

INTEGRAREA PILELOR DE COMBUSTIE DE TIP PEM ÎN APLICAȚII MOBILE ȘI STAȚIONARE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE ENERGETICĂ
de către

Ing. Adrian Flavius Olariu

Conducător științific:	Prof.univ.dr.ing. Flavius Dan Șurianu
Referenți științifici:	Prof.univ.dr.ing. Ion Mircea Prof.univ.dr.ing. Ioan Felea Conf.univ.dr.ing. Doru Vătău

Data susținerii tezei: 11.X.2013

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 2. Chimie | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 3. Energetică | 12. Ingineria Sistemelor |
| 4. Inginerie Chimică | 13. Inginerie Energetică |
| 5. Inginerie Civilă | 14. Calculatoare și Tehnologia Informației |
| 6. Inginerie Electrică | 15. Ingineria materialelor |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | |
| 8. Inginerie Industrială | |
| 9. Inginerie Mecanică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2013

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

PREFAȚĂ

Teza de doctorat este rodul activității de mai mulți ani sub îndrumarea permanentă, generoasă și plină de înțelegere a conducătorului științific, Prof.dr.ing. Flavius Dan Șurianu, căruia îi adresez cele mai respectuoase și prețioase mulțumiri și pe această cale, atât pentru cultul rigurozității științifice imprimat, cât și pentru modul în care a știut să mă ghideze.

Lucrarea reprezintă o sinteză a rezultatelor de cercetare ale autorului, în perioada octombrie 2009 – iulie 2013, în cadrul studiilor doctorale cu frecvență în domeniul *Inginerie Energetică* la *Universitatea „Politehnica” din Timișoara*, desfășurate prin intermediul proiectului „Prin burse doctorale spre cercetarea de nivel european”, ID 50783, cofinanțat din Fondul Social European „Investește în oameni”, în cadrul Programului Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007–2013.

Pentru sprijinul acordat în vederea finalizării tezei, doresc să adresez mulțumiri călduroase Decanului Facultății de Electrotehnică și Electroenergetică, din perioada efectuării stagiului de pregătire doctorală, Prof.dr.ing. Petru Andea.

Mulțumesc cadrelor didactice din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, care au contribuit la formarea și dezvoltarea mea profesională. În mod special doresc îmi exprim gratitudinea față de profesorii mei din cadrul departamentului de Electroenergetică, care m-au încurajat și mi-au oferit un ajutor prețios.

Pe parcursul elaborării tezei am avut o colaborare fructuoasă cu colegii mei, Conf.dr.ing. Doru Vătău, Conf.dr.ing Adrian Pană, dr.ing Petru Dan Cristian și dr.ing. Florin Solomonesc, materializată și prin lucrări publicate împreună.

Doresc să remarc, alăturând recunoștința mea, ajutorul de care am beneficiat din partea unor specialiști din cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice ICSI Râmnicu Vâlcea: Dr.ing. Mihai Culcer, Dr.ing. Mihai Varlam.

Mulțumesc în mod deosebit, și pe această cale, membrilor comisiei de analiză a tezei de doctorat, Prof.dr.ing. Ion Mircea (Universitatea din Craiova), Prof.dr.ing. Ioan Felea (Universitatea din Oradea) și Conf.dr.ing. Doru Vătău (Universitatea „Politehnica” din Timișoara), pentru atenția cu care au parcurs teza de doctorat, pentru criticile și aprecierile formulate, pentru sfaturile primite.

Nu în ultimul rând, doresc să adresez cele mai sincere mulțumiri părinților mei pentru sprijinul și înțelegerea acordate în toți acești ani.

Timișoara, septembrie 2013

Adrian Flavius Olariu

Familiei mele

Olariu, Adrian Flavius

**INTEGRAREA PILELOR DE COMBUSTIE DE TIP PEM ÎN APLICAȚII
MOBILE ȘI STAȚIONARE**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 13, Nr. 6, Editura Politehnica, 2013,
240 pagini, 127 figuri, 40 tabele

ISSN: 2069-8208

ISBN: 978-606-554-714-8

Cuvinte cheie: pilă de combustie, curbă de polarizare, modelare matematică, regim staționar de funcționare, sistem de condiționare de putere, sistem hibrid, surse regenerabile de energie, piață de energie, strategie energetică.

Rezumat: Tematica tezei de doctorat se încadrează în preocupările actuale din domeniul surselor de energie în general și cel al pilelor de combustie în particular. Teza are ca obiectiv principal elaborarea unui sistem cu pilă de combustie pentru furnizarea energiei electrice respectând condițiile de securitate energetică și normele de mediu europene și naționale.

În cadrul lucrării sunt prezentate, cu un nivel de detalii ridicat, aspecte referitoare la construcția și funcționarea pilelor de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC).

Modelele și metodologiile elaborate în cadrul tezei au la bază o abordare teoretică riguroasă și pot constitui o rapidă pornire în modelarea pilelor de combustie și o bună bază pentru aplicațiile ingineresti.

Posibilitățile de integrare a sistemelor cu pilă de combustie sunt analizate pentru o gamă largă de sectoare economice, fiind considerate în principal pilele de combustie de tip PEM, dar și pile de combustie bazate pe alte tehnologii de construcție cu evidențierea avantajelor și dezavantajelor acestora.

CUPRINS

Cuprins	5
Acronime	8
Lista de figuri	10
Lista de tabele	16
Lista de anexe	18
1. INTRODUCERE	19
2. STADIUL ACTUAL AL SURSELOR REGENERABILE DE ENERGIE	23
2.1. Politica energetică a Uniunii Europene în domeniul surselor regenerabile de energie	23
2.1.1. Perspective și realizări pe plan european și mondial privind valorificarea SRE	24
2.2. Politica energetică a României în domeniul surselor regenerabile de energie	36
2.2.1. Cadru legislativ și norme	38
2.2.2. Perspective și realizări în România privind valorificarea SRE	39
2.3. Pilele de combustie în contextul energiilor regenerabile	44
2.3.1. Beneficiile pilelor de combustie	44
2.3.2. Implicațiile folosirii hidrogenului	47
2.3.3. Încadrarea pilelor de combustie în prevederile UE și Protocolului de la Kyoto	50
2.4. Concluzii	51
3. NOȚIUNI GENERALE DESPRE PILELE DE COMBUSTIE	53
3.1. Pilele de combustie – surse neconvenționale de energie electrică și termică	53
3.1.1. Scurt istoric al dezvoltării pilelor de combustie	54
3.1.2. Tipuri de pile de combustie	55
3.2. Pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEM)	59
3.2.1. Scurtă prezentare	59
3.2.2. Principiu de bază	62
3.3. Părți componente ale unei celule a pile de combustie	63
3.3.1. Membrana	64
3.3.1.1. Asimilarea apei	65
3.3.1.2. Proprietățile fizice ale membranei	66
3.3.1.3. Conductivitatea protonică în membrană	67
3.3.1.4. Transportul apei	68
3.3.2. Electrozii	69
3.3.2.1. Otrăvirea cu monoxid de carbon (CO) a catalizatorului	72

3.3.3. Stratul de difuzie a gazului.....	76
3.3.3.1. Tratare și straturi de protecție.....	77
3.3.3.2. Porozitatea startului de difuzie a gazului	77
3.3.3.3. Compresibilitatea startului de difuzie a gazului	78
3.3.4. Plăcile bipolare	78
3.3.4.1. Materiale pentru plăcile bipolare.....	80
3.3.4.2. Proprietățile plăcilor bipolare	81
3.4. Reacții chimice și termodinamica pilei de combustie de tip PEM.....	84
3.4.1. Reacțiile de bază	84
3.4.2. Căldura degajată în urma reacției	84
3.4.3. Potențialul teoretic al unei pile de combustie	85
3.4.4. Randamentul teoretic al pilei de combustie	86
3.5. Electrochimia pilei de combustie de tip PEM.....	87
3.5.1. Procese electrochimice la electrozi	87
3.5.1.1. Rata de reacție	87
3.5.1.2. Constantele reacțiilor și coeficientul de transfer.....	88
3.5.1.3. Ecuația Butler-Volmer	88
3.5.1.4. Densitatea de curent de schimb	89
3.5.2. Căderile de tensiune	90
3.5.2.1. Polarizarea (pierderea) de activare	90
3.5.2.2. Pierderile datorate curenților interni și pătrunderea reactanților în membrană.....	92
3.5.2.3. Pierderile ohmice	93
3.5.2.4. Polarizarea de concentrație	94
3.6. Concluzii	96

4. INFLUENȚA PARAMETRILOR INTERNI ASUPRA FUNCȚIONĂRII PILELOR DE COMBUSTIE

4.1. Sensibilitatea parametrilor și efectele asupra curbelor de polarizare	98
4.1.1. Coeficientul de transfer și panta Tafel.....	98
4.1.2. Influența densității de curent de schimb	99
4.1.3. Influența rezistenței interne	100
4.1.4. Limitarea densității de curent.....	100
4.1.5. Influența temperaturii	101
4.1.6. Influența presiunii.....	106
4.1.7. Influența umidificării gazelor reactante.....	109
4.1.8. Influența debitelor gazelor reactante.....	115
4.2. Implicațiile și utilizarea curbelor de polarizare.....	120
4.2.1. Curbe obținute din curba de polarizare	120
4.2.2. Aproximarea liniară a curbei de polarizare	122
4.2.3. Utilizarea curbelor de polarizare pentru dimensionarea pilelor de combustie	123
4.3 Bilanțul de masă pentru o celulă	126
4.3.1. Debitul de intrare	126
4.3.2. Debitul de ieșire.....	127
4.4. Bilanțul energetic.....	128
4.5. Concluzii	129

5. MODELAREA MATEMATICĂ A PILELOR DE COMBUSTIE PEM PENTRU REGIMUL STAȚIONAR	131
5.1. Aspecte generale ale modelării și identificării sistemelor.....	131
5.2. Evaluarea modelelor pentru pilele de combustie.....	132
5.2.1. Erori	134
5.3. Principalele modele ale sistemelor pilelor de combustie.....	136
5.3.1. Aproximarea ecuației empirice pe baza datelor experimentale	139
5.4. Model matematic propriu	141
5.5. Concluzii	149
6. MODELAREA UNUI SISTEM HIBRID CU PILĂ DE COMBUSTIE	151
6.1. Considerații preliminare	151
6.2. Sistemul de condiționare de putere	152
6.3. Prezentarea modelelor sistemului de control.....	153
6.3.1. Modelul convertorului CC-CC	153
6.3.2. Modelul buclei de control	156
6.4. Prezentarea sistemului hibrid.....	157
6.4.1. Sistemul de stocare a energiei.....	158
6.4.2. Topologie	158
6.4.3. Pila de combustie și convertorul CC-CC.....	160
6.4.4. Caracteristica bateriei de acumulatori.....	161
6.4.5. Strategia de control	162
6.5. Simulări și rezultate	163
6.6. Rezultate experimentale	165
6.6.1. Dinamica pilei de combustie.....	166
6.6.2. Dinamica sistemului hibrid	167
6.7. Concluzii	169
7. APLICAȚII ALE PILELOR DE COMBUSTIE	171
7.1. Utilizarea pilelor de combustie în aplicații mobile.....	171
7.1.1. Automobilele.....	171
7.1.2. Autobuzele	182
7.1.3. Vehiculele Utilitare	183
7.1.4. Mopeduri și Biciclete	183
7.2. Utilizarea pilelor de combustie în aplicații staționare	185
7.2.1. Clasificarea sistemelor staționare cu pilă de combustie	186
7.2.2. Configurația sistemului	188
7.2.3. Randamentul întregului sistem cu pilă de combustie.....	190
7.2.4. Economia sistemelor cu pilă de combustie	191
7.3. Alimentare de rezervă	199
7.4. Utilizarea pilelor de combustie în aplicații portabile.....	204
7.5. Studiu de caz	208
7.6. Concluzii	212
8. CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE	215
Bibliografie	219
Sinteza privind lucrările proprii	229
Anexe	230

ACRONIME

ANRE – Autoritatea Națională de Reglementare în Domeniul Energiei
CA – curent alternativ
CC – curent continuu
CE – Comisia Europeană
CHE – Centrală Hidroelectrică
CHP – Combined Heat and Power – Cogenerare de energie electrică și căldură
CNE – Centrală Nuclearoelectrică
CV – Certificate Verzi
EREC – Consiliului European pentru Energii Regenerabile
HG – Hotărâre de Guvern
ISO – Organizația Internațională pentru Standardizare
OTS – Operatorul de Transport și Sistem
PECC – Programul European asupra Schimbărilor Climatice
PEM – Membrană schimbătoare de protoni
PEM-FC – pilă de combustie cu membrană schimbătoare de protoni
RED – Rețeaua Electrică de Distribuție
RET – Rețea de transport al energiei electrice
SEN – Sistemului Energetic Național
SRE – Surse Regenerabile de Energie
UE – Uniunea Europeană
GDL (SDG) – Strat de difuzie a gazului
PTFE – Politetrafluoroetilenă
REMA – Reacție Electro-Motoare Activă
AFC - Alkaline Fuel Cell – pilă de combustie alcaline
PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell – pilă de combustie cu acid fosforic
MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell – pilă de combustie cu carbonat lichid
SOFC – Solid Oxide Fuel Cell – pilă de combustie cu oxid solid

HHV (pcs) – putere calorică superioară

LHV (pci) – putere calorică inferioară

MEA - Membrane Electrode Assembly - Ansamblul electrolit/catalizator/straturi de difuzie

ICSI – Institutului Național de Cercetare/Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice ICSI Râmnicu Vâlcea; cunoscut și ca INH – Institutul Național de Hidrogen

UPS – Sursă neîntreruptibilă

PSA – Acid perfluorcarbon-sulfonic

GE – Greutatea Echivalentă

TFE – Tetrafluoroetilenă

RH – Umiditate relativă

UPT – Universitatea „Politehnica” din Timișoara

MFC – Micro pilă de combustie

DOE – Ministerul american pentru energie

LISTA DE FIGURI

Nr. crt.	Numărul figurii	Titlul figurii
1.	Fig. 2.1.	Evoluția cererii de energie în Europa, versus capacități de producție [Kja2007]
2.	Fig. 2.2.	Costul energiei fără luarea în considerare a riscurilor (stânga) și cu luarea în considerare (dreapta) [Ard2009]
3.	Fig. 2.3.	Structura producției de energie electrică a României în 2012, pe tipuri de resurse [ANRE2012b]
4.	Fig. 2.4.	Structura energiei livrate pe tipuri de centrale electrice din România în anii 2009-2012 [ANRE2012a]
5.	Fig. 2.5.	Evoluția capacității instalate pe SRE în 2011-2035 [ME2010]
6.	Fig. 2.6.	Evoluția capacității instalate pe SRE în 2011-2035 [ANRE2012b]
7.	Fig. 2.7.	Evoluția anuală a numărului de CV emise de către OTS producătorilor de E-SRE în perioada 2005-2011 [ANRE2012b]
8.	Fig. 3.1.	Experiența lui Grove [WikiFC]
9.	Fig. 3.2.	Structura unei celule hidrogen-oxigen [WikiPC]
10.	Fig. 3.3.	Electroliza apei [Lar2003]
11.	Fig. 3.4.	Ansamblul catod-electrolit-anod [Lar2003]
12.	Fig. 3.5.	Reacțiile la electrozi și circulația sarcinii electrice pentru o celulă PEM [Lar2003]
13.	Fig. 3.6.	Principalele componente și procese dintr-o celulă [Bar2005]
14.	Fig. 3.7.	Structura chimică a Nafionului [Ard2008]
15.	Fig. 3.8.	Asimilarea apei în membrană la temperatura de 30°C [Zaw2004]
16.	Fig. 3.9.	Conductivitatea mai multor modele de membrane în funcție de conținutul de apă la temperatura de 30°C [Zaw2004]
17.	Fig. 3.10.	Conductivitatea mai multor modele de membrane în funcție de temperatură (membranele sunt scufundate în apă) [Zaw2004]
18.	Fig. 3.11.	Mecanismele de transport ale apei și ionilor de hidrogen printr-un ionomer pentru diferite niveluri de hidratare

Nr. crt.	Numărul figurii	Titlul figurii
19.	Fig. 3.12.	Reprezentarea grafică a zonelor de reacție [Bar2005]
20.	Fig. 3.13.	Efectul încărcării cu Pt asupra curbei de polarizare [Bar2005]
21.	Fig. 3.14.	Performanța celulei în funcție de cantitatea de Pt [Bar2005]
22.	Fig. 3.15.	Voltamogramă ciclică ce ilustrează blocarea unei suprafețe de Pt prin 1% CO [INH2010]
23.	Fig. 3.16.	Efectul presiunii asupra tensiunii pilei în timpul trecerii curentului la o presiune a combustibilului de: a) 10psig și b) 30psig [INH2010]
24.	Fig. 3.17.	Principiul funcționării unui dispozitiv de gestionare a stării de sănătate a pilei
25.	Fig. 3.18.	Efectul regenerării periodice la potențialul anodului [INH2010]
26.	Fig. 3.19.	Efectul regenerării periodice a curentului pilei [INH2010]
27.	Fig. 3.20.	Performanța pentru hârtie de fibră de carbon tratată și netratată [Mat2003]
28.	Fig. 3.21.	Caracteristicile de rezistență pentru hârtia și pânza de carbon [Mat2003]
29.	Fig. 3.22.	Legare celulelor în serie prin intermediul plăcii bipolare [Bar2005]
30.	Fig. 3.23.	Instalație experimentală pentru măsurarea rezistivității cu o sondă în patru puncte [Bar2005]
31.	Fig. 3.24.	Instalație experimentală pentru măsurarea rezistenței totale a mostrelor de grafit și grafit compozit [Bar2005]
32.	Fig. 3.25.	Înscrierea rezistențelor ansamblului [Bar2005]
33.	Fig. 3.26.	Rezistența de contact măsurată între stratul de difuzie și placa bipolară din grafit compozit [Mis2004]
34.	Fig. 3.27.	Eficiența oricărui proces de conversie a energiei
35.	Fig. 3.28.	Căderile de potențial datorate polarizării de activare [Bar2005]
36.	Fig. 3.29.	Căderile de potențial datorate polarizării de activare reprezentate pe scară logaritmică [Bar2005]
37.	Fig. 3.30.	Căderile ohmice de potențial [Bar2005]
38.	Fig. 3.31.	Căderile de potențial datorate polarizării de concentrație [Bar2005]
39.	Fig. 3.32.	Căderile de potențial și curba de polarizare rezultată [Bar2005]

Nr. crt.	Numărul figurii	Titlul figurii
40.	Fig. 4.1.	Exemplu de curbă de polarizare [Bar2005]
41.	Fig. 4.2.	Efectul coeficientului de transfer asupra performanței pilei [Bar2005]
42.	Fig. 4.3.	Efectul pantei lui Tafel asupra curbei de polarizare
43.	Fig. 4.4.	Efectul densității de curent de schimb asupra curbei de polarizare
44.	Fig. 4.5.	Efectul rezistenței interne asupra curbei de polarizare
45.	Fig. 4.6.	Efectul limitării densității de curent asupra curbei de polarizare [Bar2005]
46.	Fig. 4.7.	Căldura specifică a hidrogenului, oxigenului și vaporilor de apă în funcție de temperatură [Bar2005]
47.	Fig. 4.8.	Curbele de polarizare rezultate pentru diferite temperaturi
48.	Fig. 4.9.	Variația densității de curent în funcție de temperatură pentru diferite potențiale
49.	Fig. 4.10.	Curbele de polarizare rezultate pentru diferite temperaturi
50.	Fig. 4.11.	Variația densității de curent în funcție de temperatură
51.	Fig. 4.12.	Performanța celulei pentru diferite presiuni de funcționare
52.	Fig. 4.13.	Moduri de alimentare cu oxidant [Bar2005]
53.	Fig. 4.14.	Curbele de polarizare rezultate pentru diferite presiuni
54.	Fig. 4.15.	Variația densității de curent în funcție de presiunea inversă
55.	Fig. 4.16.	Conținutul de vapori de apă în gaz la diferite presiuni și temperaturi [Bar2005]
56.	Fig. 4.17.	Condițiile de temperatură și presiune pentru care celula generează destulă apă pentru a umidifica intrările de hidrogen și aer [Bar2005]
57.	Fig. 4.18.	Profilul apei de-a lungul unei celule; a) pentru distribuție uniformă a densității de curent și condiții izoterme; b) pentru condiții reale [Bar2005]
58.	Fig. 4.19.	Curbele de polarizare rezultate pentru diferite temperaturi de umidificare la anod
59.	Fig. 4.20.	Variația densității de curent în funcție de temperatura de umidificare la anod pentru diferite potențiale
60.	Fig. 4.21.	Curbele de polarizare rezultate pentru diferite temperaturi de umidificare la catod

Nr. crt.	Numărul figurii	Titlul figurii
61.	Fig. 4.22.	Variația densității de curent în funcție de temperatură de umidificare la catod pentru diferite potențiale
62.	Fig. 4.23.	Moduri de alimentare cu hidrogen [Bar2005]
63.	Fig. 4.24.	Volumul oxigenului de-a lungul unei celule [Bar2005]
64.	Fig. 4.25.	Volumul oxigenului la ieșire în funcție de raportul stoichiometric [Bar2005]
65.	Fig. 4.26.	Curbele de polarizare rezultate pentru diferite debite de aer
66.	Fig. 4.27.	Variația densității de curent în funcție de debitul de aer pentru diferite potențiale
67.	Fig. 4.28.	Curbă de polarizare tipică și curba de putere rezultată [Bar2005]
68.	Fig. 4.29.	Potențialul celulei în funcție de densitatea de putere [Bar2005]
69.	Fig. 4.30.	Linia de polarizare a unei curbe de polarizare [Bar2005]
70.	Fig. 4.31.	Curba de polarizare și punctul de funcționare a [Bar2005]
71.	Fig. 4.32.	Curba de polarizare îmbunătățită și punctele de funcționare b și c [Bar2005]
72.	Fig. 4.33.	Punctul de funcționare d [Bar2005]
73.	Fig. 5.1.	Caracteristica de funcționare a pilei de combustie: tensiune – densitate de curent
74.	Fig. 5.2.	Ipooteza fundamentală a modelului Busquet
75.	Fig. 5.3.	Date experimentale și curbe simulate ale pilei de combustie – influența temperaturii ($pO_2 = 1,4$ bar)
76.	Fig. 5.4.	Date experimentale și curbe simulate ale pilei de combustie – influența presiunii ($T = 35^\circ C$)
77.	Fig. 5.5.	Modelul Kim comparat cu datele experimentale ($m = 3 \cdot 10^{-5}$ V; $n = 10$ cm ² /A)
78.	Fig. 5.6.	Modelul Kim comparat cu datele experimentale ($m = 3 \cdot 10^{-5}$ V; $n = 9,5$ cm ² /A)
79.	Fig. 5.7.	Modelul Kim comparat cu datele experimentale ($m = 2,5 \cdot 10^{-5}$ V; $n = 9,5$ cm ² /A)
80.	Fig. 5.8.	Modelul propriu comparat cu datele experimentale
81.	Fig. 5.9.	Comparație între modelul propriu, modelul Kim și datele experimentale

Nr. crt.	Numărul figurii	Titlul figurii
82.	Fig. 5.10.	Comparație între modelul propriu și datele experimentale la variația presiunii
83.	Fig. 5.11.	Comparație între modelul propriu și datele experimentale la variația temperaturii
84.	Fig. 6.1.	Schema de principiu a unui convertor cu filtre trece-sus
85.	Fig. 6.2.	Schema convertorului ales
86.	Fig. 6.3.	Schema convertorului ales
87.	Fig. 6.4.	Schema buclei de control
88.	Fig. 6.5.	Schema compensatorului de curent
89.	Fig. 6.6.	Schema compensatorului de tensiune
90.	Fig. 6.7.	Legarea în paralel a pilei de combustie și a bateriei
91.	Fig. 6.8.	Configurație cu sarcina conectată direct la bateria de acumulatori
92.	Fig. 6.9.	Configurație cu sarcina conectată direct la pila de combustie
93.	Fig. 6.10.	Pila de combustie și convertorul CC-CC
94.	Fig. 6.11.	Tensiunea de mers în gol în funcție de starea de încărcare a bateriei de acumulatori
95.	Fig. 6.12.	Circuitul echivalent al bateriei
96.	Fig. 6.13.	Sistemul hibrid simulat
97.	Fig. 6.14.	Răspunsul sistemului hibrid la modificarea sarcinii în trepte; rezultate simulări
98.	Fig. 6.15.	Sistem hibrid cu două pile de combustie
99.	Fig. 6.16.	Răspunsul sistemului hibrid la modificarea sarcinii în trepte; rezultate simulări
100.	Fig. 6.17.	Standul experimental de la INH Rm. Vâlcea
101.	Fig. 6.18.	Răspunsul pilei de combustie la modificarea sarcinii în trepte; rezultate experimentale
102.	Fig. 6.19.	Răspunsul sistemului hibrid la modificarea în trepte a sarcinii; rezultate experimentale
103.	Fig. 6.20.	Răspunsul sistemului hibrid la modificarea sarcinii în trepte; rezultate experimentale
104.	Fig. 6.21.	Răspunsul sistemului hibrid la modificarea sarcinii în trepte; rezultate simulări

Nr. crt.	Numărul figurii	Titlul figurii
105.	Fig. 7.1.	Prototipuri de automobile cu pilă de combustie
106.	Fig. 7.2.	Comparație între randamentul pilei de combustie și cel al motorului cu ardere internă
107.	Fig. 7.3.	Diagramă de viteză și putere în cazul unui stil de condus normal
108.	Fig. 7.4.	Comparația nivelurilor emisiilor poluante pentru diferite motoare cu ardere internă și sisteme cu pile de combustie [Peh200]
109.	Fig. 7.5.	Prototipuri de autobuze cu pilă de combustie
110.	Fig. 7.6.	Diagrama unui sistem cu pilă de combustie pentru cogenerare
111.	Fig. 7.7.	Randamentul unui sistem rezidențial cu pilă de combustie de dimensiuni mici și alimentat cu gaz natural
112.	Fig. 7.8.	Exemplu de curbă de sarcină pentru un interval de 24 de ore
113.	Fig. 7.9.	Factorul de capacitate și randamentul unui sistem cu pilă de combustie în funcție de puterea nominală
114.	Fig. 7.10.	Prețul energiei electrice și a gazului natural în diferite regiuni din Statele Unite [DOE2005]
115.	Fig. 7.11.	Prețul energiei electrice în raport cu prețul gazelor naturale pentru clienții rezidențiali: a) Statele Unite (2003); b) Anumite țări din întreaga lume (2002) [DOE2005]
116.	Fig. 7.12.	Prototip al unui sistem de alimentare de rezervă de 1kW
117.	Fig. 7.13.	Variația energiei specifice pentru sistemul cu pilă de combustie din figura 7.12
118.	Fig. 7.14.	Micropilă de combustie Toshiba [MFCBU]
119.	Fig. 7.15.	Pilă de combustie portabilă [MFCBU]
120.	Fig. 7.16.	Prototipuri de dispozitive electronice portabile cu pilă de combustie
121.	Fig. 7.17.	Structura microscopică a unui electrod realizat din metale amorfe [YaleSCI]
122.	Fig. 7.18.	Structura microscopică a canalelor de curgere realizate din metale amorfe [YaleSCI]
123.	Fig. 7.19.	Micropilă de combustie realizată din metale amorfe [YaleSCI]
124.	Fig. 7.20.	a) Pila de combustie ReliOn I-1000; b) cartuş ReliOn J48C
125.	Fig. 7.21.	Diagrama bloc a instalației experimentale
126.	Fig. 7.22.	Instalația experimentală
127.	Fig. 7.23.	Comparație între curbele obținute experimental și din simulări

LISTA DE TABELE

Nr. crt.	Numărul tabelului	Titlul tabelului
1.	Tabelul 2.1.	Producția netă de energie electrică la nivel mondial în 2000 [TWh]
2.	Tabelul 2.2.	Energia electrică obținută din SRE în UE [EREC2008]
3.	Tabelul 2.3.	Potențialul energetic al SRE din România [HG1535/2003]
4.	Tabelul 2.4.	Capacități energetice noi și efortul investițional
5.	Tabelul 2.5.	Pondere SRE în consumul total de resurse primare din România [HG1535/2003]
6.	Tabelul 2.6.	Caracteristicile emisiilor pilelor de combustie
7.	Tabelul 3.1.	Caracteristicile principalelor tipuri de pile de combustie [Ard2008]
8.	Tabelul 3.2.	Proprietățile mecanice ale unei membrane Nafion ($GE=1100$)
9.	Tabelul 3.3.	Suprafețe active pentru diferite compoziții Pt/C [Ral2002]
10.	Tabelul 3.4.	Proprietățile celor mai comune straturi de difuzie a gazelor
11.	Tabelul 3.5.	Criterii de proiectare a plăcilor bipolare
12.	Tabelul 3.6.	Proprietățile materialelor pentru plăci bipolare metalice
13.	Tabelul 3.7.	Proprietățile materialelor pentru plăci bipolare din grafit compozit
14.	Tabelul 3.8.	Proprietățile materialelor pentru plăci bipolare din grafit compozit
15.	Tabelul 3.9.	Entalpiile și entropiile de formare ale reactanților și produșilor de reacție [Bar2005]
16.	Tabelul 4.1.	Entalpiile, entropiile și energia liberă Gibbs pentru procesul de oxidare al hidrogenului [Wea1988]
17.	Tabelul 4.2.	Valorile coeficienților empirici a , b și c [$kJ/(mol \cdot K)$] [Hir1994]
18.	Tabelul 4.3.	Consumul de reactanți și generarea de apă [Ash1982]
19.	Tabelul 4.4.	Rapoarte stoichiometrice pentru diferite [Wan2004] debite și densități de curent pe partea catodică
20.	Tabelul 4.5.	Relațiile de calcul ale debitelor de la intrarea pilei
21.	Tabelul 4.6.	Relațiile de calcul ale debitelor de la evacuările pilei

Nr. crt.	Numărul tabelului	Titlul tabelului
22.	Tabelul 4.7.	Proprietăți ale unor gaze și lichide
23.	Tabelul 5.1.	Particularitățile unor modele ale sistemelor pililor de combustie
24.	Tabelul 5.2.	Constante ale modelului electric
25.	Tabelul 5.3.	Parametri celulei folosite pentru testarea și validarea modelului matematic
26.	Tabelul 5.4.	Erorile relative ale modelelor studiate
27.	Tabelul 5.5.	Rezultate experimentale și rezultatele simulărilor pentru variația presiunii
28.	Tabelul 5.6.	Rezultate experimentale și rezultatele simulărilor pentru variația presiunii
29.	Tabelul 6.1.	Parametri componentelor convertorului
30.	Tabelul 6.2.	Parametri componentelor sistemului
31.	Tabelul 6.3.	Componente instalație experimentală
32.	Tabelul 7.1.	Prototipuri de automobile cu pilă de combustie
33.	Tabelul 7.2.	Ținte tehnice pentru un sistem cu pilă de combustie pentru autovehicule
34.	Tabelul 7.3.	Prototipuri de autobuze cu pilă de combustie
35.	Tabelul 7.4.	Exemplu de profil de sarcină simplificat pentru o gospodărie
36.	Tabelul 7.5.	Rezultatele pentru cazul în care pila de combustie este dimensionată la putere maximă
37.	Tabelul 7.6.	Rezultatele pentru cazul în care pila de combustie este dimensionată la putere medie
38.	Tabelul 7.7.	Rezumatul cerințelor de piață pentru sistemele cu pilă de combustie [Bar2002]
39.	Tabelul 7.8.	Specificații tehnice pentru pila de combustie ReliOn I-1000 [Tom2006]
40.	Tabelul 7.9.	Rezultatele experimentale și rezultatele simulărilor

LISTA DE ANEXE

Nr. crt.	Numărul anexei	Titlul anexei
1.	Anexa 3.1.	Descrierea principalelor tipuri de pile de combustie
2.	Anexa 4.1.	Determinarea debitelor de intrare la catod
3.	Anexa 4.2.	Determinarea debitelor utilizând curbele de polarizare

1. INTRODUCERE

Pilele de combustie sunt considerate ca fiind sursele de energie ale viitorului. Interesul în domeniul pilelor de combustie este în creștere în ultimii zece ani datorită consecințelor negative identificate în folosirea combustibililor convenționali pentru producerea de energie electrică. Printre aceste consecințe un aspect important este reprezentat de impactul asupra mediului, prin producerea de noxe și gaze cu efect de seră (combustibili fosili) și de urmările grave ale accidentelor nucleare. Un alt aspect este reprezentat de diminuarea rezervelor de combustibili fosili la nivel mondial. Este nevoie de o nouă sursă de energie care să fie eficientă, cu emisii poluante scăzute, și care să exploateze un tip de combustibil considerat nelimitat. În momentul de față pilele de combustie sunt mai aproape ca oricând de comercializarea pe scară largă și se întrevide posibilitatea de a acoperi o mare parte din cererea mondială de energie, întâmpinând fără probleme așteptările legate de randament și mediu înconjurător.

Pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEM) sunt cel mai răspândit tip de pile de combustie și folosesc hidrogenul drept combustibil. Acest tip de pilă de combustie trebuie alimentată direct cu hidrogen și oxigen sau aer, însă există posibilitatea integrării într-un sistem care să și producă hidrogenul necesar funcționării (cu electrolizor sau reformator). În acest caz combustibilul cu care se alimentează sistemul poate varia de la apă la gaze naturale sau diverse produse de sinteză ale țițeiului.

Pilele de combustie PEM sunt promițătoare pentru generarea de energie nepoluantă pentru mediul înconjurător datorită emisiilor poluante scăzute, chiar nule, dacă nu se consideră procesul de producere al hidrogenului sau dacă acesta este produs prin tehnologii nepoluante.

Provocările ridicate de pilele de combustie în general, sunt constituite de tehnologia de fabricație și modul de exploatare, incluzând costurile și performanțele, durabilitatea, siguranța în alimentarea consumatorilor și posibilitățile de a fi adaptate la diverse aplicații staționare sau mobile. Din acest motiv, este încă nevoie de cercetări și dezvoltări intensive în întâmpinarea acestor provocări pentru a atinge un nivel la care comercializarea acestora să devină sustenabilă. Acest proces de cercetare și dezvoltare este unul cu un caracter puternic interdisciplinar, incluzând: ingineria chimică – în special pentru îmbunătățirea procesului de producere a combustibilului; ingineria materialelor – pentru dezvoltarea unor produse cu eficiență ridicată pentru membrană, electrozi etc.; ingineria electronică – pentru dezvoltarea echipamentelor de control, testare și diagnosticare a pilelor de combustie; electroenergetică – pentru interconectarea cu rețeaua electrică de distribuție și economie – pentru realizarea unei infrastructuri de producție și transport al hidrogenului. Cercetarea în acest domeniu trebuie să aibă ca rezultat optimizarea performanțelor și validarea proiectării pilelor de combustie, precum și înțelegerea fundamentelor pentru realizarea unor sisteme cu pile de combustie aplicate în cât mai multe domenii care necesită utilizarea energiei electrice.

Se estimează că mai avem la dispoziție doar 30-40 de ani pentru folosirea rezervei de combustibili fosili (de tip petrol) în vederea producerii formelor utile de energie. Schimbarea infrastructurii bazată pe acest tip de combustibili va fi foarte costisitoare, însă progrese trebuie făcute de acum încolo pentru a ne asigura că noua infrastructură este implementată atunci când vom avea nevoie de ea. Bineînțeles, această conversia nu poate fi considerată un plan pe termen scurt, schimbările trebuie

efectuate treptat și trebuie motivate de către guvernele mondiale și marile corporații. În acest proces tranzitoriu, de evoluție chiar, combustibilii fosili pot fi considerați mai degrabă combustibili de „tranziție” pentru a furniza hidrogen în scopul alimentării pilelor de combustie, în defavoarea percepției tradiționale – obținerea energiei electrice prin arderea combustibilului fosil. După aceste schimbări ale infrastructurii și economiei, hidrogenul va putea fi obținut din surse mai puțin poluante precum biomasa, energia nucleară și apa.

În acest context, tematica tezei de doctorat se încadrează în preocupările actuale din domeniul surselor de energie în general și cel al pilelor de combustie în particular. Teza are ca obiectiv principal elaborarea unui sistem cu pilă de combustie pentru furnizarea energiei electrice respectând condițiile de securitate energetică și normele de mediu europene și naționale.

Teza de doctorat, extinsă pe 240 de pagini, este structurată pe 8 capitole, prefață, 3 anexe și o listă bibliografică, conținând un număr de 127 figuri, scheme, histogramme și 40 tabele. Lista bibliografică cuprinde 192 titluri, semnalându-se prezența unor lucrări reprezentative, atât cele considerate deja clasice, cât și cele de dată relativ recentă, apărute în țară sau în reviste de prestigiu din străinătate.

Capitolul 1 are un caracter introductiv. El cuprinde încadrarea și justificarea tematicii care constituie obiectul tezei de doctorat, în contextul stadiului actual al evoluției surselor de energie și al preocupărilor existente pe plan mondial și la noi în țară, și continuă prin prezentarea succintă a conținutului fiecărui capitol al tezei. În încheiere se evidențiază atât modul de valorificare a cercetărilor efectuate în cadrul elaborării tezei de doctorat (publicații, contracte de cercetare științifică), cât și perspectivele privind direcțiile ulterioare de cercetare.

Se menționează faptul că fiecare capitol cuprinde un subcapitol final, care, alături de evidențierea concluziilor și a contribuțiilor, deschide calea pentru cele care urmează.

Capitolul 2 realizează o sinteză a situației actuale privind evoluția sectorului energetic, în general, și a surselor de energie electrică, în particular. În prima parte a capitolului atenția este focalizată asupra stadiului actual al evoluției surselor primare de energie și a legislației și politicii UE în domeniul *Surselor Regenerabile de Energie* (SRE). Sunt trecute în revistă principalele aspecte legate de tendințele și realizările în domeniul SRE pe plan european.

A doua parte a acestui capitol se axează pe politica și strategia de implementare a SRE în România. Sunt prezentate cadrul legislativ, reușitele și perspectivele pe plan național, în sectorul producerii de energie electrică din surse regenerabile.

Ultima parte a capitolului stabilește avantajele folosirii pilelor de combustie, încadrarea acestora în prevederile protocolului de la Kyoto și implicații pe care le are trecerea spre o economie bazată pe hidrogen.

Capitolul 3 prezintă câteva noțiuni introductive despre pilele de combustie. În prima parte, se face o analiză succintă a locului ocupat de pilele de combustie în rândul surselor de energie. În continuare sunt prezentate evoluția acestui sector și tipurile de pile de combustie care se folosesc la ora actuală.

Pentru tipul PEM-FC (pilă de combustie cu membrană schimbătoare de protoni) sunt descrise pe larg modul de funcționare și părțile componente. O atenție deosebită este orientată asupra managementului apei în membrană și asupra problemei otrăvirii stratului catalizator.

În continuare sunt prezentate reacțiile de bază, termodinamica și electrochimia pilelor de combustie. Metodele de determinare a potențialului teoretic și a randamentului teoretic sunt bazate pe analogia cu dispozitivele convenționale de conversie a energiei.

Este stabilită relația tensiunii celulei în funcție de densitatea de curent, considerând căderile de tensiune (polarizări) în interiorul celulei. Reprezentarea grafică a acestei relații este cunoscută drept curba de polarizare.

Capitolul 4 descrie modul în care variația principalilor parametri influențează funcționarea pilelor de combustie. Se realizează o analiză detaliată a influenței temperaturii și presiunii de funcționare și a gradului de umidificare și a debitelor gazelor reactante. Pe lângă acești parametri sunt analizați și câțiva mai puțin discutați în lucrări de specialitate.

În continuare sunt tratate câteva aspecte legate de curbele de polarizare și anume posibilitățile de folosire ale acestora pentru dimensionare și îmbunătățirea funcționării pilelor de combustie.

În finalul capitolului sunt prezentate succint relațiile pentru bilanțul de masă și cel energetic. În baza celor prezentate în acest capitol, în anexele A4.1 și A4.2 se prezintă două aplicații numerice.

Capitolul 5 are ca obiectiv elaborarea unui model matematic aferent funcționării pilelor de combustie în regim staționar. Pentru început se prezintă aspecte teoretice legate de modelarea matematică și validarea modelelor matematice. Apoi sunt prezentate modelele consacrate din literatura de specialitate. Dintre acestea sunt descrise mai detaliat modelele propuse de Kim și Busquet. Modelul lui Kim are dezavantajul de a fi divergent pentru densități de curent mici, datorită folosirii funcției logaritm. Modelul lui Busquet folosește o metodă care elimină acest dezavantaj, însă necesită calcule mai complexe.

În ultima parte a capitolului este prezentat un model matematic propriu având la bază model Kim. Acest model evită divergența prin exprimarea funcțiilor logaritm și exponențială folosind dezvoltări în serii Taylor. Pentru testare este comparat atât cu rezultate experimentale obținute în timpul colaborării cu INH Râmnicu Vâlcea, dar și cu rezultatele obținute utilizând modelul Kim. În final modelul este validat pentru diferite valori ale temperaturii și presiunii de funcționare.

Capitolul 6 are ca obiectiv prezentarea posibilităților de realizare a sistemelor hibride cu pile de combustie și a modalități de control a puterilor debitate de surse.

În prima parte sunt descrise sistemul de condiționare de putere și strategia de control. Sistemul de condiționare de putere este bazat pe un convertor CC-CC comandat. Este descris în detaliu modelul buclei de control al întregului sistem.

În continuare sunt prezentate diferite topologii pentru sistemul hibrid realizate cu pilă de combustie, un sistem de stocare al energiei (ultracapacitor sau baterie de acumulatori) și convertorul CC-CC.

Sunt realizate o serie de experimente și simulări pentru: analiza răspunsului dinamic al pilei de combustie la variația sarcinii în trepte; analiza performanțelor strategiei de control; analiza comportamentului dinamic și stabilirea topologiei optime a sistemului hibrid. Testele sunt realizate pe o instalație experimentală de la INH Râmnicu Vâlcea, iar simulări sunt realizate folosind mediul Simulink.

Obiectivul capitolului 7 este de a descrie diversitatea domeniilor de utilizare a pilelor de combustie și vasta gamă de structuri a acestora.

Pilele de combustie pot genera puteri de la ordinul miliwaților până la sute de kilowați și chiar zeci de megawați. Astfel ele pot fi folosite aproape în orice aplicație în care este nevoie de o sursă de energie electrică locală. Utilitatea lor ca sursă de energie pentru aplicații mobile a fost demonstrată în cazul locomotivelor, automobilelor, autobuzelor, vehiculelor utilitare, mopedurilor și chiar în cazul submarinelor. Pilele de combustie sunt ideale pentru generarea distribuită la nivel de locuințe, sau comunitate

de locuințe, oferind o flexibilitate extraordinară în alimentarea cu energie electrică. Perspectiva utilizării energiei electrice în combinație cu energia termică produse de o pilă de combustie favorizează o eficiență globală foarte ridicată. Ca și generatoarele de energie de rezervă, pilele de combustie pot oferi multiple avantaje în defavoarea grupurilor electrogen (zgomot redus, lipsa emisiilor poluante, siguranță în funcționare, întreținere ușoară) sau a bateriilor (greutate redusă, durată de viață mai lungă). Pilele de combustie de dimensiuni mici sunt atractive pentru aplicații portabile, putând înlocui bateriile sau pentru generatoare portabile de energie.

Construcția sistemului cu pilă de combustie trebuie adaptată pentru fiecare tip de aplicație. Pe lângă cerințele de putere trebuie avute în vedere și alte aspecte legate de eficiență, echilibrul apei, utilizarea energiei termice, timpul de pornire, perioada de stand-by, mărime, greutate, și modul de alimentare cu combustibil.

În finalul capitolului se prezintă un studiu de caz, având ca obiect analiza comportamentului unei pile de combustie ReliOn I-1000, aflată în dotarea Laboratorului de Energii Regenerabile din cadrul Departamentului de Electroenergetică al UPT.

Ultimul capitol (Capitolul 8) cuprinde concluziile generale ale tezei și prezentarea sistematizată a contribuțiilor originale ale autorului, precum și relieful direcțiilor și perspectivelor oferite de lucrarea de față pentru continuarea cercetărilor și aplicarea rezultatelor și a experienței obținute.

Anexele oferă o serie de elemente suplimentare despre principalele tipuri de pile de combustie și o serie de rezultate referitoare la studii de caz care nu au fost incluse în partea principală a lucrării.

Se remarcă faptul că din totalul de 11 lucrări proprii, menționate și în lista bibliografică, 10 sunt deja publicate. Dintre cele 10 lucrări publicate, 5 sunt publicate în țară și 5 în străinătate. O lucrare este cotate ISI ([Solomonesc2013]), 5 sunt indexate BDI – Scopus, Compendex, Inspec, IEEE ([Șurianu2010], [Vătău2012], [Vuc2010], [Vătău2011a], [Vătău2011b]), 1 a fost prezentată la o manifestare științifică locală ([Olariu2011a]), 2 au fost susținute în cadrul workshop-urilor organizate prin intermediul proiectului „Prin burse doctorale spre cercetarea de nivel european” ID 50783 ([Olariu2011b], [Olariu2012a]) și 2 sunt rapoarte științifice elaborate în cadrul programului de cercetare doctorală ([Olariu2011c], [Olariu2012b]).

Analizele teoretice și practice realizate în cadrul tezei de doctorat, precum și rezultatele obținute, deschid o serie de perspective și direcții de continuare și aprofundare ulterioară a cercetărilor în domeniul pilelor de combustie:

- validarea modelului matematic propriu pentru diferite tipuri de pile de combustie – după caz ajustarea parametrilor acestuia;
- realizarea unui model matematic pentru regimurile dinamice ale pilelor de combustie;
- identificarea posibilităților eficiente de integrare a pilelor de combustie în sisteme independente cu electrolizor sau procesor de combustibil;
- înglobarea sistemului de condiționare de putere și control în interiorul stack-urilor.

2. STADIUL ACTUAL AL SURSELOR REGENERABILE DE ENERGIE

Capitolul 2 realizează o sinteză a situației actuale privind evoluția sectorului energetic, în general, și a surselor de energie electrică, în particular.

În prima parte a capitolului atenția este focalizată asupra stadiului actual al evoluției surselor primare de energie și a legislației și politicii UE în domeniul *Surselor Regenerabile de Energie* (SRE). Sunt trecute în revistă principalele aspecte legate de tendințele și realizările în domeniul SRE pe plan european.

A doua parte a acestui capitol se axează pe politica și strategia de implementare a SRE în România. Sunt prezentate cadrul legislativ, reușitele și perspectivele pe plan național, în sectorul producerii de energie electrică din surse regenerabile.

Ultima parte a capitolului stabilește avantajele folosirii pilelor de combustie, încadrarea acestora în prevederile protocolului de la Kyoto și implicații pe care le are trecerea spre o economie bazată pe hidrogen.

2.1. Politica energetică a Uniunii Europene în domeniul surselor regenerabile de energie

Conform ANRE, pentru reglementarea în domeniului surselor regenerabile de energie (SRE) și stabilirea perspectivelor naționale pentru țările membre UE, la ora actuală este în vigoare directiva CE/2009/28 a Parlamentului European și a Consiliului din 23 aprilie 2009, care înlocuiește directivele CE/2001/77 și CE/2003/30.

Comunicarea Comisiei din 10 ianuarie 2007 intitulată „Foaie de parcurs pentru energia regenerabilă – Energiile regenerabile în secolul XXI: construirea unui viitor mai durabil” a demonstrat că un obiectiv de 20% privind ponderea globală a energiei din surse regenerabile și un obiectiv de 10% privind energia din surse regenerabile în transporturi ar constitui obiective corespunzătoare și realizabile și că un cadru care include obiective obligatorii ar trebui să ofere comunității de afaceri stabilitatea pe termen lung necesară efectuării unor investiții raționale, durabile în sectorul energiei regenerabile, care să permită reducerea dependenței de combustibilii fosili importați și creșterea gradului de utilizare a noilor tehnologii în domeniul energiei. Aceste obiective sunt stabilite în contextul îmbunătățirii eficienței energetice cu 20% până în 2020 așa cum se precizează în Comunicarea Comisiei din 19 octombrie 2006 intitulată „Un plan de acțiune privind eficiența energetică: realizarea potențialului”, aprobată de Consiliul European din martie 2007 și de Parlamentul European prin rezoluția sa din 31 ianuarie 2008 privind planul de acțiune menționat. [CE/2009/28]

Uniunea Europeană se situează pe primul loc în lupta împotriva schimbărilor climatice. Fiind o mare putere economică UE dorește să fie un exemplu demn de urmat. Atunci când s-a negociat Protocolul de la Kyoto, cele 15 țări care formau atunci UE, și-au luat un obiectiv ambițios: să reducă împreună emisiile gazelor cu efect de seră cu 8%. Ținând cont de situația economică și de structura industrială a fiecărui stat, s-au stabilit cotele naționale de participare. Dacă majoritatea dintre state trebuiau să reducă emisiile lor, câteva dintre ele (Grecia, Portugalia) au putut să le crească până la o anumită limită. Altele (Franța), pot menține nivelele lor din anul 1990. Cele 12 țări nou

intrate în UE și-au fixat obiective individuale (cu excepția Ciprului și Maltei). România este bine poziționată la acest capitol, limita ei fiind de 250000 t/an (la ora actuală nu depășește 150000 t/an). În martie 2000 UE a lansat Programul European asupra Schimbărilor Climatice (PECC). S-a definitivat împreună cu reprezentanții industriilor și ai organismelor de protecția mediului, un set de 42 de măsuri transpuse prin lege, menite să ajute statele membre să reducă emisiile de gaze cu efect de seră. Sistemul de schimb a cuantumului de emisii lansat de UE la 1 ianuarie 2005, este considerat ca o etapă foarte importantă în lupta împotriva schimbărilor climatice. UE a fixat cuantumul emisiilor anuale de CO₂, pentru un număr de 12000 de centrale electrice și uzine, care produc sau consumă multă energie. Împreună acestea sunt responsabile de aproximativ jumătate din totalul emisiilor de CO₂ din UE. Centralele și uzinele care vor emite mai puțin CO₂ decât sunt autorizate, pot vinde cuantumul nefolosit celor care depășesc cuantumul aprobat. Există astfel o motivație de a reduce emisiile de CO₂, iar stemul asigură prezența cumpărătorilor. Firmele care depășesc limitele aprobate și care nu acoperă diferența cumpărând drepturile de emisie, trebuie să plătească amenzi foarte mari. Sistemul de schimb a cuantumului de emisii permite respectarea cotelor stabilite prin PECC, asigură o reducere a emisiilor și pe ansamblu o diminuare a costurilor.

Alte măsuri vizează ameliorarea randamentelor vehiculelor și clădirilor (o izolație mai bună a acestora poate reduce costurile de încălzire cu până la 90%), precum și promovarea energiilor regenerabile. Toate cu scopul de a ține sub control emisiile gazelor cu efect de seră. În acest sens au fost perfecționate și dezvoltate numeroase tehnologii. Un exemplu îl constituie captarea carbonului emis prin arderea combustibililor fosili. Acest carbon poate fi depozitat în mine dezafectate. Această tehnologie de captare și de stocare contribuie la reducerea emisiilor de CO₂ în atmosferă. O altă tehnologie de viitor este pila de combustie cu hidrogen. Hidrogenul destinat alimentării pilei de combustie se va obține prin electroliza apei, folosind ca energie SRE.

Pe aceeași linie se înscriu și măsurile luate de marile întreprinderi. Firmele au un rol important în lupta împotriva schimbărilor climatice. Ele au înțeles că reducând gazele cu efect de seră, contribuie la protecția mediului, își cresc prestigiul și se poziționează mai bine în fața concurenților și își reduc costurile. Asociația Europeană a Constructorilor de Autovehicule japoneze și coreene, s-a angajat să reducă emisiile medii ale autovehiculelor vândute în Europa, cu 20% față de anul 1995. Dezvoltarea tehnologiilor curate sprijină piețele și sunt creatoare de locuri de muncă. Datorită programelor UE de subvenții pentru energiile eoliene, firmele europene furnizează cca. 80% din piața mondială a echipamentelor din acest sector. În Germania energia eoliană asigură peste 40000 de locuri de muncă.

Creșterea temperaturii medii a Pământului n-ar trebuie să depășească 2°C, ca să nu genereze perturbații ireversibile. Ca să nu fie depășit acest prag, trebuie demarate acțiuni de anvergură. Țările industrializate vor trebui să diminueze emisiile lor de gaze cu efect de seră, cu 13% până la 30% până în 2020 și cu 60% până la 80% până 2050 (față de nivelele din anul 1990). Dezvoltarea tehnologiilor curate va contribui desigur la reducerea emisiilor. La acest efort vor trebui să participe și alte țări precum China și India, care au ajuns deja la un prag important de dezvoltare și implicit de poluare.

2.1.1. Perspective și realizări pe plan european și mondial privind valorificarea SRE

Pentru a avea o imagine clară în privința ponderii energiei electrice produse din SRE la nivel mondial, în Tabelul 2.1 se prezintă producția netă de energie electrică la nivelul anului 2000 [TWh], defalcată pe tipuri de surse și pe regiunile reprezentative ale lumii conform [PES2005].

Tabelul 2.1. Producția netă de energie electrică la nivel mondial în 2000 [TWh]

Regiunea	Combustibili fosili	Hidro	Nuclear	Regenerabile	Total
America de Nord	2997,0	657,6	830,4	99,0	4584,0
America de Sud și Centrală	204,1	545,0	10,9	17,4	777,4
Europa de Vest	1365,4	557,5	894,4	74,8	2892,1
Europa de Est	1043,7	253,5	265,7	3,9	1566,8
Orientul Mijlociu	425,3	13,8	0	0	439,1
Africa	333,7	69,8	13,0	0,4	416,9
Asia și Oceania	2949,2	528,7	464,7	43,1	3985,7
Total [TWh]	9318,4	2625,9	2479,1	238,6	14662,0
Total [%]	63,6	17,9	17,9	1,6	100,0

Din analiza tabelului se constată un aport extrem de scăzut al SRE, de numai 1,6%. În ceea ce privește situația din Europa, până în anul 2050, diferența dintre cererea de energie electrică și capacitatea de producere a acestora în Europa, se va situa între 230 și 400 TWh (Fig. 2.1), având drept cauze:

- creșterea cererii de energie;
- scoaterea din uz a unor capacități instalate, datorită vechimii.

Întrebarea logică este, cum se va acoperi această diferență dintre cerere și ofertă, prin valorificarea resurselor de care dispune Europa, sau prin import de energie? Chiar dacă răspunsul la această întrebare este foarte greu de dat astăzi și constituie probabil una dintre cele mai mari provocări pentru anii care vor urma, se consideră că SRE vor avea un rol hotărâtor.

Obiectivele majore ale politicii UE în domeniul energiei sunt următoarele:

- siguranța alimentării cu energie;
- sisteme de energie competitive și
- protecția mediului.

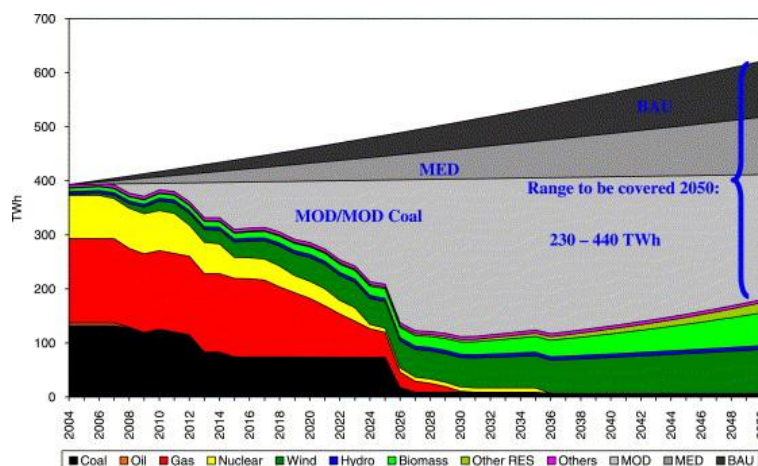


Fig. 2.1. Evoluția cererii de energie în Europa, versus capacități de producție [Kja2007]

Creșterea dependenței UE de sursele externe de energie, combaterea schimbărilor climatice și liberalizarea piețelor de energie, au accentuat importanța siguranței alimentării cu energie, așa cum se reflectă și în Cartea Verde: "Spre o strategie europeană pentru siguranța în alimentarea cu energie". Acest document consideră că SRE pot contribui semnificativ la creșterea resurselor interne de energie și definește sursele noi și regenerabile de energie, drept o prioritate politică. Utilizarea SRE

răspunde prin urmare, atât limitării dependenței UE de sursele externe de energie, cât și respectării obligațiilor de mediu asumate prin Protocolul de la Kyoto, ratificat de către Uniunea Europeană la 5 martie 2002. Gradul de dependență al Europei față de sursele externe de energie, este în prezent de 50% și riscă să crească la 70% până în 2030, dacă nu se iau măsuri hotărâte. În complexul de măsuri cuprinse în strategia europeană, cea mai importantă acțiune este dezvoltarea surselor noi, regenerabile.

Directiva CE/2009/28 din 23 aprilie 2009 privind "Promovarea energiei electrice produse din surse regenerabile, pe piața unică de energie", prevede dublarea până în 2020 a contribuției SRE la totalul consumului de energie din țările UE și anume de la 12% la 20%. Un alt obiectiv al Directivei este creșterea contribuției SRE la 10% în transporturi, tot până în 2020. Directiva impune statelor membre o serie de măsuri de încurajare a producției de energie electrică din SRE și crearea de facilități pentru agenții economici care valorifică astfel de resurse. Principalele prevederi ale Directivei sunt:

- stabilirea unei cote țintă pentru fiecare țară, privind consumul de energie electrică produsă din SRE;
- introducerea unor scheme financiare de suport pentru producția din SRE ;
- simplificarea procedurilor administrative pentru proiectele ce valorifică SRE;
- acces garantat și prioritar la rețelele de transport și distribuție pentru energia electrică provenită din SRE;
- garantarea originii energiei electrice produse din SRE.

Comisia Europeană va monitoriza implementarea Directivei. În Tabelul 2.2 sunt prezentate valorile de referință pentru energia electrică obținută din SRE, în anul 2005, în [%], precum și cotele țintă pentru 2020, în [%]. Datele sunt preluate din publicația „Renewable Energy Technology Roadmap 20% by 2020” a Consiliului European pentru Energii Regenerabile EREC.

Tabelul 2.2. Energia electrică obținută din SRE în UE [EREC2008]

Țara	Anul 2005 SRE [%]	Anul 2020 SRE [%]
Belgia	2.2%	13%
Bulgaria	9.4%	16%
Cehia	6.1%	13%
Danemarca	17.0%	30%
Germania	5.8%	18%
Estonia	18.0%	25%
Irlanda	3.1%	16%
Grecia	6.9%	18%
Spania	8.7%	20%
Franța	10.3%	23%
Italia	5.2%	17%
Cipru	2.9%	13%
Letonia	34.9%	42%
Lituania	15.0%	23%
Luxemburg	0.9%	11%
Ungaria	4.3%	13%
Malta	0.0%	10%
Olanda	2.4%	14%
Austria	23.3%	34%
Polonia	7.2%	15%
Portugalia	20.5%	31%
România	17.8%	24%
Slovenia	16.0%	25%
Slovacia	6.7%	14%
Finlanda	28.5%	38%
Suedia	39.8%	49%
Marea Britanie	1.3%	15%

Schemele de suport pentru SRE introduse deja în multe țări, se pot rezuma în esență la două modele de bază [Ard2009]:

- prețul energiei produse din SRE este stabilit administrativ, iar cantitatea de energie debitată este stabilită de piața de energie;
- cantitatea de energie produsă sau consumată din SRE („energie verde”) este stabilită administrativ, iar prețul certificatelor de energie verde este stabilit de piața de energie.

Cea de-a doua schemă, este numită comerț cu Certificate Verzi. Certificatele verzi sunt emise pentru producători, pentru fiecare unitate de energie produsă din SRE de către o instalație eligibilă și sunt denumite în unități de energie (de ex. MWh). Certificatele de origine emise la nivel național, vor fi recunoscute mutual pe piața europeană de electricitate. Procedurile principale pentru promovarea pe piață a comerțului cu Certificate Verzi, sunt următoarele:

- acreditarea producătorilor eligibili;
- emiterea de certificate;
- controlul calității (verificare și audit);
- mecanisme pentru transferul și comercializarea certificatelor.

În continuare se prezintă o sinteză a perspectivelor și realizărilor în funcție de tipul de sursele de energie regenerabilă.

Sursa hidro poate fi considerată prima sursă regenerabilă de electricitate. Potențialul mondial reprezintă un avantaj care trebuie exploatat. Producția de energie hidro la începutul anilor 2000 a fost de 2.700 TWh pe an, cu o putere instalată de 740 GW. Prin dublarea competitivă economic a puterii instalate, în anul 2050 ea poate ajunge la 8.100 TWh. Tehnic exploatabili sunt 14.000 TWh din potențialul teoretic de 36.000 TWh.

Sursa hidro de mare putere (cu o putere mai mare de 10 MW) este exploatată în proporție de 100 % din potențialul său maxim în țările industrializate. Barajele permit stocarea de energie, furnizând-o în momentele de maximă necesitate a cererii. În diferite cazuri, bazinele de stocare a energiei în amonte sau în aval, permit o adevărată stocare de energie utilizând instalații de tip turbo-alternatoare reversibile care realizează pompajul în perioada necritică. Această formă de stocare a energiei este foarte utilizată în lume. În Franța, 4.200 MW sunt instalați în acest scop.

Este de notat preocuparea României în acest domeniu, care în acest moment construiește cea mai mare centrală hidroelectrică din țară de pe râurile de interior (care va fi dată în funcțiune în iulie 2017). Hidrocentrala de la Tarnița – Lăpuștești, ar urma să echilibreze sistemul energetic românesc, după punerea în funcțiune a reactoarelor 3 și 4 de la centrala nucleară de la Cernavodă. Proiectul hidrocentralei cu acumulare prin pompaj de la Tarnița, județul Cluj, a fost gândit încă dinainte de 1989 ca fiind necesar pentru sistemul energetic românesc în perspectiva realizării centralei nucleare de la Cernavodă. Hidrocentrala va avea o putere instalată de 1.000 MW (studiile vechi se refereau la patru grupuri a câte 250 de MW fiecare), investiția urmând să creeze circa 800 de noi locuri de muncă. Tehnic, în timpul zilei, când cererea de curent electric este mare, hidrocentrala de la Tarnița - Lăpuștești va produce energie. În timpul nopții, hidrocentrala se va transforma în consumator, pentru a prelua surplusul de energie din rețea, inclusiv energia produsă de cele două reactoare nucleare de la Cernavodă. Practic, hidrocentrala va pompa apa din aval în lacul de acumulare din amonte, iar apa respectivă va fi refolosită în timpul zilei următoare, pentru a produce energie electrică. Investiția (estimată la peste un miliard de euro, însă raportat la calcule făcute la începutul anilor 2000), ar urma să fie finanțată, în proporție de 25%, de Banca Mondială, statul român participând la construirea hidrocentralei prin intermediul companiei Hidroelectrica (cel mai mare producător de energie din România, acoperind circa o treime din producția națională de electricitate), cu aport în terenuri și în bani.

Sursa hidro de mică putere (cu o putere inferioară 10 MW) este constituită în parte de centralele pe firul apei, funcționarea lor depinzând în mare măsură de debitul apei. Aceste mici centrale sunt utilizate pentru o producție descentralizată. Producția mondială este estimată la 85 TWh. În Franța, centralele hidro de mare putere au atins practic pragul de saturație, rămânând de exploatat potențialul microhidro, care se estimează a fi de 4 TWh/an. O treime din acesta ar putea fi obținut prin ameliorarea instalațiilor existente, celelalte două treimi, prin instalarea unor echipamente noi.

Energia mareelor poate fi utilizată pentru a produce electricitate. În Franța, uzina de profil de la Rance (240 MW) a pus în practică această tehnică de producere a electricității. Alte proiecte importante sunt studiate în Canada sau Anglia. Dar, realizarea acestor proiecte nu este sigură, deoarece se modifică considerabil ecosistemul local.

Valurile reprezintă imense zăcăminte de energie. Puterea medie anuală pe coasta Oceanului Atlantic este cuprinsă între 15 și 80 kW/m de coastă. Energia valurilor nu se poate folosi însă pe scară largă. Prototipuri de centrale de acest gen sunt astăzi în fază de analiză și testare.

Apele de suprafață ale mărilor sunt în mod natural încălzite de soare, ceea ce reprezintă un imens rezervor de energie în zonele tropicale. Proiectele de extracție a acestei "energiei termice a mărilor" au la bază acționarea diferitelor mașini termodinamice. Aceste funcționează pe baza diferenței de temperatură dintre apa de suprafață (25-30 °C) și apa de adâncime (5 °C la 1000 m adâncime). Pentru ca această soluție să fie practică ar trebui ca diferența de temperatură să fie mai mare de 20 °C, însă randamentul obținut, de 2 %, este foarte slab.

Sursa eoliană este evaluată la scară mondială la 57.000 TWh pe an. Vânturile care suflă de-a lungul marilor întinderi sunt capabile să genereze mai multă energie decât se folosește în prezent. Pentru a capta această sursă de energie și a echilibra balanța dintre consum și producție, este nevoie de a găsi căi de dezvoltare și de extindere a acestei resurse la întregul ei potențial. Dezvoltarea sursei de energie eoliană are beneficii atât economice cât și legate de mediul înconjurător.

Teoretic, energia de origine eoliană poate acoperi necesarul de electricitate pe plan mondial. Contribuția energiei eoliene „off-shore” (în larg) este estimată la 25.000 - 30.000 TWh pe an, fiind limitată la locații care să nu depășească adâncimea de 50 m. Producerea mondială de electricitate în 2000, a fost de 15.000 TWh (ceea ce corespunde unei energii primare consumate de 40.000 TWh), rezultând un randament al ciclurilor termo-mecanice de 30-40 %. Principala inconveniență a acestei surse de energie, o reprezintă instabilitatea vântului. În perioadele de îngheț, ca și în cazul caniculei, cazuri în care cererea de energie este acerbă, efectul produs de vânt este practic inexistent. În dezvoltarea instalațiilor eoliene, acest lucru a condus la atașarea unor alte instalații de energii regenerabile caracterizate de un mai bun echilibru în funcționare și la sisteme de stocare a energiei electrice (în cazul sistemelor de stocare a energiei electrice de mare capacitate, prețul de cost al acestor sisteme este foarte ridicat, astăzi fiind în curs de dezvoltare).

Vânturile de viteze mici, din clasa 4, se caracterizează prin viteze de 5,8 m/s la înălțimea de 10 m. Multe din zonele cu vânturi de viteză mică sunt localizate în ferme, în zone agricole sau comunități rurale. Aceste zone de clasa 4 sunt în mod semnificativ mai aproape de punctele de conectare la rețeaua electrică decât cele de clasa 6.

Vânturile de viteze mari – clasa 6 – se caracterizează prin viteze de 6,7 m/s (media anuală) la înălțimea de 10 m. Distanța medie dintre siturile de clasa 6 este de aproximativ 800 km, iar între majoritatea celor de clasa 4, de circa 160 km. Cercetătorii consideră că dacă ariile cu vânturi de clasa 4 s-ar dezvolta la capacitate maximă, costurile cu transportul s-ar reduce considerabil, iar suprafața totală utilizabilă pentru dezvoltare ar crește de 20 de ori.

Pe măsură ce energia eoliană câștigă teren, continuând să crească ponderea acesteia în energia totală necesară, locurile foarte bune cu vânturi „înalte” și cu acces rapid la liniile de transport vor scădea, rămânând doar areale greu accesibile sau cele cu vânturi cu viteze mici.

