



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

Σχολή Μηχανικών

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Τομέας Ενέργειας

**Τρισδιάστατη Μοντελοποίηση Κυψελών  
Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων**

**Δημήτριος Β. Κουκούλης**

Διπλωματική εργασία για την απόκτηση

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ**

**Επιβλέποντες:**

Δρ. Καβαδίας Κοσμάς Αναπληρωτής Καθηγητής  
κ. Τζελέπης Στέφανος Επιστημονικός Συνεργάτης

**Αθήνα, Ιούλιος 2023**





# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

Σχολή Μηχανικών

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Τομέας Ενέργειας

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

### Τρισδιάστατη Μοντελοποίηση Κυψελών Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων

---

**Δημήτριος Β. Κουκούλης**

**Επιβλέποντες:**

Δρ. Καβαδίας Κοσμάς Αναπληρωτής Καθηγητής  
κ. Τζελέπης Στέφανος Επιστημονικός Συνεργάτης

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική Επιτροπή:

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Δρ. Καβαδίας  
Κοσμάς Αναπληρωτής  
Καθηγητής

Δρ. Ζαφειράκης  
Δημήτριος Επίκουρος  
Καθηγητής

Δρ. Νίκας  
Κωσταντίνος  
Στέφανος Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2023

Copyright © - Κουκούλης Β. Δημήτριος, 2023

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 στον συγγραφέα.

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

#### **ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Κουκούλης Δημήτριος του Βασιλείου, με αριθμό μητρώου 18392077 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, της Σχολής Μηχανικών, του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο Δηλών



---

**Κουκούλης Δημήτριος**





# Ευχαριστίες

Τα τελευταία πέντε χρόνια, 2018 – 2023, πέρασαν σαν νερό.

Ήρθαν φίλοι και έφυγαν, με άλλους γίναμε γνωστοί και με άλλους αδελφοί. Το σίγουρο είναι πως όλοι τους πρόσφεραν ένα λιθαράκι στη ζωή μου. Τώρα που αναλογίζομαι την καθημερινότητά μου στη σχολή, βλέπω πως όλοι μας αντιμετωπίζουμε τους ίδιους δαίμονες, απλά κάποιοι τους κοιτούσαν κατάματα, ενώ άλλοι τους απέφευγαν.

Προσωπικά θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο Διδάκτορα Τζελέπη Στέφανο που δίχως αυτόν η διπλωματική μου εργασία δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί. Μου πρόσφερε τις γνώσεις του, με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Γνώσεις οι οποίες είναι ορόσημο για την συνέχεια της ακαδημαϊκής μου σταδιοδρομίας. Τον Δρ. Καββαδία Κοσμά, ο οποίος με εμπιστεύθηκε, μπορώ να πω, με σχεδόν κλειστά μάτια, όταν μου ανέθετε το θέμα αυτό. Πρέπει να τον ευχαριστήσω και για την συστατική επιστολή που έγραψε όταν τη χρειάστηκα για την αίτηση του μεταπτυχιακού μου στο Πολυτεχνείο της Δανίας.

Θέλω να ευχαριστήσω από καρδιάς τον Δρ. Ζαφειράκη Δημήτριο και τον κ. Χριστόπουλο Κωσταντίνο με τους οποίους αναπτύχθηκε μια πολύ φιλική σχέση τα τελευταία δύο χρόνια και ό,τι γνωρίζω πάνω στα ενεργειακά είναι κυριότερα λόγω αυτών. Με το ενδιαφέρον και την υπομονή που έδειξαν, με βοήθησαν να καταλάβω ένα μεγάλο φάσμα ενεργειακών εφαρμογών που καλύπτουν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το εργαστήριο Ήπιων Μορφών Ενέργειας του τμήματός μου είναι ιδιαίτερα αξιόλογο και θέλω να ευχηθώ σε όλους τα καλύτερα.

Τους γονείς μου θέλω να ευχαριστήσω από καρδιάς, καθώς με βοήθησαν, ο καθένας με τον δικό του ιδιαίτερο τρόπο, να βρίσκω καθημερινά την δύναμη να προχωράω ακόμη και ένα μικρό βήμα στη ζωή μου.

Τέλος, θέλω να αναφέρω και στους ανθρώπους που βρίσκονται σε καθημερινή βάση στο πλάι μου, όπου δίχως αυτούς, η καθημερινότητά μου θα ήταν πολύ βαρετή.

Εύχομαι σε όλους τα καλύτερα και ελπίζω να ιδρυθεί η πολυτεχνική σχολή, που τόσα χρόνια μας έχουν αφήσει οι πολιτικοί να φοβόμαστε για το ποιόν του διπλώματος που θα μας αποδώσει το ΠΑ.Δ.Α.

# Περίληψη

Η διπλωματική αυτή διατριβή μελετά τις κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων. Έχει χωριστεί σε 5 κεφάλαια που το καθένα πραγματεύεται ένα διαφορετικό ζήτημα. Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο διεξάγεται μια εκτενής και λεπτομερής συζήτηση για το μέλλον του υδρογόνου. Αυτή η συζήτηση έχει ως αφετηρία το διεθνές περιβάλλον και κλείνει με την Ελλάδα, παρουσιάζοντας τα σχέδια που πρόκειται να υλοποιηθούν. Εν τέλει, το κεφάλαιο αυτό συνοψίζεται με μια σύντομη, αλλά αναλυτική παρουσίαση πάνω στους τρόπους παραγωγής υδρογόνου, τα χρώματα του, τους τύπους κυψελών καυσίμου που υφίστανται και τους λόγους που προσομοιώθηκε η κυψέλη καυσίμου τύπου P.E.M. Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται τα βασικά εξαρτήματα μιας κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων. Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο αναφέρονται οι απώλειες των κυψελών καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων. Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο αναπτύσσεται εξονυχιστικά το μαθηματικό μοντέλο, στο οποίο βασίστηκε η προσομοίωση αυτής της διπλωματικής. Σε αυτό αναφέρονται όλες οι διαφορικές εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να προσομοιωθούν τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου. Τέλος, στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο παράγονται δεδομένα από ποικίλες προσομοιώσεις και το μοντέλο επικαιροποιείται από πρόσφατα άρθρα και παλαιά βιβλιογραφία.

## ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Πράσινη ενέργεια, ΑΠΕ, Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, υδρογόνο, πράσινο υδρογόνο, κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, παγκόσμιες στρατηγικές υδρογόνου, μείωση ποσοτήτων πλατίνης και άνθρακα, επικαιροποίηση μοντέλου κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, 3D μοντελοποίηση

# **3-D MODELING OF PROTON EXCHANGE** **MEMBRANE FUEL CELL**

## **Abstract**

This dissertation thesis studies proton exchange fuel cells. It has been divided into 5 chapters each dealing with a different issue. Chapter 1 provides an extensive and detailed discussion upon the future of hydrogen. This discussion starts globally and concludes with Greece, presenting the projects that are to be implemented. Finally, this chapter is summarized with a short but detailed presentation on the different ways of producing hydrogen, its colours, the different type of fuel cells that exist and the reasons why the P.E.M. fuel cell was simulated. Chapter 2 presents the basic components of a proton exchange membrane fuel cell. Chapter 3 discusses the losses of proton exchange fuel cells. Chapter 4 thoroughly develops the mathematical model on which the simulation of this thesis was based on. Differential equations are explained thoroughly, because they are used to simulate the physical phenomena that take place in the fuel cell. Finally, Chapter 5 talks about the results from a variety of simulations and the model is updated from recent articles and old literature.

## **KEY WORDS**

Green energy, Renewable energy, Renewable energy sources, hydrogen, green hydrogen, proton exchange fuel cell, global hydrogen strategies, platinum and carbon reduction, proton exchange fuel cell model update, 3D modelling

## Πίνακας περιεχομένων

1.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1.1	Περιβάλλον, πληθυσμός, παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση & θεσμική πολιτική 1	
1.2	Παγκόσμια ενέργεια & εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου .....	2
1.3	Ευρωπαϊκές & Ελληνικές πολιτικές – Τάσεις υιοθέτησης ΑΠΕ & υδρογόνου 7	
1.4	Τρόποι & τύποι παραγωγής υδρογόνου .....	15
1.4.1	Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά Καύσιμα .....	15
1.4.2	Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας .....	16
1.4.3	Τα «χρώματα» του υδρογόνου .....	17
1.5	Τύποι κυψελών καυσίμου .....	18
2.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ .....	24
2.1	Αρχή λειτουργίας .....	24
2.1.1	Βασικές Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις & Θερμότητα Αντίδρασης .....	24
2.1.2	Θεωρητικό έργο & δυναμικό .....	25
2.2	Τμήματα της κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων .....	26
2.2.1	Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων .....	27
2.2.2	Ηλεκτρόδια (Άνοδος & Κάθοδος) .....	29
2.2.3	Στρώμα διάχυσης αερίου .....	31
2.2.4	Διπολικές πλάκες .....	31
2.3	Σημασία προσομοίωσης & βιβλιογραφική ανασκόπηση .....	32
2.3.1	Μαθηματική μοντελοποίηση, βιβλιογραφική Ανασκόπηση .....	33
2.3.2	Χωρικές διαστάσεις .....	34
2.3.3	Κατάσταση λειτουργίας του μοντέλου κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων .....	36
3.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΤΑΣΗΣ ΣΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ .....	38
3.1	Απώλειες διέλευσης .....	38
3.2	Απώλειες ενεργοποίησης .....	39
3.3	Ωμικές απώλειες .....	41
3.4	Απώλειες συγκέντρωσης .....	41
3.5	Θερμοκρασία, υγρασία, πίεση .....	42
3.6	Φαινόμενο διπλού οριακού στρώματος .....	42

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ .....	45
4.1 Γεωμετρικό μοντέλο.....	45
4.2 Διαφορικές εξισώσεις Brinkman – Stokes στις πλευρές ανόδου & καθόδου 46	
4.2.1 Κανάλια Ροής .....	46
4.2.2 Καταλυτικές Επιφάνειες, Ιοντική Μembrάνη & Στρώματα Διάχυσης...47	
4.2.3 Προσομοιώσεις εισροής και εκροής. ....	49
4.3 Ιοντική & ηλεκτρονική αγωγιμότητα, Butler - Volmer .....	50
4.3.1 Πορώδης ιοντική μεμβράνη – καταλυτικές επιφάνειες – στρώματα διάχυσης αερίων (Ηλεκτρολύτης & Ηλεκτρόδια).....	50
4.4 Χημικά στοιχεία, εξισώσεις Maxwell - Stefan.....	53
4.4.1 Υπολογισμοί Maxwell – Stefan για μη-πορώδη τμήματα .....	53
4.4.2 Υπολογισμοί Maxwell – Stefan για πορώδη εξαρτήματα .....	55
4.4.3 Οριακές συνθήκες.....	56
4.5 Θερμότητα, εξισώσεις Fourier .....	57
4.6 Σύζευξη φυσικών φαινομένων .....	58
4.6.1 Σύζευξη φαινομένων ροής μάζας.....	58
4.6.2 Παραγωγή θερμότητας από ηλεκτροχημικές ενώσεις .....	59
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ & ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΝ .....	61
5.1 Επικύρωση προσομοίωσης.....	61
5.1.1 Σύγκριση γεωμετρικών & λειτουργικών παραμέτρων με βιβλιογραφία 62	
5.1.2 Καμπύλη πόλωσης & προσέγγιση ελαχίστων τετραγώνων .....	64
5.2 Ανάλυση διαφορετικών περιπτώσεων καταλυτικών επιφανειών .....	66
5.2.1 Καμπύλες πόλωσης των υποθέσεων.....	67
5.2.2 Διάχυση & συναγωγή χημικών στοιχείων .....	71
5.2.3 Διάχυση & κλάσμα μάζας χημικών στοιχείων.....	73
5.2.4 Εξέταση διάχυσης διαφορετικών σεναρίων .....	74
5.2.5 Κατανομή θερμοκρασιών, συγκέντρωση νερού και πυκνότητες ρεύματος.....	76
5.3 Σύγκριση 1 <sup>ης</sup> περίπτωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίας και πιέσεις .....	83
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΦ’ ΟΛΗΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	84

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	86
-------------------	----

### Πίνακας περιεχομένων γραφημάτων

Γράφημα 1.2-1: Παγκόσμια πρωτογενής κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή από το 1960-2021.....	3
Γράφημα 1.2-2: Κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας από το 1965-2021 για παραγωγή ηλεκτρισμού. ....	6
Γράφημα 1.2-3: Ετήσιες εκπομπές CO <sub>2</sub> ανά περιοχή του κόσμου από 1960-2021.....	6
Γράφημα 1.2-4: Παγκόσμια συγκέντρωση Αερίων του Θερμοκηπίου και πρόβλεψη της συγκέντρωσής τους μέχρι το 2050 ώστε να αυξηθεί η Παγκ. Θερμ. κατά 1,5 & 2 °C .....	7
Γράφημα 1.3-1: Ποσοστό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ για το διάστημα 1985-2022. ....	9
Γράφημα 1.3-2: Ευρωπαϊκή, συνολική κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ανά καύσιμο & συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα έως το 2022 πρόβλεψη μέχρι το 2050.....	9
Γράφημα 1.3-3: Εισαγωγές φυσικού αερίου ανάλογα την χώρα εταίρο για το έτος 2021 (σε δισεκατομμύρια m <sup>3</sup> ).....	10
Γράφημα 3.1-1: Πτώση τάσης λόγω απωλειών διέλευσης & διαρροής υδρογόνου. ....	39
Γράφημα 3.2-1: Πτώση τάσης λόγω απωλειών ενεργοποίησης.....	40
Γράφημα 3.3-1: Πτώση τάσης λόγω ωμικών απωλειών. ....	41
Γράφημα 3.4-1: Πτώση τάσης λόγω απωλειών συγκέντρωσης.....	42
Γράφημα 5.1-1: Σύγκριση καμπυλών πόλωσης κυψελών καυσίμου.....	65
Γράφημα 5.1-2: Καμπύλες πόλωσης, σύγκριση με βιβλιογραφία.....	65
Γράφημα 5.2-1: Καμπύλες πόλωσης περιπτώσεων. ....	67
Γραφήματα 5.2-2: Συνολικά γραφήματα αποκλίσεων σε σχέση με την 1 <sup>η</sup> υπόθεση. ....	70
Γράφημα 5.2-3: 1 <sup>ο</sup> σενάριο, διάχυση και συναγωγή στην πλευρά της ανόδου.....	72
Γράφημα 5.2-4: 1 <sup>ο</sup> σενάριο, διάχυση και συναγωγή στην πλευρά της καθόδου.....	72
Γράφημα 5.2-5: 1 <sup>ο</sup> σενάριο σύγκριση διάχυσης και κλάσμα μάζας υδρογόνου στην άνοδο. ....	73

Γράφημα 5.2-6: 1 <sup>ο</sup> σενάριο σύγκριση διάχυσης και κλάσμα μάζας οξυγόνου στην κάθοδο.....	74
Γράφημα 5.2-7: Σύγκριση διάχυσης στην πλευρά της ανόδου μεταξύ σεναρίων 1 & 5. ....	75
Γράφημα 5.2-8: Σύγκριση διάχυσης στην πλευρά της καθόδου μεταξύ σεναρίων 1 & 5. ....	75
Γράφημα 5.3-1: Σύγκριση θερμοκρασιών και πιέσεων 1 <sup>ης</sup> υπόθεσης.....	83



## Πίνακας περιεχομένων εικόνων

Εικόνα 1.3-1: Σχηματική αναπαράσταση σχεδίου REPowerEU. ....	11
Εικόνα 1.5-1: Αρχή λειτουργίας Αλκαλικής Κυψέλης Καυσίμου. ....	20
Εικόνα 1.5-2: Αρχή λειτουργίας Φωσφορικού Οξέος Κυψέλη Καυσίμου. ....	20
Εικόνα 1.5-3: Αρχή λειτουργίας Κυψέλες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων. .....	21
Εικόνα 1.5-4: Αρχή λειτουργίας Κυψέλες καυσίμου Στερεού Οξειδίου. ....	21
Εικόνα 1.5-5: Αρχή λειτουργίας Κυψελών Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων.....	22
Εικόνα 2.2-1: Μοναδιαία Κυψέλη Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων, σχεδιάγραμμα [63].....	27
Εικόνα 2.2-2: Δομή Πολυμερούς Υπερφθοροσουλφονικών. [64, p. 3].....	28
Εικόνα 2.2-3: Σχηματική αναπαράσταση $SO_3 - & H_3O +$ στο υλικό Nafion. [66] ..	29
Εικόνα 2.2-4: Τρισδιάστατη απεικόνιση κατάλυσης υδρογόνου. [68] .....	30
Εικόνα 2.2-5: Τριφασικό όριο. [64].....	30
Εικόνα 2.2-6: Απεικόνιση με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως. Αριστερά: Ύφασμα από άνθρακα & Δεξιά: Χαρτί ανθρακονημάτων.[64, p. 26] .....	31
Εικόνα 2.2-7: Σχηματική αναπαράσταση διπολικών πλακών. [69] .....	32
Εικόνα 2.3-1: Φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην Κυψέλη Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων. [60].....	33
Εικόνα 3.6-1: Φαινόμενο φορτίου διπλού στρώματος.....	43
Εικόνα 3.6-2: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φαινομένου διπλού στρώματος.....	44
Εικόνα 4.1-1: Ονοματολογία εξαρτημάτων κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων. ....	45
Εικόνα 4.3-1: Μονωμένα εξαρτήματα κυψέλης καυσίμου σε σχέση με τα υπόλοιπα. .....	52
Εικόνα 5.1-1: Σχηματική αναπαράσταση πειράματος μετρήσεων Yang [90].....	61
Εικόνα 5.2-1: Γραμμή τομής κυψέλης καυσίμου για τον υπολογισμό της διάχυσης, παράλληλα με τον άξονα των z. ....	71

## Πίνακες

Πίνακας 1.3-1: Ενημερωμένες Εθνικές Καθορισμένες Συνεισφορές υπό το πλαίσιο της Συμφωνίας του Παρισιού. ....	13
Πίνακας 2.1-1: Τιμές ενθαλπίας & εντροπίας για τα αντιδρώντα, προϊόντα (25°C & 1 atm).....	25
Πίνακας 4.2-1: Ονοματολογία μεταβλητών των διαφορικών εξισώσεων Brinkman-Stokes.....	48
Πίνακας 4.3-1: Ονοματολογία μεταβλητών των διαφορικών εξισώσεων Ohm.....	50
Πίνακας 4.4-1: Ονοματολογία μεταβλητών των διαφορικών εξισώσεων Maxwell – Stefan.....	54
Πίνακας 4.4-2: Ονοματολογία μεταβλητών που διέπουν την μήτρα Maxwell – Stefan για διάχυση.....	55
Πίνακας 4.5-1: Ονοματολογία μεταβλητών της διαφορικής εξίσωσης μεταφοράς θερμότητας.....	57
Πίνακας 5.1-1: Σύγκριση γεωμετρικών διαστάσεων.....	62
Πίνακας 5.1-2: Σύγκριση λειτουργικών παραμέτρων.....	63
Πίνακας 5.1-3: Σύγκριση χαρακτηριστικών καταλυτικών επιφανειών.....	63
Πίνακας 5.2-1: Διαφορετικά σενάρια συγκεντρώσεων Pt-C, στην άνοδο & στην κάθοδο.....	66



### 1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### 1.1 Περιβάλλον, πληθυσμός, παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση & θεσμική πολιτική

Τα ορυκτά καύσιμα, υπεύθυνα για την κάλυψη της ενεργειακής ζήτησης του σύγχρονου κόσμου, σταδιακά φτάνουν στο σημείο κορεσμού τους [1], πράγμα που νομοτελειακά οδηγεί στην ανάδυση νέων τεχνολογιών και μορφών παραγωγής ενέργειας, πιο φιλικών προς το περιβάλλον. Άλλωστε, το περιβάλλον έχει υποστεί διαχρονικά τεράστιες καταστροφές από τις μέχρι τώρα πρακτικές παραγωγής ενέργειας. Είναι, επομένως, απαραίτητο να αναδιαμορφωθεί ο ενεργειακός χάρτης, με τρόπο που νέες πιο βιώσιμες λύσεις θα ξεπροβάλουν και θα αντικαταστήσουν τις παραδοσιακές, παρωχημένες, αντιπεριβαλλοντικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας που συνδέονται με τα ορυκτά καύσιμα και κυριαρχούν ακόμα. Ήδη έχουν ληφθεί παγκοσμίως σχέδια δράσης για τον περιορισμό της κλιματικής αλλαγής, με αρχή την συμφωνία του Παρισιού, στην οποία έχει τεθεί ο στόχος του να μην αυξηθεί πάνω από 2 °C η θερμοκρασία του πλανήτη έως το τέλος του 21<sup>ου</sup> αιώνα. Είναι γνωστό παγκοσμίως πως για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος πρέπει να ακολουθηθούν πολιτικές οι οποίες θα προσελκύουν δημόσιες και ιδιωτικές επενδύσεις, που εν τέλει θα μειώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Το υδρογόνο δύναται να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη, ως καύσιμο ή ως ενεργειακός φορέας με πολυποίκιλες εφαρμογές στους τομείς της βιομηχανίας, των μεταφορών και των κτηριακών εγκαταστάσεων. Ως εκ τούτου, φαίνεται ως μια αρκετά προσιτή λύση για το άμεσο μέλλον, καθώς μπορεί να απανθρακοποιήσει τις βιομηχανικές διεργασίες και να λειτουργήσει επικουρικά σε τομείς που η μείωση των εκπομπών άνθρακα είναι δύσκολη.

Ο παγκόσμιος πληθυσμός τις επόμενες δεκαετίες θα αυξηθεί και ως απόρροια παράλληλη αύξηση θα παρουσιαστεί και στον ενεργειακό τομέα. Σύμφωνα με τη σύνοψη της εξέλιξης του παγκόσμιου πληθυσμού που διεξήχθη από τον Οργανισμό Ηνωμένων Εθνών, ο παγκόσμιος πληθυσμός στις αρχές του έτους 2050, θα υπερβεί τα 9,7 δισεκατομμύρια [2]. Αύξηση, δηλαδή, που αντιστοιχεί σε 21,25% του ήδη υπάρχοντος πληθυσμού, σε μόλις τρεις δεκαετίες. Πρέπει να αναφερθεί ότι το 1950 ο πληθυσμός βρισκόταν στο επίπεδο των 2,5 δισεκατομμυρίων [2] και το 2022 έφτασε τα 8 δις. Παρουσιάζεται μια αύξηση 5,5 δις ανθρώπων σε περίπου επτά δεκαετίες (220% αύξηση, σε σχέση με το 1950). Ως εκ τούτου, η αύξηση που προβλέπεται για το διάστημα 2022 – 2050 θα ισούται σχεδόν με το 1/3 της αύξησης που παρατηρήθηκε το διάστημα 1950 – 2022. Επομένως, εύκολα μπορεί να γίνει αντιληπτή η αναγκαιότητα κάλυψης μιας τεράστιας αναμενόμενης ενεργειακής ζήτησης, την οποία θα κληθεί να αντιμετωπίσει το σύνολο των κρατών του πλανήτη σε ένα βραχύ χρονικό διάστημα. Το παραπάνω γεγονός, συνάμα με την επιδίωξη της απανθρακοποίησης, πρέπει να ωθήσει τις παγκόσμιες επενδύσεις στη δημιουργία μίας νέας ενεργειακής μίξης, η οποία θα σταματήσει τη λειτουργία των υπαρχουσών

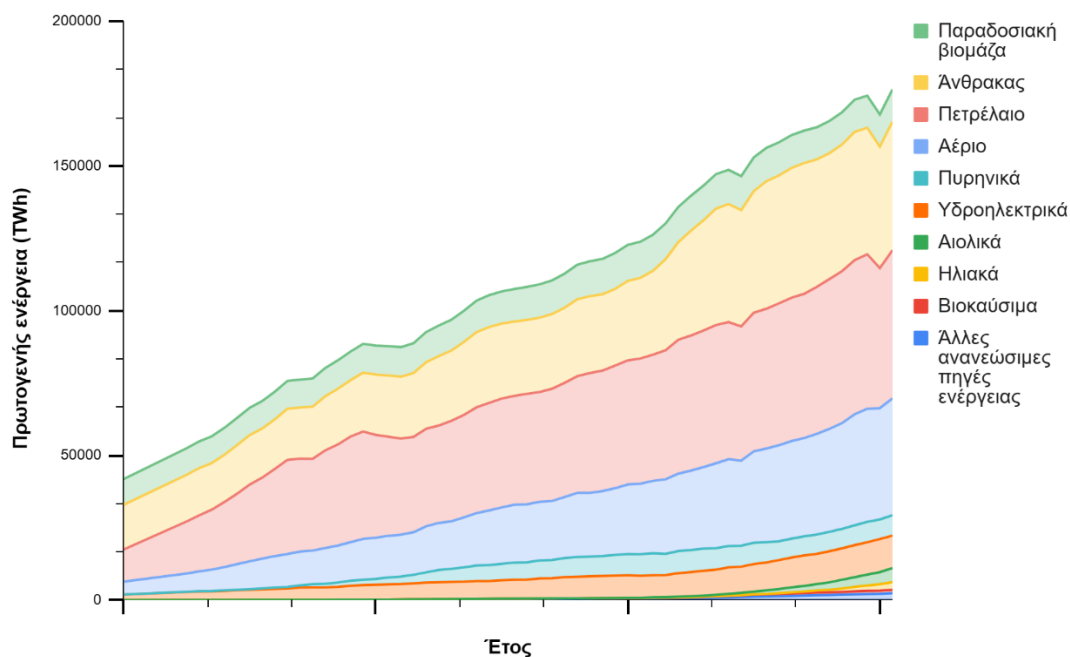
μονάδων ορυκτών καυσίμων και ταυτόχρονα θα πιέσει στην κατασκευή εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας με μηδενικούς ρύπους.

Η ενεργειακή βιωσιμότητα και οι περιβαλλοντικοί στόχοι βασίζονται εξ' ολοκλήρου στις πολιτικές που ακολουθούνται παγκόσμια. Οι τεχνολογίες χαμηλής ή μηδενικής εκπομπής άνθρακα, χρειάζονται υψηλά αρχικά επενδυτικά κεφάλαια [3, p. 229]. Το γεγονός αυτό εμποδίζει τους επενδυτές να στρέψουν το ενδιαφέρον τους προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Κατά το έτος 2000, πολύ λίγες χώρες παγκοσμίως είχαν θέσει σε ισχύ πολιτικές που στόχευαν στο να χρησιμοποιηθούν οι ΑΠΕ. Το έτος 2010, μόνο 45 χώρες είχαν θέσει στόχους εδραίωσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ενώ το 2017 ήδη είχαν υιοθετήσει 180 χώρες μέτρα για κατασκευή ΑΠΕ [3, p. 226]. Αυτός ο αυξητικός ρυθμός θεσμοθέτησης μέτρων είχε ως αποτέλεσμα, το διάστημα μεταξύ 2000 – 2020, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας να αυξήσουν την διείσδυση τους στον ενεργειακό χάρτη, από 754 GW σε 2799 GW [4, p. 21]. Συνοψίζοντας τα παραπάνω, γίνεται δεκτός ο ισχυρισμός πως οι πολιτικές ιδεολογίες και τα νομοθετικά πλαίσια που υιοθετούν οι χώρες-κράτη, κατέχουν τον κυρίαρχο ρόλο στη «χάραξη» του δρόμου προς την εκμηδένιση των ρύπων του θερμοκηπίου, και την δυνατότητα να ωθήσουν δημόσιες και ιδιωτικές επενδύσεις στον χώρο των ΑΠΕ.

### 1.2 Παγκόσμια ενέργεια & εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου

Ο σύγχρονος πολιτισμός έχει βασιστεί πλήρως στα ορυκτά καύσιμα και δίχως αυτά θα έπαυε να υφίσταται ο κόσμος όπως τον γνωρίζουμε. Οι κατοικίες θερμαίνονται από ορυκτά καύσιμα, τα κτίρια κατασκευάζονται από υλικά φτιαγμένα από ορυκτά καύσιμα, οι σοδειές τροφίμων καλλιεργούνται με τη χρήση των ορυκτών καυσίμων ακόμα και η επικοινωνία εξ αποστάσεως βασίζεται σε ενέργεια παραχθείσα από κάποιο εργοστάσιο που κατά πάσα πιθανότητα χρησιμοποιεί ορυκτά καύσιμα. Ακόμα και το ίδιο το ποδήλατο αφήνει περιβαλλοντικό αποτύπωμα, καθώς το εργοστάσιο που το παρήγαγε, χρησιμοποίησε ορυκτά καύσιμα. Είναι φανερό πόσο εξαρτημένος είναι ο άνθρωπος από την ενέργεια για να μπορέσει να δημιουργήσει, να καινοτομήσει και να εξελιχθεί ως είδος. Τα ορυκτά καύσιμα, είναι ο κινητήριος ενεργειακός μοχλός τα τελευταία 60 χρόνια. Αυτό φαίνεται άλλωστε και από το Γράφημα 1.2-1 [5], το οποίο δείχνει πως περίπου το 80% της παγκόσμιας παραχθείσας ενέργειας, προέρχεται από αυτά. Η παγκόσμια οικονομία αναφέρει ο Jeremy Rifkin στο βιβλίο του «Η οικονομία του Υδρογόνου» χαρακτηρίζεται ως συγκεντρωτική και ιεραρχική καθώς δομείται πάνω στην κυριαρχία των ορυκτών καυσίμων. Περισσότερο από έναν αιώνα, οι γεωπολιτικές αντιπαραθέσεις υπήρξαν σε πολύ μεγάλο βαθμό συνώνυμες των πετρελαϊκών πολιτικών. Οι χώρες που πέτυχαν να ελέγξουν το πετρέλαιο κατόρθωσαν αστρονομικού επιπέδου ευημερία ενώ οι χώρες που δεν κατάφεραν να εξασφαλίσουν κάποιο μερίδιο στην πετρελαϊκή αγορά, περιθωριοποιήθηκαν. Έντεκα κολοσσοί όπως η ExxonMobil, Shell, Bp, Lukoil από τις οποίες κάποιες είναι ιδιωτικές και άλλες δημόσιες, έχουν στην κατοχή τους

την συνολική ροή ενέργειας ολόκληρου του πλανήτη. Αυτός ο «μοναρχικός» έλεγχος πάνω στους ενεργειακούς πόρους, έστρεψε τις οικονομίες των κρατών στην ανάπτυξη συγκεντρωτικών οικονομικών μοντέλων σε όλο το φάσμα της βιομηχανίας. Συνάμα με την τεράστια τεχνολογική εξέλιξη που έχει επιτευχθεί τα τελευταία 60 χρόνια (η εξέλιξη αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ευημερία που απολαμβάνει ο σύγχρονος πολιτισμός), γίνεται αντιληπτό πως πρέπει να γίνουν υπέρογκες προσπάθειες ώστε να μεταστραφεί η ανθρωπότητα προς την πράσινη ενέργεια.



Γράφημα 1.2-1: Παγκόσμια πρωτογενής κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή από το 1960-2021.

Οι ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες ενίσχυσαν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αυτό δημιούργησε πολλούς προβληματισμούς για την βιωσιμότητα του ανθρώπου στον πλανήτη και τέθηκαν στόχοι που θα μειώσουν την αδιάκοπη αυξανόμενη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα. Πρώτη και πολύ βασική συμφωνία ήταν το πρωτόκολλο του Κιότο, το οποίο υποχρέωνε τα μέλη που το υπέγραψαν σε οικονομικές δεσμεύσεις, μηχανισμούς συμμόρφωσης και ελέγχους εκπομπών αέριων ρύπων. Το 2010 η συμφωνία του Κανκούν συνέχισε το εγχείρημα και για πρώτη φορά καταγράφηκαν επίσημα στόχοι για την αύξηση έως 1,5 – 2 °C της θερμοκρασίας του πλανήτη, δίχως όμως να υπάρχει μια ξεκάθαρη άποψη για το τι πρέπει να γίνει. Τα επόμενα χρόνια αντικαταστάθηκε από την συμφωνία του Παρισιού, στην οποία κατατέθηκαν σχέδια δράσης και αντιμετώπισης των αερίων του. Συγκεκριμένα, ένα πολύ σημαντικό μέτρο που τέθηκε στη συμφωνία αυτή, είναι ότι κάθε πέντε χρόνια πρέπει να ενημερώνονται οι Εθνικές Καθορισμένες Συνεισφορές (Ε.Κ.Σ. ή N.D.C.) από όλα τα μέλη που συμμετέχουν. Προβλέποντας με αυτό το τρόπο, ότι οι επόμενες Ε.Κ.Σ. θα είναι πιο φιλόδοξες από τις προηγούμενες.

Η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, φαίνεται ότι έχει αυξηθεί ανά τις δεκαετίες στο Γράφημα 1.2.2 [6], [7] για όλες τις Ηπείρους της γης. Από το 2000 φαίνεται πως η Ασία κατέχει την πρώτη θέση και έχει πάρει την ανιούσα, λόγω των ασταμάτητων βιομηχανικών δραστηριοτήτων που λαμβάνουν χώρα. Η βόρεια Αμερική, κατατάσσεται δεύτερη και η Ευρώπη τρίτη, αντίστοιχα και οι δύο με πολύ χαμηλότερες ενεργειακές ανάγκες σε σχέση με την Ασία. Η μέση Ανατολή, η κεντρική και νότια Αμερική καθώς και η Αφρική καταναλώνουν σχεδόν 10000 TWh λιγότερο από την Ευρώπη. Παρόμοια τάση έχει ακολουθηθεί και για τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για την ίδια περίοδο Γράφημα 1.2-3 [8]. Δηλαδή, φαίνεται ότι οι Ασιατικές χώρες παράγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες CO<sub>2</sub>, έπειτα είναι οι Αμερικανικές περιοχές και τη τρίτη θέση τη κατέχει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Συνολικά το έτος 2021 οι εκπομπές CO<sub>2</sub> έφτασαν το επίπεδο των 36,6 Gt, αυτός ο αριθμός συνοδεύεται και με την μεγαλύτερη ετήσια αύξηση εκπομπών στα χρονικά (παρουσιάζεται τέτοια αύξηση λόγω του Covid-19). Βλέποντας αυτά τα στατιστικά στοιχεία, εύλογα προκύπτει το ερώτημα εάν οι θεσπισμένες νομοθετικές ρυθμίσεις έχουν κάποιο αποτέλεσμα.

Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) [9, p. 24] αναφέρει πως παρουσιάζεται μια γιγαντιαία αναγκασία πτώση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, ώστε να είναι απτός ο στόχος περιορισμού της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1,5 ή 2 °C έως τα τέλη του αιώνα. Ειδικότερα, οι τωρινές εθνικές νομοθετικές ρυθμίσεις, πιθανολογεί η IPCC, ότι δεν θα μπορέσουν να είναι αντάξιες των περιστάσεων και η αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας θα ξεπεράσει τους 2 °C. Στο Γράφημα 1.2-4, παρουσιάζονται οι ποσότητες των αερίων του θερμοκηπίου που πρέπει να εκπέμπονται παγκόσμια ώστε να περιοριστεί η κλιματική αλλαγή. Εάν συνεχιστούν οι τωρινές πολιτικές, θα υπάρξει μέχρι το 2030 μια μικρή σταθεροποίηση των εκπομπών, όμως μετά από αυτό οι αυξήσεις ως το 2050 θα είναι δραματικές. Πρέπει επομένως, να θεσμοθετηθούν ρυθμίσεις οι οποίες θα αποφέρουν άμεσα βιώσιμα αποτελέσματα. Λόγου χάρη, για να αυξηθεί μέχρι 1,5°C η θερμοκρασία του πλανήτη, θα πρέπει να υπάρξει μια πρόσθετη μείωση των Ε.Α.Θ. (Εκπομπών Αερίων του Θερμοκηπίου) κατά  $16 - 23 \left[ \text{GtCO}_2 \frac{\text{eq.}}{\text{year}} \right]$ . Συμπερασματικά, πρέπει τα κράτη να εφαρμόσουν αποτελεσματικότερες νομοθετικές ρυθμίσεις και ειδικότερα πάνω στη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> καθώς αυτό αποτελεί πάνω από το 50% των Ε.Α.Θ.

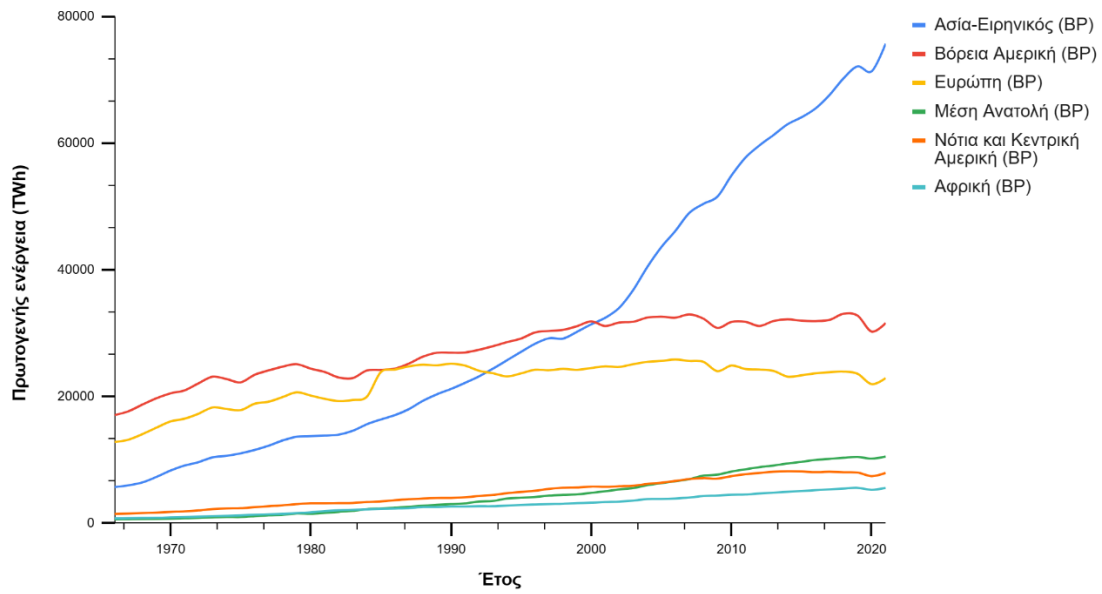
Το υδρογόνο είναι μια βιώσιμη λύση που μπορεί βραχυπρόθεσμα να αντικαταστήσει τομείς που είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από τα συμβατικά καύσιμα. Ειδικότερα, το υδρογόνο θεωρείται φορέας ενέργειας, επομένως είναι κατάλληλο για εφαρμογές εκτός δικτύων ηλεκτρικού ρεύματος ή για εφαρμογές που χρειάζονται υψηλή πυκνότητα ενέργειας [10, p. 9]. Τομείς που είναι δύσκολο να χρησιμοποιήσουν τον ηλεκτρισμό ως κύρια πηγή ενέργειας και επομένως χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, καθώς χρειάζονται γιγαντιαίες ποσότητες είναι οι βιομηχανίες τσιμέντου, χάλυβα, χημικών και ναυτιλίας. Για παράδειγμα στη βιομηχανία παραγωγής χάλυβα μεγάλες ποσότητες άνθρακα καταναλώνονται στους

υψικάμινους για να παραχθεί χάλυβας. Με τη χρήση του κύκλου της άμεσης αναγωγής με καύσιμο το (πράσινο) υδρογόνο, η πρωτογενή διαδρομή παραγωγής χάλυβα γίνεται ουδέτερη ως προς τις εκπομπές άνθρακα και απομακρύνεται εντελώς από τα ορυκτά καύσιμα [11, p. 8]. Στη χημική βιομηχανία, η εξοικονόμηση άνθρακα μπορεί να φτάσει τα επίπεδα των 17 Mtoe έως το 2030 [12, p. 241], εάν χρησιμοποιηθεί το πράσινο υδρογόνο σε εφαρμογές που είναι αναγκαία η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες.

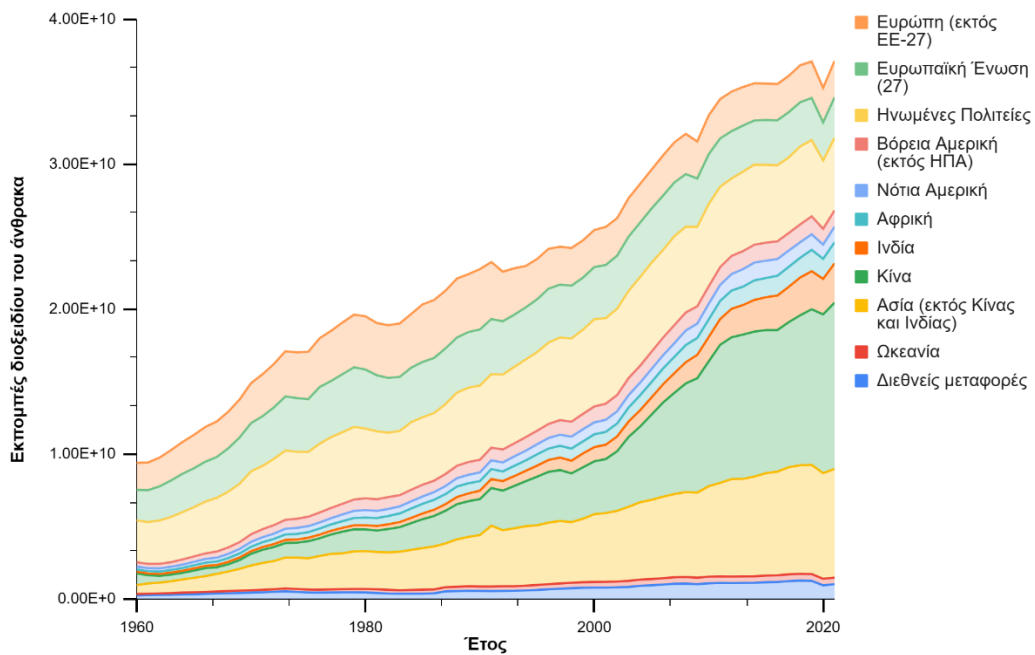
Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας (International Energy Agency) επισημαίνει πέντε βασικούς κανόνες που πρέπει να ακολουθήσουν οι πολιτικοί φορείς ώστε να εδραιωθεί το υδρογόνο στην αγορά [12, p. 181]. Αυτοί είναι:

- Καθορισμός στόχων και μακροπρόθεσμο πολιτικό όραμα για την εδραίωση του υδρογόνου στο γενικό πλαίσιο ενεργειακής πολιτικής, ώστε να είναι βέβαιοι οι επενδυτές ως προς την ακεραιότητα του.
- Πολιτικές που θα δημιουργήσουν τεχνητή ανάγκη ζήτησης για υδρογόνο, παραγόμενο από πηγές χαμηλών ποσοτήτων άνθρακα.
- Πολιτικές μετριασμού του επενδυτικού κινδύνου για νέα έργα που σχετίζονται με την παραγωγή και χρήση του υδρογόνου, ώστε να χρηματοδοτούνται ευκολότερα και να επισπευσθούν οι διαδικασίες πραγματοποίησής τους.
- Προώθηση έργων έρευνας και ανάπτυξης (R&D), επίδειξη έργων στρατηγικής σημασίας και ανταλλαγή γνώσεων, ώστε να μειωθούν τα επενδυτικά κόστη και να αποκτήσουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα.
- Θεσμοθέτηση κατάλληλων θεσμικών πλαισίων, προτύπων και συστημάτων πιστοποίησης.

