pH2_in,pcat_in
P_SP1=Pow_0 + Pow_SP_step*4
P_SP2=Pow_0 + Pow_SP_step*4
P_SP3=Pow_0 + Pow_SP_step*4
1sp=13;
lamda_SP_t1 = lsp;
lamda_SP_t2 = lsp;
lamda_SP_t3 = lsp;
[curr_i_out,resnorm,resid,exitfl,outp] = fc_optimizer...
(0,Vcell_init,Pow_init,Vnerst_comp_init,pH2_init,p_cat_init,P_SP1,P_SP2,P_SP3,
p02_init...
    ,lamda_SP_t1,lamda_SP_t2,lamda_SP_t3,lamda_init);
curr_i_out
% 50 run
fc_mpc_init_params % ---- initial value for parameters used by
PEMFC_dyn_2model
step num = step num+1; % ---- execution step number
global T_mod_process;
T_mod_process = -20;
                             % allagi t sto process kata -10 degC
[tout,xout,yout_a] = sim('PEMFC_x_mpc',[0 Tstop]);
P_error = yout_a(:,22)-yout_a(:,8); % ---- meas - model
fc_mpc_append_arrayresults % ---- append results after run
fc_mpc_save_states % ---- apo8hkeysh arxikes times ---
88 ~~~~~~~~
% optimization 6
P_SP1=Pow_0 + Pow_SP_step*4
P_SP2=Pow_0 + Pow_SP_step*4
P_SP3=Pow_0 + Pow_SP_step*4
lsp=13;
lamda_SP_t1 = lsp;
lamda_SP_t2 = lsp;
lamda_SP_t3 = lsp;
[curr_i_out,resnorm,resid,exitfl,outp] = fc_optimizer...
(0,Vcell_init,Pow_init,Vnerst_comp_init,pH2_init,p_cat_init,P_SP1,P_SP2,P_SP3,
pO2_init...
    ,lamda_SP_t1,lamda_SP_t2,lamda_SP_t3,lamda_init);
curr_i_out
% 60 run
fc_mpc_init_params % ---- initial value for parameters used by
PEMFC_dyn_2model
step_num =step_num+1; % ---- execution step number
global T_mod_process;
T_mod_process = -20;
                            % allagi t sto process kata -10 degC
[tout,xout,yout_a] = sim('PEMFC_x_mpc',[0 Tstop]);
P_error = yout_a(:,22)-yout_a(:,8); % ---- meas - model
fc_mpc_append_arrayresults % ---- append results after run
fc_mpc_save_states % ---- apo8hkeysh arxikes times ----
%% final plots
pow_all=[pomeas,pomod,psp,run_err];
figure(88)
plot(ptime,pow_all);
```

Ρύθμιση συστήματος κυψέλης καυσίμου βασισμένης σε MPC και ανίχνευση βέλτιστου σημείου λειτουργίας

set(gcf, 'Color',[1,1,1]);grid on; lamda\_all=[lamda\_model,lamda\_plant,lsp\_plot];

figure(89)
plot(ptime,lamda\_all);
set(gcf,'Color',[1,1,1]);grid on;

etime(clock,ora)