Îmbunătățirea tehnologiei trebuie să se facă în trei domenii principale:

- diametrul rotorului trebuie să fie mărit pentru a putea capta vântul cu viteză mică dintr-o zonă mai mare, fără a crește costul rotorului;
- turnurile / pilonii trebuie să fie mai înalți pentru a beneficia de avantajul creșterii vitezei vântului la înălțimi mari. De asemenea, se dorește realizarea acestui lucru cu costuri minime, sau cu costuri acoperite de creșterea capturii de energie;
- echipamentele de generare și cele electrice trebuie să fie (mult) mai eficiente pentru a susține „operațiile” vântului de putere mică, fără a crește costurile sistemului electric.

O turbină uriașă ale cărei mișcări imită alunecarea în spirală a semințelor de platan ar putea revoluționa industria energiei eoliene. Inginerii britanici lucrează la designul unui aerogenerator care se va roti în jurul propriei axe, va măsura 274 m și va produce o energie de până la 10 MW. Aerogeneratorul este dezvoltat de firma de inginerie Wind Power, în colaborare cu arhitecți de la Grimshaw și cadre universitare de la Universitatea Cranfield din Marea Britanie.

La 20 km de coasta Danemarcei, se afla Horns Rev, cel mai mare parc eolian din lume. Este compus din 80 elice înalte de 110 m, cu o putere de 160 MW, mult mai puternice decât cele aflate pe pământ.

În ceea ce privește impactul asupra mediului al parcurilor eoliene se evidențiază următoarele aspecte [Energreen]:

- *încadrarea în peisaj* – distanța dintre turbinele este de ordinul sutelor de metri, însă dimensiunile mari ale stâlpilor și palelor creează senzația de aglomerație în imediata apropiere a parcurilor; turația rotoarelor este lentă (aproximativ 10 rpm), deci nu provoacă și nici nu induce nici un fel de senzație negativă; vizual turbinele au design elaborat, atrăgător și sunt vopsite în culori pastelate sau alb (cel mai frecvent); ocuparea terenului este minimă în arealul amenajat (circa 0,1% din total) – ca și în cazul liniilor electrice – putându-se utiliza în continuare terenul pentru agricultură sau pășunat;
- *sursă de zgomot și vibrații* – turbinele eoliene produc în funcționare zgomote, datorită sistemelor mecanice în funcționare, a despicării aerului de palele în rotire sau a trecerii palelor prin dreptul stâlpului de susținere, când se produce o comprimare a aerului; sursele de zgomot sunt foarte riguros controlate de fabricanții de turbine și se iau măsuri tehnologice speciale pentru fiecare sursă; în funcție de specificul fiecărui amplasament, pentru ca nivelul de zgomot să fie cel acceptat, trebuie avută în vedere păstrarea unei distanțe suficiente față de așezările umane; în ce privește vibrațiile, acestea sunt nesemnificative pentru mediu;
- *impactul asupra păsărilor zburătoare* – studiile efectuate în țările vest europene demonstrează că impactul dintre turbinele eoliene și păsări este mai mic decât se afirmase la începutul dezvoltării tehnologiei eoliene; se consideră că un impact mai mare are fiecare dintre următorii factorii: vânătoarea, transportul rutier și aerian, existența liniilor electrice și a clădirilor înalte;
- *interferența electromagnetică* – turbinele de vânt pot cauza interferență prin reflectarea semnalelor electromagnetice de palele turbinelor, astfel încât receptorii din apropiere preiau atât semnalul direct cât și cel reflectat; interferența este mai pronunțată pentru materiale metalice (puternic reflectante) și mai slabă pentru lemn sau epoxi (absorbante); palele moderne, construite dintr-un longeron

metalic de rezistență, îmbrăcat cu poliester armat cu fibră de sticlă sunt parțial transparente la undele electromagnetice;

- *fenomenul de licărire al palelor* – se produce numai în zilele senine când palele sunt bătute direct de soare; acest efect poate fi receptat și de la distanțe mari, deci de mai mulți localnici vecini ai parcului eolian; prin faptul că palele sunt vopsite în alb fenomenul este mult estompat;
- *riscul declanșării unor avarii cu impact major* – cea mai gravă avarie ce se poate produce la o turbină de vânt este avarierea frânării rotorului în timpul funcționării (adică la viteze ale vântului de 3-25 m/s) de exemplu la pierdere legăturii cu rețeaua. Aceasta conduce la ambalarea turbinei, care în ultimă instanță poate duce la ruperea unor bucăți de pală, cu impact gravitațional la sol; la echipamentele moderne acest tip de avarie este din ce în ce mai rar întâlnit;
- modificările intervenite în *calitatea și în structura solului și a subsolului* datorită realizării echipamentelor primare și a infrastructurii sunt minore și reversibile la ieșirea din funcțiune a parcurilor eoliene;
- nu există impact asupra *apelor de suprafață și subterane* și nu sunt afectate ecosistemele acvatice și nici folosința apelor;
- nu există nici un fel de emisii de poluanți care pot afecta *vegetația și fauna terestră sau calitatea aerului*;
- funcționarea turbinelor eoliene conduce la scăderea vitezei vântului imediat în aval, favorizând creșterea umidității în zonă; prin creșterea umidității, vegetația se dezvoltă mai bine cu efecte benefice asupra întregului lanț trofic din acest areal.

Sursa solară este deocamdată una puțin exploatată. Pe scara noastră a timpului, energia solară reprezintă o energie inepuizabilă și deci regenerabilă. Energia totală captată de scoarța terestră este de 720106 TWh pe an. Dar disponibilitatea acestei energii depinde de ciclul zi-noapte, de latitudinea locului unde este captată, de anotimpuri și de pătura noroasă.

Energia solară fotovoltaică se bazează pe producerea directă de electricitate prin intermediul celulelor cu siliciu. Atunci când strălucește și atunci când condițiile climatice sunt favorabile, soarele furnizează o putere de 1 kW/m². Panourile fotovoltaice permit convertirea directă în electricitate a 10-15 % din această putere. Producția de energie a unui astfel de panou variază odată cu creșterea sau scăderea intensității solare: 100 kWh/m²/an în Europa de Nord, în zona mediteraneană fiind de două ori mai mare. Un acoperiș fotovoltaic de 5x4 m are o putere de 3 kW și produce 2-6 MWh/an. Dacă cei 10.000 km² de acoperiș existenți în Franța ar fi utilizați ca generator solar, producția ar fi de 1.000 TWh pe an, aproape dublul consumului final de electricitate în Franța la începutul anilor 2000 (450 TWh).

Energia solară termică produce apă caldă utilizată în clădiri, sau permite acționarea turbinelor ca și în cazul centralelor termice clasice, pentru producția de electricitate. Această tehnică de a produce electricitate se aplică în cazul centralelor experimentale cu randamentul net într-adevăr mic, de 15 %.

În 6 ore, deșerturile de pe planetă primesc de la soare mai multă energie decât consumă omenirea într-un an. Proiectul numit "Desertec" cel mai curajos proiect solar al Uniunii Europene (și alte 12 companii, majoritatea germane, Germania dând 40 de miliarde de euro pentru dezvoltarea energiei solare și eoliene și care au decis în 2009 să construiască centrale solare în Africa de Nord și în Orientul Mijlociu) va acoperi 15 % din nevoile energetice ale Europei și o mare parte din cele ale țărilor africane partenere. În loc de țiței, cărbune și gaz, Europa se va alimenta cu energie electrică solară, Maroc găzduind proiectul-pilot care va trebui să livreze primii megawați în 2015. Curentul electric va fi trimis printr-o rețea de cabluri care se construiesc în acest moment sub Marea Mediterană (dezavantaj: cablurile submarine sunt vulnerabile la dezastre naturale sau terorism).

Construcția proiectului prevede un turn solar înalt de 115 m care va fi înconjurat de peste 600 de reflectoare (colțul din dreapta jos). Razele captate sunt îndreptate către un receptor solar aflat în vârful turnului. Acolo, căldura este transformată în aburi, care la rândul lor sunt depozitați și folosiți să pornească turbine generatoare de energie electrică. Un singur astfel de turn solar de 250 de MW, va da energie pentru 6.000 de familii europene. Construcția lui necesită o perioadă de doi ani, fiind nevoie de 1.000 de muncitori și ingineri. În final, costurile estimate pentru proiectul Desertec sunt de peste 430 de miliarde de euro, dar mai mici decât în cazul utilizării combustibililor fosili. Principalele avantaje ale proiectului:

- reducerea poluării mediului, Uniunea Europeană angajându-se ca până în 2050 să reducă emisiile de gaze de seră cu 80 % ;
- dezvoltarea economică a țărilor-gazdă (Maroc și Algeria) prin crearea de multe locuri de muncă (dar și divergențe economice și politice);
- eliberarea Europei de sub dependența energetică a Rusiei.

Principalele obstacole în utilizarea pe scară largă a energiei solare fotovoltaice (și termice) le reprezintă, pe de o parte disponibilul de putere furnizată, care constrânge la stocarea electricității pentru o funcționare autonomă sau la utilizarea de soluții energetice complementare, iar pe de altă parte competitivitatea economică.

Sursa geotermică. Temperatura planetei crește considerabil odată cu apropierea de centrul său. În anumite zone de pe planetă, la adâncime, se găsește apă la temperaturi înalte. În funcție de natura geografică a solului se pot exploata următoarele surse de energie geotermală: căldura de suprafață; rezervoare de apă termală; căldura înmagazinată în roci.

Geotermia de temperatură ridicată (150 până la 300°C) presupune pomparea acestei ape la suprafață, unde, prin intermediul unor schimbătoare de căldură, se formează vapori, care sunt utilizați ulterior în turbine, ca și în cazul centralelor termice clasice și astfel se produce electricitate.

Resursele *geotermice cu o temperatură scăzută* (mai mică de 100°C) sunt extrase cu ajutorul unor pompe termice, în scopul eliberării unei cantități de căldură pentru diferite necesități.

Potențialul geotermic natural este, în continuare, considerat limitat, deoarece există numeroase locații unde se întâlnește o temperatură foarte ridicată (mai mare de 200 °C), dar nu există apă. Această resursă termică poate fi exploatată prin intermediul tehnologiei "*rocilor calde și uscate*", în curs de dezvoltare. Principiul constă în pomparea de apă prin intermediul primului puț către zonele de mare adâncime (mai mari de 3000 m) corespunzătoare fisurilor din rocă. Această apă reîncălzită urcă prin intermediul unui al doilea puț și permite producerea de electricitate ca și în cazul centralelor termice clasice. Totuși, potențialul acestui tip de energie nu este precizat.

Căldura de suprafață se consideră energia acumulată în pământ începând cu o adâncime mai mare de 3 m. Sub această adâncime temperatura pământului se consideră constantă cu valori cuprinse între (10-16)°C. Transferul acestei energii din sol se realizează prin pompe de căldură. Pompele de căldură pot prelua energia din sol prin intermediul unei rețele de țevi pozate în sol prin care circulă apa răcită (apa este încălzită de solul prin care trec țevile) sau din căldura apei care se află în pânze freatice subterane sau de suprafață prin răcirea acestor ape. Acest mod de captare a energiei geotermale este la îndemâna oricui și este din ce în ce mai răspândit.

Energia geotermală reprezintă căldura conținută în fluidele și rocile subterane. Este nepoluantă, regenerabilă și poate fi folosită în scopuri diverse: încălzirea locuințelor, industrial sau pentru producerea de electricitate. Rezervoarele de apă termală se găsesc în straturile adânci ale scoarței terestre, au temperaturi cuprinse între (25-250)°C, unele comunicând cu suprafața (ape termale de suprafață, gheizere etc.),

iar altele nu pot fi exploatate decât cu tehnologii speciale bazate pe puțuri care comunică cu aceste rezervoare. Rezervoarele geotermale, care se găsesc la câțiva kilometri în adâncul scoarței terestre, pot fi folosite pentru încălzire directă, aplicații ce poartă numele de utilizare directă a energiei geotermale. Oamenii au folosit izvoarele calde încă de acum câteva mii de ani, pentru furnizarea apei de îmbăiere sau gătit. Astăzi, apa izvoarelor este captată și utilizată în stațiunile balneare. În sistemele moderne, se construiesc fântâni în rezervoarele geotermale și se obține un flux continuu de apă fierbinte. Apa este adusă la suprafață printr-un sistem mecanic, iar un alt ansamblu o reintroduce în puț după răcire, sau o evacuează la suprafață. Aplicațiile căldurii geotermale sunt foarte variate. Ele includ încălzirea locuințelor (individual sau chiar a unor întregi orașe), creșterea plantelor în sere, uscarea recoltelor, încălzirea apei în crescătorii de pești, precum și în unele procese industriale, cum este pasteurizarea laptelui.

Islanda ("țara gheții" în traducere directă), produce roșii, mere chiar și banane. Nenumărate sere islandeze primesc energie de la căldura pământului, Islanda neavând practic alte resurse de energie. În schimb această țară este foarte bogată în izvoare fierbinți și în cunoscutele gheizere (havuz de apă caldă), care cu exactitatea cronometrului izvorăsc de sub pământ. Și chiar dacă nu islandezilor le aparține prioritatea folosirii căldurii izvoarelor subterane (la cunoscutele lor băi, romanii aduceau apa de sub pământ), locuitorii acestei țărișoare nordice exploatează cazangeria subterană foarte intens. Capitala - Reykjavik, în care trăiește jumătate din populația țării, se încălzește datorită izvoarelor subterane.

Energia geotermală are un potențial uriaș pentru producerea de electricitate, în lume funcționând centrale electrice care folosesc energia izvoarelor subterane fierbinți. Aproape 8.000 MW sunt produși de-a lungul mapamondului. Există două tipuri de uzine electrice geotermale: binare (care utilizează apa la temperaturi mari) și pe bază de aburi. Uzinele pe bază de aburi folosesc apa la temperaturi foarte mari (mai mult de 182 °C), aburul fiind obținut dintr-o sursă directă sau prin depresurizarea și vaporizarea apei fierbinți. Vaporii pun în funcțiune turbinele și generează electricitate. Nu există emisii toxice semnificative, iar urmele de dioxid de carbon, dioxid de azot și sulf care apar sunt de 50 de ori mai mici decât în uzinele care utilizează combustibili fosili. Energia produsă astfel costă aproximativ 4-6 cenți/kWh. Prima centrală geotermală, cu o putere mică, a fost construită în 1904 în orașul italian Larderello, cu timpul fiind puse în funcțiune noi agregate, s-au folosit noi surse de apă fierbinte, în prezent puterea acestor centrale a ajuns la 360.000 kW. În Noua Zeelandă există o centrală electrică geotermală (în regiunea Vairakei), puterea ei fiind de 160.000 kW. La 120 km de San-Francisco, în SUA produce energie o centrală geotermală cu puterea de 500.000 kW.

Biomasa. Sub rezerva unei exploatare durabile a acesteia, biomasa este o energie regenerabilă, care furnizează biocombustibili (în general sub formă solidă) și biocarbanți (în general sub formă lichidă). Trebuie reținut faptul că o energie regenerabilă nu este neapărat și o energie total nepoluantă.

Lemnul acoperă mai mult de 10 % din cererea de energie primară în multe țări din Asia, Africa și America Latină, în câteva țări din Europa (Suedia, Finlanda, Austria). Utilizarea lemnului ca sursă de energie a crescut foarte mult în ultimele decenii în țările în curs de dezvoltare, dar această resursă nu a fost exploatată durabil, determinând despăduriri masive. Emisiile datorate arderii lemnului într-o instalație industrială de încălzire sunt mai reduse decât în cazul arderii combustibililor fosili. Dacă pădurile din care provine lemnul sunt gestionate într-o manieră durabilă, emisiile de CO₂ cauzate de această filieră de producție, nu ar fi decât cele cauzate de combustibilul consumat în cadrul operațiilor de plantare, recoltare și comercializare. Aceasta ar reprezenta aproximativ 5% din combustibilul vândut.

Spre exemplu, consumul de biomasă, ca energie primară, este în Franța de 10-11 Mtep (la începutul anilor 2000), în principal sub formă lemnoasă. Potențialul energetic este de 60 TWh / an, adică 15 % din consumul final de electricitate din Franța. Fără să se realizeze culturi energetice specifice, potențialul de biomasă ar putea fi dublat, doar prin recuperarea sistematică a tuturor deșeurilor organice: deșeuri menajere și industriale nereciclabile, tratarea prin metanizare a filtrelor de epurare și a deșeurilor agricole, care ar genera *biogaz*.

Cunoscându-se cantitățile impresionante de deșeuri care există în prezent și că în medie rezultă 500 m³N de metan la o tonă de deșeuri organice fermentate, putem intui ce cantitate enormă de gaz este eliminat în atmosferă. Acest gaz, care stagnează în deșeuri, captat și utilizat, poate deveni o sursă spectaculoasă de energie, fiind considerată aproape inepuizabilă. Cu o medie de biogaz de 400 m³N/t ar reieși 800·10⁶ m³N/an, care, cu numai o putere calorică de 3.000 kcal/m³ ar rezulta 240·10⁹ kcal/an.

Biomasă este frecvent utilizată în sistemele de cogenerare care produc electricitate ca și în centralele clasice, prin valorificarea căldurii, altfel pierdută, din diverse aplicații: încălzirea încăperilor, nevoi industriale, agricultură etc. Această tehnologie permite creșterea randamentului conversiei energetice.

Biocarbanții lichizi, mai scumpi din punct de vedere al obținerii și produși pe baza unor culturi energetice (stuf, trestie de zahăr, floarea soarelui, grâu, porumb, rapiță), sunt cel mai bine puși în valoare în aplicații din domeniul transportului. Ei sunt utilizați în prezent, mai ales pentru alimentarea motoarelor termice, fiind amestecați cu mici cantități de carburanți tradiționali, pentru a le ameliora caracteristicile.

Literatura de specialitate indică că biomasă înmagazinează energie solară, prin procesele de fotosinteză ale plantelor din care provine. Conversia biologică a radiației solare prin intermediul fotosintezei furnizează anual, sub formă de biomasă, o rezervă de energie evaluată la 3 x 10²¹ J/an, ceea ce înseamnă de zece ori cantitatea totală de energie consumată pe plan mondial în fiecare an.

Energia nucleară. Fisiunea stă la baza obținerii energiei nucleare. Acest proces constă în absorbirea unui neutron de către un nucleu atomic de dimensiuni mari cum este cel de uraniu, care va deveni astfel instabil. El se va sparge în mai multe fragmente, cu degajare mare de energie termică, ceea ce accelerează puternic fragmentele rezultate, care ating viteze foarte mari. Datorită vitezei lor mari, aceste fragmente, în urma fisiunii pot pătrunde, la rândul lor în alți atomi, unde provoacă alte fisiuni. Fisiunea nucleară este procesul fizic prin care un nucleu se rupe în mai multe nuclee, mai ușoare decât cel inițial, iar fuziunea nucleară este procesul fizic prin care două nuclee ale unor atomi se unesc pentru a forma un nucleu mai greu decât cele inițiale. Energia nucleară prezintă numeroase avantaje. Este *economică*: o tonă de U-235 produce mai multă energie decât 12 milioane de barili de petrol. Un grăunte de uraniu 238 poate produce aceeași energie termică cu cea produsă la arderea a 2,7 tone de cărbune. Dacă se utilizează uraniul 238 în reactoare rapide reproducătoare, rezervele de uraniu și toriu sunt suficiente pentru a asigura consumul de energie în viitor pe o perioadă de 700-800 de ani. Energia nucleară este *curată* în timpul folosirii și *nu poluează atmosfera*. Din păcate există și dezavantaje: centralele nucleare sunt foarte scumpe și produc deșeuri radioactive care trebuie să fie depozitate sute de ani înainte de a deveni inofensive. Un accident nuclear, ca cel produs în 1986 la centrala nucleară de la Cernobîl - Ucraina, respectiv cel de la Fukushima - Japonia, în 2011, poate polua zone întinse și poate produce îmbolnăvirea sau chiar moartea a sute și mii de persoane.

În 1990 existau 435 de centrale nucleare operaționale acoperind 1% din necesarul energetic mondial. Într-un reactor nuclear se obține căldură prin dezintegrarea atomilor radioactivi de uraniu-235. Această căldură este folosită pentru a produce abur care pune în mișcare rotorul turbinelor, generând energie electrică. U-235

este un izotop relativ rar al uraniului, reprezentând doar 7 % din cantitatea totală de uraniu disponibil. Restul este izotopul U-238. Un izotop este o formă a unui element identică chimic cu alți izotopi, dar cu masă atomică diferită. La fel ca și combustibilii fosili, U-235 nu va dura o veșnicie. Există un anumit tip de reactor, numit reactor de "creștere", care transformă U-238 într-un alt element radioactiv, plutoniu-239. Pu-239 poate fi utilizat pentru a genera căldură. *Dezvoltarea durabilă a energiei nucleare se bazează pe îndeplinirea a patru condiții:*

- securitatea funcționării centralelor nucleare;
- securitatea industriei nucleare;
- siguranța alimentării cu combustibil nuclear;
- siguranța evacuării deșeurilor nucleare.

Pe plan mondial, implicațiile politice ale acestor patru condiții au dus la înființarea Agenției pentru Energia Atomică (IAEA), a cărei misiune este de a promova, în mod pașnic, utilizarea tehnologiilor atomice (în special, în domeniul energiei nucleare, dar și în domeniul medical, industrial și în agricultură) și de a preveni proliferarea deșeurilor nucleare.

Situația în Europa este următoarea:

- Franța – energia nucleară s-a bucurat de un sprijin generos din partea clasei politice (actualmente, la Flamanville se află în construcție un nou reactor);
- Marea Britanie – dorește scăderea quantumului de energie electrică produsă din sursa nucleară de la 24 % în prezent la circa 4 % în 2020;
- Finlanda – pledează pentru crearea unei noi centrale nucleare;
- Elveția – care dispune de energie hidroelectrică din abundență – nu vrea să depindă, în exclusivitate, de importuri de cărbune și metan;
- Suedia – ezită în aplicarea programului său de desființare a centralelor nucleare;
- Germania – actualul guvern s-a angajat a respecta programul de renunțare la energia nucleară (până în anul 2020).

Combustibilul nuclear este, deocamdată, relativ ieftin, însă construcția unei centrale nucleare este costisitoare: o centrală recent construită în Florida a ajuns să coste 18 miliarde de dolari în loc de 12 cât se estimase inițial, ceea ce nu este chiar atât de mult dacă ne gândim că industria nucleară are reputația de a depăși costurile cu aproximativ 250%.

Procesul fisiunii nucleare nu produce emisii de seră, comparativ cu arderea combustibililor fosili precum gazele naturale și cărbunele. Fisiunea nucleară diferă de arderea combustibililor fosili prin aceea că nu produce nici dioxid de sulf nici oxizi de nitrogen, poluanții responsabili de ploaia acidă. Puterea nucleară poate garanta un flux constant de energie care nu este dependent nici de strălucirea soarelui nici de bătaia vântului. Dar, energia nucleară nu este un proces cu emisii zero; trebuie să construiești centrala nucleară, să extragi, să îmbogățești și să transportești combustibilul nuclear, operațiuni ce se bazează pe surse ce emit CO₂.

Energia atomică generează o serie de alte probleme de mediu încă din faza de extracție a combustibilului nuclear. Minele abandonate continuă să reprezinte o problemă de contaminare în multe zone. După extracția uraniului, operatorii minelor se confruntă cu problema reziduurilor și a echipamentelor contaminate radioactiv.

Nu se poate afirma că centralele nucleare funcționează pur și simplu, curat. La fel ca și centralele electrice convenționale, o centrală nucleară are nevoie de o cantitate imensă de apă pentru răcire. Retragerea și apoi deversarea la loc a apei poate deranja substanțial viața acvatică. Barele de combustibil, sunt făcute dintr-un anumit tip de minereu, radioactiv (uraniu); pentru ca acel minereu să fie eficient în reacțiile din reactor, să dea mai multă energie, se „îmbogățește”; în urma acestor procese de „îmbogățire” a minereului, se generează deșeuri radioactive. În urma exploatării combustibilului nuclear (a barelor de uraniu) se obțin deșeuri nucleare, radioactive care au o asemenea

compoziție chimică încât erodează orice material în timp. O mică parte dintre acestea sunt eliberate în mod controlat în mediu, prin emisii lichide sau gazoase, în limite stabilite prin lege. Deșeurile cu nivel scăzut de radioactivitate (ex: îmbrăcămintea de protecție) sunt fie arse, fie compactate și stocate într-o incintă de beton de pe amplasamentul centralei nucleare. Deșeurile cu un nivel intermediar de radioactivitate (rășini) sunt stocate în structuri de beton aflate la suprafață sau îngropate.

Depozitarea combustibilului utilizat este o chestiune spinoasă în dezbaterile privind mediul. Sarcofagele folosite în prezent oferă o rezolvare temporară (maxim un secol), însă combustibilul nuclear, chiar și după folosire, mai rămâne periculos încă cel puțin 10.000. Reprocesarea și reutilizarea combustibilului folosit este fezabilă din punct de vedere tehnologic, însă costurile sunt ridicate. În vederea minimizării impactului acestor deșeuri au fost propuse o serie de măsuri, unele ușor fanteziste, dar care nu rezolvă definitiv problema și a căror efect pe termen foarte lung (sute până la mii de ani) nu poate anticipat. Printre aceste măsuri se numără: depozitarea treptată a deșeurilor pe fundul oceanelor, trimiterea deșeurilor în spațiu, păstrarea lor în cadrul centralelor nucleare până li se va găsi o utilizare în viitor, păstrarea în depozite special amenajate în incinte care să împiedice scurgerile pe o durată de cel puțin 300 de ani (ultimele două soluții fiind utilizate în prezent).

De asemenea, se discută de așa numita fitoremediere (decontaminare cu marijuana), procedeu recomandat, pentru Fukushima, către administratorul general al Comisariatului francez pentru Energie Atomică. Primele experiențe au fost făcute de specialiști, în anul 1998 la Cernobîl cu rezultate favorabile. Cu ajutorul acestei plante s-a demonstrat că solurile pot fi restaurate, grație rădăcinilor care absorb deșeurile de orice fel și s-a constatat o purificare a perimetrului contaminat cu 80%.

În cazul României, riscul la depozitare este mare din cauza riscului seismic; la fel și transportul. Nici o cale de transport nu e prea sigură când se transportă reziduuri nucleare, care se pot împrăști în mediu. În România există o singură centrală nucleară, la Cernavodă, care are două reactoare (Cernavodă 1 și 2) și este amplasată într-o zonă cu risc seismic. Guvernul României intenționează să construiască încă două reactoare nucleare (Cernavodă 3 și 4) și o nouă centrală nucleară, a cărei locație nu a fost făcută publică (în presă au fost menționate mai multe localități din Transilvania).

Printre riscurile centralelor nucleare se numără: riscul unor accidente majore (e.g. Cernobîl, Fukushima), scurgeri de substanțe radioactive care pot afecta atât mediul înconjurător cât și sănătatea oamenilor din zonă, depozitarea deșeurilor radioactive rezultate în urma exploatării, proliferarea armelor nucleare (în reactoarele care folosesc uraniu natural drept combustibil, așa cum este și cel de la Cernavodă, se poate produce plutoniu, folosit la fabricarea armelor nucleare, așa cum s-a întâmplat în India, în 1974 și ulterior) ș.a.

Indubitabil, energia nucleară va aduce un aport substanțial la realizarea totalului de energie electrică durabilă. Din punct de vedere politic, este logic să preferi sursele tradiționale de energie celor regenerabile. În acest demers, ISO are rolul de a contribui și de a susține ca această perspectivă să devină realizabilă.

Contribuția standardelor ISO la securitatea și eficiența energiei nucleare se relevă prin două aspecte: protecția la radiații a lucrătorilor și a mediului și tehnologia ciclului combustibilului. Activitatea de standardizare se desfășoară în cadrul comitetului ISO/TC 85, *Energie nucleară*, care cuprinde 3 subcomitete. Subcomitetul ISO/TC 85/SC 2, *Protecția la radiații* a elaborat un număr mare de standarde privind măsurarea radiațiilor, care reprezintă o problemă importantă pentru lucrătorii din centralele nucleare, iar subcomitetul ISO/TC 85/SC 5, *Tehnologia combustibililor nucleari*, a elaborat standarde referitoare la tehnologia ciclului combustibilului. Standardele elaborate în cadrul SC 5 sunt necesare, în special, pentru a stabili referințe clare pentru piața industrială de uraniu și de

combustibil nuclear. În standardizarea română, domeniul energiei nucleare este reprezentat de comitetele tehnice CT 16, *Aparatură nucleară* (CT 168 este corespondentul român al comitetului tehnic internațional de standardizare CEI/TC 45, *Nuclear instrumentation* și al subcomitetelor sale SC 45 A, *Instrumentation and control of nuclear facilities* și SC 45 B, *Radiation protection instrumentation*) și CT 331, *Tehnologia combustibililor nucleari* (CT 3319 este corespondentul român al comitetului tehnic internațional de standardizare ISO/TC 85, *Nuclear energy* și al subcomitetelor sale SC2, *Radiation protection*, SC 5, *Nuclear fuel technology* și SC6, *Reactor technology*).

2.2. Politica energetică a României în domeniul surselor regenerabile de energie

Potențialul energetic al SRE din România, în conformitate cu studiile de specialitate, ale căror rezultate au fost preluate în HG1535/2003, este prezentat în Tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Potențialul energetic al SRE din România [HG1535/2003]

SRE	Potențialul energetic anual	Echivalent economic energie [mii tep]	Aplicație
Energie solară: termică	60 x 10 ⁶ GJ	1433,0	energie termică
fotovoltaică	1.200 GWh	103,2	energie electrică
Energie eoliană	23.000 GWh	1978,0	energie electrică
Energie hidro	40.000 GWh		
din care: < 10 MW	6.000 GWh	516,0	energie electrică
Biomasă	318 x 10 ⁶ GJ	7597,0	energie termică
Energia geotermală	7 x 10 ⁶ GJ	167,0	energie termică

În sectorul energetic, SRE oferă o soluție fezabilă și accesibilă pe termen mediu și lung. Promovarea valorificării SRE este unul dintre obiectivele prioritare ale politicii energetice actuale, după cum rezultă din Strategia de valorificare a SRE. Accelerarea ritmului de exploatare a SRE din România, se justifică prin beneficiile pe care le conferă:

- creșterea securității în alimentarea cu energie;
- promovarea dezvoltării regionale;
- asigurarea normelor de protecție a mediului;
- diminuarea emisiilor de gaze cu efect de seră.

Obiectivele generale ale Strategiei naționale de valorificare a SRE, sunt:

- integrarea SRE în structura Sistemului Energetic Național (SEN);
- diminuarea barierelor tehnico-funcționale și psiho-sociale în procesul de valorificare a SRE, simultan cu identificarea elementelor de cost și de eficiență economică;
- promovarea investițiilor private și crearea condițiilor pentru facilitarea accesului capitalului străin pe piața SRE;
- asigurarea independenței consumului de energie al economiei naționale;
- asigurarea, după caz, a alimentării cu energie a comunităților izolate, prin valorificarea potențialului SRE locale;

Obiectivele specifice ale Strategiei naționale de valorificare a SRE sunt prezentate distinct pentru fiecare tip de sursă [HG1535/2003]:

- *energia solară* – se vor crea sisteme energetice solar-fotovoltaice și/sau solar-termice, cu sau fără conectarea la rețeaua energetică. Aplicațiile solar-termale se vor realiza cu captatori (inclusiv componentele auxiliare), care vor însuma o suprafață de cca. 150 000 mp. În aplicațiile fotovoltaice s-au identificat mai multe tipuri de proiecte:
 - sisteme fotovoltaice autonome pentru electrificări rurale, cu aplicații în Munții Apuseni, în nordul Moldovei, parcuri naturale (Delta Dunării) etc.;

- sisteme fotovoltaice conectate la Rețeaua Electrică de Distribuție (RED):
 - minicentrale solar-fotovoltaice, cu puteri instalate de la câteva sute de kW până la 1 MW, în zona litoralului Mării Negre;
 - sisteme fotovoltaice de 1-5 kW, conectate la rețea în orașe mari, litoral etc.
- *energia eoliană* – studiile de specialitate au identificat un potențial de cca. 14.000 MW putere instalată, care ar putea furniza 23 000 GWh/an. În zona platoului continental al Mării Negre ("off-shore"), studiile întreprinse evidențiază un potențial eolian de cca. 2 000 MW, considerat fezabil pe termen lung (> 20 ani);
- *hidroenergie* – studiul privind valorificarea potențialului hidroenergetic din România, conferă posibilități de realizare a unui număr de 780 de unități (cu putere instalată maximă de 10 MW/unitate), cu o putere totală de 2 150 MW, care ar putea furniza 6.000 GWh/an. Pe termen lung, se estimează că puterea totală instalată în unități hidro noi va fi de cca. 840 MW, din care 240 MW în centrale de mică putere;
- *biomasă* – ar putea să acopere cca. 70% din angajamentele României referitoare la aportul SRE în energia totală consumată. Obiectivul principal privind utilizarea biomasei, constă în asumarea unui consum echivalent de cca. 3 350 tep, până în anul 2020. Pentru realizarea obiectivelor specifice de exploatare energetică a biomasei, se va acorda prioritate următoarelor acțiuni:
 - diversificarea formelor de biomasă cu potențial energetic atestat în unități pilot, prin ardere/gazeificare;
 - promovarea de soluții tehnice prin arderea combinată de cărbune și biomasă; adoptarea de soluții adecvate condițiilor locale și de rețehnologizare a capacităților existente;
 - organizarea de campanii promoționale referitoare la avantajele producerii de energie din biomasă, cu consecințe directe asupra mediului înconjurător, sau în restructurarea economiei rurale/locale;
- *energia geotermală* – obiectivele programului de valorificare eficientă a potențialului hidro-geotermal din România, constau din:
 - elaborarea de studii de fezabilitate și consultanță, cu soluții de implementare și asimilarea de tehnologii și echipamente performante;
 - diseminarea și valorificarea datelor și informațiilor aferente programelor de tehnologizare și implementare curentă;
 - definitivarea proiectelor (aplicații) demonstrative de valorificare complexă a potențialului hidrogeotermal din România;
 - elaborarea unui cadru legislativ de norme și reglementări pentru valorificarea surselor geotermale în condiții de eficiență economică ridicată.
 Este necesară punerea în funcțiune a unor capacități noi de producere de energie din SRE, cu o putere totală instalată de 789 MW – energie electrică, respectiv 3527,7 Mtep – energie termică, în perioada 2011-2015. În Tabelul 2.4 sunt prezentate capacitățile energetice noi și efortul investițional total, în perioada 2003-2010, respectiv 2011-2015, conform [HG1535/2003].

Tabelul 2.4. Capacități energetice noi și efortul investițional

Surse regenerabile de energie	Perioada 2003-2010		Perioada 2011-2015	
	Capacități noi	Efort investițional total [mil.Euro]	Capacități noi	Efort investițional total [mil.Euro]
Solar-termal	7,34 mii tep	75,0	16,0 mii tep	93,0
Solar-electric	1,5 MW	7,5	9,5 MW	48,0
Eoliană	120,0 MW	120,0	280,0 MW	280,0
Hidro (<10 MW)	120,0 MW	150,0	120,0 MW	120,0
Biomasă-termal	3.249,8 mii tep	240,0	3 487,8 mii tep	200,0
Biomasă-electric	190,0 MW	280,0	379,5 MW	400,0
Geotermală	17,5 mii tep	15,0	23,9 mii tep	12,0
Total	341,5 MW	887,5	789,0 MW	1 153,0

La nivelul anului 2015, contribuția SRE va conduce la diminuarea importului de resurse energetice primare cu un echivalent de 5537,2 Mtep (pondere 11,2%). Ponderea SRE pe tipuri de resurse, în consumul total de resurse primare din România pentru anii 2000, 2010 și 2015 este prezentată în Tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Ponderea SRE în consumul total de resurse primare din România [HG1535/2003]

Surse regenerabile de energie	Anul 2000 [mii tep]	Anul 2010 [mii tep]	Anul 2015 [mii tep]
Energie solară:	-	7,50	17,00
- solar-termic	-	7,34	16,00
- solar-electric	-	0,16	1,00
Energie eoliană	-	27,00	86,10
Energie hidro:	1 272	1 565,20	1 608,20
- hidroenergia mare	1 185	1 470,60	1 470,60
- hidroenergia mică	87	94,60	137,60
Energie din biomasă:	2 772	3 347,30	3 802,00
- biomasă-termal	2 772	3 249,80	3 487,80
- biomasă-electric	-	97,50	314,20
Energie geotermală	-	17,50	23,90
Total (inclusiv hidroenergia mare) [mii tep]:	4 044	4 946,00	5 537,20
Ponderea SRE din total resurse primare [%]:	10,01	11,00	11,20

Suținerea proiectelor de investiții și identificarea surselor de finanțare în domeniul SRE, se vor realiza prin următoarele acțiuni:

- inițierea unor acțiuni legislative și instituirea cooperării instituționale directe între autoritatea centrală și autoritățile executive locale;
- atragerea de fonduri directe pentru exploatarea SRE, inclusiv prin mecanisme aplicate conform Protocolului de la Kyoto;
- susținerea implementării proiectelor în domeniul gestiunii și valorificării deșeurilor (producere de biogaz, utilizare deșeuri forestiere la producerea energiei termice, incinerare deșeuri urbane cu recuperarea căldurii etc.);

2.2.1. Cadru legislativ și norme

□ Legislație primară

- HG 1661/2008 privind aprobarea Programului național pentru creșterea eficienței energetice și utilizarea resurselor regenerabile de energie în sectorul public, pentru anii 2009-2010;
- HG 1538/2008 privind modificarea art. 4 alin. (2) din HG nr. 1892/2004 pentru stabilirea sistemului de promovare a producerii energiei electrice din surse regenerabile de energie;
- HG 1461/2008- aprobarea - Procedurii privind emiterea garanțiilor de origine pentru energia electrică produsă în cogenerare de eficiență înaltă;
- Legea nr. 220/2008 pentru stabilirea sistemului de promovare a producerii energiei din surse regenerabile de energie;
- HG 750/2008- pentru aprobarea Schemei de ajutor de stat regional privind valorificarea resurselor regenerabile de energie;
- Legea nr. 13/2007 – Legea Energiei;
- HG 1535/2004 - privind aprobarea Strategiei de valorificare a surselor regenerabile de energie;
- HG 1429/2004 - privind aprobarea Regulamentului de certificare a originii energiei electrice produse din surse regenerabile de energie;
- HG 443/2003 - pentru promovarea producției de energie electrică din surse regenerabile de energie;

- HG 1892/2004 – privind stabilirea sistemului de promovare a producerii energiei electrice din surse regenerabile de energie;
 - HG 958/2005 - pentru modificarea HG 443/2003 și pentru modificarea și completarea HG 1892/2004 pentru promovarea producției de energie electrică din surse regenerabile de energie.
- **Legislația secundară (reglementări ANRE)**
- Ordin ANRE nr. 23/2004 - Procedură de supraveghere a emiterii Garanțiilor de origine pentru energia electrică produsă din SRE;
 - Ordin ANRE nr. 20/2005 - Stabilirea valorilor minime și maxime de tranzacționare a certificatelor verzi pentru anul 2005. Metodologia de stabilire a valorilor minime și maxime de tranzacționare a Certificatelor Verzi;
 - Ordin ANRE nr. 19/2005 - Metodologia de tranzacționare a valorilor minime și maxime de tranzacționare a Certificatelor Verzi pentru anul 2005;
 - Ordin ANRE nr. 22/2006 - Regulamentul de organizare și funcționare a pieței de Certificate Verzi;
 - Ordin ANRE nr. 52/2005 - Stabilirea tarifului de achiziție a energiei electrice de la producătorii hidroelectrici care nu dețin contracte de portofoliu și la cea vândută de producătorii care beneficiază, potrivit legii, de sistemul de promovare a energiei produse din surse regenerabile;
 - Ordin ANRE nr. 45/2005 - Procedură de alocare a sumelor rezultate din neîndeplinirea de către furnizorii de energie electrică a cotelor obligatorii de achiziție de Certificate Verzi;
 - Ordin ANRE nr. 37/2006 – privind aprobarea modificării cotei obligatorii de achiziție de certificate verzi de către furnizorii de energie electrică pentru anul 2006;
 - Ordin ANRE nr. 38/2006 - Procedură pentru monitorizarea pieței de Certificate Verzi;
 - Ordin ANRE nr. 39/2006 - Regulamentul pentru calificarea producției prioritare de energie electrică din surse regenerabile de energie.

2.2.2. Perspective și realizări în România privind valorificarea SRE

România, țară aderată la Uniunea Europeană de la 01.01.2007, prin acțiunile întreprinse în ultimii ani, se aliază la efortul comun făcut de statele membre ale UE în promovarea SRE. Prin HGR443/2003, s-au transpus pentru România prevederile Directivei Europene CE/77/2001, stabilind următoarele:

- ținta națională de 24% energie electrică produsă din SRE în consumul național brut de energie electrică, pentru anul 2020;
- termene și responsabilități clare pentru ministerul de resort și autoritățile competente, respectiv ANRE și ARCE;
- obligativitatea introducerii de scheme de sprijin a energiei produse din SRE, compatibile cu principiile mecanismelor de piață;
- necesitatea eliminării eventualelor bariere administrative sau de reglementare în promovarea energiei produse din SRE;
- obligativitatea certificării originii energiei electrice produse din SRE.

Este energia electrică produsă din SRE mai scumpă decât cea produsă prin arderea combustibililor fosili? Răspunsul la această întrebare, la prima vedere, este evident afirmativ. Nu întâmplător, în toate țările în care se produc cantități importante de energie electrică din SRE, sunt aplicate mecanisme de stimulare financiară a acestei producții. Fără astfel de mecanisme, energia electrică produsă din SRE nu ar fi competitivă într-o piață concurențială. Întrebarea de fond este însă alta. Prețurile practicate pe piața concurențială, reflectă într-adevăr costurile? Actualele prețuri, nu

reflectă cel puțin trei elemente: costurile de mediu, subvențiile și riscul investițional [Ardelean2006], [Ardelean2007]. Din datele prezentate în literatura de specialitate, rezultă o subvenționare a surselor convenționale de energie (combustibilii fosili), în medie cu 18,1 USD/MWh. Aceste subvenții îmbracă o mare varietate de forme: ajutoare de stat pentru minerit, măsuri protecționiste și obligații de cumpărare a cărbunelui indigen, subvenții la consumatori pentru încălzire și energie electrică, reduceri de taxe (inclusiv TVA), dobânzi preferențiale, cercetare subvenționată, diverse forme de compensare din bani publici a neplății facturilor unor consumatori de energie electrică și gaze naturale etc. SRE beneficiază de subvenții de patru ori mai reduse. În privința riscului, se constată că la analiza oportunității proiectelor de investiții bazate pe surse fosile de energie, nu sunt luate în considerare, tocmai volatilitatea prețurilor și incertitudinea căilor de aprovizionare. Riscul de reglementare, mai ales în ceea ce privește protecția mediului (în condițiile schimbărilor climatice vizibile), este un alt factor defavorizant pentru construcția de termocentrale. În Fig. 2.2 se prezintă costul energiei defalcat pe tipuri de resurse, fără a lua în considerare riscurile (stânga) și cu luarea în considerare a riscurilor (dreapta).

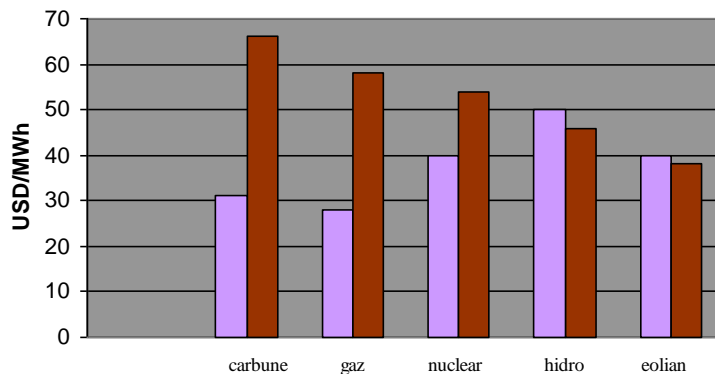


Fig. 2.2. Costul energiei fără luarea în considerare a riscurilor (stânga) și cu luarea în considerare (dreapta) [Ard2009]

În [CME2002] se afirmă că pentru a face ca SRE să fie competitive cu sursele clasice, sunt necesare subvenții de cca. 3 cenți US/kWh, sau, echivalentul în costuri de investiții de cca. 1000 USD/kW instalat.

Mecanismele de promovare a SRE sunt următoarele:

- sprijin direct prin prețurile practicate pentru fiecare tip de SRE;
- ajutor acordat pentru investiții;
- adoptare de măsuri fiscale de promovare;
- sprijin pentru activitatea de cercetare-dezvoltare;
- ajutor indirect pentru dezvoltarea diferențiată pe fiecare tip de SRE.

În Fig. 2.3 se prezintă structura producției de energie electrică a României în anul 2011, pe tipuri de resurse [ANRE2012b]. Se constată că ponderea energiei produse din surse regenerabile în anul 2011 a fost de cca. 30%. Sursa hidro acoperă 27,71% din generare, însă capacitatea acestei surse este influențată puternic de condițiile meteorologice și este folosită în special la vârf de sarcină.

În Fig. 2.4 se prezintă evoluția energiei livrate pe tipuri de surse din România în perioada 2009-2012 (cărbune, hidrocarburi, nuclear, hidro, eolian etc.) [ANRE2012a]. Se observă o creștere ușoară a energiei livrate de centralele eoliene începând cu anul 2011. În perioada sep. 2011- apr. 2012 se observă o scădere a ponderii sursei hidro, datorită secetei înregistrate în acea perioadă.

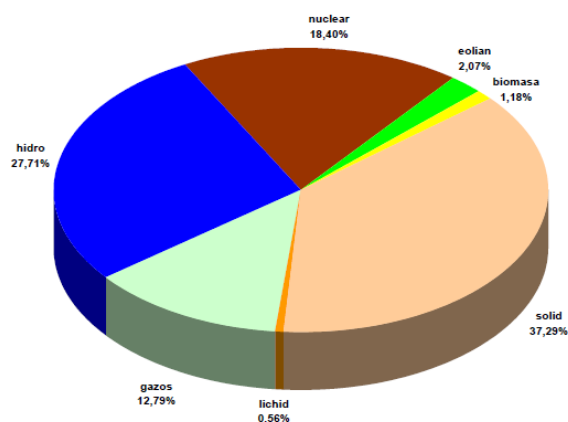


Fig. 2.3. Structura producției de energie electrică a României în 2012, pe tipuri de resurse [ANRE2012b]

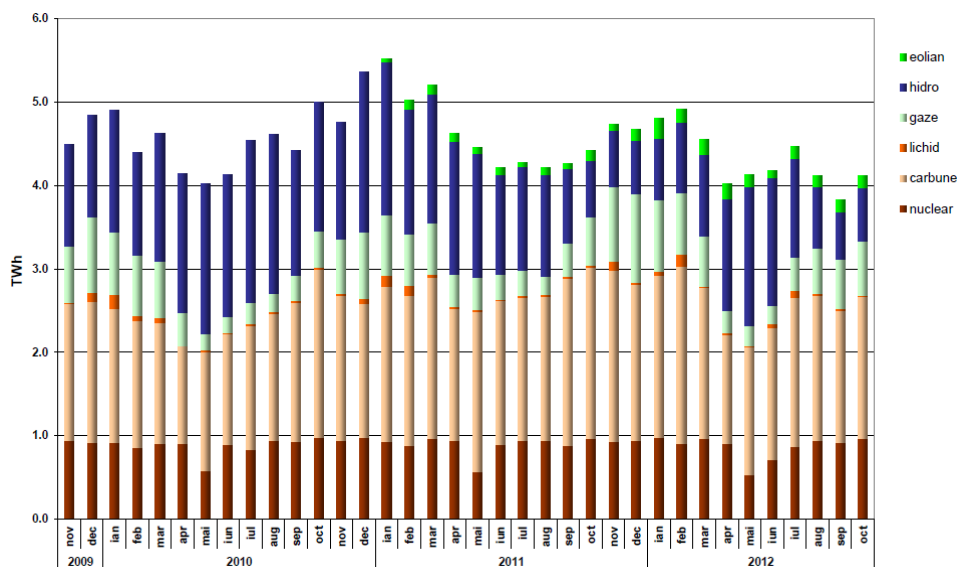


Fig. 2.4. Structura energiei livrate pe tipuri de centrale electrice din România în anii 2009-2012 [ANRE2012a]

Fig. 2.5 prezintă previziunile Ministerului Economiei [ME2010] în ceea ce privește extinderea principalelor surse de energie regenerabilă (în afara sursei hidro) pentru perioada 2011-2035.

Fig. 2.6. prezintă, conform [ANRE2012b], gradul de îndeplinire a țintei naționale. În aceeași sursă bibliografică se afirmă următoarele:

- ponderea E-SRE în consumul brut de energie electrică în anul 2010, respectiv 2011, este de 35,24 % în 2010, respectiv 27,19 % în 2011, dacă se utilizează valori nenormalizate ale producției de energie electrică din centrale hidroelectrice, respectiv centrale eoliene;
- stabilirea gradului de îndeplinire a țintei naționale propuse s-a realizat pentru perioada 2005-2010 comparând valoarea realizată în anul de analiză față de ținta națională propusă pentru 2010, de 33%, respectiv de 33,4% în 2011, aceasta din urmă rezultând prin interpolare între țintele naționale legal propuse din 2010 și 2015.

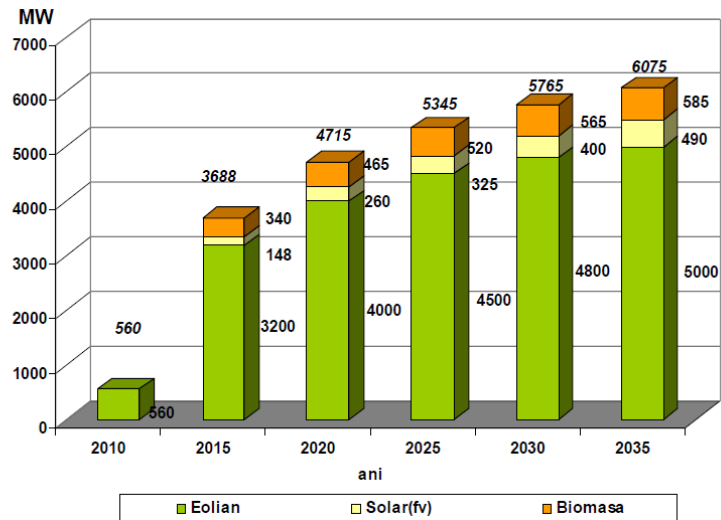


Fig. 2.5. Evoluția capacității instalate pe SRE în perioada 2011-2035 [ME2010]

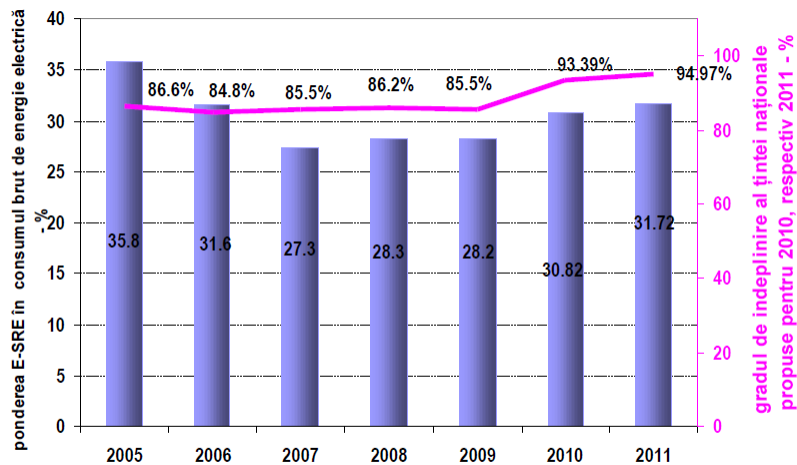


Fig. 2.6. Evoluția capacității instalate pe SRE în perioada 2011-2035 [ANRE2012b]

Pentru susținerea producerii energiei electrice din resurse energetice regenerabile, din anul 2005 a fost stabilit un mecanism de promovare bazat pe certificate verzi, prin care furnizorii achiziționează certificate în cote obligatorii, proporțional cu volumul de energie electrică vândută consumatorilor. Sistemul de promovare a surselor regenerabile prin certificate verzi a fost perfecționat prin Legea 220/2008, cu modificările ulterioare, și a obținut în anul 2011 aprobarea Direcției Generale Concurență din cadrul Comisiei Europene, ca schemă de ajutor de stat. În Fig. 2.7. se prezintă evoluția numărului de CV emise de operatorul de transport și sistem (OTS) Transelectrica S.A., de la implementarea mecanismului și până în 2011. Se observă o tendință puternic crescătoare în ultimii ani pentru toate tipurile de SRE incluse în sistemul de certificate verzi.

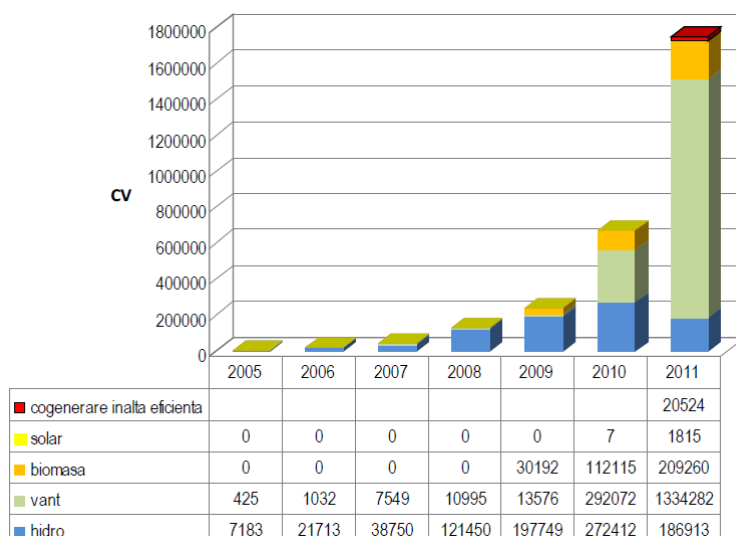


Fig. 2.7. Evoluția anuală a numărului de CV emise de către OTS producătorilor de E-SRE în perioada 2005-2011 [ANRE2012b]

Măsurile avute în vedere pentru promovarea surselor regenerabile de energie, sunt:

- creșterea gradului de valorificare, în condiții de eficiență economică, a resurselor energetice regenerabile pentru producția de energie electrică și termică prin facilități în etapa investițională, inclusiv prin facilitarea accesului la rețeaua electrică;
- perfecționarea pieței de certificate verzi în vederea atragerii capitalului privat în investițiile din domeniul surselor regenerabile;
- promovarea unor mecanisme de susținere a utilizării resurselor energetice regenerabile în producerea de energie termică și a apei calde menajere;
- utilizarea de fonduri structurale.

Cele mai convenabile resurse regenerabile (în funcție de costurile de utilizare și volumul de resurse) și tehnologii utilizate pentru producerea energiei electrice sunt centralele hidroelectrice inclusiv micro-hidrocentralele, turbinele eoliene și centrale cu cogenerare care utilizează biomasa, iar pentru producerea de energie termică sunt biomasa și energia solară.

În zonele rurale există o diversitate de forme de energie regenerabilă care pot fi utilizate în alimentarea cu energie a acestor zone sau a zonelor urbane:

- biomasa este principalul combustibil rural fiind folosit mai ales pentru încălzirea spațiului și a apei, precum și pentru gătit. Biomasa acoperă circa 7% din cererea de energie primară și circa 50% din potențialul de resurse regenerabile al României;
- energia geotermală ce se poate utiliza pentru încălzirea spațiului și a apei. Datorită amplasării, principalul potențial de folosire se află în zone rurale –locuințe, sere, acvacultură, pasteurizarea laptelui – în amplasamente aflate la distanțe de până la 35 km de locul de extragere;
- energia solară, în special pentru prepararea apei calde menajere, rezultând o reducere a consumului de combustibilii fosili utilizați la încălzirea apei;
- micro–hidrocentralele pot reprezenta o opțiune de bază pentru alimentarea zonelor rurale neconectate la rețele de energie electrică;
- generatoarele eoliene pot, de asemenea, acoperi necesarul de energie electrică din zonele rurale greu accesibile, neelectrificate.

În conformitate cu prevederile Strategiei de valorificare a surselor regenerabile de energie, necesarul de investiții în perioada 2006-2015, este estimat la 1,8 miliarde de Euro. La realizarea investițiilor în acest sector se vor evita ariile protejate stabilite de Ministerul Mediului și Schimbărilor Climatice.

Până în anul 2020, procentul de utilizare a bio-carburanților va fi de cel puțin 10%, în condițiile utilizării noilor generații de biocarburanți. Ținând cont de cantitățile de carburanți utilizate anual și obligațiile ce decurg din HG nr.1844/2005, rezultă un necesar de bio-diesel și bio-etanol de cca. 600000 t/an la nivelul anului 2020. România are suficient potențial de a furniza materie primă atât pentru bio-diesel cât și pentru bio-etanol astfel încât să fie atinse țintele stabilite. De exemplu, potențialul României de a furniza materie primă necesară pentru bio-diesel, respectiv ulei vegetal (floarea soarelui, soia, rapiță) este de cca. 500-550 mii t/an. Astfel, sunt asigurate premisele atingerii țintei de 10% biocarburanți, pentru anul 2020, calculat pe baza conținutului energetic al tuturor tipurilor de benzină și motorină utilizată în transport, respectiv atingerea țintei cuprinse în Directiva CE/2009/28. Au fost întreprinse o serie de acțiuni menite să contribuie la promovarea utilizării bio-carburanților și a altor carburanți regenerabili. În acest context se menționează introducerea în prevederile Codului Fiscal, a scutirii de la plata accizelor pentru produsele energetice de tipul bio-carburanților și a altor carburanți regenerabili.

2.3. Pilele de combustie în contextul energiilor regenerabile

2.3.1. Beneficiile pilelor de combustie

Nici un alt tip de tehnologie de conversie a energiei, nu prezintă o combinație de avantaje atât de variată și complexă ca cea oferită de pilele de combustie. Aceste beneficii includ: randament maxim, performanță în mediu nemaiîntâlnită până acum, calitate înaltă a energiei livrate, flexibilitate față de combustibilul folosit, funcționare liniștită cu un nivel de zgomot redus, simplitate, modularitate (ceea ce conduce la o fidelitate crescută), amplasare flexibilă și ușurință în întreținere și adaptabilitate la specificul aplicațiilor. Spre deosebire de tehnologiile solare și eoliene, pilele de combustie funcționează continuu, indiferent de momentul zilei sau a condițiilor meteorologice și pot fi amplasate pe orice tip de teren. Beneficiarii pot să-și adapteze centralele lor bazate pe pile de combustie, pentru a satisface nevoile de putere din rețelele independente sau interconectate. Când pilele de combustie sunt situate în apropierea punctului de consum, apa caldă rezultată poate fi captată și folosită în scopuri utile (preparare apă caldă sau/și încălzire). Pilele de combustie pot fi amplasate aproape oriunde, de la o fermă sau într-un zgârie-nori și până la medii de lucru ostile, care variază de la deșertul californian la climatul rece din Alaska. Pilele de combustie ne permit să gândim neobișnuit despre generarea energiei. De exemplu, un automobil cu pile de combustie este o centrală ecologică pe roți, generatoare de electricitate [FCRev2005].

Principalele avantaje ale pilelor de combustie sunt următoarele:

a. securitatea energetică reprezentând securitatea furnizării și securitatea fizică.

- *securitatea furnizării* – deoarece sunt eficiente, modulare și flexibile față de combustibilul folosit, pilele de combustie pot facilita tranziția spre un viitor al energiei sigure, regenerabile, bazată pe folosirea hidrogenului:
 - un sistem cu pile de combustie care include un "reformator de combustibil" poate utiliza hidrogenul din orice combustibil cu hidrocarbonați sau alcool (gaz natural, etanol, metanol, propan și chiar benzină sau motorină). Hidrogenul poate fi produs și din electricitate convențională, nucleară sau din surse regenerabile;

- hidrogenul poate fi obținut din surse neobișnuite de alimentare, cum sunt gazul de sondă, gazul obținut din fermentație anaerobă din uzinele de tratare a deșeurilor, din biomasă sau din amestecuri de hidrogen care nu conțin carbon ca și amoniacul, sau hidritul de bor;
- procesul numit electroliză folosește curentul electric pentru a extrage hidrogen din apă. Pilele de combustie în combinație cu energia solară sau eoliană sau altă sursă energetică regenerabilă, oferă promisiunea unui sistem energetic cu emisiuni zero care nu are nevoie de combustibil fosil și care nu este limitat de capriciile fluctuației razelor solare sau vântului. Hidrogenul poate furniza energia pentru nevoile de putere și transport.
- *securitatea fizică* – din cauza naturii lor de a fi distribuite în spațiu, pilele de combustie permit unei țări să se reorienteze față de dependența relativ la centralele electrice și rețelele de înaltă tensiune și distanță, care sunt cele mai râvnite ținte ale teroriștilor în încercarea lor de a paraliza infrastructura energetică.
- b. siguranță în funcționare** – pilele de combustie pot fi configurate pentru a produce putere de rezervă unor consumatori conectați în rețea, dacă rețeaua iese din funcțiune. Ele pot fi configurate de asemenea pentru a produce o putere complet independentă față de rețea. Sau ele pot folosi rețeaua ca un sistem de rezervă. Instalarea modulară (instalarea câtorva unități identice care să ofere cantitatea dorită de electricitate) oferă o mai mare siguranță. În aplicații specializate, pilele de combustie pot oferi până la 99.9999% siguranță în funcționare, ceea ce înseamnă mai puțin de un minut de deconectare, într-o perioadă de 6 ani de funcționare.
- c. energie de înaltă calitate** – pilele de combustie pot oferi o energie de înaltă calitate, fapt crucial într-o economie care depinde de calculatoare cu o sensibilitate în creștere, echipamente medicale și mașini electronice cu sensibilități sporite.
- d. eficiență înaltă** – deoarece produc energia printr-un proces electrochimic și nu prin arderea liberă a combustibilului, pilele de combustie sunt mult mai eficiente (au un randament mai mare) decât sistemele bazate pe ardere liberă:
 - *generarea energiei*
 - sisteme de generare a energiei aflate în funcțiune bazate pe pile de combustie, pot furniza astăzi un randament de 40% folosind combustibil pe bază de hidrocarburi;
 - sistemele alimentate cu hidrogen pot oferi un randament de 50% și sunt în curs de dezvoltare chiar sisteme mai eficiente;
 - comparativ cu o turbină, randamentul electric al ansamblului poate depăși 60%;
 - când căldura reziduală este folosită pentru încălzire sau răcire, randamentul întregului sistem poate crește până la 85%.
 - *transportul*
 - pilele de combustie pot ajuta statele să-și reducă dependența față de petrol, prin oferirea unor vehicule mai eficiente pe termen scurt și realizând astfel tranziția spre utilizarea pe scară largă a energiilor regenerabile;
 - se estimează că vehiculele de pasageri alimentate cu pile de combustie sunt de trei ori mai eficiente decât cele care folosesc motoarele cu ardere internă.
- e. beneficiile de mediu** – poluarea aerului continuă să fie considerată principala îngrijorare din punctul de vedere al sănătății populației. Subțierea stratului de ozon sau poluarea aerului cu substanțe chimice, au consecințe nefaste asupra sănătății populației. Studiile recente în domeniul medical concluzionează că poluarea urbană determină amenințări la nivelul sănătății, comparabile cu cele determinate de fumatul pasiv. Pilele de combustie pot reduce nivelul poluării și oferi perspectiva eliminării acesteia în viitor.

- *generarea energiei* - comparativ cu generarea energiei prin tehnologii bazate pe arderea directă a combustibilului, pilele de combustie oferă performanțe excelente referitoare la conservarea mediului.
 - măsurătorile efectuate demonstrează că centrale care utilizează pile de combustie, generează poluare mai puțin de o uncie (28,3 g) la 1000 kWh de electricitate produsă, comparativ cu 25 pounds (11.45 kg) de poluant produse de sistemele de combustie convențională;
 - centralele care folosesc pile de combustie produc atât de puține emisii poluante, încât, în unele zone din SUA pentru a rezolva problema poluării mediului, a fost intens promovată această soluție. Pe măsură ce sursele de energie regenerabilă vor fi folosite tot mai mult, producerea de energie electrică va deveni un proces cu emisii poluante foarte mult diminuat.
 - *automobilele* - cu pile de combustie sunt mult mai puțin poluante decât vehiculele care consumă direct combustibilul fosil.
 - vehiculele cu pile de combustie operează cu hidrogen stocat la bordul mașinii și, în sens convențional, produc poluare zero. Singurele produse secundare sunt apa și căldura;
 - sistemele care se bazează pe reformarea combustibilului la bordul autovehiculului (pentru a converti combustibilul lichid în hidrogen), reduc poluarea cu peste 90% în comparație cu motoarele bazate pe ardere internă;
 - reacția simplă ce are loc în interiorul pilelor de combustie este foarte eficientă. Chiar dacă hidrogenul este produs din combustibil solid, vehiculele cu pile de combustie reduc emisiile de dioxid de carbon cu mai mult de jumătate;
 - testele realizate pe autobuzele care funcționează cu pile de combustie alimentate cu metanol, au arătat emisii zero de hidrocarburi și emisii apropiate de zero de monoxid de carbon.
- f. beneficii internaționale** – pilele de combustie intră pe piață într-o perioadă deosebit de favorabilă, când prețul petrolului și a gazelor naturale este într-o accentuată ascensiune și când țările fac presiuni pentru extinderea masivă a tehnologiilor alternative de producere a energiei. Pentru industria pilelor de combustie, principala provocare este aceea de a dovedi că poate oferi prețuri competitive și produse tot mai performante pe măsură ce cererea de piață va crește.
- tot mai multe națiuni se concentrează asupra strategiilor energetice de susținere a dezvoltării prosperității. Pilele de combustie oferă posibilitatea ca strategiile naționale să se îndrepte spre o creștere tot mai mare a consumului;
 - eficacitatea pilelor de combustie determină reduceri substanțiale ale emisiilor de gaze poluante și pune capăt supremației combustibililor pe bază de carbon.
- g. flexibilitatea funcționării**
- *putere locală (on-site)* - sistemele cu pile de combustie pot reduce tensiunea exercitată asupra centralelor actuale și reduce circulația de puteri pe liniile de transport a energiei și deci micșorează pierderile de energie din rețelele electrice.
 - abilitatea pilelor de combustie de a putea fi folosite pentru furnizarea de putere electrică și căldură, sporește semnificativ eficiența centralei electrice, contribuind la reducerea efectului de seră. Eficacitatea potențială totală a acestor sisteme CHP (Combined Heat and Power), poate depăși 85%;
 - folosirea tehnologiilor pentru aplicații de vârf, conduce de asemenea la eficiență;
 - folosirea pilelor de combustie în scopuri casnice, în perioadele de vârf de consum energetic, poate determina importante economii în bugetul familiilor și reduce dependența de sistemele clasice de producere a energiei, bazate pe tehnologii puternic poluante și mai puțin eficiente;

- modularitatea pilelor de combustie, permite creșterea treptată a puterii instalate, acolo unde nu există un suport financiar pentru investiții masive de capital, ajungând în final la centrale electrice de mare putere, de ordinul sutelor de MW.

h. putere portabilă

- *generarea puterii* – aplicațiile care necesită o putere portabilă acoperă un domeniu foarte larg a segmentelor de piață, incluzând înlocuiri de baterii și mici generatoare. Pilele de combustie sunt o sursă excelentă de putere în caz de necesitate sau pentru folosință în scopuri recreative, acolo unde accesul la o rețea electrică nu este posibil. Produsele de generare a energiei în scop casnic, se vor afla în curând în faza de comercializare. Echipamentele portabile oferă un mare potențial de utilizare ca surse de rezervă pentru producerea energiei electrice.
- *alternativa înlocuirii bateriilor* – au fost dezvoltate sursele de energie electrică bazate pe pile de combustie, pentru alimentarea echipamentelor electronice portabile. În aceste aplicații, pilele de combustie trebuie să furnizeze o durată de viață mult mai mare decât cea a bateriilor și să aibă o greutate specifică la puterea furnizată, egală sau mai mică decât a bateriilor. Pilele de combustie nu necesită reîncărcare, ca și în cazul acumulatorilor. O capsulă de combustibil lichid sau o butelie de combustibil gazos, pot fi înlocuite rapid, în câteva secunde. Față de baterii, pilele de combustie prezintă avantaje din punctul de vedere a conservării mediului, deoarece unele tipuri de baterii necesită mijloace speciale, costisitoare pentru a fi distruse și reciclate. Pilele de combustie au o mai mare densitate de putere, "împachetând" puterea eficient într-un spațiu redus și tocmai această proprietate a făcut posibilă utilizarea lor în programele spațiale Gemini și Apollo. Provocările ingineresti și cele legate de materialele folosite la aplicarea micropilelor de combustie, sunt substanțiale și vor necesita soluții inovatoare pentru a le putea aduce la stadiul comercializării. Dacă aceste probleme vor fi rezolvate, atunci piața aplicațiilor micro și portabile, ar putea să se dezvolte foarte rapid. Aceasta este o uriașă piață potențială.
- *productivitatea* - pilele de combustie duc mai departe beneficiile legate de productivitate, într-o economie mobilă în creștere.
 - raportul "Piața pilelor de combustie portabile" elaborat de *Allied Business Intelligence*, arată că pilele de combustie portabile au fost dezvoltate pentru a răspunde „performanțelor slabe” ale bateriilor reîncărabile, prin mărirea de 4 ori a timpului de funcționare;
 - dezvoltatorii așteaptă ca un telefon celular alimentat cu pilă de combustie, să aibă peste 200 ore timpul de convorbire (în prezent acest timp este maxim 3-5 ore). Reîncărcarea unui echipament electronic alimentat cu pilă de combustie poate fi foarte simplă, constând din inserarea unui cartuș mic cu metanol sau a unui micro-rezervor cu hidrogen.