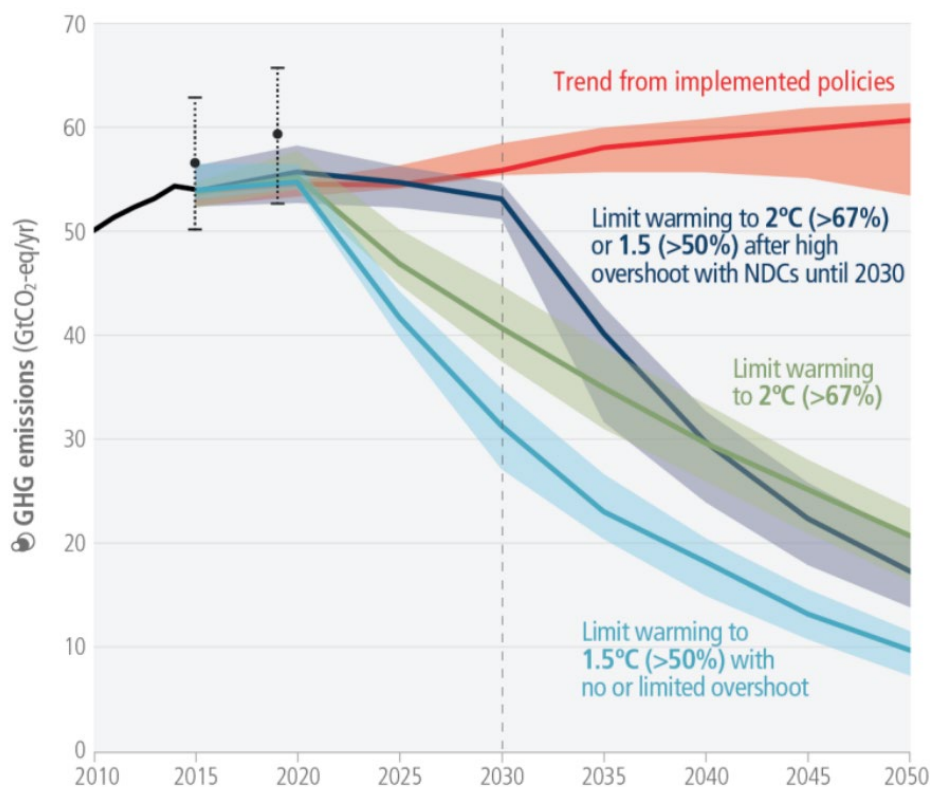




Γράφημα 1.2-2: Κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας από το 1965-2021 για παραγωγή ηλεκτρισμού.



Γράφημα 1.2-3: Ετήσιες εκπομπές CO<sub>2</sub> ανά περιοχή του κόσμου από 1960-2021.



Γράφημα 1.2-4: Παγκόσμια συγκέντρωση Αερίων του Θερμοκηπίου και πρόβλεψη της συγκέντρωσής τους μέχρι το 2050 ώστε να αυξηθεί η Παγκ. Θερμ. κατά 1,5 & 2 °C

### 1.3 Ευρωπαϊκές & Ελληνικές πολιτικές – Τάσεις υιοθέτησης ΑΠΕ & υδρογόνου

Από το έτος 2015 το Ευρωπαϊκή Κοινοβούλιο είχε αντιληφθεί πόσο σημαντικό ήταν να θεσπιστεί η Ενεργειακή Ένωση με επίκεντρο μια οικονομία χαμηλών Ε.Α.Θ. [13, p. 4]. Η Ευρώπη από το 1985 έως το 2005, κατείχε 2% – 5% χαμηλότερο μερίδιο παραχθείσας ηλεκτρικής ενέργειας από Α.Π.Ε. σε σχέση με την Βόρεια Αμερική (Γράφημα 1.3-1, [14]). Οι δύο αυτές ήπειροι μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους. Στα δημογραφικά στοιχεία της Ευρωπαϊκής Ένωσης καταγράφηκαν 446,8 εκατομμύρια άνθρωποι [15]. Αντίστοιχα για την Βόρεια Αμερική (Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής & Καναδά), ο πληθυσμός που καταγράφηκε στο 2022, ήταν 368,8 εκατομμύρια άνθρωποι [16]. Επομένως, βλέποντας το ιστορικό της Ευρώπης, το μερίδιο ηλεκτρικής ενέργειας από Α.Π.Ε. παραμένει σταθερό για το διάστημα 1985 – 2005 και αυξάνεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς μετά το έτος 2006, φτάνοντας το ~40% το 2022. Αντίθετα, στην Βόρεια Αμερική το 2022 το μερίδιο παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από Α.Π.Ε. κυμαίνεται κοντά στο 27%, ποσοστό που έχει αυξηθεί κατά 7% συνολικά από το 1985 έως το 2022.

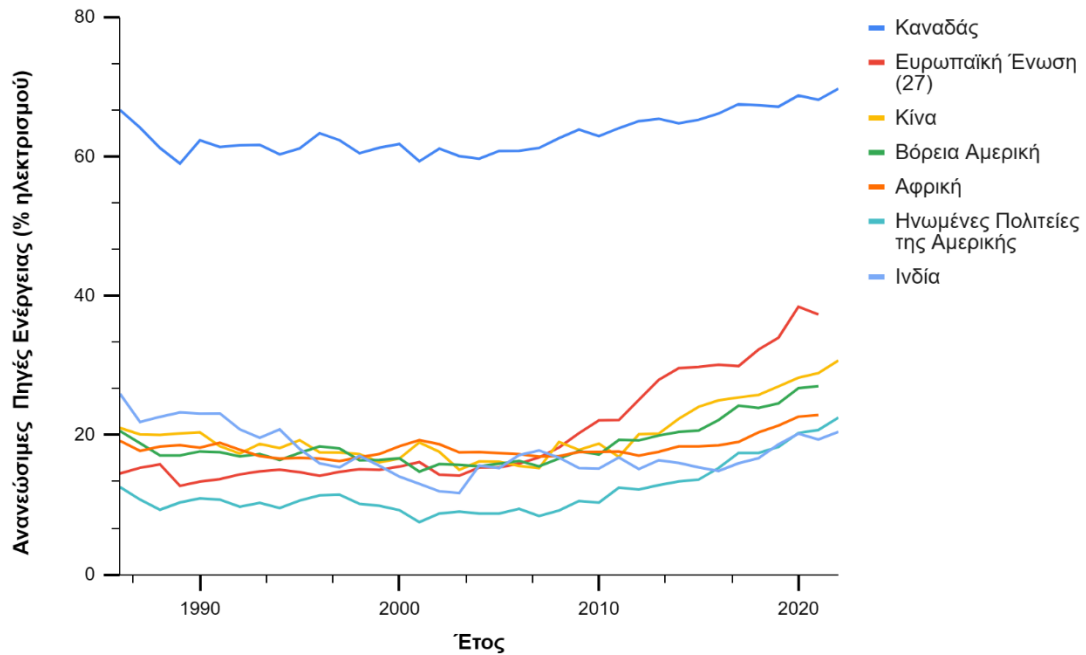
Όσον αφορά στην σύγκριση των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, λοιπόν, κατέχουν πολύ χαμηλότερο ποσοστό στην παραγωγή ενέργειας από Α.Π.Ε., σε σχέση

με τον Καναδά. Ταυτόχρονα από το Γράφημα 1.2.3, οι Η.Π.Α. είναι από τους μεγαλύτερους ρυπαντές διοξειδίου του άνθρακα σε όλο το κόσμο. Όλα αυτά δείχνουν πως στην πραγματικότητα δεν γίνονται έμπρακτες κινήσεις από τις αντίστοιχες κυβερνήσεις των Η.Π.Α. ώστε να μειωθούν οι Ε.Α.Θ.

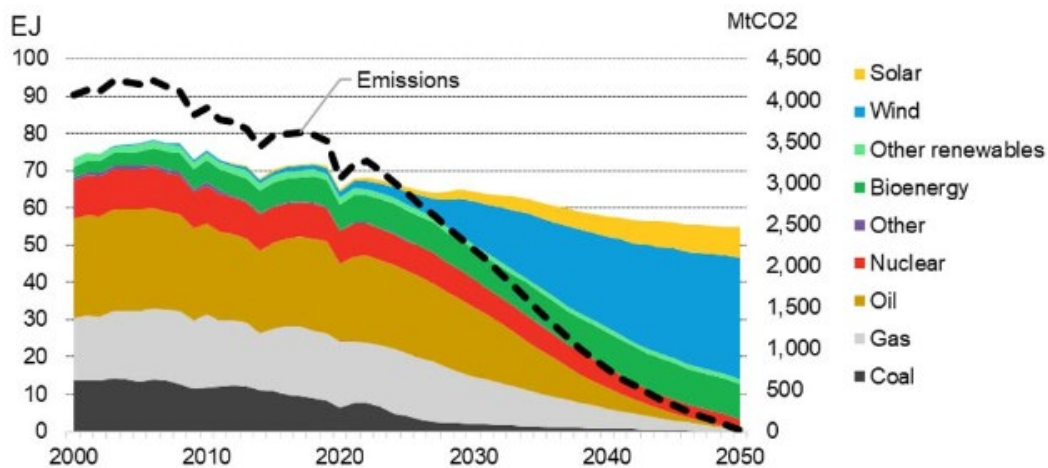
Συγκρίνοντας τώρα την Ευρωπαϊκή Ένωση με τον Καναδά ( χώρα η οποία κατέχει πολύ υψηλό ποσοστό μεριδίου Α.Π.Ε.), συμπεραίνουμε ότι αναλογικά με τον πληθυσμό, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας βασιζόμενη στις Α.Π.Ε. και των εκπομπών CO<sub>2</sub>, η Ε.Ε. έχει ήδη χαράξει έναν δρόμο προς την πράσινη ενέργεια.

Η ανανέωση των Ε.Κ.Σ., στην οποία επιβάλλεται να συμμετέχουν όλα τα μέλη που έχουν υπογράψει την συμφωνία του Παρισιού, πραγματοποιήθηκε το Σεπτέμβριο του 2022. Γενικά, μέχρι τότε, 194 χώρες ήδη είχαν υποβάλλει Ε.Κ.Σ. εκ των οποίων οι 162 υπέβαλλαν εκ νέου ή ανανεωμένες Ε.Κ.Σ. ώστε να συμβαδίζουν με τις οδηγίες της προαναφερθέντας συμφωνίας. Στον Πίνακα 1.3-1 [17, p. 250], αναγράφονται συγκεκριμένες ανανεώσεις Ε.Κ.Σ. Η Ε.Ε. έθεσε πτώση των Ε.Α.Θ. τουλάχιστον κατά 55% έως το 2030, δημιουργώντας τον πιο φιλόδοξο στόχο σε σχέση με τα υπόλοιπα μέλη.

Η οικοδόμηση μιας οικονομίας βασιζόμενη στο υδρογόνο είναι αναγκαία, ώστε να εδραιωθεί αυτό στην ενεργειακή αγορά. Προκειμένου το υδρογόνο να παραχθεί, να διανεμηθεί και εν τέλει να καταναλωθεί, όπως για παράδειγμα το φυσικό αέριο, θα πρέπει να υφίσταται ζήτηση στην αγορά. Η ζήτηση προέρχεται είτε από πραγματική ανάγκη είτε από τεχνητή ανάγκη. Λόγου χάρη το φυσικού αέριο είναι πάρα πολύ διαδεδομένο στην Ευρώπη, καθώς η Ένωση αποφάσισε να το χρησιμοποιήσει ως βραχυπρόθεσμο εναλλακτικό καύσιμο επειδή είναι το «καθαρότερο» μεταξύ των ορυκτών καυσίμων, ωστόσο οι ΑΠΕ και τα άλλα καύσιμα (μηδενικής εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου) να εδραιωθούν στην αγορά ενέργειας Γράφημα 1.3-2 [18]. Από το προαναφερθέν γράφημα, είναι φανερό πως οι Ευρωπαϊκοί ρυθμοί μείωσης της κατανάλωσης από πετρέλαιο και γαιάνθρακα είναι πολύ μεγαλύτεροι σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό μείωσης του Φ.Α. έως το έτος 2050. Ως αποτέλεσμα, η Ευρώπη δημιούργησε μια τεχνητή ανάγκη για αγορά Φ.Α. αναγκάζοντας τους τομείς της βιομηχανίας, μεταφοράς και άλλων, να προσαρμοστούν και να στρέψουν το ενδιαφέρον τους προς αυτό. Με τον ίδιο τρόπο, δηλαδή με την δημιουργία τεχνητής ανάγκης για υδρογόνο, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει στόχο να νομοθετήσει. Ταυτόχρονα, ενισχύει οικονομικά επενδύσεις οι οποίες θα αποφέρουν μείωση του κόστους των καθαρών τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας και θα εξασφαλίσουν την ανταγωνιστικότητα, μεταξύ αυτών και των συμβατικών εγκαταστάσεων. Τα παραπάνω θα προασπίσουν συνολικά την οικονομία του υδρογόνου.



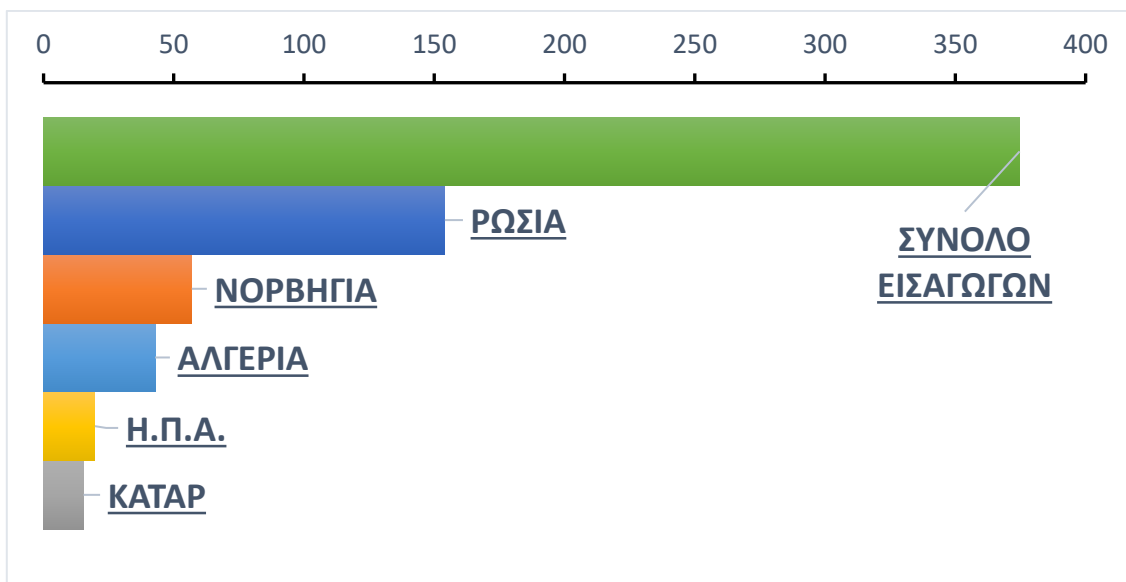
Γράφημα 1.3-1: Ποσοστό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ για το διάστημα 1985-2022.



Γράφημα 1.3-2: Ευρωπαϊκή, συνολική κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ανά καύσιμο & συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα έως το 2022 πρόβλεψη μέχρι το 2050.

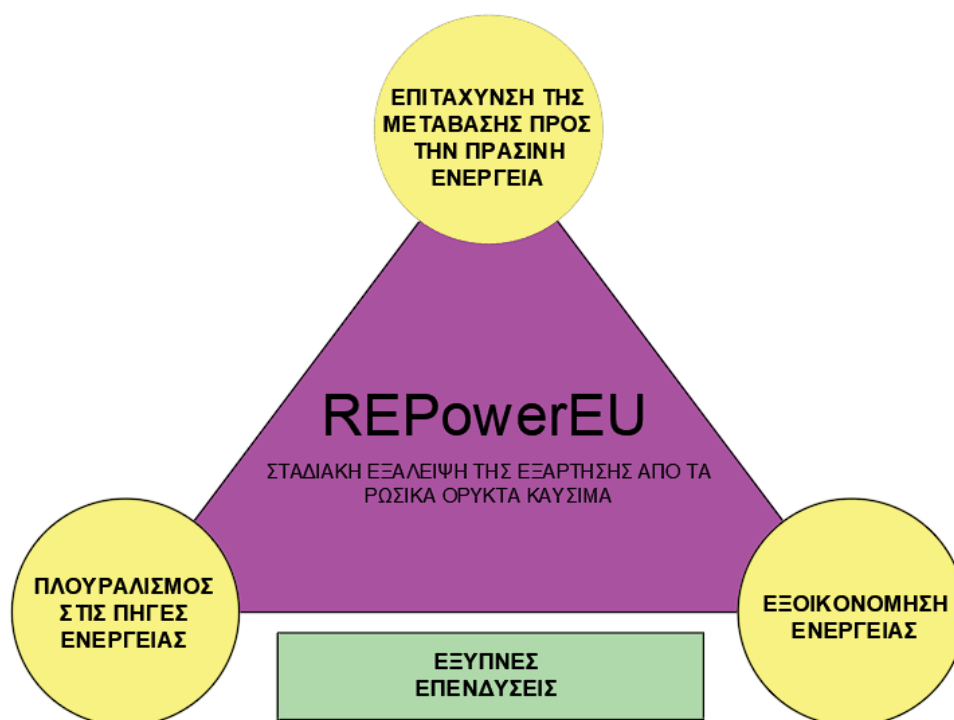
Η Ευρώπη από το 2011 συνεργαζόταν άμεσα με την Ρωσική Ομοσπονδία καθώς αγόραζε αεριοποιημένο φυσικό αέριο με ένα ποσοστό να μεταφέρεται διαμέσου του Nord Stream I [19, p.2]. Τον Φεβρουάριο του 2022 η Ρωσία, κυρίως για γεωπολιτικούς λόγους και διαφωνίες με την Δύση, ξεκίνησε μια στρατιωτική επιχείρηση στην Ουκρανία. Οι κυρώσεις από την Ευρώπη ήταν άμεσες, σε ευρύ φάσμα. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονταν κυρώσεις από στον ενεργειακό τομέα έως και δεσμεύσεις Ρωσικών περιουσιακών στοιχείων [20]. Αυτή η αντιμετώπιση της Ευρώπης προς την Ρωσική Ομοσπονδία, είχε ως απόρροια οι Nord Stream I & II (ο

δεύτερος παρά την ολοκλήρωση της κατασκευής του, δεν είχε χρόνο να λειτουργήσει) να σταματήσουν να μεταφέρουν φυσικό αέριο. Τα Ευρωπαϊκά στατιστικά στοιχεία, δείχνουν πως η Ευρώπη το έτος 2021 κατανάλωσε 412 δις  $m^3$  [21], εκ των οποίων το 83% του φυσικού αερίου ήταν εισαγόμενο [22]. Στο Γράφημα 1.3-3, φαίνεται πως το έτος 2021, οι εισαγωγές Ρωσικού φυσικού αερίου κατατάσσονται πρώτες [23] και είναι σχεδόν διπλάσιες από τις εισαγωγές της Νορβηγίας και επταπλάσιες από τις εισαγωγές των Ηνωμένων Πολιτειών. Φαίνεται ότι η Ευρωπαϊκή ένωση ήταν (και είναι) εξαρτημένη σε πολύ μεγάλο βαθμό από την Ρωσία, ως προς τις ενεργειακές της ανάγκες. Με την απενεργοποίηση του Nord Stream I, την μείωση των Ευρωπαϊκών υδροηλεκτρικών εγκαταστάσεων κατά 20% και την ταυτόχρονη πτώση παραγωγής ενέργειας κατά 16% από πυρηνικά [24, p. 4], η Ευρώπη φαίνεται ότι βρίσκεται σε μια πολύ οδυνηρή θέση και θα μπορούσε να πει κανείς ότι είναι προ των πυλών μιας βαθιάς ενεργειακής κρίσης. Άμεσοι στόχοι που τέθηκαν, ώστε να αποφευχθεί αυτή η κρίση, είναι η αναπλήρωση του φυσικού αερίου από άλλες, μη ρωσικές, πηγές. Κάποιες λύσεις, σχετικά απλές, ήταν η αύξηση της ροής φυσικού αερίου από τους αγωγούς της Νορβηγίας κατά 5% (5 δις  $m^3$ ) και κατά 50% (3 δις  $m^3$ ) από το Αζερμπαϊτζάν [24, p. 4]. Κατόπιν αυτών των κινήσεων οι αγωγοί αυτοί έφτασαν το μέγιστο των δυναμικών τους, γι' αυτό η Ευρωπαϊκή Ένωση στράφηκε προς την Αμερική και το Κατάρ. Από τα παραπάνω γεγονότα η Ευρώπη παρουσιάζεται ευάλωτη και ανασφαλή ενεργειακά. Ως εκ τούτου κατατέθηκε το σχέδιο **REPowerEU**, το οποίο εκτός των νομοθετικών ρυθμίσεων που περιέχει ώστε να απομακρυνθεί η Ευρώπη από τα ορυκτά καύσιμα, κυριότερα προωθεί την γρήγορη μετάβαση στην πράσινη ενέργεια Εικόνα 1.3.1 [25, p. 2].



Γράφημα 1.3-3: Εισαγωγές φυσικού αερίου ανάλογα την χώρα εταίρο για το έτος 2021 (σε δισεκατομμύρια  $m^3$ )

Εικόνα 1.3-1: Σχηματική αναπαράσταση σχεδίου REPowerEU.



Η Κομισιόν της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αποφάσισε τον Ιούλιο του 2020 να κατατεθεί νομοθετική ρύθμιση, που να ορίζει την στρατηγική που θα ακολουθήσει η ίδια έως το 2050 ώστε να εδραιωθεί το υδρογόνο. Το όνομα του νομοσχεδίου είναι: Στρατηγική για το υδρογόνο για μια κλιματικά ουδέτερη Ευρώπη [26]. Η μετάβαση και εδραίωση του υδρογόνου θα επιτευχθεί σε τρεις διαφορετικές χρονικές φάσεις. Αυτές είναι 1<sup>η</sup>: 2020 – 2024, 2<sup>η</sup>: 2025 – 2030, 3<sup>η</sup>: 2030 – 2050. Αυτές οι φάσεις, παρουσιάζονται επειδή όλα τα μέλη της Ε.Ε. θα υιοθετήσουν αυτή τη στρατηγική, με διαφορετικούς ρυθμούς και με πολλαπλές νομοθετικές παραλλαγές.

- Στη πρώτη φάση (2020 – 2024), στρατηγικός στόχος είναι να κατασκευαστούν 6 GW ηλεκτρολυτών, που θα παράγουν υδρογόνο από ηλεκτρική ενέργεια που θα προέρχεται από Α.Π.Ε. με συνολική την παραγωγή που να φτάνει το 1 Mtoe H<sub>2</sub>. Γενικά, για να επιτευχθεί αυτό πρέπει να κατασκευαστούν εγκαταστάσεις ηλεκτρόλυσης που να φτάνουν μέχρι και τα 100 MW.
- Στη δεύτερη φάση (2025 – 2030), θα πρέπει το πράσινο υδρογόνο να γίνει ένα εγγενές μέρος ενός ολοκληρωμένου ενεργειακού συστήματος, που στόχο θα έχει να κατασκευαστούν τουλάχιστον 40 GW εγκαταστάσεων ηλεκτρόλυσης, ώστε να φτάσει η παραγωγή του πράσινου υδρογόνου στα 10 Mtoe. Θα αναπτυχθούν οι λεγόμενες «Κουιάδες Υδρογόνου» (Hydrogen Valleys), για την τοπική παραγωγή υδρογόνου με βάση την αποκεντρωμένη παραγωγή Α.Π.Ε. [26, p. 7].
- Στο τελικό στάδιο (2030 – 2050), οι τεχνολογίες παραγωγής, διανομής και αποθήκευσης υδρογόνου, θα είναι αρκετά καινοτόμες και θα έχουν

εδραιωθεί σε μεγάλη κλίμακα, σε σημείο που να προσεγγίσουν τομείς που είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από ορυκτά καύσιμα.

Το σχέδιο REPowerEU έχει βασιστεί στη δέσμη μέτρων **Fit for 55** και τη συμπληρώνει με προτάσεις στους τομείς της ενεργειακής παραγωγής και αποθήκευσης. Το Fit for 55, θέτει ως στόχο μέχρι το 2030, τα αέρια του θερμοκηπίου να μειωθούν τουλάχιστον κατά 55% (Πίνακας 1.3-1) ποσοστό που η Ευρωπαϊκή Ένωση θεωρεί αναγκαίο, ώστε να επιτευχθούν οι Παγκόσμιοι ενεργειακοί στόχοι του 2050 [27]. Γενικά, το Fit for 55 έθεσε γερές νομοθετικές βάσεις ώστε να προωθηθούν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, μείωση της πρωτογενούς κατανάλωσης ενέργειας κατά 11,7% μέχρι το 2030, βιώσιμα καύσιμα για τον τομέα της αεροπορίας και ναυτιλίας και προτάσεις που θέτουν κανονιστικά πλαίσια για ειδικές υποδομές, αγορές υδρογόνου και για ολοκληρωμένο σχεδιασμό δικτύων διανομής [27]. Το RePowerEU αναδεικνύει μια επιταχυνόμενη υιοθέτηση του υδρογόνου, δηλαδή να διπλασιαστεί ο προηγούμενος στόχος της Ε.Ε. και να φτάσει τους 20 Mtoe η παραγωγή και η εισαγωγή υδρογόνου έως το 2030. Η Ευρωπαϊκή Ένωση, υπολογίζει πως τα κεφάλαια που απαιτούνται για να κατασκευαστούν αγωγοί και αποθηκευτικοί χώροι για το υδρογόνο κυμαίνονται στα 28 – 38 δις ευρώ και 6 – 11 δις ευρώ έκαστος [25, p. 8].

Πίνακας 1.3-1: Ενημερωμένες Εθνικές Καθορισμένες Συνεισφορές υπό το πλαίσιο της Συμφωνίας του Παρισιού.

Χώρα	2030 στόχοι μείωσης	Έτος βάσης	Τύπος στόχου
Αυστραλία	43%	2005	Βασικό έτος
Καναδάς	40 – 45%	2005	Βασικό έτος
Ευρωπαϊκή Ένωση	Τουλάχιστον 55%	1990	Βασικό έτος
Ιαπωνία	46%	2013	Βασικό έτος
Ινδία	45%	2005	Ένταση των εκπομπών
Κένυα	32%	2030	Συνήθης δραστηριότητα
Κορέα	40%	2018	Βασικό έτος
Μαρόκο	45,5%	2030	Συνήθης δραστηριότητα
Νιγηρία	47%	2030	Συνήθης δραστηριότητα
Περού	40%	2030	Συνήθης δραστηριότητα
Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα	31%	2030	Συνήθης δραστηριότητα
Ηνωμένο Βασίλειο	68%	1990	Βασικό έτος
Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής	50 – 52%	2005	Βασικό έτος

Η Ε.Ε. αδειοδοτεί τη χρηματοδότηση επενδύσεων που θα προωθήσουν τις τεχνολογίες υδρογόνου. Τα Σημαντικά Έργα Κοινού Ευρωπαϊκού Ενδιαφέροντος (ΣΕΚΕΕ ή Important Project of Common European Interest ή IPCEI), είναι έργα τα οποία θεωρεί η Ε.Ε. πως είναι πολύ σημαντικά για την οικονομική ανάπτυξη, την δημιουργία θέσεων εργασίας και ανταγωνιστικού περιβάλλοντος [28]. Όταν εκδίδεται ο κατάλογος αυτών των έργων, ακολουθώντας το αντίστοιχο νομοθετικό πλαίσιο [29] από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, τότε αυτά επιχορηγούνται κρατικά. Συγκεκριμένα, έχουν εκδοθεί 5 προγράμματα ενίσχυσης τη τελευταία πενταετία (2018 – 2023). Για τον τομέα του υδρογόνου έχουν εκδοθεί δύο προγράμματα: 1)



Τεχνολογίες Υδρογόνου Hy2Tech, στις 15 Ιουλίου του 2022 2) Τεχνολογίες Υδρογόνου Hy2Use, στις 21 Σεπτεμβρίου του 2022. Στο πρώτο πρόγραμμα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έδωσε το δικαίωμα κρατικής χρηματοδότησης σε 41 έργα υδρογόνου σε 15 χώρες της Ε.Ε., με ποσό €5,4 δις και αναμένεται πως οι μεταγενέστερες ιδιωτικές επενδύσεις θα είναι στο επίπεδο των €8,8 δις. Το δεύτερο πρόγραμμα χρηματοδότησης αναφέρεται σε 35 έργα υδρογόνου σε 13 χώρες της Ε.Ε., με ποσό €5,2 δις και αναμένεται πως οι μεταγενέστερες ιδιωτικές επενδύσεις θα φτάσουν τα €7 δις [30], [31].

Στην Ελλάδα παρά την δυσχερή οικονομική της θέση, Ευρωπαϊκά, παρουσιάζονται πολλαπλά έργα που να αναφέρονται στο υδρογόνο. Τα επενδυτικά σχέδια «Green HIPO» και «H2CAT TANKS» των εταιρειών Advent Technologies και B&T Composites, αντίστοιχα, δέχονται συνολική χρηματοδότηση 800 εκατομμυρίων ευρώ (Από το H2Tech) [32]. Το «Green HIPO» της Advent Technologies, θα χρηματοδοτηθεί από την Ελληνική Κυβέρνηση με 782 εκατομμύρια ευρώ, ώστε να κατασκευαστεί νέο εργοστάσιο το οποίο θα παράγει κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας είτε για παραγωγή ρεύματος είτε για ηλεκτρόλυση [33]. Η εταιρεία B&T Composites, θα δεχτεί 18 εκατομμύρια ευρώ, ώστε να οικοδομηθούν νέες κτηριακές εγκαταστάσεις, για την ανάπτυξη και κατασκευή δεξαμενών υψηλής πίεσης από σύνθετα υλικά, για την αποθήκευση υδρογόνου [34].

Στο χρηματοδοτικό πλαίσιο H2Use, συμπεριλαμβάνεται η εταιρεία Τιμέντα TITAN με το σχέδιο «H2CEM». Συνολική χρηματοδότηση είναι 60 εκατομμύρια ευρώ και στοχεύει στην αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με πράσινο υδρογόνο. Το υδρογόνο θα χρησιμοποιηθεί για την λειτουργία εγκαταστάσεων παραγωγής τιμέντου [35].

Πέρα από την λίστα των IPCEI, στην Εθνική στρατηγική της Ελλάδος, καταγράφονται 12 εθνικές επενδυτικές πρωτοβουλίες. Κάποιες από αυτές είναι το πρόγραμμα «VISION 2025» των διυλιστηρίων ΕΛΠΕ, τοπικά έργα υδρογόνου από τον ΔΕΣΦΑ, και συμβάσεις αγορών 15 τρένων υδρογόνου που θα προχωρήσει η ΓΑΙΟΣΕ, έχει προγραμματιστεί ακόμα και κατασκευή ποντοπόρων πλοίων από ελληνικούς εφοπλιστικούς ομίλους [36].

Στις 20 – 4 – 23 εκδόθηκε Κοινή Υπουργική Απόφαση από την Ελληνική Κυβέρνηση, η οποία καθορίζει τους όρους και τις προϋποθέσεις των τεχνικών προδιαγραφών για την εγκατάσταση πρατηρίων υδρογόνου για οχήματα οδικών μεταφορών [37].

Όλες οι παραπάνω πληροφορίες δείχνουν πως τόσο Ευρωπαϊκά, όσο και εθνικά το υδρογόνο με γοργούς ρυθμούς γίνεται μέλος της καθημερινότητάς μας. Επομένως, πρέπει να ερευνηθεί ενδελεχώς και να αναπτυχθεί ώστε η μετάβαση προς την πράσινη συμφωνία να επιτευχθεί.

### 1.4 Τρόποι & τύποι παραγωγής υδρογόνου

#### 1.4.1 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά Καύσιμα

Το υδρογόνο παράγεται με διάφορους τρόπους και πηγές. Μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και από τεχνολογίες επεξεργασίας ορυκτών καυσίμων. Τα ορυκτά καύσιμα μπορούν να αναμορφωθούν για να απελευθερωθεί το υδρογόνο από τα μόρια υδρογονανθράκων τους. Οι τρόποι παραγωγής υδρογόνου, αυτού του τύπου, είναι οι πιο διαδεδομένοι στην βιομηχανία. Το 2021 το 47% παραγωγής υδρογόνου προήλθε από την συγκεκριμένη κατηγορία [38]. Παρακάτω παρατίθενται, μερικοί, από τους τρόπους παραγωγής [39]:

- i. Αναμόρφωση Ατμού. Στη συγκεκριμένη διαδικασία χρησιμοποιούνται κυριότερα το φυσικό αέριο και ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες. Όλη η διαδικασία χωρίζεται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, ο υδρογονάνθρακας αναμιγνύεται με ατμό και εισέρχεται σε έναν σωληνοειδή καταλυτικό αντιδραστήρα. Στο συγκεκριμένο σημείο, παράγεται το λεγόμενο «Syngas» το οποίο είναι μίξη υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Στο επόμενο βήμα, τα προϊόντα εισέρχονται στον καταλύτη μονοξειδίου του άνθρακα, ο οποίος μετατρέπει το CO, με χρήση ατμού (H<sub>2</sub>O) [WGSR], σε διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και υδρογόνο.
- ii. Μερική οξείδωση. Στη συγκεκριμένη διαδικασία παραγωγής, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη το μεθάνιο και το βιοαέριο. Εδώ δεν παρουσιάζεται κάποιου είδους καταλύτη. Η πρώτη ύλη που εισέρχεται, αεριοποιείται με την παρουσία οξυγόνου, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται: 1300 – 1500 °C και σε πιέσεις: 3 – 8 MPa. Από αυτή τη μέθοδο, σε σχέση με την αναδιαμόρφωση ατμού, παράγονται περισσότερα μονοξείδια του άνθρακα, επομένως η διαδικασία τελειώνει με την μετατροπή CO, με χρήση ατμού, σε H<sub>2</sub> & CO<sub>2</sub>.
- iii. Αυτόθερμη Αναμόρφωση (Auto-Thermal Reforming). Το κυριότερο χαρακτηριστικό της διεργασίας αυτής είναι η παραγωγή του αερίου σύνθεσης, γνωστό και ως Syngas (Synthesis Gas), με ελάχιστη απαίτηση ατμού [40]. Για να διαχωριστεί το μεθάνιο, χρησιμοποιείται καυστήρας πλάσματος, σε θερμοκρασία 1600 °C [41, p. 12].
- iv. Μετατόπιση υδραερίου (Water-Gas Shift Reaction ή WGSR) [42, p. 3]. Η αντίδραση αυτή είναι οξειδοαναγωγικού τύπου και θα λάβει χώρα όταν βρεθούν στο ίδιο μέρος μονοξείδιο του άνθρακα και ατμός. Συγκεκριμένα, όταν ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα ώστε να αντιδράσει το νερό (ατμός) με το μονοξείδιο του άνθρακα, είτε με τη χρήση καταλυτικών μέσων είτε χωρίς, τότε θα παραχθούν διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο ως προϊόντα.

### 1.4.2 Παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Η παραγωγή υδρογόνου από Α.Π.Ε. το έτος 2021 κατατάσσεται στα επίπεδα του 1% παγκοσμίως [38]. Παρακάτω θα αναφερθούν μερικές διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου με χρήση Α.Π.Ε.:

- i. Αεριοποίηση βιομάζας. Στην αεριοποίηση βιομάζας, μετατρέπονται τα οργανικά και ανθρακούχα υλικά, σε μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και άλλα. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα κυρίως στους  $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , δίχως την πραγματοποίηση καύσης και με ελεγχόμενη ποσότητα οξυγόνου, ατμού [43].
- ii. Ηλεκτρόλυση. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί συνεχές ρεύμα, το οποίο περνά μέσα από δυο ηλεκτρόδια (ανόδου και καθόδου), τα οποία βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διασπαστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο.
- iii. Φωτόλυση. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα φωτο-ηλεκτροχημικό στοιχείο, το οποίο απορροφά ηλιακή ενέργεια και μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρόνια. Παρόμοια με την ηλεκτρόλυση, υπάρχει ένα μέταλλο αναφοράς και το φωτο-ηλεκτροχημικό στοιχείο, τα οποία είναι βυθισμένα σε ειδικό υδατικό ηλεκτρολύτη.
- iv. Θερμο-χημική διάσπαση νερού (Θερμόλυση). Το νερό, για να διασπάσει τους χημικούς δεσμούς του πρέπει να θερμανθεί στους  $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Έπειτα από πολλαπλά χημικά βήματα, το μείγμα που προκύπτει (υδρογόνο και το οξυγόνο) διαχωρίζεται με τη χρήση μεμβράνης παλλαδίου ή από μία κράμα αργύρου-παλλαδίου [44, p. 2].

### 1.4.3 Τα «χρώματα» του υδρογόνου

Το υδρογόνο κατηγοριοποιείται με βάση την πρωτογενή πηγή ενέργειας κατά τη διαδικασία παραγωγής [45]. Παρακάτω παρουσιάζονται οι χρωματικοί χαρακτηρισμοί:

- i. Το Πράσινο Υδρογόνο, παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, καταναλώνοντας ρεύμα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στη περίπτωση αυτή εκπέμπονται μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.
- ii. Μπλε Υδρογόνο, παράγεται από ορυκτά καύσιμα που το διοξείδιο του άνθρακα που εκπέμπουν, δεσμεύεται. Το διοξείδιο αυτό είτε αποθηκεύεται είτε επαναχρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές.
- iii. Γκρι Υδρογόνο παράγεται συγκεκριμένα, όταν χρησιμοποιείται φυσικό αέριο ως πρώτη ύλη.
- iv. Μωβ ή ροζ Υδρογόνο παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, χρησιμοποιώντας όμως ηλεκτρική ενέργεια που έχει παραχθεί από πυρηνική ενέργεια.
- v. Τουρκουάζ Υδρογόνο προέρχεται από την αυτόθερμη αναμόρφωση μεθανίου (πυρόλυση μεθανίου).
- vi. Καφέ Υδρογόνο εξάγεται έπειτα την αεριοποίηση άνθρακα.
- vii. Κίτρινο Υδρογόνο παράγεται από όταν χρησιμοποιείται ηλεκτρόλυση και καταναλώνεται ηλεκτρική ενέργεια που έχει παραχθεί από διάφορες πηγές ενέργειας (Α.Π.Ε. και ορυκτά καύσιμα).
- viii. Λευκό Υδρογόνο είναι αυτό που παράγεται ως υποπροϊόν των βιομηχανικών διεργασιών. Επιπλέον, αυτός ο χαρακτηρισμός αναφέρεται, όταν το υδρογόνο εμφανίζεται στην (σπάνια) φυσική του μορφή.

## 1.5 Τύποι κυψελών καυσίμου

Οι Κυψέλες Καυσίμου υδρογόνου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές, οι οποίες καταναλώνουν καθαρό υδρογόνο, είτε αέριο μίγμα που να συμπεριλαμβάνεται μέσα σε αυτό το υδρογόνο, και οξυγόνο. Γενικά, αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), τα οποία διαχωρίζονται μεταξύ τους από έναν ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης συνήθως είναι κάποιο πολυμερές ή άλλο υλικό και είναι ιοντικά αγώγιμος. Δίνει τη δυνατότητα, δηλαδή, μόνο σε ιόντα να κινηθούν ελεύθερα μέσα από αυτόν και προς συγκεκριμένη κατεύθυνση [46]. Ειδικότερα, όταν παρουσιάζεται διαφορά δυναμικού τα ανιόντα κατευθύνονται προς την άνοδο ενώ τα κατιόντα κατευθύνονται προς την κάθοδο. Για παράδειγμα σε συγκεκριμένους τύπου Κ.Κ., αφού εισαχθεί υδρογόνο στην πλευρά της ανόδου, αυτό διασπάται πάνω σε αυτή. Έπειτα τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται κινούνται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Το κύκλωμα κλείνει στην μεριά της καθόδου, όπου τα ιόντα υδρογόνου, τα άτομα οξυγόνου (ή αέρα) αντιδρούν μεταξύ τους για να παραχθεί νερό και θερμότητα.