2.3.2. Implicațiile folosirii hidrogenului

Pentru înțelegerea poziției hidrogenului în cadrul energiilor regenerabile și a energiilor „verzi”, este necesar să se prezinte implicațiile folosirii sale drept combustibil.

Conform [Sur2007], economia hidrogenului reprezintă totalitatea infrastructurilor energetice la nivelele naționale și internaționale care au ca sursă energetică primară hidrogenul și are etapele descrise în continuare.

Producerea hidrogenului. Hidrogenul nu se întâlnește în stare naturală, acesta trebuie extras din substanțele care îl conțin (gaz natural, alte hidrocarburi, biomasă și apă) prin procedee adecvate. Dintre aceste procedee se menționează:

- *procedeele termice*: reformarea catalitică cu vapori de apă a gazelor naturale (metan), descompunerea termochimică a apei, gazeificarea cărbunilor și a biomasei și piroliza biomasei utilizând aburi la temperatură medie;
- *procedeele chimice*: electrochimice și fotochimice, ambele având ca materie primă, apa. Pentru procedeele electrochimice procesul de obținere a hidrogenului este electroliza apei având ca sursă primară de energie electrică o energie regenerabilă. În procesul fotochimic apa este descompusă direct cu ajutorul luminii solare;
- *procedeele biologice*, au la bază procese foto-biologice, procese de fermentație anaerobă a biomasei și procesarea biomasei cu microorganisme fermentative la temperatură ridicată.

Transportul și livrarea hidrogenului. Din analiza raportului distanță/cost al transportului de hidrogen de la producător la consumator rezultă trei situații posibile:

- pentru stații de consum mici este mai avantajos transportul hidrogenului sub forma de gaz comprimat (CGH₂);
- pentru stații de consum moderat, dar situate la distanțe mari să se utilizeze hidrogen sub formă de gaz lichefiat (LH₂);
- pentru locații cu cerere mare să se utilizeze rețele de conducte.

Conductele pentru transportul de hidrogen sunt folosite de peste 50 de ani, dar dacă sunt construite din oțel, ele devin casante datorită hidrogenării oțelului. De asemenea, construirea conductelor necesită investiții inițiale foarte mari.

Consumul de energie necesar comprimării hidrogenului la 700 bar este de 6% din energie înmagazinată, iar pentru lichefierea la -253°C a hidrogenului se consumă energie echivalentă cu 30% din energia înmagazinată. Hidrogenul comprimat este stocat în butelii de oțel la presiunea de 200 bar și transportat cu mijloace auto iar hidrogenul lichefiat și stocat în containere standardizate cu capacitatea de (3 ÷ 23) tone este transportat cu mijloace auto sau navale.

Livrarea hidrogenului la consumatori se face prin stații de distribuție sub forma gazoasă la presiune de (300 ÷ 700) bar sau hidrogen lichid la temperatura de -253°C.

În prezent, se caută noi soluții de transport a hidrogenului cu ajutorul mijloacelor de transport auto, navale și pe calea ferată. În curs de testare sunt, în prezent, purtători care înmagazinează hidrogen sub formă de legături chimice reversibile. Acestea sunt hidrurile metalice, nanofibrele de carbon și alte hidruri reversibile.

Stocarea hidrogenului. Problema stocării hidrogenului fabricat a apărut odată cu dezvoltarea procedeelelor de producere a hidrogenului cu ajutorul energiei regenerabile cu caracter imprevizibil (eoliană, solară).

Cu tehnologiile clasice, hidrogenul este greu de depozitat datorită proprietăților sale fizico-chimice:

- în prezența aerului se produce un amestec exploziv pentru că hidrogenul în amestec cu oxigenul în proporție de (5-85)% este inflamabil;
- datorită dimensiunilor extrem de reduse ale moleculelor sale hidrogenul difuzează printr-un mare număr de materiale;
- în contact îndelungat cu oțelul se produce hidrogenarea acestuia care îl face să devină casant;
- din cauza densității sale foarte mici puterea energetică raportată la volum a hidrogenului este de trei ori mai mică decât cea a gazului metan;

Prin utilizarea unor materiale noi au fost reduse pierderile prin difuzie și s-au realizat etanșezări speciale care au permis stocarea hidrogenului sub forma de gaz sub presiune (CGH₂) în rezervoare la presiunea de 700 bar, energia consumată pentru aceasta reprezentând maximum 15 % din cantitatea de energie înmagazinată în hidrogen.

Pentru depozitarea în cantități mari se utilizează în prezent rezervoare de hidrogen lichid (LH₂) care se îmbuteliază la presiunea atmosferică și temperatură scăzută de -253°C. Se reduce astfel reactivitatea hidrogenului și se obține o creștere a densității sale de cca. 800 de ori față de starea gazoasă la temperatura normală, însă apar pierderi de căldură la evaporare. Lichefierea hidrogenului necesită un consum de energie de până la 20% din energia înmagazinată.

Pentru a reduce presiunea hidrogenului molecular se fac cercetări în vederea dizolvării hidrogenului în alte materiale aflate fie în stare lichidă, fie în stare solidă. Principiul constă în stocarea hidrogenului molecular în golurile rețelei materialelor respective. Aceste materiale hidrogenate se numesc hidruri. Dintre hidrurile posibile de a fi folosite pentru stocarea hidrogenului sunt hidrurile de magneziu, de sodiu, litiu sau calciu și aluminiu sau de bor.

Un alt mijloc de stocare a hidrogenului îl poate reprezenta amoniacul (NH₃) din care poate fi eliberat printr-un procedeu de reformare catalitică. Amoniacul are avantajul că prezintă o mare densitate de înmagazinare a hidrogenului sub formă de lichid și fără probleme speciale de presiune și temperatură. În amestec cu apa, el poate fi stocat la temperatura și presiunea normală a mediului ambiant. De asemenea, nu se pun probleme de producere, transport și distribuție a amoniacului, existând deja o infrastructură bine pusă la punct în acest sens, iar prin reformare catalitică se obține hidrogenul fără deșeuri toxice. Dezavantajul este, însă, că fabricarea amoniacului este energofagă.

În ultimii ani se profilează, însă, o nouă tehnică de stocare prin utilizarea nanotuburilor de grafit, numite *fulerene*. Hidrogenul este înmagazinat între straturi de nanotuburi de grafit cu diametre de (5-10)nm. Astfel, la fiecare gram de grafit se înmagazinează aproximativ 30 de litri de hidrogen. Dezavantajul este că durata de încărcare a unui rezervor cu volumul de 25 litri este de (4-24) ore și poate fi făcută de numai 4 – 5 ori. De asemenea, încă nu este elucidată pe deplin teoria privind modul de înmagazinare.

Utilizarea hidrogenului. În prezent, hidrogenul se folosește, în principal, drept combustibil pentru rachete, avioane cu reacție, motoare cu ardere internă, pile de combustie și centrale nucleare de fuziune, ca materie primă în diferite procese de fabricație, ca agent de răcire, ca material sintetic și în sudură.

Încă de la finele secolului al XVIII-lea, hidrogenul s-a folosit pentru umplerea baloanelor, dar în secolul XX a fost înlocuit cu heliu, datorită accidentelor produse. În prezent, cu hidrogen sunt umplute baloanele meteorologice.

În tehnica spațială și în aeronautică, hidrogenul se utilizează ca și combustibil. În cazul rachetelor de lansare a navetelor spațiale americane se arde hidrogenul lichid (LH₂) care este oxidat de oxigenul lichid (LOX). În aviație sunt în fază de experiment motoare cu reacție care funcționează pe bază de hidrogen lichid, dar principalul inconvenient îl reprezintă greutatea mare a rezervorului. Motoarele cu ardere internă ale autovehiculelor, cu mici modificări, pot fi adaptate pentru a folosi hidrogen lichid drept combustibil.

O largă utilizare o are hidrogenul ca și combustibil în pilele de combustie. Prin arderea hidrogenului într-un mediu de oxigen în pila de combustie se obține apă fierbinte sau abur, ceea ce deschide largi posibilități de utilizare a acestor agregate. Astfel, pilele de combustie se folosesc ca surse de energie electrică pentru alimentarea autoturismelor și autobuselor echipate cu motoare electrice de tracțiune, pentru alimentarea cu energie electrică, termică și apă potabilă a navetelor spațiale și a Laboratorului Spațial Internațional, ca surse de energie electrică, termică și de apă caldă potabilă și menajeră a locuințelor izolate și ca surse de energie electrică ce tinde să înlocuiască acumulatorii aparatelor portabile (telefoane mobile, laptop-uri, aparate de măsură etc.).

Hidrogenul este folosit, sub formă de deuteriu și de tritiu, pentru experimente în reactoare nucleare de fuziune, existând în acest sens proiecte în curs de derulare, cu rezultate foarte promițătoare.

Datorită reactivității sale mari, hidrogenul se utilizează și ca materie primă în procesul de reducere a mineralelor (reacția hidrogenului cu oxigenul din oxizii metalici produce apă și metalul respectiv, de mare puritate), în procesul de fabricare a amoniacului (NH_3) și în procesele de hidrogenare a cărbunelui pentru obținerea de hidrocarburi și hidrogenarea uleiurilor vegetale și a materialelor sintetice.

Având o capacitate termică mare, hidrogenul este utilizat și ca agent de răcire în diverse instalații industriale și în centralele electrice clasice, iar hidrogenul lichid se folosește în criogenie pentru distilări criogenice, conservarea de organe și în supraconductibilitate.

2.3.3. Încadrarea pilelor de combustie în prevederile UE și Protocolului de la Kyoto

Sistemele cu pile de combustie produc emisii de substanțe poluante în cantități mici, deoarece procesul de generare a energie electrice nu implică arderea combustibilului. De fapt, doar subsistemul de procesare a combustibilului necesar pilelor de combustie, este singurul responsabil pentru producerea emisiilor. La procesarea combustibilului, o mică parte din hidrogen (cca. 8 până la 15%) este consumat într-o ardere catalitică pentru a asigura căldura necesară procesului de reformare. Temperatura acestei combustii lente poate ajunge la 980°C , temperatură care previne formarea oxizilor de azot (NO_x), dar care este suficient de mare pentru a asigura oxidarea monoxidului de carbon (CO) și compușilor organici volatili (VOC – nearși, hidrocarburi non-metan). De obicei este folosit și un pat absorbant care absoarbe și elimină alți poluanți cum ar fi oxizii de sulf (SO_x).

A. Oxizii de azot (NO_x)

Trei mecanisme formează NO_x : NO_x termic, NO_x instantaneu și NO_x legat de combustibil. NO_x termic înseamnă combinarea oxigenului și azotului atmosferice, proces care apare la temperaturi înalte de ardere. Temperatura flăcării și timpul de ardere sunt principalele variabile care afectează nivelul de NO_x termic. Rata de formare a NO_x termic crește rapid cu creșterea temperaturii flăcării. Reacțiile inițiale a modulelor de azot în aerul de combustie și radicalii de hidrocarbură din combustibil, formează NO_x instantaneu. El se formează în flacără și este de ordinul 1 ppm la 15% O_2 . De obicei, NO_x instantaneu este mult mai redus în cantitate decât NO_x termic. NO_x legat de combustibil, se formează atunci când combustibilul conține azot în structura hidrocarburi. Gazul natural are cantități neglijabile de NO_x legat de combustibil. NO_x legat de combustibil poate avea un nivel semnificativ la combustibilii lichizi.

B. Monoxidul de carbon (CO)

CO și VOC ambele rezultă din arderea incompletă a combustibilului. Emisiile de CO rezultă atunci când este insuficient oxigen sau când timpul de ardere la temperatură înaltă este prea scurt. Răcirea pereților camerei de combustie și răcirea reacției de ardere în procesul de evacuare, contribuie de asemenea la ardere incompletă și creșterea emisiilor de CO .

C. Hidrocarburi nearse

Hidrocarburi volatile, denumite de asemenea compuși organici volatili (VOC), se pot întâlni într-o gamă largă de compuși, unii dintre ei fiind poluanți. Atunci când o parte a combustibilului rămâne nears sau este ars parțial, acești compuși sunt eliminați în atmosferă. Unele componente organice sunt constituenți care nu au luat parte la

reacția de ardere iar altele sunt produse de piroliză a hidrocarburilor grele din combustibil. Emisiile de hidrocarburi volatile din motoarele cu ardere internă sunt în mod normal raportate ca hidrocarburi non-metan (NMHC). Metanul este un gaz care provoacă efectul de seră și emisiile din acest gaz vor fi reglementate în viitor.

D. Dioxidul de carbon (CO₂)

Deși nu este considerat ca și poluant în sensul afectării sănătății omului, emisiile de CO₂ sunt îngrijorătoare deoarece ele contribuie la fenomenul de încălzire globală. Încălzirea globală apare atunci când radiația solară atinge suprafața terestră iar radiația infraroșie (termică) a suprafeței este absorbită de dioxidul de carbon (și alte gaze poliatomiche cum ar fi metanul, hidrocarburi nearse, gaze frigorifice și chimicale volatile) aflat în atmosferă, având ca rezultat creșterea temperaturii atmosferei. Cantitatea de CO₂ emisă de sistemele cu pile de combustie este în funcție conținutul de carbon al combustibilului și de eficiența sistemului. Conținutul de carbon al gazului natural este de 61 kg/Gcal, al țiteiului de 86 kg/Gcal iar al cărbunelui de 119 kg/Gcal.

E. Caracteristicile emisiilor pilelor de combustie

În Tabelul 2.6 se ilustrează caracteristicile emisiilor sistemelor cu pile de combustie, estimate fără dispozitive de control adiționale. Sistemele cu pile de combustie nu necesită dispozitive de control al emisiilor pentru a îndeplini reglementările prezente sau previzibile, în domeniu. Cele șase sisteme semnifică cele mai reprezentative și disponibile din punct de vedere comercial, pile de combustie și care consumă gaz natural, înglobate în sistem CHP, pentru o gamă de puteri cuprinsă între 10 kW și 2 MW.

Tabelul 2.6. Caracteristicile emisiilor pilelor de combustie

Analiza emisiilor	Sistem 1	Sistem 2	Sistem 3	Sistem 4	Sistem 5	Sistem 6
Capacitate electrică [kW]	200	10	200	250	2000	100
Eficiență electrică (HHV)	36%	30%	35%	43%	46%	45%
Tip pilă de combustie	PAFC	PEM	PEM	MCFC	MCFC	SOFC
Emisii						
NO _x (ppmv @ 15% O ₂)	1,0	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0
NO _x (lb/MWh)	0,03	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05
CO (ppmv @ 15% O ₂)	2,0	2,8	2,8	2,0	2,0	2,0
CO (lb/MWh)	0,05	0,07	0,07	0,04	0,04	0,04
VOC (ppmv @ 15% O ₂)	0,7	0,04	0,04	0,05	1,0	1,0
VOC (lb/MWh)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CO ₂ (lb/MWh)	1,135	1,360	1,170	950	890	910
Carbon (lb/MWh)	310	370	315	260	240	245

1 lb = 0.4536 kg

2.4. Concluzii

Evoluția sectorului energetic, în general, și a surselor de energie electrică, în particular, prezintă o serie de particularități complexe. Sectorul energetic are o influență puternică asupra altor sectoare de activitate ceea ce conduce la necesitatea unei dezvoltări durabile și în concordanță cu problemele de mediu.

La nivelul Uniunii Europene, legislația în domeniul surselor de energie regenerabile are la bază directiva CE/2009/28. Prin „Foaia de parcurs pentru energii regenerabile până în 2020”, au fost stabilite țintele la nivelul UE și țintele de țară pentru creșterea ponderii SRE în totalul surselor de energie electrică la 20%. Au fost prezentate măsurile luate în diferite sectoare economice, pentru atingerea acestor ținte și pentru diminuarea emisiilor de gaze cu efect de seră cu 30%.

La nivel mondial este prognozată a creștere a consumului peste capacitatea surselor primare bazate pe combustibili fosili. O analiză atentă a politicii energetice pe plan european și național, conduce la concluzia clară că sursele de energie nepoluante și regenerabile sunt considerate o alternativă fiabilă. În acest sens au fost realizate până la ora actuală o serie de centrale (unele în fază experimentală) pe întreg teritoriul UE, bazate pe o gamă largă de energii primare: biomasă, energie geotermală, energia mareelor, energie eoliană sau energie solară. De asemenea, sunt prezentate în lucrarea de față și perspectivele pe termen mediu și lung pentru realizarea de unități de producție a energiei electrice din SRE.

România, ca stat membru UE, și-a aliniat legislația națională din domeniul surselor regenerabile de energie la cerințele comunitare și s-a angajat să respecte țintele de țară impuse. Potențialul hidroenergetic este aproape complet exploatat, dar există și proiecte în derulare, chiar de mare anvergură (ex. hidrocentrala cu acumulare prin pompaj Tarnița). Parcurile eoliene au beneficiat de o dezvoltare semnificativă în ultima perioadă, în zonele cu potențial ridicat cum sunt cele din Dobrogea și Moldova. La centrala nucleară Cernavodă, urmează să fie instalate alte două reactoare (instalare condiționată de creșterea consumului la nivelul prognozat și realizarea centralei Tarnița). Pilele de combustie și restul surselor neconvenționale de energie identificate cu potențial pe plan național nu au beneficiat de o atenție importantă din partea producătorilor de energie electrică.

Pilele de combustie de tip PEM reprezintă o soluție fiabilă, dar necesită dezvoltarea unei infrastructurii complexe de producție și transport a hidrogenului. De asemenea, pentru implementarea lor la scară largă, încă este nevoie de cercetări în ceea ce privește tehnologia de fabricație. La nivelul UE, nu a fost acordată multă atenție cercetării în acest domeniu (o excepție o reprezintă Germania), însă în SUA, Canada și o parte din țările asiatice pilele de combustie reprezintă o prioritate în sectorul producerii de energie.

Datele privind evoluția consumului acoperă o plajă largă de valori prognozate, unele mai realiste în privința puterii instalate și a termenelor, altele ușor fanteziste. Acestea nu au efect doar asupra sectorului producerii de energie, cât și asupra dezvoltării rețelelor de transport al energiei electrice (RET). Deoarece pilele de combustie se pretează mai degrabă pentru generarea distribuită, utilizarea lor ca surse staționare poate avea un efect semnificativ în dezvoltarea rețelelor de distribuție a energiei electrice (RED).

Nu în ultimul rând, dezvoltarea surselor de energie, a infrastructurii de transport al combustibililor, a infrastructurii de transport al energiei electrice trebuie să se facă în condițiile dezvoltării sustenabile și în mod non-invaziv față de mediu (în concordanță cu normele și politica UE în acest domeniu).

În continuare se prezintă o sinteză a contribuțiilor personale:

- s-a realizat o sinteză documentată, în viziunea proprie a autorului, asupra rolului și locului energiilor regenerabile în dezvoltarea durabilă, atât pe plan mondial, cât european și național;
- elaborarea unei sinteze, documentată și argumentată, privind producerea de energie electrică în România din SRE;
- identificarea beneficiilor pilelor de combustie, care le fac atractive în folosirea lor ca surse independente de energie electrică;
- reliefa contribuției pe care o pot aduce pilele de combustie la limitarea gazelor cu efect de seră și la diminuarea schimbărilor climatice (în ton cu prevederile Protocolului de la Kyoto).

3. NOȚIUNI GENERALE DESPRE PILELE DE COMBUSTIE

Capitolul 3 prezintă câteva noțiuni introductive despre pilele de combustie. În prima parte, se face o analiză succintă a locului ocupat de pilele de combustie în rândul surselor de energie. În continuare sunt prezentate evoluția acestui sector și tipurile de pile de combustie care se folosesc la ora actuală.

Pentru tipul PEM-FC (pilă de combustie cu membrană schimbătoare de protoni) sunt descrise pe larg modul de funcționare și părțile componente. O atenție deosebită este orientată asupra managementului apei în membrană și asupra problemei otrăvirii stratului catalizator.

În continuare sunt prezentate reacțiile de bază, termodinamica și electrochimia pilor de combustie. Metodele de determinare a potențialului teoretic și a randamentului teoretic sunt bazate pe analogia cu dispozitivele convenționale de conversie a energiei. Este stabilită relația tensiunii celulei în funcție de densitatea de curent, considerând căderile de tensiune (polarizările) în interiorul celulei. Reprezentarea grafică a acestei relații este cunoscută drept curbă de polarizare.

3.1. Pilele de combustie – surse neconvenționale de energie electrică și termică

Pilele de combustie sunt dispozitive ce realizează conversia directă a energiei combustibilului în energie electrică și termică, cu un nivel scăzut de zgomot și aproape fără emisii poluante. Dintre diferitele tipuri de pile de combustie, cele cu membrană schimbătoare de protoni (PEM) promet a fi cele mai nepoluante față de mediul înconjurător. Avantajele acestora față de dispozitivele convenționale de conversie a energiei, includ atât eficiența cât și densitate de putere ridicată, dovedindu-se unice într-o gamă largă de aplicații energetice portabile, staționare și de transport.

Totuși, rămân o serie de provocări, incluzând durabilitate/siguranță, costuri și performanțe, în mod particular pentru aplicațiile staționare și cele din domeniul automobilelor, durata de viață fiind la ora actuală cea mai mare provocare. Cerințele DOE (US Department of Energy) pentru 2015, în domeniul aplicațiilor de transport, sunt de 500 ore pentru mașini mici și 20000 ore pentru autobuze, iar pentru sistemele cu cogenerare de energie sunt de aproximativ 40000 de ore. Momentan, durata de viață a vehiculelor cu pilă de combustie și a sistemelor staționare cu cogenerare de energie este undeva la 1700 ore, respectiv 10000 de ore [Pay2009]. În mod clar este nevoie de o cercetare și o dezvoltare intensivă care să rezolve problemele pe domeniul durabilității sau degradării pilor de combustie de tip PEM, pentru a atinge o comercializare sustenabilă a acestora.

Pilele de combustie de tip PEM sunt constituite din mai multe componente, incluzând catalizatori, suporturi pentru catalizatori, membrană, straturi de difuzie a gazului (GDL), plăci bipolare, sisteme de etanșare, și garnituri. Fiecare din aceste componente se pot degrada sau ceda în funcționare, acestea cauzând degradări ale sistemului cu pilă de combustie sau chiar defectarea acestuia. Degradarea componentelor include: dizolvarea de aliaje preferențiale în stratul catalizator, oxidarea suportului de carbon (coroziune), otrăvirea catalizatorului, dizolvarea membranei, pierderea grupurilor de acid sulfonic din stratul catalizator sau din membrană, creșterea filmului suprafeței plăcii

bipolare, modificări ale hidrofiliei în stratul catalizator și/sau în GDL, descompunerea politetrafluoroetilenei (PTFE) în stratul catalizator și/sau în GDL. Durabilitatea fiecărei componente este afectată de mulți factori interni cât și externi, incluzând proprietățile materialelor, condițiile de funcționare ale pilei de combustie (precum umiditatea, temperatura, tensiunea celulei, etc.), impurități din sistemul de alimentare, condiții de mediu (îngheț sau pornire la temperaturi scăzute), moduri de funcționare (precum pornire, oprire, ciclicitatea de potențial) și construcția componentelor. În plus, procesul de degradare al diferitelor componente este adesea interdependent în sistemele cu pilă de combustie, din acest motiv fiind necesar să se separe, analizeze, și înțeleagă sistematic fenomenul de degradare al fiecărei componente.

În acest proces de cercetare și dezvoltare, teste de durabilitate pe termen lung sunt adesea necesare pentru a evalua mecanismul de degradare al diferitelor componente și al sistemelor cu pilă de combustie corespunzătoare. În condiții normale de funcționare timp de câteva mii de ore, folosirea unei pile de combustie devine costisitoare și în general dificilă. Acestea se datorează modificării în timp a structurii membranei și a migrării particulelor de catalizator spre periferia membranei. În consecință, sunt necesare metode de test accelerate, care să faciliteze o înțelegere rapidă a problemelor de durabilitate și care să permită implementarea în timp util a strategiilor de diminuare a acestora.

3.1.1. Scurt istoric al dezvoltării pilelor de combustie

Principiul pilelor de combustie datează de la începutul secolului XIX, fiind legat de numele lui Henry Davy. Posibilitatea realizării lor a fost demonstrată în 1839 de William Grove. Conform [CorDrGB], experimentul său a pornit de la descompunerea apei în oxigen și hidrogen la trecerea curentului electric (electroliza apei). Grove a încercat inversarea acestei reacții, folosind hidrogenul și oxigenul drept reactanți. În Fig. 3.1 este prezentată instalația folosită. Grove a folosit 4 celule mari, fiecare conținând oxigen la catod și hidrogen la anod și electrozi de platină. Un capăt al electrozilor este scufundat într-un bazin ce conține acid sulfuric. Electrocul catodic are celălalt capăt izolat într-un tub ce conține oxigen, iar capătul celui anodic este izolat într-un tub ce conține hidrogen. Grove a constatat că între cei doi electrozi circulă un curent constant. Consumatorul folosit este reprezentat de cele două celule mai mici așezate superior în care are loc electroliza apei. De asemenea a notat că în tuburile de la anod și catod se formează apă, iar nivelul acesteia crește. Grove și-a numit invenția „baterie cu gaz”.

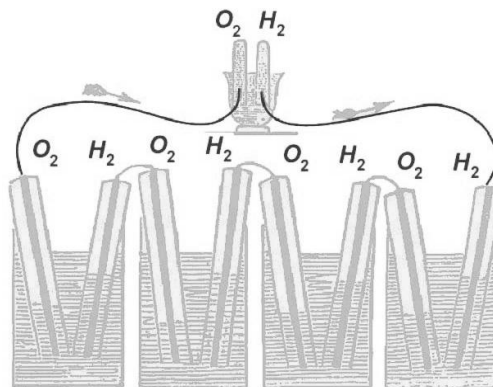


Fig. 3.1. Experiența lui Grove [WikiFC]

Cincizeci de ani mai târziu, în 1889, L. Monde și C. Langer își aduc aportul în perfecționarea pilei prin observarea fenomenului de diminuare în timp a reactivității negrului de platină în contact cu electrolitii și de prelungire a duratei de viață a pilei de combustie prin păstrarea electrolitului în materiale poroase neconductive. Tot lor li se datorează și termenul de „pila de combustie”. [AmeHiFC]

În 1913 K. Siegl reducea costul pilei prin depunerea platinei pe cărbune. În 1955, W. Thomas Grubb, un chimist al companiei General-Electric, a modificat designul original al pilei de combustie prin realizarea unui electrolit sub forma unei membrane schimbătoare de protoni din polistiren sulfonat. Trei ani mai târziu un alt chimist al General Electric, Leonard Niedrach a dezvoltat o metodă de depunere a catalizatorului direct pe membrană. Pila de combustie îmbunătățită de cei doi, cunoscută sub denumirea „Grubb-Niedrach”, a atras interesul NASA și McDonnell Aircraft, fiind ulterior folosită în proiectul Gemini. [WikiFC]

În 1939, inginerul britanic Francis Thomas Bacon realizează o pilă pentru aplicații staționare cu puterea de 5 kW. În anul 1959 reușește să alimenteze o mașină industrială pentru sudură folosind o pilă de 5 kW. Pratt and Whitney licențiază patentele lui Bacon pentru America, iar pila acestuia devine folosită în programul spațial al NASA pentru producerea de energie electrică și apă potabilă. În același an, o echipă condusă de Harry Ihrig construiește un tractor cu o pilă de combustie de 15 kW pentru firma Allis-Chalmers. Această pilă de combustie folosește hidroxid de potasiu drept electrolit și hidrogen și oxigen drept reactanți. În 1991, este dezvoltat primul automobil cu pilă de combustie de către Roger Billings. [WikiFC]

3.1.2. Tipuri de pile de combustie

Clasificarea pilelor de combustie, poate fi realizată după mai multe criterii, cum ar fi [Smi2002]:

- a) după tipul Reacției ElectroMotoare Active (REMA), deosebit:
 - REMA ireversibilă, caracterizează pilele primare la care energia electrică se produce prin consumarea unor reactanți aflați în cantitate limitată la electrozi:
 - dacă odată cu epuizarea reactanților și acumularea produșilor reacției, pila este scoasă definitiv din funcțiune atunci avem de-a face cu o pilă galvanică (sau de tip voltaic);
 - dacă la electrozi se realizează un flux de reactanți, care să înlocuiască cantitatea epuizată de reacțiile chimice ce au loc și dacă produșii reacției sunt evacuați continuu din zona de reacție, atunci pila poate funcționa neîntrerupt și se numește pilă de combustie.
 - REMA este reversibilă, reactanții de la electrozi consumați în urma furnizării energiei electrice sunt regenerați prin electroliză; această pilă secundară poate fi utilizată în mai multe cicluri de descărcare - încărcare și este cunoscută sub numele de acumulator electric.
- b) după starea de agregare a reactanților, deosebit:
 - pile uscate, care pot fi:
 - cu membrană de rășină (polimer);
 - cu schimbător de ioni;
 - cu structură cristalină.
 - pile umede, care pot fi:
 - cu soluție apoasă;
 - cu topitură.
- c) după combustibilul folosit, se disting:
 - pile cu hidrogen;
 - pile cu gaz reformat sau pile indirecte;

- pile cu alcooli și derivați oxigenați cel mai utilizat fiind metanolul;
 - pile cu hidrocarburi;
 - pile cu compuși ai azotului - hidrazină;
- d) după temperatura de funcționare, există pile:
- de temperatură joasă, aproximativ 80°C;
 - de temperatură medie sau pile calde, în jur de 200°C chiar 300°C;
 - de temperatură înaltă (pile fierbinți), de la 400°C până la 800°C sau 1000°C.

În practică se utilizează în special 5 tipuri de pile de combustie aflate în dezvoltare.

Acestea se clasifică după electrolitul folosit și după temperatura de funcționare:

- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell/Polymer Electrolyte Membrane, pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni);
- AFC (Alkaline Fuel Cell), pile de combustie alcaline;
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), pile de combustie cu acid fosforic;
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), pile de combustie cu carbonat lichid;
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), pile de combustie cu oxid solid.

Fiecare tip de pilă funcționează la o temperatură optimă, care realizează un echilibru între conductivitatea ionică și stabilitatea componentelor. Această temperatură diferă de la un tip de pilă la altul. Pila bazată pe o conducție cu cationi (protoni) generează apă la catod, iar pila bazată pe conducția de anioni generează apă la anod. În Tabelul 3.1 prezintă caracteristicile fundamentale ale fiecărui tip de pilă de combustie menționat anterior [Leit2005, Luk2001, Wil2005]. O prezentare mai detaliată a principalelor tipuri de pile de combustie aflate în uz la ora actuală, este prezentată în Anexa A3.1.

Tabelul 3.1. Caracteristicile principalelor tipuri de pile de combustie [Ard2008]

Caracteristici	Tipul pilei	PEMFC
Electrolitul		Ioni H ⁺ (membrană de polimer schimbătoare de ioni)
Reacția electrochimică		Anod: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Catod: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
Temperatura de lucru		65–85 °C
Reformare externă		Da
Oxidant		Aer sau O ₂
Construcție tipică		Plastic, metal sau carbon
Catalizator		Platină
Eliminarea apei produse		Evaporare
Aplicații importante		Aerospațial, maritim, transporturi, surse mobile și fixe
Combustibilul stocat		H ₂
Caracteristici speciale		Randament mare în funcționare, densitate mare de putere
Randamentul electric mediu (DG la HHV)		30 %
Limitele energiei specifice furnizate		1.69 - 3.94 kWh/m ³
Costuri estimate de fabricație a pilelor		2500 - 5000 \$/kW
Costuri estimate ale funcționării		5 - 11 ¢/kWh
Gama de puteri nominale		50 kW
Avantaje		<ul style="list-style-type: none"> • Electrolit solid • Probleme reduse cu coroziunea • Temperatura scăzută • Pornirea rapidă
Dezavantaje		<ul style="list-style-type: none"> • Catalizator scump • Necesită combustibil pur • Pierderi de căldură mici
Elemente de contaminare		CO, NH ₃ și sulf

Tipul pilei	AFC
Caracteristici	
Electrolitul	Ioni OH ⁻ (soluție apoasă de hidroxid de potasiu)
Reacția electrochimică	Anod: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Catod: $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
Temperatura de lucru	90 - 260 °C
Reformare externă	Da
Oxidant	Aer purificat, O ₂
Construcție tipică	Plastic metal
Catalizator	Platină
Eliminarea apei produse	Evaporare
Aplicații importante	Aerospațial, maritim, transporturi, surse mobile și fixe
Combustibilul stocat	H ₂
Caracteristici speciale	Randament mare, numai cu H ₂ și O ₂ pure
Randamentul electric mediu (DG la HHV)	35 %
Limitele energiei specifice furnizate	2.11- 4.88 kWh/m ³
Costuri estimate de fabricație a pilelor	3500 - 4000 \$/kW
Costuri estimate ale funcționării	2 - 3 ¢/kWh
Gama de puteri nominale	250 kW
Avantaje	<ul style="list-style-type: none"> • Reacție rapidă la catod • Performanță ridicată
Dezavantaje	<ul style="list-style-type: none"> • Cheltuieli suplimentare cu eliminarea CO₂ • Ventilație necesară
Elemente de contaminare	CO, CO ₂ și sulf

Tipul pilei	PAFC
Caracteristici	
Electrolitul	Ioni H ⁺ (acid fosforic soluție)
Reacția electrochimică	Anod: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Catod: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
Temperatura de lucru	190-210 °C
Reformare externă	Da
Oxidant	Aer sau aer îmbogățit
Construcție tipică	Carbon, ceramică poroasă
Catalizator	Platină
Eliminarea apei produse	Evaporare
Aplicații importante	Transporturi și surse fixe
Combustibilul stocat	H ₂
Caracteristici speciale	Randament limitat, probleme de coroziune
Randamentul electric mediu (DG la HHV)	40 %
Limitele energiei specifice furnizate	1.60 - 3.71 kWh/m ³
Costuri estimate de fabricație a pilelor	3500 - 4000 \$/kW
Costuri estimate ale funcționării	2 - 3 ¢/kWh
Gama de puteri nominale	250 kW
Avantaje	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiență ridicată • Flexibilitate a purității combustibilului
Dezavantaje	<ul style="list-style-type: none"> • Catalizator de platină • Greutate și dimensiuni mari
Elemente de contaminare	CO < 1%, sulf

Caracteristici	Tipul pilei	MCFC
Electrolitul		Ioni CO_3^{2-} (topitură lichidă de carbonat Li, Ka eutectic)
Reacția electrochimică		Anod: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ Catod: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Temperatura de lucru		650–700 °C
Reformare externă		Nu
Oxidant		Aer
Construcție tipică		Metale de temperatură ridicată sau ceramice poroase
Catalizator		Nichel
Eliminarea apei produse		Abur
Aplicații importante		Maritim și surse fixe
Combustibilul stocat		H_2 , CO
Caracteristici speciale		Proces de reglare complex, probleme de coroziune
Randamentul electric mediu (DG la HHV)		45 %
Limitele energiei specifice furnizate		1.98 - 4.59 kWh/m ³
Costuri estimate de fabricație a pilelor		2500 - 4000 \$/kW
Costuri estimate ale funcționării		5 - 9 ¢/kWh
Gama de puteri nominale		100 kW - 3 MW
Avantaje		<ul style="list-style-type: none"> • Eficiență ridicată • Flexibilitate a purității combustibilului • Catalizatori variați
Dezavantaje		<ul style="list-style-type: none"> • Viteză mare de coroziune • Fiabilitate scăzută • Pornire lentă
Elemente de contaminare		sulf
Caracteristici	Tipul pilei	SOFC
Electrolitul		Ioni O^{2-} (matrice ceramică stabilizată cu ioni oxid liberi)
Reacția electrochimică		Anod: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ Catod: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Temperatura de lucru		750 - 1000 °C
Reformare externă		Nu
Oxidant		Aer
Construcție tipică		Ceramică sau metale de temperatură ridicată
Catalizator		Peroxizi ceramici
Eliminarea apei produse		Abur
Aplicații importante		Transporturi și surse fixe
Combustibilul stocat		H_2 , CO, CH_4
Caracteristici speciale		Folosește gaz natural și materiale ceramice
Randamentul electric mediu (DG la HHV)		50 %
Limitele energiei specifice furnizate		2.11 - 4.88 kWh/m ³
Costuri estimate de fabricație a pilelor		2500 - 5000 \$/kW
Costuri estimate ale funcționării		2 - 7 ¢/kWh
Gama de puteri nominale		200 kW --3MW
Avantaje		<ul style="list-style-type: none"> • Eficiență ridicată • Flexibilitate a purității combustibilului • Electroliț solid
Dezavantaje		<ul style="list-style-type: none"> • Viteză mare de coroziune • Fiabilitate scăzută • Pornire lentă
Elemente de contaminare		sulf

3.2. Pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEM)

3.2.1. Scurtă prezentare

O pilă de combustie este realizată prin înserierea unui anumit număr de celule, în funcție de tensiunea și puterea dorite. Descrierea modului de funcționare, a părților componente și analiza influenței diferiților parametri sunt prezentate la nivel de celulă.

În Fig. 3.2 este prezentată schema de principiu a unei celule cu membrană schimbătoare de protoni.

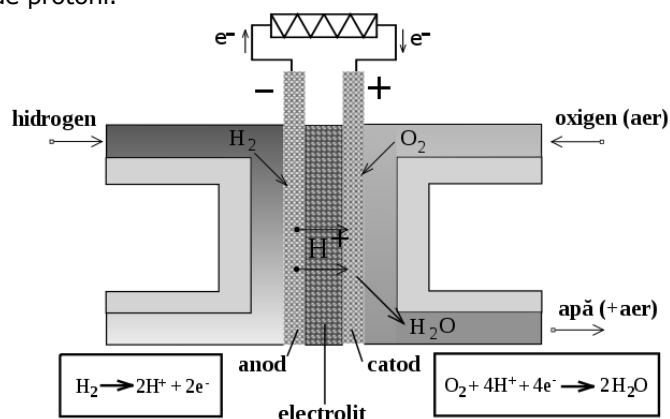


Fig. 3.2. Structura unei celule hidrogen-oxigen [WikiPC]

Electrolitul pilelor de tip PEM este reprezentat de un polimer solid și anume acidul perfluorosulfonic. Cea mai folosită membrană este produsă de Dupont și are denumirea comercială de Nafion. Deoarece membrana are caracter acid, ionii transportați sunt ionii de hidrogen (protoni). Gazele reactante pentru acest tip de pilă sunt hidrogenul pur și oxigen sau aer. Membrana electrolitică este acoperită cu un catalizator pe substrat de carbon, catalizatorul fiind în contact direct cu stratul de difuzie a gazului și electrolitul, având rol de electrod. Ansamblul format din electrolit, straturile catalizatoare și straturile de difuzie poartă denumirea de ansamblu MEA (Membrane Electrode Assembly). Stratul catalizator este realizat din platină, primele modele de pile de combustie având nevoie de o cantitate mare de platină pentru a funcționa. Tehnologia de realizare a catalizatorului a fost îmbunătățită foarte mult, reducându-se această cantitate de la 28 mg/cm² la 0,2 mg/cm². Materialele nobile sunt folosite datorită temperaturilor mici și mediului acid din celulă.

Un alt aspect important în funcționarea PEMFC este managementul apei. Pentru a funcționa corect, membrana polimerică trebuie să fie umidificată. Dacă membrana este prea uscată nu vor fi destui ioni de acid care să asigure transportul protonilor. Dacă membrana este prea umedă (inundată) porii stratului de difuzie vor fi obturați și gazele reactante nu mai ajung la catalizator. În pilele de combustie de tip PEM apa este formată la catod. Evacuarea apei se face prin menținerea unei anumite temperaturi și a unui anumit debit astfel încât apa să fie evaporată. În această situație se folosește un umidificator extern care pompează apa la anod.

Otrăvirea catalizatorului reprezintă o altă problemă majoră. Catalizatorul de platină este extrem de activ și are o afinitate mai mare spre monoxidul de carbon și produsele pe bază de sulf decât față de oxigen. Monoxidul de carbon creează legături puternice cu catalizatorul împiedicând astfel pătrunderea gazelor de reacție.

Monoxidul de carbon apare când se folosește hidrogen de la un reformator sau aer dintr-un mediu poluat. Otrăvirea cu monoxid de carbon este reversibilă, însă tratarea acestui fenomen se realizează cu costuri suplimentare.

Primele pile de combustie de tip PEM au fost realizate în anii 1960 în cadrul programului spațial american. În momentul de față cercetarea în acest domeniu se axează pe integrarea pilelor de tip PEM în aplicații automotiv. Pilele PEM funcționează la temperaturi între 60-100°C și produc densități de putere între 0,35-0,6 W/cm².

Printre avantajele acestor tipuri de pile se numără:

- funcționarea la temperaturi scăzute
- pornire rapidă
- densități de curent mari; dimensiune redusă
- electrodul este solid; își păstrează integritatea
- singurul lichid fiind apa, posibilitatea coroziunii este scăzută

Printre principalele dezavantaje se regăsesc costurile materialelor nobile și membranei și a riscului ridicat de otrăvire al catalizatorului.

La ora actuală sunt conturate clar trei domenii distincte de utilizare a pilelor de combustie, domenii asupra cărora se concentrează și cercetarea: aplicațiile staționare [Aud2003], [Ebe2004], [Pre2004], [Gag2005], [Tom2007], aplicațiile mobile [Pau2003], [Wil2006], [Yin2011], [Bre2012], [Tha2012] și aplicațiile portabile [Kat2000], [Bos2010], [Tar2011], [Joo2012], [Woo2012].

[Aud2003] abordează problema integrării pilelor de combustie în sistemul de distribuție, sub forma generării distribuite. Sunt tratate probleme legate de limitele puterii disponibile și de cost. Sunt prezentate dificultățile care apar în asigurarea protecției rețelei de distribuție în contextul folosirii generării distribuite. Se propun soluții pentru asigurarea selectivității protecțiilor.

[Ebe2004] afirmă că pilele de combustie pot reprezenta pe termen mediu, o alternativă la motoarele cu ardere internă sau folosite în aplicații staționare pot fi folosite chiar pentru realizarea de centrale de ordinul mega-vaților. În această lucrare sunt publicate rezultatele obținute în urma dezvoltării și testării unei membrane pentru pile de tip PEM cu o putere de până la 50 kW și o tensiune la borne de 220/127V.

În [Pre2004] sunt descrise specificațiile tehnice adoptate pentru realizarea unui sistem cu pilă de combustie de putere mică. Atenția este focalizată pe sistemul de stocare a hidrogenului realizat dintr-un rezervor cu hidrizi de metal. De asemenea, sunt prezentate tehnicile adoptate pentru a asigura dizolvarea hidrogenului într-un ritm corespunzător în timpul funcționării pilei. Sunt identificate posibilități de integrare a acestor sisteme atât în aplicații staționare cât și în aplicații mobile.

În [Gag2005] se prezintă un studiu realizat pentru a determina caracteristica de funcționare a unei pile de tip PEM. Se realizează un model matematic pentru regimul staționar, care este apoi validat pe o pilă ReliOn de 1 kW. La final este atinsă problema viabilității pilelor de combustie.

În [Tom2007] se prezintă o sinteză a evoluției modelelor matematice și a strategiilor de control pentru pile de combustie folosite în aplicații staționare. Problema principală abordată, este reprezentată de îmbătrânirea materialelor din care se realizează membrana pentru pile de tip PEM și de tip SOFC.

În [Kat2000] este prezentat un sistem portabil alimentat cu o pilă de combustie de tip PEM, de 1 kW. Sistemul integrează pila, butelia de hidrogen, un convertor, sistemul de control și alte componente, într-un volum de 275 l și are o masă de 120 kg. Ansamblul este capabil să asigure puterea de 1 kW timp de 3 ore, consumând 10 l de hidrogen. Sistemul este folosit pentru asigurarea energiei de rezervă pe termen lung, în combinație cu o sursă neîntreruptibilă (UPS).

[Bos2010] identifică cerințele principale pentru sursele portabile ca fiind: creșterea timpului de funcționare, scăderea greutateii, a costului și a volumului. În această lucrare este descris un sistem hibrid cu pilă de combustie și baterii pentru alimentarea unei camere digitale. Se afirmă că algoritmul de control propus poate fi aplicat oricărei aplicații portabile. Strategia de control elimină necesitatea fazei de pre-încălzire și evită inundarea membranei. Rezultatele simulărilor demonstrează că performanța pilei și timpul de funcționare al bateriei nu sunt afectate de regimurile tranzitorii.

[Tar2011] prezintă un design inovator pentru sisteme portabile cu pile de combustie. Sistemul folosește supercapacitoare pentru stocarea energiei, eliminând astfel circuitele pentru pornirea pilei de combustie necesare în cazul folosirii bateriilor. Sistemul de control permite încărcarea autonomă a supercapacitoare și funcționarea normală a pilei. Testele sunt realizate pe o pilă de 20 W. De asemenea, este prezentată o metodologie pentru dimensionare supercapacitoarelor.

În [Joo2012] se prezintă un algoritm de control pentru asigurarea funcționării stabile a unui sistem portabil cu pilă de combustie. Sistemul folosește un convertor *buck* pentru pila de combustie legat în paralel cu un convertor bidirecțional pentru baterii. Algoritmul ține cont de starea pilei, starea de încărcare a bateriilor și de condițiile sarcinii. Rezultatele experimentale confirmă eficiența algoritmului propus.

[Woo2012] analizează cinci structuri hibride diferite, realizate cu pilă de combustie și baterii, pentru a determina configurația optimă pentru realizarea unui sistem portabil de 150 kW. După stabilirea configurației optime, fiecare componentă este proiectată pentru a se obține un compromis între gabarit, complexitatea strategiei de control, eficiență și cost. Prototipul prezintă stabilitate ridică pe durata regimurilor tranzitorii.

În [Pau2003] este investigată posibilitatea înlocuirii bateriilor convenționale de către pilele de combustie în aplicațiile mobile. Sunt evidențiate dezavantajele bateriilor în comparație cu pilele de combustie, în special durata de viață. Sunt identificate posibilitățile de producere a hidrogenului, care să ofere o autonomie sporită pilelor de combustie. Concluziile lucrării sunt optimiste în ceea ce privește viitorul pilelor de combustie.

În [Wil2006] este prezentat un robot didactic modificat pentru a fi alimentat de la pilă de combustie de tip PEM. S-a demonstrat că performanța sistemului cu pilă de combustie este echivalentă cu cea înregistrată în cazul alimentării cu baterii, dar costul este de 50 de ori mai mare.

În [Yin2011] se prezintă în detaliu un sistem mobil cu pilă de combustie pentru asigurarea alimentării cu energie în situații de urgență. Eficiența strategiei de control adoptate este probată folosind o mașină demonstrativă. Rezultatele obținute în timpul testului arată o eficiență aproape egală cu cea a generatoarelor clasice.

În [Bre2012] se prezintă un model matematic pentru regimul dinamic al pilelor de combustie de tip PEM pentru aplicații mobile. Modelul a fost construit ținând cont de bilanțul de masă și principiile electrochimice. Aerul este umidificat de un umidificator pasiv ce nu produce pierderi de putere suplimentare în sistem. Modelul este util pentru proiectarea vehiculelor hibride.

[Tha2012] folosește o pilă de combustie de tip PEM pentru alimentarea cu energie electrică a unui robot care îndeplinește misiuni de lungă durată. Se demonstrează că alimentarea cu pilă de combustie conduce la o autonomie mai mare decât alimentarea cu acumulatori. Stocarea hidrogenului se face într-un rezervor cu hidură de litiu. Această metodă permite captarea apei din atmosferă și reciclarea apei produse de pilă.

3.2.2. Principiu de bază

La baza funcționării pilelor de combustie stă reacția de combustie indirectă a hidrogenului.



În urma acestei reacții pe lângă energia termică, se produce și energie electrică. În fig. 3.3 este reprezentat principiul de bază așa cum a fost demonstrat de Grove în 1839.

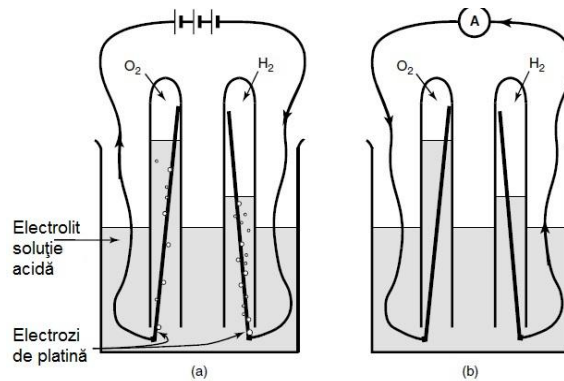


Fig. 3.3. Electroliza apei [Lar2003]

Curentul produs în cadrul acestui experiment este foarte mic din două motive:

- suprafața de contact dintre gaz, electrod și electrolit este mică;
- distanța dintre electrozi este mare și rezistența electrică a electrolitului este mare.

Pentru a elimina aceste probleme electrozii se construiesc sub formă de plăci iar stratul de electrolit este subțire (fig. 3.4). Electrocul este poros pentru a permite trecerea gazului și pătrunderea moleculelor electrolitului în electrod. În acest fel se maximizează suprafața de contact dintre electrod, electrolit și gaz.

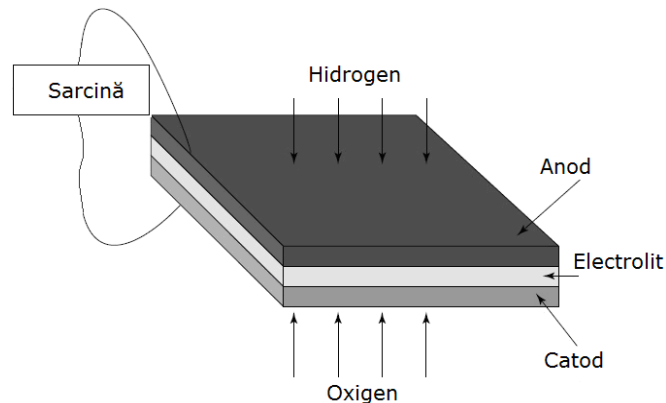


Fig. 3.4. Ansamblul catod-electrolit-anod [Lar2003]

Pentru o mai bună înțelegere a producerii curentului electric se scriu reacțiile la anod și catod:



Pe partea anodică hidrogenul ionizează eliberând electronii, iar pe partea catodică oxigenul reacționează cu acești electroni și cu protonii de hidrogen pentru a forma apa. Pentru continuitatea acestor reacții, electronii trebuie să circule de la anod la catod printr-un circuit extern iar protonii prin electrolit.

Anumiți polimeri care conțin protoni de hidrogen liberi sunt folosiți pentru realizarea electrolitului, aceste materiale poartă denumirea de membrană schimbătoare de protoni. Din reacțiile 3.2 și 3.3 se observă că este nevoie de două molecule de hidrogen pentru fiecare moleculă de oxigen, acest echilibru fiind reprezentat în fig. 3.5.

Este de menționat că doar protonii trebuie să treacă prin membrană. Dacă electronii ar trece prin membrană și nu prin circuitul electric exterior aceștia sunt considerați pierduți și are loc combustia directă.

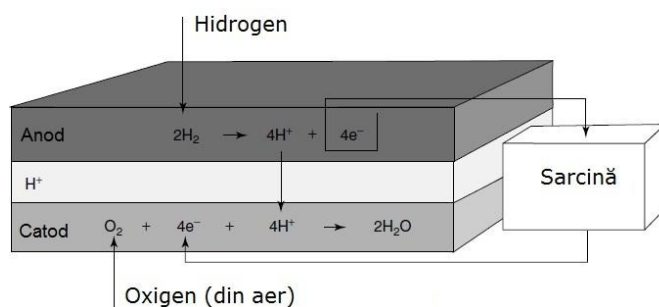


Fig. 3.5. Reacțiile la electrozi și circulația sarcinii electrice pentru o celulă PEM [Lar2003]

3.3. Părți componente ale unei celule a pile de combustie

Componenta de bază a celulei este membrana realizată din polimeri, care permite circulația protonilor. De ambele părți ale membranei se află electrozi poroși. Este necesar să fie poroși deoarece gazele de reacție trebuie să ajungă la interfața dintre electrod și membrană, unde au loc reacțiile chimice. Între membrană și electrozi este inserat un strat catalizator pentru accelerarea reacțiilor care au loc în pilă. Acest strat poate să facă parte din structura membranei sau a electrodului poros, în funcție de procesul de fabricație.

Ansamblul format din straturile descrise mai sus poartă numele de MEA (Membrane-Electrode-assembly). Ansamblul MEA este mărginit de plăcile bipolare, care au rolul de a colecta și conduce curentul electric, conectând anodul și catodul în cazul inserării celulelor pentru obținerea pilelor (stack). De asemenea ele au în componență canale de curgere a gazelor reactante și asigură rigiditatea celulei.

Cu toate că celula de combustie este în aparență un dispozitiv simplu, foarte multe procese au loc în același timp. Este important să înțelegem aceste procese, felul în care se influențează unul pe celălalt și dependența lor de modul de realizare al componentelor și proprietățile materialelor. Modificarea și unui parametru al celulei are drept consecință modificarea a cel puțin doi alți parametri și cel puțin unul din aceștia va avea un efect opus celui dorit.

Procesele care au loc în interiorul celulei sunt reprezentate în fig. 3.6 și au fost numerotate după cum urmează:

1. Curgerea gazelor prin canale;
2. Difuzia gazului în stratul poros;
3. Reacțiile electrochimice, inclusiv cele intermediare;
4. Transferul protonilor prin membrana polimerică;

5. Transferul electronilor prin elementele conductoare spre sarcina electrică;
6. Transferul apei prin membrană;
7. Circulația apei prin stratul poros și straturile de difuzie;
8. Curgerea în două faze a gazului nefolosit;
9. Transferul de căldură prin conducție și convecție.

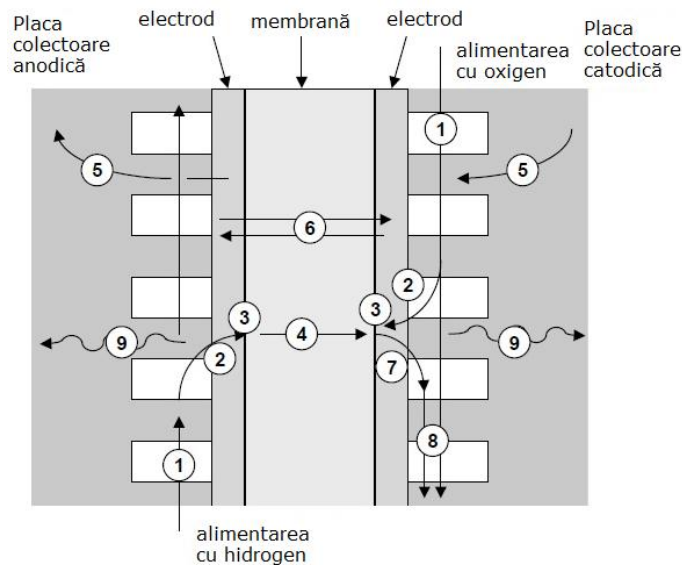


Fig. 3.6. Principalele componente și procese dintr-o celulă [Bar2005]

Proiectarea componentelor și proprietățile materialelor trebuie să fie astfel adaptate încât să producă obstrucții și pierderi minime. În unele componente au loc mai multe procese, care de multe ori necesită condiții contradictorii. Din acest motiv proprietățile materialelor și proiectarea celulei trebuie să fie optimizate. De exemplu stratul de difuzie a gazului trebuie să fie optimizat pentru o difuzie facilă și în același timp să nu permită apei să se acumuleze în pori. Mai mult de atât stratul de difuzie trebuie să fie bun conductor electric cât și termic.

3.3.1. Membrana

Membrana trebuie să aibă următoarele proprietăți:

- să fie bună conductoare de protoni;
- să fie o barieră pentru gazele reactante;
- să nu se deterioreze din punct de vedere chimic sau mecanic în mediul din celulă.

În mod normal membranele sunt realizate din ionomeri ai acidului perfluorcarbon-sulfonic (PSA). Acesta este practic un copolimer al tetrafluoroetilenei și diferiți monomeri ai perfluorosulfonatului. Cel mai cunoscut material este produs de DuPont și se numește Nafion, structura chimică fiind reprezentată în Fig. 3.7.

Grupul SO_3H are o legătură ionică, prin urmare la sfârșitul lanțului există un ion negativ SO_3^- și un ion pozitiv de hidrogen, această structură numindu-se ionomer. Datorită naturii ionice capetele lanțului tind să se grupeze cu structura generală a membranei.

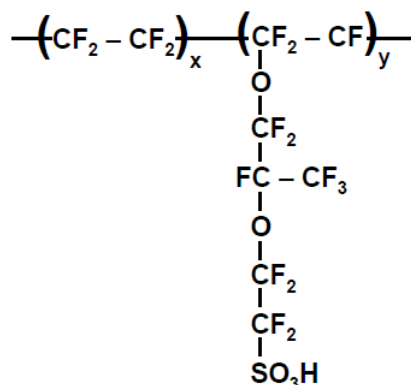


Fig. 3.7. Structura chimică a Nafionului [Ard2008]

Structurile pe bază de teflon au un caracter puternic higrofob, iar acidul sulfonic are un caracter puternic higrofil. Acest gen de materiale absorb o cantitate mare de apă. Mișcarea ionilor de hidrogen în regiunile bine hidratate face aceste materiale conductoare de protoni.

Membranele de Nafion se realizează în diferite dimensiuni, prin extrudare. Greutatea și grosimea sunt codificate prin litera N urmată de 3-4 cifre. Primele două cifre reprezintă greutatea echivalentă împărțită la 100, iar următoarele grosimea în milimetri. De exemplu Nafion N117 are greutatea echivalentă (GE) de 1100 și grosimea de 0,178 milimetri. Greutatea echivalentă a unui polimer exprimată în grame echivalent (geq-1) se calculează cu ecuația:

$$GE = 100n + 446 \quad (3.4)$$

unde: n - numărul de grupări tetrafluoroetilenă (TFE) din monomer.

3.3.1.1. Asimilarea apei

Conductivitatea protonică a unei membrane de polimer este puternic dependentă de structura membranei și conținutul de apă. Conținutul de apă în membrană este exprimat în grame de apă pe grame de polimer uscat sau numărul de molecule de apă pe numărul de grupări de acid sulfonic din polimer $\lambda = N(\text{H}_2\text{O})/N(\text{SO}_3\text{H})$. Cantitatea maximă de apă în membrană depinde puternic de starea apei folosite. Pentru echilibrarea membranei de Nafion este nevoie de aproximativ 22 de molecule de apă în stare lichidă pe gruparea de acid sulfonic sau de 14 molecule de apă în stare de vapori. Cantitatea de apă în stare lichidă depinde și de tratarea membranei. În Zawodzinski [Zaw1993a, Zaw1993b], se arată că pentru o membrană uscată complet la o temperatură de 105°C este nevoie de mai puțină apă decât în cazul unei membrane uscate la temperatura camerei. Pentru membrana uscată la temperatura de 105°C $\lambda = 12 \dots 16$, iar în al doilea caz $\lambda = 22$. Acestea pot fi explicate prin modificările morfologice ale polimerului la temperaturi înalte. Asimilarea apei în stare de vapori este mai relevantă pentru funcționarea pilelor de combustie unde gazele reactante sunt umidificate.

Forma generală a izotermei pentru polimeri schimbători de protoni este prezentată în Fig. 3.8. Se observă doi pași diferiți în absorbția apei în stare gazoasă:

- zona cu activitate scăzută $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 \dots 0,75$, asimilarea de apă crește la $\lambda = 5$;
- zona cu activitate ridicată $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,75 \dots 1$, asimilarea de apă crește brusc la $\lambda = 14$.

Prima fază corespunde asimilării de apă prin solvatarea ionilor în membrană, iar a doua fază corespunde umplerii cu apă a porilor și a polimerilor. Diferența dintre asimilarea apei în stare lichidă și asimilarea apei în stare gazoasă poartă numele de „paradoxul lui Schroeder” [Got1997]. O explicație posibilă este condensarea apei în stare gazoasă în interiorul polimerului în zona puternic hicrofobă, având ca rezultat o asimilare mai mică decât dacă s-ar folosi apă în stare lichidă.

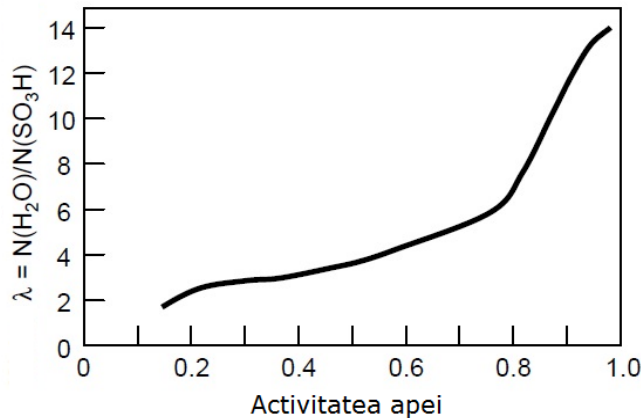


Fig. 3.8. Asimilarea apei în membrană la temperatura de 30°C [Zaw2004]

Conform [Zaw1993b] ecuația care exprimă relația dintre activitatea apei la suprafața membranei și conținutul de apă este:

$$\lambda = 0,043 + 17,18 \cdot a - 39,85 \cdot a^2 + 36 \cdot a^3 \quad (3.5)$$

unde: $a = p / p_{sat}$ – activitatea apei; p – presiunea parțială a apei; p_{sat} – presiunea de saturație la o temperatură dată.

3.3.1.2. Proprietățile fizice ale membranei

Asimilarea apei are ca efect modificarea dimensiunilor membranei, acesta fiind un aspect important în proiectarea pilelor de combustie. Conform [Doy2003, Naf2004], membranele de Nafion pot să își modifice dimensiunile cu până la 10%. Pentru diferite cantități de apă, dimensiunile unei membrane de Nafion sunt prezentate în Tabelul 3.2.

În 1995 a fost introdusă membrana Gore-Select de către firma W. L. Gore and Associates Inc. Aceasta este o membrană ranforsată din politetrafluoroetilenă expandată, concepută special pentru PEM-FC [Cle2003a]. Această ranforsare a permis folosirea ionomerilor cu proprietăți mecanice scăzute. În comparație cu membrana Nafion, Gore-Select are o rezistență mecanică mai mare, stabilitate dimensională mai bună, permeabilitatea gazului mai scăzută și o conductibilitate protonică mai mare.

Tabelul 3.2. Proprietățile mecanice ale unei membrane Nafion (GE=1100)

Proprietate	50% RH, 23°C	Îmbibată cu apă, 23°C	Îmbibată cu apă, 100°C
Modificarea grosimii (%)	–	10	14
Expansiune liniară (%)	–	10	15
Modul de elasticitate (kPa)	249	114	64
Rezistența la tracțiune (kPa)	43	34	25
	32	26	24
Elongația la rupere (%)	225	200	180
	310	275	240

3.3.1.3. Conductivitatea protonică în membrană

Conductivitatea protonică (κ), reprezintă cea mai importantă funcție a membranei polimerice. Densitatea purtătorilor de sarcină într-o membrană conductoare de protoni cu o greutate echivalentă $GE = 1100$ este similară cu cea a unui mol de soluție apoasă de acid sulfuric. Mobilitatea protonului într-o membrană complet hidratată este doar cu un ordin de mărime mai mică decât în soluție apoasă de acid sulfuric. Prin urmare conductivitatea protonică a unei membrane complet hidratată este de $0,1 \text{ S/cm}$ la temperatura camerei. Conductivitatea unei membrane PFSA este o funcție puternic dependentă de conținutul de apă și de temperatură (fig. 3.9, 3.10).

Peste valori ale asimilării de apă de $\lambda=5$, conductivitatea protonică depinde aproape liniar de conținutul de apă. Sub această valoare, în jurul grupărilor de acid sulfonic nu este destulă apă, protonii fiind izolați de către aceste grupări. Pentru $\lambda=14$ (membrană echilibrată cu apă în stare gazoasă) conductivitatea are valoarea $0,06 \text{ S/cm}$. Pentru o membrană imersată în apă la o temperatură de 80°C valoarea conductivității ajunge la $0,18 \text{ S/cm}$.

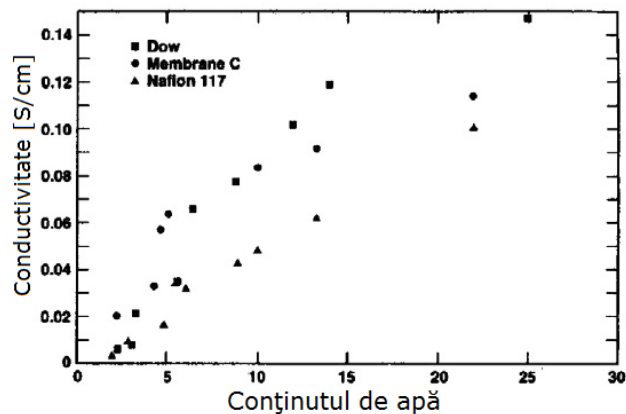


Fig. 3.9. Conductivitatea mai multor modele de membrane în funcție de conținutul de apă la temperatura de 30°C [Zaw2004]

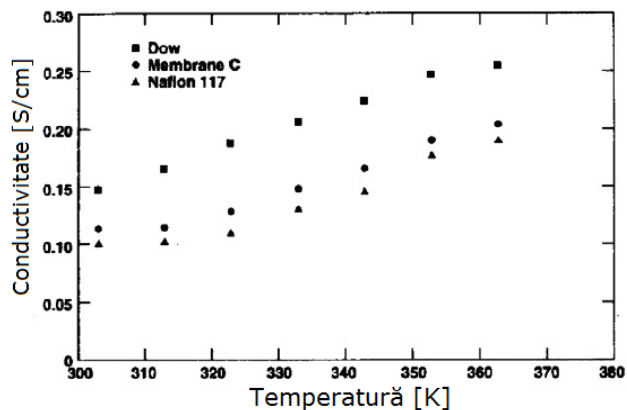


Fig. 3.10. Conductivitatea mai multor modele de membrane în funcție de temperatură (membranele sunt scufundate în apă) [Zaw2004]

Așa cum se poate observa din Fig. 3.10, conductivitatea crește semnificativ odată cu creșterea temperaturii. Pe baza măsurătorilor, s-a determinat relația dintre conductivitate, conținutul de apă și temperatură, ca fiind [Spr1991]:

$$\kappa = (0.005139 \cdot \lambda - 0.00326) \exp \left[1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.6)$$

3.3.1.4. Transportul apei

Există mai multe mecanisme de transport al apei prin membrana polimerică. Mecanismele de transport al apei și al ionilor de hidrogen sunt sugerate de Zawodzinsky în [Zaw2001] (vezi Fig. 3.11).

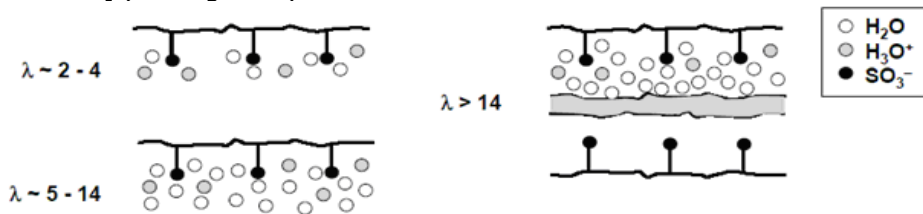


Fig. 3.11. Mecanismele de transport ale apei și ionilor de hidrogen printr-un ionomer pentru diferite niveluri de hidratare

Apa este produsă în partea catodică, ca rezultat al reacțiilor electrochimice. Debitul apei produse în $[\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)]$ se poate calcula cu relația:

$$\dot{N}_{H_2O,gen} = \frac{i}{2F} \quad (3.7)$$

unde: i – densitatea de curent (A/cm^2); F – constanta lui Faraday.

Curgerea apei se realizează de la anod la catod deoarece moleculele de apă sunt angrenate în mișcarea protonilor, proces denumit curgere electro-osmotică a apei. Debitul de apă rezultat din curgerea electro-osmotică se calculează în $[\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)]$ cu relația:

$$\dot{N}_{H_2O,ceo} = \xi(\lambda) \cdot \frac{i}{F} \quad (3.8)$$

unde: ξ – coeficientul curgerii electro-osmotice definit ca număr de molecule de apă/proton; acest coeficient depinde de hidratarea membranei (λ).

În literatura de specialitate se găsesc diferite valori pentru acest coeficient: Le Conti [Con1977] a determinat coeficientul în intervalul 2-3 molecule/proton pentru o hidratare de $15 \leq \lambda \leq 25$; Zawodzinsky [Zaw1993b] a determinat pentru o membrană complet hidratată și imersată, Nafion 1100, valoarea 2,5 molecule de apă/proton; pentru o hidratare $\lambda = 11$ a măsurat valoarea de 0,9 molecule apă/proton.

Fuller și Newman [Ful1992] propun o metodă pentru determinarea coeficientului. Coeficientul curgerii electro-osmotice se calculează cu relația 3.9.

$$\xi(\lambda) = \frac{F \Delta \Phi}{RT \log \frac{a_{H_2O,d}}{a_{H_2O,s}}} \quad (3.9)$$

unde: $\Delta \Phi$ – potențialul măsurat de-a lungul membranei; $a_{H_2O,d}$ – activitatea apei pe partea dreapta a membranei; $a_{H_2O,s}$ – activitatea apei pe partea stângă a membranei.

Cu această metodă s-a determinat valoarea de 1,4 molecule de apă/proton pentru o hidratare $5 \leq \lambda \leq 14$. Pentru $0 \leq \lambda \leq 5$ coeficientul ξ scade spre 0. În [Zaw1993c] folosind o gamă mai largă de activități ale apei, s-a determinat valoarea de 1 moleculă de apă/proton [Got1997, Zaw1993b, Ver1989].

O parte din apă difuzează de la catod la anod. Debitul apei difuzate se calculează în [mol/(s·cm²)] conform relației 3.10.

$$\dot{N}_{H_2O,dif} = D(\lambda) \cdot \frac{\Delta c}{\Delta z} \quad (3.10)$$

unde: D – coeficientul de difuzie al apei într-un ionomer;
 $\Delta c / \Delta z$ – gradientul de concentrație al apei după direcția Z .

Pentru determinarea coeficientului de difuzie se pot folosi următoarele metode:

- dinamica admisiei de apă propusă de Yeo și Eisemberg [Yeo1977]; au determinat valoarea în intervalul [10⁻⁶;10⁻⁵] pentru temperaturi cuprinse în intervalul [0;99]°C, și energia de activare de 18,8 kJ/mol; valoarea coeficientului de difuzie este direct proporțională cu temperatura; în [Eis1986] sunt date valori similare;
- tehnica electro-chimică [Ver1989] a condus la valori în intervalul 6...10·10⁻⁶ cm²/s pentru o membrană Nafion complet hidratată la temperatura camerei;
- tehnici bazate pe rezonanță magnetică [Sla1983], [Zaw1991] conduc la valori de 10⁻⁵ cm²/s pentru membrane Nafion complet hidratate.

Pentru membrane hidratate cu apă în stare de vapori scade de la 6·10⁻⁶ cm²/s la 0,6·10⁻⁶ cm²/s odată cu scăderea hidratării de la $\lambda=14$ la $\lambda=2$ la temperatura de 30°C.

Ultimele două metode măsoară de fapt coeficientul de autodifuzie D_S , deci este nevoie de o corecție pentru determinarea coeficientului de difuzie:

$$D = \frac{\partial(\ln a)}{\partial(\ln C)} \cdot D_S \quad (3.11)$$

unde: a – activitatea termodinamică a apei;
 C – concentrația de apă (sau λ);

Pe lângă difuzie, curgerea apei poate fi determinată de diferența presiunilor de la anod și catod, numită permeabilitate hidraulică. Debitul de apă datorat permeabilității hidraulice (calculată în [mol/(s·cm²)]) este dat de relația 3.12 [Got1997].

$$\dot{N}_{H_2O,hid} = k_{hid}(\lambda) \cdot \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad (3.12)$$

unde: k_{hid} – coeficientul de permeabilitate hidraulică a membranei, pentru o anumită hidratare λ ;
 $\Delta P / \Delta z$ – gradientul presiunii după direcția Z .

Pentru membrane subțiri difuzia inversă este suficientă pentru combaterea efectului de uscare al anodului. Pentru membrane cu grosimi mai mari de 120 μm apare fenomenul de uscare al anodului, iar rezistența membranei crește [Buc2000].

3.3.2. Electrozii

Electrozii reprezintă un strat catalizator subțire, conductor de electricitate, situat între membrană și stratul de difuzie a gazului. În acest strat, la interfața cu catalizatorul, au loc reacțiile electrochimice. Electronii circulă prin materiale solide conductoare, inclusiv prin catalizator. Protonii circulă prin membrană, de aceea catalizatorul trebuie să fie în contact direct cu aceasta.

Gazele reactante circulă prin goluri, deci electrozii trebuie să fie poroși, pentru a permite gazelor să ajungă la locul de reacție. De asemenea apa trebuie evacuată în mod eficient pentru a nu inunda electrozii, evitând blocarea admisiei de oxigen la catod.

Reacțiile au loc la suprafața de contact dintre membrană, catalizator și goluri (Fig. 3.12.a), practic această suprafață fiind infinitesimală. În practică, deoarece gazele pătrund în polimer, această suprafață este mai mare. Suprafața de reacție poate fi mărită prin asperizarea suprafeței membranei în stratul catalizator (fig. 3.12.b). În cazuri extreme, toată suprafața catalizatorului poate fi acoperită cu un ionomer subțire cu excepția unui spațiu pentru contactele electrice (fig. 3.12.c).

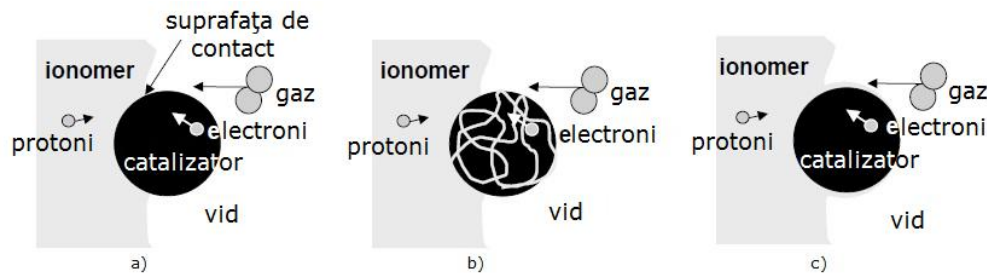


Fig. 3.12. Reprezentarea grafică a zonelor de reacție [Bar2005]

Cel mai folosit catalizator în PEM FC atât pentru reacțiile de reducere cât și pentru cele de oxidare este platina. Folosirea catalizatorului pe suport a condus la scăderea considerabilă a cantității de platină folosite (de la 28 mg/cm² la 0,4 mg/cm²).

Deoarece nu este importantă cantitatea de catalizator, ci suprafața acestuia, se folosesc particule de platină (≤ 4 nm) dispersate pe suprafața suportului. Suportul se realizează din pudră de carbon cu suprafață mezoporoasă mare.

Pentru reducerea pierderilor de potențial datorate transportului protonilor și permeanței gazelor în stratul electrocatalizator, acesta trebuie construit cât mai subțire. Maximizarea suprafeței active metalice se realizează prin folosirea particulelor de platină cât mai mici posibile. Pentru a obține o suprafață activă cât mai mare e nevoie de un raport platină/carbon ridicat. S-a constatat că peste valoarea de 40% a acestui raport, performanțele pilei scad [Pag2002], iar în intervalul 10-40% modificările nu sunt semnificative. Tabelul 3.3 prezintă diferite suprafețe active în funcție de conținutul de platină și carbon.

Tabelul 3.3. Suprafețe active pentru diferite compoziții Pt/C [Ral2002]

Cantitatea de Pt pe C [%]	Dimensiunea clusterelor de Pt [nm]	Suprafața activă [m ² /g Pt]
40	2,2	120
50	2,5	105
60	3,2	88
70	4,5	62

În [Gas2003] se arată că, în general un conținut mare de platină conduce la o creștere de potențial (fig. 3.13). Dacă se calculează densitatea de curent raportată la suprafața platinei, nu există diferențe semnificative privind performanța pilei, curbele de polarizare se suprapun (fig. 3.14) [Uri2002].

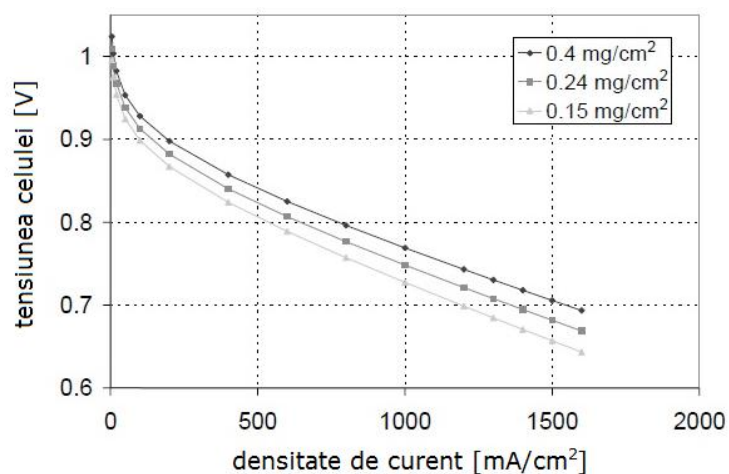


Fig. 3.13. Efectul încărcării cu Pt asupra curbei de polarizare [Bar2005]

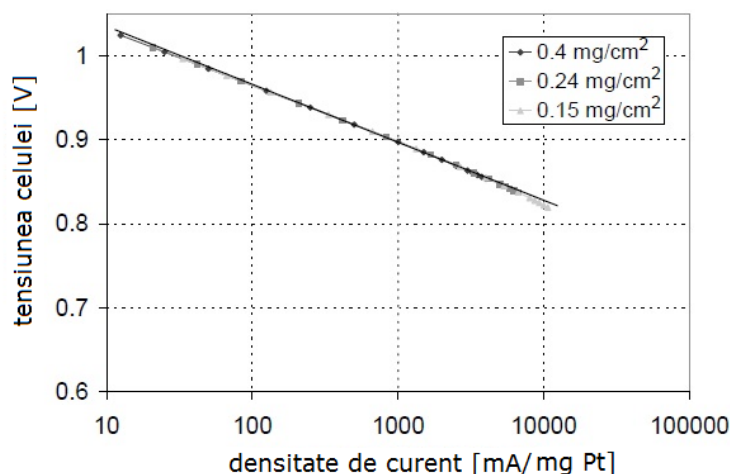


Fig. 3.14. Performanța celulei în funcție de cantitatea de Pt [Bar2005]

Îmbunătățirea performanței pilei de combustie se realizează mai degrabă prin folosirea eficientă a catalizatorului decât prin mărirea cantității acestuia.

Suprafața activă a catalizatorului poate fi foarte mult mărită prin includerea unui ionomer. Ionomerul poate fi aplicat prin vopsire fiind în prealabil diluat în amestec de alcooli și apă sau prin amestecarea cu catalizatorul în procesul de formare al stratului catalizator. În literatura de specialitate sunt date valori de 28% ale concentrației de ionomer în stratul catalizator [Uri2002, Qi2003, Sa2004].

Grupul format din membrană și electrod se numește *ansamblu MEA*. Pentru realizarea acestui ansamblu există două metode. Prima metodă presupune fixarea stratului catalizator pe stratul de difuzie și lipirea la cald pe membrană. A doua metodă constă în aplicarea catalizatorului direct pe membrană formând așa numitul ansamblu MEA triplustrat, stratul de difuzie fiind aplicat mai târziu.

Metodele prin care stratul catalizator poate fi aplicat pe membrană sau pe stratul de difuzie sunt: pulverizare; bombardare cu ioni pozitivi; vopsire; galvanizare; depunere prin vaporizare.

În prezent nu există alternative de înlocuire a platinei ca și catalizator. Câteva aliaje produc o creștere a potențialului de 25mV în comparație cu platina. În PEM FC pot fi folosite doar aliaje (pt Cr, pt Zr, pt Ti) datorită disoluției materialului de bază de către acidul perfluorosulfonic.

3.3.2.1. Otrăvirea cu monoxid de carbon (CO) a catalizatorului

Otrăvirea catalizatorului cu CO reprezintă o problemă majoră atunci când se folosește hidrogen reformat ca și combustibil în pilele de combustie PEM. În mod normal, CO trebuie redus la niveluri foarte scăzute (~ 5 ppm) și trebuie să se utilizeze catalizatori care tolerează CO, cum ar fi aliajele Pt-Ru.

Pentru un amestec de hidrogen/CO 1%, CO blochează 98% din suprafețele active la 25°C. Această blocare a unui catalizator de platină este indicată clar în voltamograma ciclică ilustrată în Fig. 3.15.

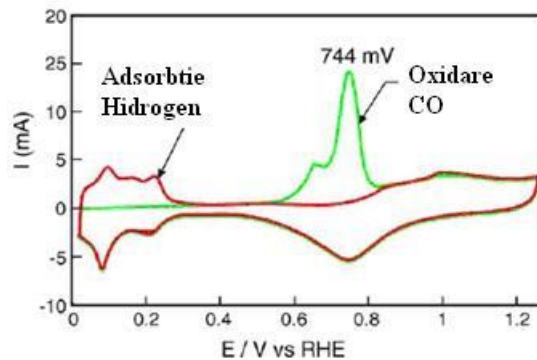


Fig. 3.15. Voltamogramă ciclică ce ilustrează blocarea unei suprafețe de Pt prin 1% CO [INH2010]

În această figură, curba roșie arată comportamentul unei suprafețe curate de platină, în timp ce curba verde arată comportamentul platinei blocate de CO atunci când pila este alimentată cu hidrogen impur care conține 1% CO. Se observă că vârfurile de absorbție a hidrogenului, care se văd în regiunea de 0,0-0,3 V a curbei roșii, dispar aproape complet atunci când pila este expusă la CO (curba verde).

Cantitatea de CO absorbită pe o suprafață catalitică poate fi eliminată prin creșterea potențialului la anod la aproximativ 700 mV față de electrodul de hidrogen reversibil. La acest potențial, CO reacționează cu grupele hidroxil care se formează pe suprafața platinei pentru a produce CO_2 . Funcționarea anodului la un potențial suficient de mare (~ 700 mV) pentru eliminarea CO prin oxidare și obținerea de CO_2 , ar determina o pierdere semnificativă a randamentului și nu este practică.

Impactul CO asupra potențialului anodului ca funcție de curentul pilei este ilustrat în fig. 3.16 pentru două niveluri diferite de presiune. În fig. 3.16a (10 psig) observăm că, datorită blocării suprafețelor active de pe catalizatorul de platină, potențialul la anod crește repede până când atinge un nivel suficient de mare, la care se poate produce oxidarea (~ 700 mV). Apoi este o porțiune (de la $\sim 0,4$ la 1,2 A) unde anodul rămâne la potențialul de oxidare a CO. Peste o intensitate a curentului de $\sim 1,2$ A, transportul CO la suprafață pare să devină limitat, iar suprafața platinei devine curată temporar, permițând reducerea din nou a potențialului la anod, pe porțiunea hidrogenului, urmând apoi blocarea rapidă pe măsură ce CO migrează spre suprafață. Aceasta determină comportamentul oscilator care se observă. Această explicație a figurii 3.16a este fundamentată de datele înregistrate la 30 psig (fig. 3.16b).

În această figură, se poate observa că, datorită transferului mai rapid al CO la suprafață, comportamentul oscilator nu apare până când curentul care trece prin pilă nu ajunge la intensitatea de $\sim 4,8$ A. Sub această valoare, transportul CO pare să fie suficient de rapid pentru a menține în esență suprafața blocată în întregime, iar anodul funcționează la potențialul de oxidare a CO.

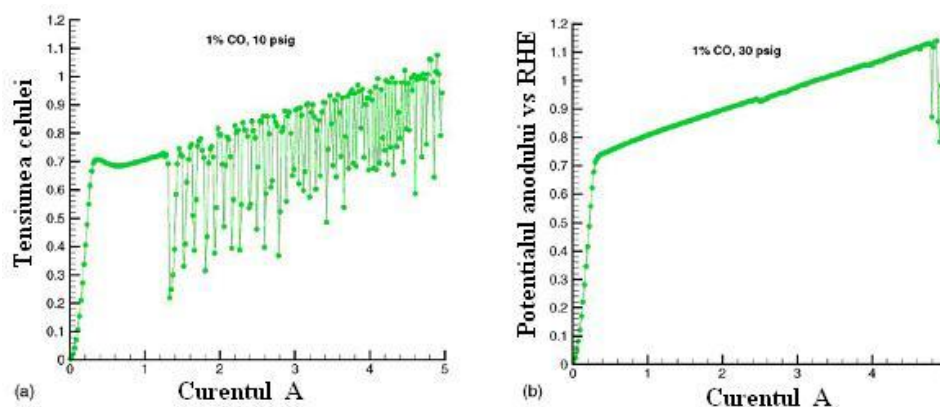


Fig. 3.16. Efectul presiunii asupra tensiunii pilei în timpul trecerii curentului la o presiune a combustibilului de: a) 10 psig și b) 30psig [INH2010]

Metodele existente pentru reducerea la minim a efectelor otrăvirii cu CO sunt descrise pe scurt în continuare.

Proiectarea reformatorului. Pentru prevenirea otrăvirii, cantitatea de CO trebuie să fie menținută la niveluri foarte scăzute (~ 5 ppm). Aceasta presupune utilizarea atât a reactoarelor cu oxidare preferențială (PrOx) cât și a celor de schimb, în urma procesului de reformare, care adaugă complexitate și costuri la sistemul pilei de combustie. Chiar și atunci când se folosesc aceste etape suplimentare, este dificilă menținerea unor niveluri joase ale CO în timpul punerii în funcțiune și al operațiunii de trecere, fără a folosi un dispozitiv suplimentar de golire a aerului pe fluxul combustibilului. Dispozitivul de golire a aerului necesar pentru ansamblul de pile poate determina supraîncălzirea la anod dacă aerul nu este controlat și amestecat corespunzător.

Utilizarea catalizatorilor care tolerează CO. Pentru a încerca depășirea problemei otrăvirii cu CO, s-au realizat catalizatori din aliaj cu platină, cum ar fi catalizatorii Pt/Ru, care sunt mai scumpi decât platina pură [Ior2003]. Cu acești catalizatori, reacțiile de oxidare a CO, au loc la un potențial mult mai scăzut. Utilizarea catalizatorilor care tolerează CO, cum ar fi catalizatorii Pt/Ru, determină totuși o pierdere substanțială a potențialului pilei. Rezultatele arată că, în timp ce potențialul pilei crește cu aproximativ 250 mV față de cazul în care catalizatorul este din platină pură, există totuși o pierdere de aproximativ 200 mV (sau o pierdere de 30% din valoarea tensiunii) față de cazul în care se folosește hidrogenul pur ca și combustibil [INH2010].

Membranele de temperatură înaltă. Toleranța CO la pilele de combustie PEM crește odată cu creșterea temperaturii [Spi2001]. Din punct de vedere al toleranței CO, este de dorit să se pună în funcțiune o pilă de tip PEM la o temperatură cât mai înaltă posibil. Însă, creșterea temperaturii scade durata de viață a membranei și îngreunează menținerea hidratării membranei. Alegerea condițiilor de funcționare depinde de aplicație. Pentru aplicații de putere înaltă, cum ar fi aplicațiile automotive, se alege de obicei o membrană subțire și o temperatură de funcționare relativ mare.

Aceste condiții scurtează durata de viață a membranei [Cle2003b]. Atunci când se impune o durată lungă de viață pentru ansamblul de pile, de exemplu în aplicațiile staționare, se folosesc membrane mai groase și temperaturi de funcționare mai joase. Chiar și în aceste condiții, membranele curente nu ajung la durata de viață de 40000 ore prevăzută pentru sistemele staționare [Cha2003].

O altă metodă este reprezentată de **regenerarea** catalizatorului folosind **impulsuri electrice**. Metoda a fost studiată în perioada 2-14 iulie 2012, în cadrul colaborării cu cercetătorii Institutului Național de Hidrogen, Râmnicu Vâlcea.

Această tehnică are la bază un dispozitiv cu microprocesor care poate controla automat potențialul fiecărei pile sau al grupurilor mici de pile dintr-un ansamblu, prin controlarea curentului care trece prin pila sau grupului de pile selectat.

Pentru a oferi o metodă îmbunătățită pentru eliminarea CO din pilele de combustie și pentru a îmbunătăți randamentul în ansamblu, s-a dezvoltat un sistem de gestionare a stării de sănătate a pilei de combustie. Acest sistem asigură o metodă pentru creșterea periodică a potențialului anodului în vederea eliminării otrăvirilor acumulate din electrocatalizator și a îmbunătățirii performanței pilei. Sistemul permite creșterea potențialului anodului pilelor la orice nivel dorit. S-a constatat că acest lucru este necesar numai pentru o perioadă relativ scurtă de timp (zeci de milisecunde) pentru a îndepărta CO de pe suprafața de Pt. Dispozitivul de gestionare a stării de sănătate a pilei de combustie, are la bază un circuit de conexiune în punte, așa cum se arată în fig. 3.17 [INH2010].

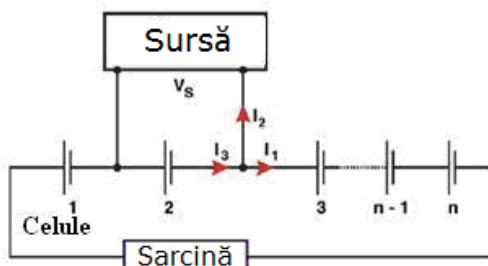


Fig. 3.17. Principiul funcționării unui dispozitiv de gestionare a stării de sănătate a pilei

Aceasta permite tensiunii și curentului care trece prin pila legată în punte să fie controlate fără întreruperea funcționării normale a ansamblului de pile de combustie. Dispozitivul are la bază teorema lui Kirchhoff. Dacă I_1 este curentul care intră, I_2 curentul care trece prin circuit și I_3 curentul care trece prin pila tratată, conform teoremei întâi a lui Kirchhoff, $I_3 = I_1 + I_2$. Tensiunea pilei tratate poate fi reglată, prin schimbarea intensității curentului, I_2 care trece prin circuit.

Controlând tensiunea unei pile individuale, otrăvirile pilei pot fi eliminate dintr-o pilă sau grup de pile prin schimbarea momentană a potențialului electrozilor. Prin eliminarea otrăvirilor, tensiunea medie a pilei poate fi crescută semnificativ, astfel îmbunătățind randamentul ansamblului. În plus, este posibilă ocolirea unei pile defecte din ansamblu. Tratarea unei pile precare este benefică din punct de vedere al puterii/energiei unui ansamblu de pile în general, deoarece permite folosirea energiei pe care pila o poate produce și previne pierderea completă a tensiunii pilei, și ulterior defectarea pilei.

S-au realizat experimente folosind o singură pilă de combustie cu suprafața activă de 25 cm². Măsurătorile s-au realizat la temperatura ambiantă folosind ansambluri membrană-electrod (MEA) cu catalizator de Pt pentru anod. S-a introdus la

anod hidrogen impur care conține diferite niveluri de CO. Pentru a obține o referință stabilă, s-a folosit catodul pentru a urmări evoluția hidrogenului [Pap2003]. În acest sens, s-a introdus hidrogen umidificat la catod. În această configurație, hidrogenul se consumă la anod și evoluează la catod. De vreme ce nu se produce sau se consumă apă, echilibrul apei este păstrat cu ușurință, iar sistemul este stabil pe perioade lungi de timp.

S-au folosit diferite echipamente pentru a simula funcțiile dispozitivului de gestionare a stării de sănătate. Așa cum am menționat anterior, am folosit în experimentele noastre o singură pilă. Sursa folosită pentru controlarea tensiunii pilei, este o sursă de alimentare bipolar. Această sursă poate fi folosită pentru a crește pe moment potențialul la anod în vederea eliminării otrăvirii pilei. Sursa de alimentare poate fi folosită în modul de curent sau tensiune controlată. Această sursă de alimentare este de asemenea programabilă, pentru ca pila să poată realiza un ciclu de tensiune (sau curent) predeterminat. Pentru monitorizarea tensiunii și a curentului care trec prin pilă, s-a folosit un sistem de stocare a datelor cu interfața NQ – National Instruments.

Prin îndepărtarea CO, potențialul anodului poate fi menținut pe porțiunea de oxidare a hidrogenului, în loc să crească la un nivel necesar pentru oxidarea CO. Aceasta determină o creștere semnificativă a randamentului unei pile de combustie care funcționează pe bază de hidrogen reformat. Fig. 3.18 ilustrează eliminarea CO din pila testată care funcționează pe baza unui amestec hidrogen/CO de 1000 ppm.

Măsurătorile s-au făcut la temperatura ambiantă folosind un ansamblu MEA cu un catalizator de Pt pentru anod și un catalizator de Pt pentru catod. Rezultatele arată că, în cazul unui ciclu în regim scurt de funcționare, care constă în aplicarea unui impuls de regenerare de 200 ms la fiecare 10 s, potențialul mediu al pilei poate fi menținut la aproximativ 200 mV, față de RHE, în timp ce, fără regenerare, potențialul anodului crește la aproximativ 540 mV față de RHE. Această scădere de 340 mV a potențialului anodului aproape ar dubla eficiența unui ansamblu care funcționează cu hidrogen/CO de 1000 ppm în aceste condiții.

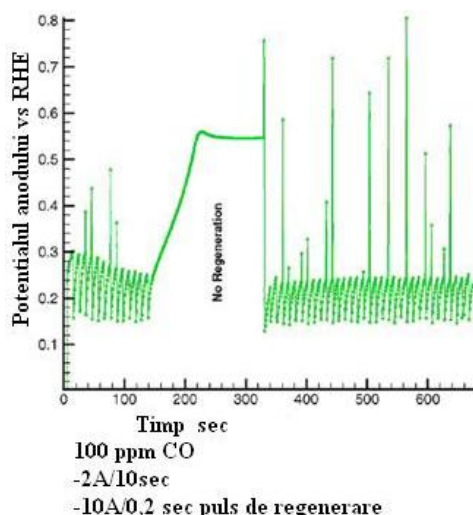


Fig. 3.18. Efectul regenerării periodice la potențialul anodului [INH2010]

Fig. 3.19 ilustrează efectul regenerării periodice a curentului produs de pilă în cazul în care potențialul anodului este menținut la un potențial constant de 400 mV față de RHE. Rezultatele arată că, în momentul regenerării periodice, curentul mediu care trece prin pilă este de 1,5 A, în timp ce fără regenerare, acest curent scade la mai puțin de 35 mA. Această diferență mare este rezultatul faptului că CO nu poate fi oxidat la acest potențial, iar suprafața devine blocată aproape în întregime. În exemplul arătat, s-a folosit un ansamblu membrană-electrod care are un catalizator de Pt atât la anod, cât și la catod. Combustibilul folosit este un amestec de hidrogen care conține 1000 ppm CO.

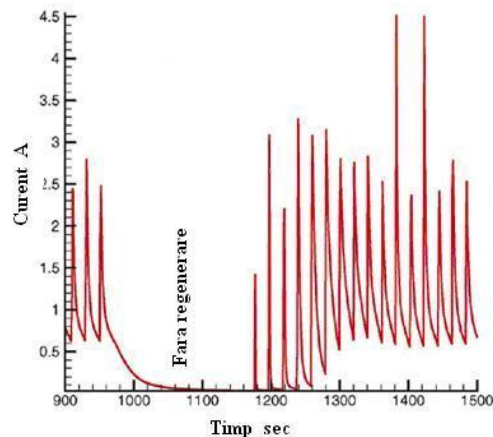


Fig. 3.19. Efectul regenerării periodice a curentului pilei [INH2010]

Astfel putem spune că s-a dezvoltat o tehnică pentru creșterea puterii debitate și a fiabilității pilelor de combustie. Această tehnică are la bază un dispozitiv pe bază de microprocesor care poate controla automat potențialul fiecărei pile sau al grupurilor mici de pile dintr-un ansamblu, prin monitorizarea curentului care trece prin pilă sau grupul de pile selectat. Utilizarea regenerării periodice cu impulsuri a otrăvirilor cu CO poate crește eficiența pilei de combustie. În plus, ocolirea unei pilei poate crește fiabilitatea ansamblului. Beneficiile provin din durata de viață prelungită a ansamblului.

3.3.3. Stratul de difuzie a gazului

Stratul dintre catalizator și plăcile bipolare este numit strat de difuzie al gazelor. Cu toate că nu participă direct în reacțiile chimice, are multe funcții importante:

- direcționează gazele reactante din canalele de curgere pe întreaga suprafață activă a catalizatorului;
- direcționează apa produsă de la stratul catalizator la canalele de curgere a apei;
- conectează din punct de vedere electric stratul catalizator cu plăcile bipolare;
- conduce căldura generată spre plăcile bipolare unde este evacuată.
- asigură un suport rigid ansamblului MEA.

Din aceste funcții derivă următoarele proprietăți ale stratului de difuzie a gazului:

- porozitatea, trebuie să fie suficientă pentru a asigura curgerea gazelor reactante și a apei produse;
- să prezinte conductivitate electrică și conductivitate termică ridicate;
- porii suprafeței de contact cu straturile de catalizator trebuie să aibă dimensiuni reduse;
- cu toate că trebuie să asigure rigiditatea ansamblului MEA, este necesar să ofere o oarecare flexibilitate pentru menținerea unui bun contact electric.

Materialele care răspund acestor cerințe sunt bazate pe fibre de carbon.

În Tabelul 3.4 sunt prezentate proprietățile straturilor de difuzie a gazului realizate de diverși producători. Se observă că, grosimile variază între 0,017 și 0,04cm, densitățile între 0,21 și 0,73g/cm³, iar porozitatea între 70 și 80% [Mat2003].

Tabelul 3.4. Proprietățile celor mai comune straturi de difuzie a gazelor

Firmă	Material	Grosime (cm)	Densitate (g/cm ³)	Greutate (g/m ²)	Porozitate (%)	Rezistivitate electrică	
						internă	de contact
Hârtie de fibră de C							
Toray	TGP-H-060	0,019	0,44	84	78	0,08	0,0058
	TGP-H-090	0,028	0,44	123	78	0,08	0,0056
	TGP-H-120	0,037	0,45	167	78	0,08	0,0047
Spectracorp	2050-A	0,026	0,48	125		2,692	0,012
	2050-L	0,02	0,46	92		7,500	0,022
	2050-HF	0,026	0,46	120		3,462	0,014
Ballard	AvCarb P50	0,0172	0,28	48		0,564	
	AvCarb P50T	0,0172	0,28	48		0,564	
SGL Carbon	10-BA	0,038	0,22	84	88	0,263	
	10-BB	0,042	0,30	125	84	0,357	
	20-BA	0,022	0,30	65	83	0,455	
	20-BC	0,026	0,42	110	76	0,538	
	21-BA	0,02	0,21	42	88	0,550	
	21-BC	0,026	0,37	95	79	0,577	
	30-BA	0,031	0,31	95	81	0,323	
	30-BC	0,033	0,42	140	77	0,394	
	31-BA	0,03	0,22	65		0,317	
	31-BC	0,034	0,35	120	82	0,441	
E-TEK	LT 1100-N	0,018	0,50	90		0,360	
	LT 1200-W	0,0275	0,73	100		0,410	
	LT 1300-W	0,04	0,53	210		0,500	
	LT 2500-W	0,043	0,56	240		0,550	

3.3.3.1. Tratare și straturi de protecție

Straturile de difuzie sunt higrofobe pentru a se evita îmbibarea acestora. Atât pe partea anodică cât și pe partea catodică straturile de difuzie sunt acoperite cu PTFE prin simetrizare. Proprietățile higrofobe ale stratului de difuzie sunt adaptate pentru fiecare tip de pilă și trebuie să fie corelate cu performanța acesteia.

În fig. 3.20 este prezentată o comparație între performanța unei pile cu stratul de difuzie catodic tratat și a uneia cu acest strat netratat [Mat2003]. În cazul stratului de difuzie netratat s-a produs inundarea, în special la densități de curent mari.

Suprafața de contact dintre stratul de difuzie și stratul catalizator aferent poate fi tratată cu un înveliș microporos. Acesta îmbunătățește contactul electric și transportul apei în stratul de difuzie, fiind realizat din particule de carbon amestecate cu adeziv pe bază de PTFE. Porii acestui înveliș au dimensiuni între 0,1 și 0,5 μm fiind mult mai mici în comparație cu porii hârtiei de fibră de carbon (20-25 μm). Rolul principal al acestui strat este de a evita inundarea stratului catalizator catodic.

3.3.3.2. Porozitatea stratului de difuzie a gazului

Porozitatea unui strat de difuzie a gazului poate fi calculată în funcție de grosime, densitatea în stare solidă și masa specifică:

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_s}{\rho_{real} \cdot d} \quad (3.13)$$

unde: m_s – masa specifică [g/cm²]; ρ_{real} – densitatea în fază solidă; d – grosimea [cm].

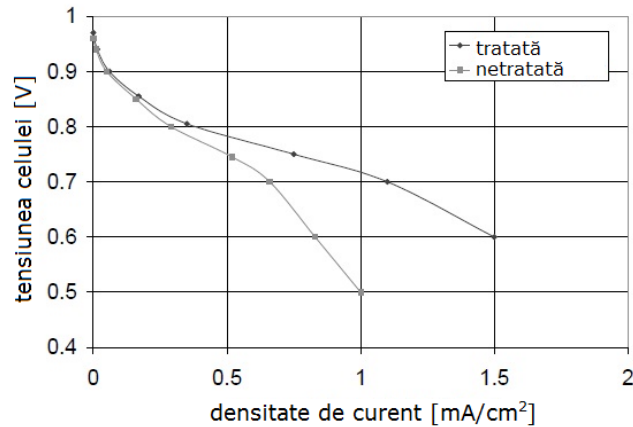


Fig. 3.20. Performanța pentru hârtie de fibră de carbon tratată și netratată [Mat2003]

3.3.3.3. Compresibilitatea startului de difuzie a gazului

Stratul de difuzie a gazului este comprimat pentru a se reduce rezistența de contact. Atât hârtia de carbon cât și pânza de carbon sunt materiale moi și ușor comprimabile. Din fig. 3.21 se observă că pânza de carbon este mai comprimabilă decât hârtia. Dacă sunt expuse la cicluri repetate de compresiune ambele materiale își reduc rezistența mecanică [Mat2003].

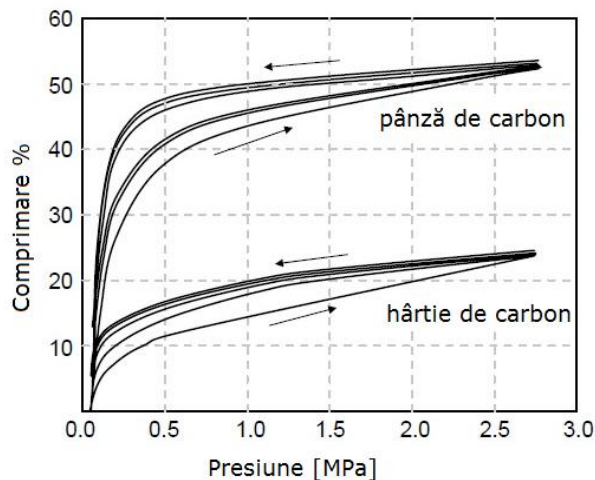


Fig. 3.21. Caracteristicile de rezistență pentru hârtia și pânza de carbon [Mat2003]

3.3.4. Plăcile bipolare

Plăcile bipolare se folosesc pentru conectarea celulelor, legând din punct de vedere electric anodul uneia de catodul următoarei (Fig. 3.22). Pentru a își îndeplini funcțiile este nevoie să întrunească următoarele proprietăți:

- să fie bune conductoare electrice;
- să nu permită pătrunderea gazelor;
- să aibă bună rezistență mecanică și în același timp să fie ușoare;
- să fie bune conductoare termice.

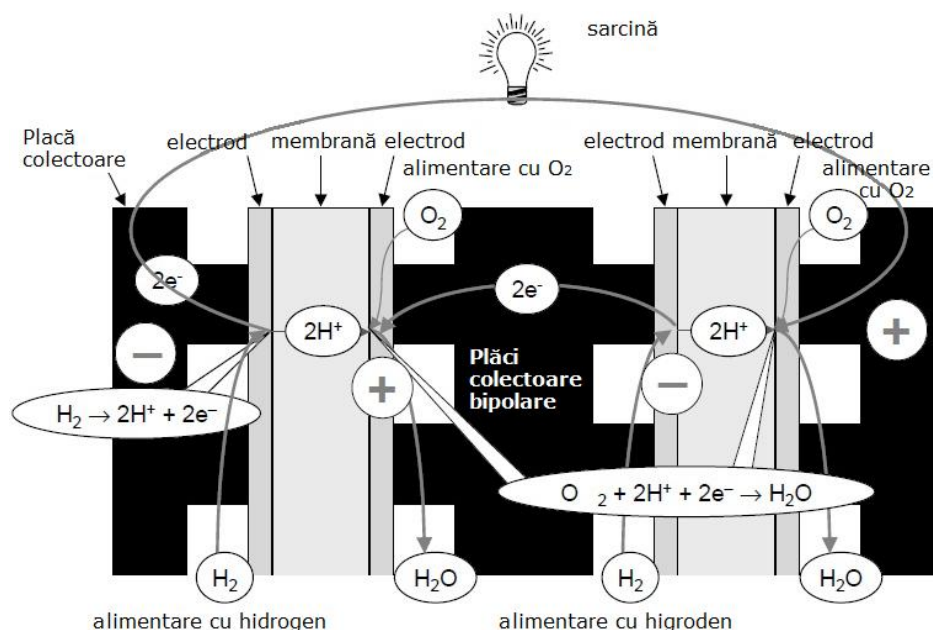


Fig. 3.22. Legare celulelor în serie prin intermediul plăcii bipolare [Bar2005]

Pe lângă aceste proprietăți, plăcile bipolare trebuie să reziste coroziunii provocate de mediul din interiorul celulei. Este de dorit să nu se folosească materiale scumpe pentru a se menține un cost de producție scăzut și a se putea produce la scară industrială.

Este nevoie să se găsească un material care să răspundă în parte la toate cerințele, criteriul de optimizare folosit în acest sens este minimizarea costului/kWh energie produsă. Criteriile de care se ține cont la proiectarea plăcilor bipolare sunt prezentate în Tabelul 3.5 [DoE2000].

Tabelul 3.5. Criterii de proiectare a plăcilor bipolare

Proprietatea	Cerințe	Comentarii
Conductivitatea electrică	>100 S/cm	
Ritmul de coroziune	<16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	
Permeabilitatea hidrogenului	< $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$	la 80°C și 3 atm
Rezistența la compresiune	>2 MPa	
Conductivitatea termică	>20 W/(m·K)	este puternic influențată de designul pilei
Toleranță	<0.05 mm	
Cost	<10 \$/kW	sunt incluse costurile materialelor și de fabricație
Greutate	<1 kg/kW	

3.3.4.1. Materiale pentru plăcile bipolare

Printre primele materiale folosite pentru plăcile bipolare a fost folosit grafitul, deoarece este stabil din punct de vedere chimic în mediul din interiorul celulei. Grafitul este poros, din acest motiv trebuie impregnat pentru a deveni impermeabil. Prelucrarea plăcilor din grafit este complicată și mult prea scumpă pentru majoritatea aplicațiilor. Producătorul UTC Full Cells folosește plăci din grafit poros pentru managementul apei în cazul stack-urilor.

În general se folosesc două categorii de materiale:

- materiale pe bază de grafit;
- metale.

1) Plăcile metalice

Plăcile bipolare sunt expuse unui mediu foarte coroziv, având pH între 2 și 3 și temperaturi între 60°C și 80°C. Metale cum sunt aluminiul, oțelul, titanul sau nichelul se corodează în acest mediu și ionii acestor metale difuzează în membrană, reducând conductivitatea ionică a membranei și implicit durata de viață a acesteia. Mai mult un strat de oxid pe suprafața plăcii bipolare conduce la creșterea rezistenței electrice. Considerând cele de mai sus plăcile metalice trebuie să fie acoperite cu un înveliș necoroziv dar bun conductor electric. Acest înveliș se poate realiza din grafit, diamant artificial, polimer conductiv, polimeri organici, metale nobile, nitrură metalică, carburi metalice și altele.

Eficiența învelișului protector depinde de:

- rezistența la coroziune a învelișului;
- micro-porii și micro-crăpăturile din înveliș;
- diferența dintre coeficienții de dilatare a învelișului și a materialului suport.

Plăcile metalice sunt adecvate pentru producția la scară industrială și deoarece pot fi realizate în grosimi mai mici de un milimetru sunt foarte ușoare. Principalul dezavantaj este reprezentat de nevoia folosirii unui strat protector.

2) Plăci din grafit compozit

Plăcile bipolare din grafit compozit sunt realizate folosind termoplastice (polipropilenă, polietilenă, fluorură de polivinil) sau rășini termoreactive, rezultând baza pentru pudra de carbon/grafit, negru de fum sau Cox. Aceste materiale sunt stabile din punct de vedere chimic, dar unele rășini termoreactive se pot dizolva și degrada în timp.

Funcție de proprietățile reologice ale acestor materiale, plăcile bipolare pot fi transformate folosind matrițarea prin presare, matrițarea prin transfer și matrițarea prin injecție. De obicei este nevoie să se obțină un compromis între proprietățile funcționale și ușurința de prelucrare a materialelor.

Folosind matrițarea prin presare, se obține un material cu rezistivitatea de 2,9 mΩ·cm în aproximativ 20 de minute. În cazul matrițării prin injecție se obține un material cu rezistivitatea de 26 mΩ·cm în 20 de secunde, această metodă fiind preferată datorită timpului redus de fabricare [Bar2000a].

Proprietățile care trebuie avute în vedere în proiectarea și fabricarea plăcilor bipolare de tip grafit compozit sunt: toleranțele, colmatarea și efectul pelicular (acumularea polimerului pe suprafața plăcii ca rezultat al procesului de matrițare).

Matrițarea de mare viteză este un procedeu ieftin, la fel și materialele folosite în cadrul acestui proces (grafit și polimer). Plăcile astfel obținute au cea mai bună stabilitate chimică în mediul celulei, dar sunt fragile și trebuie realizate cu grosimi relativ mari (aproximativ 2 mm). Conductivitatea electrică este cu câteva ordine de mărime mai mică decât în cazul plăcilor metalice, pierderile datorate rezistenței interne sunt de ordinul milivolților.

3) Plăci compozite grafit-metal

Un ansamblu format din doua straturi de grafit cu un strat metalic în mijloc a fost patentat de firma Ballard [Wil1996]. Acest concept combină avantajele grafitului (rezistent la coroziune) și a metalelor (impermeabile și rigide) obținându-se plăci bipolare ușoare, durabile și ușor de fabricat.

3.3.4.2. Proprietățile plăcilor bipolare

Cele mai importante proprietăți pentru diferite plăci metalice și grafit-compozit sunt prezentate în Tabelele 3.6 și 3.7 [MatWeb].

Tablul 3.6. Proprietățile materialelor pentru plăci bipolare metalice

Proprietatea	Unitate de măsură	Materiale			
		Inox	Al	Ti	Ni
Densitate	g/cm ³	7,95	2,7	4,55	8,94
Conductivitate electrică	S/cm	14	377	23	146
Conductivitate termică	W/(m·K)	15	223	17	60,7
Expansiune termică	μm/(m·K)	18,5	24	8,5	13

Tablul 3.7. Proprietățile materialelor pentru plăci bipolare din grafit compozit

Proprietatea	Unitate de măsură	Materiale			
		Grafit POCO	BBP 4 SGL	PPG 86 SGL	BMC940 BMC
Densitate	g/cm ³	1,78	1,97	1,85	1,82
Conductivitate electrică	S/cm	680	200	56	100
Conductivitate termică	W/(m·K)	95	20,5	14	19,2
Expansiune termică	μm/(m·K)	7,9	3,2	27	30
Rezistența la întindere	MPa	60	-	-	30
Rezistența la încovoiere	MPa	90	50	35	40
Rezistența la compresiune	MPa	145	76	50	-

O proprietate importantă a plăcilor bipolare este conductivitatea electrică. Trebuie să luăm în calcul atât rezistivitatea plăcii cât și rezistivitatea de contact. În cazul stack-urilor rezistența de contact este mai semnificativă decât rezistența internă a plăcii. Pentru determinarea rezistivității plăcilor se poate folosi metoda cu patru sonde propusă de Smits [Smi1958].

Montajul experimental este prezentat în Fig. 3.23. Această metodă presupune măsurarea curentului și tensiunii și aplicarea unui factor de corecție dependent de geometria plăcii.

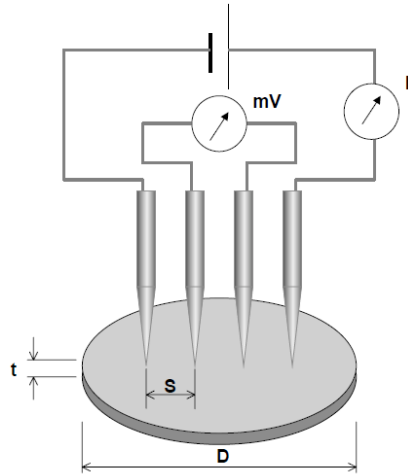


Fig. 3.23. Instalație experimentală pentru măsurarea rezistivității cu o sondă în patru puncte [Bar2005]

Relația de calcul a rezistivității în acest caz este:

$$\rho = k \cdot \frac{U}{I} \cdot t \quad (3.14)$$

unde: ρ – rezistivitatea [$\Omega \cdot \text{cm}$]; U – tensiunea măsurată; I – curentul măsurat;
 k – factor de corecție, funcție de D/S și t/S ; valorile factorului de corecție sunt date în Tabelul 2.8 [Smi1958];
 D – diametru plăcii; S – distanța dintre sonde; t – grosimea plăcii.

Tabelul 3.8. Proprietățile materialelor pentru plăci bipolare din grafit compozit

t/S D/S	<0,4	0,4	0,5	0,6	0,7
3	2,2662	2,2651	2,2603	2,2476	2,224
4	2,9289	2,9274	2,9213	2,9049	2,8744
5	3,3625	3,3608	3,3538	3,3349	3,3
7,5	3,9273	3,9253	3,9171	3,8951	3,8543
10	4,1716	4,1695	4,1608	4,1374	4,094
15	4,3646	4,3624	4,3533	4,3288	4,2834
20	4,4364	4,4342	4,4249	4,4	4,3539
40	4,5076	4,5053	4,4959	4,4706	4,4238
>40	4,5324	4,5301	4,5206	4,4952	4,4481
t/S D/S	0,8	1	1,25	1,666	2
3	2,1882	2,0881	1,924	1,6373	1,4359
4	2,8281	2,6987	2,4866	2,1161	1,8558
5	3,2468	3,0982	2,8548	2,4294	2,1305
7,5	3,7922	3,6186	3,3343	2,8375	2,4883
10	4,0281	3,8437	3,5417	3,014	2,6431
15	4,2145	4,0215	3,7055	3,1534	2,7654
20	4,2838	4,0877	3,7665	3,2053	2,8109
40	4,3525	4,1533	3,827	3,2567	2,856
>40	4,3765	4,1762	3,848	3,2747	2,8717

Rezistivitatea plăcii nu contribuie semnificativ la pierderi de tensiune nici în cazul plăcilor cu rezistivitate mare. De exemplu o placă din grafit compozit cu grosimea de 3 mm și rezistivitatea 8 mΩ·cm conduce la o pierdere de 2,4 mV pentru o densitate de 1 A/cm².

Rezistențele de contact sunt mult mai mari, de exemplu la contactul dintre stratul de difuzie și placa bipolară. Rezistențele de contact pot fi determinate experimental prin măsurarea curentului și a căderii de tensiune într-un ansamblu format din straturi de difuzie și plăci bipolare Fig. 3.24 [Bar2000a, Mis2004].

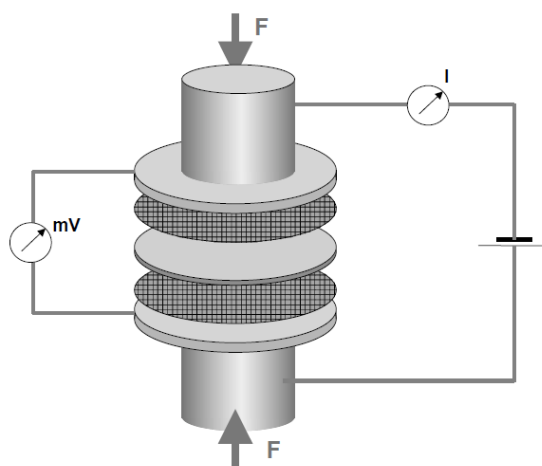


Fig. 3.24. Instalație experimentală pentru măsurarea rezistenței totale a mostrelor de grafit și grafit compozit [Bar2005]

Căderea de tensiune în acest experiment este o funcție puternic dependentă de presiunea de contact. Rezistența echivalentă a ansamblului se obține prin înserierea rezistențelor straturilor (Fig. 2.25):

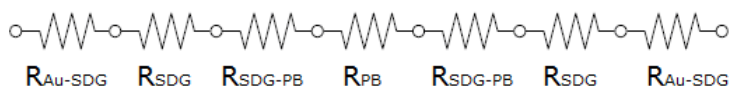


Fig. 3.25. Înserierea rezistențelor ansamblului [Bar2005]

$$R_{ech} = 2R_{Au-SDG} + 2R_{SDG} + 2R_{SDG-PB} + R_{PB} \quad (3.15)$$

unde: R_{ech} – rezistența echivalentă;
 R_{Au-SDG} – rezistența de contact dintre placa de aur și stratul de difuzie;
 R_{SDG} – rezistența stratului de difuzie;
 R_{SDG-PB} – rezistența de contact dintre stratul de difuzie și placa bipolară;
 R_{PB} – rezistența plăcii bipolare.

Rezistența stratului de difuzie a gazului și a plăcii bipolare se cunosc din specificațiile producătorului sau din calcule independente. Rezistențele de contact dintre plăcile de aur și stratul de difuzie pot fi determinate folosind un ansamblu format doar din aceste componente:

$$R'_{ech} = 2R_{Au-SDG} + R_{SDG} \quad (3.16)$$

$$R_{SDG-PB} = (R_{ech} - R'_{ech} - R_{PB} - R_{SDG}) / 2 \quad (3.17)$$

Fig. 3.26 prezintă dependența rezistenței de contact de forța de presiune de contact. Se observă că la o presiune de 2 MPa rezistența de contact pentru hârtia de carbon este 3 mΩ, iar în cazul pânzei de carbon de aproximativ 2 mΩ [Mis2004]. În [Mat2003] sunt prezentate rezultate similare.

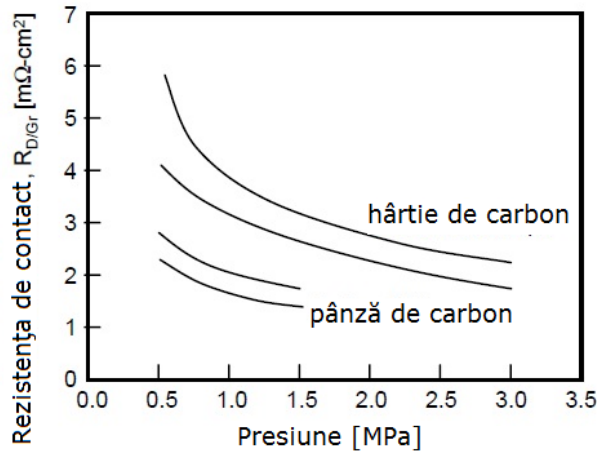


Fig. 3.26. Rezistența de contact măsurată între stratul de difuzie și placa bipolară din grafit compozit [Mis2004]

3.4. Reacții chimice și termodinamica pilei de combustie de tip PEM

3.4.1. Reacțiile de bază

Într-o pilă de combustie reacțiile electrochimice au loc în același timp de ambele părți ale membranei (pe partea anodică și pe cea catodică). Reacțiile de bază într-o pilă de combustie pot fi scrise după cum urmează:

- La anod: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$;
- La catod: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$;
- Generală: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$.

Cu toate că apar și relații intermediare și secundare relațiile de mai sus descriu cu acuratețe procesele dintr-o pilă de combustie.

3.4.2. Căldura degajată în urma reacției

Reacția generală este aceeași ca în cazul arderii hidrogenului. Arderea hidrogenului este un proces exoterm, deci în acest proces se degajă căldură:



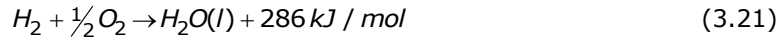
Căldura (entalpia) degajată în timpul unei reacții chimice reprezintă diferența dintre căldura de formare a proceselor și cea a reacțiilor. Pentru relația de mai sus se poate calcula căldura degajată în urma reacției cu formula 2.19.

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{O_2} \quad (3.19)$$

Căldura de formare a apei lichide este de -286 kJ/mol la 25°C , iar prin definiție căldura de formare a reactanților este de 0 kJ/mol . Folosind relația 3.19 se poate calcula căldura degajată la formarea apei:

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{O_2} = -286 - 0 - 0 = -286 \text{ kJ / mol} \quad (3.20)$$

Prin convenție semnul "-" se folosește pentru reacții cu degajare de căldură (reacții exoterme). Se poate rescrie reacția 3.21:



Entalpia este pozitivă pentru că este așezată în termenul din dreapta, fiind un produs de reacție. Această ecuație este valabilă doar la 25°C și presiune de 1 atm , condiții în care apa este lichidă.

3.4.3. Potențialul teoretic al unei pile de combustie

Puterea calorică a hidrogenului este măsurată ca energia consumată de pila de combustie, reprezentând maximum energiei termice care poate fi extrasă din hidrogen. Cu toate acestea scopul principal al pilelor de combustie este producerea de energie electrică.

O parte din energia fiecărei reacții chimice este convertită în entropie. Din acest motiv doar o parte din puterea calorică a hidrogenului poate fi convertită în energie electrică. Acestei părți îi corespunde energia liberă Gibbs dată de relația 3.22.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.22)$$

Cu alte cuvinte în procesele de conversie a energiei apar pierderi ireversibile datorită producerii entropiei ΔS . La fel ca și în cazul entalpiei se definește entropia ca fiind diferența dintre entropiile produșilor și reactanților:

$$\Delta S = (S_f)_{H_2O} - (S_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{O_2} \quad (3.23)$$

Valorile entalpiilor și entropiilor pentru produși și reactanți la temperatura de 25°C sunt date în Tabelul 3.9.

Tabelul 3.9. Entalpiile și entropiile de formare ale reactanților și produșilor de reacție [Bar2005]

	h_f [kJ/mol]	s_f [kJ/(mol·K)]
Hidrogen	0	0,13066
Oxigen	0	0,20517
Apă lichidă	-286,02	0,06996
Vapori de apă	-241,98	0,18884

Exemplu: La o temperatură de 25°C , puterea calorică a hidrogenului este $286,02 \text{ kJ/mol}$. Din această valoare $237,34 \text{ kJ/mol}$ pot fi convertiți în energie electrică iar $48,34 \text{ kJ/mol}$ sunt convertiți în energie termică.

Pentru determinarea potențialului teoretic al pilei se pornește de la relația 3.24.

$$V = \frac{W_{el}}{q} \quad (3.24)$$

unde: W_{el} – energia electrică generată [J/mol];
 V – potențialul teoretic [V];
 q – sarcina electrică [C/mol].

Sarcina transferată într-o pilă de combustie pentru un mol de hidrogen consumat este:

$$q = n \cdot N_A \cdot q_{el} \quad (3.25)$$

unde: n – numărul de electroni pe moleculă de hidrogen ($n = 2$);
 N_A – numărul lui Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ molecule/mol);
 q_{el} – sarcina electronului ($q_{el} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C/mol)

Se cunoaște $F = N_A \cdot q_{el} = 96,485$ C/electron-mol – constanta lui Faraday.

Așa cum s-a menționat energia electrică generată de pilă corespunde energiei libere Gibbs:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (3.26)$$

În baza relațiilor 3.24, 3.25 și 3.26 se poate determina potențialul teoretic al pilei de combustie ca fiind:

$$V = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (3.27)$$

Deoarece se cunosc ΔG , n și F , pentru o temperatură de 25°C, potențialul teoretic este:

$$V = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237,340}{2 \cdot 96,485} = 1.23V \quad (3.28)$$

3.4.4. Randamentul teoretic al pilei de combustie

Randamentul unui dispozitiv de conversie este definit ca raportul dintre energia utilă produsă și energia consumată (Fig. 3.27). În cazul pilei de combustie randamentul teoretic se definește ca fiind raportul dintre energia liberă Gibbs și entalpia hidrogenului:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,34}{286,02} = 83\% \quad (3.29)$$

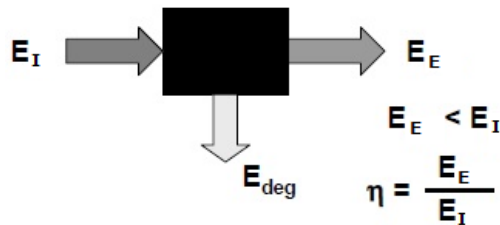


Fig. 3.27. Eficiența oricărui proces de conversie a energiei

De multe ori se folosește puterea calorică inferioară a hidrogenului (ΔH_{pci}) pentru a se putea face o comparație cu motorul cu ardere internă, pentru care randamentul se calculează folosind tot valorile inferioare ale puterii calorice a combustibilului. În acest caz randamentul teoretic devine:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H_{pci}} = \frac{228,74}{241,98} = 94.5\% \quad (3.30)$$

Utilizarea puterii calorice inferioare atât pentru pila de combustie cât și pentru motorul cu ardere internă este justificată de producerea aburului în ambele dispozitive. Din punct de vedere termodinamic este corectă folosirea valorii superioare a puterii calorice pentru că în acest mod se ține cont de toată energia disponibilă.

Prin împărțirea relației 3.29 cu termenul nF , randamentul pilei poate fi exprimat ca un raport de două potențiale:

$$\eta = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1,23}{1,482} = 0,83 \quad (3.31)$$

unde: $\frac{-\Delta G}{nF} = 1,23V$ este potențialul teoretic;

$\frac{-\Delta H}{nF} = 1,482V$ este potențialul corespunzător puterii calorifice
superioare sau potențialul termoneutru.

Pentru o pila de combustie randamentul este întotdeauna proporțional cu potențialul pilei și poate fi calculat ca raportul dintre acest potențial și potențialul corespunzător puterii calorifice superioare.

3.5. Electrochimia pilei de combustie de tip PEM

3.5.1. Procese electrochimice la electrozi

Reacțiile care guvernează funcționarea pilelor de combustie au loc la interfața dintre membrana conductoare de protoni și electrozi (conductori de electroni). Electrozii trebuie să fie poroși pentru a permite pătrunderea gazelor de reacție și evacuarea apei produse în urma reacțiilor.

3.5.1.1. Rata de reacție

Reacțiile electrochimice implică atât transferul sarcinii electrice cât și modificarea energiei libere Gibbs [Che2003]. Rata unei reacții electrochimice este determinată de bariera energiei de activare pe care sarcina trebuie să o depășească pentru a se putea deplasa de la electrolit la electrod sau invers. Viteza cu care o reacție electrochimică are loc pe suprafața electrodului reprezintă ritmul în care electronii sunt eliberați (curentul electric).

Din legea lui Faraday rezultă că densitatea de curent este proporțională cu sarcina transferată și consumul de reactant pe unitatea de suprafață:

$$i = n \cdot F \cdot j \quad (3.32)$$

unde: $n \cdot F$ – sarcina transferată [C/mol];

j – debitul de reactant pe unitatea de suprafață [mol/(s·cm²)].

Se poate determina rata de reacție măsurând curentul debitat de celulă cu mențiunea că acesta reprezintă de fapt diferența dintre curentul direct și cel invers prin electrod. În general reacțiile electrochimice sunt reacții de reducere sau oxidare (RedOx).



Într-o pilă de combustie de tip PEM la anod hidrogenul este oxidat rezultând protoni și electroni. La catod este redus oxigenul și se produce apă. Pentru un electrod în condiții de echilibru (nu se generează curent electric) procesele de oxidare și reducere au loc în același ritm. Această reacție poate avea loc în ambele sensuri (oxidare/reducere). Consumul de reactant pentru o reacție de reducere este dat în relația 3.35.

$$j_f = k_f \cdot C_{Ox} \quad (3.35)$$

unde: k_f – coeficientul ratei de reducere;
 C_{Ox} – concentrația de reactant pe suprafață.

În mod similar se determină consumul de reactant pentru reacția de oxidare:

$$j_b = k_b \cdot C_{Rd} \quad (3.36)$$

unde: k_b – coeficientul ratei de oxidare
 C_{Rd} – concentrația de reactant pe suprafață

Aceste două reacții fie eliberează fie consumă electroni. Curentul net generat este diferența dintre electronii eliberați și cei consumați:

$$i = n \cdot F \cdot (k_f \cdot C_{Ox} - k_b \cdot C_{Rd}) \quad (3.37)$$

Se numește *densitate de curent de schimb* ritmul în care cele două reacții au loc în condiții de echilibru [Bar2005].

3.5.1.2. Constantele reacțiilor și coeficientul de transfer

Coeficientul ratei de reacție este o funcție de energia liberă Gibbs [Che2003]:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (3.38)$$

unde: k_B – constanta lui Boltzman; h – constanta lui Planck.
 Considerând componenta electrică și cea chimică energia liberă Gibbs este:

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \alpha_{Rd} \cdot F \cdot V \quad (3.39)$$

$$\Delta G = \Delta G_{ch} - \alpha_{Ox} \cdot F \cdot V \quad (3.40)$$

unde: ΔG_{ch} – componenta chimică; F – constanta lui Faraday; V – potențialul; α – coeficientului de transfer.

Coeficientul de transfer α este un parametru determinat pe cale experimentală. În general $\alpha_{Rd} + \alpha_{Ox} = n / \nu$; unde: n – numărul de electroni transferați și ν – numărul stoechiometric [Gil1993].

Coeficienții ratei de reacție sunt:

$$\text{Reducere:} \quad k_f = k_{0,f} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{Rd} \cdot F \cdot V}{RT}\right) \quad (3.41)$$

$$\text{Oxidare:} \quad k_b = k_{0,b} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} \cdot F \cdot V}{RT}\right) \quad (3.42)$$

3.5.1.3. Ecuația Butler-Volmer

Ecuația Butler-Volmer reflectă dependența dintre curent și potențialul pilei. Introducând în ecuația 3.37 ecuațiile 3.41 și 3.42 se obține densitatea de curent:

$$i = n \cdot F \cdot \left[k_{0,f} \cdot C_{Ox} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{Rd} \cdot F \cdot V}{RT}\right) - k_{0,b} \cdot C_{Rd} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} \cdot F \cdot V}{RT}\right) \right] \quad (3.43)$$

Densitatea curentului de schimb este dată de relația [Che2003, Boc1969]:

$$i = n \cdot F \cdot k_{0,f} \cdot C_{Ox} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{Rd} \cdot F \cdot V_r}{RT}\right) = n \cdot F \cdot k_{0,b} \cdot C_{Rd} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} \cdot F \cdot V_r}{RT}\right) \quad (3.44)$$

unde: V_r – potențialul de referință (potențialul în condiții de echilibru).

Ecuția Butler-Volmer exprimată în funcție de densitatea de curent și potențialul la echilibru este:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{-\alpha_{Rd} \cdot F \cdot (V - V_r)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} \cdot F \cdot (V - V_r)}{RT}\right) \right] \quad (3.45)$$

Se menționează că potențialul anodic la echilibru este 0 V [Bar1980] iar cel catodic este 1,229 V (la 25°C și 1 atm) și nu variază cu presiunea și temperatura. Diferența dintre potențialele electrodului și potențialul la echilibru poartă numele de suprapotențial. Curentul electric este generat doar în cazul apariției acestui suprapotențial.