Οι Κ.Κ. μπορούν να ομαδοποιηθούν σύμφωνα με τον τύπο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν όταν κατασκευάζονται. Παρακάτω θα αναφερθούν σύντομα οι τύποι αυτοί:

- i. Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cells ή AFC). Αυτές οι κυψέλες καυσίμου είναι οι πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν στην πράξη, καθώς εφαρμόστηκαν στις διαστημικές αποστολές της NASA στην δεκαετία του '60 [47]. Λειτουργούν με καθαρό υδρογόνο ή αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) ως πρώτη ύλη και οξυγόνο (ή αέρα) για οξειδωτικό μέσο. Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα οξειδίου του καλίου ( $\text{KOH}$ ) με βέλτιστη περιεκτικότητα κοντά στο 30 wt% – 50 wt%, όταν λειτουργεί σε θερμοκρασία 120 °C και περιεκτικότητα 85 wt% σε θερμοκρασία 250 °C. Η μήτρα του ηλεκτρολύτη είναι συνήθως από αμίαντο και τα ηλεκτρόδια είναι από ευγενή μέταλλα π.χ. 80% Pt – 20% Pd. Ο ηλεκτρολύτης δίνει τη δυνατότητα να διαπεραστούν ιόντα υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ) και παράγεται νερό στην πλευρά ανόδου αλλά και της καθόδου.  
Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου λειτουργούν σε δυναμικό που κυμαίνεται μεταξύ 0,6 – 0,85 V με πυκνότητες ρεύματος 100 – 250 mA/cm<sup>2</sup>. Επιτυγχάνονται πυκνότητες ισχύος 60 – 180 mW/cm<sup>2</sup> [48, p. 20]. Τέλος, η μέση διάρκεια ζωής των συστοιχιών Α.Κ.Κ. δεν υπερβαίνει τις 4000 ώρες και ο βαθμός απόδοσης της κυμαίνεται στα 60 – 70%.
- ii. Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού οξέος (Phosphoric – Acid Fuel Cells ή PAFC). Οι συγκεκριμένες κυψέλες καυσίμου, χρησιμοποιούν φωσφορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ως ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από μίγμα άνθρακα και πλατίνας και συνολικά η κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος λειτουργεί σε θερμοκρασίες 150 – 200 °C.

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος λειτουργούν σε δυναμικό που κυμαίνεται μεταξύ 0,6 – 0,8 V με πυκνότητες ρεύματος 100 – 450 mA/cm<sup>2</sup>, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος 100 – 330 mW/cm<sup>2</sup> [48, p. 19]. Τέλος, η μέση διάρκεια ζωής των συστοιχιών Α.Κ.Κ. δεν υπερβαίνει τις 4000 – 10000 ώρες [49, p. 34] και ο βαθμός απόδοσης της κυμαίνεται στα 40% – 50%. Η λειτουργία της βασίζεται στην Εικόνα 1.5.2 [50].

- iii. Κυψέλες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells ή MCFCs). Στο καύσιμο χρησιμοποιείται αέριο μίγμα H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και συγκεκριμένα το CO<sub>2</sub> που βρίσκεται στην άνοδο, μεταφέρεται στην κάθοδο και καταναλώνεται. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα μίγμα τηγμένων ανθρακικών αλάτων. Η άνοδος κατασκευάζεται από κράμα νικελίου-χρωμίου, ενώ η κάθοδος από πορώδες κράμα λιθίου-καλίου.

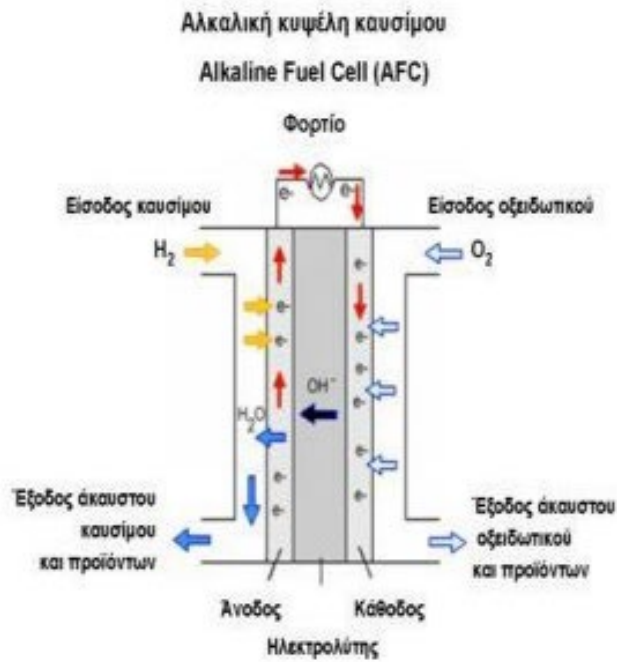
Αυτές οι κυψέλες λειτουργούν σε θερμοκρασίες 600 – 700 °C, με αναμενόμενο βαθμό απόδοσης 50% – 60%. Τέλος, λειτουργούν σε ένα εύρος πυκνότητας ρεύματος 100 – 200 mA/cm<sup>2</sup> και σε δυναμικό 750 – 900 mV/μοναδιαία κυψέλη, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος μεγαλύτερες από 150 mW/cm<sup>2</sup>. Η αρχή λειτουργίας φαίνεται στην Εικόνα 1.5.3.

- iv. Κυψέλες καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells ή SOFCs). Ο συνηθέστερος στερεός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται σε αυτή τη περίπτωση είναι το οξείδιο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με 8% – 9% οξείδιο του υτρίου. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου κατασκευάζεται από σύνθετα κονιοποιημένα μίγματα κεραμικών υλικών στερεών ηλεκτρολυτών, όπως οι YSZ και GDC. Η κάθοδος κατασκευάζεται από μικτό οξείδιο τύπου περοβσκίτη Λανθανίου, Στροντίου ή Μαγνησίου [48, p. 14].

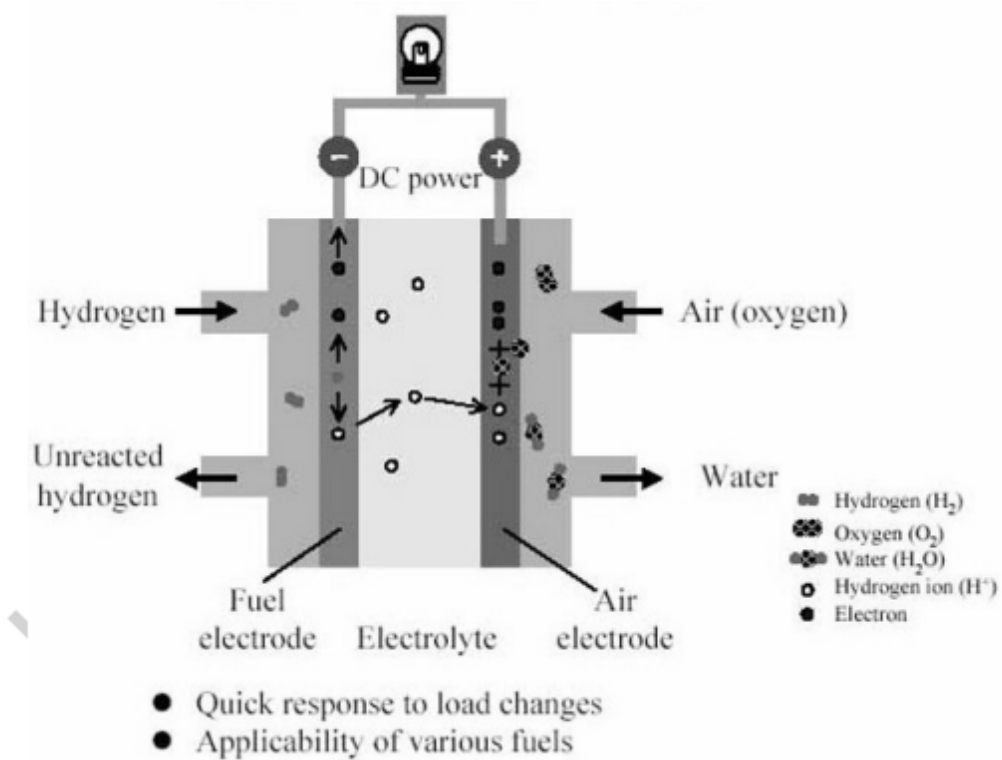
Οι κυψέλες αυτού του τύπου λειτουργούν σε θερμοκρασίες 800 – 1000 °C και έχουν απόδοση 60% – 65%. Παρουσιάζουν πυκνότητα ισχύος 400 mW/cm<sup>2</sup> [51]. Λειτουργούν, επίσης, σε τάση 0,82 V και πυκνότητα ρεύματος 487 mA/cm<sup>2</sup>, ενώ ο αναμενόμενος χρόνος ζωής τους είναι 40000 – 80000 ώρες [52]. Η αρχή λειτουργίας της φαίνεται στην Εικόνα 1.5.4 [53].

- v. Κυψέλες Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells ή PEMFCs). Οι συγκεκριμένες κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη τις λεγόμενες μεμβράνες Nafion ή αλλιώς ιοντικές μεμβράνες. Η άνοδος και η κάθοδος κατασκευάζονται συνήθως από ευγενή μέταλλα και κυρίως από πλατίνα ή με βάση τον μαύρο άνθρακα και έπειτα πρόσθεση πλατίνας πάνω σε αυτόν [54]. Αυτές οι κυψέλες λειτουργούν σε θερμοκρασίες κοντά στους 80 °C, με αναμενόμενο βαθμό απόδοσης 50% – 70%. Τέλος, λειτουργούν σε ένα εύρος πυκνότητας ρεύματος 300 – 1400 mA/cm<sup>2</sup> και σε δυναμικό 0,4 – 0,8 V, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος μεγαλύτερες από 600 mW/cm<sup>2</sup>, και έχοντας αγγίξει έως και τα 1000 mW/cm<sup>2</sup> [55, p. 30]. Η αρχή λειτουργίας φαίνεται στην Εικόνα 1.5.5.

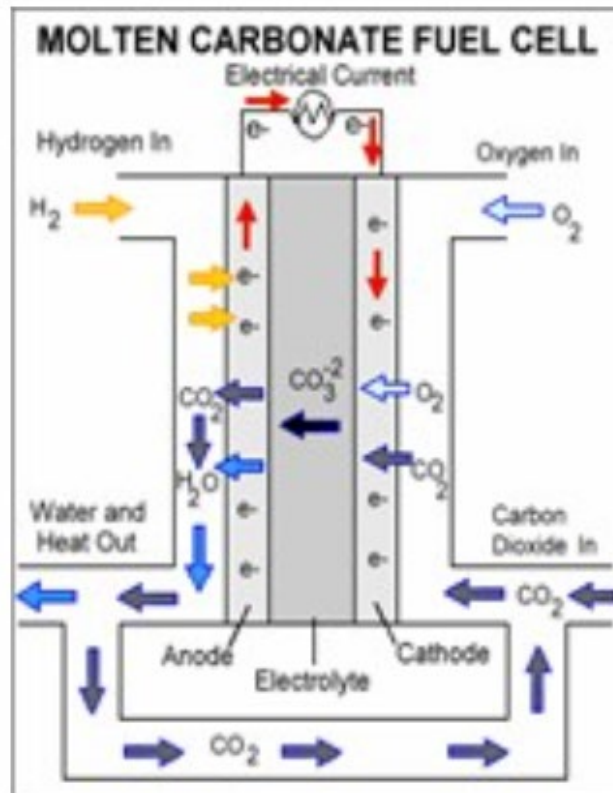
Εικόνα 1.5-1: Αρχή λειτουργίας Αλκαλικής Κυψέλης Καυσίμου.



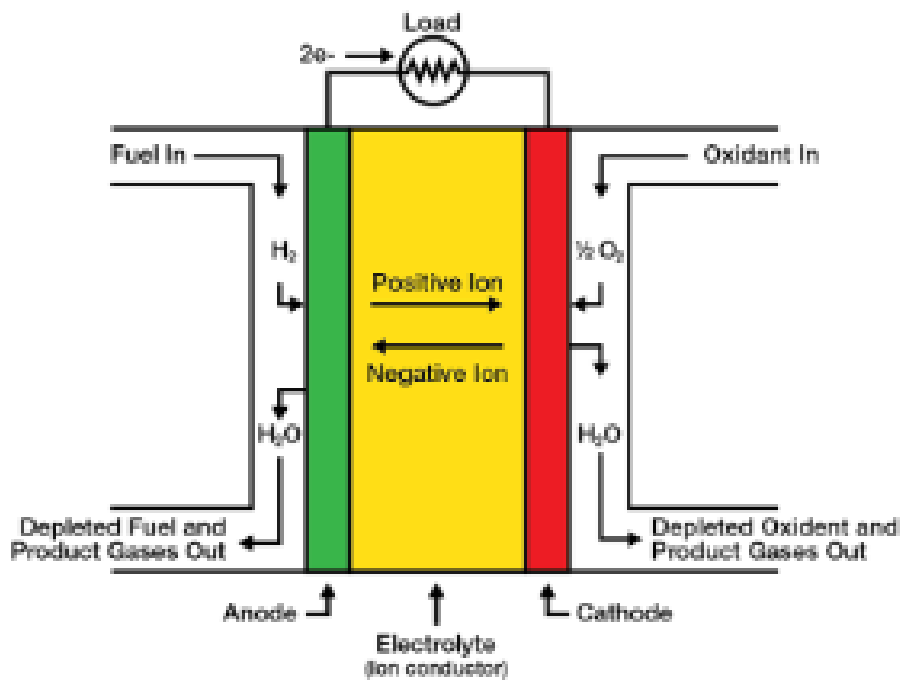
Εικόνα 1.5-2: Αρχή λειτουργίας Φωσφορικού Οξέος Κυψέλη Καυσίμου.



Εικόνα 1.5-3: Αρχή Λειτουργίας Κυψέλες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων.

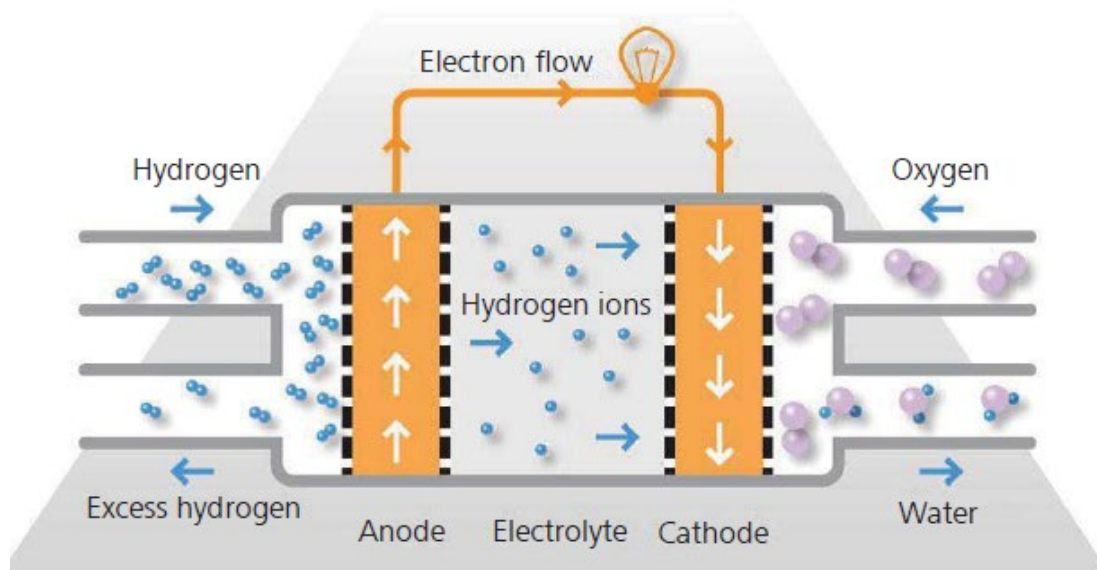


Εικόνα 1.5-4: Αρχή λειτουργίας Κυψέλες καυσίμου Στερεού Οξειδίου.





Εικόνα 1.5-5: Αρχή λειτουργίας Κυψελών Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων.



Από τις προαναφερθείσες κυψέλες καυσίμου, είναι φανερό ότι οι κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερες πυκνότητες ισχύος, χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και γενικά έχουν πολύ γρήγορη ανταπόκριση εκκίνησης [56]. Οι κυψέλες αυτές είναι οι ιδανικότερες για τον τομέα της μετακίνησης, αλλά και σε τομείς, όπως τα υβριδικά συστήματα παραγωγής ενέργειας και τα ατομικά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Επιπλέον, αυτού του τύπου κυψέλες μειώνουν το ρίσκο της στεγανοποίησης, της διάβρωσης και της διαρροής [57, p. 2]. Για τους παραπάνω λόγους, η βιομηχανία παγκόσμια έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων. Αυτό άλλωστε φαίνεται και από τις προβλέψεις πως οι αγορές των υλικών των κυψελών καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων θα φτάσουν στο ύψος των 7 δις δολαρίων έως το 2033 [58].

Πάραυτα, η ΚΥ.Κ.Α.Π. παρουσιάζει σημαντικά χρηματικά κόστη [57, p. 2]. Αυτού του τύπου οι κυψέλες χρησιμοποιούν στις καταλυτικές τους επιφάνειες πλατίνα ως κύριο υλικό κατάλυσης, καθώς αυτό είναι το ιδανικότερο στις οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα [54]. Η πλατίνα (λευκόχρυσος ή Pt) είναι από τα πιο δαπανηρά υλικά που απαρτίζουν την Κ.Κ., καθώς κατατάσσεται στην ομάδα των πολύτιμων μετάλλων. Κάποια από τα πιο πολύτιμα μέταλλα είναι ο χρυσός (Ag), το παλλάδιο (Pd), το ρόδιο (Rh), το ρουθίνιο (Ru). Αυτή τη χρονική περίοδο η πλατίνα κοστίζει 0,03245 €/mg [59]. Στις τελευταίες τεχνολογίες κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, χρησιμοποιούνται συνολικά 0,6 – 0,8 mg/cm<sup>2</sup>, ώστε να επιτευχθεί δυναμικό 0,7 V, σε μοναδιαία κυψέλη [60, p. 3].

Επομένως, εάν μειωθεί η ποσότητα που καταναλώνεται για την κατασκευή των καταλυτών, ταυτόχρονη αύξηση στην χρήση θα έρθει στους τομείς της βιομηχανίας. Ως εκ τούτου, είναι αναγκαία η αποτελεσματική αξιοποίηση της πλατίνας ώστε

παράλληλα να μειωθεί η ποσότητά της και να παραμείνει ή να αυξηθεί η απόδοση της ΚΥ.Κ.Α.Π. (P.E.M.F.C.).

## 2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ

### 2.1 Αρχή λειτουργίας

#### 2.1.1 Βασικές Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις & Θερμότητα Αντίδρασης

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων συμβαίνουν ταυτόχρονα και στις δυο πλευρές (άνοδος και κάθοδος).

Στην άνοδο διασπάται το υδρογόνο πάνω στην επιφάνεια της πλατίνας. Αυτή η διάσπαση ονομάζεται οξείδωση υδρογόνου (Hydrogen Oxidization Reaction). Το υδρογόνο προσροφάτε και διαχωρίζεται ο ομοιοπολικός δεσμός:

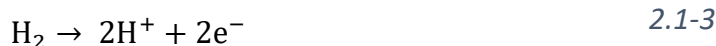


(Όπου \* δηλώνει μια επιφανειακή τοποθεσία.)

Στη συνέχεια, διαχωρίζεται το ηλεκτρόνιο από το υδρογόνο και αποδεσμεύεται το πρωτόνιο υδρογόνου:



Τα δύο παραπάνω βήματα μπορούν να αναχθούν σε μια εξίσωση:

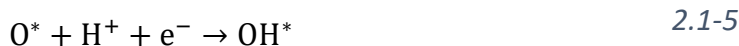


Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα κατιόντα (πρωτόνια) υδρογόνου και τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται αναγωγή οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction) και τα βήματα που λαμβάνουν χώρα είναι τα επακόλουθα:

Πρώτα, αφού προσροφήσει το οξυγόνο στην επιφάνεια της καθόδου, διασπώνται οι δεσμοί του:



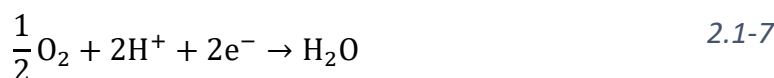
Τα άτομα οξυγόνου αντιδρούν με τα πρωτόνια υδρογόνου:



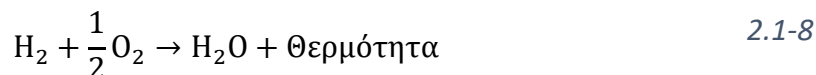
Το επιφανειακά δεσμευμένο υδροξύλιο, ανάγεται περαιτέρω και παράγεται νερό:



Τέλος, τα βήματα αναγωγής του οξυγόνου, συμπυκνώνονται σε μια εξίσωση:



Η οξειδωαναγωγική αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου είναι εξώθερμη. Η γενική αντίδραση που πραγματοποιείται στην ΚΥ.Κ.Α.Π. είναι:



Η θερμότητα (ή ενθαλπία) παραγωγής του νερού είναι  $-286 \text{ kJ/mol}$  στους  $25^\circ\text{C}$ , ενώ η θερμότητα των προϊόντων είναι μηδέν [61]. Επομένως, η ειδική ενθαλπία που παράγεται από την οξειδωαναγωγική αντίδραση στην κυψέλη καυσίμου είναι:

$$\Delta H = h_{\text{H}_2\text{O}} - h_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}h_{\text{O}_2} = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad 2.1-9$$

### 2.1.2 Θεωρητικό έργο & δυναμικό

Στην κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων δεν είναι εφικτό να μην παραχθεί κάποια ποσότητα εντροπίας (S). Επομένως, μια ποσότητα της ανώτερης θερμογόνου δύναμης (HHV) δεν θα μετατραπεί σε χρήσιμο έργο. Η ελεύθερη ενέργεια του Γκιμπς, εκφράζει την ποσότητα της ενθαλπίας που μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Γι' αυτό χρησιμοποιούμε την εξίσωση Γκιμπς, για να αντιληφθούμε τις θερμοδυναμικές απώλειες της οξειδωαναγωγικής αντίδρασης 2.1-7.

Εξίσωση ελεύθερης ενέργειας Γκιμπς:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T * (s_{\text{H}_2\text{O}} - s_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}s_{\text{O}_2}) \quad 2.1-10$$

Οι παραπάνω άγνωστοι έχουν τιμές στον Πίνακα 2.1-1.

Πίνακας 2.1-1: Τιμές ενθαλπίας & εντροπίας για τα αντιδρώντα, προϊόντα ( $25^\circ\text{C}$  &  $1 \text{ atm}$ )

	$h \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	$s \text{ (kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$
Hydrogen	0	0,13066
Oxygen	0	0,20517
Water Liquid	-286,02	0,06996
Water Vapor	-241,98	0,18884

Άρα η ελεύθερη ενέργεια του Γκιμπς για την ΚΥ.Κ.Α.Π. (στους  $25^\circ\text{C}$  &  $1 \text{ atm}$ ), είναι  $237,34 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$ . Τα υπόλοιπα  $48,68 \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$  μετατρέπονται σε θερμότητα.

Το θεωρητικό δυναμικό που μπορεί να αποδοθεί από μια ΚΥ.Κ.Α.Π. είναι ανάλογο του ηλεκτρικού έργου της κυψέλης [61, p. 5]:

$$W_{\text{el}} = nFE \quad 2.1-11$$

Όπου  $n$  είναι η ποσότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά άτομα υδρογόνου ( $H_2 = 2 e^-$ ),  $F$  είναι η σταθερά του Faraday ( $F = 96485 \frac{\text{Coulombs}}{\text{electron-mol}}$ ) και  $E$  είναι το δυναμικό σε Volts.

Η μέγιστη ηλεκτρική ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι ίση με την ελεύθερη ενέργεια του Γκιμπς, επομένως:

$$W_{el} = -\Delta G \quad 2.1-12$$

Άρα, αφού αντικατασταθεί η εξίσωση 2.1-11 στην 2.1-12, γίνεται:

$$-\Delta G = nFE \Rightarrow E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad 2.1-13$$

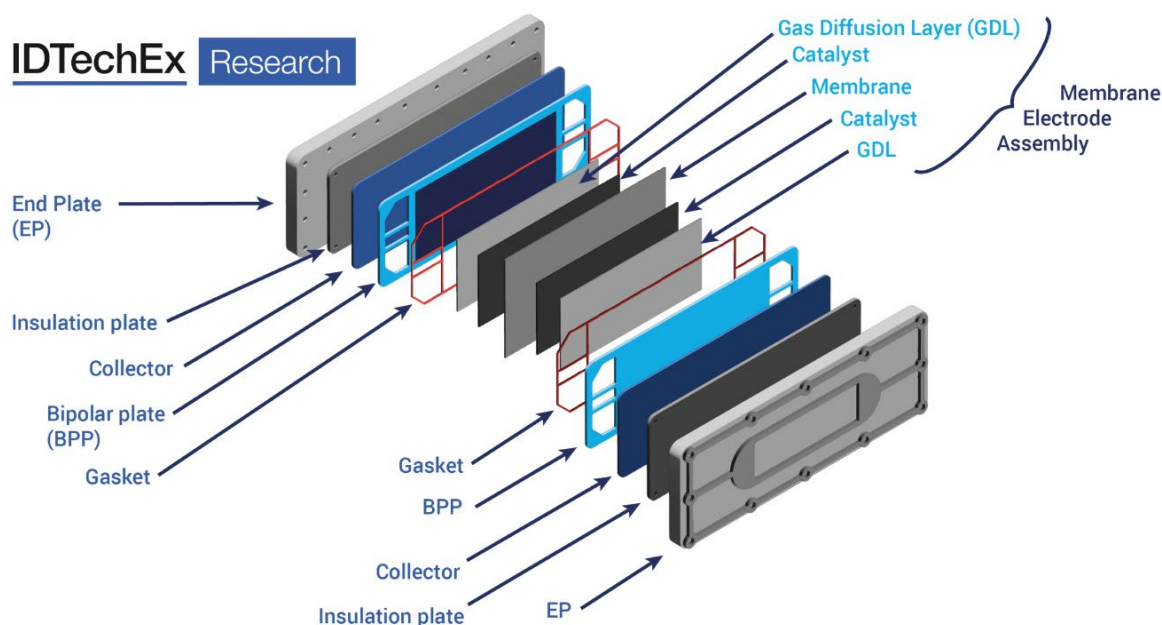
Αφού αντικατασταθούν οι άγνωστοι, τότε το θεωρητικό δυναμικό της ΚΥ.Κ.Α.Π. στους 25 °C θα είναι:  $E = 1,23$  (V). Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζεται ο λόγος που δεν μπορεί ποτέ μια μοναδιαία ΚΥ.Κ.Α.Π. να φτάσει τα 1,23 Volts.

## 2.2 Τμήματα της κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων

Οι κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων απαρτίζονται από διάφορα τμήματα. Πολλές φορές αναφέρονται στην βιβλιογραφία με διαφορετικά ονόματα το καθένα. Για παράδειγμα, η μεμβράνη (η οποία είναι σημαντικό μέρος της Κ.Κ.) αναφέρεται ως μεμβράνη ιντομερών υπερφθοροσουλφονικών ή ως συγκρότημα μεμβράνης ηλεκτροδίων (Membrane Electrode Assembly ή MEA 3/5/7). Όταν αναφέρεται με αυτό το τρόπο η μεμβράνη, σημαίνει ότι έχει συναρμολογηθεί ως συσσωμάτωμα. Για παράδειγμα, MEA 3 ή Μεμβράνη Επικαλυμμένη με Καταλύτη (CCM) είναι ένα εξάρτημα της Κ.Κ. που έχει συγχωνεύσει άλλα τρία. Αυτά είναι η Μεμβράνη και οι δυο καταλύτες για την κάθε πλευρά (άνοδος και κάθοδος). Επιπλέον, υπάρχει το MEA 5, το οποίο συγχωνεύει την μεμβράνη επικαλυμμένη με καταλύτη (MEA 3) και προστίθενται τα στρώματα διάχυσης αερίων σε κάθε πλευρά [62]. Πάραυτα, θα γίνει μια προσπάθεια να χρησιμοποιούνται οι έννοιες στην υπόλοιπη διπλωματική σωστά και κατανοητά.

Οι κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων αποτελούνται από πολλά τμήματα (Εικόνα 2.2.1). Η διαδικασία διάσπασης του  $H_2$  και του  $O_2$  και στη συνέχεια η διάχυση των προϊόντων τους είναι αρκετά δύσκολη. Επομένως, πρέπει να αναλυθούν όλα λεπτομερώς ως προς την λειτουργία τους.

Εικόνα 2.2-1: Μοναδιαία Κυψέλη Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων, σχεδιάγραμμα [63].



### 2.2.1 Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων

Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων είναι στέρα, χαρακτηρίζεται από καλή ιοντική αγωγιμότητα και διατηρεί σταθερή τη χημική και μηχανική της σύσταση. Από το 2005 η εταιρεία DuPont είχε κατασκευάσει το καλύτερο υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μεμβράνη το οποίο ονομάζεται Nafion [64, p. 3]. Το Nafion είναι ένα συ-πολυμερές υλικό, του οποίου η βάση είναι το τεφλόν. Σωστότερα, το τεφλόν ονομάζεται πολυτετραφθοροαιθυλένιο ( $C_2F_2$ )<sub>N</sub>. Ταυτόχρονα, υπάρχουν κάποιες αλυσίδες φθοράνθρακα ( $C_nF_{n1}$ ), οι οποίες καταλήγουν να έχουν σουλφονικό οξύ ( $SO_3H$ ) (Εικόνα 2.2.2). Το τεφλόν, είναι υδροφοβικό και προσφέρει στην μεμβράνη μηχανική αντοχή. Παράλληλα, οι αλυσίδες φθοράνθρακα είναι και αυτές υδρόφιλες. Αυτό που είναι υδρόφιλο, είναι το σουλφονικό οξύ, το οποίο προσδίδει την ιοντική αγωγιμότητα στην μεμβράνη. Ορθότερα η ένωση αυτή εκφράζεται ως  $SO_3^-$  &  $H^+$ . Τα  $SO_3^-$  τείνουν να ομαδοποιούνται και να δημιουργείται ένα περιβάλλον που παρουσιάζονται πολλαπλά κατιόντα υδροξόνιου ( $H_3O^+$ ). Σχηματικά φαίνεται και στην Εικόνα 2.2.3. Οι υδρόφιλες περιοχές είναι ο λόγος που η μεμβράνη απορροφά έως και 50wt% νερό (σε μορφή ατμού ή/και υγρή).

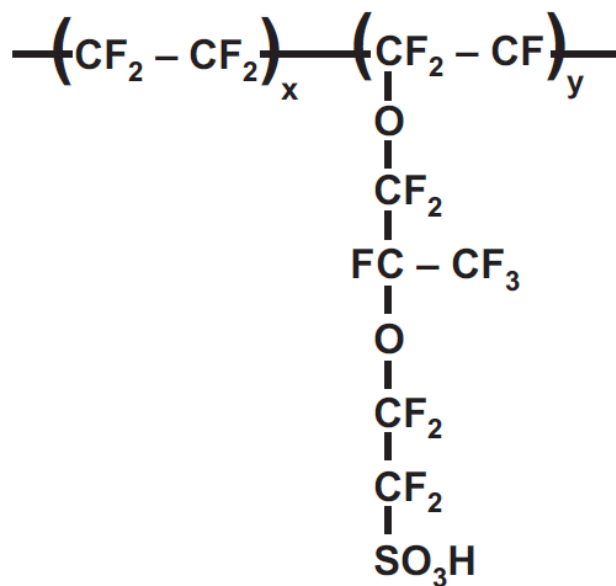
Υπάρχουν δυο τρόποι μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου: ο πρώτος είναι ο Vehicle mechanism και ο δεύτερος είναι η μέθοδος Grotthuss. Η μέθοδος Vehicle mechanism χρησιμοποιείται όπου παρουσιάζονται υψηλά ποσοστά υγρασίας και χαμηλές θερμοκρασίες, όπως στις ΚΥ.Κ.Α.Π. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, τα άτομα

του νερού πλησιάζονται μεταξύ τους και δημιουργούν τα λεγόμενα κανάλια πρωτονϊακής αγωγιμότητας και έπειτα αυτά χρησιμοποιούνται ως μέσο μεταφοράς για τα κατιόντα υδρογόνου [65].

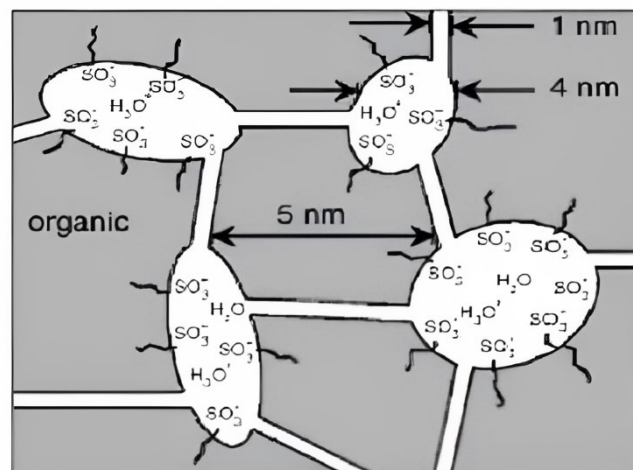
Το νερό, όπως φαίνεται, κατέχει πολύ σημαντικό ρόλο στην ιοντική αγωγιμότητα. Η ποσότητα του νερού στην μεμβράνη εκφράζεται ως ο αριθμός των ατόμων νερού ανά ομάδα σουλφονικού οξέος,  $\lambda = \frac{N_{H_2O}}{N_{SO_3H}}$ . Σε πολύ χαμηλές ποσότητες νερού  $\lambda \sim 2 - 4$ , τα ιόντα υδροξωνίου μεταφέρονται με τη Vehicle mechanism. Σε μεσαίες ποσότητες νερού  $\lambda \sim 5 - 14$  μεταφέρονται ευκολότερα τα ιόντα υδροξωνίου. Αντίθετα, σε υψηλές ποσότητες νερού  $\lambda > 14$  το νερό και τα ιόντα μεταφέρονται ταυτόχρονα ελεύθερα μέσα στην μεμβράνη [64, p. 5].

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως το πάχος της μεμβράνης αυξάνεται, όταν δέχεται νερό και επομένως αυτή η αύξηση πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά τη διάρκεια της σχεδίασης των κυψελών καυσίμου [64, p. 6].

Εικόνα 2.2-2: Δομή Πολυμερούς Υπερφθοροσουλφονικών. [64, p. 3]



Εικόνα 2.2-3: Σχηματική αναπαράσταση  $SO_3^-$  &  $H_3O^+$  στο υλικό Nafion. [66]



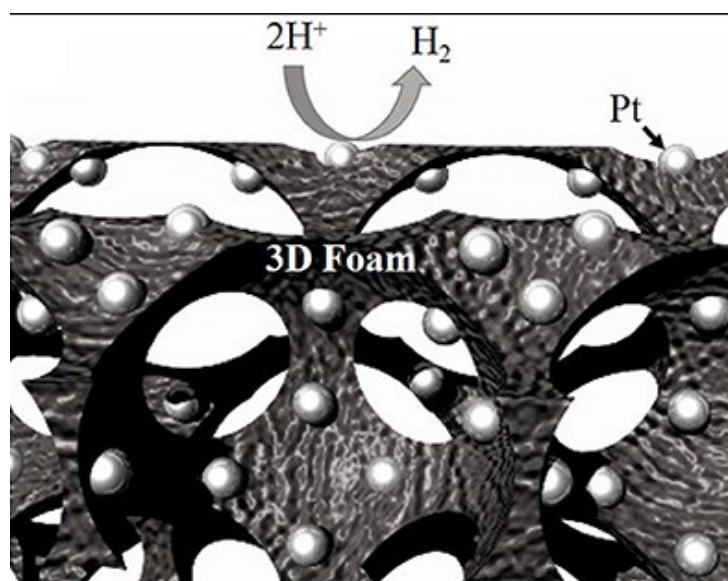
### 2.2.2 Ηλεκτρόδια (Άνοδος & Κάθοδος)

Ηλεκτρόδιο στην περίπτωση της Κ.Κ., θεωρείται ένα πολύ λεπτό στρώμα (σε νανο-επίπεδο), το οποίο βρίσκεται μεταξύ της μεμβράνης και του ηλεκτρικά αγώγιμου υποστρώματος [64, p. 20]. Είναι πορώδες υλικό, το οποίο επιτρέπει την διάχυση των αέριων αντιδρώντων και την αποχέτευση του παραγόμενου νερού. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια, η οποία κυριότερα αποτελείται από πλατίνα [54]. Η καταλυτική επιφάνεια απλώνεται πάνω στο ηλεκτρικά αγώγιμο και πορώδες υλικό, το οποίο είναι κυριότερα Vulcan XC72 [64, p. 21] ή αλλιώς μαύρος άνθρακας (C). Μια τρισδιάστατη απεικόνιση της λειτουργίας που τελείται φαίνεται στην Εικόνα 2.2.4.

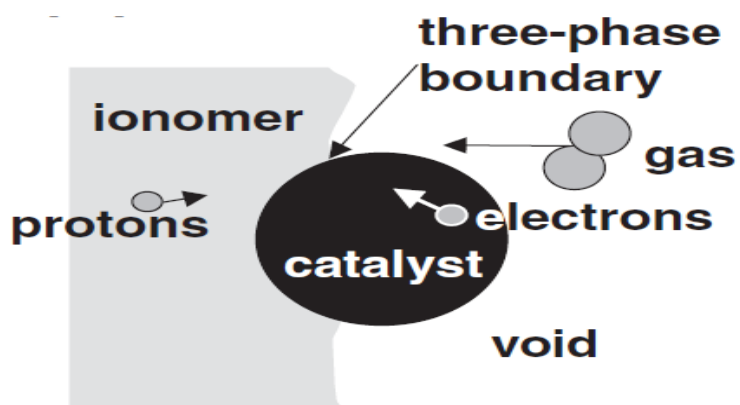
Η πλατίνα και ο μαύρος άνθρακας κατασκευάζονται κατά βάρους. Δηλαδή, χρησιμοποιείται μια ποσότητα μαύρου άνθρακα και έπειτα πάνω σε αυτή, ψεκάζεται με ιδιαίτερο τρόπο [67] ποσότητα πλατίνας σε σχέση με το συνολικό βάρος του άνθρακα (wt%). Ανάμεσα στην μεμβράνη και στο κατασκευασμένο Pt/C ηλεκτρόδιο παρουσιάζεται το λεγόμενο τριφασικό όριο (Three-Phase Boundary), το οποίο αποτελείται από την μεμβράνη, το ηλεκτρόδιο (Pt/C) και τις κενές ή ελεύθερες θέσεις που υπάρχουν σε αυτά. Σχηματική απεικόνιση φαίνεται στην Εικόνα 2.2.5. Όπως είναι φανερό, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση θα πρέπει να συνυπάρχουν τα πρωτόνια, τα ηλεκτρόνια και τα αέρια αντιδρώντα στον ίδιο χώρο. Γι' αυτό είναι τόσο συνηθισμένα στο εμπόριο τα συγκροτήματα μεμβράνης ηλεκτροδίων (MEA). Επειδή, οι οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα πιο αποτελεσματικά πάνω σε αυτά.



Εικόνα 2.2-4: Τρισδιάστατη απεικόνιση κατάλυσης υδρογόνου. [68]



Εικόνα 2.2-5: Τριφασικό όριο. [64]

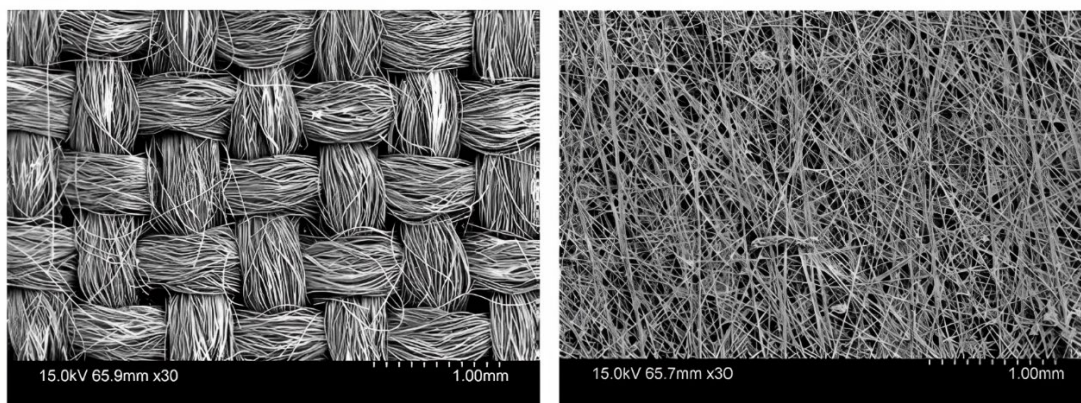


### 2.2.3 Στρώμα διάχυσης αερίου

Το στρώμα διάχυσης είναι ιδιαίτερης σημασίας λόγω των πολλαπλών αντικρουόμενων απαιτήσεων. Κατασκευάζεται είτε από χαρτιά ανθρακονημάτων ή υφαντά υφάσματα από άνθρακα (Εικόνα 2.2.6). Γενικά, δεν συμμετέχει στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, αλλά διαχέεται μέσα από αυτό το παραγόμενο νερό, το οποίο καταλήγει στα κανάλια αποχέτευσης και προσφέρει μηχανική στήριξη στην ΜΕΑ. Συνδέει ηλεκτρικά τους καταλύτες με τις διπολικές πλάκες και μεταφέρεται μέσω συναγωγής η παραγόμενη θερμότητα (από την οξειδωαναγωγική αντίδραση) στις διπολικές πλάκες. Ταυτόχρονα με τα παραπάνω, πρέπει να είναι εύκαμπτο, πρέπει να δέχεται παράλληλα την εισροή των αντιδρώντων αερίων και κάθετα του νερού ως προϊόν. Τέλος, πρέπει να απομακρύνει το παραγόμενο νερό, ώστε να αποφεύγεται η πλημμύρα της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

Όπως φαίνεται, το στρώμα διάχυσης είναι εξαιρετικής σημασίας και υπάγεται σε έναν τεράστιο τομέα έρευνας και ανάπτυξης, σε ακαδημαϊκό επίπεδο αλλά και στην βιομηχανία.