Ecuția Butler-Volmer poate fi scrisă atât pentru anod cât și pentru catod:

- anod:

$$i_a = i_{0,a} \cdot \left[\exp\left(\frac{-\alpha_{Rd,a} \cdot F \cdot (V_a - V_{r,a})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{Ox,a} \cdot F \cdot (V_a - V_{r,a})}{RT}\right) \right] \quad (3.46)$$

- catod:

$$i_c = i_{0,c} \cdot \left[\exp\left(\frac{-\alpha_{Rd,c} \cdot F \cdot (V_c - V_{r,c})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{Ox,c} \cdot F \cdot (V_c - V_{r,c})}{RT}\right) \right] \quad (3.47)$$

Deoarece suprapotențialul la anod este pozitiv primul termen al relației 3.46 devine neglijabil:

$$i_a = -i_{0,a} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox,a} \cdot F \cdot (V_a - V_{r,a})}{RT}\right) \quad (3.48)$$

În mod similar se poate reduce și ecuația Butler-Volmer pentru catod. În acest caz suprapotențialul este negativ, deci al doilea termen al relației 3.47 se poate neglija:

$$i_c = i_{0,c} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{Rd,c} \cdot F \cdot (V_c - V_{r,c})}{RT}\right) \quad (3.49)$$

În literatură apar variante ale ecuației Butler-Volmer care țin cont și de numărul de electroni [Che2003, Bar1980]. În [Lar2003] este dată pentru partea anodică valoarea $\alpha = 0,5$ și valori între $\alpha = 0,1 \dots 0,5$ pentru partea catodică. Newman în [New1991] folosește valori pentru α în intervalele 0,2...2.

3.5.1.4. Densitatea de curent de schimb

Densitatea curentului de schimb depinde de concentrație așa cum rezultă din relația 3.44. De asemenea este o funcție de temperatură și de cantitatea de catalizator de pe electrod [Gas2003]. Densitatea de curent de schimb raportată la suprafața catalizatorului pentru orice condiții de presiune și temperatură se poate determina în funcție de valoarea de referință (determinată la 25°C și 1 atm):

$$i_0 = i_0^{ref} \cdot a_c \cdot L_c \cdot \left(\frac{P_r}{P_r^{ref}}\right)^{\gamma} \cdot \exp\left[\frac{-W_a}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right] \quad (3.50)$$

- unde: i_0^{ref} – valoarea de referință a densității de curent de schimb;
 a_c – suprafața catalizatorului;
 L_c – cantitatea de catalizator pe electrod;

P_r – presiunea parțială a reactanților;

P_r^{ref} – presiune de referință;

γ – coeficientul de presiune (0,5...1);

W_a – energie de activare (66 kJ/mol pentru reducerea oxigenului pe platină [Gas2003]);

R – constanta gazului, 8,314 J/(mol·K);

T – temperatura [K];

T_{ref} – temperatura de referință (298,15 K).

Produsul $a_c \cdot L_c$ se numește rugozitatea electrodului (suprafața catalizatorului raportată la suprafața electrodului). În loc de raportul presiunilor parțiale se poate folosi raportul concentrațiilor la suprafața catalizatoare. Densitatea de curent de schimb reflectă activitatea la suprafața electrodului, fiind direct proporțională.

Într-o pilă de tip PEM densitatea de curent de schimb la anod este cu câteva ordine de mărime mai mare decât cea de la catod. Cu cât crește densitatea de curent de schimb scade valoarea barierei de energie pe care sarcina electrică trebuie să o învingă pentru a se putea deplasa de la electrolit la suprafața catalizatoare și invers. Altfel spus cu cât este mai mare valoarea densității de curent de schimb cu atât se generează mai mult curent electric indiferent de potențial.

Ținând cont de diferența mare dintre densitatea de curent de schimb de la catod și cea de la anod, rezultă un suprapotențial mult mai mare la catod. Din acest motiv pentru aproximarea relației dintre potențial și curent se folosește relația 3.48.

3.5.2. Căderile de tensiune

Pentru o celulă care funcționează în gol potențialul real este mai mic decât potențialul teoretic, această diferență sugerează că există pierderi în interiorul pilei. Tensiunea pilei va fi diminuată semnificativ în cazul în care la bornele pilei va fi conectată o sarcină.

Există mai multe surse care conduc la scăderea tensiunii [Spi2008]:

- cinetica reacțiilor electrochimice;
- rezistențele interne electrice și ionice;
- dificultățile în transportul reactanților;
- curenții interni;
- pătrunderea reactanților în membrană.

Fenomenele de polarizare sunt necesare realizării reacțiilor electrochimice, însă din punct de vedere energetic sunt considerate pierderi.

3.5.2.1. Polarizarea (pierderea) de activare

Este nevoie de o anumită diferență de potențial față de cel de echilibru pentru realizarea reacțiilor electrochimice, așa cum rezultă din relația 3.45, numită polarizare de activare. Densitatea de curent de schimb este invers proporțională cu pierderile datorate polarizării de activare. Aceste pierderi sunt înregistrate atât pe partea anodică cât și pe cea catodică, însă reducerea oxigenului necesită un suprapotențial mult mai mare. Căderile de tensiune pe partea catodică datorate activării exprimate cu ajutorul ecuației Butler-Volmer sunt:

$$\Delta U_{act,c} = V_{r,c} - V_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad (3.51)$$

Pentru partea anodică din ecuația Butler-Volmer sunt exprimate pierderile de potențial datorate activării ca fiind:

$$\Delta U_{act,a} = V_a - V_{r,a} = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (3.52)$$

Deoarece potențialul de referință la anod este 0 V, polarizarea de activare a reacției de oxidare a hidrogenului este mult mai mică decât cea de reducere a oxigenului. Fig. 3.28 prezintă o curbă de polarizare de activare pentru procesul de reducere al oxigenului.

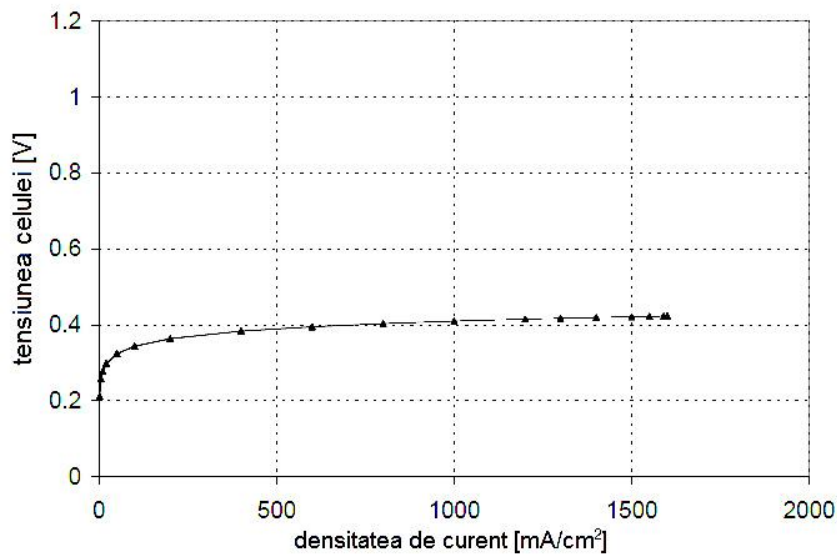


Fig. 3.28. Căderile de potențial datorate polarizării de activare [Bar2005]

O reprezentare simplificată a pierderilor datorate activării se poate realiza folosind ecuația Tafel:

$$\Delta U_{act} = a + b \cdot \log(i) \quad (3.53)$$

unde: $a = -2,3 \frac{RT}{\alpha F} \log(i_0)$;

$b = 2,3 \frac{RT}{\alpha F}$ – panta lui Tafel; b depinde doar de coeficientul de transfer α .

Dacă se reprezintă relația dintre tensiune și curent pe o scară logaritmică parametrii a, b și i_0 sunt ușor de determinat (Fig. 3.29).

Dacă se consideră doar pierderile datorate polarizării de activare se poate exprima potențialul celulei ca fiind:

$$U_{cel} = V_c - V_a = V_r - \Delta U_{act,c} - \Delta U_{act,a} \quad (3.54)$$

$$U_{cel} = V_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad (3.55)$$

Dacă se neglijează polarizarea la anod ecuația 3.27 devine:

$$U_{cel} = V_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (3.56)$$

Se observă că aceasta este ecuația lui Tafel din relația 3.53.

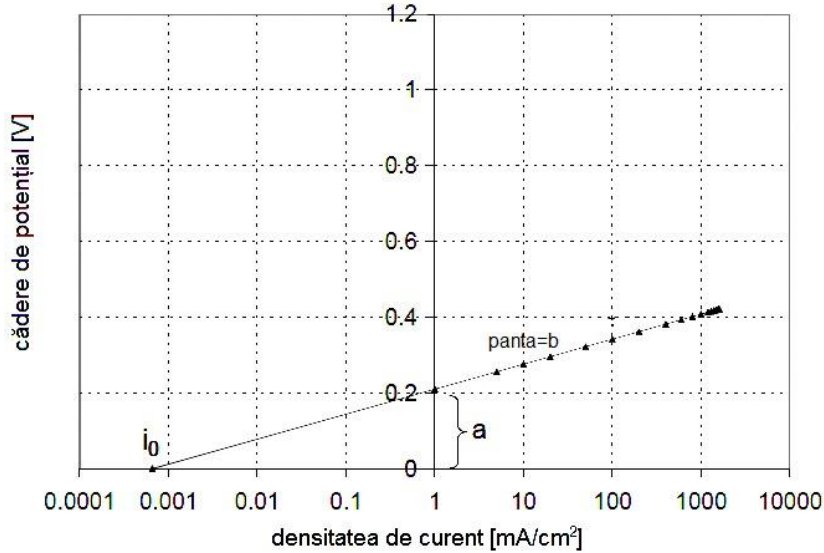


Fig. 3.29. Căderile de potențial datorate polarizării de activare reprezentate pe scară logaritmică [Bar2005]

3.5.2.2. Pierderile datorate curenților interni și pătrunderea reactanților în membrană

Cu toate că membrana nu este conductoare electrică și teoretic impermeabilă, cantități mici de hidrogen difuzează de la anod la catod și este posibil să treacă și un număr mic de electroni [Spi2008]. Deoarece moleculele de hidrogen conțin 2 electroni pătrunderea hidrogenului și curenții interni sunt echivalente. Fiecare moleculă de hidrogen care difuzează prin membrană și reacționează cu oxigenul pe partea catodică se traduce prin pierderea a doi electroni din curentul care tranzitează circuitul exterior. Aceste pierderi sunt în general ne semnificative deoarece cantitatea de hidrogen difuzată prin membrană este cu câteva ordine de mărime mai mică decât hidrogenul consumat. Aceste pierderi pot fi semnificative pentru densități de curent mici sau în regimul de mers în gol.

Curentul total generat de celulă este suma dintre curentul debitat pe sarcină și pierderile interne de curent:

$$I = I_s + I_p \quad (3.57)$$

Relația dintre potențialul celulei și curentul total este:

$$V_{cel} = V_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_s + i_p}{i_0}\right) \quad (3.58)$$

Pentru regimul de mers în gol din relația 3.58 se obține:

$$V_0 = V_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_p}{i_0}\right) \quad (3.59)$$

Deși curenții interni sunt datorati pătrunderii hidrogenului prin membrană efectele acestor fenomene sunt diferite. Pierderea electronilor are loc după realizarea reacției electrochimice, efectul polarizării de activare fiind descris de relația 3.58, atât pe partea anodică, cât și pe partea catodică.

Cantitatea de hidrogen care difuzează prin membrană nu participă la reacția electrochimică pe partea anodică deci curentul rezultat din reacția electrochimică este curentul debitat pe circuitul exterior. Cantitatea de hidrogen difuzată reacționează cu oxigenul la suprafața catalizatoare catodică. Acest proces are ca rezultat „depolarizarea” catodului, diminuând potențialul catodului. Pătrunderea hidrogenului prin membrană depinde de permeabilitatea membranei, grosimea membranei și diferența dintre presiunile parțiale ale hidrogenului în membrană [Spi2008].

Considerând cele de mai sus ecuațiile 3.58 și 3.59 reprezintă de fapt niște aproximări. De asemenea oxigenul poate să pătrundă prin membrană dar într-un ritm mai scăzut, în acest caz fiind depolarizat anodul.

3.5.2.3. Pierderile ohmice

Pierderile ohmice apar datorită rezistenței întâmpinate la trecerea ionilor prin membrană și la trecerea electronilor prin componentele conductoare de electroni.

Din legea lui Ohm rezultă:

$$\Delta U_{ohm} = I \cdot R_i \quad (3.60)$$

unde: I – curentul total [A];

R_i – rezistența internă totală; include rezistența electrică, rezistența ionică și rezistența de contact $R_i = R_{i,e} + R_{i,i} + R_{i,c}$.

Rezistența electrică este aproape neglijabilă, chiar dacă se folosesc materiale din grafit sau grafit compozit. Rezistența ionică și cea de contact sunt aproximativ de același ordin de mărime [Gas2003, Bar1999]. De obicei se folosesc valori între 0,1...0,2 Ω .

În fig. 3.30 sunt prezentate valorile pentru pierderile ohmice considerând o rezistență internă de 0,15 Ω .

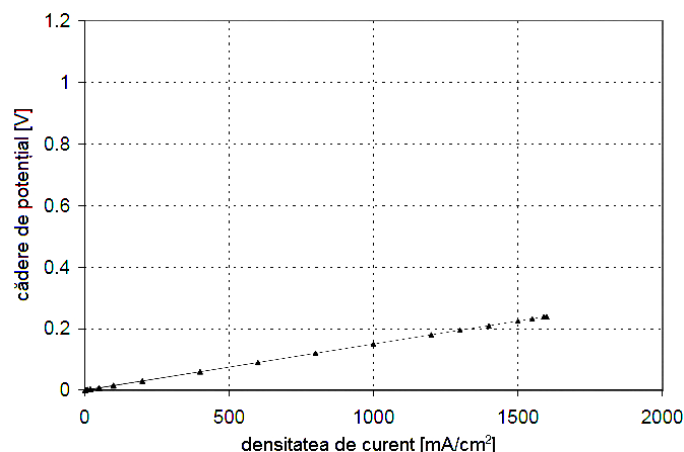


Fig. 3.30. Căderile ohmice de potențial [Bar2005]

3.5.2.4. Polarizarea de concentrație

Polarizarea de concentrație apare când unul dintre reactanți este consumat rapid în reacția electrochimică, astfel rezultând gradientii de concentrație. Conform ecuației lui Nernst (rel. 3.61) potențialul reacției electrochimice se modifică în funcție de presiunea parțială a reactanților.

$$\Delta U = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_B}{C_S}\right) \quad (3.61)$$

unde: C_B – concentrația de reactant [mol/cm^3];

C_S – concentrația de reactant pe suprafața catalizatoare [mol/cm^3]

Conform legii lui Fick debitul de reactant este proporțional cu gradientul de concentrație:

$$\dot{N} = \frac{D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} A \quad (3.62)$$

unde: N – debitul reactanților [mol/s];

D – coeficientul de difuzie a reactanților [cm^2/s];

A – suprafața activă a electrodului [cm^2];

δ – distanța de difuzare [cm];

În regim staționar ritmul în care reactanții sunt consumați în reacția electrochimică este egal cu debitul de difuzie:

$$\dot{N} = \frac{1}{nF} \quad (3.63)$$

Din relația 3.62 și 3.63 rezultă:

$$i = \frac{nF \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} \quad (3.64)$$

Concentrația reactantului pe suprafața catalizatoare depinde de densitatea de curent. Cu cât crește densitatea de curent cu atât scade concentrația la suprafața catalizatorului. Concentrația la suprafață ajunge la valoarea 0 când ritmul de consum depășește ritmul de difuzie. Densitatea de curent pentru care acest fenomen are loc se numește densitate de curent limită. O pilă de combustie nu poate depăși această valoare deoarece în această situație nu există reactanți la suprafața catalizatoare.

Densitatea de curent limită se obține pentru $C_S=0$ și este dată de relația:

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_B}{\delta} \quad (3.65)$$

Din relațiile 3.61, 3.64 și 3.65 se obține relația căderilor de tensiune datorate polarizării de concentrație:

$$\Delta U_{con} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (3.66)$$

Conform relației 3.66 este de așteptat o scădere bruscă a potențialului în apropierea densității de curent limită (Fig. 3.31). În practică nu se ajunge aproape niciodată în această situație datorită neuniformității suprafeței electrodului. Există anumite zone pe suprafața electrodului care ajung mai repede la densitate de curent limită. Un alt motiv pentru care nu apare această cădere bruscă de potențial este reprezentat de dependența dintre densitatea de curent de schimb și concentrația reactanților pe suprafața catalizatoare [Spi2008].

Dacă densitatea de curent se apropie de concentrația la suprafața catalizatoare și densitatea de curent de schimb se apropie de 0, au loc căderi de tensiune suplimentare. O ecuație care descrie mai bine pierderile datorate polarizării de concentrație este dată în [Kim1995]:

$$\Delta U_{con} = c \cdot \exp(i / d) \quad (3.67)$$

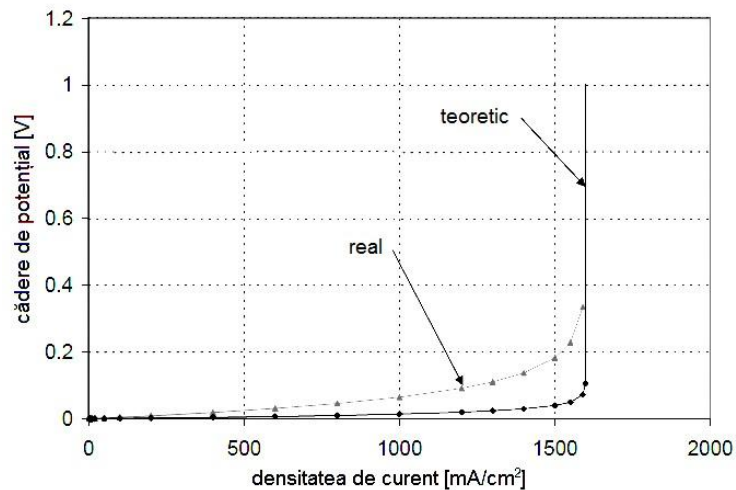


Fig. 3.31. Căderile de potențial datorate polarizării de concentrație [Bar2005]

unde: c , d – coeficienți empirici; conform [Lar2003] $c=3 \cdot 10^{-5}$ V și $d=0,125$ A/cm².

Tensiunea la bornele celulei se obține prin scăderea tipurilor de pierderi prezentate anterior din potențialul de referință:

$$U_{cel} = V_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i \quad (3.68)$$

Reprezentând dependența $U = f(i)$, se obține curba de polarizare din figura 3.32.

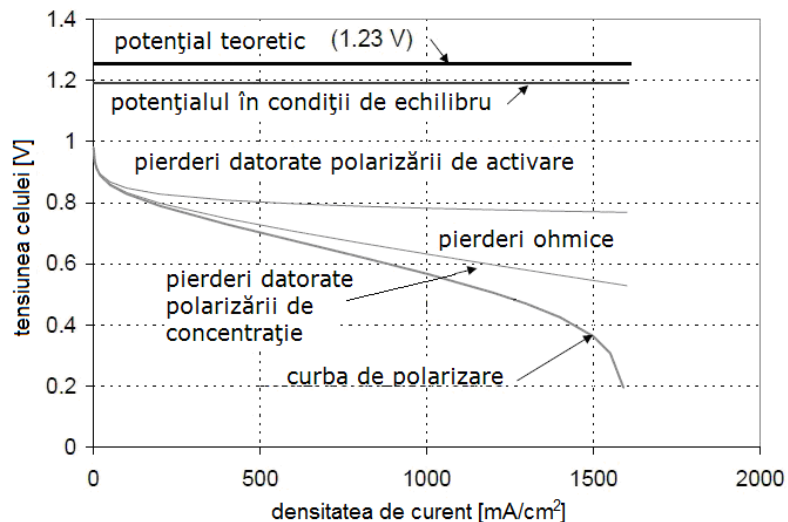


Fig. 3.32. Căderile de potențial și curba de polarizare rezultată [Bar2005]

3.6. Concluzii

Partea introductivă a capitolului prezintă locul pe care îl ocupă pilele de combustie în rândul surselor de energie și o prezentare succintă a evoluției tehnologiei de fabricație. Este realizată o clasificare amănunțită după diverse criterii, fiind prezentată și clasificarea cea mai uzuală, în funcție de electrolit și temperatura de funcționare.

A doua parte a capitolului se axează pe descrierea în detaliu a componentelor unei pile de combustie de tip PEM, membrană, catalizator, strat de difuzie a gazului și plăci bipolare. Membrana este realizată din anumiți polimeri care conțin protoni de hidrogen liberi – de aici și denumirea de membrană schimbătoare de protoni. Cel mai cunoscut material este realizat de firma DuPont și poartă denumirea comercială de Nafion. Acest material întrunește toate cerințele pentru o membrană cu privire la conductivitatea protonică, impermeabilitatea la gazele reactante și rezistențele chimică și mecanică în mediul din interiorul pilei de combustie. Electrozii sunt realizați cu un strat catalizator din platină; la ora actuală s-a redus considerabil cantitatea de Pt pentru catalizator prin înglobarea unui ionomer în acest strat. Pentru stratul de difuzie a gazului se folosesc materiale pe bază de carbon, pânza din carbon prezentând proprietățile cele mai adecvate. Pentru realizarea plăcilor bipolare se folosesc materiale compozite (grafit compozit sau grafit/metal) care oferă rezistență la coroziune și oxidare, dar și rigiditate și impermeabilitate la gazele reactante.

Pentru stratul catalizator a fost prezentată o metodă de evitare a otrăvirii acestuia, dezvoltată la INH Râmnicu Vâlcea. Această tehnică are la bază un dispozitiv cu microprocesor care poate controla automat potențialul fiecărei pile sau al grupurilor mici de pile dintr-un ansamblu, prin monitorizarea curentului care trece prin pilă sau grupul de pile selectat. Utilizarea regenerării periodice cu impulsuri împotriva otrăvirilor cu CO poate crește eficiența pilei de combustie. În plus, ocolirea unei pilei poate crește fiabilitatea ansamblului. Beneficiile provin din durata de viață prelungită a ansamblului.

În ultima parte sunt tratate reacțiile de bază, termodinamica și electrochimia pilelor de combustie. Potențialul și randamentul teoretice sunt determinate prin analogie cu dispozitivele convenționale de conversie a energiei. În continuare, sunt analizate sursele de căderi de tensiune (polarizări). Polarizare de activare reprezintă diferența de potențial față de cel de echilibru pentru realizarea reacțiilor electrochimice. Altă sursă de căderi de tensiune o reprezintă pierderile ireversibile datorate trecerii unui număr mic de electroni prin membrană. Pierderile ohmice apar datorită rezistenței întâmpinate la trecerea ionilor prin membrană și la trecerea electronilor prin componentele conductoare de electroni. Polarizarea de concentrație apare când unul dintre reactanți este consumat rapid în reacția electrochimică, astfel rezultând gradientii de concentrație. Tensiunea la bornele unei celule se obține scăzând căderile de tensiune din potențialul de referință.

În continuare se prezintă o sinteză a contribuțiilor personale:

- stabilirea locului care revine pilelor de combustie în contextul actual al surselor alternative de energie electrică;
- realizarea unei sinteze bibliografice într-o viziune proprie, graduală, asupra tuturor aspectelor legate de tipurile de pile de combustie și de tehnologiile aferente lor, în vederea utilizării lor în cadrul aplicațiilor mobile;
- clasificarea într-o manieră proprie, multicriterială, a tipurilor de pile de combustie existente la ora actuală pe plan mondial;
- realizarea unei sinteze documentate, în viziune proprie, bazată pe un amplu studiu bibliografic, a părților componente ale pilelor de combustie de tip PEM și a materialelor din care acestea sunt realizate;
- realizarea unei sinteze, a principalelor noțiuni de termodinamică și electrochimie a pilelor de combustie de tip PEM.

4. INFLUENȚA PARAMETRIILOR INTERNI ASUPRA FUNCȚIONĂRII PILELOR DE COMBUSTIE

Capitolul 4 descrie modul în care variația principalilor parametri influențează funcționarea pilelor de combustie. Se realizează o analiză detaliată a influenței temperaturii și presiunii de funcționare și a gradului de umidificare și a debitelor gazelor reactante. Pe lângă acești parametri sunt analizați și câțiva mai puțin discutați în lucrări de specialitate.

În continuare sunt tratate câteva aspecte legate de curbele de polarizare și anume posibilitățile de folosire ale acestora pentru dimensionare și îmbunătățirea funcționării pilelor de combustie. În final, sunt prezentate succint relațiile pentru bilanțul de masă și cel energetic. În baza celor prezentate în acest capitol, în anexele A4.1 și A4.2 se prezintă două aplicații numerice.

4.1. Sensibilitatea parametrilor și efectele asupra curbelor de polarizare

Relația curbei de polarizare și parametri pentru o pilă de combustie de tip PEM (combustibil: hidrogen; oxidant: oxigen sau aer), este următoarea:

$$U_{cel} = V_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_p}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i \quad (4.1)$$

unde s-au considerat următoarele notații și valori ale parametrilor:

U_{cel} – tensiunea celulei;

i – densitatea de curent pentru o celulă;

$V_{r,T,P}$ – potențialul de referință pentru orice temperatură și presiune, unde:

$$T = 333,15 \text{ K și } P = 1 \text{ atm};$$

$\frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_p}{i_0}\right)$ – pierderile datorate activării și circulației curenților

interni, unde:

$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ – constanta universală a gazelor;

$T = 333,15 \text{ K}$ – temperatura de funcționare;

$\alpha = 1$ – coeficientul de transfer;

$F = 96485 \text{ C/mol}$ – constanta lui Faraday;

$i_p = 0,002 \text{ A/cm}^2$ – pierderea de densitate de curent;

$i_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ – densitatea de curent de schimb;

$\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right)$ – polarizarea de concentrație, unde:

R, T, F – au aceeași semnificație și aceleași valori ca mai sus;

$n = 2$ – numărul de electroni;

$i_L = 1,6 \text{ A/cm}^2$ – limita densității de curent de schimb;

iR_i – pierderile ohmice, unde: $R_i = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ – rezistența internă a celulei.

În baza relației 4.1 și pentru valorile date ale parametrilor se obține curba de polarizare reprezentată în Fig. 4.1.

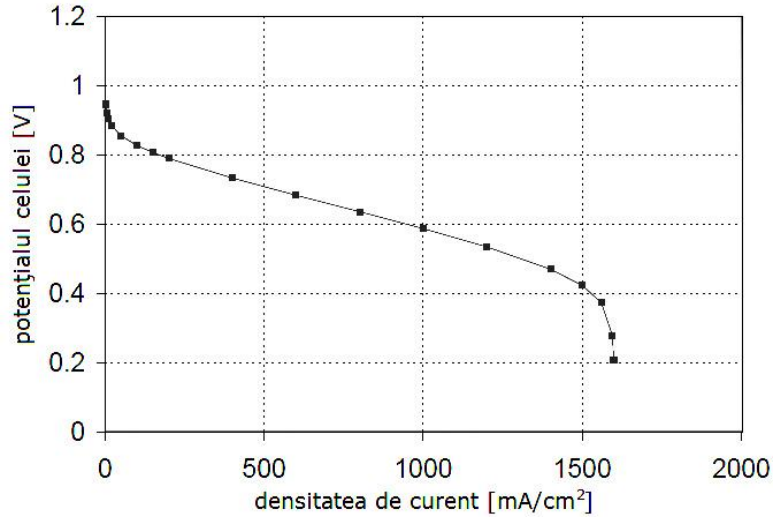


Fig. 4.1. Exemplu de curbă de polarizare [Bar2005]

În continuare este prezentată o analiză a influenței celor mai importanți parametri asupra curbei de polarizare.

4.1.1. Coeficientul de transfer și panta Tafel

Performanța unei pile de combustie este influențată în mod semnificativ de valoarea coeficientului de transfer, α . În general, acest coeficient este în jurul valorii de 1. În Fig. 4.2 sunt prezentate trei situații pentru trei valori diferite ale lui α .

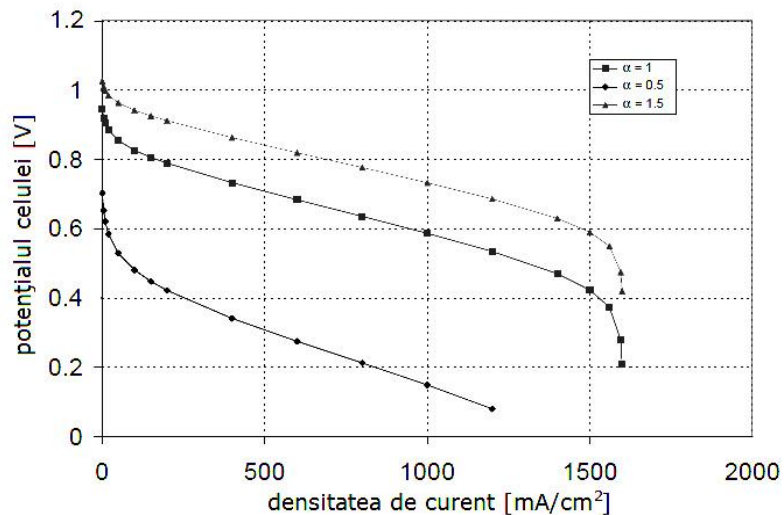


Fig. 4.2. Efectul coeficientului de transfer asupra performanței pilei [Bar2005]

Panta unei curbe de polarizare este determinată de ecuația 4.2 și poartă denumirea de panta lui Tafel [Bar2005]:

$$b = 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \quad (4.2)$$

În Fig. 4.3 este prezentată panta lui Tafel pentru trei valori ale lui α în cazul unei pile de combustie de tip hidrogen – oxigen [Bar2005]. Pentru cazul în care valoarea lui $\alpha = 0,5$ se obține o pantă cu valoarea 0,132 V/decadă, în cazul în care valoarea lui $\alpha = 1,5$ se obține o valoare a pantei de 0,044 V/decadă, iar pentru $\alpha = 1$ panta este de 0,066 V/decadă.

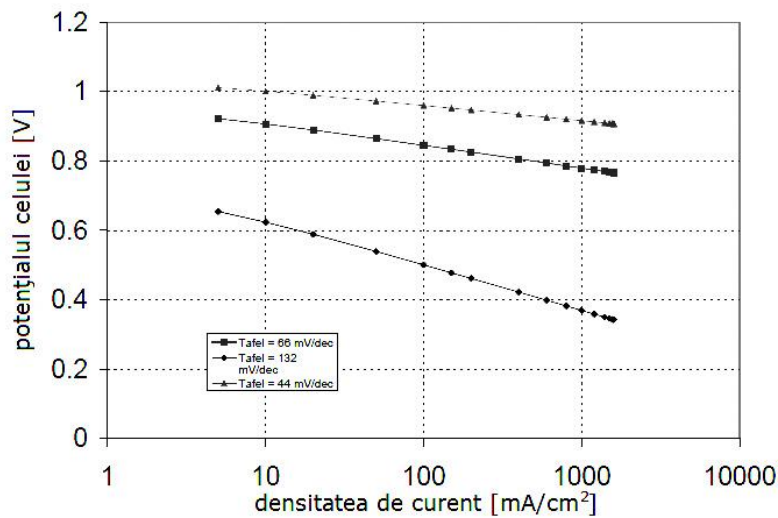


Fig. 4.3. Efectul pantei lui Tafel asupra curbei de polarizare

Reprezentările sunt făcute în scară logaritmică și au fost neglijate pierderile ohmice și pierderile de concentrație. Astfel curbele de polarizare devin linii drepte. Performanța unei pile de combustie este influențată în mod direct de valoarea pantei Tafel, o eficiență superioară obținându-se pentru valori scăzute ale pantei.

4.1.2. Influența densității de curent de schimb

Fig. 4.4 ilustrează influența densității curentului de schimb. Dacă densitatea curentului de schimb crește, curba de polarizare este translatată superior, față de curba din Fig. 4.1. În mod similar la scăderea densității de curent de schimb, curba de polarizare este translatată inferior. Valoarea cu care se realizează aceste translații, pentru variația densității de curent de schimb cu un ordin de mărime este egală cu panta lui Tafel din relația 4.2. În continuare se demonstrează această dependență.

$$U_{cel} = V_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_p}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i$$

$$U'_{cel} = V_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_p}{i'_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i$$

$$i'_0 = 10i_0$$

$$\begin{aligned}
 U'_{cel} - U_{cel} &= -\frac{RT}{\alpha F} \left[\ln\left(\frac{i + i_p}{i'_0}\right) - \ln\left(\frac{i + i_p}{i_0}\right) \right] = \\
 &= -\frac{RT}{\alpha F} \left[\ln(i + i_p) - \ln(i'_0) - \ln(i + i_p) + \ln(i_0) \right] = \\
 &= \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i'_0}{i_0}\right) = \frac{RT}{\alpha F} \ln(10) = 2,3 \frac{RT}{\alpha F} = b
 \end{aligned}$$

4.1.3. Influența rezistenței interne

Variația rezistenței interne conduce la o modificare a potențialului celulei direct proporțională cu densitatea de curent, așa cum se prezintă în Fig. 4.5. Curba din mijloc este cea reprezentată în Fig. 4.1 pentru o valoare a rezistenței interne de $0,15 \Omega$. Se observă că potențialul celulei este invers proporțional cu rezistența internă. Variațiile sunt nesemnificative în zona polarizării de activare (specifică densităților mici de curent) și a celei de concentrație (densități mari de curent). În zona polarizării ohmice, se observă o variație accentuată, dar proporțională în conformitate cu ultimul termen al relației 4.1.

4.1.4. Limitarea densității de curent

Limitarea densității de curent are cel mai semnificativ efect asupra curbei de polarizare în zona polarizării de concentrație (densități mari de curent). În zona polarizării de activare efectul este nesemnificativ. În figura 4.6 se prezintă diferențele care apar față de curba din fig. 4.1 la variația limitării densității de curent. Dacă densitatea de curent limită este de 2000 mA/cm^2 , atunci nu se ajunge în zona polarizării de concentrație, pentru celula considerată, zona polarizării ohmice se extinde. În situația în care limita este de 1200 mA/cm^2 , se ajunge în zona polarizării de concentrație mult mai repede și zona polarizării ohmice se restrânge. Deoarece în zona polarizării ohmice se stabilește punctul optim de funcționare, este de dorit ca această zonă să ocupe o porțiune cât mai mare din curba de polarizare.

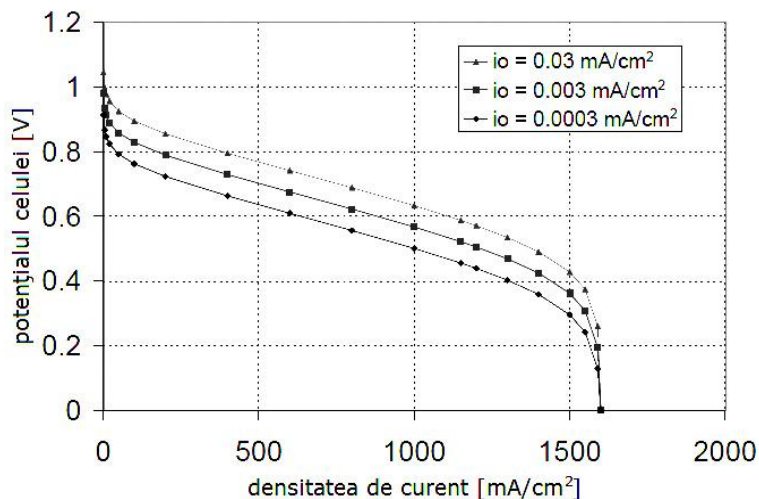


Fig. 4.4 Efectul densității de curent de schimb asupra curbei de polarizare

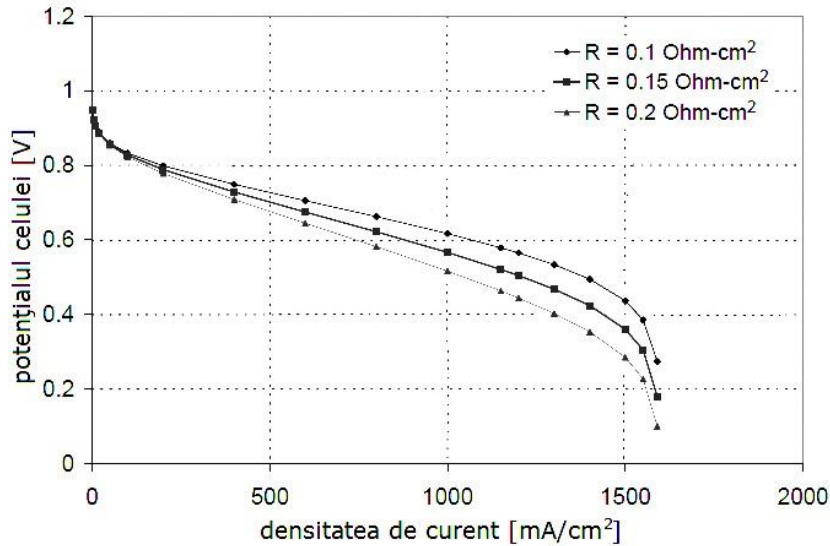


Fig. 4.5 Efectul rezistenței interne asupra curbei de polarizare

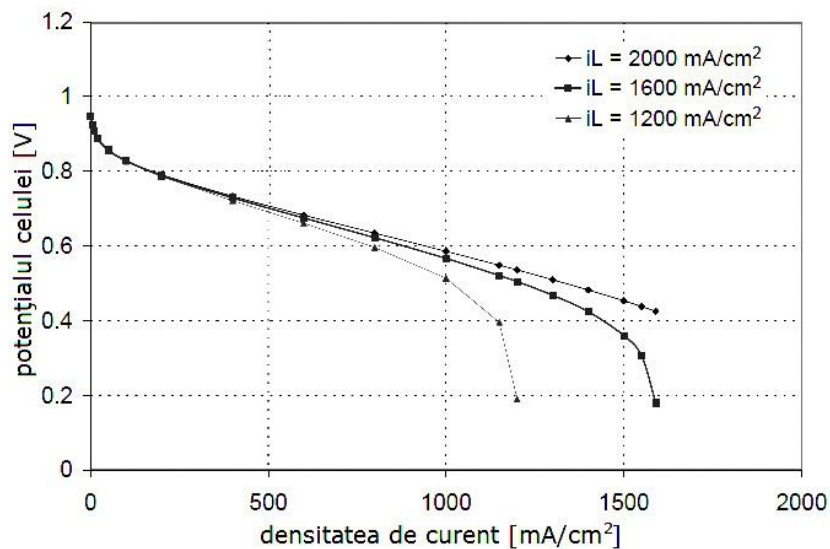


Fig. 4.6 Efectul limitării densității de curent asupra curbei de polarizare [Bar2005]

4.1.5. Influența temperaturii

Temperatura pilei de combustie este un alt parametru de funcționare care poate fi prestabilit. În cazul aplicațiilor practice temperatura de funcționare trebuie privită la nivel de ansamblu, considerând atât performanța celulei, cât și cerințele sistemului de management al căldurii. Căldura generată de pilă ca produs secundar trebuie evacuată, folosindu-se un sistem de răcire cu aer, apă sau agent special de răcire.

Bilanțul căldurii într-o pilă de combustie este dat de relația [Bos1965]:

$$Q_{gen} + Q_{react,I} = Q_{dis} + Q_{react,E} + Q_{sr} \quad (4.3)$$

unde: Q_{gen} – căldura generată de celulă;
 $Q_{react,I}$ – căldura gazelor reactante la intrare;
 Q_{dis} – căldura dispersată în mediul ambiant;
 $Q_{react,E}$ – căldura pierdută la evacuarea gazelor;
 Q_{sr} – căldura cedată sistemului de răcire.

În interiorul pilei de combustie temperatura nu este uniformă. Pentru aproximarea temperaturii pilei de combustie se iau în calcul următoarele temperaturi, care pot fi ușor de măsurat [Wil2011]:

- temperatura la suprafața pilei;
- temperatura aerului la ieșirea din pilă;
- temperatura agentului de răcire.

Temperatura la suprafața pilei este mai mică decât temperatura de funcționare, dacă celula se încălzește singură și mai mare dacă celula este încălzită din exterior. Pentru că mare parte a pierderilor din celulă sunt asociate reacției la catod, temperatura aerului la ieșirea din pilă reprezintă o aproximare bună a temperaturii de funcționare. În cazul în care se folosește un agent de răcire, temperatura acestuia poate fi considerată temperatura de funcționare. Precizia acestor aproximări depinde de conductivitatea termică a materialelor și debitele aerului și agentului de răcire.

Potențialul teoretic al pilei de combustie depinde de temperatură [Bar2005]:

$$V = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) \quad (4.4)$$

Din relația 4.4 se observă că potențialul teoretic variază invers proporțional cu temperatura. Entropia și entalpia au valori negative care sunt redate în Tabelul 4.1. Aceste două mărimi depind la rândul lor de temperatură.

$$H_T = H_{298,15} + \int_{298,15}^T c_p dT \quad (4.5)$$

$$S_T = S_{298,15} + \int_{298,15}^T \frac{1}{T} c_p dT \quad (4.6)$$

Tabelul 4.1. Entalpiile, entropiile și energia liberă Gibbs pentru procesul de oxidare al hidrogenului [Wea1988]

	ΔH [kJ/mol]	ΔS [kJ/(mol·K)]	ΔG [kJ/mol]
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(l)$	-286,02	-0,1633	-237,34
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$	-241,98	-0,0444	-228,74

Căldura specifică a gazelor este de asemenea o funcție de temperatură (dependența este reprezentată în Fig. 4.7) pentru care se poate folosi următoarea ecuație empirică [Hir1994]:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (4.7)$$

unde: a , b , c sunt coeficienți empirici cu valorile date în Tabelul 4.2.

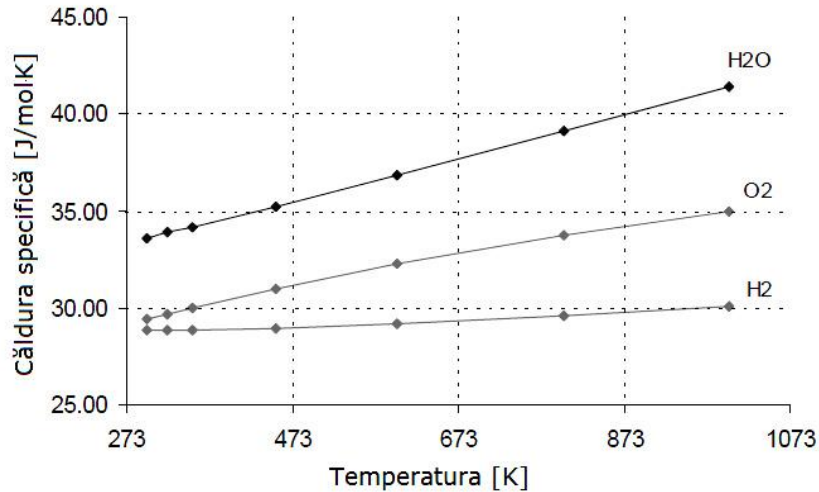


Fig. 4.7. Căldura specifică a hidrogenului, oxigenului și vaporilor de apă în funcție de temperatură [Bar2005]

Tabelul 4.2. Valorile coeficienților empirici a , b și c [$\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$] [Hir1994]

	a	b	c
H ₂	28,91404	-0,00084	$2,01\cdot 10^{-6}$
O ₂	25,84512	0,012987	$-3,9\cdot 10^{-6}$
H ₂ O(g)	30,62644	0,009621	$1,18\cdot 10^{-6}$

Înlocuind relația 4.6 în relațiile 4.4 și 4.5 și integrând rezultă:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298,15} + \Delta a(T - 29815) + \Delta b \frac{(T - 29815)^2}{2} + \Delta c \frac{(T - 29815)^3}{2} \quad (4.8)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298,15} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{29815}\right) + \Delta b(T - 29815) + \Delta c \frac{(T - 29815)^2}{2} \quad (4.9)$$

unde: Δa , Δb , Δc reprezintă diferențele dintre coeficienții a , b , c ale produșilor și reactanților și sunt date de relațiile 4.10.

$$\begin{aligned} \Delta a &= a_{\text{H}_2\text{O}} - a_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} a_{\text{O}_2} \\ \Delta b &= b_{\text{H}_2\text{O}} - b_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} b_{\text{O}_2} \\ \Delta c &= c_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} c_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Variațiile căldurii specifice entalpiei și entropiei sunt foarte mici la temperaturi sub 100°C, însă ele nu pot fi neglijate la temperaturi mai mari (cazul pilelor cu oxizi solizi). Cu toate că potențialul teoretic scade odată cu creșterea temperaturii, în practică se constată că o temperatură mai mare duce la o tensiune la bornele pilei mai mare [Wan2004]. Acest fapt se justifică prin dimensionarea corectă a pilei ținându-se cont de creșterea temperaturii. Scăderea pierderilor de tensiune este mai semnificativă decât scăderea potențialului teoretic.

Pe durata stagiului efectuat la INH Râmnicu Vâlcea, a fost studiat efectul temperaturii de funcționare asupra performanței pilelor de combustie pentru cazul unei pile de combustie cu canale de curgere în serpentină.

S-au considerat următoarele date:

- temperatura de umidificare la anod și catod: 70°C;
- presiunile inverse la anod și catod: 1 atm;
- debitele volumice de hidrogen și aer: 1200 respectiv 2200 sccm.

Experimentele s-au făcut pentru temperaturi de funcționare de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C și 90°C.

Din Fig. 4.8 se poate observa că performanța pilei crește odată cu temperatura pe intervalul 40-70°C. Pentru temperaturi mai mari decât temperatura de umidificare performanțele scad semnificativ.

Acest efect poate fi observat mai clar din Fig. 4.9 care prezintă variația densității de curent în funcție de temperatură pentru diferite tensiuni ale pilei.

Creșterea densității de curent pentru o temperatură de funcționare până la 70°C se datorează în special creșterii densității de curent de schimb odată cu creșterea temperaturii de funcționare. Scăderea bruscă a densității de curent pentru temperaturi mai mari decât cea de umidificare indică faptul că membrana este deshidratată și este posibil ca suprafața activă la interfața cu catalizatorul să se diminueze.

Efectul creșterii temperaturii este mai semnificativ pentru densități de curent mari. Pentru densități de curent mici performanța pilei nu se modifică semnificativ la variația temperaturii de funcționare. Din rezultatele experimentelor de mai sus se observă că o hidratare completă a ansamblului membrană-electrod (MEA) este necesară pentru a se obține o bună performanță a pilei de combustie.

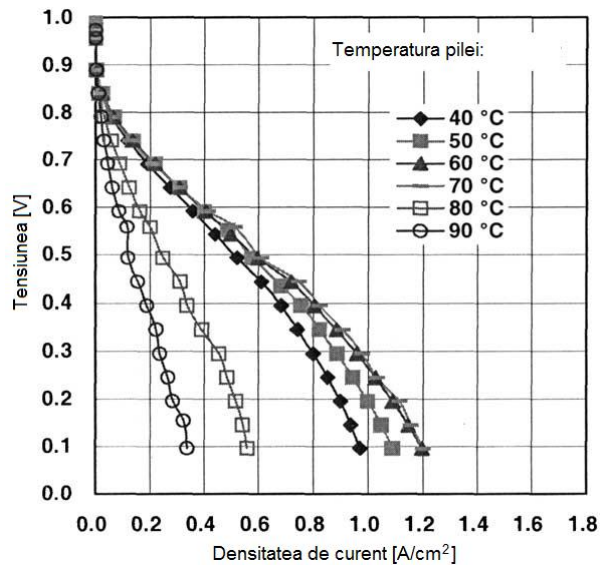


Fig. 4.8. Curbele de polarizare rezultate pentru diferite temperaturi

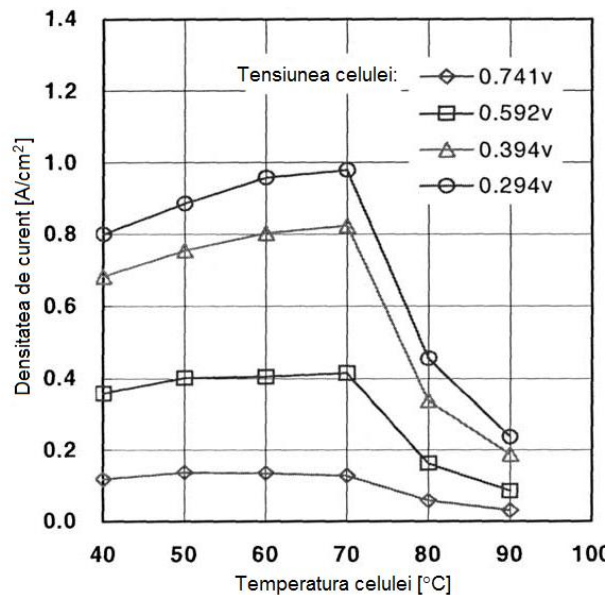


Fig. 4.9. Variația densității de curent în funcție de temperatură pentru diferite potențiale

Pentru a se studia efectul temperaturii de funcționare minimizând influența umidificării s-au efectuat experimente păstrând temperatura de umidificare cu 10°C mai mare decât cea de funcționare. Temperatura a fost crescută din 10° în 10° în intervalul 40°-80°C. Curbele de polarizare rezultate sunt prezentate în Fig. 4.10. Creșterea performanței cu temperatura de funcționare se datorează creșterii conductivității membranei și densității curentului de schimb.

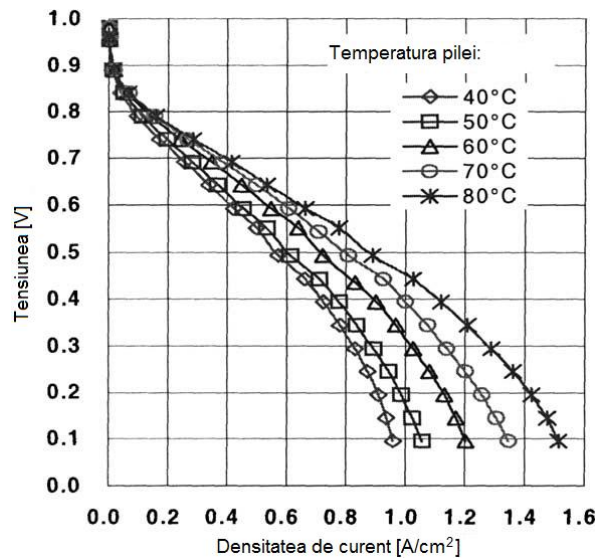


Fig. 4.10. Curbele de polarizare rezultate pentru diferite temperaturi; temperaturile au fost menținute cu 10°C mai mari decât cele de umidificare

Dependența dintre densitatea de curent și tensiunea de funcționare pentru diferite tensiuni ale pilei de combustie este reprezentată în Fig. 4.11. În intervalul 50°-80°C variația este aproximativ liniară.

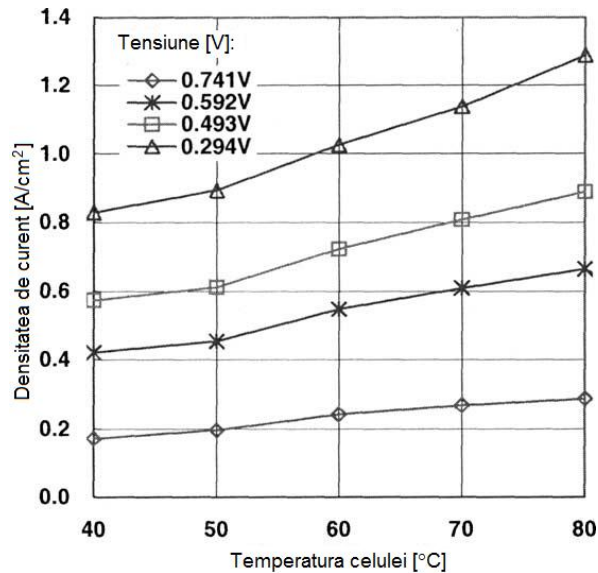


Fig. 4.11. Variația densității de curent în funcție de temperatură

4.1.6. Influența presiunii

O pilă de combustie poate funcționa atât la presiunea ambientală cât și la presiuni mai ridicate, caz în care se obține o creștere a potențialului (Fig. 4.12) [Bar2000b].

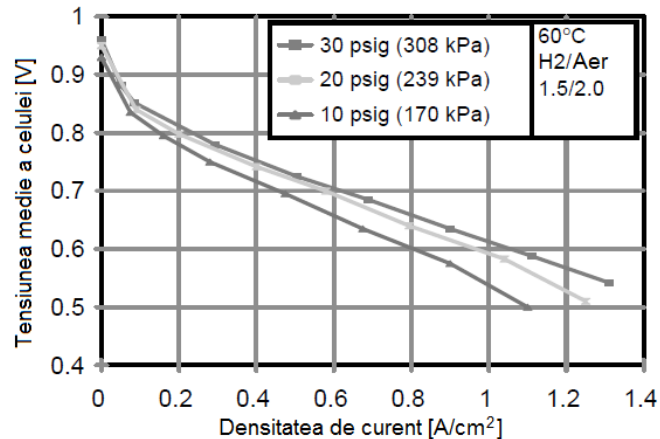


Fig. 4.12. Performanța celulei pentru diferite presiuni de funcționare

Creșterea presiunii este realizată cu consum de energie, uneori aceasta fiind mai mare decât câștigul de energie datorat creșterii presiunii. Problema presurizării este legată și de managementul apei, deci trebuie privită la nivel de sistem. Dacă gazele de reacție provin din butelii, presiunea este controlată de un regulator montat pe ieșirea pilei ca în Fig. 4.13.a.

Presiunea de intrare este tot timpul mai mare deoarece apar pierderi de presiune în canalele de curgere, însă de multe ori această presiune nu este înregistrată mai ales în aplicațiile de laborator, ținându-se seama doar de presiunea de ieșire. În aplicațiile practice în general gazele reactante (în special aerul) sunt introduse în pilă cu ajutorul unui compresor, în acest caz fiind importantă presiunea de intrare (Fig. 4.13.b).

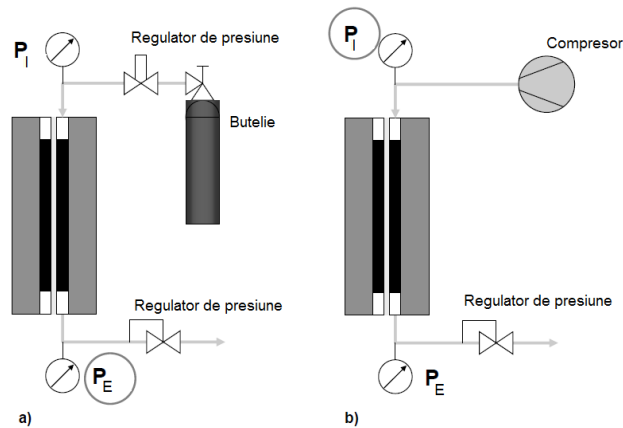


Fig. 4.13 Moduri de alimentare cu oxidant [Bar2005]

Compresorul trebuie astfel ales încât să asigure condițiile de debit și presiune. Regulatorul de pe ieșirea pilei poate fi folosit pentru presurizarea acesteia, iar dacă nu este folosit gazul părăsește celula la presiunea atmosferică.

Toate relațiile discutate anterior sunt valabile pentru presiunea de 1 atm, însă pilele de combustie pot funcționa și la presiuni superioare până la 6-7 atm. În situația creșterii presiunii apar modificări ale energiei libere Gibbs. În cazul unui proces izoterm modificările sunt date de relația 4.11 [Che2003].

$$dG = V_m dP \quad (4.11)$$

unde: V_m – volumul molar [m^3/mol];
 P – presiunea [Pa].

Pentru un gaz ideal:

$$PV_m = RT \quad (4.12)$$

Din relațiile 4.11 și 4.12 rezultă:

$$dG = \frac{RT}{P} dP \quad (4.13)$$

După integrarea relației 4.13 rezultă:

$$G = G_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4.14)$$

unde: G_0 – energia liberă Gibbs la 25°C și 1 atm;
 P_0 – presiunea de referință 1 atm;

Pentru o reacție de forma:



variația energiei libere Gibbs reprezintă diferența energiilor libere Gibbs ale produșilor și reactanților:

$$\Delta G = mG_C + nG_D - jG_A - kG_B \quad (4.16)$$

Se dă ecuația lui Nernst pentru reacția 4.15:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_0}\right)^m \left(\frac{P_D}{P_0}\right)^n}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^j \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^k} \right] \quad (4.17)$$

unde: P – presiunile parțiale ale reactanților și produșilor.

Pentru reacția dintr-o pilă de combustie de tip PEM ecuația lui Nernst devine:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}} \right) \quad (4.18)$$

Introducând relația 4.4 în 4.18 se va obține:

$$V = V_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (4.19)$$

Se observă că ecuațiile de mai sus sunt valabile doar pentru reactanți și produși de reacție în stare gazoasă. Dacă se produce apă lichidă într-o pilă de combustie, presiunea acesteia $P_{H_2O} = 1 \text{ atm}$. Din ecuația 4.19 rezultă că potențialul pilei crește direct proporțional cu presiunea reactanților. Dacă reactanții sunt diferiți (e.g. se folosește aer în loc de oxigen) presiunile lor parțiale sunt proporționale cu concentrația și în consecință potențialul pilei scade. Câștigul de potențial în cazul folosirii oxigenului în locul aerului este:

$$\Delta V = V_{O_2} - V_{aer} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_{aer}} \right)^{0,5} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{0,21} \right)^{0,5} \quad (4.20)$$

La o temperatură de 80°C acest câștig este 0,012 V.

Pe durata stagiului efectuat la INH Râmnicu Vâlcea, s-au făcut experimente pentru presiuni de funcționare variind în intervalul (1÷3,72) atm atât pe partea anodică cât și pe cea catodică.

S-au considerat:

- temperaturile de umidificare la anod și catod: 70°C;
- debitele volumice de hidrogen și aer: 1200 sccm, respectiv 2200 sccm;

Curbele de polarizare sunt prezentate în Fig. 4.14. Performanța pilei crește proporțional cu creșterea presiunii datorită creșterii presiunilor parțiale a gazelor reactante.

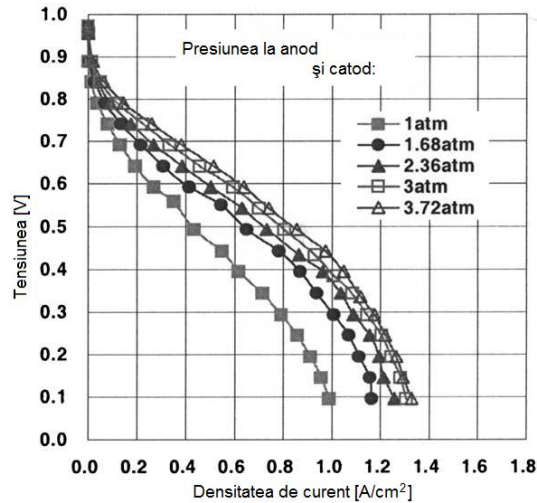


Fig. 4.14. Curbele de polarizare rezultate pentru diferite presiuni

Fig. 4.15 prezintă variația densității de curent în funcție de presiunea inversă pentru diferite tensiuni ale pilei. Pentru a obține o creștere a densității de curent este necesară creșterea presiunii de funcționare. Mărirea presiunilor parțiale ale gazelor reactante conduce la creșterea tensiunii de mers în gol și a densității curentului de schimb.

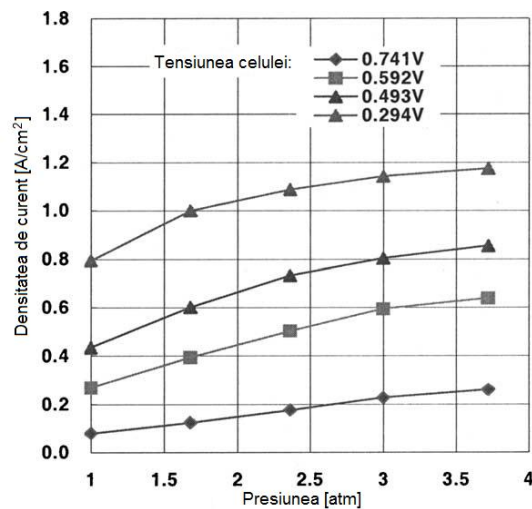


Fig. 4.15. Variația densității de curent în funcție de presiunea inversă

4.1.7. Influența umidificării gazelor reactante

Deoarece este nevoie ca membrana să fie umedă pentru a-și menține conductivitatea protonică, se recomandă umidificarea gazelor înainte de pătrunderea în celulă. În unele cazuri acestea trebuie să fie saturate, iar în altele este necesară umiditatea în exces doar pe partea anodică. Raportul de umiditate este raportul dintre cantitatea de vapori de apă prezentă în gaz și cantitatea de gaz uscat.

Considerând masa vaporilor de apă și masa gazului uscat în grame, se obține relația:

$$x = \frac{m_v}{m_{gu}} \quad (4.21)$$

Exprimând în moli cantitatea de substanță, avem relația:

$$\chi = \frac{N_v}{N_{gu}} \quad (4.22)$$

Legătura dintre raportul masic și cel molar este:

$$x = \frac{M_{apă}}{M_{gu}} \chi \quad (4.23)$$

în care raportul molar al gazelor, χ , este același ca și raportul presiunilor parțiale, adică:

$$\chi = \frac{p_v}{p_{gu}} = \frac{p_v}{P - p_v} \quad (4.24)$$

unde: P – presiunea totală;

p_v, p_{gu} – presiunile parțiale ale vaporilor și gazului uscat.

Umiditatea relativă este raportul dintre presiunea parțială a vaporilor de apă și presiunea vaporilor când gazul este saturat:

$$\varphi = \frac{p_v}{p_{vs}} \quad (4.25)$$

Presiunea vaporilor la saturație este o funcție de temperatură. Conform [ASH1982] această presiune poate fi calculată cu relația:

$$p_{vs} = e^{aT^{-1} + b + cT + dT^2 + eT^3 + f \ln(T)} \quad (4.26)$$

unde: T – temperatura în intervalul [0...100°C]

a, b, c, d, e, f – coeficienți cu valorile: $a = -5800,2206$;
 $b = 1,3914993$;
 $c = -0,048640239$;
 $d = 0,41764768 \cdot 10^{-4}$;
 $e = -0,14452093 \cdot 10^{-7}$;
 $f = 6,5459673$.

Din ecuațiile 4.23, 4.24 și 4.25 se obțin noile expresii pentru raportul masic și cel molar.

$$x = \frac{M_{apă}}{M_{gu}} \frac{\varphi \cdot p_{vs}}{P - \varphi \cdot p_{vs}} \quad (4.27)$$

$$\chi = \frac{\varphi \cdot p_{vs}}{P - \varphi \cdot p_{vs}} \quad (4.28)$$

Fig. 4.16 prezintă relația între conținutul de apă în stare de vapori și temperatură, la diferite presiuni. Conform relației 4.28, la presiuni scăzute conținutul de vapori de apă în gaz este mai mare și conform relației 4.26, conținutul de apă în gaz crește exponențial odată cu creșterea temperaturii. La 80°C și presiunea de 1 atm concentrația de vapori de apă în aer este 50%.

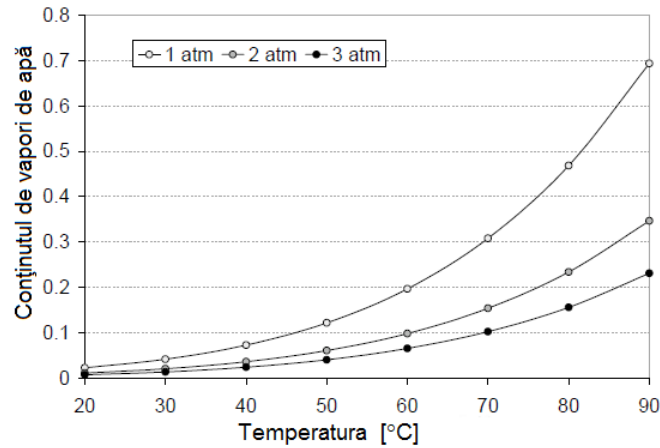


Fig. 4.16. Conținutul de vapori de apă în gaz la diferite presiuni și temperaturi [Bar2005]

Volumul de vapori în apă este:

$$r_{H_2O,V} = \frac{\chi}{\chi + 1} = \frac{\varphi P_{VS}}{P} \quad (4.29)$$

Entalpia gazului uscat este:

$$h_g = c_{pg} \cdot t \quad (4.30)$$

unde: h_g – entalpia gazului uscat [J/g];
 c_{pg} – căldura specifică a gazului [J/(g·K)];
 t – temperatura [°C].

Entalpia apei în stare de vapori este [Bos1965]:

$$h_v = c_{pv} \cdot t + h_{fg} \quad (4.31)$$

unde: h_{fg} – căldura de evaporare=2500 [J/g] la 0°C.

Entalpia gazului umed este [Bos1965]:

$$h_{vg} = c_{pg} \cdot t + x(c_{pv} \cdot t + h_{fg}) \quad (4.32)$$

Entalpia apei lichide este:

$$h_{apă} = c_{p,apă} \cdot t \quad (4.33)$$

Dacă gazul conține atât apă în stare de vapori cât și apă în stare lichidă așa cum este cazul la ieșirea din celulă, entalpia lui este:

$$h_{vg} = c_{pg} \cdot t + x_v(c_{pv} \cdot t + h_{fg}) + x_{apă} \cdot c_{p,apă} \cdot t \quad (4.34)$$

unde: X_v – conținutul de vapori
 X_w – conținutul de apă în stare lichidă

Conținutul total de apă din gaz este:

$$X = X_v + X_w \quad (4.35)$$

În Fig. 4.17 sunt prezentate condițiile în care pila de combustie poate genera apă pentru umidificarea atât a hidrogenului cât și a aerului. Cu toate că pila generează destulă apă la catod, aerul trebuie umidificat la intrare, pentru a se preveni uscarea porțiunii de membrană de lângă admisia de aer.

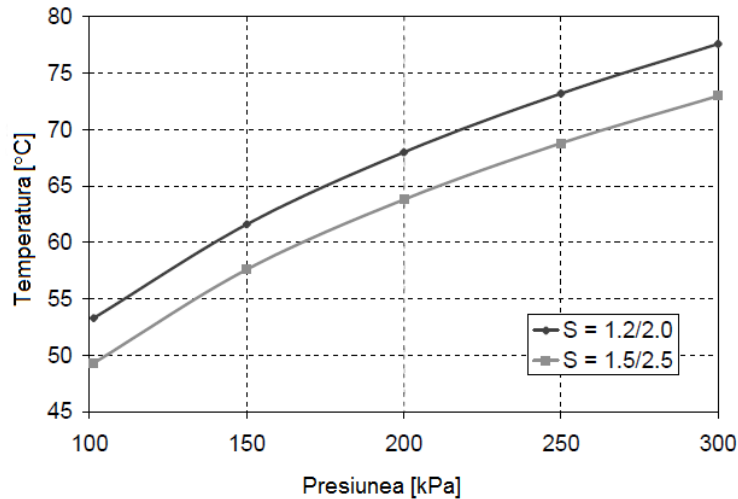


Fig. 4.17. Condițiile de temperatură și presiune pentru care celula generează destulă apă pentru a umidifica intrările de hidrogen și aer [Bar2005]

Fig. 4.18.a arată că aerul, în marea parte a celulei, este subsaturat cu toate că se generează destulă apă în celulă. Condițiile din Fig. 4.18.a nu sunt tocmai realiste:

- se presupune că aerul intră uscat și încălzit la temperatura de funcționare;
- celula este izotermă;
- nu există cădere de presiune;
- ritmul de producere al apei este constant.

Dacă se aplică condiții reale, situația se schimbă semnificativ așa cum se poate vedea în Fig. 4.18.b. În figura 4.18 semnificația notației RH este umiditate relativă (Relative Humidity).