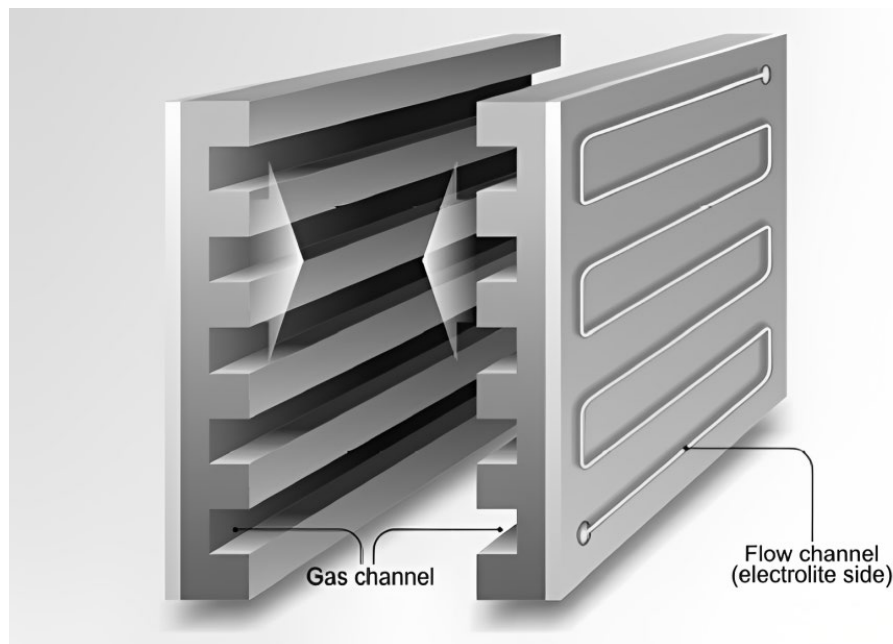
*Εικόνα 2.2-6: Απεικόνιση με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως. Αριστερά: Ύφασμα από άνθρακα & Δεξιά: Χαρτί ανθρακονημάτων.[64, p. 26]*



### 2.2.4 Διπολικές πλάκες

Οι διπολικές πλάκες, είναι το εξάρτημα που διαχωρίζει τις μοναδιαίες κυψέλες μεταξύ τους. Όταν παρουσιάζεται μια συστοιχία κυψέλη καυσίμου, πρέπει να διαχωρίζονται μεταξύ τους με διπολικές πλάκες. Στην Εικόνα 2.2.7, φαίνεται πως ρέουν τα ρευστά, από τη μία πλευρά ρέουν τα αέρια προϊόντα (όπως το νερό) και από την άλλη, που είναι μικρότερες οι διατομές, ρέουν τα αντιδρώντα (υδρογόνο ή οξυγόνο). Γενικά, διοχετεύουν θερμότητα προς το εξωτερικό περιβάλλον, είναι ηλεκτρικά αγώγιμα καθώς κατασκευάζονται κυρίως από γραφίτη ή από πορώδεις γραφίτη [64, p. 33]. Τέλος προσφέρουν μηχανική στήριξη, ειδικά για κάθε μοναδιαία κυψέλη αλλά και γενικότερα ως προς όλη τη μονάδα της Κ.Κ.

Εικόνα 2.2-7: Σχηματική αναπαράσταση διπολικών πλακών. [69]

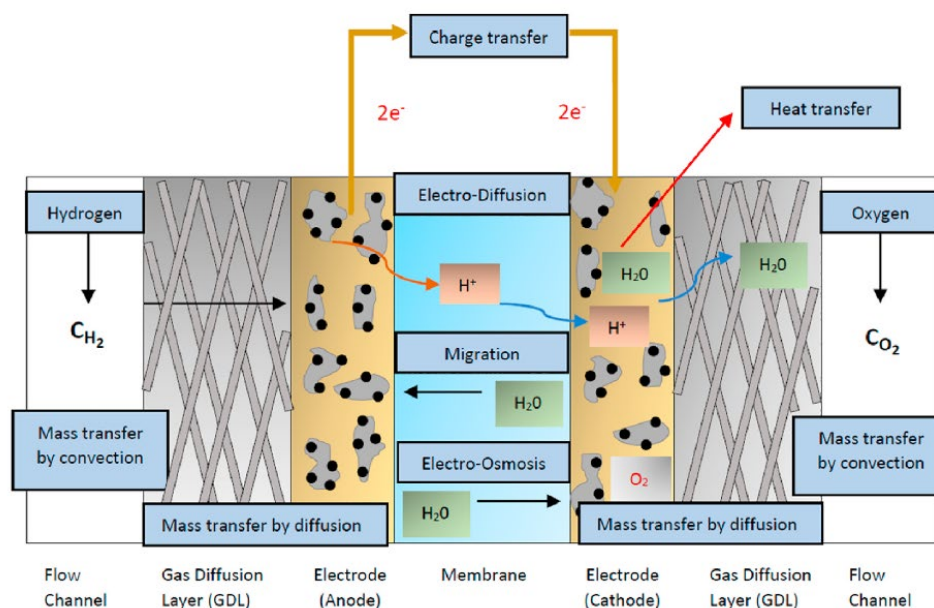


### 2.3 Σημασία προσομοίωσης & βιβλιογραφική ανασκόπηση

Στο υποκεφάλαιο 2.2, παρουσιάστηκαν παράλληλα, τα πολλαπλά τμήματα της Κ.Κ. και τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στο καθένα από αυτά. Ειδικότερα, η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων περιλαμβάνει ηλεκτροχημικά, φυσικοχημικά και φαινόμενα μεταφοράς (θερμότητας και μάζας) σε όλα τα τμήματα που την απαρτίζουν. Όλα τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα φαίνονται αναλυτικά στην Εικόνα 2.3.1. Ο συνδυασμός των παραπάνω φαινομένων, αποτελούν την λειτουργία και εν τέλει την αποδοτικότητα της κυψέλης καυσίμου. Επομένως, για να ερευνηθούν – μελετηθούν περαιτέρω αυτοί οι λόγοι που θα επηρεάσουν, για παράδειγμα τον βαθμό απόδοσης της Κ.Κ., θα πρέπει να προσομοιωθεί η Κ.Κ. σε κάποιου είδους πρόγραμμα προσομοίωσης.

Η προσομοίωση της Κ.Κ. αποδίδει πολύ σημαντικές πληροφορίες στον ερευνητή/μηχανικό οι οποίες δεν θα μπορούσαν να παραχθούν διαμέσω των πειραματικών δοκιμών (trial and error), καθώς αυτή είναι μια πολυδάπανη διαδικασία. Τέλος, χρησιμοποιώντας προγράμματα προσομοίωσης, ο ερευνητής αντιλαμβάνεται εις βάθος τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου και μπορεί να προβλέψει τα αποτελέσματα που θα επιφέρει μια αλλαγή στα εξαρτήματα που την απαρτίζουν. Λόγου χάρη, μπορεί να προβλέψει τα αποτελέσματα που θα επέλθουν στην πυκνότητα ρεύματος, εάν μειωθεί η διάμετρος των καναλιών αερίου. Ως εκ τούτου είναι φανερό το πόσο σημαντικό είναι να προσομοιωθεί η Κυψέλη καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων, προτού κατασκευαστεί στην πραγματικότητα.

Εικόνα 2.3-1: Φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην Κυψέλη Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων. [60]



### 2.3.1 Μαθηματική μοντελοποίηση, βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Οι προσομοιώσεις της Κυψέλης Καυσίμου Ανταλλαγής Πρωτονίων, διαχωρίζονται με βάση τον τρόπο που αναπτύχθηκε η διαδικασία επίλυσης των φαινομένων, έπειτα από τις χωρικές διαστάσεις και τέλος από την κατάσταση του μοντέλου.

Λόγω της πολύ καλής κινητικής του υδρογόνου κατά τη διάρκεια ιοντισμού του, δε παρουσιάζονται απώλειες τάσης. Οι απώλειες αυτές, έχουν περισσότερη σημασία στην πλευρά της καθόδου, καθώς το οξυγόνο παρουσιάζει μειωμένα ποσοστά κινητικότητας [70]. Επομένως, παρακάτω στα μοντέλα Κ.Κ. δίνεται παραπάνω σημασία στην μοντελοποίηση της καθόδου παρά της ανόδου.

Η μαθηματική μοντελοποίηση της Κ.Κ. διαχωρίζεται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες. Πρώτη είναι η αναλυτική μέθοδος, η οποία βασίζεται στην θεωρητική τυποποίηση των μερικών διαφορικών εξισώσεων. Αυτή η μέθοδος, προσεγγίζει πιο απλουστευμένα τα φαινόμενα της Κ.Κ. Τα πρώτα μοντέλα αναλυτικής μεθόδου, εκδόθηκαν πριν από περίπου 20 έτη. Ένας ερευνητής από αυτούς ήταν ο Kulikovsky [71], στο οποίο άρθρο περιγράφεται η επίδραση που έχει η ατελής μεταφορά οξυγόνου στην πλευρά της καθόδου, στην πυκνότητα ρεύματος της Κ.Κ.

Η επόμενη κατηγορία, μαθηματικού μοντέλου, είναι η ημι-εμπειρική μέθοδος [60, p. 7]. Αυτή η μέθοδος, χρησιμοποιεί εμπειρικές εξισώσεις (αριθμητικοί μέθοδοι) σε περιπτώσεις που τα εξεταζόμενα φαινόμενα είναι δύσκολο να μοντελοποιηθούν. Οι Springer και άλλοι [72], δημιούργησαν ένα μοντέλο προσομοίωσης της ΚΥ.Κ.Α.Π. στο οποίο χρησιμοποίησαν μετρήσεις διάχυσης νερού, συντελεστές ηλεκτροσωματικής

αντίστασης και αγωγιμότητας μεμβράνης (που πραγματοποιήσαν οι ίδιοι στο εργαστήριό τους) σε σχέση με συγκριμένη περιεκτικότητα νερού στη μεμβράνη.

Τρίτη και τελευταία κατηγορία, μαθηματικού μοντέλου ονομάζεται θεωρητική μοντελοποίηση (Mechanistic or Theoretical Model). Στη περίπτωση αυτή, χρησιμοποιούνται πλήρως αριθμητικοί μέθοδοι για την εύρεση των αλγεβρικών και διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς και των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων [60, p. 8]. Η κατηγορία αυτή, διαχωρίζεται σε άλλες δυο υποκατηγορίες οι οποίες ονομάζονται: α) Μοναδιαίο Πεδίο (Single-Domain) β) Πολλαπλό Πεδίο (Multi-Domain). Η κυριότερη διαφορά μεταξύ αυτών των δυο είναι πως στο πολλαπλό πεδίο, τα εξαρτήματα της Κ.Κ. αναλύονται (μαθηματικά) ξεχωριστά μεταξύ τους και διαχωρίζονται με οριακές συνθήκες. Ενώ στο μοναδιαίο πεδίο δεν χρησιμοποιούνται οι εσωτερικές οριακές συνθήκες, μεταξύ των εξαρτημάτων της Κ.Κ. [73].

Στη περίπτωση του Πολλαπλού Πεδίου, οι Gurau κ.α. [74], δημιούργησαν ένα δισδιάστατο μοντέλο ΚΥ.Κ.Α.Π. ώστε να διερευνηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της Κ.Κ. και να αποσαφηνιστεί ο μηχανισμός μεταφοράς των αντιδρώντων - προϊόντων (υδρογόνου, οξυγόνου και νερού) προς τα υπόλοιπα μέρη της Κ.Κ. Εν τέλει, οι προβλέψεις του μοντέλου συγκρίθηκαν με πειραματικά αποτελέσματα και έδειξαν ότι εμφανίστηκαν στο μοντέλο οι θεμελιώδεις μηχανισμοί, που ελέγχουν τη συμπεριφορά της Κ.Κ.

Στη περίπτωση των μοναδιαίων πεδίων, οι Wang κ.α. [75], έθεσαν τις πρώτες εξισώσεις που μπορούσαν να πραγματοποιηθούν διαμέσω της υπολογιστικής ρευστομηχανικής.

Πρέπει επιπλέον να αναφερθεί πως η μηχανιστική μοντελοποίηση των κυψελών καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, παράγει αποτελέσματα ακριβείας σε μακροσκοπικό είτε σε μικροσκοπικό επίπεδο [60]. Το μαθηματικό μοντέλο που καταγράφεται στο Κεφάλαιο 4, έχει αναλυθεί σε μακροσκοπικό επίπεδο με τη χρήση του προγράμματος Comsol Multiphysics, στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν οι 1) Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων (Finite Element Analysis ή FEA) και 2) Υπολογιστική Ρευστομηχανική (Computational Fluid Dynamics ή CFD).

### 2.3.2 Χωρικές διαστάσεις

Η δημιουργία γεωμετρικών μοντέλων Κ.Κ. σε χωρικές διαστάσεις (1D, 2D, 3D) έδωσε τη δυνατότητα στους ερευνητές να αναπαραστήσουν τη λειτουργία της και να την αναλύσουν εις βάθος.



### 2.3.2.1 Μονοδιάστατη μοντελοποίηση, έρευνες στην άνοδο & κάθοδο

Για την μονοδιάστατη μοντελοποίηση οι Rowe κ.α. [76] το 2001 ανέπτυξαν ένα μη - ισοθερμικό μοντέλο ΚΥ.Κ.Α.Π. ώστε να διερευνηθούν οι γεωμετρικοί και λειτουργικοί λόγοι που επηρεάζουν τη παραγωγή θερμότητας και της διαχείρισης του παραγόμενου νερού μέσα στην Κ.Κ. Το 2005 ο Ramousse κ.α. [77], ανέπτυξαν ένα μοντέλο σταθερής κατάστασης, ισοθερμικό, στο οποίο προσομοιώνονται φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας ξεχωριστά στην άνοδο, κάθοδο και τα οποία συνδυάζονται έπειτα με την μεταφορά φορτίου και μάζας στα ηλεκτρόδια. Αυτό το μοντέλο, εν τέλει, παράγει μια αναλυτική εισαγωγή των κύριων φαινομένων που διέπουν τη λειτουργία του ΚΥ.Κ.Α.Π., λαμβάνοντας υπ' όψη ολόκληρη τη Μ.Ε.Α. και τις διπολικές πλάκες. Το 2016 οι Salva κ.α. [78], ανέπτυξαν και επιβεβαίωσαν πειραματικά ένα μοντέλο προσομοίωσης πραγματικής συστοιχίας ΚΥ.Κ.Α.Π., χρησιμοποιώντας την καμπύλη πόλωσης και την κατανομή της θερμοκρασίας της συστοιχίας. Γενικά, μετέβαλαν την στοιχειομετρία της καθόδου και την σχετική υγρασία που παρουσιάζεται και στις δυο πλευρές. Το μοντέλο κατέληξε να παράγει σφάλμα το οποίο είναι μικρότερο από 2%.

### 2.3.2.2 Δισδιάστατη μοντελοποίηση, έρευνες στην άνοδο & κάθοδο

Παρόμοια όπως και στην μονοδιάστατη μοντελοποίηση των κυψελών καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, η δισδιάστατη μοντελοποίηση έχει ξεκινήσει από την δεκαετία του 1990. Το 1999 οι Singh κ.α. [79], ανέπτυξαν ένα δισδιάστατο μοντέλο ΚΥ.Κ.Α.Π. καθώς ήθελαν αφού αντιληφθούν αναλυτικά πως λειτουργούν τα φαινόμενα της Κ.Κ. σε δύο διαστάσεις. Ήθελαν να βελτιώσουν διαχείριση της θερμότητας και του παραγόμενου νερού, ώστε να μετριαστούν οι τότε περιορισμοί που παρουσιαζόντουσαν στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Έπειτα αυτό το μοντέλο επικυρώθηκε, από τα τότε διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Το 2006 οι Liu κ.α. [80], ανέπτυξαν ένα μοντέλο προσομοίωσης πλημμύρας της Κ.Κ. κατά το οποίο μοντελοποίησαν την κατανομή (διαφόρων μεγεθών) πόρων στο στρώμα διάχυσης αερίων. Αυτό το μοντέλο επιβεβαιώθηκε κάτω από διάφορες πειραματικές εξετάσεις και τα αποτελέσματά του συμφωνούσαν με τα πειραματικά. Οι Ebrahimi & άλλοι [81], συνέχισαν το επιχείρημα πως για να γίνου εμπορικά οι Κ.Κ. πρέπει να οι ερευνητές να στοχεύσουν στην βέλτιστη χρήση της πλατίνης στις καταλυτικές επιφάνειες. Ανέπτυξαν ένα μοντέλο σταθερή κατάσταση, ισόθερμο ώστε να αυξήσουν τη πυκνότητα ισχύος της ΚΥ.Κ.Α.Π. χρησιμοποιώντας προσομοιωτές υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD), στους οποίους δημιουργούν καταλυτικές επιφάνειες που είχαν θεωρητικά πάνω τους, τη βέλτιστη κατανεμημένη ποσότητα πλατίνης. Τέλος, η συγκεκριμένη προσομοίωση παρουσιάζει μια μέγιστη αύξηση της πυκνότητα ισχύος κατά 7%.

### 2.3.2.3 Τρισδιάστατη μοντελοποίηση, έρευνες στην άνοδο & κάθοδο

Οι τρισδιάστατες προσομοιώσεις είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες και γι' αυτό εμφανίστηκαν στο προσκήνιο μετά το πέρας της δεκαετίας του 1990. Τότε άρχισαν οι υπολογιστές να είναι πιο οικονομικοί και να διατίθενται πιο εύκολα στους ερευνητές. Ένα από τα πρώτα ερευνητικά άρθρα που δημοσιεύτηκαν ήταν το έτος 2002 από τους Berning κ.α. [82], στο οποίο προσομοιώθηκε πλήρως μια κυψέλη καυσίμου, με συσσωμάτωμα μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (M.E.A.). Χρησιμοποιήθηκε, κώδικας υπολογιστικής ρευστομηχανικής και κυριότερα δόθηκε έμφαση στη θεμελιώδη κατανόηση που παρέχουν τα λεπτομερή τρισδιάστατα εξαρτήματα που απαρτίζουν την Κ.Κ. Βασικά αποτελέσματα που παράχθηκαν από αυτό το μοντέλο ήταν οι θερμοκρασιακές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα μέσα στη κυψέλη και ιδιαίτερα στις θερμοκρασιακές μεταβολές που φαίνονται μέσα στην μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων. Το 2011 οι Obut κ.α. [83], αναπτύχθηκε ένα μη – ισοθερμικό μοντέλο, σταθερής κατάστασης, με ρευστό δύο φάσεων. Το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για να προβλέψει την αποδοτικότητα της Κ.Κ., όταν μεταβαλλόντουσαν οι παράμετροι που όριζαν την καταλυτική επιφάνεια της καθόδου, η οποία τα προηγούμενα χρόνια υπέθεταν οι ερευνητές πως αποτελείται από σφαιρικά συσσωματώματα. Τέλος, το 2020 οι Peng κ.α. [84], κατασκεύασαν ένα μοντέλο δυναμικής κατάστασης, το οποίο στην πλευρά της ανόδου δε εμφάνιζε έξοδο της υπολειπόμενης ποσότητας υδρογόνου. Αυτό έγινε ώστε να αντιληφθούν οι ερευνητές το χρονικό κλάσμα κορεσμού του όγκου νερού, που εμφανιζόταν στα κανάλια ροής και στα στρώματα διάχυσης αερίων. Έπειτα από ενδελεχή επικύρωση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με πειραματικά, κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η αύξηση της συγκέντρωσης του νερού και του αζώτου στην πλευρά της ανόδου, μειώνουν την ποσότητα του υδρογόνου που αντιδρά στην καταλυτική επιφάνεια της ανόδου με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγόμενης πυκνότητας ρεύματος.

### 2.3.3 Κατάσταση λειτουργίας του μοντέλου κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων

Η κατάσταση λειτουργίας μιας Κ.Κ. διαχωρίζεται μεταξύ σταθερής κατάστασης και δυναμικής κατάστασης. Η σταθερή κατάσταση χρησιμοποιείται, όταν ο ερευνητής θέλει οι μεταβλητές (όπως εντροπίες, θερμοκρασίες, ενθαλπίες) να είναι σταθερές στο χρόνο. Η δυναμική κατάσταση, χρησιμοποιείται όταν ο ερευνητής θελήσει να αναλύσει τη συμπεριφορά της Κ.Κ. δυναμικά, λόγω χάρη στις περιπτώσεις που μεταβάλλεται η ποσότητα της εισροής των αντιδρώντων. Εξίσου και οι δυο περιπτώσεις έχουν παρουσιάσει πληθώρα ερευνητικών άρθρων.

Το 1990, ο Singh κ.α. [85], δημιούργησαν ένα μοντέλο σταθερής κατάστασης ώστε να προσομοιώσουν τα φαινόμενα μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα στις Κ.Κ.

Μοντελοποιήθηκε η Κ.Κ σε δύο διαστάσεις ώστε να βελτιωθεί η διαχείριση της θερμότητας και του παραγόμενου νερού.

Το 1999, οι Louise Potter, Jessica Reinkingh [86], προσομοίωσαν την δυναμική απόδοση ενός συστήματος κυψελών καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων με υβριδική τροφοδοσία σε ένα λεωφορείο ώστε να αντικατασταθεί η μηχανή εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ.) και το λεωφορείο να μην παράγει αέρια του θερμοκηπίου.



### 3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΤΑΣΗΣ ΣΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ

Στα παρακάτω κείμενα οι πληροφορίες, τα γραφήματα και οι εξισώσεις αναγνώστηκαν από τις εξής πηγές: [87], [88].

#### 3.1 Απώλειες διέλευσης

Η διαρροή του παραγόμενου ρεύματος και οι απώλειες διέλευσης. Η ιοντομερής μεμβράνη, δίνει το δικαίωμα μόνο στο κατιόν υδρογόνου να τη διαπεράσει, όπου αυτό θα μεταφερθεί από την άνοδο στη κάθοδο. Παρ' όλη την ύπαρξη διαφόρων τρόπων μόνωσης, όπως φλάντζες, ελάχιστη ποσότητα ηλεκτρονίων θα περάσει από τη μεμβράνη, με αποτέλεσμα μικρότερη ποσότητα ηλεκτρονίων να καταφθάνει στην κάθοδο από το εξωτερικό κύκλωμα. Αυτά τα αναξιοποίητα ηλεκτρόνια, δεν θα χρησιμοποιηθούν ώστε να καλύψουν τις αντίστοιχες ηλεκτρικές ανάγκες, επομένως η αντίδραση διάσπασης ποσότητας μορίων υδρογόνου που έλαβε μέρος από τη πλατίνα (Pt) στην άνοδο, να αποβεί περιττή.

Τέλος πρέπει να σημειωθεί πως αυτές οι απώλειες τάσης, όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί κανονικά, παρουσιάζονται αρκετά μεγέθη μικρότερες, σε σχέση με την ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται εκείνη τη χρονική στιγμή. Όμως εάν συγκριθούν (η κατανάλωση υδρογόνου και οι απώλειες διέλευσης), σε πολύ χαμηλές ποσότητες ρεύματος, είναι φανερό η επίδραση που έχουν οι απώλειες στην μέγιστη τάση ρεύματος που μπορεί να φτάσει η ΚΚ.

Η παραπάνω υπόθεση μπορεί να εκφραστεί και μαθηματικά. Η συνολική ποσότητα πυκνότητας ρεύματος ( $i$ ), είναι το σύνολο της ωφέλιμης πυκνότητας ρεύματος και των απωλειών τάσης λόγω διέλευσης:

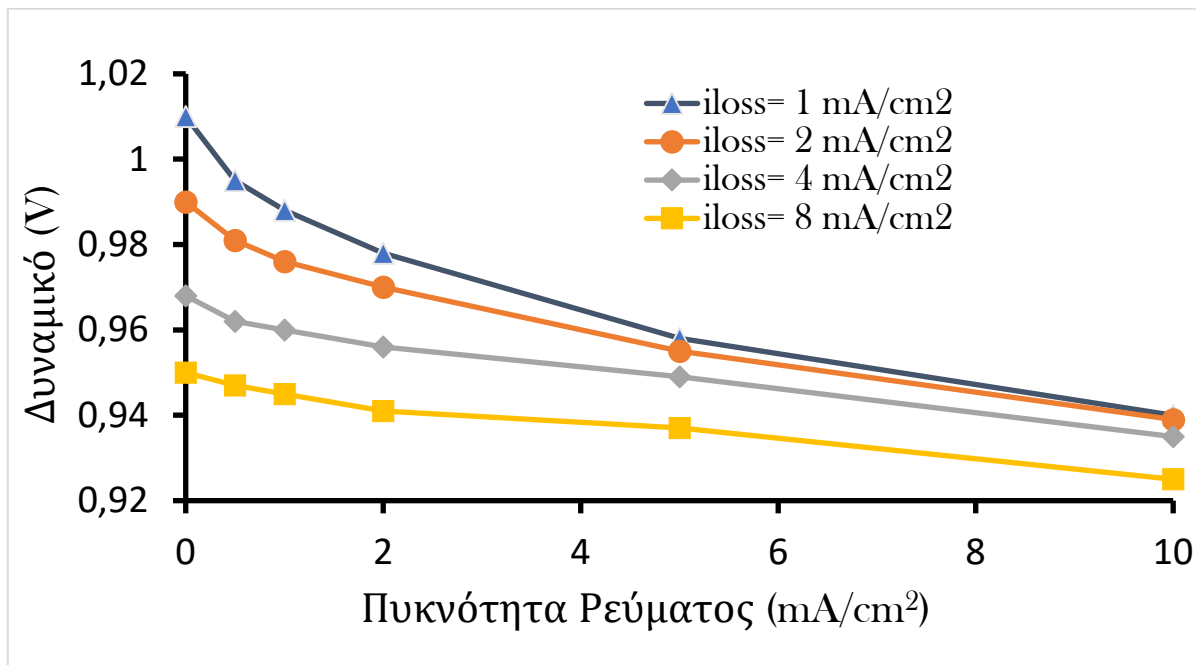
$$i = i_{\text{ext}} + i_{\text{loss}}, \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right) \quad 3.1-1$$

Όπου πυκνότητα ρεύματος:  $i = I/A$ ,  $A$  είναι η ενεργή καταλυτική επιφάνεια.

Τέλος, αντικαθιστώντας στην εξίσωση υπολογισμού της τάσης, για πυκνότητα ρεύματος, έχουμε:

$$E_{\text{cell}} = E_r - \left(\frac{RT}{\alpha F}\right) * \ln\left(\frac{i_{\text{ext}} + i_{\text{loss}}}{i_0}\right), (V) \quad 3.1-2$$

Στη περίπτωση μηδενικών ηλεκτρικών αναγκών, όταν δηλαδή η εξωτερική πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν ( $i_{\text{ext}} = 0$ ), είναι φανερή στο παρακάτω γράφημα η πτώση της ηλεκτρικής τάσης.



Γράφημα 3.1-1: Πτώση τάσης λόγω απωλειών διέλευσης & διαρροής υδρογόνου.

### 3.2 Απώλειες ενεργοποίησης

Οι απώλειες ενεργοποίησης, ο βασικότερος λόγος πτώσης τάσης κατά τη διάρκεια ενεργοποίησης της κυψέλης καυσίμου. Πριν αναλυθούν παρακάτω οι συγκεκριμένες απώλειες τάσης, πρέπει να δοθεί η σημασία της υπέρτασης (Overpotential). Χρησιμοποιώντας δεδομένα από τη θερμοδυναμική και την εξίσωση Nernst, μπορεί να υπολογιστεί η ελάχιστη αναγκαία τάση των αντίστοιχων ημι-αντιδράσεων, ώστε αυτές να λάβουν χώρα στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Ως υπέρταση ορίζεται το περαιτέρω ή λιγότερο ποσό δυναμικού (αύξηση ή μείωση ενέργειας ηλεκτρονίων) που πρέπει να διαθέτει το ηλεκτρόδιο ώστε να ξεκινήσουν οι αντιδράσεις. Στη περίπτωση της καθόδου, αφού ξεπεραστεί συγκεκριμένη ποσότητα τάσης, η οποία είναι:  $\cong 0,2 - 0,4 \text{ (V)}$ , με τη ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, τότε οι απώλειες ενεργοποίησης παραμένουν μειώνονται. Επομένως οι απώλειες ενεργοποίησης λειτουργούν αντίστροφα από τη πυκνότητα ρεύματος [87].

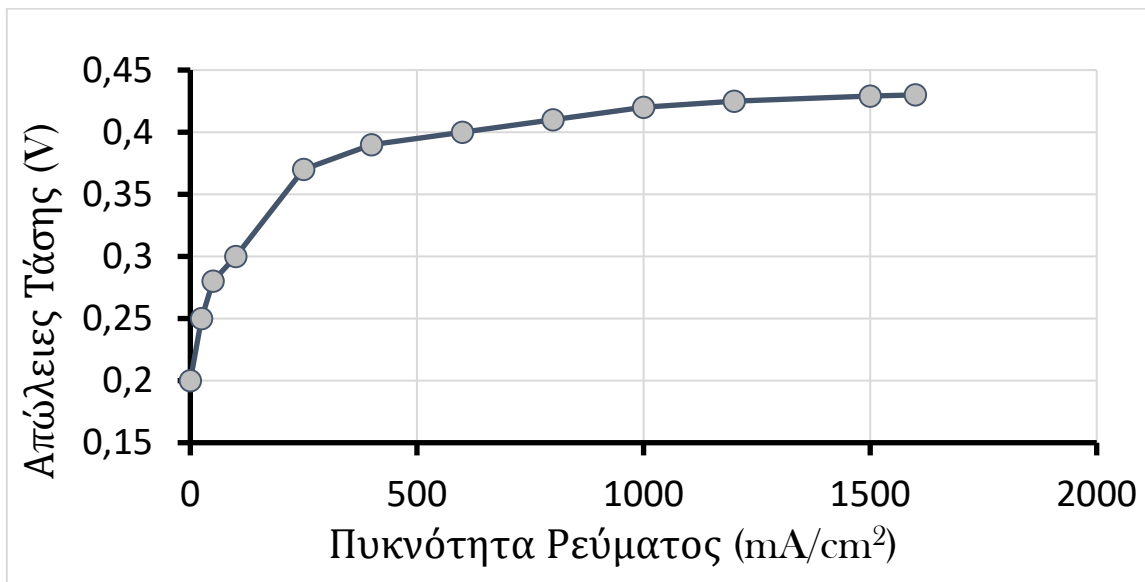
Αυτές οι απώλειες τάσης μπορούν να εκφραστούν μαθηματικά, για το κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά, σε σχέση με τη πυκνότητα ρεύματος, σύμφωνα την εξίσωση Butler – Volmer.

Η οξείδωση του υδρογόνου στην άνοδο, θεωρείται ως το ηλεκτρόδιο αναφοράς, οπότε:  $E_{r,a} = 0$  (V)

$$\Delta V_{act,a} = E_a - E_{r,a} = \frac{RT}{a_a F} * \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad 3.2-1$$

Η αντίστοιχη σχέση ισχύει και για τη κάθοδο, όμως πρέπει στη περίπτωση αυτή η διαφορά τάσης εδώ είναι αρνητική:

$$\Delta V_{act,c} = E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{a_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad 3.2-2$$



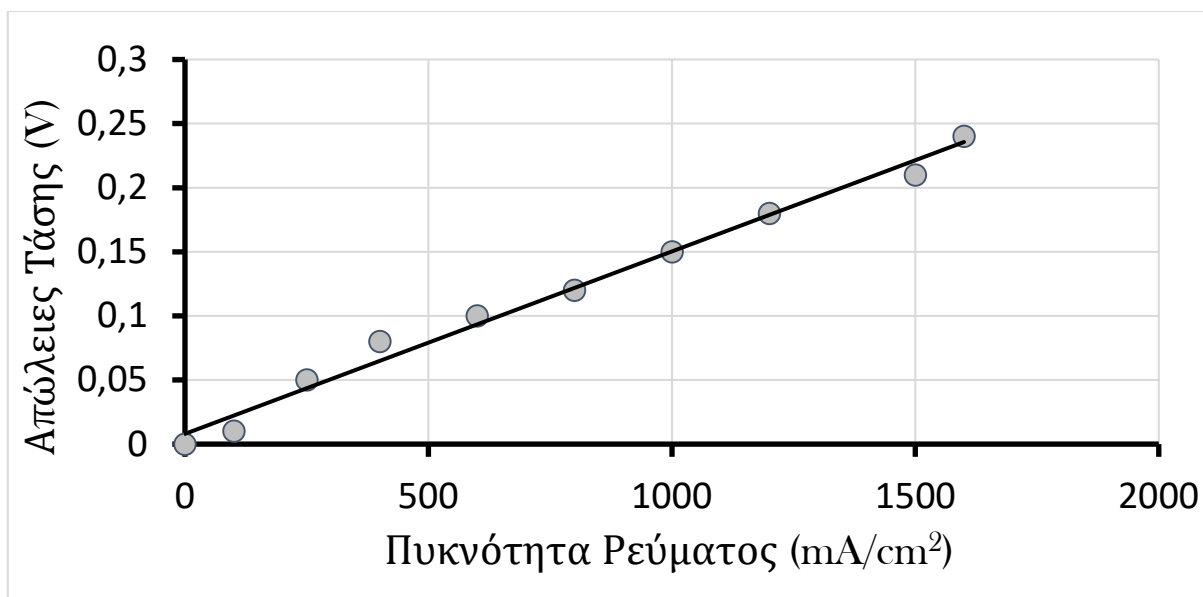
Γράφημα 3.2-1: Πτώση τάσης λόγω απωλειών ενεργοποίησης.

### 3.3 Ωμικές απώλειες

Οι ωμικές απώλειες δημιουργούνται από την αντίσταση διαπερατότητας των ηλεκτρονίων και των κατιόντων υδρογόνου. Τα ηλεκτρόνια, σε μια συστοιχία κυψελών καυσίμου (αφού διαχωριστούν από το υδρογόνο) χρησιμοποιούν τις διπολικές πλάκες, ώστε να μεταφερθούν στις γειτονικές κυψέλες καυσίμου ή να φτάσουν στους συλλέκτες ρεύματος. Επιπλέον, στα κατιόντα υδρογόνου παρουσιάζεται μια αντίσταση λόγω του ηλεκτρολύτη. Ως εκ τούτου παρουσιάζεται μια μικρή πτώση τάσης κατά τη λειτουργία της συστοιχίας.

Οι ωμικές απώλειες μπορούν να εκφραστούν μέσω το νόμο του Ohm:  $\Delta V_{ohm} = iR_i$

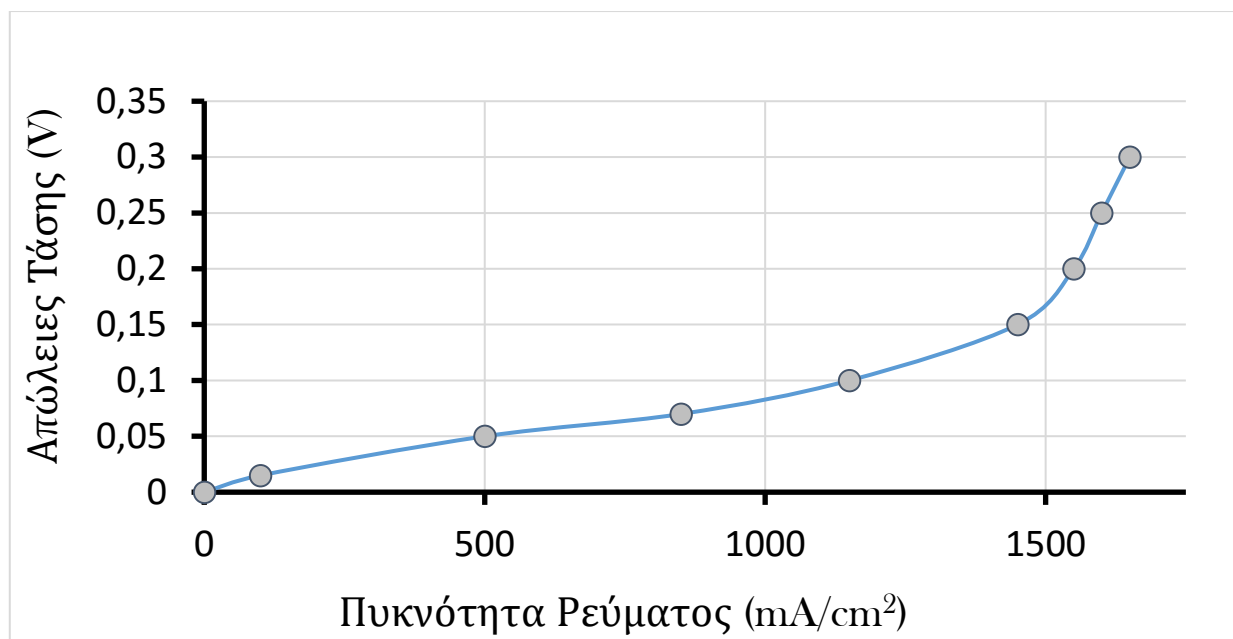
$R_i = R_{i,i} + R_{i,e} + R_{i,c}$ , όπου  $i$ ,  $e$ ,  $c$  είναι ιοντικές, ηλεκτρονικές και επαφής αντιστάσεις.



Γράφημα 3.3-1: Πτώση τάσης λόγω ωμικών απωλειών.

### 3.4 Απώλειες συγκέντρωσης

Οι απώλειες συγκέντρωσης παρουσιάζονται κυρίως λόγω δημιουργίας νερού στην επιφάνεια της καθόδου. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας της ΚΚ, παράγεται νερό. Αυτό το νερό αποχετεύεται, διαμέσω των στρωμάτων διάχυσης (GDL) προς το περιβάλλον. Όταν αυξάνεται το ηλεκτρικό φορτίο ζήτησης, ταυτόχρονα αυξάνεται και το ποσοστό μάζας εισροής του υδρογόνου, οξυγόνου, με αποτέλεσμα να γίνονται περισσότερες αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στους καταλύτες. Έπειτα από την αντίδραση αναγωγής, η επιφάνεια της καθόδου παρουσιάζει σταγόνες νερού οι οποίες εάν δεν αποχετεύονται γρήγορα, θα λειτουργήσουν ως αντιστάτες, διότι οι ποσότητες των κατιόντων υδρογόνου που παράγονται δεν θα μπορούν να αντιδράσουν με τα άτομα οξυγόνου.



Γράφημα 3.4-1: Πτώση τάσης λόγω απωλειών συγκέντρωσης.

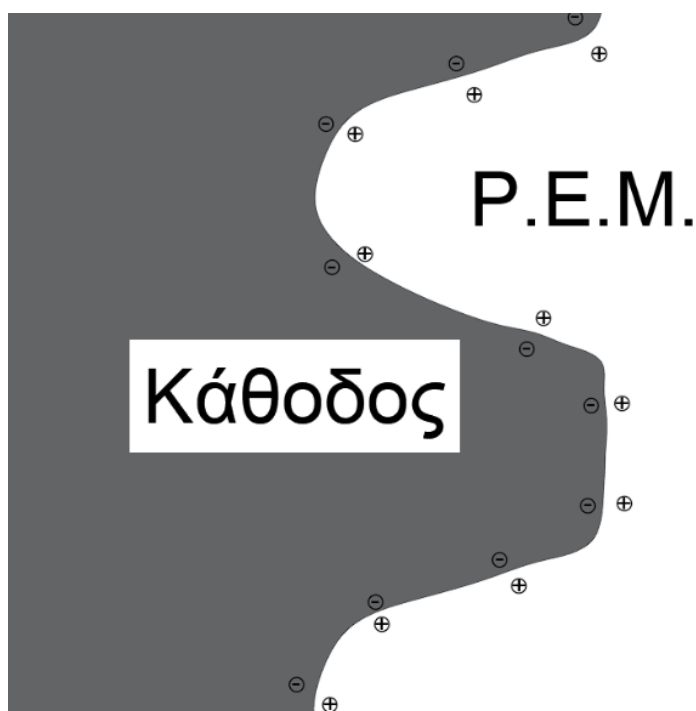
### 3.5 Θερμοκρασία, υγρασία, πίεση

Μερικοί ακόμα λόγοι για τη πτώση της τάσης μπορεί να είναι η θερμοκρασία λειτουργίας της Κ.Κ. και η ποσότητα εισαγωγής οξυγόνου. Είναι γνωστό πως η θερμοκρασία αυξάνει την τάση της συστοιχίας, με τη ταυτόχρονη αύξησή της. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 60 – 70 °C, καθώς έπειτα η μεμβράνη (ΜΕΑ) θα στεγνώσει, με αποτέλεσμα την πλήρη παρεμπόδιση μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου. Στην εισαγωγή της καθόδου εισρέει αέρας, δηλαδή 21% οξυγόνο με ταυτόχρονη εμφάνιση υγρασίας. Δηλαδή δεν εισρέει καθαρό ξηρό οξυγόνο αλλά μίξη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα αέρα και υγρασίας στο μίγμα των αντιδρώντων, παράγοντας έτσι και άλλα καυσαέρια ( $\text{NO}_x, \text{H}_2\text{O}_2$ ), που δηλητηριάζουν τους καταλύτες.

### 3.6 Φαινόμενο διπλού οριακού στρώματος

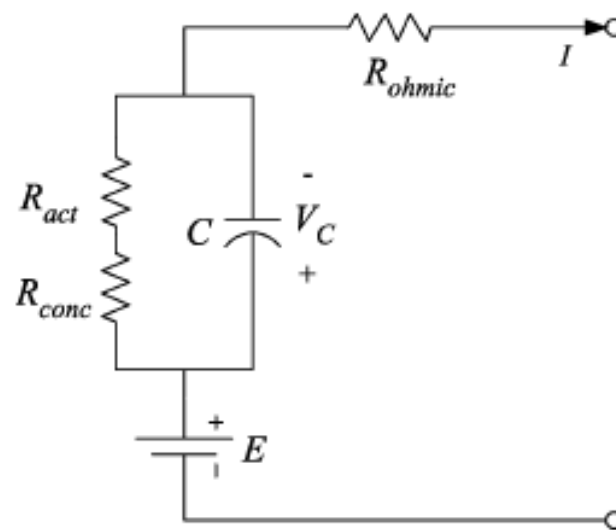
Το φαινόμενο φόρτισης διπλού στρώματος επηρεάζει τη δυναμική συμπεριφορά των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Η μεμβράνη επιτρέπει την διέλευση των κατιόντων υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ), αποτρέποντας την διέλευση ηλεκτρονίων μέσα από αυτή. Τα ηλεκτρόνια διαμέσω ενός κυκλώματος, καλύπτουν εξωτερικά φορτία ζήτησης και καταφτάνουν στην κάθοδο. Όταν τα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της καθόδου (Εικόνα 3.1) , δημιουργούνται δυο φορτισμένα στρώματα (μεταξύ καθόδου και μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων) τα οποία έχουν αντίθετη πολικότητα [88]. Αυτή η συμπεριφορά αποθήκευσης ηλεκτρικού φορτίου, μπορεί να ταυτιστεί με αυτή των πυκνωτών

Εικόνα 3.6-1: Φαινόμενο φορτίου διπλού στρώματος.



Το φαινόμενο μπορεί να παρουσιαστεί σε ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (Εικόνα 3.2). Σύμφωνα με το ισοδύναμο κύκλωμα, γίνεται εύκολα αντιληπτό το ότι το φαινόμενο λειτουργεί ως σταθεροποιητής τάσης. Συγκεκριμένα, για να λάβει μέρος η αναγωγική αντίδραση του οξυγόνου ( $O_2$ ), πρέπει να συγκεντρωθούν αρκετά ηλεκτρόνια στην επιφάνεια της καθόδου (ηλεκτρικό φορτίο), έπειτα να διασπαστούν οι δύο ομοιοπολικές ενώσεις που συγκρατούν το οξυγόνο, να παραχθούν άτομα οξυγόνου, όπου τελικά θα πραγματοποιηθεί η τελική αντίδραση αναγωγής (Εξίσωση 2.1-4). Έπειτα όταν ζητηθεί μείωση ή αύξηση από το φορτίο ζήτησης, η κυψέλη καυσίμου θα χρειαστεί κάποιο χρονικό διάστημα ώστε να ανταποκριθεί στις αυξομειώσεις. Οι απώλειες συγκέντρωσης και ενεργοποίησης χρειάζονται συλλογή ηλεκτρικού φορτίου όταν αυξάνεται η ζήτηση και διασκορπισμό ηλεκτρικού φορτίου όταν μειώνεται η ζήτηση. Αντίθετα οι ωμικές απώλειες ακολουθούν την ακαριαία αλλαγή του φορτίου ζήτησης. Έτσι το φαινόμενο διπλής φόρτισης, όταν ζητηθεί αύξηση του φορτίου ζήτησης, θα ισορροπήσει την τάση εξόδου έπειτα από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, λόγω της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων και των ατόμων οξυγόνου, που θα πρέπει να αντιδράσουν.

Εικόνα 3.6-2: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα φαινομένου διπλού στρώματος.



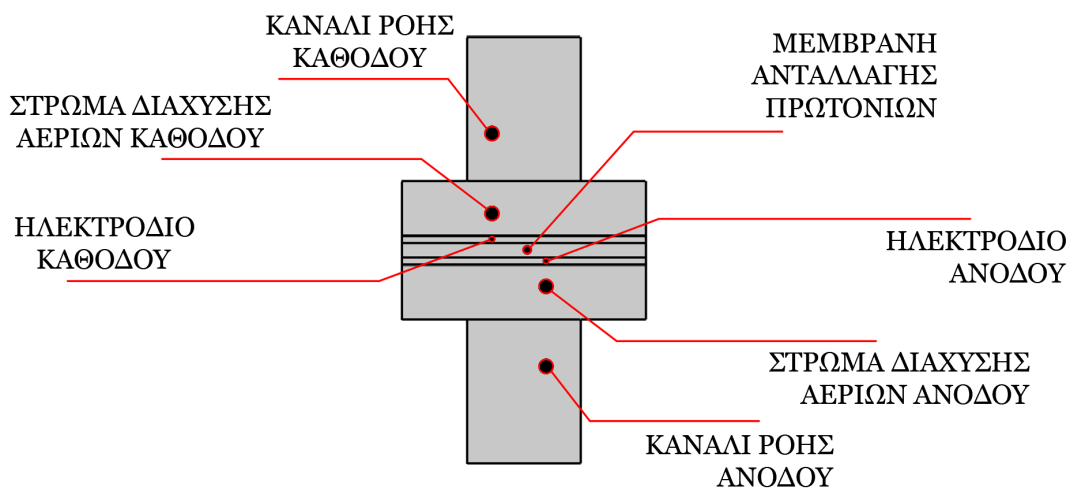
1. Όπου  $C$ , είναι ο ισοδύναμος πυκνωτής που δημιουργείται από το φαινόμενο διπλού στρώματος.
2.  $R_{act}$  είναι οι απώλειες ενεργοποίησης.
3.  $R_{conc}$  είναι οι απώλειες συγκέντρωσης.
4.  $R_{ohmic}$  είναι οι ωμικές απώλειες.

## 4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

### 4.1 Γεωμετρικό μοντέλο

Τα υποκεφάλαια που παρουσιάζονται παρακάτω αναλύουν τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη κυψέλη καυσίμου. Τα φυσικά φαινόμενα, χρησιμοποιούν διαφορικές εξισώσεις (Stokes – Brinkman) οι οποίες συνδυάζουν τις διαφορικές εξισώσεις της συνέχειας και της ορμής. Τέλος, η μοντελοποίηση έγινε στο πρόγραμμα Comsol Multiphysics, το οποίο έχει ενσωματωμένα πακέτα φυσικών φαινομένων, τα οποία δίνουν τη δυνατότητα στους χρήστες να προσομοιώσουν τα αντίστοιχα φαινόμενα που παρουσιάζονται σε κάθε εξάρτημα.

*Εικόνα 4.1-1: Ονοματολογία εξαρτημάτων κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων.*



Στο πρόγραμμα Comsol έχει σχεδιαστεί ένα τμήμα μιας μοναδιαίας κυψέλης από τη συνολική κυψέλη καυσίμου. Συγκεκριμένα, η κυψέλη καυσίμου έχει πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις (ογκομετρικά) σε σχέση με το υπάρχον μοντέλο. Ο λόγος που δεν σχεδιάστηκε μια ολοκληρωμένη Κ.Κ. είναι επειδή η έρευνα που θα γίνει πάνω στις καταλυτικές επιφάνειες στο Κεφάλαιο 5, δεν χρήζει περαιτέρω ανάλυσης σε εξαρτήματα όπως για τα κανάλια ροής. Επομένως, για να μειωθεί ο υπολογιστικός χρόνος, καταβλήθηκε προσπάθεια ώστε να παρουσιάζονται και να αναλύονται πλήρως τα εξαρτήματα που απαρτίζουν το μοντέλο χωρίς να καταναλώνουν περαιτέρω υπολογιστικούς πόρους.



## 4.2 Διαφορικές εξισώσεις Brinkman – Stokes στις πλευρές ανόδου & καθόδου

Οι διαφορικές εξισώσεις των Brinkman – Stokes χρησιμοποιούνται ώστε να υπολογιστούν τα πεδία ταχύτητας και πιέσεων σε όλα τα εξαρτήματα της κυψέλης καυσίμου, εκτός της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται για συμπιεσμένες μονοφασικές ροές ( $Ma < 0,3$ ). Αυτές, προέκυψαν από την σύζευξη των διαφορικών εξισώσεων της συνέχειας και της διατήρησης της ορμής [89].

Γίνεται διαχωρισμός σε πορώδη και μη-πορώδη εξαρτήματα. Τα πορώδη εξαρτήματα της κυψέλης καυσίμου είναι οι καταλυτικές επιφάνειες και τα στρώματα διάχυσης αερίων. Ενώ τα μη-πορώδη είναι τα κανάλια ροής που εισρέουν σε αυτά ή αποχετεύονται από αυτά τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.

Πρέπει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως τα γράμματα που είναι μαύρα είναι διανυσματικά μεγέθη, τα υπόλοιπα είναι βαθμωτά ή μονόμετρα μεγέθη. Ακολουθείτε το μετρικό σύστημα για τα μεγέθη.

### 4.2.1 Κανάλια Ροής

Τα μη πορώδη εξαρτήματα της κυψέλης καυσίμου προσομοιώνουν την ελεύθερη ροή που λαμβάνει χώρα μέσα σε αυτά, με τους παρακάτω τύπους διαφορικών εξισώσεων. Οι άγνωστες μεταβλητές φαίνονται στον Πίνακα 4.2-1.

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[ -p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu\frac{1}{\varepsilon_p}(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \mathbf{F} \quad 4.2-1$$

$$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad 4.2-2$$

4.2.2 Καταλυτικές Επιφάνειες, Ιοντική Μembrάνη & Στρώματα Διάχυσης

Οι παρακάτω διαφορικές εξισώσεις, προσομοιώνουν τα πεδία ταχύτητας και πίεσης στο πρόγραμμα Comsol Multiphysics:

$$\frac{1}{\varepsilon_p} \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \frac{1}{\varepsilon_p} = \nabla \cdot \left[ -p \mathbf{I} + \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] - \left( \mu \kappa^{-1} + \beta_F |\mathbf{u}| + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2} \right) \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad 4.2-3$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_m \quad 4.2-4$$

Η 4.2-4 είναι η εξίσωση σύγκλισης ή απόκλισης μάζας, όπου  $m$  είναι ο τύπος της αντίδρασης. Οι υπολογισμοί της εξίσωσης αυτής, ξεκινούν τη στιγμή που το μοντέλο αντιληφθεί πως το πεδίο ταχύτητας είναι μηδέν. Αυτή η εξίσωση παρουσιάζεται στα πορώδη ηλεκτρόδια (καταλυτικές επιφάνειες), όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και υπολογίζεται ως εξής:

$$Q_m = \sum_{i=1}^n R_{i_{mass}} \quad 4.2-5$$

$$R_{i_{mass}} = M_i R_{i_{molar}} \quad 4.2-6$$

$$R_{i_{molar}} = - \sum_m a_{v,m} * \frac{v_{i,m} i_m}{n_m F} \quad 4.2-7$$

Πίνακας 4.2-1: Ονοματολογία μεταβλητών των διαφορικών εξισώσεων Brinkman-Stokes.

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα Μέτρησης	Περιγραφή
$\rho$	Πυκνότητα	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	—
$u$	Ταχύτητα	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Διανυσματικό μέγεθος
$P$	Πίεση	Pa	Μονόμετρο μέγεθος
$\varepsilon_p$	Συντελεστής Πορώδους	—	Αδιάστατο μέγεθος: 0 – 1
$\mu$	Δυναμικό Ιξώδες	Pa * s	Μονόμετρο μέγεθος
$\kappa$	Συντελεστής Διαπερατότητας	$\text{m}^2$	Μονόμετρο μέγεθος
$\beta_F$	Συντ. Αντίστασης Forchheimer	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^4}$	Μονόμετρο μέγεθος
$F$	Δύναμη Όγκου	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}^2}$	Διανυσματικό μέγεθος
$Q_m$	Πηγή	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$	Μονόμετρο μέγεθος
$R_{i\text{mass}}$	Σύγκλιση/Απόκλιση μάζας	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$	Μονόμετρο μέγεθος
$M_i$	Μοριακό βάρος	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	Μονόμετρο μέγεθος
$R_{i\text{molar}}$	Μοριακή πηγή	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$	Μονόμετρο μέγεθος
$a_{v,m}$	Ειδικό εμβαδόν επιφάνειας	$\text{m}^2/\text{m}^3$	Μονόμετρο μέγεθος
$v_{i,m}$	Στοιχειομετρικός συντελεστής	—	Μονόμετρο μέγεθος
$i_m$	Τοπική πυκνότητα ρεύματος	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	Μονόμετρο μέγεθος
$n_m$	Αριθμός ηλεκτρονίων	—	Μονόμετρο μέγεθος
$F$	Σταθερά Faraday	$\frac{\text{C}}{\text{mol}}$	Μονόμετρο μέγεθος

4.2.3 Προσομοιώσεις εισροής και εκροής.

Για να πραγματοποιηθούν τα προαναφερθέντα φαινόμενα θα πρέπει να τεθούν τα γεωμετρικά σημεία που δίνουν τη δυνατότητα στο υδρογόνο, οξυγόνο και νερό, να εισέλθουν ή να εξέλθουν αντίστοιχα.

Η εισροή εκφράζεται από την διαφορική εξίσωση:

$$L_{entr} \nabla_t \cdot \left[ -p\mathbf{I} + \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla_t \mathbf{u} + (\nabla_t \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] = -p_{entr} \mathbf{n} \quad 4.2-8$$

Ενώ η εκροή εκφράζεται από την διαφορική εξίσωση:

$$\mathbf{n}^T \left[ -p\mathbf{I} + \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla_t \mathbf{u} + (\nabla_t \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] \mathbf{n} = -\hat{p}_0 \quad 4.2-9$$

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{t} = 0, \quad \hat{p}_0 \leq p_0 \quad 4.2-10$$

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα Μέτρησης	Περιγραφή
$L_{entr}$	Μήκος εισροής	m	Μονόμετρο μέγεθος
$p_{entr}$	Πίεση εισροής	Pa	Μονόμετρο μέγεθος

Τέλος, η παρακάτω εξίσωση του Dirichlet περιγράφει την πτώση των διατμητικών τάσεων:

$$\mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \mathbf{n} = \mathbf{K} \quad 4.2-11$$

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{K} - (\mathbf{K} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad 4.2-12$$

### 4.3 Ιοντική & ηλεκτρονική αγωγιμότητα, Butler - Volmer

Στο πρόγραμμα Comsol Multiphysics, έχει δημιουργηθεί ένας δευτερεύων κόμβος ροής (Secondary Current Distribution) με πολλά συζευγμένα φυσικά φαινόμενα. Αυτά τα φαινόμενα μοντελοποιούν την μεταφορά των πρωτονίων (κατιόντα υδρογόνου) και την μεταφορά των ηλεκτρονίων προς το εξωτερικό φορτίο. Χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα, ο νόμος του Ohm και το ισοζύγιο φορτίου. Ο νόμος των Butler – Volmer συνδυάζει και εκφράζει στην εξίσωσή τους, τα φαινόμενα μεταφοράς μεταξύ του ισοζυγίου φόρτισης και της υπέρτασης.

#### 4.3.1 Πορώδης ιοντική μεμβράνη – καταλυτικές επιφάνειες – στρώματα διάχυσης αερίων (Ηλεκτρολύτης & Ηλεκτρόδια)

Η πορώδη ιοντική μεμβράνη, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, τις περισσότερες φορές κατασκευάζεται ως συσσωμάτωμα. Επομένως, πρέπει να προσομοιωθούν τα φαινόμενα μεταφοράς πρωτονίων και ρεύματος, ακολουθούνται οι παρακάτω εξισώσεις.

Η γενική εξίσωση του Ohm είναι η 4.3-1 ενώ η πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται στην 4.3-2:

$$\nabla \mathbf{i}_k = Q_k \quad 4.3-1$$

$$\mathbf{i}_k = -\sigma_k \nabla \Phi_k \quad 4.3-2$$

Όπου  $k=1,s$  τα οποία  $l$ =ηλεκτρολύτης και  $s$ =ηλεκτρόδιο. Με αυτές τις εξισώσεις, ορίζονται στο πρόγραμμα γεωμετρικά ποια είναι η μεμβράνη και ποια είναι τα ηλεκτρόδια. Οι παρακάτω μαθηματικές εξισώσεις, δημιουργούν μια φυσική μοντελοποίηση, η οποία προσομοιώνει την ανταλλαγή πρωτονίων, ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα στο συσσωμάτωμα ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίων (Μ.Ε.Α.).

Πίνακας 4.3-1: Ονοματολογία μεταβλητών των διαφορικών εξισώσεων Ohm.

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα Μέτρησης	Περιγραφή
$\mathbf{i}_l$	Πυκνότητα ρεύματος	$\frac{A}{m^2}$	Διανυσματικό μέγεθος
$Q_k$	Πηγή ρεύματος	$\frac{A}{m^3}$	Μονόμετρο μέγεθος
$\sigma_k$	Αγωγιμότητα	$\frac{S}{m}$	Μονόμετρο μέγεθος
$\Phi_l$	Δυναμικό	V	Μονόμετρο μέγεθος

Εφαρμόζοντας τις διαφορικές εξισώσεις του Ohm και χρησιμοποιώντας τη διόρθωση των συντελεστών αγωγιμότητας του Bruggeman, που συνδέει τον ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόδια και δημιουργεί τη ταυτόχρονη σύγκλιση ηλεκτρονίων - πρωτονίων (στη πλευρά της ανόδου) και απόκλιση ηλεκτρονίων - πρωτονίων (στη πλευρά της καθόδου).

Η συνολική τοπική πυκνότητα ρεύματος ( $i_{v,total}$ ) υπολογίζεται όπως παρακάτω:

$$i_{v,total} = \sum_m^n i_{v,m} \quad 4.3-3$$

Όπου  $i_{v,m}$  η τοπική πυκνότητα ρεύματος και  $m$  είναι ο τύπος της αντίδρασης. Μεταξύ του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων παρουσιάζονται οι παρακάτω εξισώσεις.

Για τον ηλεκτρολύτη, που άγει μόνο πρωτόνια, ισχύει:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = Q_l + i_{v,total} \quad 4.3-4$$

$$\mathbf{i}_l = -\sigma_{l,eff} \nabla \Phi_l \quad 4.3-5$$

$$\sigma_{l,eff} = \varepsilon_l^{1.5} \sigma_l \quad 4.3-6$$

Για τα ηλεκτρόδια, που άγουν ηλεκτρόνια, ισχύει:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = Q_s - i_{v,total} \quad 4.3-7$$

$$\mathbf{i}_s = -\sigma_s \nabla \Phi_s \quad 4.3-8$$

Όπου  $\sigma_{l,eff}$  είναι η διορθωμένη αγωγιμότητα Bruggeman.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις Butler – Volmer (σχέση που εκφράζει την σχέση μεταξύ τη πυκνότητα ρεύματος και της υπέρτασης).

$$\mathbf{i}_{k,oc,m} = (i_0 \left( C_R e^{\frac{a_a F \eta}{RT}} - C_0 e^{\frac{a_c F \eta}{RT}} \right)) \quad 4.3-9$$

Όπου  $C_R$ ,  $C_0$  είναι αδιάστατες σταθερές.

Έπειτα χρησιμοποιείται η παραπάνω εξίσωση για να υπολογιστεί η απόκλιση ή σύγκλιση της μάζας  $Q_k$ .

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = A_v \cdot (i_0 \left( e^{\frac{a_a F \eta}{RT}} - e^{\frac{a_c F \eta}{RT}} \right)) \quad 4.3-10$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = -A_v \cdot (i_0 \left( e^{\frac{a_a F \eta}{RT}} - e^{\frac{a_c F \eta}{RT}} \right)) \quad 4.3-11$$

Όπου  $A_v$  το ειδικό εμβαδόν επιφανείας. Το  $\eta$  εκφράζει την υπέρταση (Overpotential) και υπολογίζεται:

$$\eta = \Phi_s - \Phi_l - E_{eq} \quad 4.3-12$$

Το  $E_{eq}$  εκφράζει το δυναμικό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, όταν βρίσκονται σε ισορροπία. Για να δημιουργηθεί διαφορά δυναμικού, πρέπει να ληφθεί ηλεκτρικό δυναμικό ίσο με μηδέν (γείωση) στο στρώμα διάχυσης από την πλευρά της ανόδου. Αντίθετα, από την πλευρά της καθόδου τίθεται το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να φτάσει η Κ.Κ.

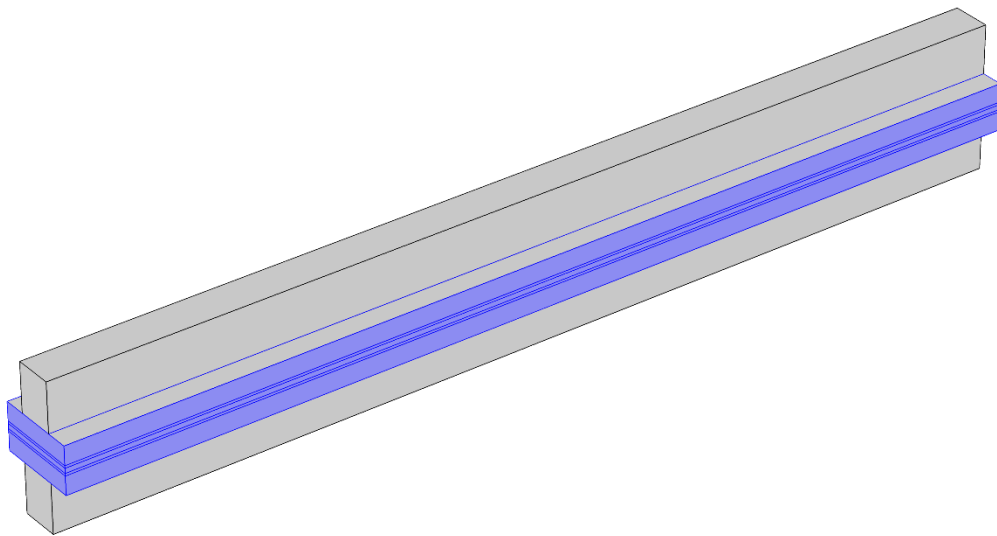
Τέλος, λαμβάνεται εντολή μόνωσης, δηλαδή απομονώνεται το συσσωμάτωμα Μ.Ε.Α. (Εικόνα 4.3.1) ώστε να περιοριστεί η μεταφορά των ηλεκτρονίων μόνο σε αυτά τα εξαρτήματα της κυψέλης. Αυτό μαθηματικά εκφράζεται:

$$-n\mathbf{i}_l = 0 \quad 4.3-13$$

$$-n\mathbf{i}_s = 0 \quad 4.3-14$$

Το  $n$  είναι το κανονικό διάνυσμα, δηλαδή αυτό που είναι πάντα κάθετο στην αντίστοιχη γεωμετρική επιφάνεια.

Εικόνα 4.3-1: Μονωμένα εξαρτήματα κυψέλης καυσίμου σε σχέση με τα υπόλοιπα.



#### 4.4 Χημικά στοιχεία, εξισώσεις Maxwell - Stefan

Οι προαναφερθείσες εξισώσεις, χρησιμοποιήθηκαν για να μοντελοποιηθούν πεδία ταχύτητας, πιέσεων και μεταφορές πρωτονίων, ηλεκτρονίων. Τώρα πρέπει να εισαχθούν (προσομοιωθούν) τα χημικά στοιχεία που θα εισρέουν – εκρέουν και θα αντιδρούν στην κυψέλη καυσίμου. Αυτά είναι, το υδρογόνο ( $H_2$ ), οξυγόνο ( $O_2$ ), το παραγόμενο νερό ( $H_2O$ ) και η αμμωνία ( $N_2$ ). Τα φαινόμενα μεταφοράς που συμμετέχουν σε αυτές τις εξισώσεις είναι η συναγωγή και η διάχυση.

Η εξίσωση 4.4-1, εκφράζει τα κλάσματα μάζας του κάθε χημικού στοιχείου και λύνεται ξεχωριστά για το καθένα.

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\omega_i = R_i \quad 4.4-1$$

Για πορώδη και μη-πορώδη εξαρτήματα, ο ρυθμός παραγωγής και κατανάλωσης της μάζας είναι:

$$R_{i_{mass}} = M_i \sum_m R_{i,m} - \omega_i \sum_i M_i \sum_m R_{i,m} \quad 4.4-2$$

Ο δείκτης  $i$  χαρακτηρίζει το χημικό στοιχείο και ο δείκτης  $m$  τον τύπο της αντίδρασης.

##### 4.4.1 Υπολογισμοί Maxwell – Stefan για μη-πορώδη τμήματα

Ο υπολογισμός του διανυσματικού πεδίου της ροής μάζας γίνεται:

$$\mathbf{j}_i = - \left( \rho\omega_i \sum_k D_{i,k} \mathbf{d}_k + D_i^T \left( \frac{\nabla T}{T} \right) \right) \quad 4.4-3$$



Πίνακας 4.4-1: Ονοματολογία μεταβλητών των διαφορικών εξισώσεων Maxwell – Stefan.

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα Μέτρησης	Περιγραφή
$\mathbf{j}_i$	Ροή μάζας	$\frac{kg}{m^2s}$	Διανυσματικό μέγεθος
$\omega_i$	Κλάσμα μάζας στοιχείου	–	Αδιάστατο μέγεθος
$D_{i,k}$	Maxwell – Stefan μήτρα διάχυσης	$\frac{m^2}{s}$	Μονόμετρο μέγεθος
$\mathbf{d}_k$	Δύναμη διάχυσης	$\frac{1}{m}$	Διανυσματικό μέγεθος
T	Θερμοκρασία	K	Μονόμετρο μέγεθος
$D_i$	Συντελεστής διάχυσης θερμότητας	$\frac{kg}{ms}$	Μονόμετρο μέγεθος

Η δύναμη διάχυσης, για τα ιδανικά αέρια και μετά από επεξεργασία από την αρχική της μορφή, η εξίσωση έχει τη μορφή:

$$\mathbf{d}_k = \nabla_{x_k} + \frac{1}{p_A} [(x_k - \omega_k)\nabla p_A] \quad 4.4-4$$

Η πίεση  $p_A$  είναι η απόλυτη πίεση. Οι μεταβλητές  $x_k$  &  $\omega_k$  είναι το κλάσμα mole και το κλάσμα της μάζας αντίστοιχα. Υπολογίζονται σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$x_k = \frac{\omega_k}{M_k} M_n \quad 4.4-5$$

$$\omega_k = 1 - \sum_{i=2}^Q \omega_i \quad 4.4-6$$

$$M_n = \left( \sum_{i=1}^Q \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1} \quad 4.4-7$$

Όπου  $M_n$  είναι το μέσο μοριακό βάρος ( $\frac{kg}{mol}$ ) και  $i \in [1, Q]$  είναι τα χημικά στοιχεία.

4.4.2 Υπολογισμοί Maxwell – Stefan για πορώδη εξαρτήματα

Ο υπολογισμός του διανυσματικού πεδίου της ροής μάζας γίνεται:

$$\mathbf{j}_i = - \left( \rho \omega_i \sum_k D_{e,jk} \mathbf{d}_k + D_{e,j}^T \left( \frac{\nabla T}{T} \right) \right) \quad 4.4-8$$

Η μήτρα Maxwell – Stefan για διάχυση και η ανάστροφη μήτρα αυτής, υπολογίζονται σύμφωνα τις παρακάτω δυο εξισώσεις:

$$D_{e,j,k} = f_e(\varepsilon_p, \tau_f) D_{i,k} \quad 4.4-9$$

$$D_{e,j} = f_e(\varepsilon_p, \tau_f) D_i^T \quad 4.4-10$$

Πίνακας 4.4-2: Ονοματολογία μεταβλητών που διέπουν την μήτρα Maxwell – Stefan για διάχυση.

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα Μέτρησης	Περιγραφή
$f_e$	Συντελεστής Μεταφοράς	—	Αδιάστατο μέγεθος
$\tau_f$	Συντελεστής Στρεβλότητας	—	Αδιάστατο μέγεθος

Ο συντελεστής μεταφοράς υπολογίζεται:

$$f_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau_f} \quad 4.4-11$$

Ο συντελεστής στρεβλότητας  $\tau_f$  υπολογίζεται σύμφωνα με τον Bruggeman:

$$\tau_f = \varepsilon_p^{-\frac{1}{2}} \quad 4.4-12$$

4.4.3 Οριακές συνθήκες

Η εισροή στην άνοδο και τη κάθοδο ορίζεται σύμφωνα με τις αρχικές τιμές κλάσματος μάζας που έχουν τεθεί (όπου το νούμερο 0 είναι ο αριθμός αναφοράς) στο Comsol:

$$\omega_i = \omega_{0,j} \quad 4.4-13$$

Αυτή η οριακή συνθήκη εφαρμόζεται στα γεωμετρικά στοιχεία που εκφράζουν την έξοδο των χημικών στοιχείων:

$$-n\rho\omega_i \sum_k D_{e,jk} \mathbf{d}_k = 0 \quad 4.4-14$$

Οριακές συνθήκες συμμετρίας αντιπροσωπεύουν τα γεωμετρικά στοιχεία στα οποία οι συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών είναι ταυτόσημες:

$$-nN_i = 0 \quad 4.4-15$$

Η τελευταία οριακή συνθήκη, αποτρέπει τις χημικές ουσίες να διοχετευτούν προς διαφορετικές διαδρομές, πέρα από αυτές που έχουν τεθεί εξ αρχής:

$$-nN_i = 0 \quad 4.4-16$$

#### 4.5 Θερμότητα, εξισώσεις Fourier

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, είναι γνωστό από τα προηγούμενα κεφάλαια πως είναι εξώθερμες αντιδράσεις. Ταυτόχρονα, θερμότητα παράγεται από την μεταφορά των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων. Επιπλέον, είναι γνωστό πως η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τις κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων. Επομένως, πρέπει να μοντελοποιηθούν τα αντίστοιχα φαινόμενα μεταφοράς και παραγωγής θερμότητας.

Σύμφωνα με τον νόμο του Fourier, η διαφορική εξίσωση για στερεά είναι:

$$\rho C_p \mathbf{u} \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q \quad 4.5-1$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T \quad 4.5-2$$

Πίνακας 4.5-1: Ονοματολογία μεταβλητών της διαφορικής εξίσωσης μεταφοράς θερμότητας.

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα Μέτρησης	Περιγραφή
$C_p$	Συντελεστής Θερμοχωρητικότητας	$\frac{J}{kgK}$	Μονόμετρο μέγεθος
$\mathbf{u}$	Πεδίο ταχύτητας	$\frac{m}{s}$	Διανυσματικό μέγεθος
$\mathbf{q}$	Πυκνότητα Θερμικής ροής	$\frac{W}{m^2K}$	Διανυσματικό μέγεθος
$Q$	Σύγκλιση/Απόκλιση θερμότητας	$\frac{W}{m^3}$	Μονόμετρο μέγεθος
$k$	Συντελεστής Αγωγιμότητας	$\frac{W}{mK}$	Μονόμετρο μέγεθος

Η σύγκλιση/απόκλιση θερμότητας  $Q$  είναι οι πηγές θερμότητας, που δημιουργούνται πάνω στις καταλυτικές επιφάνειες. Υπολογίζονται σύμφωνα με την συνολική πυκνότητα διαρροής ισχύος:

$$Q = Q_0 \quad 4.5-3$$

Για να εκφραστεί η ροή θερμότητας μέσω αγωγιμότητας σε όλο το συσσωμάτωμα της μεμβράνης (M.E.A.), χρησιμοποιούνται οι παρακάτω δύο εξισώσεις:

$$-\mathbf{nq} = q_0 \quad 4.5-4$$

$$q_0 = h(T_{\text{ext}} - T) \quad 4.5-5$$

Όπου  $h$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας με μέτρο  $190 \left(\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}\right)$ . Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος που περιτριγυρίζει την κυψέλη καυσίμου είναι  $T_{\text{ext}} = 293,15 \text{ (K)}$ .

Τέλος, ορίστηκε η οριακή συνθήκη που αποτρέπει την ροή θερμότητας μεταξύ των ορίων:

$$-\mathbf{nq} = 0 \quad 4.5-6$$

## 4.6 Σύζευξη φυσικών φαινομένων

### 4.6.1 Σύζευξη φαινομένων ροής μάζας.

Αυτό το υποκεφάλαιο και οι μαθηματικές εξισώσεις που θα αναλυθούν παρακάτω, εκφράζουν τη συσχέτιση που γίνεται μεταξύ των φαινομένων των εξισώσεων Maxwell – Stefan και Brinkman. Συγκεκριμένα, οι πυκνότητες και οι πηγές μάζας των χημικών στοιχείων που δίνονται από τις Maxwell – Stefan, χρησιμοποιούνται από τις εξισώσεις μονοδιάστατης ροής που εκφράζονται από τις εξισώσεις Brinkman.

Η ταχύτητα Stefan υπολογίζεται παρακάτω:

$$u_s = -\mathbf{u}_{\text{wall}} \cdot \mathbf{n} = \sum N_{i,\text{tot}} \quad 4.6-1$$

Η συνολική μεταφορά μάζας σε διαφορετικές φάσεις υπολογίζεται ως εξής:

$$Q_m = \sum R_{i,\text{tot}} \quad 4.6-2$$

#### 4.6.2 Παραγωγή θερμότητας από ηλεκτροχημικές ενώσεις

Αυτό το φαινόμενο ενώνει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που έχουν οριστεί παραπάνω (Υποκεφάλαιο 4.3) και τη μεταφορά θερμότητας (Υποκεφάλαιο 4.5). Παρακάτω, προστίθενται οι αναστρέψιμες και οι μη αναστρέψιμες θερμότητες (φαινόμενο θέρμανσης του Joule και οι απώλειες ενεργοποίησης).

Αναλυτικότερα, λύνεται πλήρως η εξίσωση 4.5-1 και προσομοιώνονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

$$\rho C_p \mathbf{u} \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q_h \quad 4.6-3$$

Όπου  $Q$  από την εξίσωση 4.5-1 γίνεται τώρα  $Q_h$  και αναφέρεται στη συνολική θερμότητα που παράγεται από το πορώδες ηλεκτρόδιο. Αναλύεται παρακάτω:

$$Q_h = Q_{JH} + \sum_m a_{v,m} Q_m \quad 4.6-4$$

Όπου οι παραπάνω πηγές  $Q_{JH}$ ,  $Q_m$  υπολογίζονται ως εξής:

$$Q_{JH} = -(\mathbf{i}_s \cdot \nabla \Phi_s + \mathbf{i}_l \cdot \nabla \Phi_l) \quad 4.6-5$$

$$Q_m = \Phi_s - \Phi_l - E_{\text{eq},m} + T \left( \frac{\partial E_{\text{eq},m}}{\partial T} \right) i_{l,oc,m} \quad 4.6-6$$

Όπου  $\Phi_s - \Phi_1 - E_{eq,m}$  είναι η υπέρταση (Εξίσωση 4.3-12) και  $i_{i,oc,m}$  είναι η εξίσωση 4.3-9.

Η συνολική θερμότητα που παράγεται από τα ηλεκτρόδια, υπολογίζεται από τον πρώτο δεξιό όρο της εξίσωσης 4.6-3:

$$-\mathbf{n} \cdot (-k\nabla T) = Q_{b,tot} \quad 4.6-7$$

$$Q_{b,tot} = \sum_m Q_m \quad 4.6-8$$

## 5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ & ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΩΝ

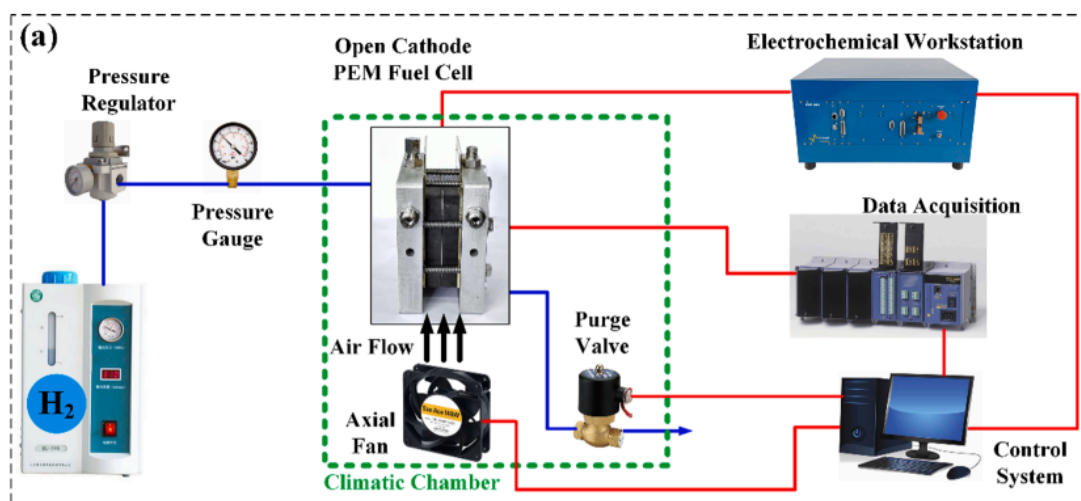
### 5.1 Επικύρωση προσομοίωσης

Το μαθηματικό μοντέλο που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 4 πρέπει να επικαιροποιηθεί με αντίστοιχη βιβλιογραφία. Επομένως, παρακάτω θα παρουσιαστούν οι συνθήκες λειτουργίας της παρούσας κυψέλης καυσίμου και τα αποτελέσματά της θα συγκριθούν με το άρθρο του Yang κ.α. [90].

Στο άρθρο των Yang κ.α. ερευνάται η μεταφορά του παραγόμενου νερού σε μια κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, με ανοιχτή κάθοδο και ψύχεται ελεύθερα μέσω συναγωγής από ανεμιστήρα. Πραγματοποιούνται μετρήσεις πάνω στη μεταφορά νερού συνολικά και τοπικά στην κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων. Το πειραματικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 5.1-1. Ειδικότερα, η πειραματική αυτή κυψέλη καυσίμου ανοιχτής καθόδου βρίσκεται σε θάλαμο στον οποίο ελέγχεται η θερμοκρασία και η υγρασία του περιβάλλοντος. Μια γεννήτρια υδρογόνου υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται για την παροχή υδρογόνου στην άνοδο. Ο αέρας τροφοδοτείται απευθείας με ηλεκτρικό αξονικό ανεμιστήρα και η ταχύτητα εισροής του μπορεί να ρυθμιστεί. Οι τοπικές κατανομές ρεύματος μετρούνται με τη χρήση μιας φλάντζας μέτρησης της τοπικής κατανομής ρεύματος, όπου έπειτα συλλέγει αυτά τα δεδομένα. Τέλος, η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου ελέγχεται με τη χρήση θερμικού ζεύγους και ενός ελεγκτή θερμοκρασίας.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως στο μοντέλο που σχεδιάστηκε, προσομοιώνονται τα χημικά στοιχεία σε πλήρη σχετική υγρασία δηλαδή  $RH = 100\%$ . Ως εκ τούτου, είναι σίγουρο πως τα αποτελέσματα θα παρουσιάσουν αποκλίσεις.

Εικόνα 5.1-1: Σχηματική αναπαράσταση πειράματος μετρήσεων Yang [90].





### 5.1.1 Σύγκριση γεωμετρικών & λειτουργικών παραμέτρων με βιβλιογραφία

Στο πρόγραμμα Comsol, το μοντέλο προσομοιώθηκε με ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά όπως των Yang κ.α. [90]. Όλα τα χαρακτηριστικά λειτουργίας φαίνονται στους παρακάτω πίνακες. Συγκεκριμένα πρέπει να αναφερθεί πως ίδιες ποσότητες πλατίνας τέθηκαν στην άνοδο και στην κάθοδο δηλαδή  $0,2 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$ . Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης είναι  $45^\circ\text{C}$  ενώ η θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται στους  $25^\circ\text{C}$ . Η πίεση εισροής του υδρογόνου στην πλευρά της ανόδου είναι στα  $120\text{kPa}$  αντίθετα η πλευρά της καθόδου ο αέρας που εισάγεται είναι στα  $101\text{kPa}$  ή  $1 \text{ atm}$ . Τέλος, η ταχύτητα που εισροής των στοιχείων (υδρογόνο και αέρας) είναι  $3,4 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Επομένως, όσες πληροφορίες δίνει το άρθρο των Yang έχουν χρησιμοποιηθεί ώστε να γίνει συγκρίσιμη η προσομοίωση με το πειραματικό άρθρο.

Πίνακας 5.1-1: Σύγκριση γεωμετρικών διαστάσεων

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα μέτρησης	Τιμή	
			Προσομοίωση διπλωματικής	Προσομοίωση Yang κ.α.
L, H, W	Διαστάσεις κυψέλης	mm	20   0,03   0,8 <sub>K.P.</sub> , 1,65 <sub>Σ.Δ.Α.</sub>	--
H <sub>electrode</sub>	Πάχος ηλεκτροδίων	mm	0,05	--
H <sub>membrane</sub>	Πάχος μεμβράνης	mm	0,1	0,0254

Ο επόμενος πίνακας παρουσιάζει τις λειτουργικές παραμέτρους της κάθε κυψέλης καυσίμου. Στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου αυτής της διπλωματικής, δεν έχουν προσομοιωθεί τα μικρό-πορώδη στρώματα (Microporous layer ή MPL), αλλά η λειτουργικότητά τους, καλύπτεται (προσομοιωτικά) από τις καταλυτικές επιφάνειες (Κ.Ε.) και τα στρώματα διάχυσης αερίων (Σ.Δ.Α.).

Πίνακας 5.1-2: Σύγκριση λειτουργικών παραμέτρων

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα μέτρησης	Τιμή	
			Προσομοίωση διπλωματικής	Προσομοίωση Yang κ.α.
$\epsilon_{\Sigma,\Delta,A}$	Συντελεστής πορώδους	--	0,4	--
$\epsilon_{\text{Μεμβράνη}}$	Συντελεστής πορώδους	--	0,3	--
$\epsilon_{\text{Κ.Ε.}}$	Συντελεστής πορώδους	--	0,64	--
$\kappa_{\Sigma,\Delta,A}$	Συντελεστής διαπερατότητας	$\text{m}^2$	$1,8 * 10^{-11}$	--
$\kappa_{\text{Κ.Ε.}}$	Συντελεστής διαπερατότητας	$\text{m}^2$	$2,36 * 10^{-12}$	--
$\sigma_{\Sigma,\Delta,A}$	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	$\frac{\text{S}}{\text{m}}$	222	--
$\sigma_{\text{Μεμβράνη}}$	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	$\frac{\text{S}}{\text{m}}$	9,825	--
<b>u</b>	Ταχύτητα ροής στοιχείων	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	3,4	3,4
$p_{\text{entr}}$	Πίεση εισροής	kPa	120 <sub>Av.</sub> & 101,1 <sub>Καθ.</sub>	120 <sub>Av.</sub> & 101,1 <sub>Καθ.</sub>
T	Θερμοκρασία	°C ή K	45 ή 318,15	45 ή 318,15

Πίνακας 5.1-3: Σύγκριση χαρακτηριστικών καταλυτικών επιφανειών

Μεταβλητές	Ονοματολογία	Μονάδα μέτρησης	Τιμή	
			Προσομοίωση διπλωματικής	Προσομοίωση Yang κ.α.
$\alpha$	Συντελεστής μεταφοράς	--	0,5	--
$m_{\text{Pt}_{A,C}}$	Φόρτωση ανόδου, καθόδου λευκόχρυσου	$\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$	0,2	0,2

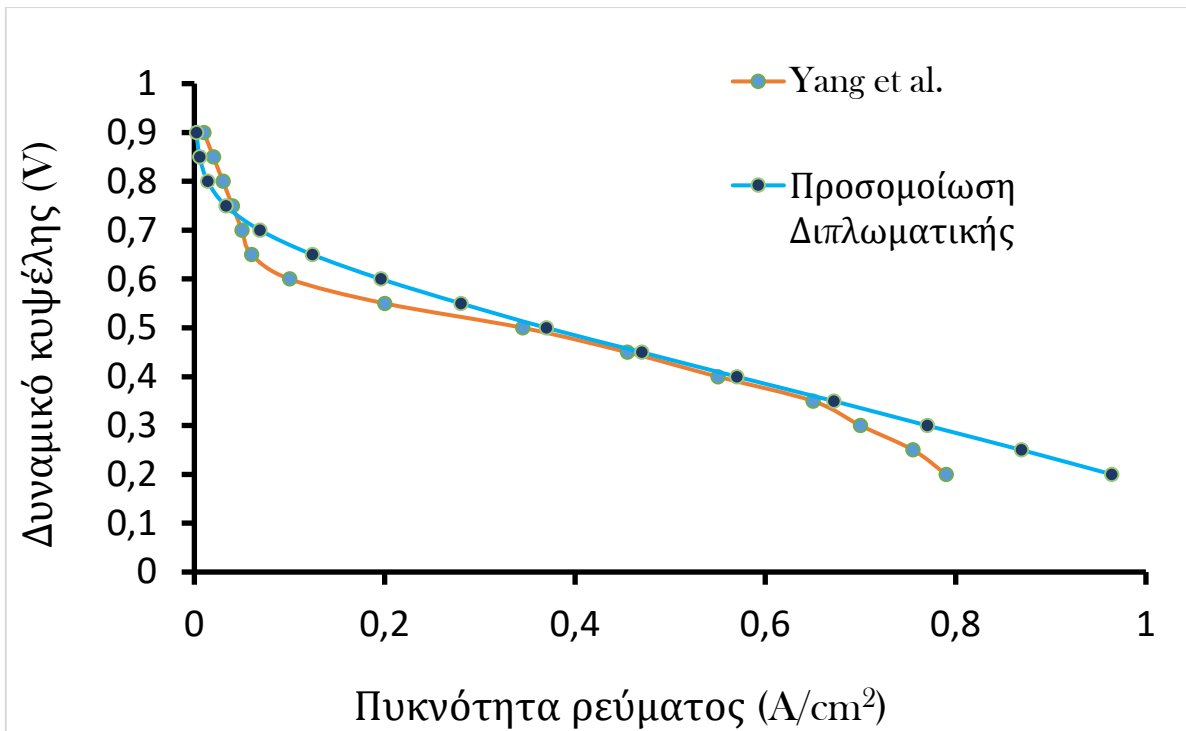
### 5.1.2 Καμπύλη πόλωσης & προσέγγιση ελαχίστων τετραγώνων

Στο πρώτο στάδιο πρέπει να αναφερθούμε στις καμπύλες πόλωσης της προσομοίωσης και του πειράματος. Η ίδια σύγκριση (προσομοίωσης και πειράματος) εξάλλου έχει πραγματοποιηθεί πολλάκις τα τελευταία 15 χρόνια, με στόχο να επικυρώνονται τα διάφορα μοντέλα που έχουν σχεδιαστεί [91]–[93]. Περισσότερες δημοσιεύσεις για τις ανοιχτού τύπου, εξαναγκασμένης ροής, κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων παρουσιάζονται εδώ [94].