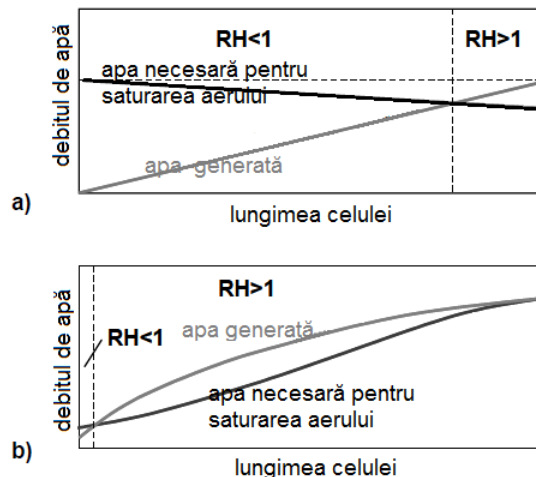


Fig. 4.18. Profilul apei de-a lungul unei celule; a) pentru distribuție uniformă a densității de curent și condiții izoterme; b) pentru condiții reale [Bar2005]

Condițiile au fost alese astfel încât apa produsă să fie suficientă pentru saturarea aerului la ieșire. Aerul intră în pilă având parametrii mediului ambiant, fiind relativ uscat. La temperaturi mici (20-30°C) este nevoie de cantități mici de apă pentru saturarea aerului și apa produsă este suficientă.

Pe măsură ce aerul este încălzit și presiunea îi scade este nevoie de mai multă apă. Prin proiectarea adecvată a canalelor de aer și îmbunătățirea transferului de căldură se poate eficientiza producția de apă folosită la umidificarea gazului.

Pe durata stagiului efectuat la INH Râmnicu Vâlcea, s-au efectuat două seturi de experimente pentru demonstrarea efectului umidificării gazelor reactante asupra performanței unei pile de combustie cu canale de curgere în serpentină. În primul caz s-a menținut temperatura de umidificare la catod la valoarea de 70°C, iar la anod, temperatura de umidificare a fost modificată în trepte de 10°C de la 40°C la 90°C. Al doilea caz reprezintă opusul primului, temperatura la anod rămânând constantă, la valoarea de 70°C, iar la catod fiind modificată în intervalul 40°C ÷ 90°C.

În ambele situații s-au considerat:

- temperatura de funcționare: 70°C;
- presiunea inversă la anod și catod: 1 atm;
- debitele volumice de hidrogen și aer: 1200 sccm, respectiv 2200 sccm.

Curbele de polarizare pentru diferite temperaturi de umidificare ale anodului sunt prezentate în Fig. 4.19. Se poate observa că utilizarea hidrogenului uscat conduce la o performanță foarte scăzută. Creșterea temperaturii pe intervalul menționat conduce la o îmbunătățire a performanței. Această îmbunătățire fiind mai puțin semnificativă pentru o creștere de la 80°C la 90°C. Rezultatele demonstrează că membrana nu este complet hidratată, chiar dacă temperatura de umidificare la anod este egală cu temperatura de funcționare a pilei de combustie. De asemenea, nu se observă fenomenul de inundare a membranei, nici pentru o temperatură de umidificare a anodului de 90°C. Creșterea performanței poate fi cauzată de îmbunătățirea transportului apei în canalele de curgere.

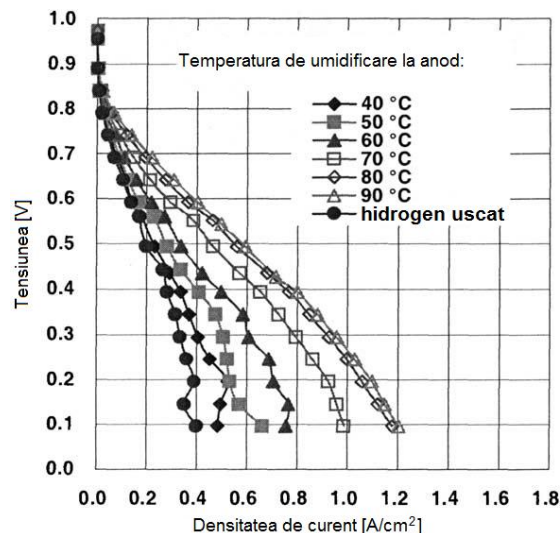


Fig. 4.19. Curbele de polarizare rezultate pentru diferite temperaturi de umidificare la anod

Variația densității de curent în funcție de temperatura de umidificare la anod pentru diferite tensiuni ale pilei este reprezentată în Fig. 4.20.

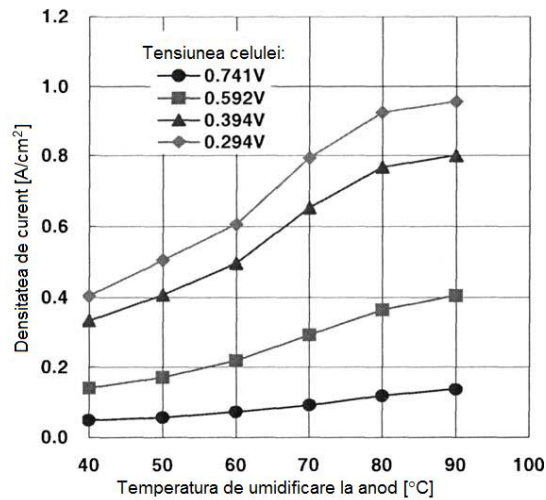


Fig. 4.20. Variația densității de curent în funcție de temperatura de umidificare la anod pentru diferite potențiale

Rezultatele obținute în cazul modificării temperaturii de umidificare la catod sunt reprezentate în Fig. 4.21. Fig. 4.22 prezintă relația dintre densitatea de curent și temperatura de umidificare la catod pentru diferite valori ale tensiunii pilei de combustie.

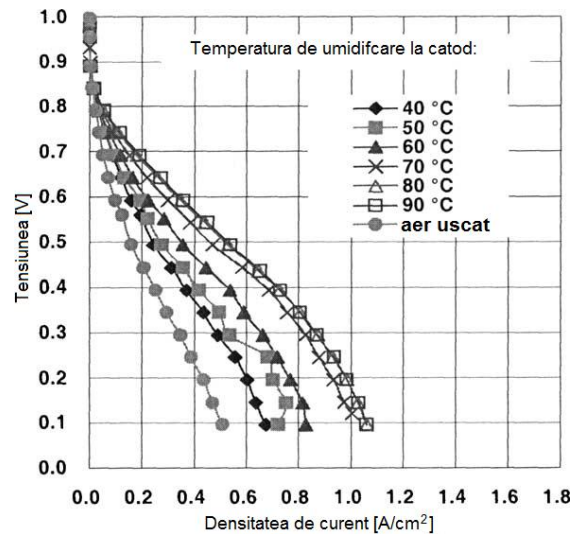


Fig. 4.21. Curbele de polarizare rezultate pentru diferite temperaturi de umidificare la catod

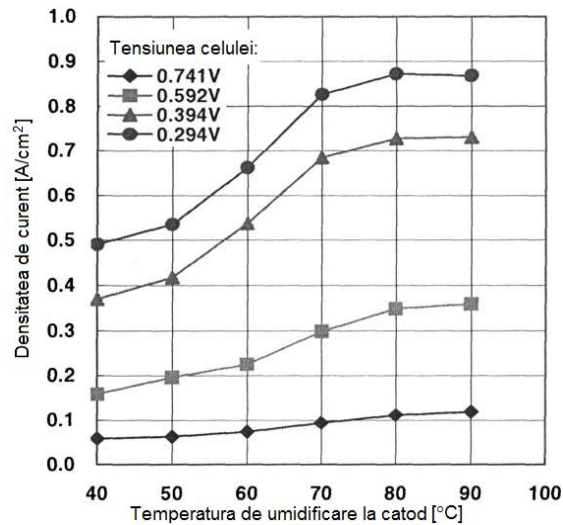


Fig. 4.22. Variația densității de curent în funcție de temperatură de umidificare la catod pentru diferite potențiale

Cea mai scăzută performanță a pilei se obține folosind aer uscat. Ca și în cazul anterior se observă o îmbunătățire la creșterea temperaturii de umidificare de la 40°C la 90°C mai puțin importantă de la 80°C la 90°C.

Comparând figurile 4.19 și 4.21 pentru temperaturi de umidificare mai mari decât temperatura de funcționare, performanțele pilei sunt mai bune în cazul modificării temperaturii de umidificare la anod.

Rezultatele arată că indiferent de umidificarea de la catod, dacă umidificarea la anod nu este suficientă, regiunea membranei din partea anodului nu va fi suficient hidratată. Acest fenomen se explică prin transferul apei de la anod la catod datorită electro-osmozei.

4.1.8. Influența debitelor gazelor reactante

Debitelor gazelor reactante trebuie să fie mai mari decât consumul de gaze necesar reacțiilor chimice din interiorul pilei de combustie. Ritmul consumului de oxigen și hidrogen și cel al producerii apei, în [mol/s] sunt date de legea lui Faraday:

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (4.36)$$

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad (4.37)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{I}{2F} \quad (4.38)$$

unde: \dot{N} – ritmul de consum [mol/s]; I – curentul [A]; F – constanta lui Faraday [C/mol]

În unități de masă ([g/s]) aceste relații devin:

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{I}{2F} M_{H_2} \quad (4.39)$$

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{I}{4F} M_{O_2} \quad (4.40)$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{I}{2F} M_{H_2O} \quad (4.41)$$

De obicei debitele gazelor sunt exprimate în litru standard pe minut (ls/min). *Un litru standard* reprezintă cantitatea de gaz care ar ocupa volumul de 1 litru în condiții standard de presiune și temperatură, adică 101,3 kPa și 15°C.

Pentru a evita confuzia privind temperatura standard (după unii este 20°C sau 25°C, nu 15°C) se poate folosi litrul normal, în acest caz considerându-se temperatura standard 0°C. Pentru gazele ideale, relația dintre numărul de moli și volum este:

$$pV = NRT \quad (4.42)$$

Volumul molar este:

$$V_m = \frac{V}{N} = \frac{RT}{p} \quad (4.43)$$

În condiții standard se determină volumul molar ca fiind:

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \cdot 288,15}{101,3} = 0,02365 \frac{m^3}{mol} = 23,65 \frac{cm^3}{mol}$$

Ritmul de consum al gazelor reactante în [ls/min] este:

$$\dot{V}_{H_2} = 23,65 \cdot 60 \frac{I}{2F} \quad (4.44)$$

$$\dot{V}_{O_2} = 23,65 \cdot 60 \frac{I}{4F} \quad (4.45)$$

În Tabelul 4.3 sunt date valorile pentru consumul de hidrogen și oxigen și generarea de apă calculate pentru un curent de 1 A.

Tabelul 4.3. Consumul de reactanți și generarea de apă [Ash1982]

	Consumul de H ₂	Consumul de O ₂	Generarea de apă
mol/s	5,18·10 ⁻⁶	2,59·10 ⁻⁶	5,18·10 ⁻⁶
g/s	10,4·10 ⁻⁶	82,9·10 ⁻⁶	93,3·10 ⁻⁶
cm ³ /s	0,1225	0,06125	93,3·10 ⁻⁶
Slpm	0,00735	0,003675	-
Nm ³ /h	0,418·10 ⁻³	0,209·10 ⁻³	-

Este necesar ca în unele cazuri alimentarea cu gaze reactante să fie făcută în exces. De exemplu acest lucru este necesar pe partea catodică pentru a fi eliminată apa produsă. Raportul dintre cantitatea de reactanți intrată în pila de combustie și cantitatea consumată în reacție se numește raport stoechiometric.

$$S = \frac{\dot{N}_I}{\dot{N}_{cons}} = \frac{\dot{m}_I}{\dot{m}_{cons}} = \frac{\dot{V}_I}{\dot{V}_{cons}} \quad (4.46)$$

Pilele de combustie pot avea diferite regimuri de alimentare cu hidrogen:

- ritmul de alimentare și ritmul de consum sunt egale; în acest caz se reglează presiunea de intrare și pe partea de ieșire pila se prevede cu un robinet normal închis (Fig. 4.23.a);

- pila este alimentată cu hidrogen în exces; în acest caz este nevoie de un regulator de presiune pe partea de ieșire (Fig. 4.23.b);
- în cazul reactanților puri se montează o pompă sau un compresor care conduce gazele înapoi la intrare (Fig. 4.23.c).

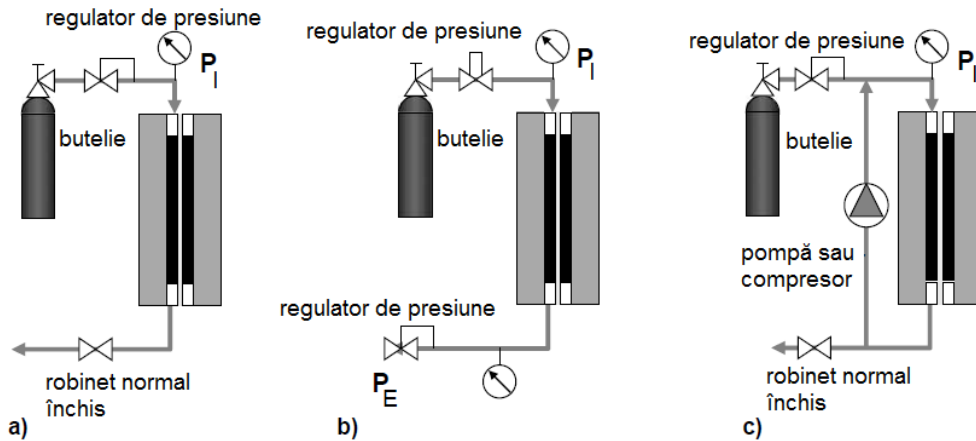


Fig. 4.23 Moduri de alimentare cu hidrogen [Bar2005]

În cazul de la punctul a) raportul stoechiometric teoretic este $S=1$; deoarece apar pierderi de hidrogen în membrană, acest raport este ceva mai mare decât 1:

$$S = \frac{\dot{N}_{cons} + \dot{N}_p}{\dot{N}_{cons}} > 1 \quad (4.47)$$

Utilizarea de combustibil este opusul raportului stoechiometric.

$$\eta_{comb} = \frac{1}{S} \quad (4.48)$$

În acest regim de funcționare hidrogenul trebuie purificat periodic, pentru că au loc acumulări de gaze inerte și apă. Frecvența și durata purificărilor depinde de puritatea hidrogenului, ritmul de pătrundere al azotului prin membrană și transportul apei prin membrană. La calculul eficienței combustibilului se va ține cont de hidrogenul pierdut datorită purificării (relația 4.49).

$$\eta_{comb} = \frac{\dot{N}_{cons}}{\dot{N}_{cons} + \dot{N}_p + \dot{N}_{pur} \cdot \tau_{pur} \cdot f_{pur}} \quad (4.49)$$

unde: \dot{N}_p – cantitatea de hidrogen pierdută [mol/s];

\dot{N}_{pur} – cantitatea de hidrogen purificată [mol/s];

τ_{pur} – durata purificării hidrogenului [s];

f_{pur} – frecvența purificărilor [1/s];

Pentru a se evita purificările se poate folosi varianta de alimentare b, iar în acest caz, raportul stoechiometric este $S > 1$. Întotdeauna, pentru acest caz, aerul este pompat cu un raport stoechiometric $S \geq 2$. În al treilea regim de alimentare se poate folosi un raport stoechiometric mult mai mare decât 1, dar deoarece gazul este reciclat la nivelul întregului sistem, coeficientul de utilizare a combustibilului este mare (aproape de 1).

Relațiile de mai jos reprezintă coeficienții de utilizare a combustibilului în cele trei situații:

$$\eta_{comb} = \frac{\dot{N}_{cons}}{\dot{N}_{cons} + \dot{N}_p} \quad (4.50)$$

$$\eta_{comb} = \frac{\dot{N}_{cons}}{\dot{N}_{cons} + \dot{N}_p + \dot{N}_{pur} \cdot \tau_{pur} \cdot f_{pur}} \quad (4.51)$$

$$\eta_{comb} = \frac{\dot{N}_{cons}}{\dot{N}_I} \quad (4.52)$$

Cu toate că debitele mai mari conduc la performanțe mai bune, hidrogenul pur poate fi folosit cu un raport stoechiometric mic ($S=1\dots1,2$). Dacă hidrogenul este în amestec cu alte gaze se recomandă folosirea lui cu un raport stoechiometric cuprins între 1,1 și 1,5. Debitul este stabilit funcție de modul de proiectare al pilei. Dacă debitul este prea mare, eficiența va fi mică (pentru că se pierde hidrogen), iar dacă este prea mic performanțele pilei vor avea de suferit. În cazul în care se folosește oxigen pur raportul stoechiometric este cuprins între 1,2 și 1,5, iar în cazul folosirii aerului este nevoie de un raport stoechiometric peste 2.

Și în cazul aerului debitele mai mari conduc la performanțe mai bune și acest parametru depinde tot de modul de proiectare. Debitul de aer este asigurat de un echipament suplimentar (compresor), consumul de energie al acestui echipament fiind direct proporțional cu debitul de aer furnizat pilei. Cu toate că debite mai mari ale aerului conduc la performanțe sporite, consumul de energie al compresorului poate afecta semnificativ performanțele întregului sistem. Există două motive principale pentru care performanțele se îmbunătățesc datorită excesului de aer:

- debitele mari de aer ajută la evacuarea apei din celulă;
- debitele mari de aer mențin concentrația de oxigen ridicată.

Dacă aerul este furnizat cu raportul $S=1$, tot oxigenul va fi consumat în celulă, concentrația de oxigen la ieșire va fi nulă. Cu cât crește debitul de aer va crește și concentrația de oxigen la ieșire și în interiorul celulei, așa cum se poate vedea în Fig. 4.24.

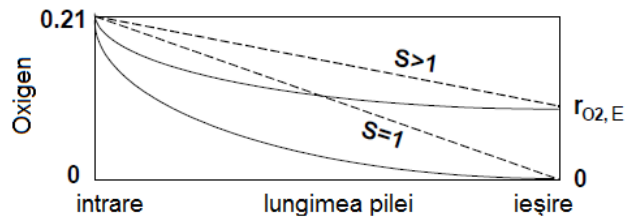


Fig. 4.24 Volumul oxigenului de-a lungul unei celule [Bar2005]

Relația dintre volumul de oxigen la intrare și volumul de oxigen la ieșire este:

$$r_{O_2,E} = \frac{S - 1}{\frac{S}{r_{O_2,I}} - 1} \quad (4.53)$$

Din Fig. 4.25 se observă scăderea rapidă a conținutului de oxigen pentru rapoarte stoechiometrice sub 2. Pentru că aerul de la ieșire este saturat cu vapori de apă conținutul de oxigen este mai mic decât în aerul uscat. De exemplu pentru o

pilă de combustie care funcționează la presiunea atmosferică și o temperatură de 80°C pentru un raport stoichiometric de $S=3$ concentrația de oxigen va crește la 8%. Pentru rapoarte mai mari de 3, curba se aplatizează și nu se mai înregistrează diferențe mari în concentrațiile de oxigen.

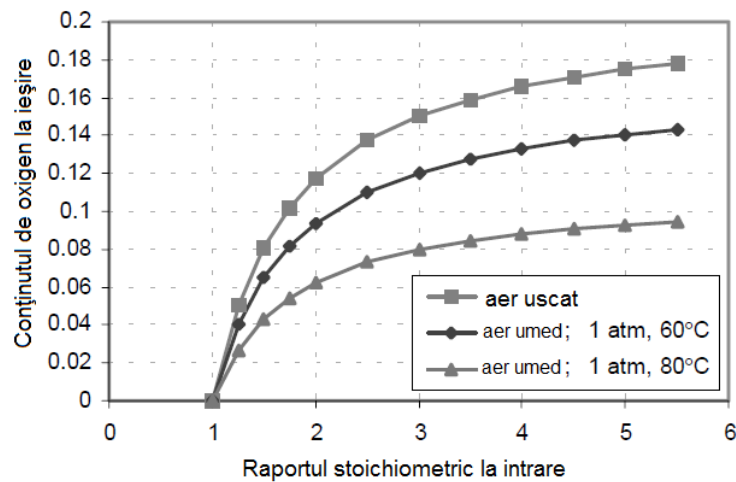


Fig. 4.25 Volumul oxigenului la ieșire în funcție de raportul stoichiometric [Bar2005]

S-au efectuat experimente pentru diferite debite volumice variind de la 400 sccm la 2200 sccm, pentru o temperatură de funcționare de 70°C. Valorile temperaturilor de umidificare la anod și catod au fost menținute constante la valoarea de 70°C. Presiunile inverse la anod și catod au fost de o atmosferă. Debitul la anod a fost păstrat la valoarea de 1200 sccm.

Tabelul 4.4 prezintă valorile rapoartelor stoichiometrice pentru diferite debite și densități de curent la catod. Fig. 4.26 arată că performanța pilei de combustie crește semnificativ când debitul la catod este mărit în intervalul (400÷1200) sccm. Variația densității de curent în funcție de debitul de aer pentru diferite tensiuni ale pilei este prezentată în Fig. 4.27.

Tabelul 4.4. Rapoarte stoichiometrice pentru diferite [Wan2004] debite și densități de curent pe partea catodică

Debit masic la catod (sccm)	Densitatea de curent (A/cm ²)	Raportul stoichiometric
400	0,4	1,21
500	0,5	1,21
600	0,5	1,45
800	0,5	1,93
1000	1	1,21
1200	1	1,45
1500	1	1,81
1800	1	2,17
2000	1	2,41
2200	1	2,65

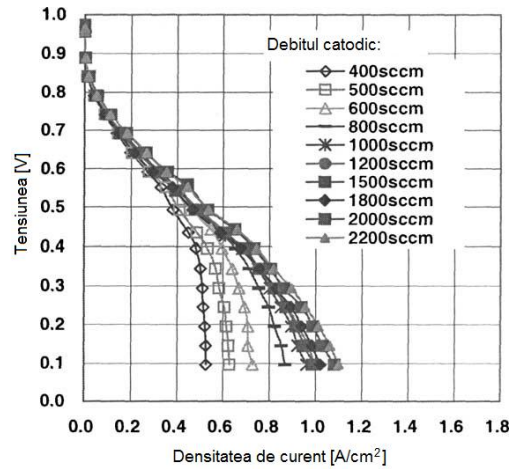


Fig. 4.26. Curbele de polarizare rezultate pentru diferite debite de aer

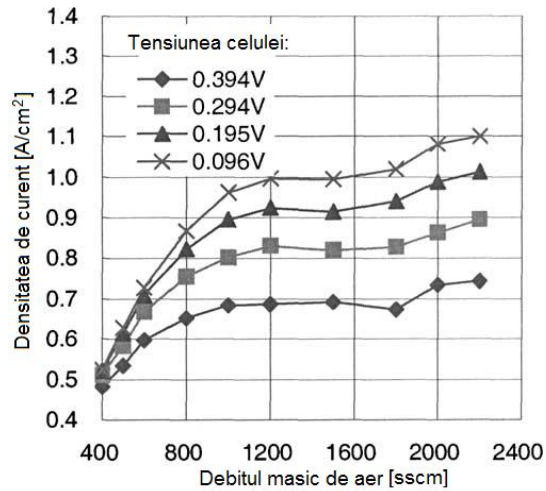


Fig. 4.27. Variația densității de curent în funcție de debitul de aer pentru diferite potențiale

4.2. Implicațiile și utilizarea curbelor de polarizare

4.2.1. Curbe obținute din curba de polarizare

Curbele de polarizare sunt utile atât pentru proiectarea și controlul pilelor de combustie, cât și pentru diagnoza acestora. Din curbele de polarizare se pot obține mai multe informații decât simpla relație dintre tensiune și curent.

Curba variației densității de putere în funcție de densitatea de curent se obține prin înmulțirea potențialului cu densitatea de curent pentru fiecare punct de pe curbă. Graficul densității de putere indică în mod direct puterea nominală și cea maximă pentru o celulă. Curba densității de putere este prezentată în fig. 4.28 alături de curba de polarizare. Densitatea de putere este dată de relația 4.54.

$$w = V \cdot i \quad (4.54)$$

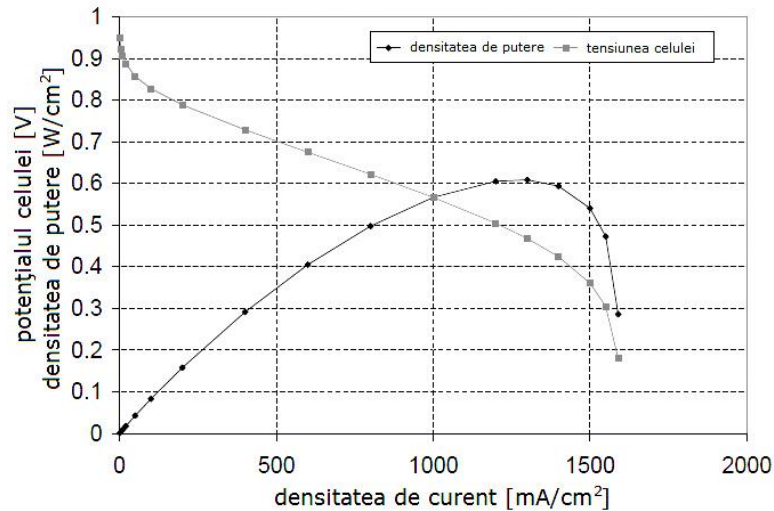


Fig. 4.28 Curbă de polarizare tipică și curba de putere rezultată [Bar2005]

Din graficul din fig. 4.28 se poate observa că există un punct de maxim al densității de putere. Nu se justifică funcționarea pilei peste acest punct de maxim deoarece aceeași putere debitată poate fi obținută pentru un curent mai mic și o tensiune mai mare. Pentru că randamentul și tensiunea pilei de combustie sunt direct proporționale se poate determina o relație între randament și densitatea de putere a pilei – ilustrată în fig. 4.29.

Pentru pila de combustie a cărei curbă de polarizare este reprezentată în fig. 4.28 puterea maximă este atinsă la un randament de 33%, semnificativ mai mic decât randamentul teoretic de 38%. Un randament mai mare pentru aceeași pilă de combustie poate fi obținut pentru densități de putere mai mici. Prin urmare, pentru o anumită putere cerută, pila de combustie poate fi:

- supradimensionată având o eficiență ridicată;
- compactă având o eficiență scăzută;

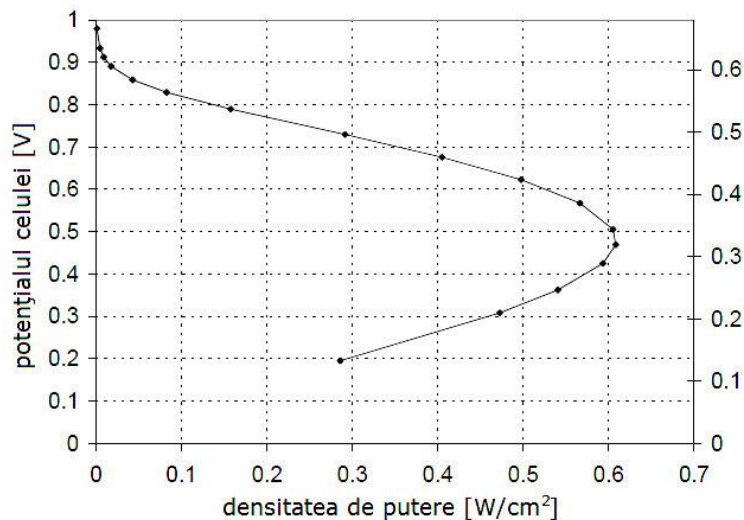


Fig. 4.29 Potențialul celulei în funcție de densitatea de putere [Bar2005]

În general pilele de combustie nu se dimensionează pentru a funcționa în zona densităților mari de putere. Uzual, punctul de funcționare este ales în jurul tensiunii de 0,7 V. Pentru exemplul din fig. 4.29, considerând acest punct de funcționare, rezultă o densitate de putere de 0,36 W/cm² și un randament de 47%.

În cazul în care se dorește randament mai ridicat (55% - 60%) punctul de funcționare se stabilește pentru tensiuni mai mari de 0,8 V, însă densitatea de curent scade sub 0,1 W/cm². În mod similar pentru aplicații în care este importantă dimensionarea pilei se poate alege punctul de funcționare în jurul valorii de 0,6 V obținându-se o pilă de dimensiuni mai mici cu o densitate de putere mai mare.

Teoretic se pot atinge randamente peste 60% la densități mici de putere și curent. În practică această situație este evitată deoarece valorile curenților interni și pierderile interne devin semnificative pentru densități mici de curent și curba de randament se aplatizează.

4.2.2. Aproximarea liniară a curbei de polarizare

Pentru aplicații mai puțin riguroase se poate folosi o aproximare liniară a curbei de polarizare. Așa cum reiese din Fig. 4.30, această metodă conduce la rezultate apropiate de cazul real. În majoritatea cazurilor aproximarea liniară se face pe baza relației 4.55.

$$U_{cel} = U_0 - \alpha \cdot i \quad (4.55)$$

unde: U_0 – tensiunea de mers în gol; α – panta curbei de polarizare;
 i – densitatea de curent.

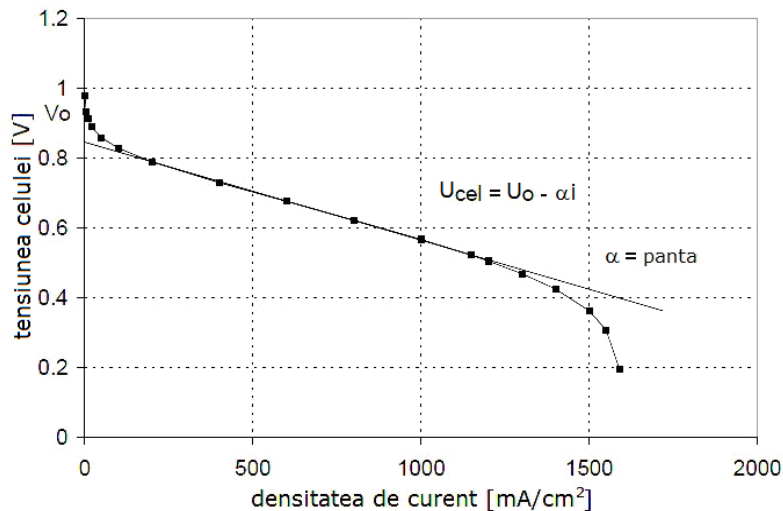


Fig. 4.30. Liniarizarea unei curbe de polarizare [Bar2005]

Deoarece densitatea de putere este dată de produsul dintre densitatea de curent și tensiunea celulei, rezultă relația pentru densitatea de putere.

$$w = \frac{U_{cel}(U_0 - U_{cel})}{\alpha} \quad (4.56)$$

Pentru $U_{cel} = U_0 / 2$ se obține densitatea de putere maximă dată de relația 4.57.

$$w_{max} = U_0^2 / 4\alpha \quad (4.57)$$

4.2.3. Utilizarea curbelor de polarizare pentru dimensionarea pilelor de combustie

Exemplificarea procesului de dimensionare a pilelor de combustie se face pentru o singură celulă. Pila de combustie (sau stack-ul) se realizează prin conectarea mai unui număr de mai multe celule, în funcție de tensiunea la borne și puterea dorite. Se consideră o celulă de tip PEM cu următorii parametri:

$$\alpha = 1; \quad i_0 = 0,001 \text{ mA} / \text{cm}^2; \quad R_i = 0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

Condițiile de funcționare sunt caracterizate de temperatura $t = 60^\circ\text{C}$ și presiunea $P = 1 \text{ atm}$. Punctul de funcționare este ales pentru valoarea de $0,6 \text{ V}$. Suprafața activă de 100 cm^2 .

Calculul de dimensionare a pilei de combustie de tip PEM cu parametrii prezentați mai sus, se realizează prin următorii pași:

1) Calculul puterii nominale pentru o celulă:

Puterea la bornele celulei este calculată cu relația:

$$P_{el} = U_{cel} \cdot i \cdot A \quad (4.58)$$

unde: $U_{cel} = 0,6 \text{ V}$; $A = 100 \text{ cm}^2$; $i = ?$.

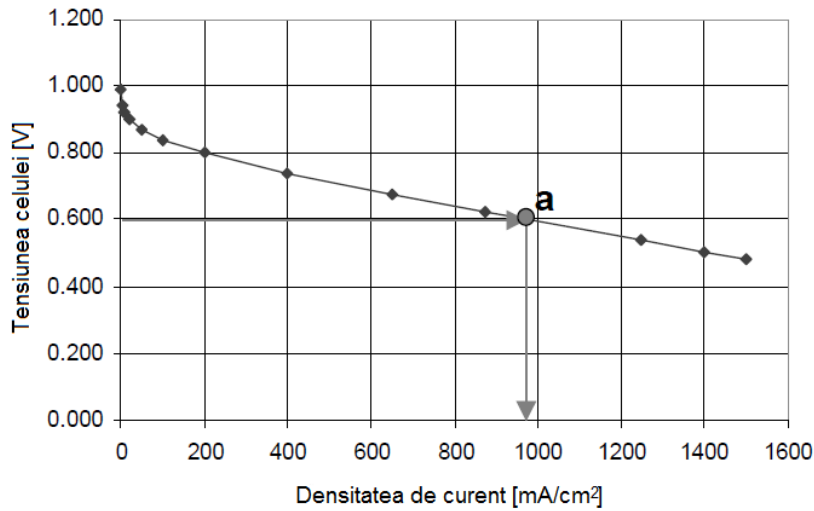
Densitatea de curent nu este cunoscută dar se poate afla din curba de polarizare. Având în vedere că o cantitate mică de H_2 pătrunde în membrană, pierderile interne de curent și limitarea de curent nu sunt date, densitatea de curent putând fi calculată pornind de la relația:

$$U_{cel} = V_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - iR_i \quad (4.59)$$

unde: $U_{cel} = 0,6 \text{ V}$; $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $T = 60^\circ\text{C} = 333,15 \text{ K}$;
 $\alpha = 1$; $n = 2$; $F = 96,485 \text{ C}/\text{mol}$; $i_0 = 0,001 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $R_i = 0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$;

$$\begin{aligned} V_{r,P,T} &= 1,482 - 0,000845 \cdot T + 0,0000431 \cdot T \cdot \ln(P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0,5}) = \\ &= 1,482 - 0,000845 \cdot 333,15 + 0,0000431 \cdot 333,15 \cdot \ln(0,21)^{0,5} \\ &= 1,189 \text{ V} \end{aligned}$$

Această metodă nu oferă o valoare explicită a densității de curent deoarece aceasta apare atât ca argument al logaritmului natural, cât și ca variabilă în căderea de tensiune ohmică. O metodă simplă pentru determinarea densității de curent, atunci când se cunoaște curba de polarizare, este reprezentată de metoda grafică. Pentru exemplificare se folosește figura 4.31. Prin punctul de pe ordonată corespunzător tensiunii celulei $U_{cel} = 0,6 \text{ V}$, se trasează o dreaptă paralelă cu abscisa. Prin punctul de intersecție dintre această dreaptă și curba de polarizare, se trasează o dreaptă paralelă cu ordonata. Punctul de pe abscisă care se intersectează cu cea de a doua dreaptă, reprezintă densitatea de curent corespunzătoare tensiunii U_{cel} . În acest caz s-a determinat valoarea: $i = 970 \text{ mA} / \text{cm}^2$.

Fig. 4.31. Curba de polarizare și punctul de funcționare *a* [Bar2005]

Se poate calcula puterea nominală debitată de celulă:

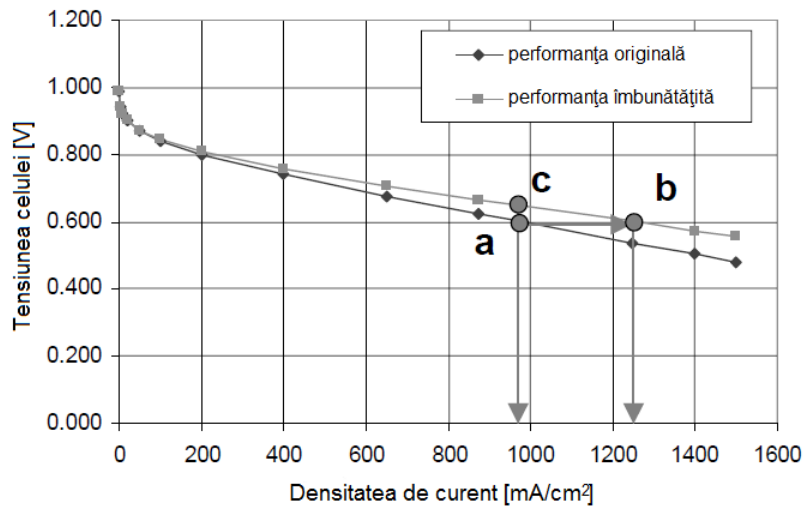
$$P_{el} = U_{cel} \cdot i \cdot A = 0,6 \cdot 0,97 \cdot 100 = 58,2W$$

Dezvoltarea tehnologiei de fabricație a straturilor ansamblului MEA, are efect direct asupra rezistenței interne a straturilor și rezistenței de contact dintre straturi. În consecință, pentru îmbunătățirea performanței pilei de combustie s-a considerat modificarea valorii rezistenței interne a celulei de la $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ la $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

2) Câștigul de putere pentru o celulă la aceeași tensiune

Tensiunea celulei se consideră 0.6 V.

Curba de polarizare obținută pentru $R_i = 0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ suprapusă peste cea din cazul de bază este reprezentată în Fig. 4.32.

Fig. 4.32. Curba de polarizare îmbunătățită și punctele de funcționare *b* și *c* [Bar2005]

Folosind metoda grafică se determină densitatea de curent de pe curba îmbunătățită:

$$i = 1.25 \frac{A}{cm^2}$$

Puterea la borne are în acest caz valoarea:

$$P_{el} = V_{cel} \cdot i \cdot A = 0,6 \cdot 1,25 \cdot 100 = 75W$$

Câștigul de putere se poate calcula ca diferența dintre noua valoare a puterii și cea calculată în cazul inițial:

$$\Delta P = 75 - 58,2 = 16,8W \text{ sau } 28,9\%.$$

3) Câștigul de putere și îmbunătățirea randamentului la aceeași densitate de curent

Se consideră densitatea de curent din cazul de bază, $i = 970mA/cm^2$. Pentru a determina valoarea tensiunii celulei în acest caz, se poate folosi metoda grafică aplicată pe curba corespunzătoare rezistenței interne de $0,15 \Omega \cdot cm^2$. De asemenea, se poate folosi relația 4.1, fără termenul corespunzător polarizării de concentrație (punctul optim se află în zona polarizării ohmice):

$$U_{cel} = V_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - iR_i$$

$$U'_{cel} = 1,189 - \frac{8,314 \cdot 333,15}{0,5 \cdot 2 \cdot 96,485} \ln\left(\frac{970}{0,001}\right) - 0,97 \cdot 0,15 = 0,648V$$

Noua putere la borne este:

$$P_{el} = U'_{cel} \cdot i \cdot A = 0,648 \cdot 0,97 \cdot 100 = 62,9W$$

În acest caz câștigul de putere este:

$$\Delta P = 62,9 - 58,2 = 4,7W \text{ sau } 8\%.$$

Randamentul în cazul inițial este:

$$\eta = U_{cel} / 1.482 = 0.6 / 1.482 = 0.405$$

În urma îmbunătățirilor efectuate valoarea randamentului devine:

$$\eta' = U'_{cel} / 1.482 = 0.648 / 1.482 = 0.437$$

4) Îmbunătățirea randamentului la aceeași putere

Punctul *a* de pe curba inițială corespunde unei puteri la borne de 58,2 W, iar pe curba îmbunătățită, acestei valori îi corespunde punctul *d* (fig. 4.33).

Se determină grafic valorile pentru tensiunea și densitatea de curent pentru punctul de funcționare *d*:

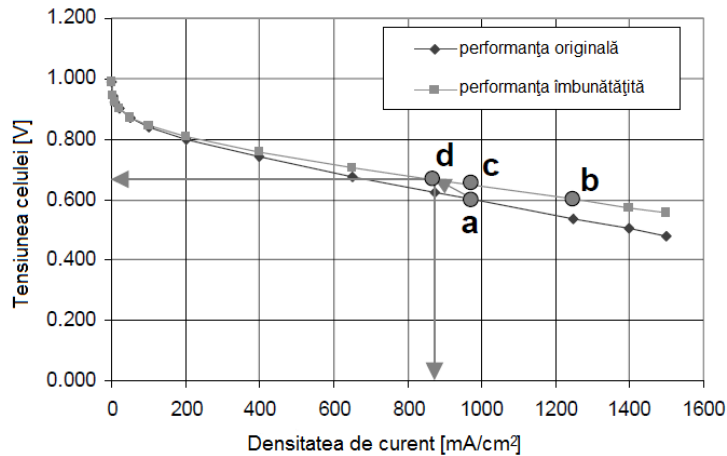
$$U_{cel} = 0.666V$$

$$i = 875mA/cm^2$$

Cu noua valoare a tensiunii se determină randamentul:

$$\eta' = U_{cel} / 1.482 = 0.666 / 1.482 = 0.449$$

Se observă o creștere cu aproximativ 11% față de valoarea inițială $\eta = 0,405$.

Fig. 4.33. Punctul de funcționare *d* [Bar2005]

Calculule de mai sus reprezintă exemple de stabilire a punctului optim de funcționare în concordanță cu cerințele de putere și randament. Îmbunătățirea acestor parametri va conduce la o acceptare mai largă a pilelor de combustie pe piața de consum. Pentru determinarea punctului optim de funcționare, atunci când nu se cunosc toți parametri interni ai pilei de combustie, s-a folosit metoda grafică.

Pentru îmbunătățirea performanțelor pilei de combustie s-a considerat scăderea rezistenței interne de la o valoare inițială de $0,2 \Omega$ la valoarea de $0,15 \Omega$. Pentru noua situație au fost analizate trei scenarii și s-au obținut următoarele îmbunătățiri:

- la tensiune constantă, puterea celulei a crescut cu o treime față de situația inițială;
- la densitate de curent constantă s-a înregistrat o creștere a puterii cu 8% și îmbunătățirea potențialului;
- la putere constantă, randamentul a crescut cu 11%.

4.3 Bilanțul de masă pentru o celulă

Bilanțul de masă pentru o celulă presupune ca suma maselor substanțelor de la intrare să fie egală cu suma maselor substanțelor de la ieșire (relația 4.60). Pila de combustie este alimentată pe partea anodică cu hidrogen și pe partea catodică cu oxigen, ambele gaze conținând apă în stare de vapori. La ieșirile pilei se regăsesc gazele de reacție în exces, apă în stare de vapori și apă în stare lichidă.

$$\sum(\dot{m}_i)_I = \sum(\dot{m}_i)_E \quad (4.60)$$

unde: i – H_2 , O_2 , N_2 , H_2O (sub formă de gaz), H_2O (lichidă); dacă se folosește un reformator mai pot apărea CO_2 și cantități mici de CO și metan;

Observație: - indicele I este folosit pentru mărimile de intrare, iar indicele E este folosit pentru mărimile de ieșire.

4.3.1. Debitele de intrare

Debitele de intrare sunt proporționale cu numărul de celule și cu densitatea curentului. Tabelul 4.5 oferă o sinteză, realizată de autor, a relațiilor pentru calculul acestor debite, atât pentru cazul în care se folosesc gaze pure cât și pentru cazul amestecurilor (hidrogenul este în amestec; în locul oxigenului se folosește aer).

Tabelul 4.5. Relațiile de calcul ale debitelor de la intrarea pilei

Debitul	Relația de calcul [g/s]
Debitul masic de hidrogen	$\dot{m}_{H_2,I} = S_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2,cons} = S_{H_2} \frac{M_{H_2}}{2F} I \cdot n_{cel}$ (4.61)
Debitul masic al amestecului combustibil (r_{H_2} – volumul parțial al hidrogenului)	$\dot{m}_{comb} = \frac{S_{H_2}}{r_{H_2}} \frac{M_{comb}}{2F} I \cdot n_{cel}$ (4.62)
Debitul masic al oxigenului	$\dot{m}_{O_2,I} = S_{O_2} \cdot \dot{m}_{O_2,cons} = S_{O_2} \frac{M_{O_2}}{4F} I \cdot n_{cel}$ (4.63)
Debitul masic al aerului (r_{O_2} –volumul parțial al oxigenului)	$\dot{m}_{aer} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{aer}}{4F} I \cdot n_{cel}$ (4.64)
Debitul masic al azotului	$\dot{m}_{N_2,I} = S_{O_2} \frac{M_{N_2}}{4F} \frac{1 - r_{O_2,I}}{r_{O_2,I}} I \cdot n_{cel}$ (4.65)
Debitul masic al vaporilor de apă din hidrogen	$\dot{m}_{H_2O/H_2,I} = S_{H_2} \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{\phi_{an} P_{vs}(T_{an,I})}{P_{an} - \phi_{an} P_{vs}(T_{an,I})} I \cdot n_{cel}$ (4.66)
Debitul masic al vaporilor de apă din amestecul combustibil	$\dot{m}_{H_2O,I} = \frac{S_{H_2}}{r_{H_2}} \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{\phi_{an} P_{vs}(T_{an,I})}{P_{an} - \phi_{an} P_{vs}(T_{an,I})} I \cdot n_{cel}$ (4.67)
Debitul masic al vaporilor de apă din oxigen	$\dot{m}_{H_2O/O_2,I} = S_{O_2} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{\phi_{ca} P_{vs}(T_{ca,I})}{P_{ca} - \phi_{ca} P_{vs}(T_{ca,I})} I \cdot n_{cel}$ (4.68)
Debitul masic al vaporilor de apă din aer	$\dot{m}_{H_2O/aer,I} = \frac{S_{O_2}}{r_{O_2}} \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{\phi_{ca} P_{vs}(T_{ca,I})}{P_{ca} - \phi_{ca} P_{vs}(T_{ca,I})} I \cdot n_{cel}$ (4.69)

4.3.2. Debitele de ieșire

Relațiile pentru debitele de ieșire trebuie să țină cont de consumul de reactanți, apa produsă și transportul apei prin membrană. Tabelul 4.6 oferă o sinteză, realizată de autor, a relațiilor de calcul pentru aceste debite.

Tabelul 4.6. Relațiile de calcul ale debitelor de la evacuările pilei

Debitul	Relația de calcul [g/s]
Debitul masic de hidrogen nefolosit	$\dot{m}_{H_2,E} = (S_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2}}{2F} I \cdot n_{cel}$ (4.70)
Debitul masic de apă din hidrogen la evacuarea anodică	$\dot{m}_{H_2O/H_2,E} = \dot{m}_{H_2O/H_2,E} - \dot{m}_{H_2,ceo} + \dot{m}_{H_2,cio}$ Indicele <i>cio</i> – curgere datorată osmozei inverse
Debitul masic al apei prin membrană datorat curgerii electro-osmotice	$\dot{m}_{H_2,ceo} = \xi \frac{M_{H_2O}}{F} I \cdot n_{cel}$ (4.72)
Debitul masic al apei prin membrană datorat difuziei inverse	$\dot{m}_{H_2,cio} = \beta \cdot \dot{m}_{H_2,ceo} = \beta \cdot \xi \frac{M_{H_2O}}{F} I \cdot n_{cel}$ (4.73) unde: β – coeficient empirice; indicele <i>ceo</i> – curgere electro-osmotică.
Debitul masic al apei în stare de vapori la evacuarea anodică	$\dot{m}_{H_2O/H_2,E,v} = \min(A, \dot{m}_{H_2O-H_2,E})$ (4.74)

	unde: $A = (S_{H_2} - 1) \frac{M_{H_2O}}{2F} \frac{P_{vs}(T_{an,E})}{P_{an} - \Delta P_{an} - P_{vs}(T_{an,E})} I \cdot n_{cel}$; ΔP_{an} - căderea de presiune pe partea anodică.
Debitul masic al apei în stare lichidă la evacuarea anodică	$\dot{m}_{H_2O/H_2,E,L} = \dot{m}_{H_2O-H_2,E} - \dot{m}_{H_2O-H_2,E,v}$ (4.75)
Debitul masic de oxigen nefolosit	$\dot{m}_{O_2,E} = (S_{O_2} - 1) \frac{M_{O_2}}{4F} I \cdot n_{cel}$ (4.76)
Debitul masic de azot	$\dot{m}_{N_2,E} = \dot{m}_{N_2,I} = S_{O_2} \frac{M_{N_2}}{4F} \frac{1 - r_{O_2,I}}{r_{O_2,I}} I \cdot n_{cel}$ (4.77)
Debitul masic de aer nefolosit	$\dot{m}_{aer,E} = \left[(S_{O_2} - 1)M_{O_2} + S_{O_2} \frac{1 - r_{O_2,I}}{r_{O_2,I}} M_{N_2} \right] I \cdot n_{cel}$ (4.78)
Volumul parțial al oxigenul în aerul evacuat (mai mic decât cel de la intrare) - aer uscat	$r_{O_2,E} = \frac{S_{O_2} - 1}{\frac{S_{O_2}}{r_{O_2,I}} - 1}$ (4.79)
Volumul parțial al oxigenul în aerul evacuat - aer umed	$r_{O_2,E}^* = \frac{S_{O_2} - 1}{\frac{S_{O_2}}{r_{O_2,I}} - 1} \left(1 - \frac{\phi P_{vs}}{P} \right)$ (4.80)
Debitul masic de apă din aer la evacuarea catodică	$\dot{m}_{H_2O/aer,E} = \dot{m}_{H_2O-aer,I} + \dot{m}_{H_2Ogen} - \dot{m}_{H_2,cio}$ (4.81) unde: \dot{m}_{H_2Ogen} - apă produsă în interiorul celulei
Debitul masic al apei în stare de vapori la evacuarea catodică	$\dot{m}_{H_2O-aer,E,v} = \min(B, \dot{m}_{H_2O/aer,E,v})$ (4.82) unde: $B = \left(\frac{S_{O_2} - r_{O_2,I}}{r_{O_2,I}} \right) \frac{M_{H_2O}}{4F} \frac{P_{vs}(T_{ca,E})}{P_{ca} - \Delta P_{ca} - P_{vs}(T_{ca,E})} I \cdot n_{cel}$; ΔP_{ca} - căderea de presiune pe partea catodică.
Debitul masic al apei în stare lichidă la evacuarea catodică	$\dot{m}_{H_2O,L/aer,E} = \dot{m}_{H_2O/aer,E} - \dot{m}_{H_2O,v/aer,E}$ (4.83)

4.4. Bilanțul energetic

Relația bilanțului energetic este următoarea:

$$\sum (H_i)_I = W_{el} + \sum (H_i)_E + Q \quad (4.84)$$

unde: $(H)_I$ - entalpiile reactanților și a vaporilor din reactanți; W_{el} - energia electrică produsă; $(H)_E$ - entalpia gazelor reactante nefolosite, a vaporilor de apă din acele gaze și entalpia apei lichide; Q - căldura produsă de pilă;

Entalpia gazelor sau amestecurilor gazoase este:

$$H = \dot{m} \cdot c_p \cdot t \quad (4.85)$$

unde: m - masa gazului sau amestecului gazos [g]; C_p - căldura specifică [J/(g·K)]; t - temperatura [°C].

Pentru a se putea folosi scara Celsius s-a considerat starea de referință pentru toate entalpiile la 0°C.

Pentru gaze combustibile se ține cont și de puterea calorică superioară:

$$H = \dot{m} \cdot (c_p \cdot t + h_{pcs}^0) \quad (4.86)$$

unde: h_{pcs}^0 – puterea calorică superioară la 0°C; de obicei puterile calorice superioare se găsesc în literatura de specialitate pentru temperatura de 25°C.

Pentru cazul hidrogenului valoarea puterii calorice superioare la 0°C se calculează cu relația:

$$h_{pcs}^0 = h_{pcs}^{25} - \left(c_{p,H_2} + \frac{1}{2} \frac{M_{O_2}}{M_{H_2}} c_{p,O_2} - \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} c_{p,H_2O,L} \right) \cdot 25 \quad (4.87)$$

Entalpia apei în stare gazoasă este:

$$H = \dot{m}_{H_2O,v} \cdot (C_{p,H_2O,v} \cdot t + h_{fg}^0) \quad (4.88)$$

Entalpia apei în stare lichidă este: $H = \dot{m}_{H_2O,L} \cdot C_{p,H_2O,L} \cdot t \quad (4.89)$

Principalele proprietăți ale substanțelor regăsite într-o pilă de combustie sunt prezentate în Tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Proprietăți ale unor gaze și lichide

Substanța	Greutate moleculară [g/mol]	Căldură specifică [J/(g·K)]	Putere calorică superioară [J/g]
Hidrogen	2,0158	14,2	141,900
Oxigen	31,9988	0,913	
Azot	28,0134	1,04	
Aer	28,848	1,01	
Vapori de apă	18,0152	1,87	
Apă	18,0152	4,18	
Monoxid de Carbon	28,0105	1,1	10,100
Dioxid de Carbon	44,0099	0,84	
Metan	16,0427	2,18	55,500
Metanol	32,04	2,5	22,700

În Anexa A4.1 și Anexa A4.2 sunt prezentate aplicații pentru calcul principalelor debite de intrare și ieșire și pentru calculul debitelor folosindu-se curbele de polarizare.

4.5. Concluzii

Obiectivul capitolului 4 constă, în prezentarea modulului în care variația parametrilor interni influențează funcționarea pilelor de combustie. Comportamentul pilei de combustie de tip PEM poate fi analizat pe baza curbei de polarizare. Relația care descrie această curbă se obține prin însumarea algebrică a termenilor specifici fiecărei zone de polarizare, care includ următorii parametri: potențialul de referință – depinde de temperatura și presiunea de funcționare și are influență pe toată lungimea curbei; temperatura de funcționare, coeficientul de transfer, pierderea de densitate de curent și densitatea de curent de schimb – cu influență asupra polarizării de activare; temperatura de funcționare și limita densității de curent de schimb – influențează polarizarea de concentrație; rezistența internă – depinde de temperatură și are influență directă asupra pierderilor ohmice.

Panta lui Tafel este influențată direct proporțional de temperatura de funcționare și invers proporțional de coeficientul de transfer. Este de dorit ca valoarea pantei lui Tafel să fie cât mai mică, deoarece în această situație tensiunea punctului optim de

funcționare (implicit și randamentul), crește pentru aceiași densitate de curent (curba de polarizare este trasată superior).

Dacă densitatea curentului de schimb crește, curba de polarizare este trasată superior, iar la scăderea densității de curent de schimb, curba de polarizare este trasată inferior. La variația cu un ordin de mărime a densității de curent de schimb, valoarea cu care se realizează aceste trasări este egală cu panta lui Tafel.

O dată cu creșterea limitei densității de curent, zona polarizării ohmice se extinde, iar la scădere acesteia, se ajunge în zona polarizării de concentrație mult mai repede și zona polarizării ohmice se restrânge. Deoarece punctul optim de funcționare se stabilește în zona polarizării ohmice, este de dorit ca această zonă să ocupe o porțiune cât mai mare din curba de polarizare.

În urma colaborării cu Institutul Național de Hidrogen de la Râmnicu Vâlcea, s-a obținut o serie de date experimentale cu importanță deosebită în analiza comportamentului pilelor de combustie la modificarea condițiilor de funcționare: temperatură și presiune și gradul de umidificare și debitele gazelor reactante.

Efectul creșterii temperaturii este mai semnificativ pentru densități de curent mari. Peste valori ale temperaturii mai mari de 70°C, are loc deshidratarea membranei ceea ce conduce la o scădere a randamentului pilei de combustie.

Pentru a obține o creștere a densității de curent este necesară creșterea presiunii de funcționare. Mărirea presiunilor parțiale ale gazelor reactante conduce la creșterea tensiunii de mers în gol și a densității curentului de schimb.

Rezultatele arată că indiferent de umidificarea de la catod, dacă umidificarea la anod nu este suficientă, regiunea membranei din partea anodului nu va fi suficient hidratată. Acest fenomen se explică prin transferul apei de la anod la catod datorită electro-osmozei. Performanța pilei de combustie poate fi semnificativ crescută prin mărirea debitului la catod.

Îmbunătățirea puterii și randamentului va conduce la o acceptare mai largă a pilelor de combustie pe piața de consum. Pentru îmbunătățirea performanțelor pilei de combustie s-a prezentat un exemplu în care de consideră scăderea rezistenței interne de la o valoare inițială de 0,2 Ω la valoarea de 0,15 Ω , cu următoarele concluzii:

- la tensiune constantă, puterea celulei a crescut cu o treime față de situația inițială;
- la densitate de curent constantă s-a înregistrat o creștere a puterii cu 8% și îmbunătățirea potențialului;
- la putere constantă, randamentul a crescut cu 11%.

În final, este prezentată o sinteză succintă a relațiilor pentru bilanțul energetic și cel de masă. În baza aspectelor prezentate despre curbele de polarizare și a relațiilor pentru debite, sunt realizate exemple de calcul a debitelor de apă și reactanți necesare pentru o funcționare optimă a pilei de combustie (vezi Anexele A4.1 și A4.2).

În continuare se prezintă o sinteză a contribuțiilor personale:

- realizarea unei analize documentate, în viziune proprie, bazată pe un amplu studiu bibliografic, a sensibilității parametrilor interni;
- efectuarea de măsurători pentru analiza influenței presiunii, temperaturii, umidificării și debitelor gazelor reactante;
- prelucrarea și analiza datelor obținute în urma experimentelor;
- identificarea posibilităților de folosire a curbelor de polarizare pentru dimensionarea și îmbunătățirea performanțelor pilelor de combustie;
- realizarea unei sinteze a principalelor aspecte legate de bilanțul de masă și cel energetic a pilelor de combustie;
- în baza celor prezentate în acest capitol, s-au realizat două aplicații numerice (anexele A4.1 și A4.2) pentru calculul debitelor de reactant.

5. MODELAREA MATEMATICĂ A PILELOR DE COMBUSTIE PEM PENTRU REGIMUL STAȚIONAR

Capitolul 5 are ca obiectiv elaborarea unui model matematic aferent funcționării pilelor de combustie în regim staționar. Pentru început se prezintă aspecte teoretice legate de modelarea matematică și validarea modelelor matematice. Apoi sunt prezentate modelele consacrate din literatura de specialitate. Dintre acestea sunt descrise mai detaliat modelele propuse de Kim și Busquet. Modelul lui Kim are dezavantajul de a fi divergent pentru densități de curent mici, datorită folosirii funcției logaritm. Modelul lui Busquet folosește o metodă care elimină acest dezavantaj, însă necesită calcule mai complexe.

În ultima parte a capitolului este prezentat un model matematic propriu având la bază modelul Kim. Acest model evită divergența prin exprimarea funcțiilor logaritm și exponențială folosind dezvoltări în serii Taylor. Pentru testare este comparat atât cu rezultate experimentale obținute în timpul colaborării cu INH Râmnicu Vâlcea, dar și cu rezultatele obținute utilizând modelul Kim. În final modelul este validat pentru diferite valori ale temperaturii și presiunii de funcționare.

5.1. Aspecte generale ale modelării și identificării sistemelor

Sistemul este un ansamblu de elemente interconectate, capabil să se individualizeze prin realizarea unor funcții specifice.

Structura reprezintă modul de organizare a elementelor de sistem.

Sistemele pot fi:

- *materiale (reale)* – porțiuni din Univers care prezintă interes pentru cercetător. Ele se delimitează de restul Universului, numit și mediu înconjurător, prin frontieră;
- *conceptuale* – reprezintă, în raport cu o serie de ipoteze acceptate, aspectele considerate esențiale ale unui sistem real, furnizate sub o formă utilizabilă. În literatura de specialitate, mai ales în automatică, în locul noțiunii de sistem se folosește foarte des termenul de *proces*, cu o conotație generalizatoare și abstractizantă, în sensul că procesul reprezintă un sistem în contextul evoluției sale dinamice.

Modelul este o reprezentare, de complexitate mai mare sau mai mică, a unui sistem real, realizată în scop cognitiv. Modelele au o deosebită importanță practică în faza de studiu a sistemului considerat, în faza de proiectare dar și în exploatare prin faptul că orice model folosește la înțelegerea legităților care guvernează sistemul modelat și prin posibilitatea de a simula cu costuri relativ mici regimurile de funcționare ale sistemului modelat. Modelele pot fi:

- *descriptive* sau *semantice*, care constau dintr-o reprezentare a sistemului real fie cu ajutorul imaginilor (figuri, desene, fotografii), fie în vorbirea curentă;
- *matematice*, care cuprind sisteme de ecuații (algebrice, diferențiale), inecuații, funcții, mulțimi, scheme bloc etc., capabile să descrie comportarea sistemului real cu o anumită acuratețe, depinzând de ipotezele adoptate în studiu și conformă cu scopul urmărit;

- *fizice*:
 - *la scară redusă*, când au aceeași natură fizică ca și sistemul real;
 - *analogice*, când natura fizică a modelului diferă față de cea a sistemului real, însă relațiile între mărimile modelului analogic sunt similare cu cele existente între mărimile corespunzătoare ale sistemului real modelat.

Modelele descriptive sunt cele mai apropiate de sistemul de gândire uman, fiind ușor receptate și conținând un mare volum de informație implicită, foarte utile atunci când se apreciază calitativ rezultatele date de modelele matematice aferente. Sub aspect de reprezentare cantitativă nu pot oferi rezultate satisfăcătoare, ci doar cel mult ordine de mărime pentru valorile variabilelor.

Modelele fizice sunt costisitoare, uneori foarte greu de realizat, însă au avantajul de a păstra investigația în limitele realității.

Pentru nespecialiști, modelele matematice sunt greu de înțeles, sunt complet separate de realitate, necesitând din acest motiv o validare atentă și o bogată experiență de utilizare. Ele însă oferă, în limita ipotezelor de lucru adoptate, rezultate cantitative în bună concordanță cu realitatea. Odată cu creșterea performanțelor calculatoarelor moderne, folosirea modelelor matematice a devenit extrem de răspândită datorită avantajelor lor: economicitate, flexibilitate, precizie, posibilități grafice adecvate pentru obținerea unei realități virtuale sugestive, comodă de investigat.

În cele ce urmează, vor fi utilizate în exclusivitate modele matematice, numite pe scurt modele, adecvate pentru analiza regimurilor de funcționare a pilelor de combustie.

Modelarea este activitatea prin care se caută găsirea unui model adecvat pentru un anumit sistem real, abordat în studiu.

Utilizarea aspectelor teoretice menționate se regăsește în paragrafele și subcapitolele următoare, aplicația concretă referindu-se la regimul staționar de funcționare a pilelor de combustie.

5.2. Evaluarea modelelor pentru pilele de combustie

Modelele joacă un important rol în dezvoltarea pilelor de combustie pentru că ele facilitează o mai bună înțelegere a felului în care parametrii influențează performanțele acestora ca și a sistemelor cu pile de combustie. Înainte de a selecta un model a unei pile de combustie, este important să se clarifice care sunt caracteristicile importante pe care modelul trebuie să la aibă. Deși sunt vitale pentru rezultat, aceste criterii tind să fie neglijate. Pentru început este util să se stabilească clar obiectivele simulării, astfel ca problemele legate de resursele organizaționale, respectiv costuri, personal și timp, să poată fi luate în considerare.

De asemenea, pentru a se face cea mai bună alegere a modelului pilei de combustie, sunt necesare a fi clarificate așa numitele „constrângeri tehnice”, cum ar fi problemele urmărite prin simulare și nivelul cerut al detaliilor, nivelul de cunoaștere al utilizatorului și informația disponibilă. Dacă obiectivul simulării este de a furniza un mijloc de educație sau de studii detaliate, dezvoltarea și validarea unui model propriu de pilă de combustie este o cale folositoare pentru a câștiga cunoștințe.

Alegerea optimă a modelului diferă pentru fiecare aplicație și fiecare utilizator, iar deciziile inițiale sunt foarte importante, pentru a evita modificările ulterioare ale costurilor, în procesul de evaluare a modelului. Odată ce criteriile inițiale au fost clar stabilite, pasul următor îl reprezintă stabilirea detaliilor, respectiv conținutul și structura modelului.

Elementele esențiale pentru evaluarea modelului sunt următoarele:

- calea de abordare a modelului (teoretic, semi-empiric);
- tipul modelului (de stare, de evoluție – tranzitoriu);
- frontiera sistemului (pila de combustie, bateria, sistemul);
- dimensiunea spațială (0 la 3 dimensiuni);
- complexitatea/detaliera (electrochimic, termodinamic, dinamica fluidelor);
- pasul de timp (fix, variabil, timp real);
- viteza;
- precizia;
- flexibilitatea;
- codul sursă (deschis, cu proprietar);
- reprezentarea grafică a modelului;
- biblioteca de modele, componente și proprietăți termodinamice;
- documentația;
- validarea.

Primul criteriu este calea de abordare a modelului. El poate fi asociat, printre altele, la frontiera sistemului. Frontiera sistemului definește zona de interes a modelului. Ea poate fi la nivelul fundamental al celulei pilei de combustie, incluzând electrozii și membrana, la nivelul superior cu celulele individuale asamblate într-o baterie, sau la cel mai înalt nivel al pilei de combustie, constând dintr-o baterie și serviciile ei auxiliare formate din compresor, pompe și așa mai departe.

Un model teoretic al pilei de combustie, denumit "mecanicist", este bazat pe legile electrochimice, termodinamice și uneori ale dinamicii fluidelor, folosind ecuațiile fenomenologice de bază, cum ar fi ecuația Nernst-Planck pentru transportul speciilor, ecuația Stefan-Maxwell pentru transportul fazelor gazoase și ecuația Butler-Volmer pentru tensiunea pilei. Depinzând de focalizarea lor, modelul poate furniza detalii ca imaginea curgerii, distribuția densității de curent, căderile de tensiune și presiune în bateria pilei de combustie. Dacă se dorește un mijloc de educație sau studii detaliate, se recomandă un model teoretic de pilă de combustie cu flexibilitate pentru condițiile ei de aplicare și funcționare. Consecințele obișnuite ale unui astfel de model sunt acelea că dezvoltarea modelului necesită timp și validarea detaliilor bateriei de pile de combustie poate fi dificilă de realizat. Pe de altă parte, există modele semi-empirice ale pilelor de combustie care se bazează pe date experimentale specifice fiecărei aplicații și condiții de funcționare. Cum cele tipice nu furnizează tot așa de multe detalii ca modelele teoretice, cel puțin ele sunt validate și pot constitui o rapidă pornire în modelarea pilelor de combustie și o bună bază pentru aplicațiile ingineresti. Pentru că modelul semi-empiric este adaptat unei anumite aplicații, el trebuie modificat pentru o nouă aplicație sau noi condiții de funcționare. Nu există o delimitare clară a folosirii modelelor teoretice și cele semi-empirice ale pilelor de combustie. În prezent, un model al unui sistem de pilă de combustie, poate utiliza un model teoretic pentru pila de combustie și diagrame empirice ale compresoarelor sau a altor echipamente ale sistemului considerat.

Starea modelului, fie cea staționară sau tranzitorie (sau cazul special al stării cvasistatice), poate fi raportată la frontierele sistemului. De exemplu, scopul modelului poate fi celula sau nivelul sistemului și obiectivele simulării pot fi aplicații staționare sau de transport ale pilelor de combustie. Modelele statice, folosind un singur punct de funcționare la fiecare pas, sunt utile pentru dimensionarea componentelor sistemului (de exemplu, suprafața de schimb de căldură), calculul cantităților de materiale, cum ar fi catalizatorii și pentru studiile parametrice. Tipic, pilele de combustie în laborator funcționează în stări staționare. Pilele de combustie răspund relativ lent la variațiile de sarcină, iar atunci când sunt integrate în sisteme mari (compuse din compresor, umidificator și altele) și celelalte componente ale sistemului se vor aduna la timpul de

răspuns. Este recomandat să se folosească în combinație cu surse de energie cu o dinamică rapidă cum sunt bateriilor sau ultracapacitoarele. La folosirea într-un vehicul, modelul ar trebui să fie dinamic într-o anumită măsură pentru a considera regimurile tranzitorii ale unui sistem de transport cu pile de combustie. De exemplu, randamentul unui sistem cu pilă de combustie calculat în starea staționară furnizează doar o parte a imaginii funcționării sale. Modelele tranzitorii pot fi folosite pentru procedurile de pornire și oprire, analiza influențelor diferitelor componente ale curgerilor pe durata unui ciclu motor și optimizarea timpului de răspuns la variațiile sarcinii [Amphlett2006c].

Dimensiunile spațiale și complexitatea/detalieria, sunt de asemenea criterii importante. Descrierea unei pile de combustie, cu considerarea fenomenelor de tipul limitării transportului masei, pretind cel puțin o dimensiune. Din perspectiva sistemului pilei de combustie, modelele cu dimensiune 0 folosind curbele de polarizare, pot fi suficiente pentru un sistem care nu este proiectat să funcționeze în apropierea zonei curentului limită. Ele pot fi de asemenea potrivite pentru optimizarea inițială a sistemelor. Pentru tratarea adecvată a gestionării apei și evacuării căldurii, modelul ar trebuie să conțină nu numai relații electrochimice dar și ecuații termodinamice și ale dinamicii fluidelor. Ecuațiile transferului de căldură și bilanțurile masei și energiei sunt importante pentru a furniza o imagine adecvată a tuturor proceselor din pila de combustie și sistemele de pilă de combustie.

În final, validarea modelului este importantă pentru că modelul trebuie validat într-o anumită măsură pentru a fi o unealtă utilă și credibilă. Pentru validare sunt necesare date adecvate. Cu resurse limitate, acest lucru poate fi dificil fiindcă cele mai multe date nu pot fi găsite în literatura de specialitate accesibilă. Chiar dacă datele întregului sistem al pilei de combustie sunt brevetate, datele pentru componentele sistemului cu o singură pilă de combustie, cum ar fi bateria pilelor de combustie și compresorul, sunt ușor de achiziționat. În consecință, o cale de a gestiona datele lipsă este de a dezvolta modele de subsisteme mai limitate și bine definite, care să fie validate separat sau în grup și apoi ele să fie asamblate pentru implementarea unui model mare al unui sistem de pilă de combustie.

5.2.1. Erori

Problema erorilor constituie un element de o deosebită importanță în cazul modelării matematice, indiferent de modul concret de efectuare a calculelor (manual sau cu ajutorul calculatoarelor). Majoritatea problemelor ingineresti, nu admit decât soluții numerice. În activitatea concretă de determinare a acestora, inginerul este obligat să cunoască și să stăpânească aspectele legate de aproximare și de erori, de influența lor asupra rezultatelor.

De fapt, în cele mai multe aplicații practice trebuie să se răspundă la întrebarea „Cât de corecte, cât de exacte sunt rezultatele obținute?”, fără să se cunoască valoarea exactă a rezultatelor.

În continuare se prezintă diverse moduri de exprimare a erorii, iar la finalul capitolului, erorile sunt determinate pentru un exemplu practic.

Se consideră o mărime numerică reală, având valoarea exactă A , pentru care se cunoaște valoarea aproximativă a , rezultată în urma unui calcul numeric sau determinată pe cale experimentală. În aceste condiții, a reprezintă o aproximație a valorii exacte A . Eroarea ε a aproximației a a lui A se definește ca fiind diferența dintre valoarea exactă și cea aproximativă.

$$\varepsilon = A - a \quad (5.1)$$

Dacă $\varepsilon > 0$, atunci se spune că a aproximează pe A prin lipsă, iar dacă $\varepsilon < 0$, atunci se spune că a aproximează pe A prin adaos. Formula de aproximare are expresia (5.2):

$$A = a + \varepsilon \quad (5.2)$$

unde: pentru ε se utilizează și termenul de corecție corespunzătoare aproximării lui A prin a . Faptul că a aproximează pe A se exprimă prin notația $A \approx a$.

Se menționează că eroarea se poate defini și prin diferența dintre a și A , cu condiția să existe consecvență în cele ce urmează.

De regulă semnul erorii nu se cunoaște sau nu prezintă interes. În consecință, se definește noțiunea de eroare absolută ε_a ca fiind valoarea absolută a erorii ε :

$$\varepsilon_a = |A - a| \quad (5.3)$$

În marea majoritate a aplicațiilor din domeniul ingineriei în general, și cel al ingineriei energetice în particular, se cunoaște numai valoarea aproximativă a , fără a ști care este valoarea exactă A . În consecință, nu se pune problema determinării erorii absolute cu relația (5.3), ci a estimării ei, prin intermediul noțiunii de limită superioară a erorii absolute.

Limita superioară ε_{as} a erorii absolute a aproximației a se definește ca fiind orice număr egal sau mai mare decât eroarea absolută a aproximației a :

$$\varepsilon_a = |A - a| \leq \varepsilon_{as} \quad (5.4)$$

În consecință, pentru A rezultă:

$$a - \varepsilon_{as} \leq A \leq a + \varepsilon_{as} \quad (5.5)$$

ceea ce se exprimă prescurtat sub forma (5.6).

$$A = a \pm \varepsilon_{as} \quad (5.6)$$

Se observă că limita superioară a erorii absolute nu este univoc definită. Urmărind o estimare cât mai bună a erorii, pentru ε_{as} „se alege” cel mai mic număr care satisface relația (5.4).

Eroarea absolută nu este suficientă pentru a caracteriza gradul de precizie al unei aproximări. Dacă se consideră $A_1 = 10$ și $a_1 = 9$, respectiv $A_2 = 10000$ și $a_2 = 9999$, se poate aprecia intuitiv că a_2 aproximează mult mai bine pe A_2 decât a_1 pe A_1 , cu toate că $\varepsilon_{a1} = \varepsilon_{a2} = 1$. În consecință, este nevoie de o altă mărime, care să exprime corect gradul de precizie al unei aproximări, aceasta fiind eroarea relativă.

Eroarea relativă ε_r a aproximației a a lui A este definită teoretic ca raportul dintre eroarea absolută ε_a și valoarea absolută a numărului exact A .

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_a}{|A|} = \frac{|A - a|}{|A|} \quad (5.7)$$

Practic, datorită faptului că valoarea exactă A nu se cunoaște, raportarea se face la modulul valorii aproximative a :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_a}{|a|} = \frac{|A - a|}{|a|} \quad (5.8)$$

Se utilizează și exprimarea procentuală a erorii relative, definită de relația (5.9).

$$\varepsilon_r^{\%} = 100 \cdot \varepsilon_r \quad (5.9)$$

Pentru exemplul anterior rezultă $\varepsilon_{r1} = 0,1 = 10\%$, respectiv $\varepsilon_{r2} = 0,0001 = 0,01\%$, ceea ce evidențiază clar că a doua aproximare este mai precisă decât prima.

Din motive similare cu cele de la eroarea absolută, legate de necunoașterea valorii exacte A , se definește limita superioară ε_{rs} a erorii relative a aproximației a ca fiind orice număr egal sau mai mare decât eroarea relativă a lui a :

$$\varepsilon_r \leq \varepsilon_{rs} \quad (5.10)$$

În consecință, A satisface relația (5.11), care se poate scrie prescurtat sub forma (5.12).

$$a \cdot (1 - \varepsilon_{rs}) \leq A \leq a \cdot (1 + \varepsilon_{rs}) \quad (5.11)$$

$$A = a \cdot (1 \pm \varepsilon_{rs}) \quad (5.12)$$

Se observă că limita superioară a erorii relative nu este univoc definită. Urmărind o estimare cât mai exactă a erorii, pentru ε_{rs} „se alege” cel mai mic număr care satisface relația (5.12). De regulă, pe baza relației (5.8), de definire practică a erorii relative, se poate considera:

$$\varepsilon_{as} = |a| \cdot \varepsilon_{rs} \quad (5.13)$$

5.3. Principalele modele ale sistemelor pilelor de combustie

Pe durata ultimilor 10 ani, în literatura tehnică de specialitate au fost descrise mai multe modele de pile de combustie PEM, de la modelele simple cu dimensiune 0, la modelele complexe tridimensionale [Amphlett1995a], [Amphlett1995b]. Multe universități, laboratoare naționale și companii, și-au dezvoltat propriile modele de pile de combustie, toate cu diferite căi și nivele de detaliu a abordărilor [ECSDigi]. Multe modele sunt bazate pe teorie, detaliate și complexe, încercând să ia în considerare fenomenele din pila de combustie. Modele se concentrează în mod normal numai pe un aspect și pe o zonă a pilei de combustie. Aceasta este nesatisfăcător pentru utilizator care dorește să achiziționeze un model de pilă de combustie mult mai cuprinzător, care să-i lase posibilitatea de a asambla și lega mai multe modele într-un model mai mare. Unele modele sunt semi-empirice, au căutat să furnizeze o relație generală tensiune-curent. Totuși aceste relații tind să fie specifice unei anumite baterii de pile de combustie, fără vreo justificare fizică reală. Coeficienții din ecuația tensiune-curent trebuie revizuiți pentru fiecare configurație nouă de pile combustie. Acest aspect, limitează aceste tipuri de modele, la rolul de unealtă predictivă. Modelele sistemelor de pilă de combustie, folosesc în mod uzual căi simplificate pentru descrierea aspectelor electrochimice, cum ar fi cinetica electrozilor și limitările transportului de masă din pila de combustie. Aceste modele sunt în general semi-empirice, cu relații suplimentare de termodinamică și dinamica fluidelor, pentru sistemele auxiliare. Tabelul 5.1 furnizează un exemplu al caracteristicilor câtorva modele din literatură, analizate de [Wöhr1998].

Tabelul 5.1. Particularitățile unor modele ale sistemelor pilelor de combustie

Modelele	Starea	Frontiera sistemului	Fenomen studiat
Modele teoretice			
[Springer1991]	SS	Pila de combustie	Transportul apei
[Bernardi1992]	SS	Stratul de catalizator	Polarizarea celulei, transportul apei și utilizarea catalizatorului
[Fuller1993]	SS	Pila de combustie	Gestionarea căldurii și apei și folosirea combustibilului
[Nguyen1993]	SS	Canalele de gaz	Gestionarea căldurii și apei
[Yi1998]	SS	Pila de combustie	Gestionarea căldurii și apei, transportul speciilor
[Dannenberg2000]	SS	De-a lungul canalului	Gestionarea căldurii și apei
[You2002]	SS	Stratul de catalizator catodic	Transportul și curgere în canalele de gaz și difuziunile de gaz
[Boettner2002]	SS	Sistemul pilei de combustie	Sistemul și performanțele componentelor sistemului și strategiile de control
Modele semi-empirice			
[Kim1995]	SS		Ecuția empirică de polarizare a celulei
[Amphlett1996]	TR	Bateria pilelor de combustie	Gestionarea căldurii
[Mann2000]	SS	Pila de combustie	Model generic

SS = stare staționară, TR = tranzitorie

Pentru modelarea performanțelor în regim staționar a pilelor de combustie, au fost dezvoltate mai multe modele teoretice și empirice. Modelul prezentat mai jos este unul empiric. El oferă posibilitatea de a simula atât pile de combustie, în condiții normale de funcționare, cât și pilele de combustie regenerative [Bev1997], [Cham1995].

În fig. 5.1 se prezintă curba de polarizare a pilei de combustie: dependența tensiunii – densitate de curent. Modelul lui Kim descrie tensiunea pilei în funcție de densitatea de curent, cu ajutorul a 5 parametri:

$$U_{pilă}(i) = U_0 - b \cdot \ln(i) - R \cdot i - m \cdot e^{n \cdot i} \quad (5.14)$$

unde: $U_{pilă}$ – tensiunea pilei [V], i – densitatea de curent [A/cm^2], U_0 – tensiunea de mers în gol [V], b – panta lui Tafel pentru reducerea oxigenului [V], R – rezistența [$\Omega \cdot cm^2$], m, n – parametrii de difuzie ([V] și [cm^2/A]).

Fiecare termen al relației (5.14) este dominant în câte o regiune a curbei de polarizare (Fig. 5.1). În regiunea 1 tensiunea coboară brusc datorită reacțiilor activării electro-chimice a oxigenului (factorul logaritmic are cea mai mare influență). În regiunea 2, curba este aproximativ liniară (pierderi rezistive). Regiunea 3 corespunde pierderilor de difuzie/concentrație (factorul exponențial).

În modelul lui Kim, cei cinci parametri (U_0, b, R, m, n) depind de temperatura și presiunea din pilă, precum și de presiunea parțială a oxigenului. Ei depind chiar de bateria modelată, astfel că nu pot fi transpuși unei alte pile fără o nouă identificare a lor. Acest model se potrivește foarte bine cu rezultatele experimentale. Prin compararea modelelor lui Amphlett și al lui Kim se observă că tensiunile estimate sunt apropiate și ambele diferă ușor de tensiunea celulei experimentale în aceleași regiuni (densități mici și mari de curent). Totuși, folosirea acestui model pentru densități de curent mici este o adevărată provocare, deoarece el este divergent în apropierea lui $i = 0$ ($\ln 0 = \infty$). Această particularitate își face din plin simțită prezența la modelarea unei pile de combustie regenerative, un dispozitiv care poate fi folosit atât ca electrolizor cât și ca pilă de combustie. În aceste condiții ecuația (5.14) este divergentă ori de câte ori dispozitivul trece continuu dintr-un regim de lucru în celălalt regim.

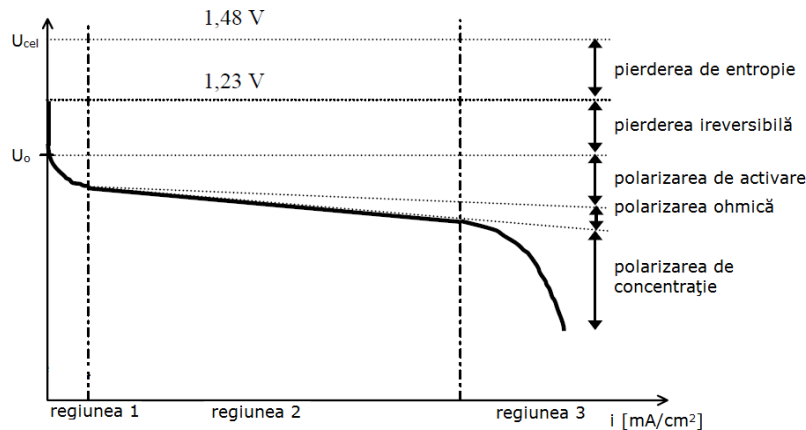


Fig. 5.1. Caracteristica de funcționare a pilei de combustie: tensiune – densitate de curent

Pentru a rezolva această problemă, a fost propus un nou model trecând prin divergență. Pornind de la aceasta, modelul este capabil să simuleze o pila de combustie regenerativă prin întregul său comportament.

Modelul propus în [Busquet2004] este foarte asemănător cu modelul clasic semi-empiric propus de Kim, cu avantajul de a fi convergent tuturor densităților de curent. Mai mult, este un model pur empiric, cu patru grade de libertate. Acest model nu ia în considerare zona de concentrație (regiunea 3 din Fig. 5.1). Ca și la modelul lui Kim, este posibilă adăugarea unui termen exponențial pentru a aborda această problemă. Autorii nu au vrut să deterioreze pila de combustie prin utilizarea în această regiune. În general pilele de combustie sunt utilizate într-o regiune în care la orice temperatură nu apar probleme termice sau de concentrație.

Pentru a rezolva problema convergenței, s-a propus schimbarea termenului logaritmic în $1/\ln(i)$, aproape de 0 pentru $i = 0$. Se obține următoarea ecuație:

$$U_{pila}(i) = U_0 + \frac{b}{\ln(d \cdot i)} - c \cdot i \quad (5.15)$$

unde: b , c , d sunt parametri de difuzie a gazului cu unitățile de măsură [V], [Ωcm^{-2}], [cm^2A^{-1}]; celelalte ipoteze sunt ilustrate în Fig. 5.2.

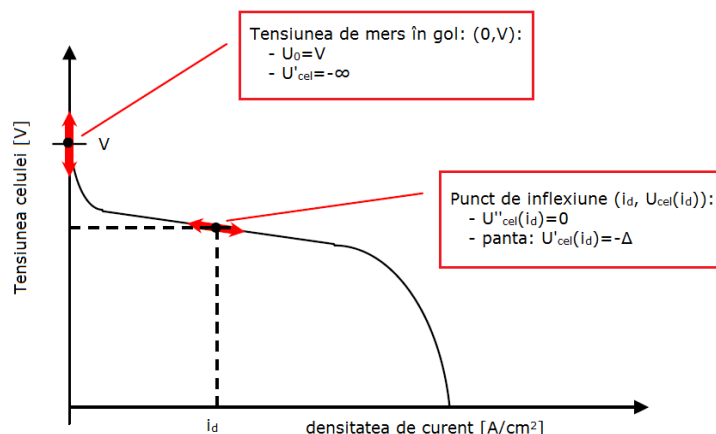


Fig. 5.2. Ipoteza fundamentală a modelului Busquet

Curba tensiunii pilei are față de densitatea de curent un punct de inflexiune pentru $i = i_d$, iar în acest punct panta tangentei este notată $-\Delta$.

Particularizând relația (5.15) pentru $i = 0$, respectiv $i = i_d$ și ținând cont de valorile derivatelor (Fig. 5.2) se obține:

$$d = \frac{1}{i_d \cdot e^2} \quad \text{și} \quad c = \Delta - \frac{b}{4 \cdot i_d} \quad (5.16)$$

Înlocuind în relația (5.15) rezultă:

$$U_{pila}(i) = U_0 + \frac{b}{\ln(i / i_d)} + \left(\frac{b}{4 \cdot i_d} - \Delta \right) \cdot i \quad (5.17)$$

□ Determinarea celor 4 parametri

Cei patru parametri (U_0 , i_d , b și Δ) trebuie determinați prin ajustarea curbei de modelare la datele experimentale. Acești parametri depind de temperatura pilei (T) precum și de presiunea parțială. Influența presiunii parțiale a hidrogenului poate fi neglijată atâta timp cât particulele de hidrogen din partea anodică a pilei de combustie sunt în proporție de peste 20%. Datorită dependenței temperaturii și a presiunii potențialului termochimic și a ecuației Butler-Volmer, influența lui T și a presiunii parțiale p_{O_2} asupra celor patru parametri are următoarea formă:

$$k_1 + k_2 \cdot T + k_3 \cdot T \cdot \ln(p_{O_2}) \quad (5.18)$$

De aceea, pentru fiecare parametru trebuie determinate 3 constante pentru a descrie dependența de T și p_{O_2} : U_1, U_2, U_3 ; i_{d1}, i_{d2}, i_{d3} ; b_1, b_2, b_3 ; $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$;

$$\begin{bmatrix} U \\ i_d \\ b \\ \Delta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_1 & U_2 & U_3 \\ i_{d1} & i_{d2} & i_{d3} \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ \Delta_1 & \Delta_2 & \Delta_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ T \\ T \cdot \ln(p_{O_2}) \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

Pentru a determina parametrii avem nevoie de minim 16 date: 4 perechi (i, U_{pila}) și patru perechi (p_{O_2}, T). În cazul unei pile de combustie, când este utilizat oxigen pur, presiunea parțială corespunde presiunii sistemului. Când se utilizează aer ambiental, presiunea parțială a oxigenului depinde de raportul molar al oxigenului și de utilizarea oxigenului (inversul factorului stoechiometric).

5.3.1. Aproximarea ecuației empirice pe baza datelor experimentale

Se consideră cazul unui stack de 16 celule cu suprafața activă de 300 cm² conectate în serie. Temperatura pilei este calculată ca fiind media dintre cele două intrări și cele două ieșiri ale electrolitului în și din celulă. În Fig. 5.3 și 5.4 sunt prezentate date experimentale și curbe simulate ale pilei de combustie pentru diverse valori ale temperaturii (T) și presiunii (p).

□ Rezultate

Fiecare constantă a pilei de combustie a fost determinată ca funcție a temperaturii față de presiunea parțială a oxigenului, folosind rezultatele experimentale menționate anterior (Fig. 5.3 - 5.4). În ciuda faptului că datele experimentale sunt dispersate, protocolul ajustării dă posibilitatea selectării celei mai reprezentative curbe. Procesul de identificare duce la obținerea rezultatelor prezentate în Tabelul 5.2.

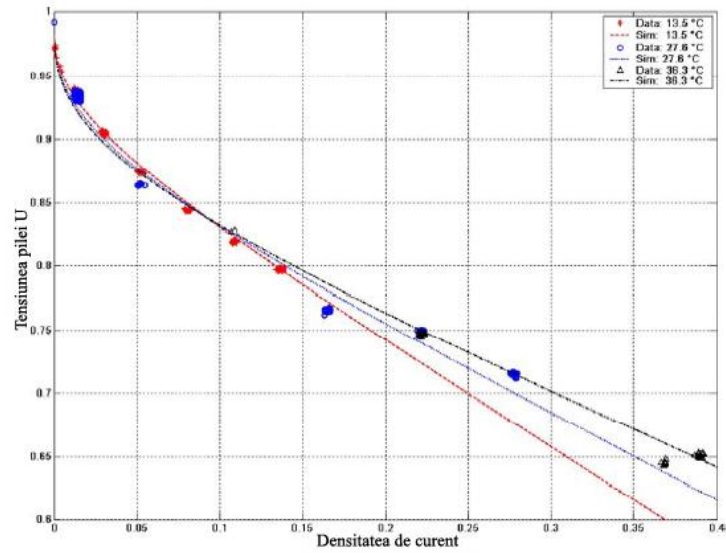


Fig. 5.3. Date experimentale și curbe simulate ale pilei de combustie – influența temperaturii ($p_{O_2} = 1,4$ bar)

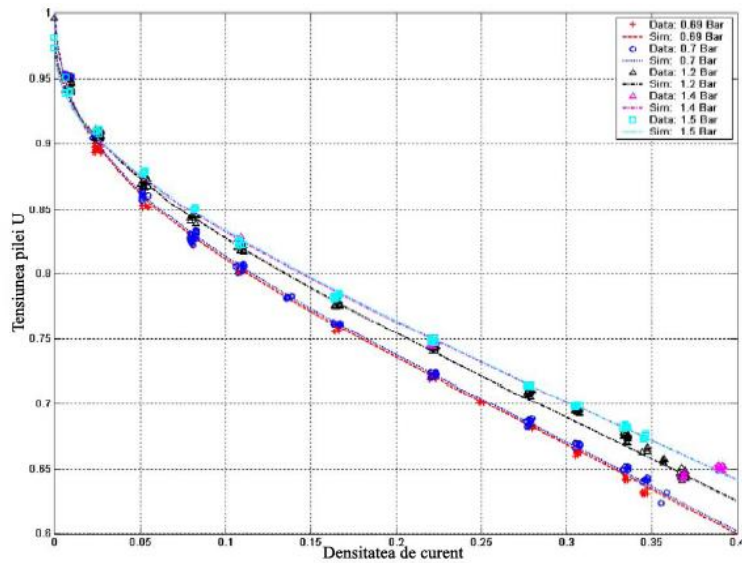


Fig. 5.4. Date experimentale și curbe simulate ale pilei de combustie – influența presiunii ($T = 35^\circ\text{C}$)

Tabelul 5.2. Constante ale modelului electric

	Valoare parametru		
i_d	-0.868	-1.762 E-3	4.900 E-4
U	0.796	4.661 E-3	-3.220 E-4
b	-1.926	2.616 E-2	-1.489 E-3
Δ	3.892	-7.447 E-3	-2.696 E-4

□ Comentarii

Pentru a valida modelul trebuie analizate influența temperaturii și a presiunii parțiale a oxigenului. Vom scoate în evidența limitele validității modelului, predicția acestuia fiind valabilă pentru un echipament specific și valori ale presiunii și temperaturii, în concordanță cu parametrii. Pentru pila de combustie, presiunea parțială a oxigenului și a hidrogenului variază între 0,7 și 1,5 bar, iar a temperaturii între 15°C și 36°C. Fig. 5.3 ilustrează caracteristica $U-i$ a pilei de combustie la presiune fixă pentru diferite valori ale temperaturii. Creșterea temperaturii duce la o mai bună performanță a pilei de combustie, din punct de vedere al eficienței. Presiunea are un efect direct proporțional asupra randamentului pilei de combustie (Fig. 5.4), deoarece la presiune ridicată pentru aceiași densitate de curent crește tensiunea pilei de combustie.

Modelul propus este unul de început. Este un model satisfăcător pentru simularea unei pile de combustie, la o densitate de curent mică sau medie. Acest model este inovator datorită convergenței spre zero a densității de curent și a coerenței sale matematice.

Modelul demonstrează o bună aproximare a ecuației empirice cu datele experimentale, iar influența presiunii și a temperaturii, este corect comparată cu comportamentul fizic al componentelor electrochimice.

Modelul propus are câteva dezavantaje [Famouri2003]:

- pentru a se asigura stabilitatea numerică a metodei de determinare a coeficienților, ecuația lui Tafel este modificată, ceea ce nu este de dorit;
- determinarea coeficienților necesită rezolvarea unor sisteme de ecuații neliniare, la care se folosesc metode iterative pentru găsirea soluției. Problema principală este legată de stabilirea aproximării corecte a sistemului de ecuații inițiale. Un punct de pornire greșit ales, poate conduce la o soluție corectă din punct de vedere matematic, dar care nu satisface realitatea fizică.

5.4. Model matematic propriu

În continuare este prezentat un model matematic pentru regimul staționar care evită folosirea funcțiilor logaritm și exponențială și are formă polinomială de gradul 5. Pentru realizarea acestui model s-a pornit de la modelul propus de Kim (relația 5.14), iar funcțiile logaritm și exponențială au fost approximate folosind dezvoltări în serie Taylor:

$$\ln(i) = (i - 1) + \frac{(i - 1)^2}{2} + \frac{(i - 1)^3}{3} + \frac{(i - 1)^4}{4} + \frac{(i - 1)^5}{5} \quad (5.20)$$

$$e^{n \cdot i} = 1 + n \cdot i + \frac{(n \cdot i)^2}{2} + \frac{(n \cdot i)^3}{6} + \frac{(n \cdot i)^4}{24} + \frac{(n \cdot i)^5}{120} \quad (5.21)$$

În urma calculelor, s-a obținut următoarea formă canonică:

$$U = U_0 - \frac{1}{120} \cdot [(94 \cdot b - 120 \cdot m \cdot n) \cdot i^5 + (90 \cdot b - 5 \cdot m \cdot n^4) \cdot i^4 - (160 \cdot b + 20 \cdot m \cdot n^3) \cdot i^3 + (120b - 60 \cdot m \cdot n^2) \cdot i^2 - 120 \cdot (R + b + m \cdot n) \cdot i + 94 \cdot b - 120 \cdot m \cdot n] \quad (5.22)$$

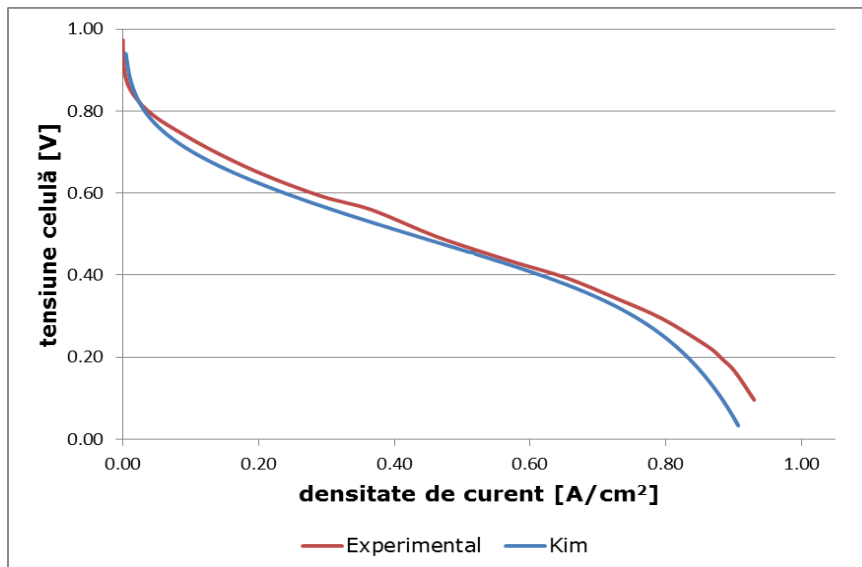
Pentru comparația cu modelul propus de Kim, testare și validare, am folosit o celulă proiectată la INH Râmnicu Vâlcea cu caracteristicile din tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Parametri celulei folosite pentru testarea și validarea modelului matematic

Parametru	Valoare
Suprafața activă [cm ²]	225
Curent [A]	125
Tensiunea medie celulă [V]	0.54
Puterea celulei, P_{elect} [W]	67,47
Tensiunea de mers în gol, U_0 [V]	1.01
Panta lui Tafel, b [mV per decadă]	66.026
Rezistența internă, R [cm ² /A]	0.328
Coeficient de transfer	0.999
Presiunea de funcționare [atm]	1
Temperatura de funcționare [°C]	60

Pentru parametrii de difuzie din modelul lui Kim în [Lar2003] au fost determinate valorile: $m = 3 \cdot 10^{-5}$ V și $n = 10$ cm²/A. Cu aceste valori și parametrii celulei din tab. 5.3, a fost determinată dependența $U=f(i)$ – curba de polarizare – pentru modelul Kim. Pentru comparație s-au realizat măsurători în 20 de puncte (20 de seturi $\{U_{cel}, i\}$); aceste valori fiind considerate în continuare valori reale. În urma acestei comparații se dorește verificarea și după caz ajustarea parametrilor empirici m și n . Aceștia sunt de altfel singurii parametri ai modelului care pot fi variați, dar au influență doar asupra regiunii de concentrație.

În figura 5.5 sunt reprezentate curbele de polarizare obținute pentru datele experimentale și modelul Kim. Cu toate că este recomandată evitarea funcționării în zona de concentrație, celula a fost exploatată și în această zonă pentru a se putea analiza comportamentul modelului pe întreaga lungime a curbei de polarizare.

Fig. 5.5. Modelul Kim comparat cu datele experimentale ($m = 3 \cdot 10^{-5}$ V; $n = 10$ cm²/A)

Diferența majoră între cele două situații este în zona polarizării de concentrație. Așa cum s-a arătat în capitolul 4, dacă limita densității de curent de schimb scade se ajunge mai repede în zona polarizării de concentrație, iar zona polarizării ohmice este redusă. Este de dorit ca regiunea ohmică să ocupe o porțiune cât mai mare din curba de polarizare, deoarece în această regiune se stabilește punctul optim de funcționare.

Comportamentul modelului poate fi modificat, în sensul apropierei acestuia de realitate în regiunea de concentrație, prin micșorarea parametrului de difuzie n . În figura 5.6 se prezintă modelul Kim pentru $n = 9,5 \text{ cm}^2/\text{A}$.

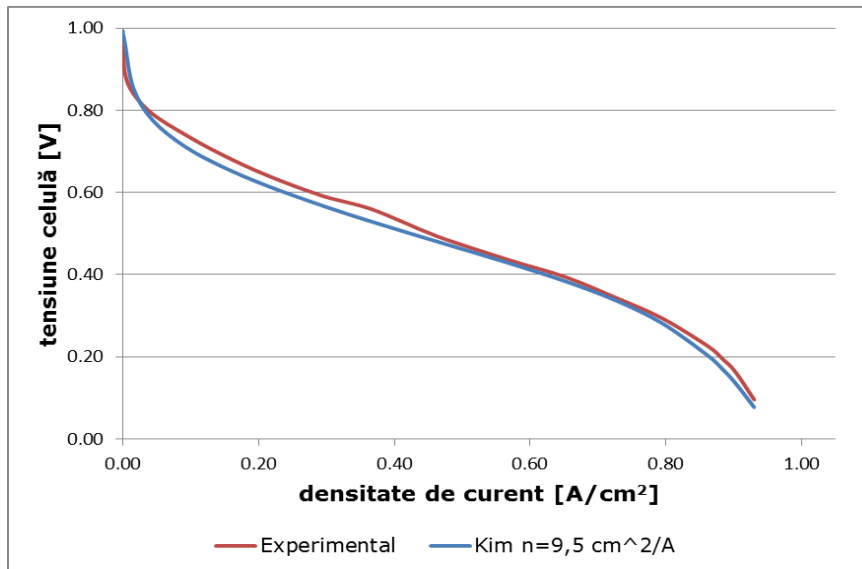


Fig. 5.6. Modelul Kim comparat cu datele experimentale ($m = 3 \cdot 10^{-5} \text{ V}$; $n = 9,5 \text{ cm}^2/\text{A}$)

În această situație se observă că modelul urmărește mult mai fidel curba de polarizare obținută din datele experimentale pe toată lungimea ei. Efectul variației parametrului m , se traduce prin deplasarea pe verticală a curbei de polarizare în regiunea de concentrație. În figura 5.7. se prezintă curba obținută, păstrând valoarea lui n de la pasul anterior și folosind pentru m valoarea de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ V}$.

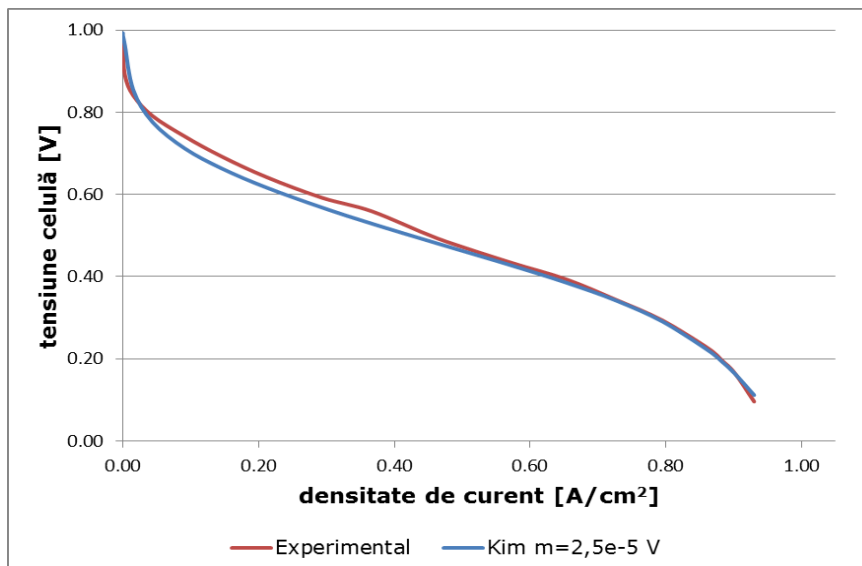


Fig. 5.7. Modelul Kim comparat cu datele experimentale ($m = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ V}$; $n = 9,5 \text{ cm}^2/\text{A}$)

Se observă că, pentru zona de concentrație modelul lui Kim cu aceste valori pentru parametri de difuzie reprezintă aproape identic valorile determinate prin măsurare. Așadar, în continuare se adoptă valorile $m = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ V}$ și $n = 9,5 \text{ cm}^2/\text{A}$.

Pentru celula cu parametrii din tabelul 5.3 și valorile coeficienților de difuzie determinate anterior se obțin coeficienții modelului matematic propriu descris în relația 5.22:

$$U_{cel} = 1,01 - 0,764i^5 + 2,222i^4 - 2,697i^3 + 1,748i^2 - 1,073i - 0,219 \quad (5.23)$$

În figura 5.8 se prezintă cu linie albastră reprezentarea grafică a acestei relații, în comparație cu datele experimentale (linie roșie). Ecuația 5.23 descrie destul de bine curba de polarizare reală, în zona polarizării ohmice. Acest model este asemănător aproximării liniare prezentate în paragraful 4.2.2. Pentru aplicații mai puțin riguroase poate fi acceptată o astfel de aproximare având în vedere faptul că punctul optim de funcționare se stabilește în regiunea ohmică. Față de liniarizarea curbei de polarizare, caracteristica obținută din rel. 5.23, prezintă o ușoară inflexiune în zona polarizării de activare.

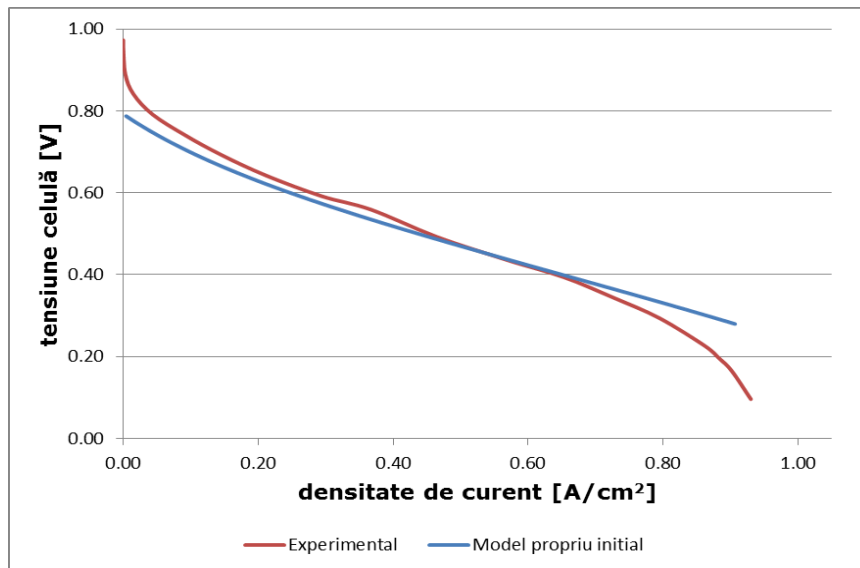


Fig. 5.8. Modelul propriu comparat cu datele experimentale

Deoarece diferențele în zona polarizării de activare și în special în zona polarizării de concentrație sunt semnificative, s-a urmărit ajustarea modelului prin adăugarea unei funcții de gradul 5 care să descrie și comportamentul celulei în aceste zone. Această funcție s-a determinat prin interpolarea polinomială a diferențelor dintre modelul descris de relația 5.23 și datele experimentale. Forma funcției de corecție este dată în relația 5.24, iar coeficienții acesteia (a_1 - a_6) se determină prin rezolvarea sistemului de ecuații 5.25.

$$f_c(i) = a_1 + a_2 \cdot i + a_3 \cdot i^2 + a_4 \cdot i^3 + a_5 \cdot i^4 + a_6 \cdot i^5 \quad (5.24)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & i_1 & i_1^2 & \dots & i_1^5 \\ 1 & i_2 & i_2^2 & \dots & i_2^5 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & i_6 & i_6^2 & \dots & i_6^5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_c(i_1) \\ f_c(i_2) \\ \dots \\ f_c(i_6) \end{bmatrix} \quad (5.25)$$

După determinarea funcției de corecție relația modelului devine:

$$U_{cel} = 1,01 - 10,458i^5 + 24,99i^4 - 23,074i^3 + 10,2i^2 - 2,652i - 0,124 \quad (5.26)$$

Figura 5.9 prezintă caracteristica modelului propriu îmbunătățit și comparația cu modelul Kim și datele experimentale. În zona polarizării de activare există diferențe semnificative atât pentru modelul Kim cât și pentru modelul propriu. În practică acest inconvenient nu are o importanță deosebită. Pentru densități mici de curent ($i \rightarrow 0$), modelul Kim este divergent datorită funcției logaritm ($\ln(0)=\infty$), dar forma polinomială evită această situație. În zona punctului optim de funcționare ambele modele reprezintă corect datele experimentale.

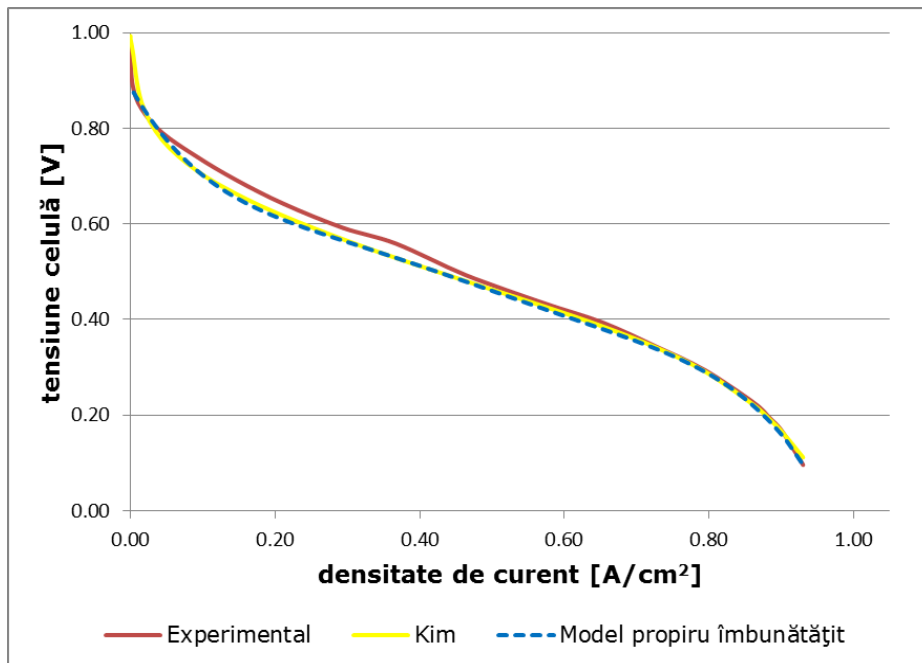


Fig. 5.9. Comparație între modelul propriu, modelul Kim și datele experimentale

În tabelul 5.4. se prezintă erorile relative calculate față de valorile măsurate pentru modelul Kim, modelul propriu inițial și cel îmbunătățit. Datorită divergenței modelului Kim, nu s-au considerat primele trei valori corespunzătoare unor densități foarte mici de curent. Se observă că în regiunea polarizării ohmice erorile relative sunt mici pentru toate cele trei modele. În modelul Kim apar valori mai mari în zonele de concentrație și activare. În cazul modelului propriu îmbunătățit valorile erorilor sunt relativ constante pe porțiuni ale curbei de polarizare. Este evident și din acest tabel că un model liniar produce rezultate satisfăcătoare doar în zona pierderilor ohmice.

Tabelul 5.4. Erorile relative ale modelelor studiate

Nr. crt.	Eroarea relativă		
	Modelul Kim	Model propriu inițial	Model propriu îmbunătățit
1	7,50%	12,83%	1,33%
2	1,63%	8,41%	0,83%
3	1,95%	5,85%	0,48%
4	4,10%	5,00%	3,99%
5	4,37%	4,13%	5,65%
6	4,12%	3,35%	5,52%
7	4,21%	3,17%	4,72%
8	5,67%	4,50%	5,63%
9	2,58%	1,21%	2,85%
10	1,54%	0,43%	2,83%
11	2,13%	1,25%	3,63%
12	0,53%	5,79%	1,41%
13	0,93%	11,81%	1,16%
14	2,23%	25,24%	3,40%
15	1,56%	32,98%	3,99%
16	0,67%	41,51%	5,13%
17	8,19%	64,18%	4,10%
Medie	3,52%	13,63%	3,33%

În scopul validării, se prezintă rezultatele obținute prin folosirea modelului propriu în comparație cu date experimentale, pentru diferite presiuni și temperaturi de funcționare. S-au considerat șase situații: presiune de 1 atm și temperaturi de 40°C, 60°C și 80°C, respectiv temperatura de 70°C și presiunile de 1 atm, 1,68 atm și 2,36 atm. Deoarece parametri modelului (U_0 , b , R , m , n) depind de presiune și temperatură, a fost necesară determinarea acestora pentru fiecare situație în parte. Datele experimentale au fost obținut măsurând densitatea de curent, în condiții de temperatură și presiune diferite pentru aceleași valori ale tensiunii. Pentru simulare s-au determinat tensiunile folosind densitățile de curent măsurate. În tabelele 5.5 și 5.6 sunt prezentate rezultatele experimentale și cele ale simulărilor, iar în figurile 5.10 și 5.11 se prezintă curbele de polarizare pentru cele șase situații.

Tabelul 5.5. Rezultate experimentale și rezultatele simulărilor pentru variația presiunii

U_{cel} [V]	Experimental			Simulări		
	i [A/cm ²] la 1 atm	i [A/cm ²] la 1,68 atm	i [A/cm ²] la 2,36 atm	U_{cel} [V] la 1 atm	U_{cel} [V] la 1,68 atm	U_{cel} [V] la 2,36 atm
0,973	0,0002	0,0002	0,0002	0,918315	0,88557	0,88557
0,965	0,0002	0,0002	0,0006	0,917208	0,88557	0,88557
0,956	0,0002	0,0006	0,0006	0,917208	0,88557	0,884512
0,89	0,0026	0,0052	0,0096	0,893254	0,879273	0,942581
0,841	0,0136	0,0232	0,0375	0,829532	0,851858	0,899775
0,791	0,0389	0,0632	0,0918	0,791326	0,797055	0,823771
0,741	0,0795	0,1238	0,1751	0,752409	0,729067	0,74583
0,692	0,1305	0,203	0,268	0,708699	0,669221	0,683743

0,642	0,1934	0,2943	0,3853	0,6494	0,619806	0,635032
0,592	0,2693	0,3939	0,5031	0,596169	0,577406	0,58591
0,543	0,3656	0,5041	0,631	0,535619	0,530131	0,538142
0,493	0,4348	0,6007	0,7326	0,486635	0,494823	0,497272
0,443	0,5484	0,7422	0,846	0,432953	0,434635	0,429584
0,394	0,6183	0,8404	0,9617	0,379956	0,398148	0,386008
0,344	0,7156	0,9234	1,0376	0,334505	0,345862	0,333603
0,294	0,7928	1,0016	1,0889	0,279825	0,292682	0,284678
0,225	0,8567	1,0575	1,1462	0,193025	0,226093	0,211327
0,2	0,8797	1,0755	1,165	0,165613	0,193552	0,182892
0,115	0,927	1,12	1,2091	0,073505	0,105749	0,08384
0,096	0,9383	1,13	1,2167	0,055312	0,079648	0,056401

Tabelul 5.6. Rezultate experimentale și rezultatele simulărilor pentru variația presiunii

Experimental				Simulări		
U_{cel} [V]	i [A/cm ²] la 60°C	i [A/cm ²] la 80°C	i [A/cm ²] la 90°C	U_{cel} [V] la 60°C	U_{cel} [V] la 80°C	U_{cel} [V] la 90°C
0,989	0,0002	0,0002	0,0002	0,943123	0,945715	0,943627
0,973	0,0002	0,0002	0,0002	0,943123	0,945715	0,943627
0,956	0,0006	0,0002	0,0002	0,94217	0,945207	0,942943
0,89	0,0049	0,0036	0,0036	0,932084	0,930975	0,926834
0,841	0,0239	0,0132	0,009	0,890764	0,885954	0,883981
0,791	0,0672	0,0329	0,0206	0,814116	0,807038	0,804525
0,741	0,1364	0,0579	0,0312	0,730691	0,731721	0,730624
0,692	0,2194	0,0898	0,0472	0,671295	0,674875	0,671215
0,642	0,3103	0,1248	0,0619	0,631003	0,63453	0,633948
0,592	0,4045	0,1634	0,0862	0,596053	0,596351	0,589208
0,543	0,4981	0,20416	0,1047	0,556889	0,553508	0,551542
0,493	0,5957	0,2487	0,1248	0,507576	0,501971	0,505472
0,443	0,7189	0,2923	0,1565	0,436094	0,438705	0,435789
0,394	0,8035	0,3376	0,1884	0,385165	0,388933	0,38108
0,344	0,8854	0,3912	0,2127	0,336613	0,338343	0,324951
0,294	0,959	0,4451	0,2364	0,293074	0,280164	0,282918
0,245	1,0272	0,4828	0,2667	0,25007	0,232555	0,21752
0,195	1,0912	0,5174	0,2944	0,202838	0,165457	0,16942
0,145	1,1475	0,5408	0,323	0,150505	0,110546	0,115446
0,096	1,1984	0,559	0,3389	0,089114	0,05589	0,066955

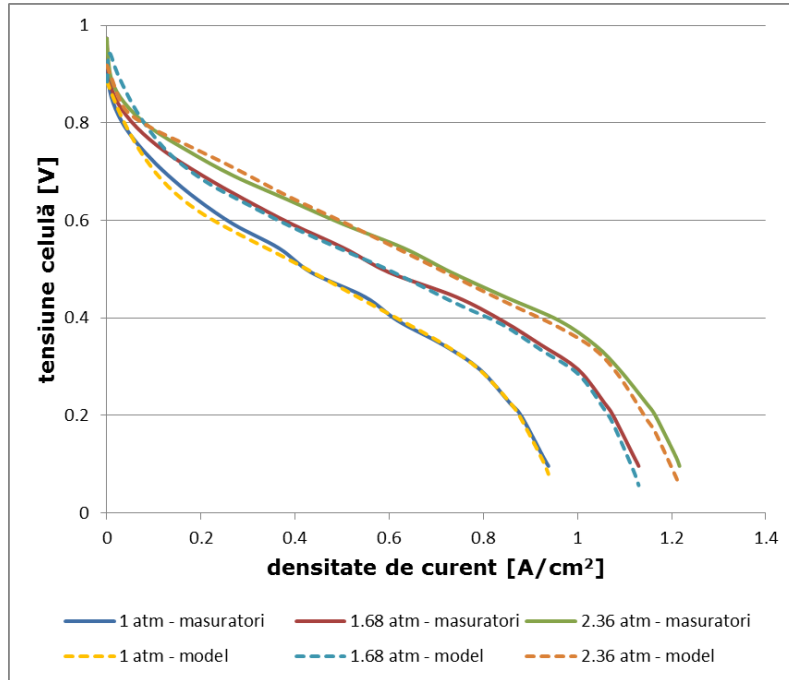


Fig. 5.10. Comparație între modelul propriu și datele experimentale la variația presiunii

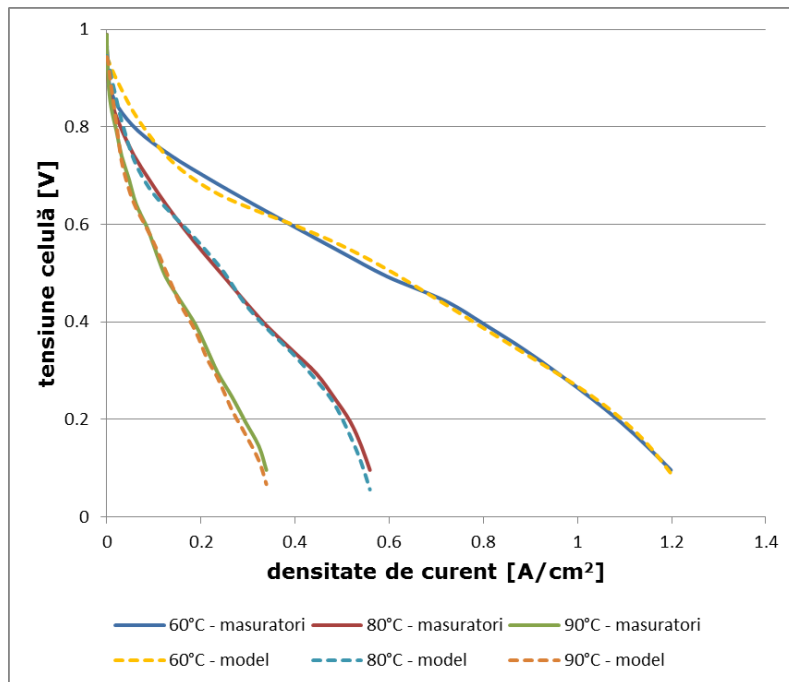


Fig. 5.11. Comparație între modelul propriu și datele experimentale la variația temperaturii

Din figurile 5.10 și 5.11, se observă că în zona polarizării de activare pentru temperatura de funcționare de 60°C (la o 1 atm) și pentru presiunea de 1.68 atm (la temperatura de 70°C), modelul nu respectă fidel datele experimentale. Pe zona polarizării ohmice, modelul aproximează destul de bine măsurătorile. În zona polarizării de concentrație, la temperatura de funcționare de 60°C (și o 1 atm) și pentru presiunea de 1 atm (și temperatura de 70°C), nu există diferențe semnificative între model și datele experimentale. Pentru celelalte situații, nu s-au putut determina cu exactitate valorile pentru coeficienții de difuzie m și n , ceea ce a condus la o ușoară îndepărtare a curbei de polarizare modelate față de cea reală.

5.5. Concluzii

Obiectivul acestui capitol este realizarea, testarea și validarea unui model matematic pentru regimul staționar al pilelor de combustie de tip PEM, care evită folosirea funcțiilor logaritm și exponențială.

În prima parte sunt prezentate aspecte teoretice legate de modelarea matematică și validarea modelelor matematice. Apoi sunt descrise detaliat modelele propuse de Kim și Busquet. Modelul lui Kim are dezavantajul de a fi divergent pentru densități de curent mici, datorită folosirii funcției logaritm. Modelul lui Busquet folosește o metodă care elimină acest dezavantaj, însă necesită calcule mai complexe.

În continuare, este prezentat modelul matematic propriu, pentru regimul staționar al pilelor de combustie de tip PEM. Modelele statice, folosesc un singur punct de funcționare la fiecare pas și sunt utile pentru dimensionarea componentelor sistemului.

Modelul propriu a fost realizat pornind de la modelul lui Kim, care are principalul dezavantaj de a fi divergent pentru densități de curent mici, datorită folosirii funcției logaritm pentru aproximarea pierderilor de activare. Pentru funcțiile logaritm și exponențială, am folosit dezvoltări în serii Taylor, obținând un polinom de gradul 5. Acest model se limitează la analiza comportamentului pilei de combustie și nu include alte echipamente, cum ar fi: butelia de hidrogen, compresor, baterii de acumulatori sau electrolizor.

Caracterul modelului obținut este unul semi-empiric, având la bază constatări practice ale dependenței tensiunii de densitatea de curent pentru toate regiunile curbei de polarizare. Modelele semi-empirice, în urma validării, pot constitui o rapidă pornire în modelarea pilelor de combustie și o bună bază pentru aplicațiile ingineresti.

Validarea s-a realizat în diferite condiții ale temperaturii și presiunii de funcționare, prin compararea cu date obținute în urma măsurătorilor realizate la INH Râmnicu Vâlcea, pe o celulă de combustie de 67,5 W. Pentru că modelul semi-empiric este adaptat unei anumite aplicații, el trebuie modificat pentru o nouă aplicație sau noi condiții de funcționare.

Acest model este un model satisfăcător pentru simularea unei pile de combustie, la orice densitate de curent și inovator datorită convergenței spre zero a densității de curent și a coerenței sale matematice.

A fost demonstrată o bună aproximare a ecuației modelului cu datele experimentale, iar influența presiunii și a temperaturii este corect comparată cu comportamentul fizic al componentelor electrochimice.

Analizând rezultatele obținute cu ajutorul modelului propriu pentru regimul staționar al pilei de combustie, se poate concluziona că pila de combustie se comportă ca un generator de tensiune cu rezistența internă puternic dependentă de curentul debitat. Cauza principală o constituie fenomenul de polarizare electrochimică a pilei:

pentru sarcini mici apropiate de regimul de mers în gol este vorba de polarizarea de activare; pentru sarcini mari apropiate de sarcina limită este vorba de polarizarea de concentrație.

În continuare se prezintă o sinteză a contribuțiilor personale:

- realizarea unei sinteze bibliografice bine documentată, într-o viziune proprie, asupra tuturor aspectelor legate de modelarea și identificarea sistemelor utilizând pile de combustie pentru regimuri staționare;
- prezentarea detaliată a două modele matematice din literatura de specialitate care reproduc cel mai fidel comportamentul unei pile de combustie de tip PEM;
- realizarea unui model staționar simplificat pentru pilele de combustie de tip PEM, cu justificarea modelului ales și definirea clară a ipotezelor simplificatoare;
- testarea modelului matematic propriu prin compararea cu modelul Kim și rezultate experimentale;
- realizarea de măsurători pe o celulă o celulă de combustie de tip PEM din dotarea INH Râmnicu Vâlcea;
- validarea modelului propriu pentru diferite condiții de temperatură și presiune prin comparația cu datele experimentale.

6. MODELAREA UNUI SISTEM HIBRID CU PILĂ DE COMBUSTIE

Capitolul 6 are ca obiectiv prezentarea posibilităților de realizare a sistemelor hibride cu pile de combustie și a modalității de control a puterilor debitate de surse.

În prima parte sunt descrise sistemul de condiționare de putere și strategia de control. Sistemul de condiționare de putere este bazat pe un convertor CC-CC comandat. Este descris în detaliu modelul buclei de control al întregului sistem.

În continuare sunt prezentate diferite topologii pentru sistemul hibrid realizate cu pilă de combustie, un sistem de stocare al energiei (ultracapacitor sau baterie de acumulatori) și convertorul CC-CC.

Sunt realizate o serie de experimente și simulări pentru: analiza răspunsului dinamic al pilei de combustie la variația sarcinii în trepte; analiza performanțelor strategiei de control; analiza comportamentului dinamic și stabilirea topologiei optime a sistemului hibrid. Testele sunt realizate pe o instalație experimentală de la INH Râmnicu Vâlcea, iar simulări sunt realizate folosind mediul Simulink.

6.1. Considerații preliminare

Dereglementarea și restructurarea rețelelor de distribuție conduce la schimbări importante și rapide în industria surselor de energie. Astfel s-a creat o oportunitate pentru generarea distribuită în special cu pile de combustie, pentru a răspunde creșterii continue a necesarului de energie. Pilele de combustie se confruntă cu diferite constrângeri și neajunsuri, de aceea cercetarea în acest domeniu trebuie să găsească metode de a elimina aceste inconveniente. Pilele de combustie sunt limitate de condițiile de funcționare imperfecte, care includ dinamica lentă și reglajul dificil al tensiunii la borne. De asemenea aceste surse sunt sensibile la diverse perturbații ale sistemului cum sunt riplul de curent / tensiune și modificările bruște și repetate ale sarcinii.

Realizarea „sistemului de condiționare de putere” reprezintă o provocare importantă, dar critică pentru performanța și aplicabilitatea pilelor de combustie. Elementul central al acestui sistem este reprezentat de convertorul CC-CC. Acest convertor fiind conectat direct la bornele pilei este foarte sensibil la comportamentul acesteia și trebuie să asigure funcționarea corectă și performanța pilei de combustie pentru orice regim al sarcinii. Pe lângă această metodă de control a puterii se mai pot folosi controlul sistemului de alimentare cu hidrogen sau reglajul cu un convertor CC-CA, însă aceste metode oferă performanțe inferioare. Un aspect important pentru controlul puterii este reprezentat de alegerea convertorului. În literatura de specialitate există diferite modele pentru convertoare, însă în lucrarea de față a fost ales unul simplificat. Pentru pila de combustie trebuie ales un model care să înglobeze răspunsul dinamic la variații ale sarcinii.

De asemenea este necesară o schemă de control care să asigure satisfacerea cerințelor sarcinii în orice regim, indiferent de perturbații. Combinația dintre pilele de combustie și surse cu densitate de putere mare, cum sunt bateriile, s-a dovedit foarte eficientă. Strategia de control trebuie să fie flexibilă pentru a asigura distribuția puterii optime între surse, indiferent de regimul de funcționare.

Modelele matematice sunt testate prin simularea pe calculator și validate prin măsurători realizate de autor pe un stand experimental aflat în dotarea Institutului Național de Hidrogen (INH) Râmnicu Vâlcea.

6.2. Sistemul de condiționare de putere

Deoarece pila de combustie generează curent continuu, pentru alimentarea consumatorilor în curent alternativ este nevoie de un invertor CC-CA. Reglajul puterii debitate de pilă se face în sensul păstrării tensiunii și curentului în limitele optime pentru alimentarea sarcinii. Această condiționare de putere se face pe partea de CC, fiind mai facilă optimizarea regimului de funcționare al pilei de combustie, indiferent de cerințele sarcinii. După stabilirea constrângerilor și obiectivelor sistemului de condiționare, puterea debitată de pilă poate fi adaptată pentru a alimenta sarcina în CA folosind un simplu invertor. În această situație puterea este distribuită pasiv între pilă și baterie iar tensiunea la bornele sarcinii urmează caracteristica de descărcare a bateriei. În alte lucrări s-a încercat controlul curentului debitat de pilă prin modificarea constantei de timp a sistemului de alimentare cu hidrogen [Raj2000, Ro1998] sau prin controlul activ folosind convertoare derivate [She2007, Hol2005].

În acest capitol este descris sistemul de condiționare de putere pe partea de curent continuu. În acest scop se va folosi un convertor CC-CC cu filtre trece-sus care are rolul de îmbunătățire a eficienței (este redus curentul, deci și pierderile). Un sistem de condiționare de putere trebuie să aibă următoarele caracteristici [Xu2004, Nas2004, Raj2000]:

- tensiunea la bornele sistemului hibrid trebuie să fie reglată în funcție de cerințele sarcinii;
- datorită dependenței puternice dintre tensiune și curent, trebuie să permită reglajul mărilor de intrare într-un domeniu larg;
- să protejeze pila de combustie împotriva diferitelor perturbații din sistem, inclusiv modificarea în trepte a sarcinii;
- să evite inversarea polarității curentului în orice condiții;
- funcționare stabilă indiferent de perturbațiile externe;
- distribuția puterii trebuie să se facă activ și precis, când există mai multe surse în paralel;
- eficiență și siguranță ridicate;
- dinamică ridicată a sistemului;
- cost scăzut.

La o primă vedere, sistemul de condiționare de putere poate fi considerat un cost suplimentar și o sursă de pierderi, însă dacă este exploatat corect, conduce la îmbunătățirea performanței, stabilității, siguranței și eficienței sistemului. Odată cu intensificarea utilizării pilelor de combustie, apare necesitatea dezvoltării unor sisteme de control performante și ușor de adaptat oricărei aplicații. În acest sens echipamentele electronice reprezintă o soluție atractivă [Anz2005].

6.3. Prezentarea modelelor sistemului de control

6.3.1. Modelul convertorului CC-CC

Majoritatea convertoarelor folosesc filtre trece-sus și trece-jos. Convertorul folosit se bazează doar pe filtrele trece-sus și schema de principiu este dată în Fig. 6.1.

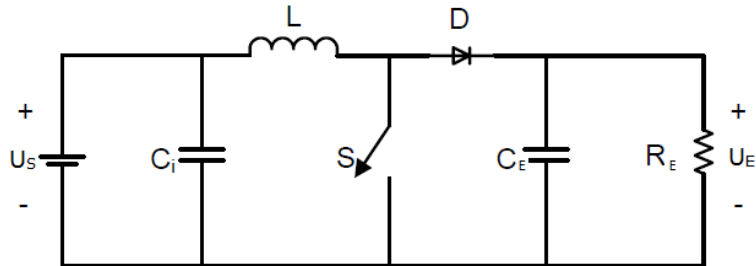


Fig. 6.1. Schema de principiu a unui convertor cu filtre trece-sus

Notațiile din figură sunt următoarele: U_s – tensiunea sursei; C_I – condensator de intrare; L – bobină; S – comutator comandat; D – diodă; C_E – condensator de ieșire; R_E – rezistența sarcinii; U_E – tensiunea la bornele sarcinii.

Când comutatorul S este închis, partea de ieșire a convertorului este blocată și condensatorul C_E se descarcă peste sarcină. Când comutatorul S este deschis este alimentată direct sarcina și condensatorul C_E se încarcă. Comanda comutatorului S este dată de un generator de semnal: timpul în care comutatorul este închis se notează t_1 , iar timpul în care comutatorul este deschis se notează t_0 . Suma dintre cei doi timpi reprezintă o perioadă. Raportul dintre timpul în care comutatorul este închis și perioadă este numit factor de umplere.

$$\tau = \frac{t_1}{t_1 + t_0} \quad (6.1)$$

Caracteristica intrare ieșire a convertorului este:

$$\frac{U_E}{U_s} = \frac{1}{1 - \tau} \quad (6.2)$$

Presupunând circuitul convertorului fără pierderi, se poate scrie:

$$\frac{I_E}{I_s} = 1 - \tau \quad (6.3)$$

Pentru simulări se folosește un model din literatura de specialitate prezentat în [Fad2008]. Schema acestui convertor este prezentată în figura 6.2. Cu toate că acesta este un convertor bidirecțional se va folosi doar partea de filtrare trece-sus, tranzistorul corespunzător părții de filtrare trece-jos fiind blocat. Rezultă astfel o schemă similară cu cea din figura 6.1. Valorile parametrilor sunt date în tabelul 6.1.

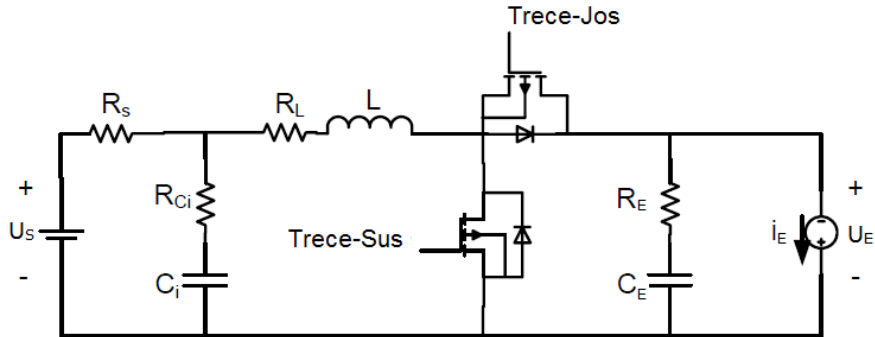


Fig. 6.2. Schema convertorului ales

Tabelul 6.1. Parametri componentelor convertorului

Componentă	Valoare	Componentă	Valoare
Inductanța L	10 μH	Rezistența R_L	2.4 m Ω
Capacitatea C_I	140 μF	Rezistența R_{CI}	250 m Ω
Capacitatea C_E	700 μF	Rezistența R_{CE}	5 m Ω
Tensiunea sursei U_s	24 V	Rezistența R_s	15 m Ω

Funcția de transfer considerând tensiunea de ieșire în funcție de factorul de umplere este dată de relația 6.4.

$$\frac{U_E(s)}{r(s)} = C \cdot (s \cdot I - A)^{-1} \cdot [(A_1 - A_2) \cdot x + (B_1 - B_2) \cdot u_E] + (C_1 - C_2) \cdot x \quad (6.4)$$

unde:

$$x = \begin{bmatrix} U_{CE} \\ U_{CI} \\ i_L \end{bmatrix}, \quad u = \begin{bmatrix} I_E \\ U_S \end{bmatrix}$$

$$A_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{C_I \cdot (R_S + R_{CI})} & -\frac{R_S}{C_I \cdot (R_S + R_{CI})} \\ i_L & \frac{R_S}{L \cdot (R_S + R_{CI})} & -\frac{R_S \cdot R_L + R_L \cdot R_{CI} + R_S \cdot R_{CI}}{L \cdot (R_S + R_{CI})} \end{bmatrix}$$

$$A_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{C_E} \\ 0 & -\frac{1}{C_I \cdot (R_S + R_{C_I})} & \frac{R_S}{C_I \cdot (R_S + R_{C_I})} \\ -\frac{1}{L} & \frac{R_S}{L \cdot (R_S + R_{C_I})} & -\frac{R_S \cdot R_L + R_L \cdot R_{C_I} + R_S \cdot R_{C_I} + R_S \cdot R_{C_E} + R_{C_E} \cdot R_{C_I}}{L \cdot (R_S + R_{C_I})} \end{bmatrix}$$

$$B_1 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_E} & 0 \\ 0 & \frac{1}{C_I \cdot (R_S + R_{C_I})} \\ 0 & \frac{R_{C_I}}{L \cdot (R_S + R_{C_I})} \end{bmatrix} \quad B_2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_E} & 0 \\ 0 & \frac{1}{C_I \cdot (R_S + R_{C_I})} \\ \frac{R_{C_E}}{L} & \frac{R_{C_I}}{L \cdot (R_S + R_{C_I})} \end{bmatrix}$$

$$C_1 = C_2 = [1 \ 0 \ 0]$$

Ecuția 6.4 este folosită pentru studiul răspunsului dinamic al convertorului și proiectarea compensatoarelor. În această expresie x reprezintă vectorul variabilelor de stare, iar u vectorul variabilelor de control. Matricele de sistem A_1 , A_2 , B_1 , B_2 și C_1 , C_2 sunt determinate prin analize de circuit, efectuate pe circuitele obținute în situația în care comutatorul S este în poziția „închis”, respectiv în poziția „deschis”. Cele două circuite sunt prezentate în figura 6.3.