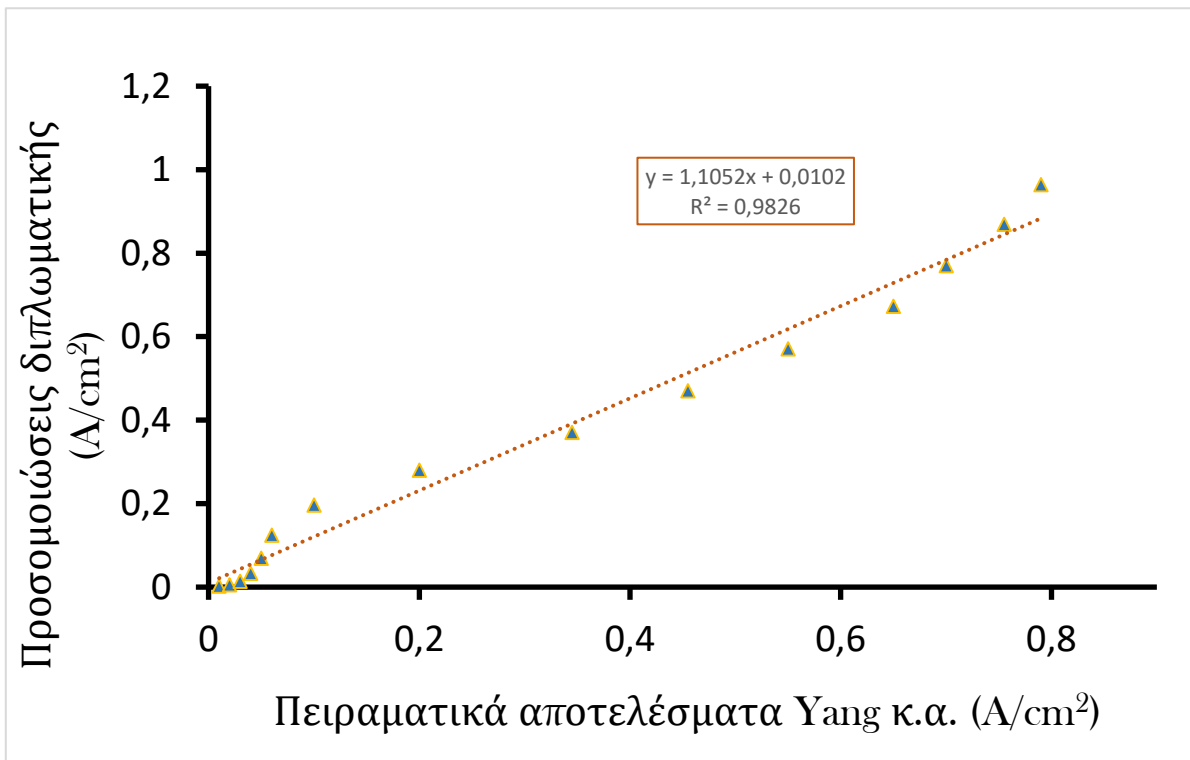
Συνεχίζοντας το πρώτο βήμα είναι να οριστούν σωστά οι παράμετροι λειτουργίας του μοντέλου της διπλωματικής αυτής. Επομένως, αφού ορίστηκαν σωστά (βλέπε Πίνακας 5.1-2 & Πίνακας 5.1-3) τότε και τα δεδομένα που θα εξαχθούν από την προσομοίωση θα αντιπροσωπεύουν την πραγματικότητα, δίνοντας μας τη δυνατότητα μετέπειτα να πραγματοποιήσουμε προσομοιώσεις, λόγου χάρη, σε διαφορετικές συστάσεις πλατίνας – άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια.

Στο Γράφημα 5.1-1 φαίνεται πως τα δεδομένα της προσομοίωσης, βρίσκονται αρκετά κοντά με τα πειραματικά δεδομένα των Yang κ.α. [90]. Οι απώλειες ενεργοποίησης παρουσιάζονται στις χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, βέβαια, με πολύ μικρότερη κλίση σε σχέση με των Yang κ.α. Επίσης, οι ωμικές απώλειες παρουσιάζονται στις μεσαίες τιμές πυκνότητας ρεύματος, οι οποίες ακολουθούν ακριβώς το ίδιο ρυθμό μείωσης, είναι δηλαδή σχεδόν ταυτόσημες με των Yang κ.α. Τέλος, οι απώλειες συγκέντρωσης φαίνονται, στην προσομοίωση σε πολύ υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος σε σύγκριση με των Yang. Αυτό συμβαίνει επειδή το μοντέλο δεν προσομοιώνει δύο φάσεις ροής στα κανάλια ροής του. Το υδρογόνο και ο αέρας που εισέρχονται, βρίσκονται σε πλήρη αέρια φάση και ταυτόχρονα εμπεριέχουν νερό σε μορφή ατμού, με αποτέλεσμα να μην λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της διφασικής ροής και τα σταγονίδια νερού να μην εμποδίζουν την καταλυτική επιφάνεια (δεν συμπυκνώνεται ο ατμός).

Στο Γράφημα 5.1-2 χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση ελαχίστων τετραγώνων, ώστε να παρουσιαστεί γραφικά η σωστή αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα των Yang κ.α. παρατίθενται στον άξονα των  $x$  και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης στον άξονα των  $y$ . Έπειτα, χρησιμοποιώντας την γραμμή τάσης, δημιουργείται ένα πολυώνυμο πρώτου βαθμού και ο συντελεστής  $R^2$ , ο οποίος όσο πιο κοντά στην μονάδα βρίσκεται τόσο πιο ακριβής θα είναι και η μοντελοποίηση που έλαβε μέρος. Στο γράφημα φαίνεται πως ο συντελεστής έχει τιμή  $R^2 = 0,9826$ . Αυτό σημαίνει πως το μοντέλο παρουσιάζει ελάχιστες αποκλίσεις από το πείραμα των Yang κ.α. Πρέπει να σημειωθεί πως οι τιμές δυναμικού κάτω από 0,2 (V) των Yang κ.α., δεν έχουν συμπεριληφθεί, επειδή δεν υπήρχαν στο αντίστοιχο άρθρο.



Γράφημα 5.1-1: Σύγκριση καμπυλών πόλωσης κυψελών καυσίμου.



Γράφημα 5.1-2: Καμπύλες πόλωσης, σύγκριση με βιβλιογραφία.

## 5.2 Ανάλυση διαφορετικών περιπτώσεων καταλυτικών επιφανειών

Σε συνέχεια αυτού του κεφαλαίου θα παρουσιαστούν διαφορετικές περιπτώσεις συγκέντρωσης πλατίνας και άνθρακα στις καταλυτικές επιφάνειες. Στόχος αυτού του υποκεφαλαίου είναι να συνεχιστεί η επικύρωση του σχεδιασμένου μοντέλου μειώνοντας όμως τα ποσοστά πλατίνας, μεταβάλλοντας τα ποσοστά μαύρου άνθρακα και κρίνοντας στην συνέχεια τις λειτουργικές συμπεριφορές της κυψέλης καυσίμου, ώστε να εξετάσουμε εάν η συγκεκριμένη προσομοίωση, με αυτές τις παραμέτρους, μπορεί να λειτουργήσει ως ερευνητική μηχανή.

Σύμφωνα με τους Kriston κ.α.[95] και Marquis και Correns [96], τα διαφορετικά σενάρια, όπου μελετώνται παρακάτω, θα βασιστούν πάνω σε αυτά τα άρθρα.

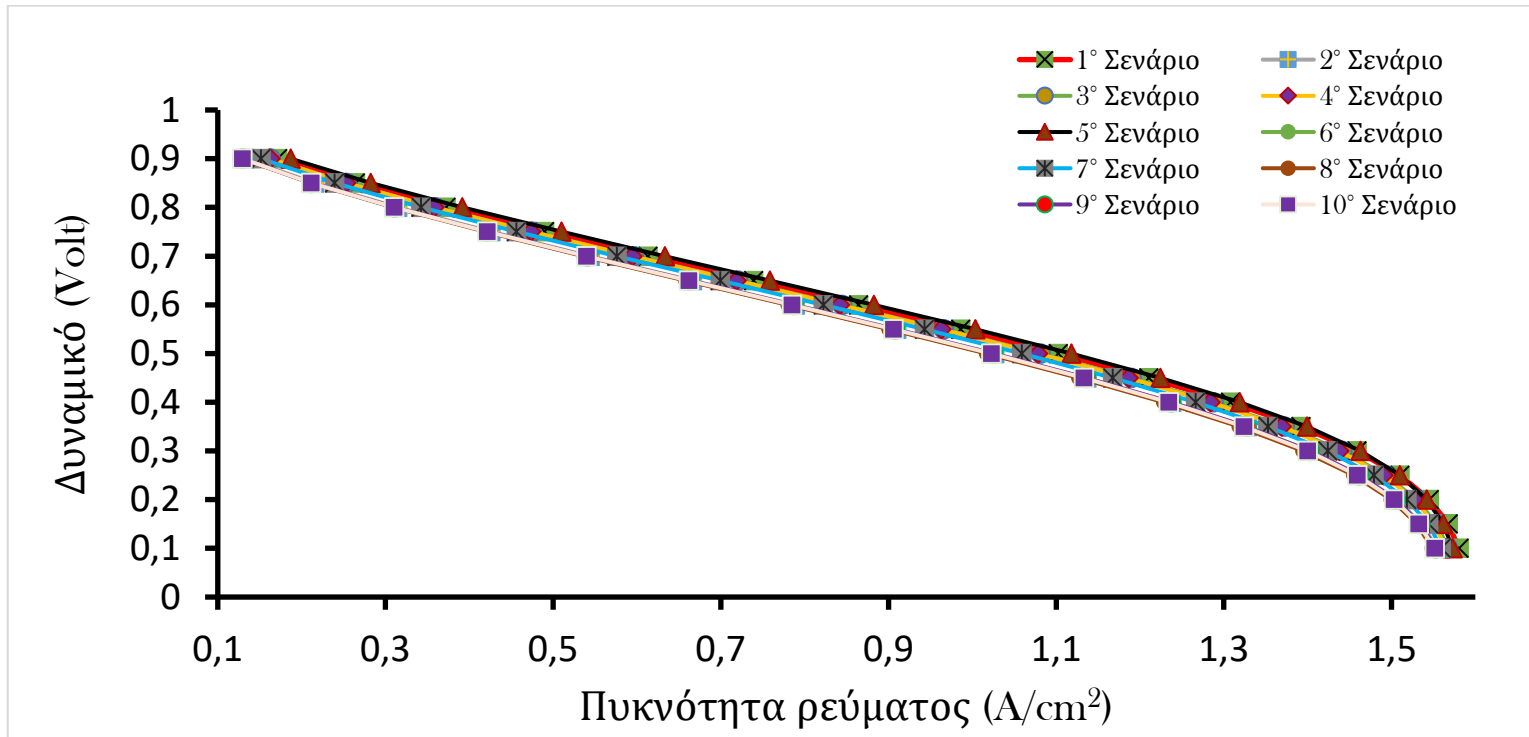
Ο παρακάτω πίνακας και τα δεδομένα του υπολογίστηκαν, σε θερμοκρασία 80°C και πίεση 101kPa.

*Πίνακας 5.2-1: Διαφορετικά σενάρια συγκεντρώσεων Pt-C, στην άνοδο & στην κάθοδο.*

Σενάριο	Ποσότητα Pt Ανόδου (mg/cm <sup>2</sup> )	Ποσότητα C Ανόδου (mg/cm <sup>2</sup> )	Ποσοστό Pt στην Άνοδο (%)	Ειδική επιφάνεια ανόδου ( $\frac{1}{m}$ )	Ποσότητα Pt Καθόδου (mg/cm <sup>2</sup> )	Ποσότητα C Καθόδου (mg/cm <sup>2</sup> )	Ποσοστό Pt στην Κάθοδο (%)	Ειδική επιφάνεια καθόδου ( $\frac{1}{m}$ ) * 10 <sup>5</sup>
1	0,2	0,6	25	1,3205 * 10 <sup>5</sup>	0,4	0,6	40	2,7244
2	0,17	0,5	25,4	93591	0,3	0,5	37,5	1,6923
3	0,17	0,5	25,4	93591	0,3	0,75	28,6	2,4915
4	0,15	0,5	23,1	82267	0,3	0,75	28,6	2,4915
5	0,15	0,5	23,1	82267	0,3	1	23,1	3,2907
6	0,15	0,5	23,1	82267	0,2	0,75	21	1,6401
7	0,15	0,5	23,1	82267	0,2	1	16,7	2,1729
8	0,15	0,5	23,1	82267	0,15	1	13	1,6219
9	0,15	0,75	16,7	1,2223 * 10 <sup>5</sup>	0,15	1	13	1,6219
10	0,1	1	9,1	1,076 * 10 <sup>5</sup>	0,15	1	13	1,6219

### 5.2.1 Καμπύλες πόλωσης των υποθέσεων

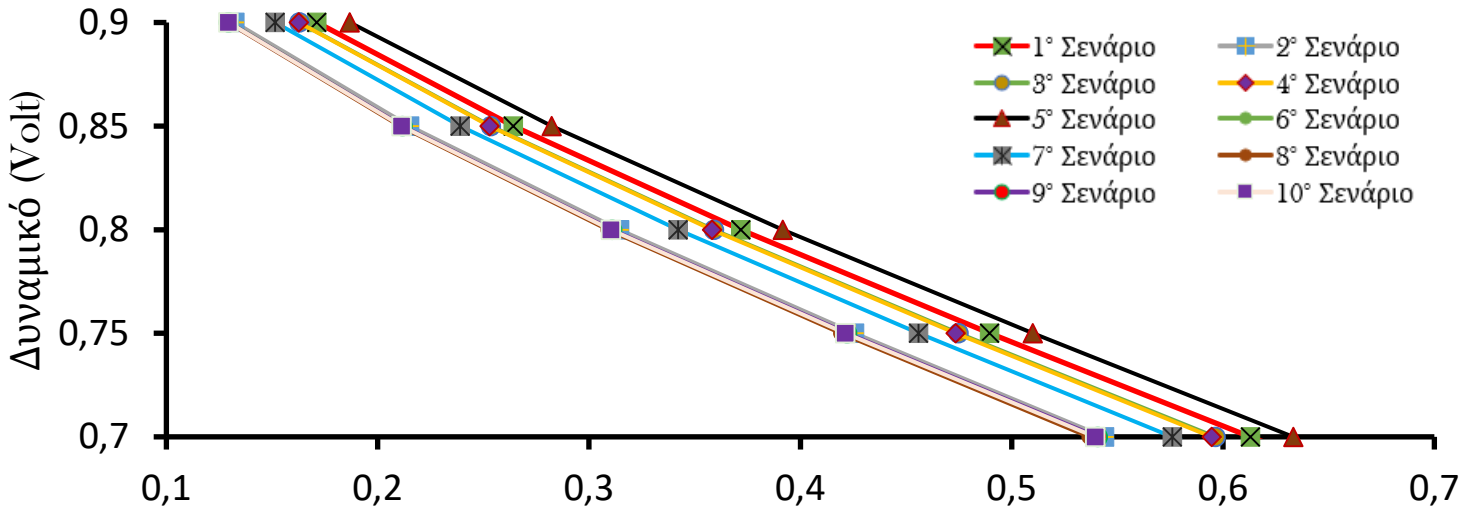
Αρχικά πρέπει να κριθούν οι καμπύλες πόλωσης της κάθε περίπτωσης. Επομένως, παρακάτω στο Γράφημα 5.2.1 έχουμε το πρώτο συνολικό γράφημα καμπυλών πόλωσης.



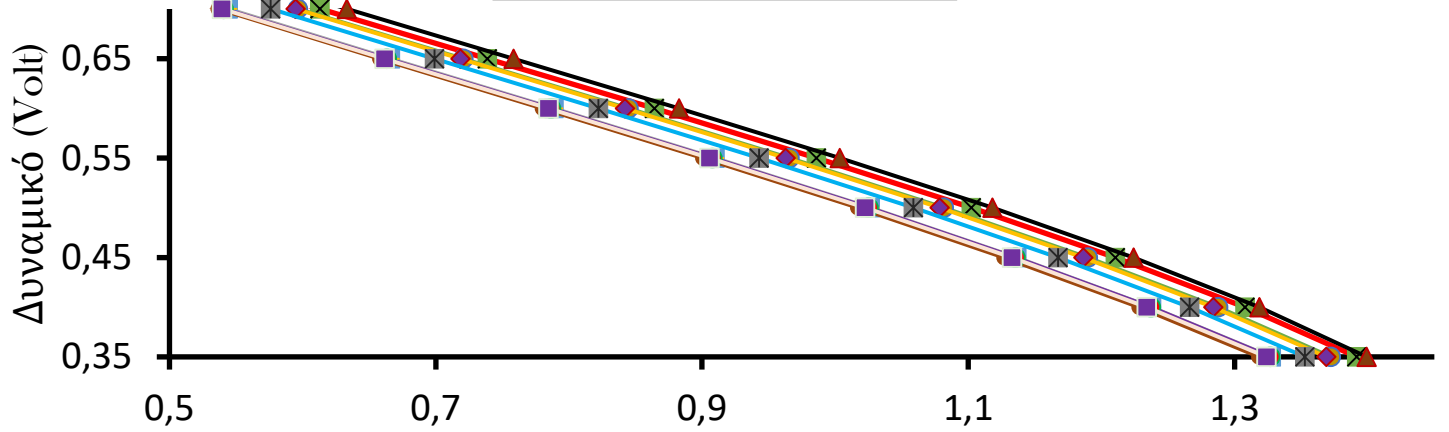
Γράφημα 5.2-1: Καμπύλες πόλωσης περιπτώσεων.

Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ των καμπυλών πόλωσης παρουσιάζονται στις χαμηλές και μεσαίες πυκνότητες ρεύματος. Στις υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, είναι πολύ μικρότερες οι διαφορές. Πιο εμφανή γίνονται τα αποτελέσματα στα παρακάτω τρία γραφήματα, τα οποία παρουσιάζουν ομαδοποιημένα τα διαστήματα απωλειών (απώλειες ενεργοποίησης, ωμικές απώλειες, απώλειες συγκέντρωσης).

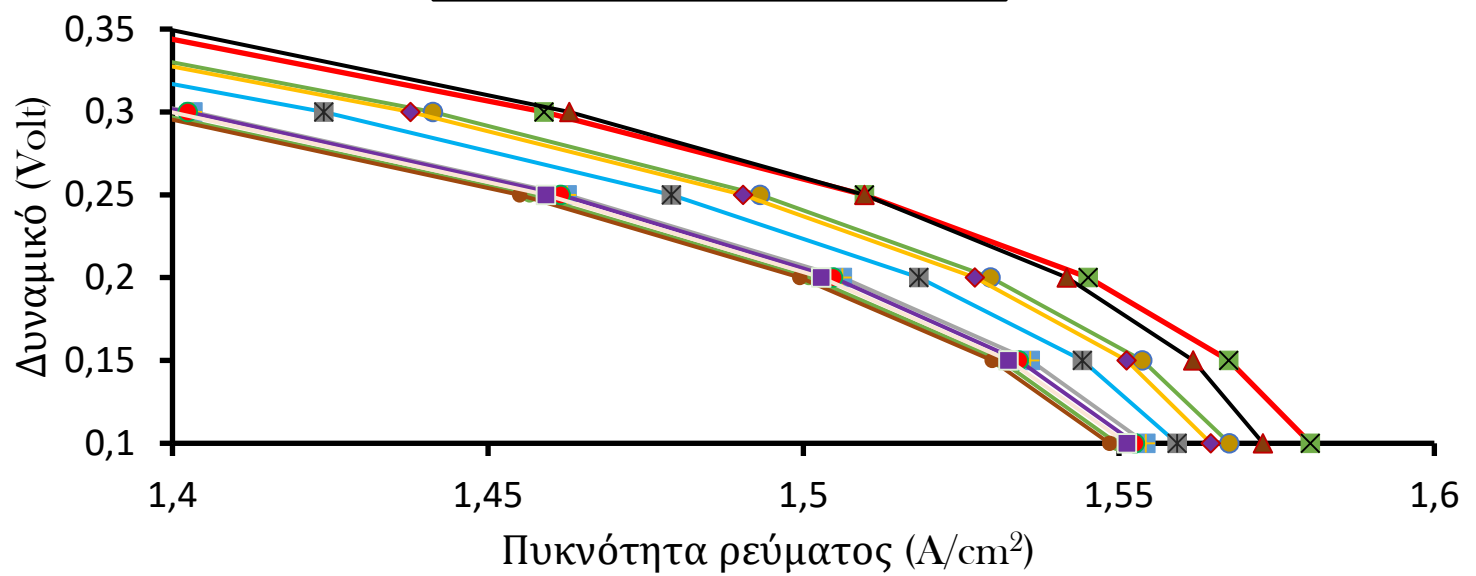
ΔΙΑΣΤΗΜΑ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ



ΔΙΑΣΤΗΜΑ ΩΜΙΚΩΝ ΑΠΩΛΕΙΩΝ



ΔΙΑΣΤΗΜΑ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ



Στα παραπάνω γραφήματα φαίνονται αναλυτικά οι υποθέσεις που έγιναν στην προηγούμενη παράγραφο. Δηλαδή, βλέπουμε πως υπάρχουν διακριτές διαφορές στις πυκνότητες ρεύματος σε όλες τις περιπτώσεις. Η 5<sup>η</sup> υπόθεση παρουσιάζει αύξηση στις πυκνότητες ρεύματός της.

Περαιτέρω διευκρίνιση γίνεται στα ποσοτικά γραφήματα (Γραφήματα 5.2-2.), τα οποία προβάλλουν τις αποκλίσεις των τιμών που παρουσιάζονται μεταξύ των περιπτώσεων 2 έως 10 σε σχέση με την αρχική.

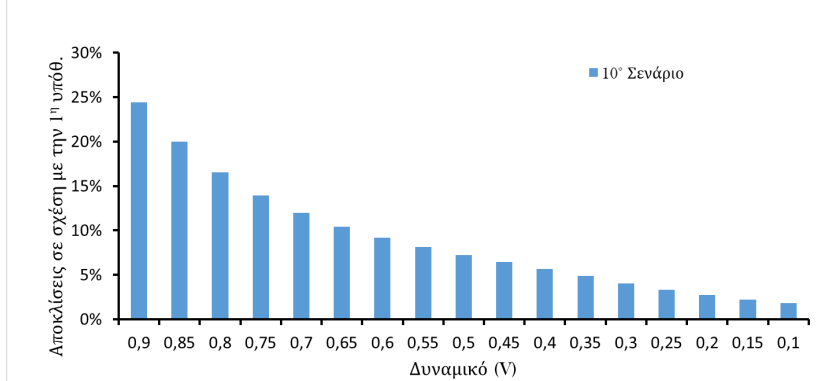
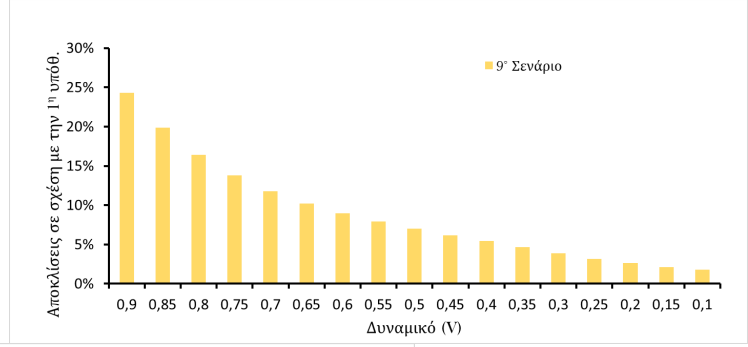
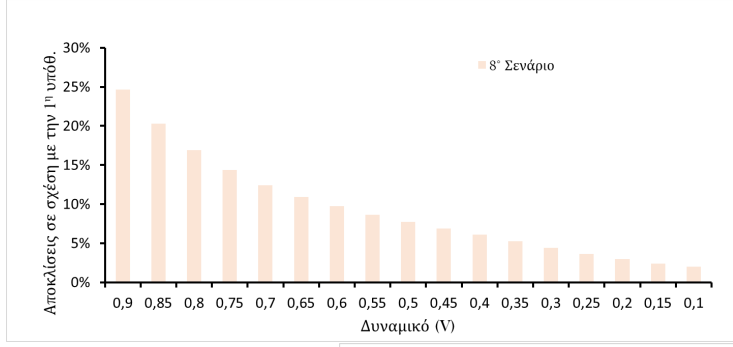
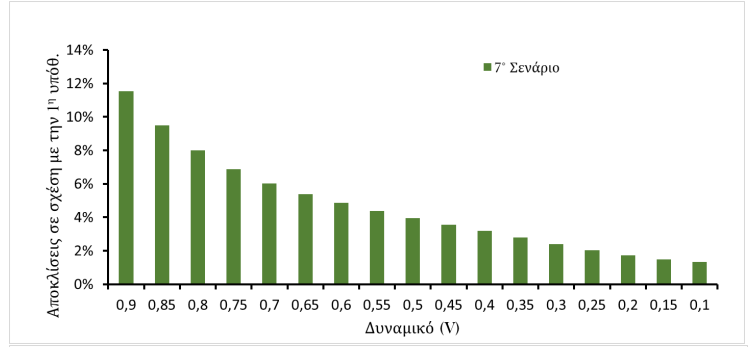
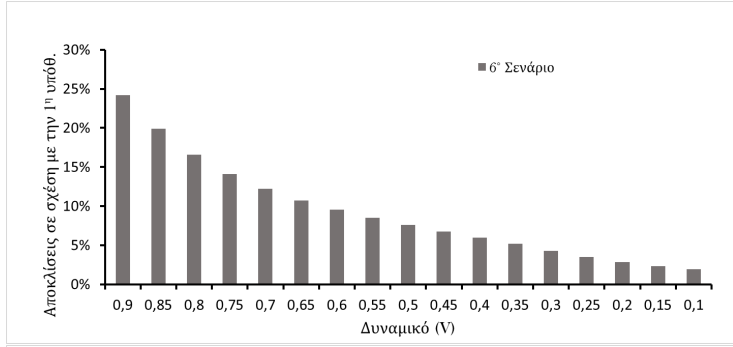
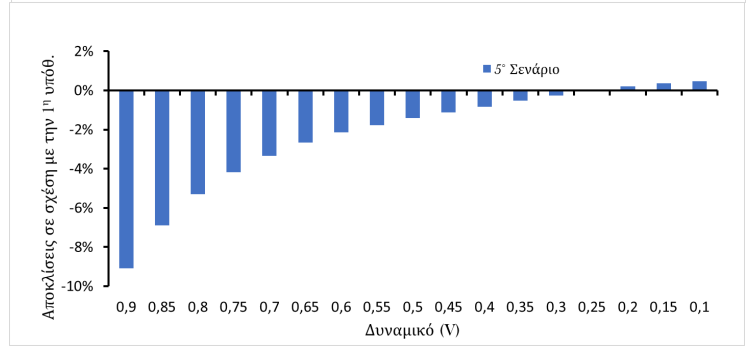
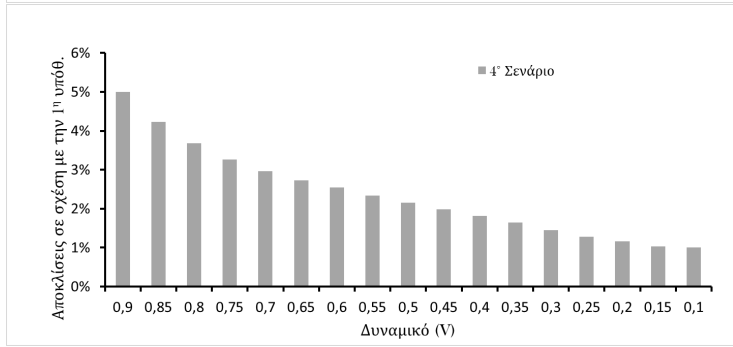
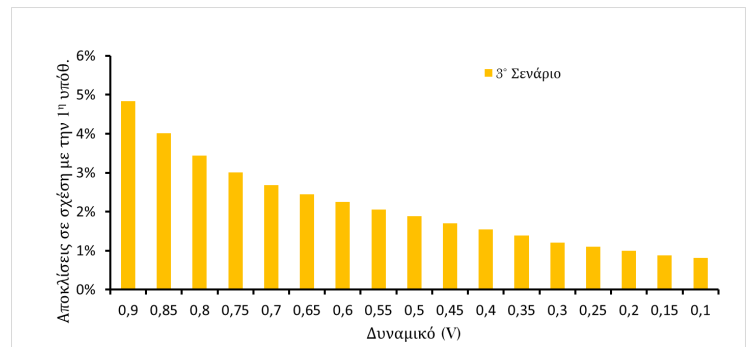
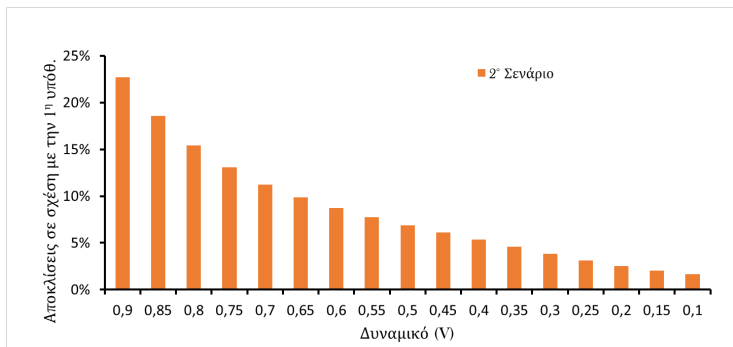
Στην 2<sup>η</sup> υπόθεση, η πλατίνα μειώνεται 15% – 25% αντίστοιχα στην άνοδο και κάθοδο. Ο μαύρος άνθρακας μειώνεται κατά 17% στην άνοδο και αυξάνεται κατά 25% στην κάθοδο. Ακολουθώντας και τα Γραφήματα 5.2-2 βλέπουμε πως το διάστημα των απωλειών ενεργοποίησης παρουσιάζει αποκλίσεις υψηλές, από 12% έως 23%. Οι ωμικές απώλειες παρουσιάζουν αποκλίσεις από 4% έως 10%. Τέλος, οι αποκλίσεις στο διάστημα των απωλειών συγκέντρωσης είναι υπό του 5%.

Η 5<sup>η</sup> υπόθεση παρουσιάζει ενδιαφέρον. Ο μαύρος άνθρακας μειώνεται στην άνοδο κατά 17% και αυξάνεται στην κάθοδο κατά 67%. Παρόλη την μείωση της πλατίνας στην άνοδο και κάθοδο κατά 25% αντίστοιχα, βλέπουμε πως έως και την αρχή του διαστήματος των απωλειών συγκέντρωσης παρουσιάζονται μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Αυτό μας δείχνει πως η αύξηση της ποσότητας κατά 67% του μαύρου άνθρακα στην κάθοδο, οδήγησε την κυψέλη σε μεγαλύτερες αποδόσεις, σε σχέση με την αρχική μας υπόθεση (1<sup>η</sup> υπόθ.)

Η 7<sup>η</sup> υπόθεση παρουσιάζει αποκλίσεις που κυμαίνονται μεταξύ 1,5% – 11,5%. Σε αυτή την περίπτωση η πλατίνα στην κάθοδο είναι μειωμένη κατά 50% και στην άνοδο κατά 25%. Παράλληλα στην άνοδο ο μαύρος άνθρακας είναι μειωμένος κατά 17% , αντίθετα όμως στην κάθοδο είναι αυξημένος κατά 67%.

Τέλος στην 10<sup>η</sup> υπόθεση, η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ αυτής και της 1<sup>ης</sup> υπόθεσης βρίσκεται κοντά στα  $0,08 \left(\frac{A}{cm^2}\right)$ . Δηλαδή, μειώνοντας τις ποσότητες της πλατίνας κατά 50% & 37,5% αντίστοιχα στην άνοδο και κάθοδο και αυξάνοντας τον μαύρο άνθρακα κατά 67% οι αποκλίσεις θα είναι σχετικά μεγάλες μόνο στο διάστημα των απωλειών συγκέντρωσης. Στα υπόλοιπα διαστήματα οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος βρίσκονται υπό του 10%.





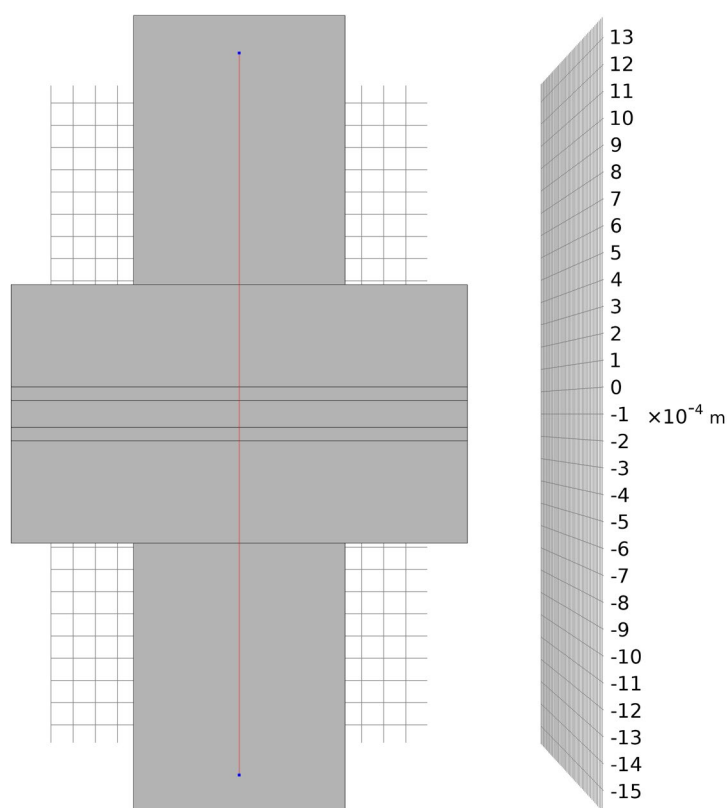
Γραφήματα 5.2-2: Συνολικά γραφήματα αποκλίσεων σε σχέση με την 1<sup>η</sup> υπόθεση.

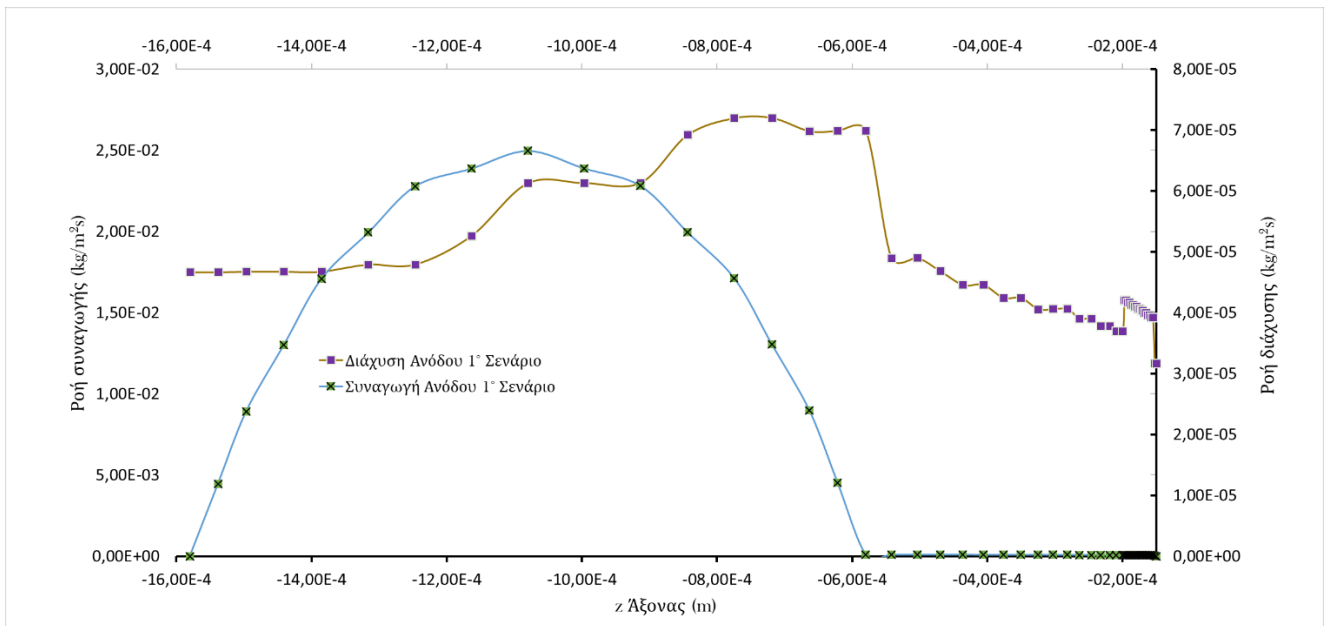
## 5.2.2 Διάχυση & συναγωγή χημικών στοιχείων

Η διάχυση και η συναγωγή, δηλαδή οι τρόποι μεταφοράς μάζας πρέπει να εξεταστούν και να κριθούν ώστε να επικαιροποιηθεί αυτό το μοντέλο.

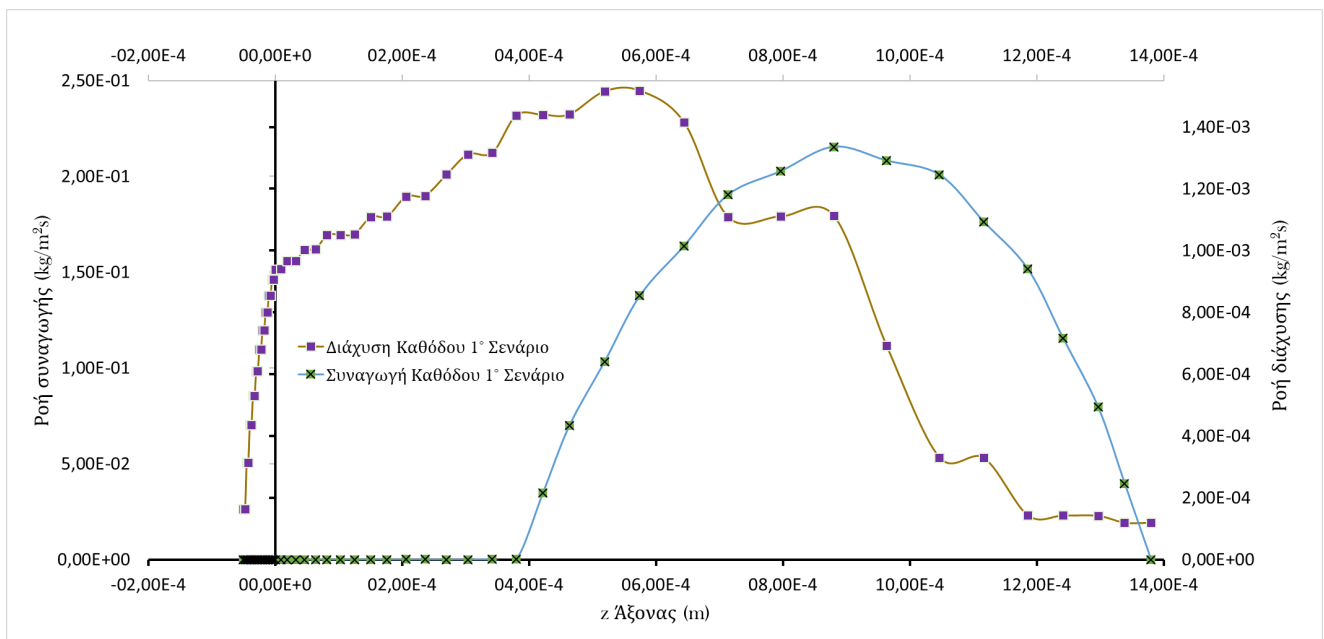
Εξετάζεται το 1<sup>ο</sup> σενάριο το οποίο θεωρείται το βασικό σενάριο αυτής της διπλωματικής, ώστε να διευκρινιστεί εάν παρουσιάζεται διάχυση και συναγωγή στο μοντέλο. Στην Εικόνα 5.2-1 φαίνεται η γραμμή που χαράχθηκε ώστε να γίνει η τομή της κυψέλης καυσίμου. Αυτή η τομή χρησιμοποιείται ώστε να υπολογιστεί η διάχυση και η συναγωγή παράλληλα με τον άξονα των z.

*Εικόνα 5.2-1: Γραμμή τομής κυψέλης καυσίμου για τον υπολογισμό της διάχυσης, παράλληλα με τον άξονα των z.*





Γράφημα 5.2-3: 1° σενάριο, διάχυση και συναγωγή στην πλευρά της ανόδου.



Γράφημα 5.2-4: 1° σενάριο, διάχυση και συναγωγή στην πλευρά της καθόδου.

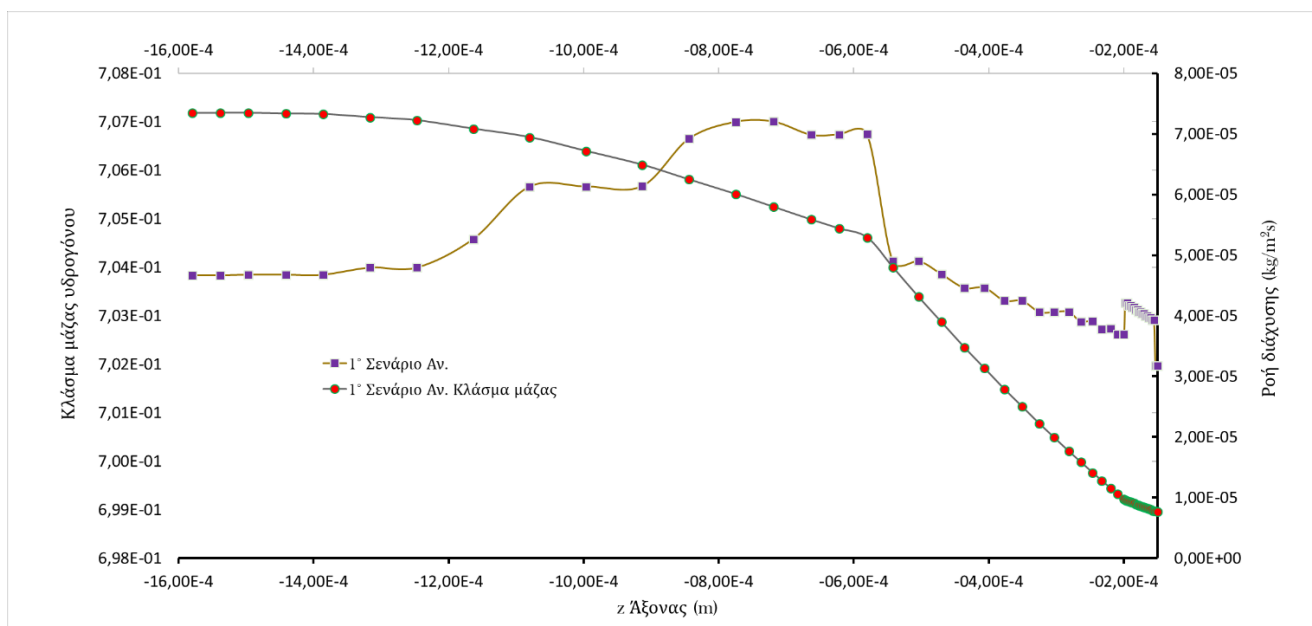
Στο Γράφημα 5.2-3, στον άξονα των x βλέπουμε αρνητικές τιμές επειδή γεωμετρικά στο μοντέλο η άνοδος έχει σχεδιαστεί στις αρνητικές τιμές του άξονα των z (στο τρισδιάστατο μοντέλο του Comsol). Γενικά, η διάχυση δεν μηδενίζεται ποτέ στην πλευρά της ανόδου, σε σχέση με την συναγωγή. Αυτό το φαινόμενο παρουσιάζεται επειδή παράλληλα του άξονα των z το υδρογόνο πάντα παρουσιάζει μια διάχυση μέσα από τα εξαρτήματα της κυψέλης καυσίμου καθώς σχεδόν όλα τα εξαρτήματα της κυψέλης είναι πορώδη. Η ροή συναγωγής κατακτά τη μέγιστη τιμή της στην μέση του καναλιού ροής, έπειτα ξεκινά η πτώση των τιμών ροής συναγωγής. Στο στρώμα διάχυσης αερίων μηδενίζεται η ροή της συναγωγής. Το φαινόμενο αυτό είναι άξιο

παρατήρησης καθώς δείχνει πως στο στρώμα διάχυσης αερίων δεν μεταφέρεται το υδρογόνο με συναγωγή αλλά μόνο με διάχυση. Η ροή διάχυσης του υδρογόνου στην πλευρά της ανόδου, γενικά δεν μεταβάλλεται πολύ, όμως πρέπει να σημειωθεί πως μέγιστη τιμή λαμβάνει λίγο πριν το στρώμα διάχυσης αερίων, μετά από αυτό η τιμή της ροής σταδιακά πέφτει αλλά ποτέ δεν μηδενίζεται. Αυτό δείχνει πως το υδρογόνο που εισέρει προς την καταλυτική επιφάνεια αντιμετωπίζει κάποιες αντιστάσεις κατά την διάρκεια της διάχυσής του, οι οποίες αυξάνονται σταδιακά. Όταν εισάγεται στην καταλυτική επιφάνεια βλέπουμε μια αύξηση της διάχυσης έως την μεμβράνη όπου στο σημείο αυτό σχεδόν μηδενίζεται η ποσότητα υδρογόνου που διαχέεται. Στην καταλυτική επιφάνεια δεν διασπάται πλήρως το υδρογόνο σε πρωτόνια επομένως πάντα παραμένει μια μικρή συγκέντρωση υδρογόνου που θα διαχέεται έως την μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων.

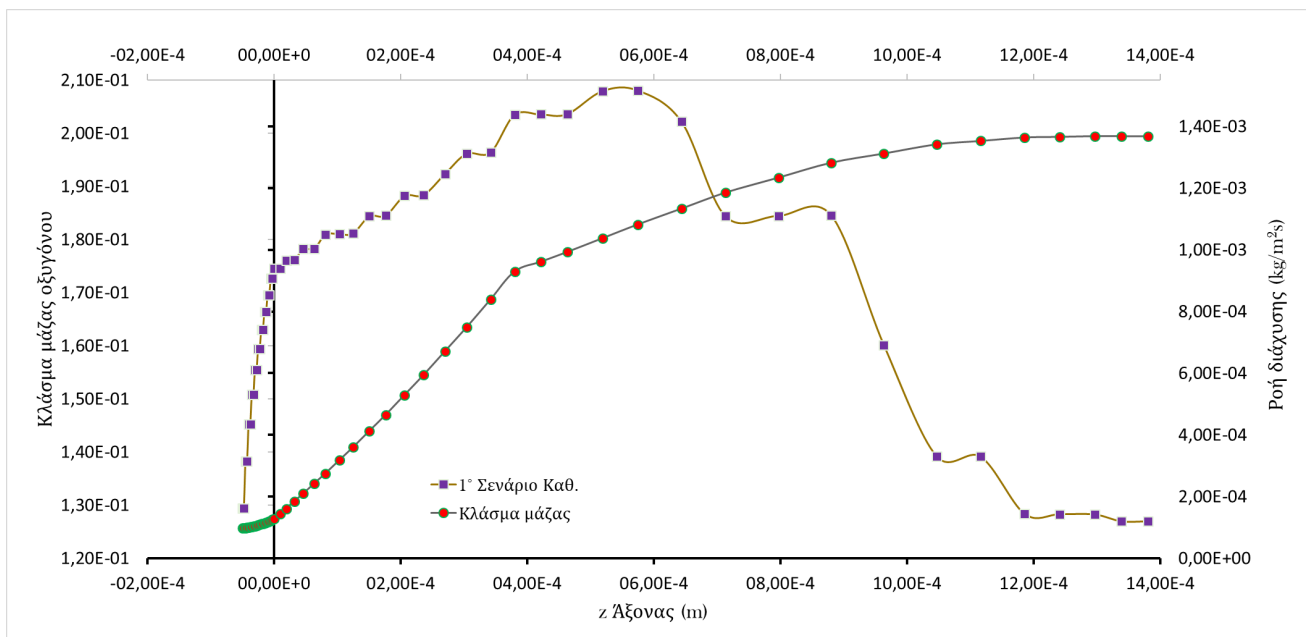
Στην πλευρά της καθόδου Γράφημα 5.2-4, βλέπουμε ακριβώς την ίδια συμπεριφορά για το οξυγόνο. Η ροή συναγωγής παρουσιάζεται σωστά και μηδενίζεται πλήρως όταν κατευθύνεται το οξυγόνο στο στρώμα διάχυσης αερίων. Η ροή διάχυσης του οξυγόνου αρχίζει σταδιακά να αυξάνεται λίγο πριν την εισαγωγή του στο στρώμα διάχυσης αερίων, έπειτα κατακτά την μέγιστη τιμή του και στο τέλος αρχίζει να μειώνεται η διάχυση επειδή το οξυγόνο διασπάται και καταναλώνεται.

### 5.2.3 Διάχυση & κλάσμα μάζας χημικών στοιχείων

Αφού εξετάστηκε η διάχυση και η συναγωγή και στις δύο πλευρές, πρέπει να εξακριβωθεί το ότι καταναλώνεται και στην πραγματικότητα το υδρογόνο και το οξυγόνο αντίστοιχα. Επομένως, στα επόμενα γραφήματα συγκρίνεται η διάχυση με τα κλάσματα μάζας των στοιχείων.



Γράφημα 5.2-5: 1° σενάριο σύγκριση διάχυσης και κλάσμα μάζας υδρογόνου στην άνοδο.



Γράφημα 5.2-6: 1° σενάριο σύγκριση διάχυσης και κλάσμα μάζας οξυγόνου στην κάθοδο.

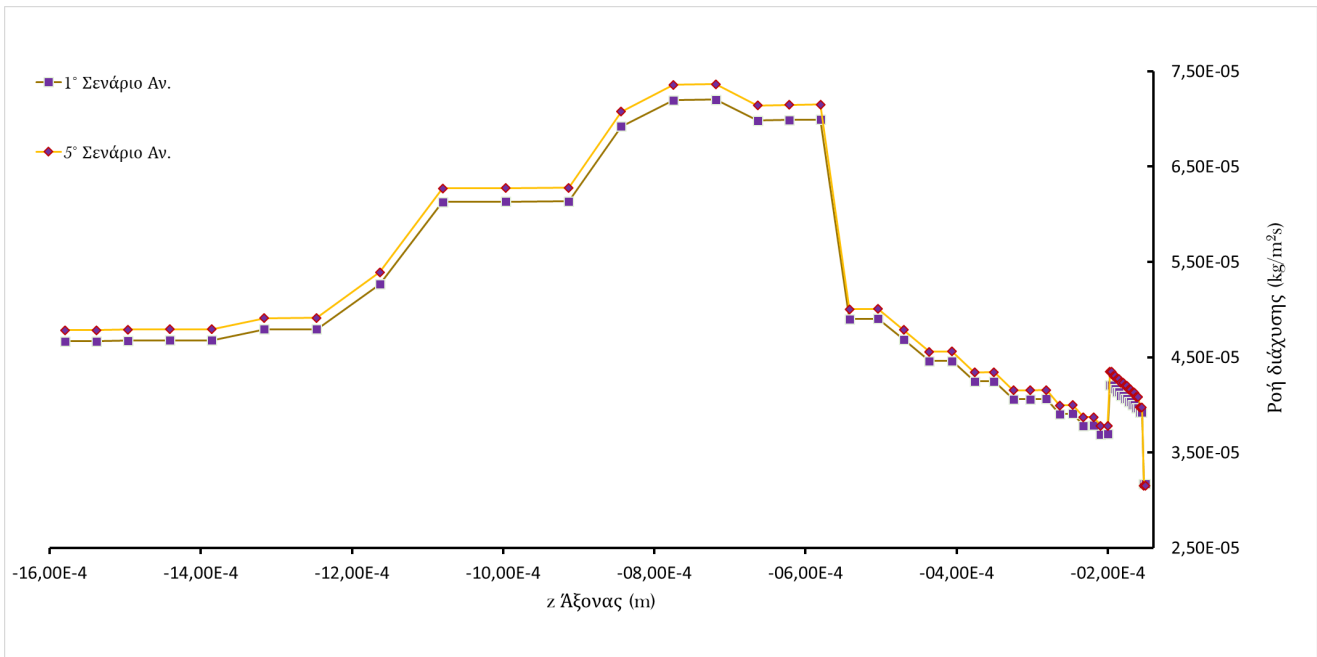
Όπως προβλεπόταν τα κλάσματα μάζας μειώνονται καθώς παρουσιάζεται κατανάλωση των χημικών στοιχείων. Ανάλογα με το εξάρτημα που βρίσκονται, φαίνεται και η αντίστοιχη συμπεριφορά. Δηλαδή, όπως κατευθυνόμαστε από την αρχή του καναλιού ροής προς την μεμβράνη, στην πλευρά της καθόδου, βλέπουμε πως το οξυγόνο ξεκινά με το δοσμένο κλάσμα μάζας και στην συνέχεια αυτό αρχίζει να μειώνεται εκθετικά έως να εισαχθεί στο στρώμα διάχυσης αερίων όπου εκεί φαίνεται μια γραμμική πτώση. Όταν το οξυγόνο, φτάνει στην μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων βλέπουμε πως παρουσιάζεται κάποια συγκέντρωση. Αποδεικνύοντας, πως δεν καταναλώνεται εξ' ολοκλήρου το οξυγόνο.

#### 5.2.4 Εξέταση διάχυσης διαφορετικών σεναρίων

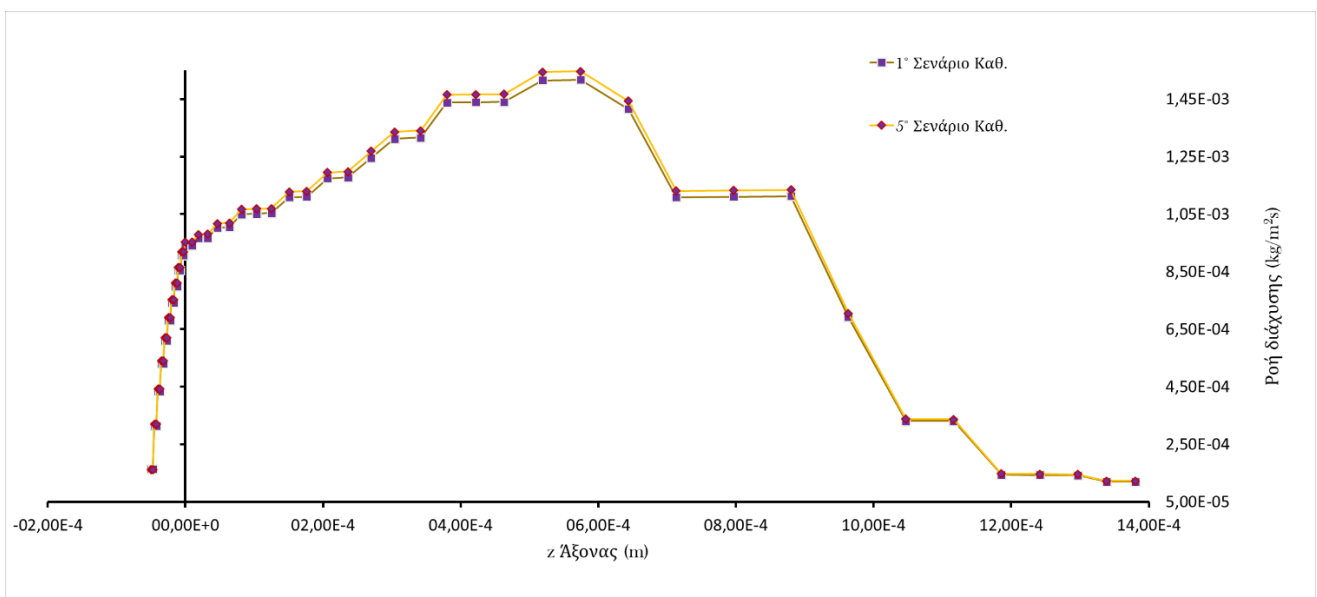
Σύμφωνα με τους Marquis και Correns [96], ανάλογα με τις ποσότητες της πλατίνας που εμπεριέχονται στην κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να παρουσιάζονται διαφορετικές συμπεριφορές στην διάχυση των χημικών στοιχείων. Συγκεκριμένα, όταν αυξάνεται η ποσότητα της πλατίνας, αυξάνονται οι αντιδράσεις, αντίθετα όμως παρουσιάζονται αντιστάσεις στην διάχυση των στοιχείων. Όταν όμως μειώνεται η ποσότητα της πλατίνας, πραγματοποιείται καλύτερη διάχυση με ταυτόχρονη μείωση στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Επομένως, αυτό είναι ένα κριτήριο που πρέπει να κριθεί το σχεδιασμένο μοντέλο προσομοίωσης.

Παρακάτω θα συγκριθεί το 1° σενάριο με το 5° σενάριο. Επιλέχθηκε το 5° να συγκριθεί με το 1° επειδή παρόλη την μείωση των ποσοστών της πλατίνας, και στις δύο πλευρές, και με μια μικρή αύξηση του μαύρου άνθρακα, παρουσιάζονται

μεγαλύτερες ποσότητες πυκνότητας ρεύματος. Άρα πρέπει να εξετάσουμε τι διαφορές υπάρχουν στην διάχυση των χημικών στοιχείων.



Γράφημα 5.2-7: Σύγκριση διάχυσης στην πλευρά της ανόδου μεταξύ σεναρίων 1 & 5.



Γράφημα 5.2-8: Σύγκριση διάχυσης στην πλευρά της καθόδου μεταξύ σεναρίων 1 & 5.

Βλέπουμε πως μια συνολική μείωση κατά  $0,15 \text{ mg/cm}^2$  στην πλατίνα και από τις δύο πλευρές της κυψέλης καυσίμου, ταυτόχρονα με μια συνολική αύξηση κατά  $0,3 \text{ mg/cm}^2$  μαύρου άνθρακα βλέπουμε (Γράφημα 5.2-7) πως η διάχυση του υδρογόνου αυξάνεται. Αντίστοιχα, στην πλευρά της καθόδου (Γράφημα 5.2-8) η διάχυση του οξυγόνου αυξάνεται ελάχιστα σε κάποια σημεία της κυψέλης καυσίμου

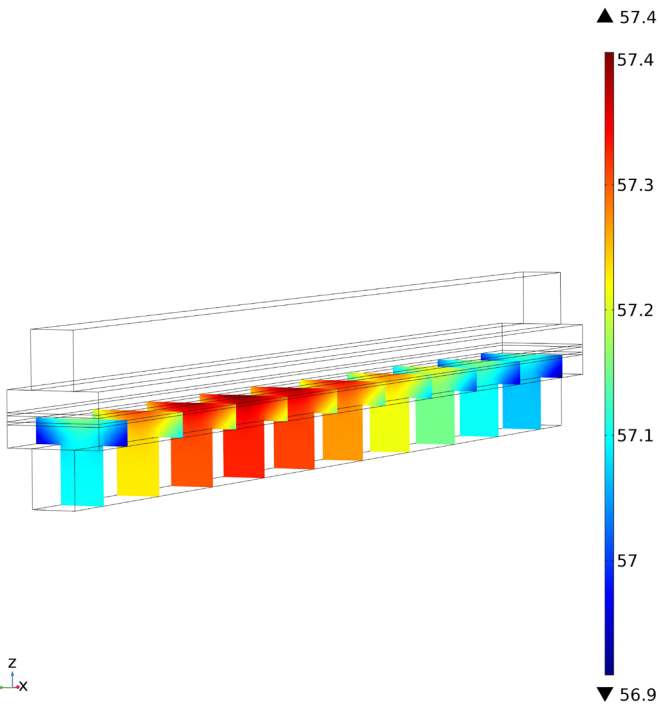
αλλά ταυτίζεται με του 1<sup>ου</sup> σεναρίου στα υπόλοιπα. Επομένως, αυτή η μικρή αύξηση του μαύρου άνθρακα μας δείχνει πως το μοντέλο λειτουργεί σωστά. Δηλαδή, αφού μειώθηκε η ποσότητα της πλατίνας βλέπουμε πραγματοποιείται καλύτερη διάχυση των χημικών στοιχείων, συμβαδίζοντας με τα λεγόμενα των Marquis και Correns [96]. Η αύξηση του μαύρου άνθρακα είχε ως αποτέλεσμα να αποφευχθεί η πτώση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και να αυξηθούν κατά ένα ποσοστό. Συμπερασματικά, βλέπουμε πως το μοντέλο που προσομοιώθηκε ανάλογα με τα ποσοστά πλατίνας λειτουργεί αντίστοιχα με την βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα με το 5<sup>ο</sup> σενάριο συμπεραίνουμε πως μπορούν να μειωθούν ακόμα περισσότερο οι ποσότητες της πλατίνας και να αντικατασταθούν είτε με μαύρο άνθρακα είτε με κάποιο άλλο μεταλλικό υλικό [97]–[99].

#### 5.2.5 Κατανομή θερμοκρασιών, συγκέντρωση νερού και πυκνότητες ρεύματος

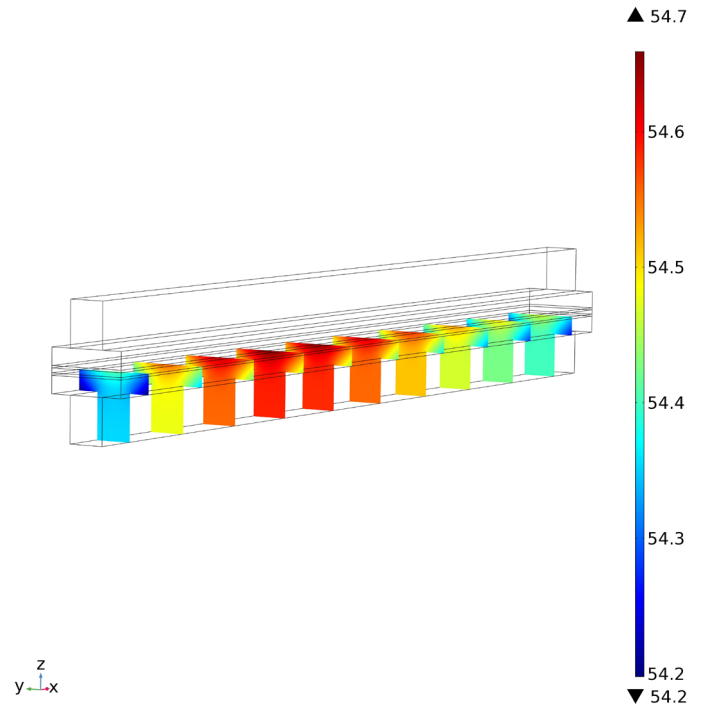
Για περαιτέρω ανάλυση των υποθέσεων πρέπει να συγκριθούν μεταξύ τους σε σχέση με την κατανομή θερμοκρασία τους. Η κατανομή αυτή συνδέεται άμεσα με την συγκέντρωση νερού στα τμήματα ανόδου και καθόδου. Τέλος, οι πυκνότητες ρεύματος της κάθε πλευράς θα αποδείξουν την αξιοπιστία του μοντέλου συνολικά. Οι συγκρίσεις παρακάτω γίνονται στα 0,55 (V).

### 5.2.5.1 Ανάλυση 2<sup>ης</sup> υπόθεσης σε σύγκριση με την 1<sup>η</sup>, παρατηρήσεις

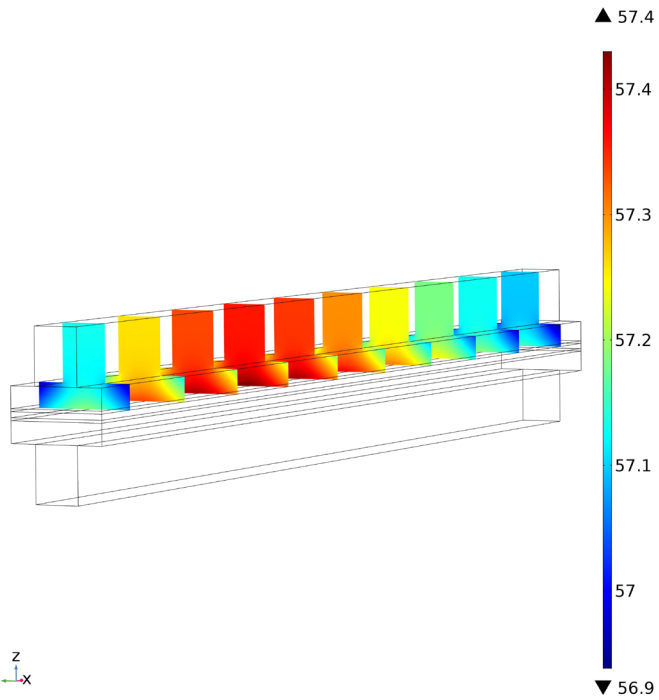
1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ



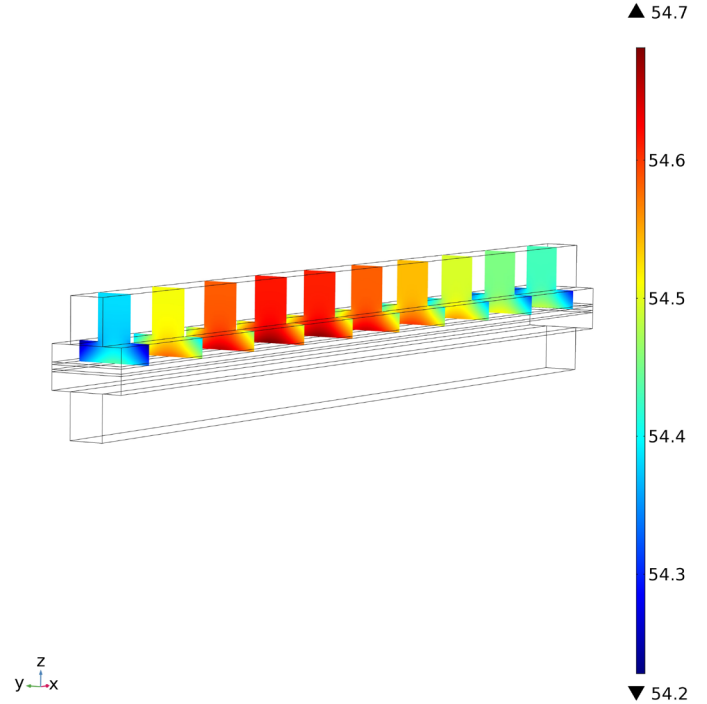
2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ



1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ

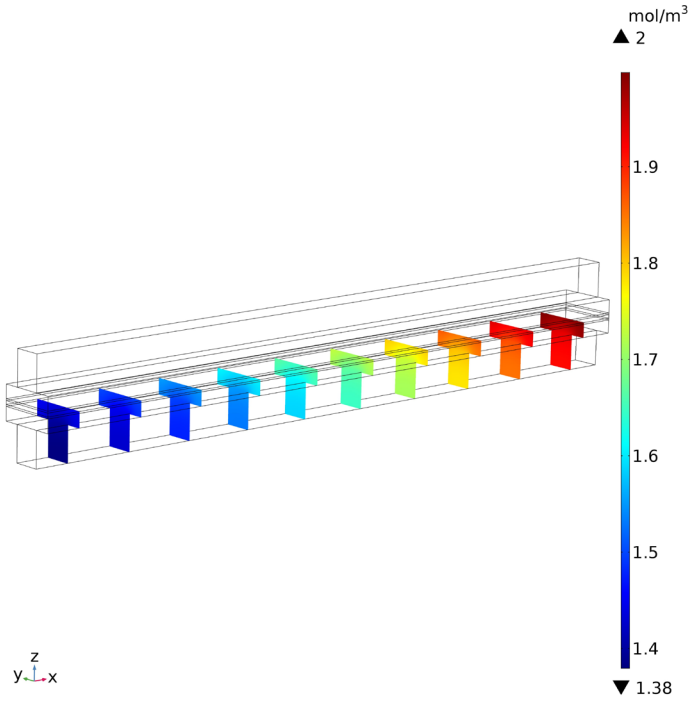


2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ

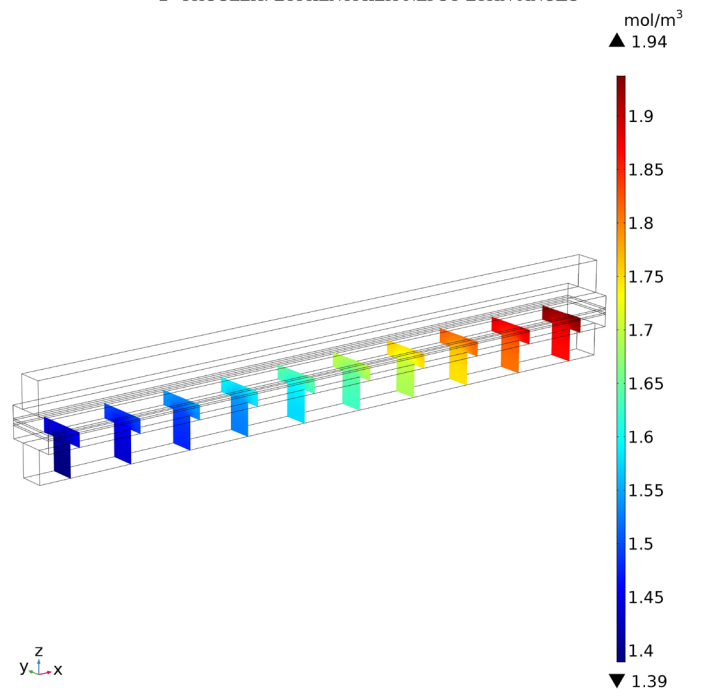




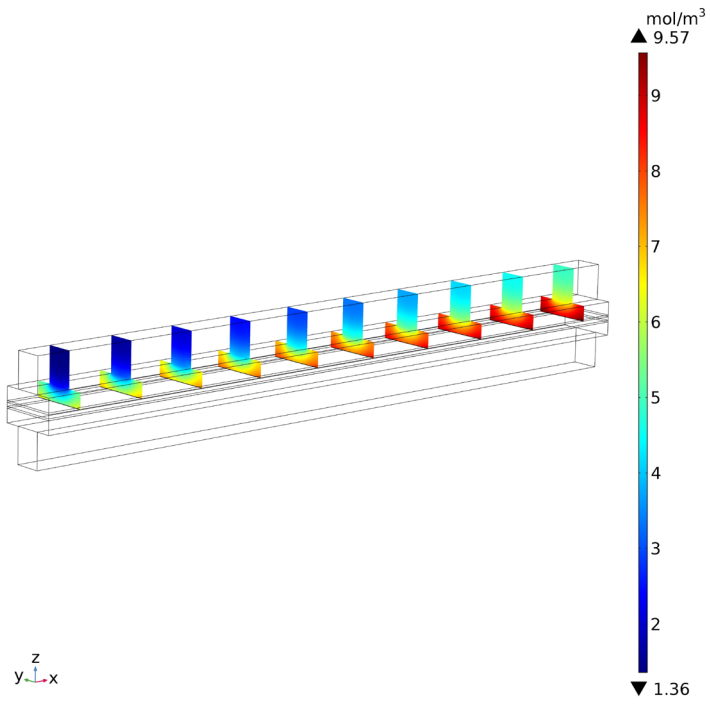
1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ



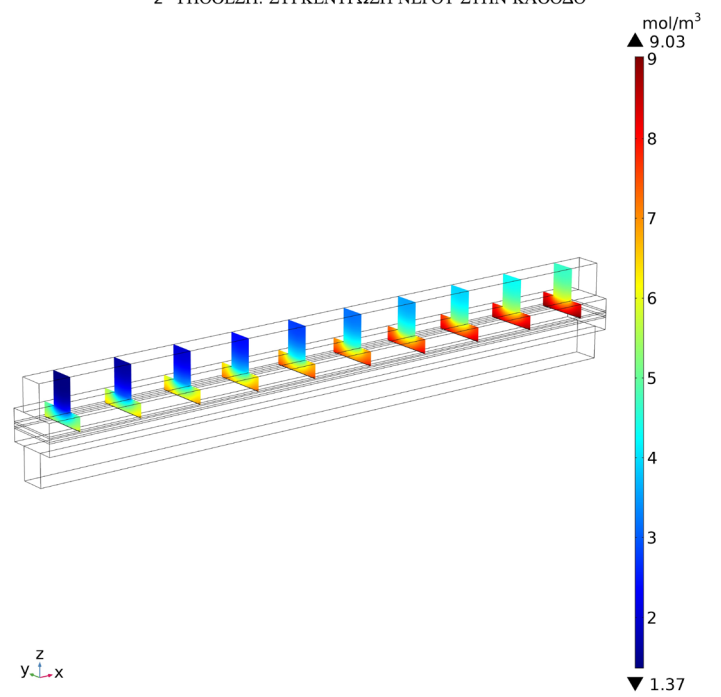
2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ



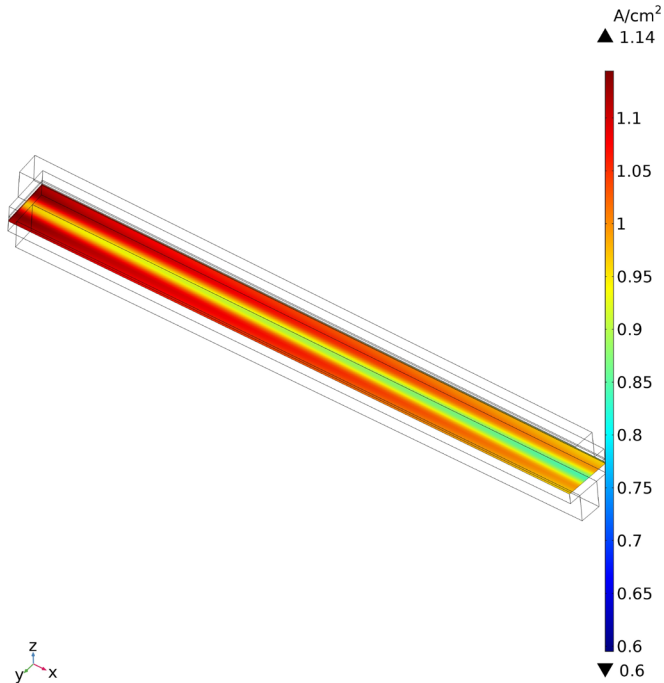
1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ



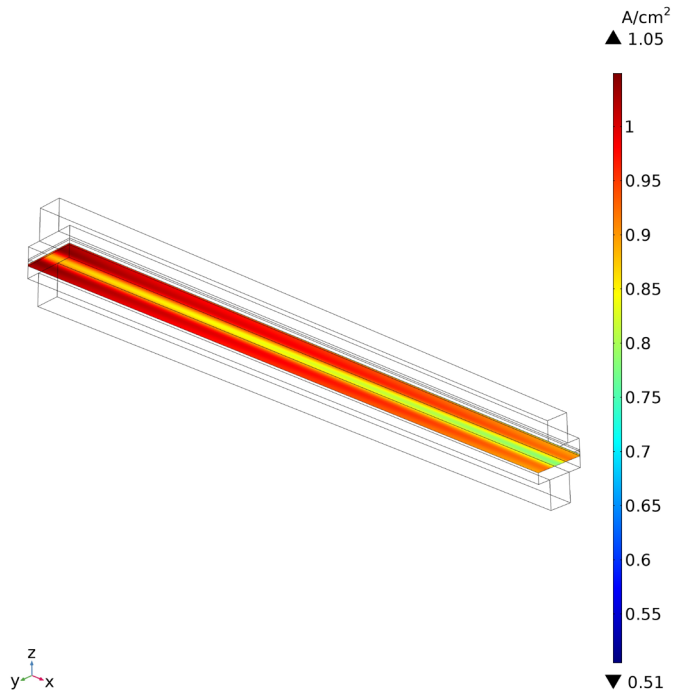
2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ



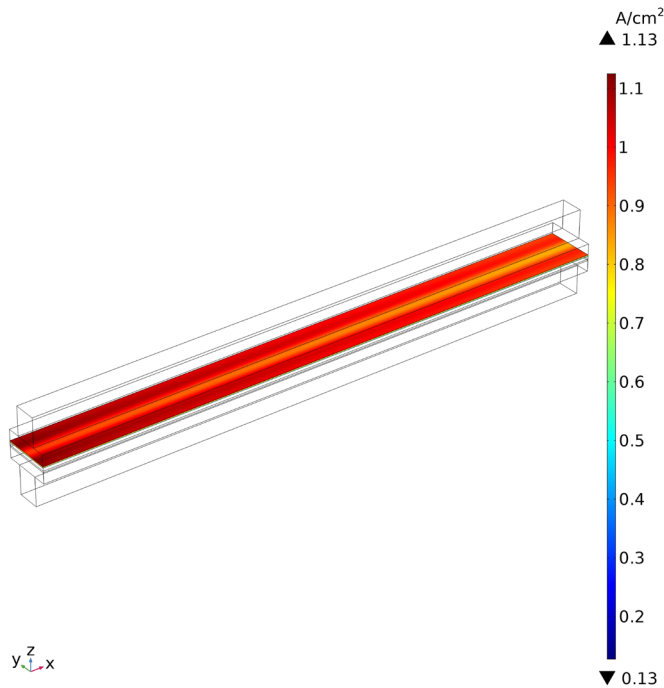
1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ



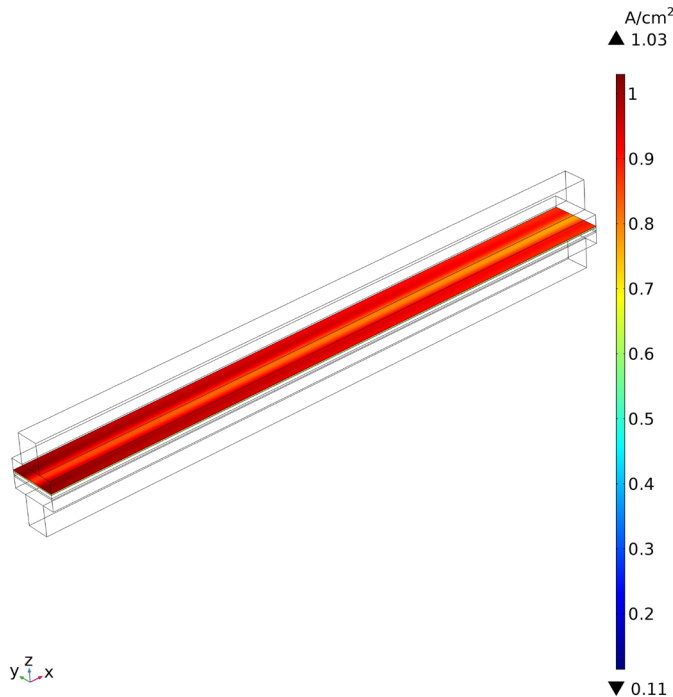
2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ



1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ



2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ



Παρατηρώντας τα παραπάνω τρισδιάστατα αποτελέσματα παρατηρείται εξ αρχής πως με την μείωση των ποσοτήτων πλατίνας και άνθρακα (2<sup>η</sup> περίπτωση) η κυψέλη καυσίμου αντιδρά σωστά. Δηλαδή, η ταυτόχρονη πτώση της πλατίνας και του μαύρου άνθρακα σημαίνει μείωση της καταλυτικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα να μειωθούν οι αντιδράσεις διάσπασης των μορίων υδρογόνου και οξυγόνου. Άρα γίνονται λιγότερες οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις μέσα στην κυψέλη καυσίμου, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται μικρότερα ποσά θερμότητας προς το εξωτερικό περιβάλλον.

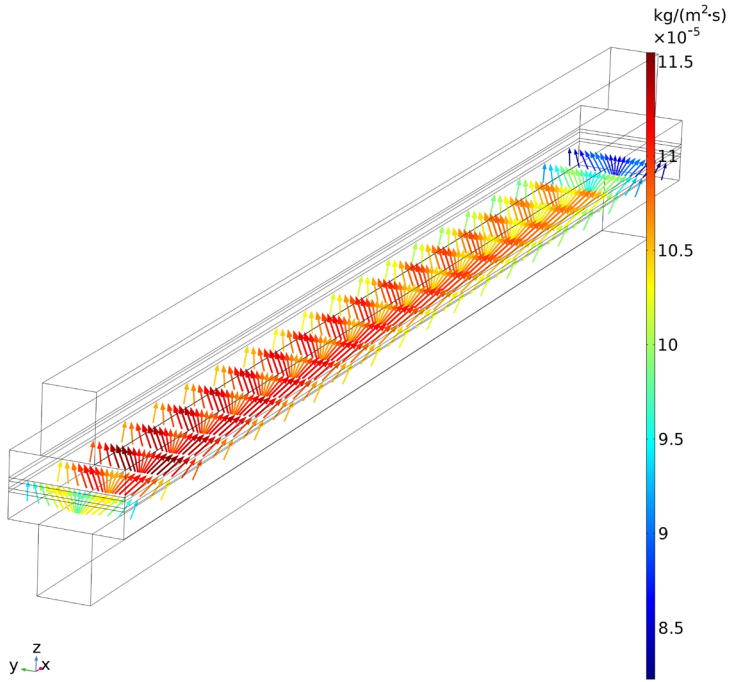
Οι συγκεντρώσεις νερού αποδεικνύουν το ίδιο. Δηλαδή, λόγω της μείωσης των οξειδωαναγωγικών αντιδράσεων παράγεται μικρότερη ποσότητα νερού στην κάθοδο. Επομένως, μειώνεται η ποσότητα νερού που μεταφέρεται προς την άνοδο. Έτσι και δύο τμήματα εν τέλει εμπεριέχουν χαμηλότερα mol/m<sup>3</sup> νερού.

Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί πως στα σημεία που παρουσιάζονται οι υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας, οι τιμές συγκέντρωσης νερού βρίσκονται στο ακριβώς αντίθετο άκρο. Συγκεκριμένα, εδώ φαίνεται πως η παραγωγή θερμότητας έχει ως αποτέλεσμα την τοπική μείωση συγκέντρωσης του νερού. Προς το τέλος του στρώματος διάχυσης αερίων, φαίνεται πως η θερμοκρασία μειώνεται, αλλά αυξάνεται η συγκέντρωση του νερού. Αυτό σημαίνει πως το μοντέλο προσομοιώνει τη διάχυση του νερού προς την έξοδο της κυψέλης καυσίμου.

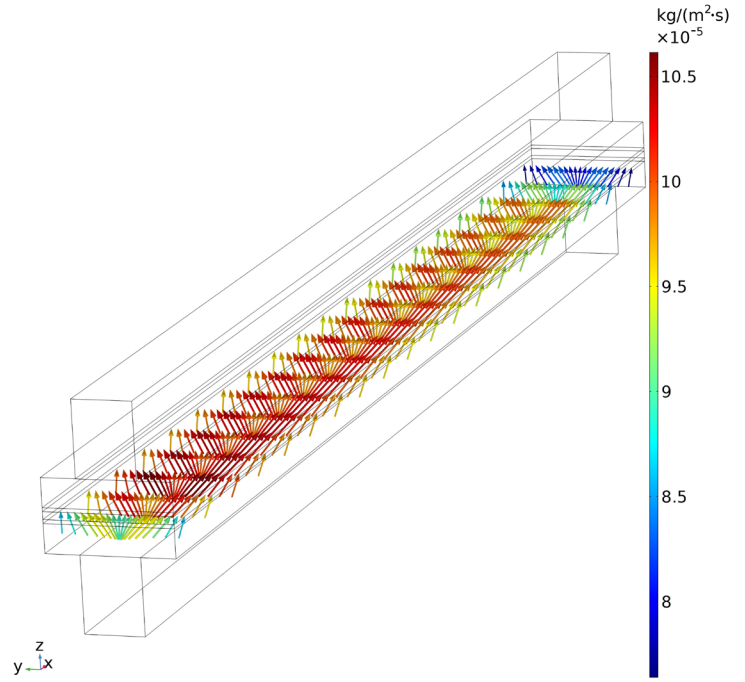
Οι κατανομές πυκνότητας ρεύματος παρατίθενται, ώστε να προχωρήσουν στην επιπρόσθετη απόδειξη πως το μοντέλο λειτουργεί σωστά. Η 2<sup>η</sup> περίπτωση στην πλευρά της ανόδου παρουσιάζει μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος κατά 0,09 (A/cm<sup>2</sup>) χαμηλότερα σε σχέση με την 1<sup>η</sup> περίπτωση. Παρόμοια, για την κάθοδο η μέγιστη τιμή της δεύτερης περίπτωσης είναι κατά 0,1 (A/cm<sup>2</sup>) χαμηλότερα σε σχέση με την 1<sup>η</sup>.

Μια σημαντική παρατήρηση είναι πως στα κέντρα των ηλεκτροδίων και στις δύο πλευρές (άνοδος & κάθοδος), οι πυκνότητες ρεύματος είναι σταθερές από την εισαγωγή των αερίων έως και την εξαγωγή τους. Στα παρακάτω διαγράμματα, τα οποία αναπαριστούν τις συνολικές μοριακές καταναλώσεις του υδρογόνου και του οξυγόνου και για τις δυο περιπτώσεις, μπορεί να καταλάβει κανείς πως στο κέντρο των καταλυτικών επιφανειών η κατανάλωση των χημικών αυτών στοιχείων παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά συγκέντρωσης. Στα διπλανά σημεία ο ρυθμός κατανάλωσης είναι πολύ μεγαλύτερος. Αυτό σημαίνει πως λόγω της ροής των στοιχείων μέσα από τα κανάλια ροής, οι συγκεντρώσεις τους παραμένουν σχεδόν σταθερές στα κέντρα των μεμβρανών, ενώ αντίθετα οι υπόλοιπες πλευρές λόγω συναγωγής μάζας δείχνουν πολύ μεγαλύτερα ποσοστά κατανάλωσης. Προς το τέλος των καναλιών, όμως, μειώνονται οι συγκεντρώσεις.

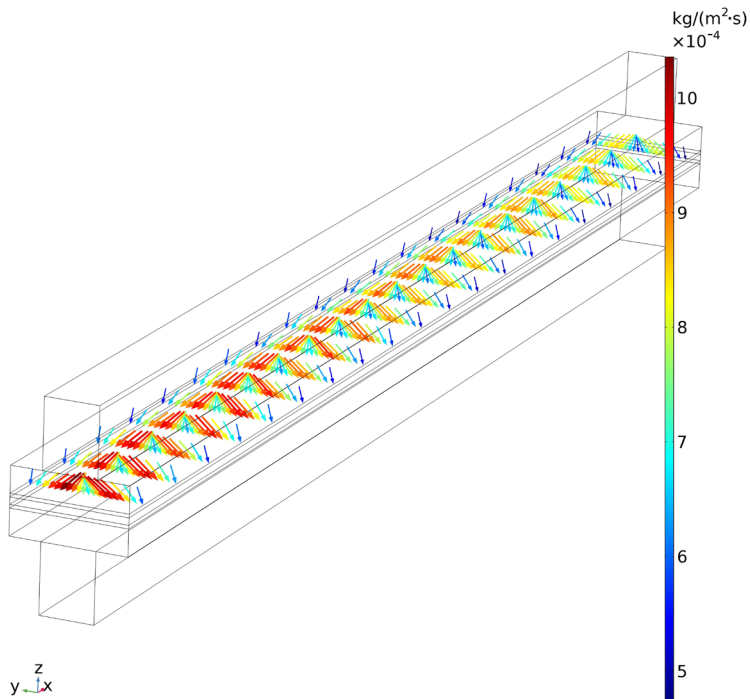
1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ



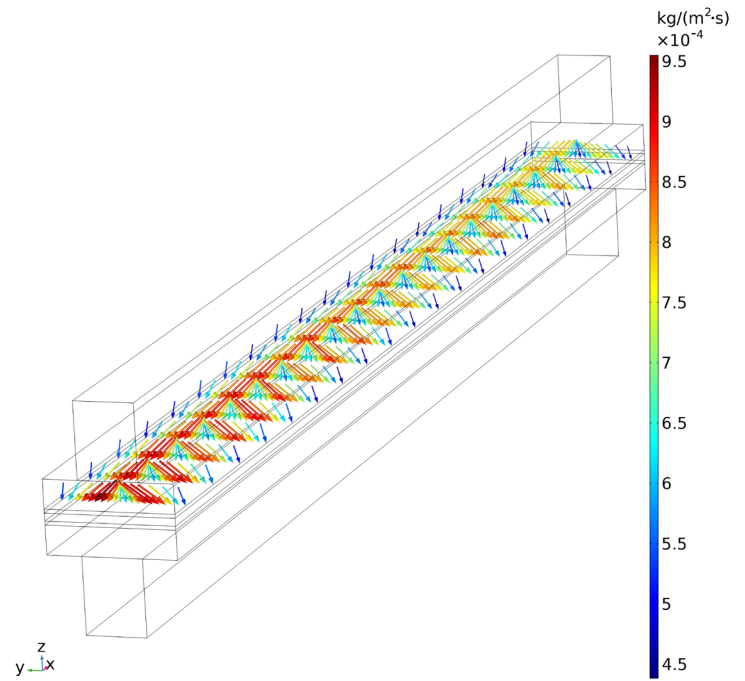
2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΟΔΟ



1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ



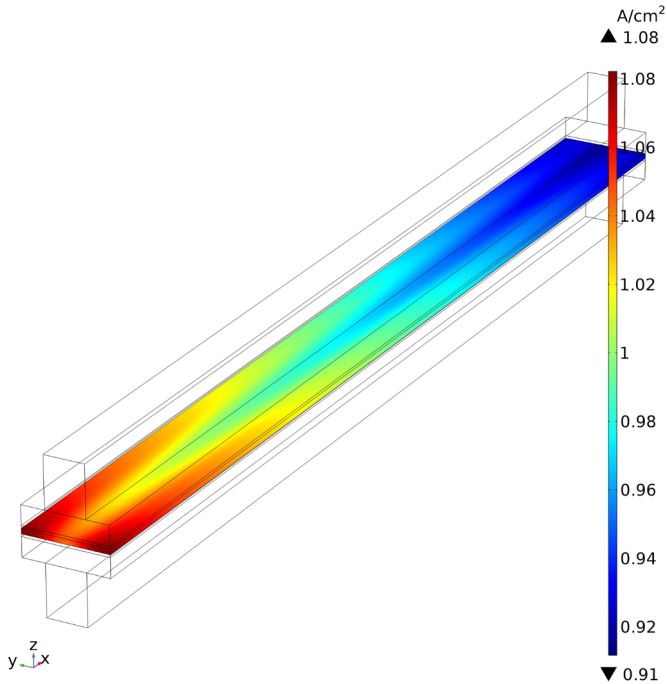
2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ



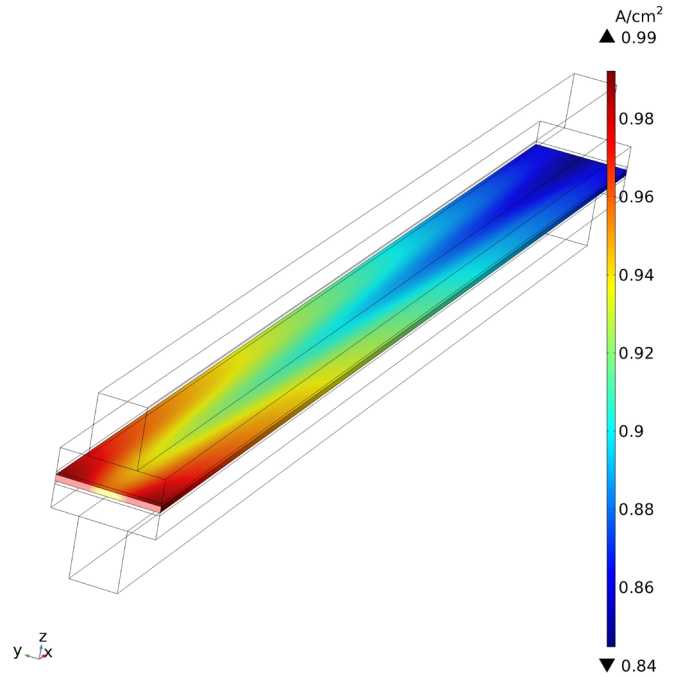
### 5.2.5.2 Ανάλυση 2<sup>ης</sup>, 7<sup>ης</sup> και 10<sup>ης</sup> υπόθεσης σε σύγκριση με την 1<sup>η</sup> και παρατηρήσεις πάνω στην μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων

Τα επόμενα διαγράμματα συγκρίνουν τρεις ενδιαφέρουσες υποθέσεις. Συγκεκριμένα, στην 7<sup>η</sup> υπόθεση, όπως είδαμε στα προηγούμενα υποκεφάλαια, μειώνεται η ποσότητα της πλατίνας σε μεγάλο ποσοστό και από τις δυο πλευρές της, ενώ στην κάθοδο αυξάνεται μόνο ο μαύρος άνθρακας. Στην 10<sup>η</sup> υπόθεση μειώνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό η ποσότητα της πλατίνας και αντικαθίσταται από μαύρο άνθρακα.

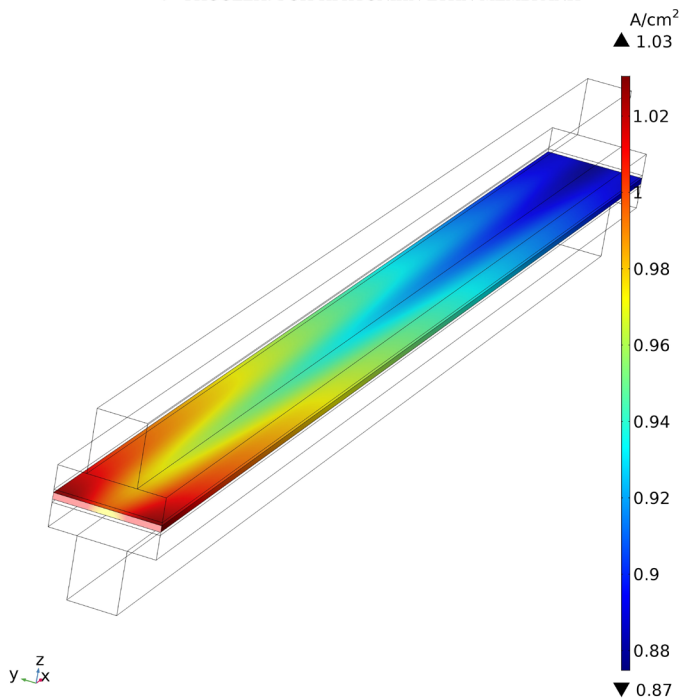
1<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΡΟΗ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΜΕΜΒΡΑΝΗ



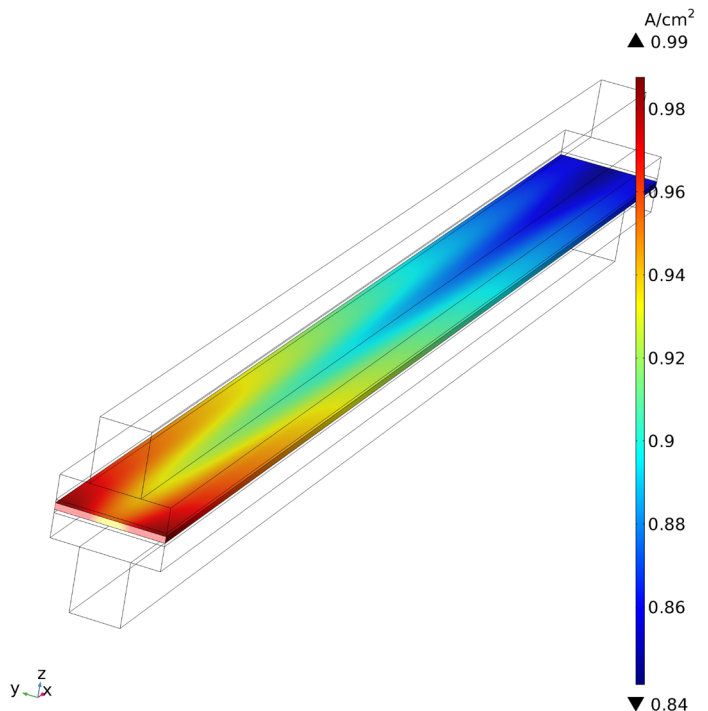
2<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΡΟΗ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΜΕΜΒΡΑΝΗ



7<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΡΟΗ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΜΕΜΒΡΑΝΗ



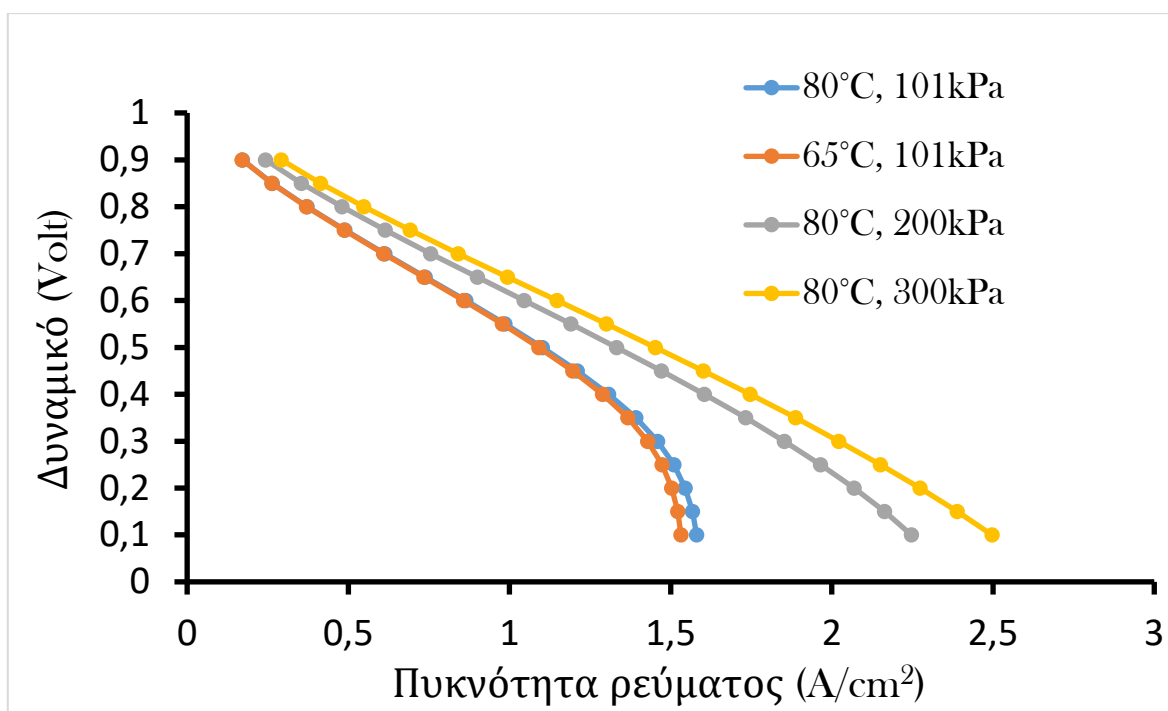
10<sup>η</sup> ΥΠΟΘΕΣΗ: ΡΟΗ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ ΣΤΗΝ ΜΕΜΒΡΑΝΗ



Γενικά, βλέπουμε πως η πυκνότητα ροής των πρωτονίων είναι σχεδόν σταθερή σε όλες τις υποθέσεις. Μεγαλύτερα ανώτερα όρια παρουσιάζονται στην 1<sup>η</sup> και στην 7<sup>η</sup> υπόθεση. Ταυτόχρονα, η κατανομή πάνω στην μεμβράνη είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις. Στην πλευρά της εξόδου (από την πλευρά της καθόδου) βλέπουμε πως μειώνονται τα πρωτόνια. Το γεγονός αυτό συνδέεται άμεσα με τις πυκνότητες ρεύματος, τις συγκεντρώσεις νερού και την κατανομή των θερμοκρασιών. Ως εκ τούτου, μπορούμε να πούμε πως και σε αυτό το σημείο αξιολόγησης η προσομοίωση ανταποκρίνεται σωστά και ακολουθεί την γενική βιβλιογραφία [55].

### 5.3 Σύγκριση 1<sup>ης</sup> περίπτωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίας και πιέσεις.

Στο τελικό κεφάλαιο θα ελεγχθεί η 1<sup>η</sup> περίπτωση, βασική υπόθεση της διπλωματικής. Επομένως, παρακάτω θα δοθούν καμπύλες πόλωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις, ώστε να ελεγχθεί το μοντέλο και σε αυτές τις παραμέτρους.



Γράφημα 5.3-1: Σύγκριση θερμοκρασιών και πιέσεων 1<sup>ης</sup> υπόθεσης.

Στο Γράφημα 5.3.1, φαίνεται πως διατηρώντας σταθερή την πίεση και αλλάζοντας την θερμοκρασία, η προσομοίωση παρουσιάζει ελάχιστες διαφορές. Επομένως αντιλαμβανόμαστε πως η αύξηση των πυκνοτήτων ρεύματος βασίζεται σε μικρότερο ποσοστό στην θερμοκρασία που εισάγονται τα χημικά στοιχεία. Αντίθετα, αυξάνοντας τις πιέσεις σε 200 & 300 kPa (διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία) οι πυκνότητες ρεύματος αυξάνονται δραματικά. Μεταξύ τους, αυτές οι δυο περιπτώσεις παρουσιάζουν διαφορές που κυμαίνονται από  $0,05 \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right)$  έως  $0,25 \left(\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right)$ . Από αυτό προκύπτει ότι και σε αυτό το σημείο η προσομοίωση επιβεβαιώνεται με την βιβλιογραφία [55] και αντιλαμβανόμαστε συγχρόνως πως η κυψέλη καυσίμου για να αποδώσει μεγαλύτερες ποσότητες πυκνοτήτων ρεύματος πρέπει να εισέρχονται τα ρευστά σε μεγαλύτερες πιέσεις από την ατμοσφαιρική.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΦ' ΟΛΗΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για να επιτευχθούν οι στόχοι μείωσης των αέριων ρυπαντών θα πρέπει το υδρογόνο να διαδοθεί περαιτέρω. Οι κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων είναι κατάλληλες και έχουν το αντίστοιχο ενεργειακό βάρος να ανταποκριθούν στις περιστάσεις των μέσων μεταφοράς. Ωστόσο, πρέπει να μειωθούν τα κόστη παραγωγής τους.

Η προσομοίωση αυτής της διπλωματικής έπρεπε να επιβεβαιωθεί σε διάφορους τομείς, ώστε να μπορέσει ο οποιοσδήποτε ερευνητής να την εμπιστευτεί. Τα υποκεφάλαια 5.1 έως 5.3 απέδειξαν πως η κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργήσει σε διαφορετικές καταλυτικές συστάσεις πλατίνας και άνθρακα και απέδωσε αποτελέσματα που αντιπροσωπεύουν την πραγματικότητά με αποκλίσεις κυρίως στο διάστημα των απωλειών συγκέντρωσης.

Συγχρόνως, ελέγχθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία, οι αλλαγές των θερμοκρασιών δεν επιφέρουν μεγάλες αλλαγές στα δεδομένα που εξάγονται. Η αύξηση της πίεσης, όμως, δίνει την δυνατότητα στην κυψέλη καυσίμου να αποδώσει μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος.

Τέλος, μειώνοντας την ποσότητα πλατίνας και αυξάνοντας την ποσότητα του μαύρου άνθρακα, είδαμε πως η απόδοση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται κατά μέγιστο ποσοστό 25%. Επομένως, μια πιο ενδελεχή έρευνα πάνω σε αυτόν τον τομέα θα μπορούσε να αποφέρει περισσότερες πληροφορίες πάνω στην βέλτιστη μείωση των ποσοστών της πλατίνας στις καταλυτικές επιφάνειες.

Περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να γίνει στον τρόπο που κατανέμεται η πλατίνα πάνω στον μαύρο άνθρακα. Σε αυτό το μοντέλο η πλατίνα έχει διασκορπιστεί ομοιόμορφα πάνω στις καταλυτικές επιφάνειες, όμως στην πραγματικότητα όταν κατασκευάζεται ένα Μ.Ε.Α. η διασπορά της πλατίνας δεν είναι ομοιόμορφη.

Αντίθετα, είναι τυχαία και δεν ελέγχεται εύκολα. Άλλωστε αυτό φαίνεται και από αντίστοιχη βιβλιογραφία [100].



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] “Years of fossil fuel reserves left,” *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/grapher/years-of-fossil-fuel-reserves-left> (accessed Apr. 04, 2023).
- [2] “WORLD POPULATION\_2022\_summary\_of\_results.pdf.”
- [3] M. Hafner and S. Tagliapietra, Eds., *The Geopolitics of the Global Energy Transition*, vol. 73. in *Lecture Notes in Energy*, vol. 73. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-39066-2.
- [4] “IRENA 2020 - Renewable Power Generation Costs 2020.pdf.”
- [5] H. Ritchie, M. Roser, and P. Rosado, “Energy Mix by Our world in data.,” *Our World Data*, Oct. 2022, Accessed: Apr. 11, 2023. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/energy-mix>
- [6] “Primary energy consumption by world region,” *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/grapher/primary-energy-consumption-by-region> (accessed Apr. 10, 2023).
- [7] Bp, “Statistical Review of World Energy | Energy economics | Home,” *bp global*. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (accessed Apr. 10, 2023).
- [8] H. Ritchie, M. Roser, and P. Rosado, “CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions,” *Our World Data*, May 2020, Accessed: Jun. 26, 2023. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>
- [9] “SYNTHESIS REPORT OF THE IPCC SIXTH ASSESSMENT REPORT (AR6).” IPCC, 2023.
- [10] “IRENA\_Green\_Hydrogen\_breakthrough\_2021.pdf.”
- [11] A. Ito, “The future of steelmaking”.
- [12] “Global Hydrogen Review 2022,” 2022.
- [13] “ΔΕΣΜΗ ΜΕΤΡΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΕΝΩΣΗ\_2015.pdf.”
- [14] “Share of electricity production from renewables,” *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/grapher/share-electricity-renewables> (accessed Apr. 20, 2023).
- [15] “Population and population change statistics.” [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Population\\_and\\_population\\_change\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Population_and_population_change_statistics) (accessed Apr. 20, 2023).

- [16] “How many countries in Northern America? - Worldometer.” <https://www.worldometers.info/geography/how-many-countries-in-northern-america/> (accessed Apr. 21, 2023).
- [17] D. F. Birol, “World Energy Outlook 2022”.
- [18] “Europe’s Path to Clean Energy: A \$5.3 Trillion Investment Opportunity,” *BloombergNEF*, Apr. 13, 2022. <https://about.bnef.com/blog/europes-path-to-clean-energy-a-5-3-trillion-investment-opportunity/> (accessed Apr. 09, 2023).
- [19] “NORD STREAM 1 BACKGROUND INFORMATION”.
- [20] “EU sanctions against Russia following the invasion of Ukraine.” [https://eu-solidarity-ukraine.ec.europa.eu/eu-sanctions-against-russia-following-invasion-ukraine\\_en](https://eu-solidarity-ukraine.ec.europa.eu/eu-sanctions-against-russia-following-invasion-ukraine_en) (accessed Apr. 06, 2023).
- [21] “Where does the EU’s gas come from?,” Feb. 07, 2023. <https://www.consilium.europa.eu/en/infographics/eu-gas-supply/> (accessed Apr. 06, 2023).
- [22] “EU natural gas import dependency down to 83% in 2021.” <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20220419-1> (accessed Apr. 06, 2023).
- [23] “Statistics | Eurostat.” [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG\\_TI\\_GAS\\_\\_custom\\_5692233/default/bar?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/NRG_TI_GAS__custom_5692233/default/bar?lang=en) (accessed Apr. 06, 2023).
- [24] International Energy Agency, “Never Too Early to Prepare for Next Winter: Europe’s Gas Balance for 2023-2024,” Nov. 2022. doi: 10.1787/f3a1cb6d-en.
- [25] *REPowerEU Plan*. 2022. Accessed: Apr. 23, 2023. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2022%3A230%3AFIN&qid=1653033742483>
- [26] *A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe*. 2020. Accessed: Apr. 23, 2023. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301>
- [27] “Fit for 55,” Mar. 29, 2023. <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/#:~:text=The%20European%20climate%20law%20makes,EU%20climate%2Dneutral%20by%202050.> (accessed Mar. 31, 2023).
- [28] “Σημαντικά έργα κοινού ευρωπαϊκού ενδιαφέροντος: κανόνες περί κρατικών ενισχύσεων.” [http://publications.europa.eu/resource/cellar/d9462bf2-1f5a-4c24-b5a6-14c7187a1cc0.0005.02/DOC\\_1](http://publications.europa.eu/resource/cellar/d9462bf2-1f5a-4c24-b5a6-14c7187a1cc0.0005.02/DOC_1) (accessed Apr. 24, 2023).

[29] “102012/20-9-2021 Καθορισμός όρων και προϋποθέσεων για την ένταξη στο Π.Δ.Ε., τη διαχείριση, την παρακολούθηση, τον έλεγχο, τη χρηματοδότηση και την πληρωμή έργων που συμμετέχουν σε ευρωπαϊκά Προγράμματα Σημαντικών Έργων Κοινού Ευρωπαϊκού Ενδιαφέροντος (ΣΕΚΕΕ).” <https://www.taxheaven.gr/circulars/37629/102012-20-9-2021> (accessed Apr. 26, 2023).

[30] “Approved IPCEIs,” *Zabala Innovation*. <https://www.zabala.eu/news/approved-ipceis/> (accessed Apr. 26, 2023).

[31] “IPCEIs on hydrogen.” [https://single-market-economy.ec.europa.eu/industry/strategy/hydrogen/ipceis-hydrogen\\_en](https://single-market-economy.ec.europa.eu/industry/strategy/hydrogen/ipceis-hydrogen_en) (accessed Apr. 26, 2023).

[32] Μ. Τζάννε and Ε. για την Ο. | *newmoney*, “Η Κομισιόν δίνει πράσινη κάρτα και χρηματοδοτεί με 800 εκατ. τα δύο πρώτα έργα υδρογόνου στην Ελλάδα,” *Ειδήσεις για την Οικονομία* / *newmoney*, Jun. 18, 2022. <https://www.newmoney.gr/roh/palmos-oikonomias/energeia/h-komision-dini-prasini-karta-ke-chrimatodoti-me-800-ekat-ta-dio-prota-erga-idrogonou-stin-ellada/> (accessed Apr. 26, 2023).

[33] A. Technologies, “Advent Technologies Receives Notification of Euro 782.1 Million Funding from the Greek State for IPCEI Green HiPo Project,” *Advent Technologies*, Jun. 16, 2022. <https://www.advent.energy/2022/06/16/advents-green-hipo-receives-notification-of-euro-782-1-million-funding/> (accessed Apr. 26, 2023).

[34] “B&T Composites joins R&D project to develop novel composite hydrogen storage tanks,” Mar. 11, 2022. <https://www.compositesworld.com/news/bt-composites-joins-rd-project-to-develop-novel-composite-hydrogen-storage-tanks> (accessed Apr. 26, 2023).

[35] “26\_09\_2022\_TITAN\_Groups\_H2CEM\_project\_is\_included\_in\_the\_Hy2Use\_EN.pdf.” Accessed: Apr. 26, 2023. [Online]. Available: [https://www.titan-cement.com/wp-content/uploads/2022/09/26\\_09\\_2022\\_TITAN\\_Groups\\_H2CEM\\_project\\_is\\_included\\_in\\_the\\_Hy2Use\\_EN.pdf](https://www.titan-cement.com/wp-content/uploads/2022/09/26_09_2022_TITAN_Groups_H2CEM_project_is_included_in_the_Hy2Use_EN.pdf)

[36] “Υδρογόνο: 12+5 μεγάλες επενδύσεις στην Ελλάδα,” *ΤΟ ΒΗΜΑ*, Jun. 06, 2022. <https://www.tovima.gr/2022/06/06/finance/ydrogono-125-megales-ependyseis-stin-ellada/> (accessed Apr. 26, 2023).

[37] “Κοινή Υπουργική Απόφαση 118664/2023 - ΦΕΚ 2570/Β/20-4-2023,” *e-nomothesia.gr* | *Τράπεζα Πληροφοριών Νομοθεσίας*, Apr. 22, 2023. <https://www.e-nomothesia.gr/kat-aytokinita/prateria-ugron-kausimon-kausima/kya-118664-2023.html> (accessed Apr. 26, 2023).

- [38] "Hydrogen." <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen> (accessed Apr. 28, 2023).
- [39] C. M. Kalamaras and A. M. Efstathiou, "Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments," *Conf. Pap. Energy*, vol. 2013, pp. 1–9, Jun. 2013, doi: 10.1155/2013/690627.
- [40] "ATR - Casale SA." <https://www.casale.ch/new-plants/syngas-new-plants/atr> (accessed Apr. 28, 2023).
- [41] Δ.-Π. "Γρηγοριάδης, *Τεχνολογίες Υδρογόνου για παραγωγή ενέργειας*. 2014.
- [42] W.-H. Chen and C.-Y. Chen, "Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review," *Appl. Energy*, vol. 258, p. 114078, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114078.
- [43] "Hydrogen Production: Biomass Gasification," *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-gasification> (accessed May 03, 2023).
- [44] S. Baykara, "Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 29, no. 14, pp. 1451–1458, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.02.014.
- [45] "The 'Colors' of Hydrogen," *Applied Economics Clinic*, Jun. 24, 2021. <https://aeclinic.org/aec-blog/2021/6/24/the-colors-of-hydrogen> (accessed May 03, 2023).
- [46] "Κυψέλες καυσίμου." [http://www.cres.gr/energy\\_saving/biomixania/paragogi\\_energeias\\_kypseles\\_kaysimou.htm](http://www.cres.gr/energy_saving/biomixania/paragogi_energeias_kypseles_kaysimou.htm) (accessed May 04, 2023).
- [47] "2002 Hydrogen Program Review Meeting," *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/2002-hydrogen-program-review-meeting> (accessed May 04, 2023).
- [48] "5β\_Κυψέλες Καυσίμου\_oc.pdf." Accessed: May 04, 2023. [Online]. Available: [https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/5%CE%B2\\_%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B5%CF%82%20%CE%9A%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85\\_oc.pdf](https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/5%CE%B2_%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B5%CF%82%20%CE%9A%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85_oc.pdf)
- [49] "Ρουμελιώτης Στυλιανός. Διπλωματική Εργασία. 2020.pdf." Accessed: May 04, 2023. [Online]. Available: <http://ikee.lib.auth.gr/record/320795/files/%CE%A1%CE%BF%CF%85%CE%BC%CE%B5%CE%BB%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B7%CF%82%20%CE%A3%CF%84%CF%85%CE%BB%CE%B9%CE%B1%CE%BD%CF%8C%CF%82.%20%CE%94%CE%B9%CF%80%CE%BB%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CE%AF%CE%B1.%202020.pdf>

- [50] H. Sotouchi, "Phosphoric Acid Fuel Cells".
- [51] Y. Lin, Z. Zhan, J. Liu, and S. Barnett, "Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel," *Solid State Ion.*, vol. 176, no. 23–24, pp. 1827–1835, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.05.008.
- [52] S. Zarabi Golkhatmi, M. I. Asghar, and P. D. Lund, "A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 161, p. 112339, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112339.
- [53] "SOFC OPERATING PRINCIPLE," *netl.doe.gov*. <https://netl.doe.gov/carbon-management/sofc/operating-principle> (accessed May 04, 2023).
- [54] O. T. Holton and J. W. Stevenson, "The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Platin. Met. Rev.*, vol. 57, no. 4, pp. 259–271, Oct. 2013, doi: 10.1595/147106713X671222.
- [55] F. Barbir, "Fuel Cell Electrochemistry," in *PEM Fuel Cells*, Elsevier, 2013, pp. 33–72. doi: 10.1016/B978-0-12-387710-9.00003-5.
- [56] "Comparison of Fuel Cell Technologies".
- [57] A. Baroutaji, J. G. Carton, M. Sajjia, and A. G. Olabi, "Materials in PEM fuel cells".
- [58] "Materials for PEM fuel cells to exceed a market value of \$7 bn," *Focus Catal.*, vol. 2023, no. 1, pp. 2–3, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.focat.2022.12.007.
- [59] "Platinum Spot Price Live Chart | BullionVault." <https://www.bullionvault.com/platinum-price-chart.do> (accessed May 09, 2023).
- [60] S. Tzelepis, K. A. Kavadias, G. E. Marnellos, and G. Xydis, "A review study on proton exchange membrane fuel cell electrochemical performance focusing on anode and cathode catalyst layer modelling at macroscopic level," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 151, p. 111543, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111543.
- [61] F. Barbir, "Fuel Cell Basic Chemistry and Thermodynamics," in *PEM Fuel Cells*, Elsevier, 2013, pp. 17–32. doi: 10.1016/B978-0-12-387710-9.00002-3.
- [62] "Membrane Electrode Assemblies (MEA)." <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/membrane-electrode-assembly> (accessed May 10, 2023).
- [63] *Materials for PEM Fuel Cells 2023-2033*. 2022. Accessed: May 10, 2023. [Online]. Available: <https://www.idtechex.com/en/research-report/materials-for-pem-fuel-cells-2023-2033/899>
- [64] F. Barbir, "Main Cell Components, Materials Properties and Processes," in *PEM Fuel Cells*, Elsevier, 2005, pp. 73–113. doi: 10.1016/B978-012078142-3/50005-7.

- [65] J. Wei, "Proton-Conducting Materials Used as Polymer Electrolyte Membranes in Fuel Cells," in *Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications*, Elsevier, 2019, pp. 245–260. doi: 10.1016/B978-0-12-815067-2.00009-3.
- [66] A. K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, and A. K. Shukla, "Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 3, pp. 285–294, Jun. 2009, doi: 10.1007/s12034-009-0042-8.
- [67] S. M. Dull *et al.*, "Bottom-Up Fabrication of Oxygen Reduction Electrodes with Atomic Layer Deposition for High-Power-Density PEMFCs," *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 2, no. 1, p. 100297, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.xcrp.2020.100297.
- [68] A. H. Ghanim *et al.*, "Low-Loading of Pt Nanoparticles on 3D Carbon Foam Support for Highly Active and Stable Hydrogen Production," *Front. Chem.*, vol. 6, 2018, Accessed: May 12, 2023. [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00523>
- [69] R. Włodarczyk, A. Dudek, R. Kobyłcki, and Z. Bis, "Properties of Graphite Sinters for Bipolar Plates in Fuel Cells," May 2023.
- [70] A. Kulikovskiy, "Performance of catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells: exact solutions," *Electrochem. Commun.*, vol. 4, no. 4, pp. 318–323, Apr. 2002, doi: 10.1016/S1388-2481(02)00275-8.
- [71] A. A. Kulikovskiy, "The voltage–current curve of a polymer electrolyte fuel cell: 'exact' and fitting equations," *Electrochem. Commun.*, vol. 4, no. 11, pp. 845–852, Nov. 2002, doi: 10.1016/S1388-2481(02)00466-6.
- [72] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 8, p. 2334, Aug. 1991, doi: 10.1149/1.2085971.
- [73] D. Cheddie and N. Munroe, "Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 72–84, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.003.
- [74] "Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells." <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/aic.690441109?src=getftr> (accessed May 17, 2023).
- [75] C. Y. Wang, W. B. Gu, and B. Y. Liaw, "Micro-Macroscopic Coupled Modeling of Batteries and Fuel Cells: I. Model Development," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 10, pp. 3407–3417, Oct. 1998, doi: 10.1149/1.1838820.
- [76] A. Rowe and X. Li, "Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 82–96, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00798-4.

- [77] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, and D. Maillet, "Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell," *J. Power Sources*, vol. 145, no. 2, pp. 416–427, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.067.
- [78] J. A. Salva, A. Iranzo, F. Rosa, and E. Tapia, "Experimental validation of the polarization curve and the temperature distribution in a PEMFC stack using a one dimensional analytical model," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 45, pp. 20615–20632, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.152.
- [79] D. Singh, D. M. Lu, and N. Djilali, "A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 4, pp. 431–452, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0020-7225(98)00079-2.
- [80] Z. Liu, Z. Mao, and C. Wang, "A two dimensional partial flooding model for PEMFC," *J. Power Sources*, vol. 158, no. 2, pp. 1229–1239, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.060.
- [81] S. Ebrahimi, R. Roshandel, and K. Vijayaraghavan, "Power density optimization of PEMFC cathode with non-uniform catalyst layer by Simplex method and numerical simulation," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22260–22273, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.247.
- [82] T. Berning, D. M. Lu, and N. Djilali, "Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 106, no. 1–2, pp. 284–294, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(01)01057-6.
- [83] S. Obut and E. Alper, "Numerical assessment of dependence of polymer electrolyte membrane fuel cell performance on cathode catalyst layer parameters," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 1920–1931, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.030.
- [84] Y. Peng *et al.*, "A transient heat and mass transfer CFD simulation for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) with a dead-ended anode channel," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 115, p. 104638, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2020.104638.
- [85] D. Singh, D. M. Lu, and N. Djilali, "A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 4, pp. 431–452, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0020-7225(98)00079-2.
- [86] L. Potter and J. Reinkingh, "Dynamic performance of reformat-fed PEMFC hybrid bus," *Fuel Cells Bull.*, vol. 2, no. 10, pp. 5–8, Jul. 1999, doi: 10.1016/S1464-2859(99)80067-4.
- [87] F. Barbir, "Fuel Cell Electrochemistry," in *PEM Fuel Cells*, Elsevier, 2013, pp. 33–72. doi: 10.1016/B978-0-12-387710-9.00003-5.
- [88] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. New York: Wiley, 2001.

- [89] “Brinkman Equations Theory.” [https://doc.comsol.com/5.6/doc/com.comsol.help.cfd/cfd\\_ug\\_fluidflow\\_porous.10.75.html](https://doc.comsol.com/5.6/doc/com.comsol.help.cfd/cfd_ug_fluidflow_porous.10.75.html) (accessed May 24, 2023).
- [90] Y. Yang *et al.*, “Overall and local effects of operating parameters on water management and performance of open-cathode PEM fuel cells,” *Appl. Energy*, vol. 315, p. 118978, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.118978.
- [91] B. Xie *et al.*, “Validation methodology for PEM fuel cell three-dimensional simulation,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 189, p. 122705, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122705.
- [92] B. Xie *et al.*, “Validation methodology for PEM fuel cell three-dimensional simulation,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 189, p. 122705, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122705.
- [93] P. He, Y.-T. Mu, J. W. Park, and W.-Q. Tao, “Modeling of the effects of cathode catalyst layer design parameters on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell,” *Appl. Energy*, vol. 277, p. 115555, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115555.
- [94] J. C. Kurnia, B. A. Chaedir, A. P. Sasmito, and T. Shamim, “Progress on open cathode proton exchange membrane fuel cell: Performance, designs, challenges and future directions,” *Appl. Energy*, vol. 283, p. 116359, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.116359.
- [95] A. Kriston, T. Xie, and B. N. Popov, “Impact of Ultra-low Platinum loading on Mass Activity and Mass Transport in H<sub>2</sub>-Oxygen and H<sub>2</sub>-Air PEM Fuel Cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 121, pp. 116–127, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.042.
- [96] J. Marquis and M.-O. Coppens, “Achieving ultra-high platinum utilization via optimization of PEM fuel cell cathode catalyst layer microstructure,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 102, pp. 151–162, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.ces.2013.08.003.
- [97] H. M. Hernández-Hernández, J. M. Olivares-Ramírez, and O. Jiménez-Sandoval, “Performance of novel bimetallic carbonyl clusters as PEM fuel cell anodes, a comparative study,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 18, pp. 7674–7679, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.061.
- [98] A. Bonakdarpour *et al.*, “Oxygen reduction activity of Pt and Pt–Mn–Co electrocatalysts sputtered on nano-structured thin film support,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 688–694, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.07.038.
- [99] J. Uribe-Godínez, R. Hernández-Castellanos, and O. Jiménez-Sandoval, “Hexadecacarbonylhexarhodium as a novel electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen oxidation in the presence of fuel cell contaminants,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 21, pp. 7243–7245, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.046.



[100] S. Liu, S. Hua, R. Lin, H. Wang, X. Cai, and W. Ji, "Improving the performance and durability of low Pt-loaded MEAs by adjusting the distribution positions of Pt particles in cathode catalyst layer," *Energy*, vol. 253, p. 124201, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.124201.