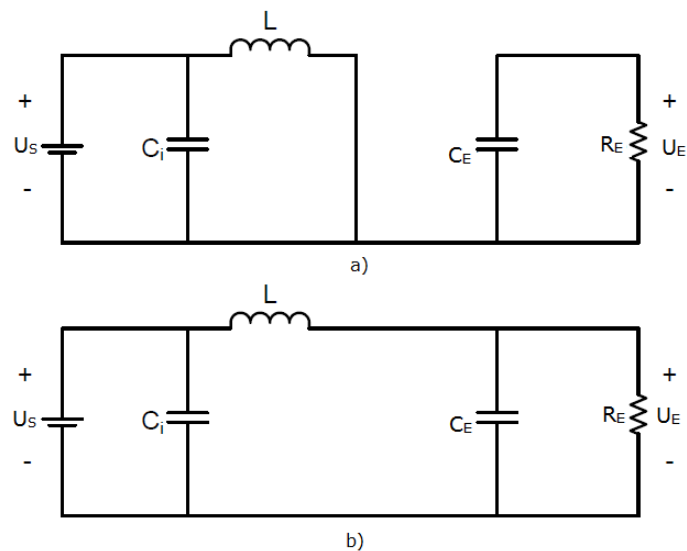


Fig. 6.3. Schema convertorului ales

6.3.2. Modelul buclei de control

În figura 6.4 se prezintă schema buclei de control, preluată din [Fad2008], unde: I_L – curentul în bobină; U_E – tensiunea la bornele sarcinii.

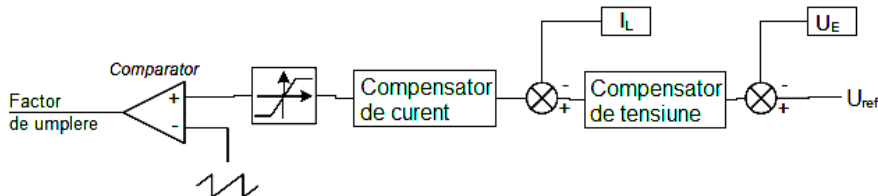


Fig. 6.4. Schema buclei de control

Compensatorul de curent este prezentat în fig. 6.5.

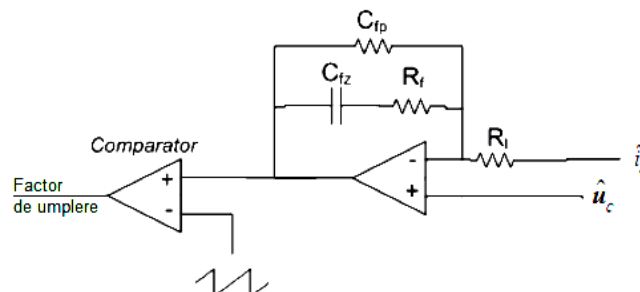


Fig. 6.5. Schema compensatorului de curent

Caracteristica intrare-ieșire a acestui compensator este:

$$G_c(s) = G_s(s) \cdot G_p(s)$$

$$G_s(s) = \frac{K_c \left(1 + \frac{s}{\omega_z}\right)}{s} \quad (6.5)$$

$$G_p(s) = \frac{1}{\left(1 + \frac{s}{\omega_p}\right)}$$

unde: K_c – câștigul în curent al compensatorului;

ω_z – pulsația de zero (zero este valoarea de frecvență pentru care numărătorul funcției de transfer se anulează);

ω_p – pulsația de pol (polul este valoarea de frecvență pentru care numitorul funcției de transfer se anulează).

Se adoptă valorile $C_{fp} = 0,0047 \mu\text{F}$, $C_{fz} = 0,1 \mu\text{F}$ și $R_I = R_f = 10 \text{ k}\Omega$ și se determină valorile pentru K_c , ω_z , ω_p cu relațiile 6.6.

$$K_c = \frac{1}{R_1(C_{fp} + C_{fz})}; \quad \omega_z = \frac{1}{R_f \cdot C_{fz}}; \quad \omega_p = \frac{C_{fz} + C_{fp}}{R_f \cdot C_{fz} \cdot C_{fp}} \quad (6.6)$$

Caracteristica intrare – ieșire a acestui compensator devine:

$$G_c(s) = 955 \frac{1 + \frac{s}{1000}}{s \left(1 + \frac{s}{22277}\right)} \quad (6.7)$$

Compensatorul de tensiune are schema din figura 6.6 și funcția de transfer dată de relația 6.8.

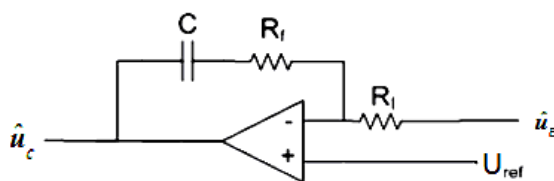


Fig. 6.6. Schema compensatorului de tensiune

$$G_v(s) = \frac{1}{C \cdot R_f} \cdot \frac{1 + \frac{s}{C \cdot R_f}}{s} \quad (6.8)$$

Considerând $C = 0,102 \mu\text{F}$ și $R_f = R_f = 10 \text{ k}\Omega$ se obține caracteristica:

$$G_v(s) = \frac{s + 980,4}{s} \quad (6.9)$$

6.4. Prezentarea sistemului hibrid

Cu toate că pilele de combustie au o serie de avantaje, încă mai sunt multe probleme cum ar fi: control dificil al tensiunii, lipsa capacității de stocare și răspunsul întârziat la modificarea sarcinii. Debitul de combustibil nu se poate adapta suficient de rapid la modificările sarcinii, astfel putând apărea fenomenul de „înfometare a celulei” și scăderea duratei de viață. Pentru aplicațiile care necesită densități mari de putere și energie se poate combina pila de combustie cu o sursă secundară cum ar fi: baterii de acumulatori sau ultracondensatoare.

În regim normal de funcționare, majoritatea aplicațiilor necesită o putere constantă și de valoare redusă, însă ocazional, pot apărea situații când cererea de putere crește brusc la o valoare ridicată. Cererea scăzută poate fi acoperită de o pilă de combustie de dimensiuni relativ reduse, dar pentru vârfurile de putere este nevoie de o altă sursă, această sursă este reprezentată, în general, de un sistem de stocare a energiei care poate alimenta sarcina în regim de durată.

Sistemul hibrid are mai multe avantaje:

- sistemul de stocare poate alimenta echipamentele pentru pornirea pilei și sarcina până în momentul intrării pilei în funcțiune;
- componentele sistemului hibrid pot fi făcute să funcționeze în zona cu eficiență maximă, deoarece nici una nu trebuie să alimenteze întreaga sarcină;
- dimensiunile componentelor sistemului hibrid pot fi reduse, lucru foarte important în cazul pilei care are un preț de producție mai ridicat;
- sistemul de stocare poate stabiliza tensiunea furnizată de pilă, dacă se folosește în regim tampon;
- sistemul de stocare a energiei fiind folosit pentru regimurile tranzitorii, îmbunătățește mult dinamica sistemului.

Modificare repetată a sarcinii conduce la scăderea duratei de viață a pilei, dacă nu se folosește un sistem de stocare a energiei. Prezența acestui sistem permite pilei să se adapteze lent la noile condiții ale sarcinii. În lipsa sistemului de stocare a energiei, variația bruscă a sarcinii conduce la scăderea semnificativă a tensiunii pilei și poate provoca blocarea acesteia.

6.4.1. Sistemul de stocare a energiei

Este necesară o sursă auxiliară pentru alimentarea regimurilor tranzitorii care să suplinească răspunsul lent al pilei la variația sarcinii. S-au considerat trei sisteme de stocare a energiei: volantul, ultracondensatorul și bateriile de acumulatori.

Avantajele și dezavantajele acestor trei sisteme sunt prezentate în continuare:

Volantul:

- avantaje:
 - răspuns foarte rapid;
 - complexitate redusă;
 - mentenanță minimală;
 - eficiență ridicată;
- dezavantaje:
 - lipsa modularității;
 - energie specifică scăzută.

Ultracondensatorul:

- avantaje:
 - răspuns foarte rapid;
 - durată de viață ridicată;
 - putere specifică ridicată.
- dezavantaje:
 - energie specifică scăzută.

Bateria de acumulatori:

- avantaje:
 - modulară;
 - timp de răspuns rapid;
 - energie specifică ridicată.
- dezavantaje:
 - durată de viață redusă;
 - mentenanță dificilă.

Se obișnuiește să se folosească sisteme hibride care conțin atât ultracondensatoare cât și baterii de acumulatori. Pentru efectuarea măsurătorilor s-a folosit un sistem hibrid format doar din pilă și baterii de acumulatori.

6.4.2. Topologie

Cea mai simplă configurare se realizează legând în paralel pila și bateria de acumulatori așa cum se vede din figura 6.7. Acest montaj "pasiv" a dovedit că poate funcționa în timp îndelungat și este capabil să furnizeze toată energia cerută. De asemenea pila va fi mai puțin solicitată. Există totuși și un număr de dezavantaje ale acestei configurații, și anume: tensiunea la bornele bateriei de acumulatori trebuie să fie egală cu tensiunea la bornele pilei de combustie și se limitează flexibilitatea sistemului. Deoarece distribuția puterii între baterie și pilă este determinată pasiv de impedanța surselor, performanțele sistemului hibrid pot fi inutil limitate de una din aceste două impedanțe.

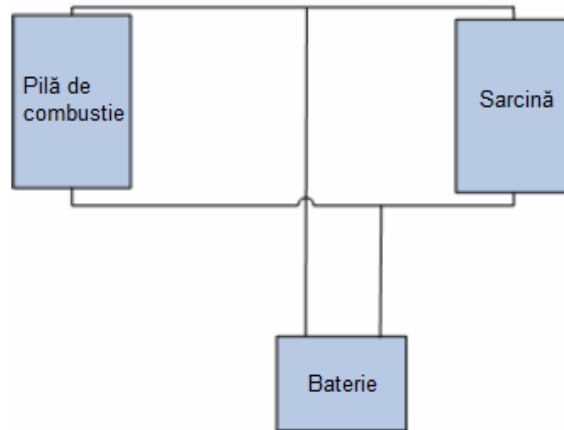


Fig. 6.7. Legarea în paralel a pilei de combustie și a bateriei

Dezavantajele pot fi eliminate prin montarea unui convertor CC-CC între pilă și baterie. Acest sistem este un hibrid cu control activ sau hibrid activ. În hibridii activi puterea convertită este controlată pentru a regla distribuția de putere între baterie și pilă cu scopul de a maximiza avantajele fiecărei componente. De exemplu ambele pot genera puterea necesară în cazul apariției vârfurilor de sarcină [Jia2006a]. În mod similar se poate îmbunătăți eficiența sistemului controlând hibridul în așa fel încât sursele să funcționeze în cel mai eficient regim al lor. De asemenea convertorul are rolul de a regla tensiunea dată de pilă și de a elimina necesitatea ca pila de combustie și bateria de acumulatori să aibă același nivel de tensiune.

Există două configurații posibile care conduc la diferite tensiuni și puteri la bornele sistemului. Prima configurație presupune conectarea sarcinii direct la bateria de acumulatori și a pilei de combustie, printr-un convertor, la baterie și la sarcină (Fig. 6.8).

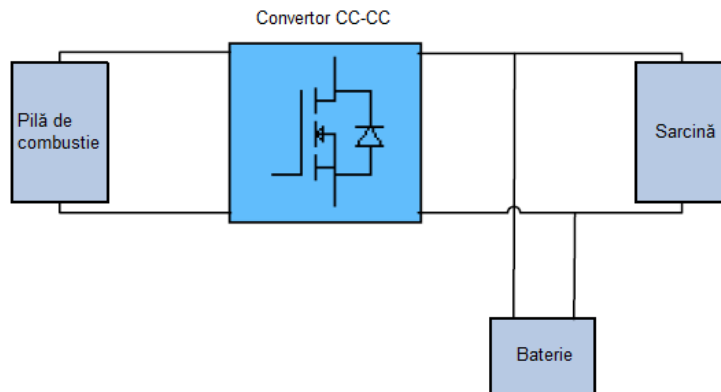


Fig. 6.8. Configurație cu sarcina conectată direct la bateria de acumulatori.

În această configurație puterea circulă unidirecțional prin convertor de la pilă la baterie și la sarcină. Tensiunea sarcinii urmează profilul tensiunii bateriei de acumulatori.

În a doua configurație sarcina este conectată direct la pila de combustie, iar ciclul de încărcare/descărcare al bateriei de acumulatori se face printr-un convertor CC-CC bidirecțional (Fig. 6.9). Tensiunea sarcinii urmează profilul pilei de combustie.

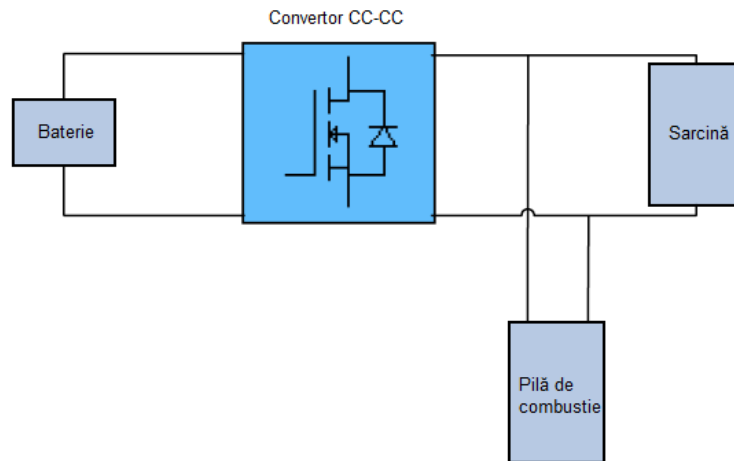


Fig. 6.9. Configurație cu sarcina conectată direct la pila de combustie

Configurația folosită depinde de aplicație în funcție de tensiunea și puterea dorită. Dinamica celei de-a doua configurație este mai bună datorită prezenței convertorului între baterie și sarcină.

Totuși, un răspuns mai rapid se poate obține folosind prima configurație. Suplimentar bateria de acumulatori oferă o tensiune stabilă la variații ale sarcinii și deci, trebuie să fie aproape de aceasta.

În prima configurație pila de combustie este protejată de convertor la variațiile sarcinii, în timp ce bateria de acumulatori alimentează sarcina direct. În final, prima configurație permite circulația curentului doar într-un sens prin convertor, ceea ce simplifică designul și controlul convertorului. Având în vedere cele de mai sus, se justifică folosirea primei configurații.

6.4.3. Pila de combustie și convertorul CC-CC

Acest convertor este ales pentru adaptarea tensiunii de la bornele pilei la tensiunea sarcinii [Raj2000]. Convertorul cu toate elementele sale este prezentat în fig. 6.10.

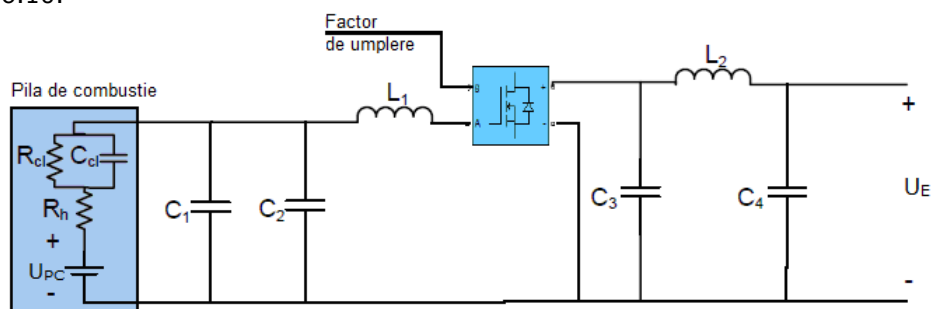


Fig. 6.10. Pila de combustie și convertorul CC-CC

Pe partea de intrare a fost considerat un circuit electric echivalent care semnalizează dinamica pilei de combustie și pierderile [Fad2006]. Rezistorul R_h modelează pierderile ohmice, rezistorul R_{cl} și condensatorul C_{cl} modelează pierderile de activare (C_{cl} - introduce o întârziere a răspunsului la schimbarea bruscă a

sarcinii). Pierderile de concentrație sunt ignorate deoarece se evită funcționarea pilei la densități de curent ridicate. Condensatorul C_1 are rol de amortizare.

Condensatorul de intrare, C_2 , filtrează componentele de înaltă frecvență. Împreună, condensatorii C_1 și C_2 îmbunătățesc stabilitatea sistemului, atenuează regimurile tranzitorii și asigură filtrarea necesară și alimentarea fluctuațiilor de tensiune.

Bobina de înaltă frecvență, L_1 , este, de asemenea, responsabilă pentru transferul și îmbunătățirea calității energiei. Condensatorii de ieșire, C_3 și C_4 , împreună cu bobina L_2 , formează circuitul de filtrare de pe ieșirea convertorului.

6.4.4. Caracteristica bateriei de acumulatori

Nu este practic să se măsoare direct starea de încărcare a bateriei de acumulatori. Se folosește o aproximare liniară pentru relația dintre starea de încărcare și tensiunea de mers în gol. Pentru bateriile de acumulatori folosite în experiment, o astfel de dependență este prezentată în fig. 6.11 [Jia2007, Kim2005].

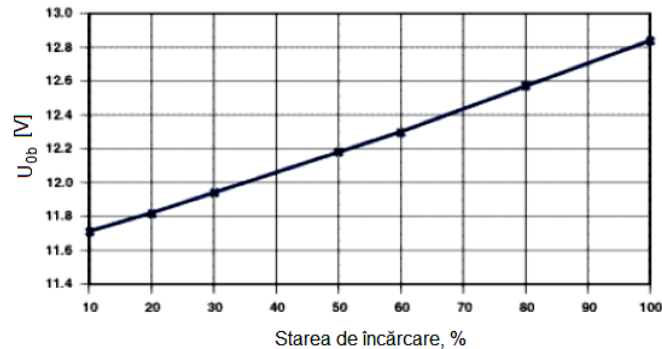


Fig. 6.11. Tensiunea de mers în gol în funcție de starea de încărcare a bateriei de acumulatori.

Tensiunea de mers în gol, U_{ob} , a bateriei de acumulatori poate fi determinată folosind circuitul echivalent din fig. 6.12 care conduce la relația 6.10.

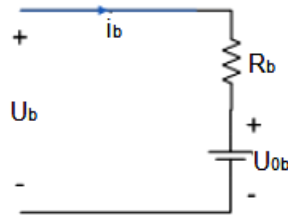


Fig. 6.12. Circuitul echivalent al bateriei

$$U_{ob} = U_b - i_b \cdot R_b \quad (6.10)$$

unde: U_{ob} – tensiunea de mers în gol;
 U_b, i_b – tensiunea și curentul măsurate;
 R_b – rezistența internă a bateriei.

În cazul în care $U_b > U_{ob}$ (nu avem sarcina conectată) avem o încărcare lentă a bateriei de acumulatori. În cazul în care $U_{ob} > U_b$ bateria se descarcă, iar în cazul în care avem conectată sarcina pila de combustie generează un curent mare.

6.4.5. Strategia de control

Pentru furnizarea continuă a energiei către sarcină, sistemul de control trebuie să ajusteze convertorul în sensul reglării tensiunii și să echilibreze energiile furnizate de cele două surse pentru a acoperi consumul. Există multe strategii de control care pot fi implementate. Obiectivele sunt de multe ori contradictorii și de aceea trebuie făcute compromisuri. De exemplu, dacă se încearcă maximizarea puterii generate, bateria de acumulatori se va încărca la maxim, iar dacă se încearcă maximizarea eficienței, bateria de acumulatori se va epuiza. În mod similar, dacă se încarcă bateria de acumulatori, doar în anumite momente, se obține cea mai mare eficiență a sistemului, iar dacă se menține încărcare optimă, se prelungește durata de viață a bateriei de acumulatori. Mai există un compromis între eficiența și siguranța în regim de sarcină scăzută, pentru a se evita funcționarea în regiunea de eficiență scăzută. Multe cicluri de pornire – oprire conduc la scăderea duratei de viață a pilei de combustie. Este clar că sistemul de control trebuie să aibă integrat, algoritmi de optimizare, care să găsească echilibru între obiective și constrângeri.

Controlul sistemului hibrid se face în funcție de sarcină și conduce la îndeplinirea următoarele obiective:

- tensiunea furnizată sarcinii trebuie să fie stabilizată;
- bateria de acumulatori trebuie să asigure regimul de sarcină maximă (sarcina este mai mare decât capacitatea pilei);
- bateria de acumulatori trebuie să asigure alimentarea în regim tranzitoriu până când pila de combustie se adaptează noilor cerințe de consum;
- pila de combustie trebuie să încarce bateria de acumulatori de fiecare dată când sarcina este mai mică decât capacitatea pilei;
- bateria de acumulatori trebuie deconectată dacă starea de încărcare este sub valoarea minimă, pentru a o proteja. Dacă bateria de acumulatori se descarcă prea tare, există riscul să nu poată fi reîncărcată complet și să aibă un regim fluctuant al tensiunii; de asemenea trebuie instalată și protecția la supratensiuni;
- perioada de utilizare a bateriei de acumulatori trebuie minimizată.

În concluzie, pila de combustie reprezintă sursa principală de energie asigurând alimentarea sarcinii și starea de încărcare a bateriei de acumulatori. Bateria asigură alimentarea în regim de sarcină maximă și în regim tranzitoriu, până când pila de combustie se adaptează la noul regim al sarcinii. Bateria de acumulatori se conectează cât mai aproape de sarcină, și pilă de combustie, printr-un invertor a cărei tensiune de ieșire depinde de cea a bateriei; tensiunea bateriei de acumulatori depinde de tensiunea sarcinii.

Sistemul de control trebuie să întârzie suficient de mult răspunsul pilei de combustie la variații semnificative ale sarcinii pentru a asigura o adaptare lentă a pilei la noile condiții, astfel evitându-se fenomenul de „înfometare al pilei”. Constanta de timp necesară se determină observând comportamentul pilei de combustie la variații în trepte ale sarcinii. Sistemul de control trebuie să limiteze curentul debitat de pilă, când acesta se apropie de valoarea curentului limită; situație în care punctul de funcționare se îndreaptă spre densități de curent ridicate (zona polarizării de concentrație). Există, de asemenea, un timp mort, atunci când sistemul schimbă modul de funcționare (ex. de la încărcare bateriei la descărcarea acesteia). Sistemul de control reglează indirect tensiunea la bornele sarcinii prin controlul puterii debitate de bateria de acumulatori și prin controlul tensiunii bateriei. Controlul tensiunii bateriei de acumulatori se realizează prin adaptarea condițiilor de funcționare ale pilei de combustie.

În comparație cu alte modele ale sistemului de control din literatură ([Kim2005, Zha2006, Vah2006, Kim2006, Sch2005, Sae2002]), cel descris în această lucrare are o structură simplă și tratează multe constrângeri fără a folosi algoritmi complicați și

echipamente hardware complexe. După cum va fi demonstrat prin simulări și rezultate experimentale, acest sistem poate fi folosit pentru diferite tipuri de sisteme hibride indiferent de sursa principală sau sistemul de stocare al energiei folosit.

6.5. Simulări și rezultate

În continuare, strategia de control și topologiile descrise mai sus testate și verificate folosind echipament real, pentru a stabili cea mai bună configurație a sistemului hibrid. Modelul matematic al sistemului este testat prin simulări pe calculator, iar rezultatele obținute sunt comparate cu cele experimentale.

Singura variabilă este reprezentată de semnalul de comandă al convertorului care reglează curentul debitat de pila de combustie și în consecință, curentul și tensiunea bateriei de acumulatori. Generarea semnalului de comandă se face în funcție de curentul pilei și tensiunea bateriei. Semnalele măsurate sunt filtrate de un filtru trece jos pentru a se elimina armonicile și supratensiunile de comutație generate de convertor. În figura 6.13 se reprezintă sistemul hibrid simulat și bucla de control. Valorile parametrilor specifici sunt date în tabelul 6.2. Se consideră rezistența bateriei de $0,004 \Omega$ și tensiunea de mers în gol de 48 V.

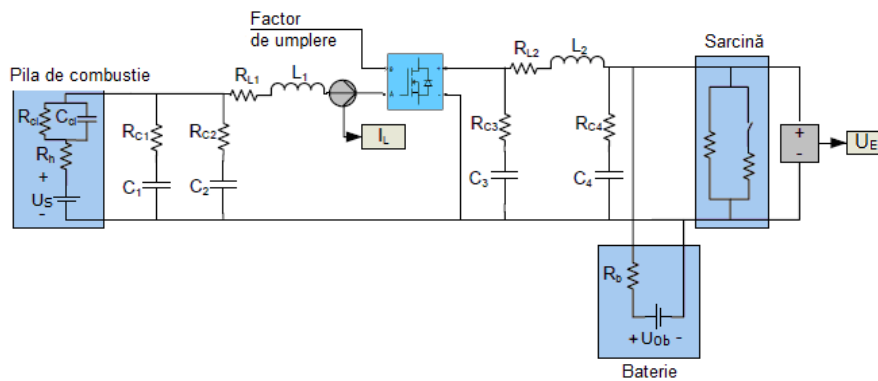


Fig. 6.13. Sistemul hibrid simulat

Tabelul 6.2. Parametri componentelor sistemului

Componentă	Valoare	Componentă	Valoare
Capacitatea C_1	100 μF	Rezistența R_{C1}	235 m Ω
Capacitatea C_2	40 μF	Rezistența R_{C2}	20 m Ω
Capacitatea C_3	700 μF	Rezistența R_{C3}	5 m Ω
Capacitatea C_4	10 μF	Rezistența R_{C4}	65 m Ω
Inductanța L_1	10 μH	Rezistența R_{C1}	2.4 m Ω
Inductanța L_2	3.98 μH	Rezistența R_{C2}	2 m Ω
Tensiunea sursei U_s	24 V	Rezistența R_S	15 m Ω

Rezultatele simulării din figura 6.14 ilustrează eficiența sistemului hibrid. În regim inițial sarcina este de 10 A. La momentul $t = 0,05$ s se conectează în paralel o sarcină similară. Așa cum se poate observa din figura 6.14 tensiunea la bornele sarcinii rămâne aproape constantă în jurul valorii de 48 V. De asemenea, se observă că asigură curentul necesar în timp ce pila de combustie se adaptează lent la noile cerințe. După stabilizarea regimului, pila de combustie asigură curentul necesar sarcinii și încarcă bateria de acumulatori.

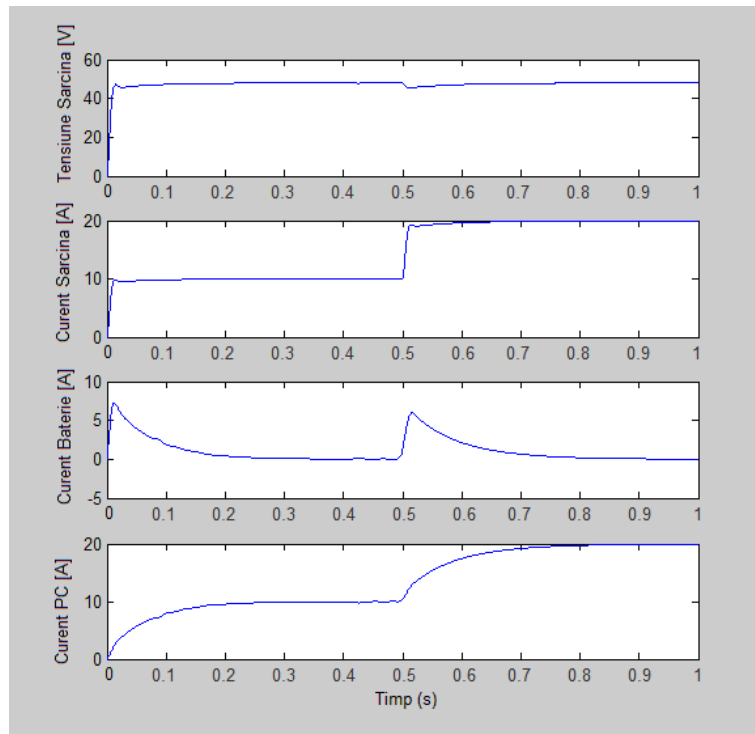


Fig. 6.14. Răspunsul sistemului hibrid la modificarea sarcinii în trepte; rezultate simulări

Pentru demonstrarea flexibilității sistemului de control se folosește sistemul din fig. 6.15, care constă în două pile de combustie și două convertoare CC-CC legate în paralel cu sarcina. Una dintre pile are puterea nominală de două ori mai mare decât cealaltă.

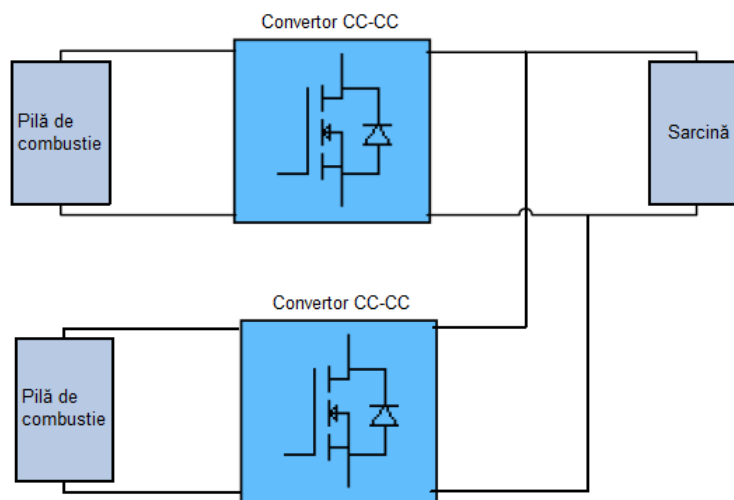


Fig. 6.15. Sistem hibrid cu două pile de combustie

Rezultatele simulării sistemului hibrid din fig. 6.15 sunt prezentate în fig. 6.16.

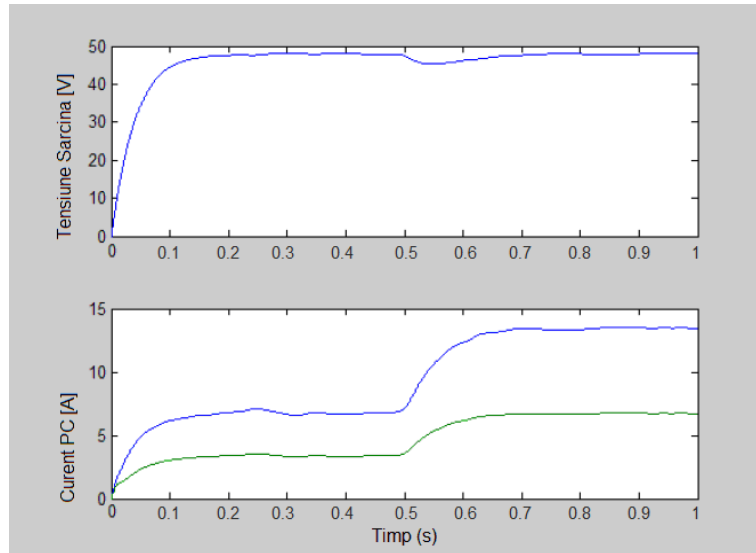


Fig. 6.16. Răspunsul sistemului hibrid la modificarea sarcinii în trepte; rezultate simulări

Cu linie verde este reprezentat curentul pilei de putere mai mică, iar cu linie albastră curentul pilei de putere mai mare. Pentru ambele pile de combustie se observă o creștere constantă și proporțională cu puterea lor. Așa cum este de așteptat răspunsul la dublarea sarcinii nu este la fel de rapid ca și în cazul anterior deoarece pilele de combustie au o dinamică mai lentă. Cu toate acestea strategia de control este eficientă și capabilă de a menține un regim stabil, dovedindu-se astfel flexibilitatea ei.

6.6. Rezultate experimentale

Pentru confirmarea rezultatelor simulării s-a realizat un stand experimental, care conține toate elementele sistemului hibrid prezentat. Tabelul 6.3 oferă detalii despre aceste componente. Standul experimental este prezenta în figura 6.17.

Tabelul 6.3. Componente instalație experimentală

Componentă	Producător	Model	Caracteristici	Domeniu de funcționare
Pila de combustie	Ballard	Nexa	1,2 kW 46 A	22-50 V
Convertor cc-cc	Zahn Electronics	DC6350F-SU	1,7 kW 50 A 62,5 kHz	Intrare: 12-59 V Ieșire: 14-63 V
Baterii	NewMax	PNB24100	24V 7,2Ah	22-26 V
Sarcină	TDI Power	RBL232 50-150-800	50 V 800 W	-

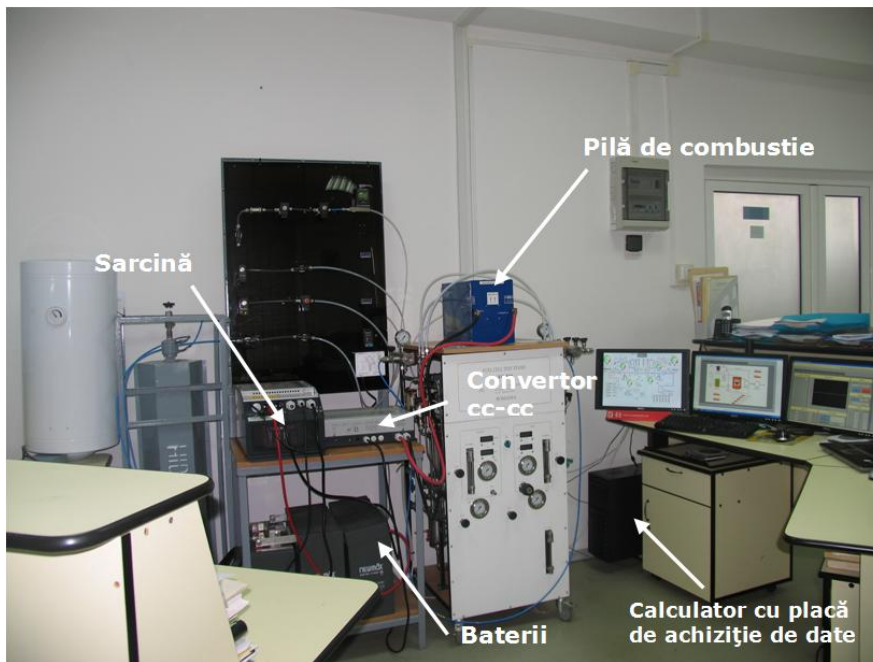


Fig. 6.17. Standul experimental de la INH Rm. Vâlcea

6.6.1. Dinamica pilei de combustie

Fig. 6.18 prezintă răspunsul în curent și tensiune dacă sarcina este variată cu 25 A. Pentru a se studia răspunsul pilei de combustie, aceasta a fost conectată direct la sarcină, fără convertor sau baterie de acumulatori. În urma experimentului s-au determinat comportamentul dinamic și constantele de timp folosite de sistemul de control.

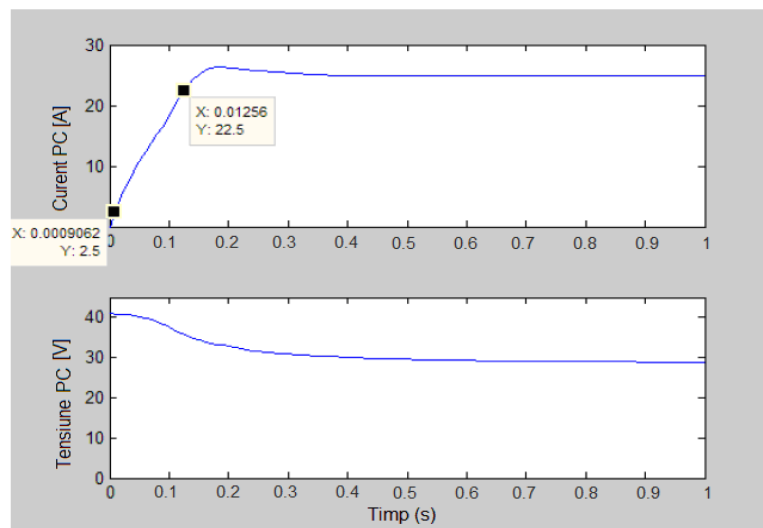


Fig. 6.18. Răspunsul pilei de combustie la modificarea sarcinii în trepte; rezultate experimentale

Din figura 6.18 se poate observa că timpul în care curentul crește este $t_c = 0,1165$ s. Timpul datorat întârzierii introduse de sistemul de control al convertorului este $t_{ci} = 0,1375$ s. Această întârziere este suficientă pentru protejarea pilei și asigură echilibrarea balanței dintre debitul de intrare și cel consumat. Această strategie evită folosirea unor echipamente separate pentru limitarea curentului la valoarea maximă așa cum este cazul în [Tho2005, Sol2005, Jia2006b].

6.6.2. Dinamica sistemului hibrid

S-a analizat răspunsul la variația în trepte a sistemului hibrid format din pila de combustie și baterie de acumulatori reprezentat în Fig. 6.19. Datorită limitărilor standului experimental, nu s-au putut replica exact condițiile din simulări; sarcina se poate varia doar în trepte de 10 A. Tensiunea de ieșire a convertorului nu s-a putut aduce la valoarea tensiunii de mers în gol a bateriilor, datorită limitărilor impuse de sarcină (limita sub 50 V) așa cum se poate vedea din Fig. 6.19. De asemenea, se observă că în lipsa sarcinii curenții surselor sunt mai mari decât zero, datorită pierderilor specifice componentelor standului experimental.

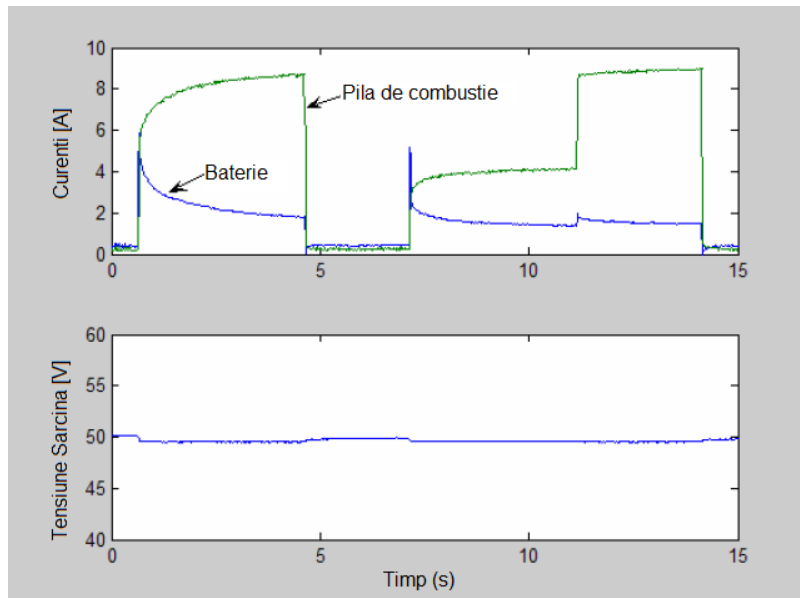


Fig. 6.19. Răspunsul sistemului hibrid la modificarea în trepte a sarcinii; rezultate experimentale.

Variația curenților, reprezentată în Fig. 6.19, indică faptul că bateria de acumulatori continuă să alimenteze sarcina și după stabilizarea regimului. Această contribuție poate fi eliminată prin reglarea tensiunii la bornele sarcinii. Similar, tensiunea de ieșire a convertorului scade sub valoarea de referință în situația în care sarcina este mai mare decât puterea pilei de combustie. Cu toate acestea bateria alimentează regimul tranzitoriu oferind pilei de combustie timpul necesar unei adaptări lente.

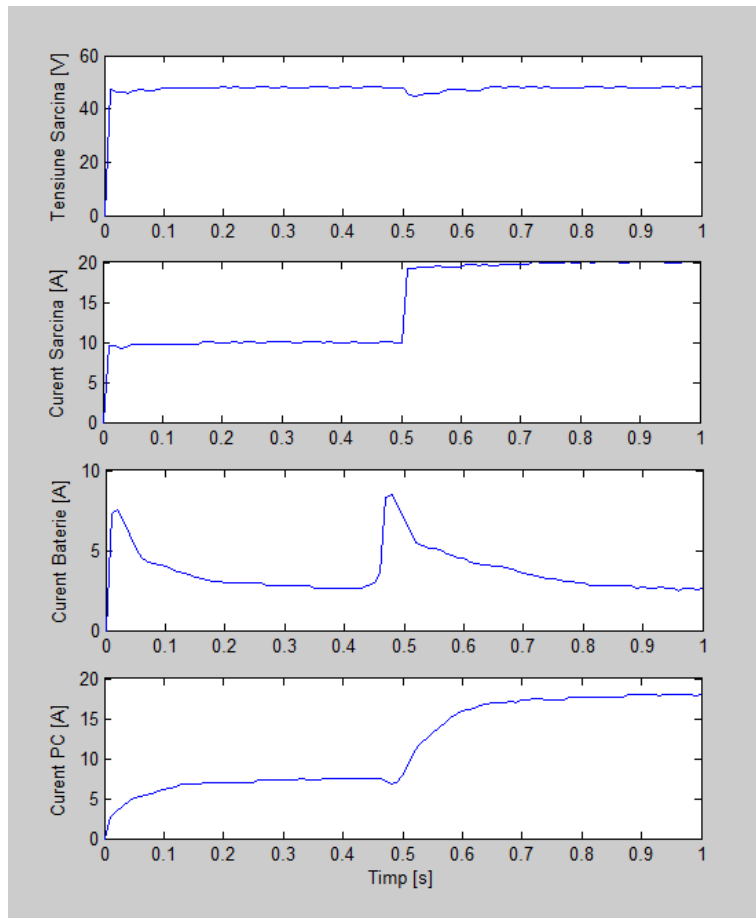


Fig. 6.20. Răspunsul sistemului hibrid la modificarea sarcinii în trepte; rezultate experimentale

Figura 6.20. prezintă variația tensiunii la bornele sarcinii, a curentului cerut de aceasta și a curentilor debitați de cele două surse. Curentul debitat de bateria de acumulatori nu scade la valoarea de 0 A, rămânând la o valoare dictată de diferența dintre tensiunea de mers în gol a bateriei de acumulatori și tensiunea la ieșirea din convertor. Aceste rezultate demonstrează flexibilitatea strategiei de control; bateria de acumulatori poate fi folosită ca sursă complementară în regim normal sau pentru a menține o alimentare constantă la variația bruscă a sarcinii.

Pentru sistemul hibrid din fig. 6.13 se refac simulările după modelul prezentat în fig. 6.14 considerând relația dintre tensiunea de ieșire a convertorului și tensiunea de mers în gol a bateriei de acumulatori, ca fiind cea din experiment. Rezultatele simulărilor în această situație sunt prezentate în figura 6.21.

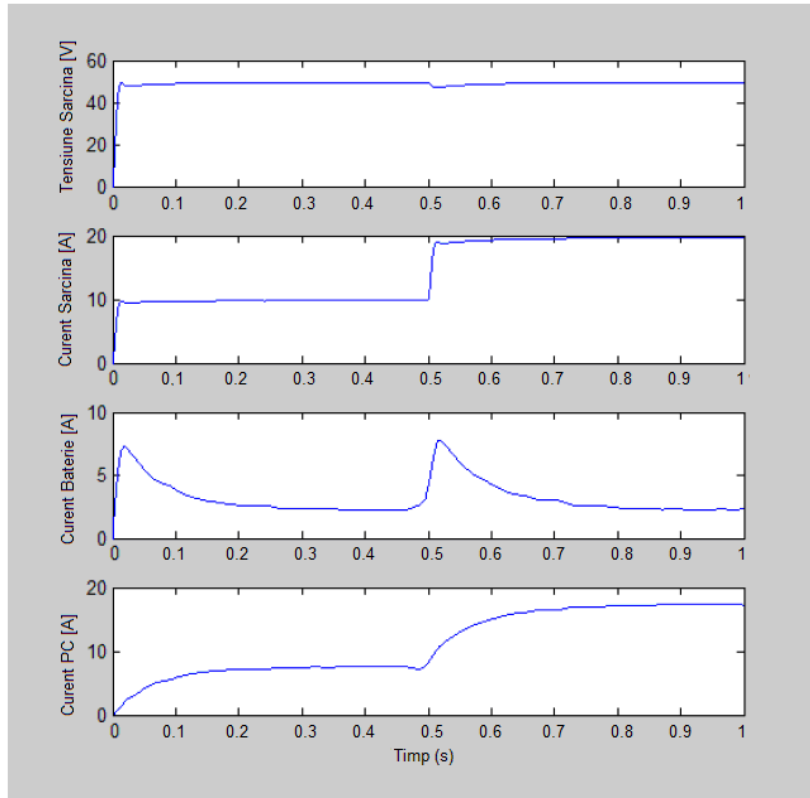


Fig. 6.21. Răspunsul sistemului hibrid la modificarea sarcinii în trepte; rezultate simulări

Se observă că rezultatele simulărilor confirmă rezultatele experimentale. Bateria de acumulatori continuă să alimenteze sarcina și după stabilizarea regimului tranzitoriu. Pentru a se evita această situație este necesar să se regleze tensiunea de ieșire a convertorului CC-CC astfel în cât să fie aproximativ egală cu tensiunea de mers în gol a bateriei de acumulatori. În caz contrar, bateria de acumulatori va continua să se descarce, iar când tensiunea la bornele sale va fi sub tensiunea de la ieșirea din convertor, pila de combustie va debita curent și pentru încărcarea acumulatorilor. Această situație poate conduce la scăderea duratei de viață a bateriei de acumulatori.

6.7. Concluzii

Obiectivul capitolului 6 este prezentarea modalităților de realizare a sistemelor hibride cu pile de combustie și a echipamentelor necesare pentru controlul acestora în orice condiții de sarcină.

În prima parte sunt descrise modelul sistemului de condiționare de putere și modelul buclei de control. Sistemul de condiționare de putere este constituit dintr-un convertor CC-CC comandat în funcție de condițiile cerute de sarcină. La o primă vedere, sistemul de condiționare de putere poate fi considerat un cost suplimentar și o sursă de pierderi, însă dacă este exploatat corect, conduce la îmbunătățirea performanței, stabilității, siguranței și eficienței sistemului.

Datorită intensificării gradului de utilizare a pilelor de combustie, apare necesitatea dezvoltării unor sisteme de control performante și ușor de adaptat oricărei aplicații, o soluție atractivă fiind reprezentată de echipamentele electronice. În acest capitol s-a prezentat un astfel de echipament care folosește semnale în curent și tensiune preluate de la sistemul cu pilă de combustie și generează semnalul de control pentru sistemul de condiționare de putere.

În continuare sunt prezentate o serie de simulări și rezultate experimentale. Acestea au scopul de a determina răspunsul dinamic al pilei de combustie la variația sarcinii în trepte și de a demonstra flexibilitatea și robustețea strategiei de control.

La variația sarcinii, atingerea noului punct de echilibru de funcționare al pilei de combustie se realizează în două etape. Într-o primă etapă foarte scurtă, de ordinul zecimilor de secundă până la o secundă, ca urmare a polarizării pilei tensiunea la bornele pilei atinge cu întârziere, exponențial, o valoare cvasi constantă; această valoare este determinată nu numai de valoarea rezistenței interne corespunzătoare noii sarcini ci și datorită unei componente dinamice de 10% până la 15% din valoarea saltului de tensiune proporțională cu saltul de curent. În a doua etapă, componenta dinamică din saltul total de tensiune inițial se amortizează complet după o perioadă mai mare; această componentă dinamică este cauzată de atingerea valorilor de echilibru ai parametrilor termodinamici ai pilei (temperatură, presiune, debite gaze).

Eficiența strategiei de control a fost testată în două situații: sistem hibrid format din pilă de combustie și baterie de acumulatori și sistem hibrid cu două pile de combustie. În al doilea caz, răspunsul la dublarea sarcinii nu este la fel de rapid ca și în cazul anterior deoarece pilele de combustie au o dinamică mai lentă. Cu toate acestea strategia de control a fost capabilă de a menține un regim stabil.

În final este analizat răspunsul dinamic al sistemului hibrid cu pilă de combustie și baterie de acumulatori, atât pe cale experimentală, cât și prin simulări. Datele experimentale indică faptul că bateria de acumulatori continuă să alimenteze sarcina și după stabilizarea regimului. Această contribuție poate fi eliminată prin reglarea tensiunii la bornele sarcinii. Tensiunea de ieșire a convertorului scade sub valoarea de referință în situația în care sarcina este mai mare decât puterea pilei de combustie, însă bateria alimentează regimul tranzitoriu oferind pilei timpul necesar unei adaptări lente. Simulările confirmă rezultatele experimentale; bateria de acumulatori continuă să alimenteze sarcina și după stabilizarea regimului tranzitoriu. Pentru a se evita această situație este necesar să se regleze tensiunea de ieșire a convertorului CC-CC astfel încât să fie aproximativ egală cu tensiunea de mers în gol a bateriei de acumulatori.

În continuare se prezintă o sinteză a contribuțiilor personale:

- evidențierea limitărilor în funcționarea pilelor de combustie și necesitatea integrării acestora în sisteme hibrid și a dezvoltării unor strategii de control pentru aceste sisteme;
- dezvoltarea unei strategii de control care asigură alimentarea sarcinii într-un regim stabil și funcționarea în condiții optime a surselor;
- realizarea unei metode de control activ al sistemelor hibride, eficientă la reglajul tensiunii la bornele sarcinii, care oferă flexibilitate în alegerea surselor;
- realizarea unui stand experimental pentru validarea modelului și a rezultatelor simulării;
- analiza răspunsului dinamic al pilei de combustie la variații în trepte a sarcinii, în scopul stabilirii întârzierilor necesare unei adaptări lente a pilei de combustie; acestea au fost integrate în sistemul de control;
- analiza dinamică a sistemului hibrid în cazul variației sarcinii în trepte;
- validarea strategiei de control propuse, în comparație cu rezultatele experimentale.

7. APLICAȚII ALE PILELOR DE COMBUSTIE

Obiectivul capitolului 7 este de a descrie diversitatea domeniilor de utilizare a pilelor de combustie și vasta gamă de structuri ale acestora.

Pilele de combustie pot genera puteri de la ordinul miliwaților până la sute de kilowați și chiar zeci de megawați. Astfel ele pot fi folosite aproape în orice aplicație în care este nevoie de o sursă de energie electrică locală. Utilitatea lor ca sursă de energie pentru aplicații mobile a fost demonstrată în cazul locomotivelor, automobilelor, autobuzelor, vehiculelor utilitare, mopedurilor și chiar în cazul submarinelor. Pilele de combustie sunt ideale pentru generarea distribuită la nivel de locuințe, sau comunitate de locuințe, oferind o flexibilitate extraordinară în alimentarea cu energie electrică. Perspectiva utilizării energiei electrice în combinație cu energia termică produse de o pilă de combustie favorizează o eficiență globală foarte ridicată. Ca și generatoare de energie de rezervă, pilele de combustie pot oferi multiple avantaje în defavoarea grupurilor electrogene (zgomot redus, lipsa emisiilor poluante, siguranță în funcționare, întreținere ușoară) sau a bateriilor (greutate redusă, durată de viață mai lungă). Pilele de combustie de dimensiuni mici sunt atractive pentru aplicații portabile, putând înlocui bateriile sau pentru generatoare portabile de energie.

Construcția sistemului cu pilă de combustie trebuie adaptată pentru fiecare tip de aplicație. Pe lângă cerințele de putere trebuie avute în vedere și alte aspecte legate de eficiență, echilibrul apei, utilizarea energiei termice, timpul de pornire, perioada de stand-by, mărime, greutate, și modul de alimentare cu combustibil.

În finalul capitolului se prezintă un studiu de caz, având ca obiect analiza comportamentului unei pile de combustie ReliOn I-1000, aflată în dotarea Laboratorului de Energii Regenerabile din cadrul Departamentului de Electroenergetică al UPT.

7.1. Utilizarea pilelor de combustie în aplicații mobile

7.1.1. Automobilele

Majoritatea covârșitoare a sistemelor de propulsie pentru automobile, la nivel mondial, este reprezentată de motoarele cu ardere internă, care utilizează benzina și motorina pe post de combustibil. Un dezavantaj major al acestui tip de combustibili îl reprezintă emisiile poluante rezultate în urma arderii, emisii care au efect nociv asupra oamenilor și a mediului înconjurător.

Sistemele de propulsie alternativă sunt reprezentate de propulsoarele hibride (termic și electric), de cele complet electrice și de sistemele cu pilă de combustie.

Aproape toți marii fabricanți de automobile au construit prototipuri funcționale de vehicule cu pile de combustie și s-au arătat interesați de producția și comercializarea acestora în viitorul apropiat (vezi Tabelul 7.1 și Fig. 7.1). Cursa pentru dezvoltarea diferitelor vehicule cu pile de combustie și prezentarea lor pe piață a început încă din anii '90 și continuă și în zilele noastre. Principalele ținte în dezvoltarea tehnologiei bazate pe pile de combustie pentru automobile sunt eficiența, emisiile scăzute (sau chiar zero) și posibilitatea de a produce combustibil din surse locale. Principalele obstacole pentru comercializarea automobilelor cu pile de combustie sunt reprezentate de prețul pilelor de combustie și de prețul și disponibilitatea hidrogenului.

Tabelul 7.1. Prototipuri de automobile cu pilă de combustie

Producător	Model	Sistem	Combustibil	Autonom. [km]	Producător pilă	Putere [kW]
Daimler Chrysler	Necar 2	Pilă combustie	H ₂ comprimat	-	-	-
	Necar 3	Pilă combustie	H ₂ comprimat	-	-	-
	Necar 4	Pilă combustie	H ₂ lichid	450	Ballard	75
	Necar 5	Pilă combustie	metanol	480	Ballard	75
	Jeep Comandeer 2	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	metanol	N/A	Ballard	50
	Natrium	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	borhidrid de sodiu	500	Ballard	75
	Necar 5.2	Pilă combustie	metanol	480	Ballard	75
	Sprinter	Pilă combustie	H ₂ comprimat	> 150	Ballard	75
	F-cell	Pilă combustie	H ₂ comprimat	150	Ballard	85
	Sprinter UPS	Pilă combustie	N/A	> 150	Ballard	55
Ford	P2000 FCEV	Pilă combustie	H ₂ comprimat	160	Ballard	75
	Focus FCV	Pilă combustie	H ₂ comprimat	160	Ballard	75
	Think FCV	Pilă combustie	H ₂ comprimat	N/A	Ballard	75
	FCV Hybrid	Hibrid	H ₂ comprimat	320	Ballard	85
General Motors	Opel Zafira	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	metanol	N/A	GM	50
	Precept	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH/ baterii Li-polimer	H ₂ in hidruri metalice	800	GM	100
	HydroGen 1	Pilă combustie	H ₂ lichid	400	GM	75
	HydroGen 3 compressed	Pilă combustie	H ₂ comprimat	400	GM	94
	HydroGen 3 liquid	Pilă combustie	H ₂ lichid	270	GM	94
	HydroGen 3 liquid_2	Pilă combustie	H ₂ comprimat	400	GM	94
Sequel	Hibrid pilă combustie/ baterii Li-ion	H ₂ comprimat	480	GM	73	
Toyota	FCEV (Rav 4)	Pilă combustie	H ₂ in hidruri metalice	175	Toyota	20
	FCEV (Rav 4)	Pilă combustie	metanol	500	Toyota	25
	FCHV-3	Hibrid pilă combustie/ baterii	H ₂ in hidruri metalice	300	Toyota	90
	FCHV-4	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	> 250	Toyota	90
	FCHV-5	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	benzină	N/A	Toyota	90
	Ovonic "H2 Prius"	Hibrid	H ₂ in hidruri metalice	200	N/A	N/A
Honda	FCX-V2	Pilă combustie	metanol	N/A	N/A	
	FCX-V3	Pilă combustie	H ₂ comprimat	180	Honda	62
	FCX-V4	Hibrid PC/ultracap.	H ₂ comprimat	300	Ballard	78

7.1 – Utilizarea pilelor de combustie în aplicații mobile 173

	FCX	Hibrid pilă combustie/ ultracapacitor	H ₂ comprimat	355	Ballard	78
	FCX cu pilă Honda	Hibrid pilă combustie/ ultracapacitor	H ₂ comprimat	395	Honda	86
Nissan	FCV	N/A	metanol	N/A	Ballard	N/A
	Xterra FCV	Pilă combustie	H ₂ in hidruri metalice	N/A	Ballard	75
	X-trail FCV 3	Hibrid pilă combustie/ baterii Li-ion	H ₂ comprimat	N/A	UTC	58
	X-trail FCV 2003	Hibrid pilă combustie/ baterii Li-ion	H ₂ comprimat	350	UTC	63
Mazda	Demio	Pilă combustie	H ₂ in hidruri metalice	N/A	Ballard	
	Premacy FC-EV	Pilă combustie	metanol	N/A	Ballard	75
Volkswagen	Bora HyMotion	Pilă combustie	H ₂ lichid	350	Ballard	
	Bora HyPower	Hibrid pilă combustie/ supercapacitor	N/A	150	Paul Scherer	28
	Touran	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	160	Ballard	80
Renault	Fever	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ lichid	400	DeNora	30
Peugeot	Fuel Cell Cab	Hibrid pilă combustie/ baterii	H ₂ comprimat	300	H-Power	5.5
Fiat	Seicento Elettra H2	Hibrid pilă combustie/ baterii	H ₂ comprimat	140	N/A	7
	Seicento	N/A	H ₂ comprimat	220	Nuevra	40
Hyundai	Santa Fe FCEV	Pilă combustie	H ₂ comprimat	160	IFC	75
	Tucson FCEV	N/A	H ₂ comprimat	300	UTC	80
Mitsubishi	FCV Grandis	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	150	Ballard	85
Suzuki	WagonR-FCV	Pilă combustie	H ₂ comprimat	130	GM	50
	WagonR-FCV 70 Mpa	Pilă combustie	H ₂ comprimat	200	GM	38
Lada	Avtovaz Lada ANTEL-2	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	350	N/A	90
Audi	A2	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	220	Ballard	66
Kia	Sportage FCEV	Hibrid pilă combustie/ baterii Li-ion	H ₂ comprimat	300	UTC	80



Fig. 7.1. Prototipuri de automobile cu pilă de combustie

□ **Modalități de realizare a sistemului cu pile de combustie pentru vehicule**

Pilele de combustie pot fi conectate la motorul de propulsie în diferite moduri [Raj2000], și anume:

- pila de combustie este dimensionată pentru a oferi toată energia necesară pentru funcționarea vehiculului. Poate fi prezentă și o baterie, însă doar pentru pornire (cum ar fi o baterie de 12V). Această configurație este posibilă doar pentru sisteme de pile de combustie cu alimentare directă cu hidrogen (cu rezervor de hidrogen). Un sistem cu procesor de combustibil va avea o dinamică întârziată. Totodată, o baterie de putere mică nu este suficientă pentru pornirea unui sistem cu procesor de combustibil;
- pila de combustie este dimensionată pentru alimentarea sarcinii de bază, iar energia necesară la vârf de sarcină (e.g. pentru accelerare) este furnizată de către baterii sau dispozitive similare (ultracapacitoare). Acest sistem poate fi perceput ca unul hibrid paralel. Prezența bateriei în acest sistem rezultă într-un răspuns mai rapid la variația sarcinii. Vehiculul poate fi pornit fără o încălzire prealabilă a sistemului cu pilă de combustie, în special a procesorului de combustibil și funcționează ca un vehicul electric cu baterii până când sistemul devine operațional. O baterie permite recuperarea energiei de frânare, rezultând

un sistem mult mai eficient. Dezavantajele folosirii unei baterii constă în cost ridicat, greutate și volum mare;

- pila de combustie este dimensionată doar pentru a reîncărca bateriile. Bateriile furnizează toată energia necesară pentru utilizarea vehiculului. Acest sistem poate fi perceput ca unul hibrid serie (pila de combustie încarcă bateria iar bateria acționează motorul electric). Comentariile legate de avantajele și dezavantajele discutate pentru configurația hibridă paralelă sunt valabile și în această situație. Puterea de ieșire nominală a pilei de combustie depinde de timpul de reîncărcare a bateriilor. O baterie mai mică va trebui să fie reîncărcată mai repede, ceea ce va rezulta în o pilă de combustie de dimensiuni mai mari;
- pila de combustie servește doar ca generator auxiliar, aceasta însemnând că un motor cu ardere internă sau un motor electric alimentat din altă sursă este folosit pentru propulsie, iar pila de combustie este folosită ca parte sau ca întreg pentru sistemul electric al vehiculului [Tac2000]. Această tehnologie poate fi atractivă în special pentru camioane, pentru că va permite folosirea unui sistem de aer condiționat sau refrigerare cât timp vehiculul staționează fără a mai fi nevoie de funcționarea motorului principal.

□ **Puterea și randamentul unei pile de combustie pentru autovehicule**

Cerințele energetice ale motorului unui automobil depind de o serie de parametri precum greutatea, aerodinamica și aderența vehiculului. Acești parametri se modifică în funcție de viteza și accelerația vehiculului și condițiile de drum.

Eficiența motorului unui automobil este deseori exprimat ca și consum specific de combustibil [g / kWh]:

$$c_{comb} = \frac{3,6 \cdot 10^6}{\eta_{sis} \cdot H_{pci}} \quad (7.1)$$

unde: H_{pci} – puterea calorică inferioară a hidrogenului [kJ/kg];

η_{sis} – randamentul total al sistemului cu pilă de combustie (incluzând procesorul de combustibil, dacă există, pila de combustie și convertorul de energie), al tracțiunii (în jurul valorii de 93%) și a trenului de rulare (peste 90%).

Pentru un motor cu combustie internă cu benzină în cele mai favorabile condiții, consumul specific de combustibil este aproximativ $240 g / kWh$ [Kon2003], ceea ce corespunde cu un randament al sistemului de 34%. Motoarele diesel au un randament mai ridicat, de aproximativ 40%. Un motor cu pilă de combustie, în funcție de configurația sistemului, poate ajunge la un randament de peste 50%, corespunzător unui consum specific de carburant mai mic de $60 g / kWh$. De reținut că 1g de hidrogen conține aceeași cantitate de energie ca și 2,73g de benzină, judecând după puterile calorice inferioare ale celor doi combustibili. Totodată trebuie reținut faptul că la comparația cu motorul cu ardere internă, randamentele se calculează pentru puterea calorică inferioară.

Comparația pilelor de combustie și a motoarelor cu ardere internă nu trebuie făcută pentru punctul optim de funcționare. Aceste două tehnologii sunt diferite intrinsec și au caracteristici de eficiență energetică total diferite. Un motor cu ardere internă are randamentul maxim când funcționează aproape de limita superioară a puterii sale [Mas2003], iar un sistem cu pilă de combustie are randamentul maxim la încărcare parțială [Sto2003] (Figura 7.2). Din această cauză, randamentul unui sistem de propulsie cu pilă de combustie alimentată cu hidrogen (pentru un stil de condus normal – ca și cel explicat în Figura 7.3), când motorul automobilului

funcționează în mare parte a timpului la încărcare parțială, poate fi dublu față de randamentul unui motor cu ardere internă [Tho2000, NAAWtW, Wei2000]. Randamentul sistemului cu pilă de combustie pe bază de hidrogen poate fi de peste 40% chiar și peste 50%, în funcție de stilul de condus. Randamentul unui sistem de propulsie cu pilă de combustie și procesor de combustibil integrat este mai scăzut decât randamentul unui sistem cu pilă de combustie pe bază de hidrogen, dar totuși mai mare decât a unui motor cu ardere internă. Avantajul eficienței unei pile de combustie se diminuează dacă o pilă de combustie și un motor cu ardere internă sunt folosite într-o configurație hibrid.

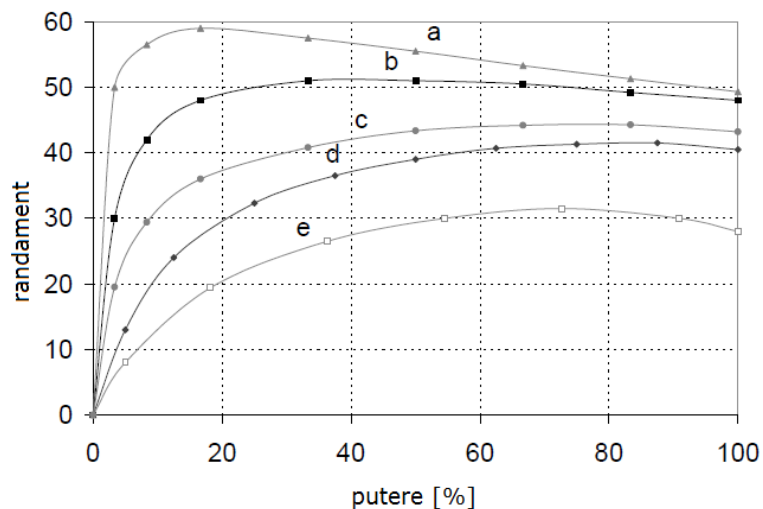


Fig. 7.2. Comparație între randamentul pilei de combustie și cel al motorului cu ardere internă:

- a) sistem cu pilă de combustie funcționând la presiune și temperatură scăzute; b) sistem cu pilă de combustie funcționând la presiune și temperatură ridicate; c) sistem cu pilă de combustie și procesor de combustibil integrat; d) motor cu ardere internă și aprindere prin compresie (diesel); e) motor cu ardere internă și aprindere prin scânteie (benzină);

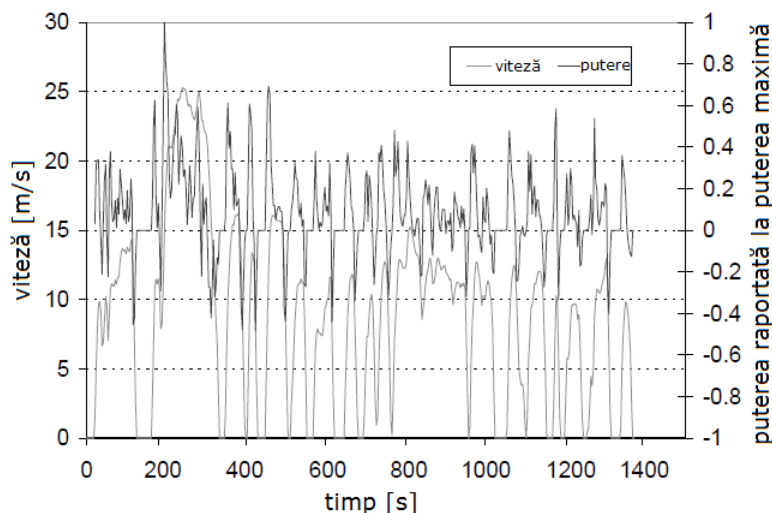


Fig. 7.3. Diagramă de viteză și putere în cazul unui stil de condus normal

Economia de carburant a vehiculului (în g/m) este [Kon2003]:

$$B_e = \frac{\int c_{comb} \cdot v \cdot \sum F \cdot dt}{3.6 \cdot 10^6 \int v \cdot dt} \quad (7.2)$$

unde: c_{comb} – consumul specific de carburant în g/kWh cum sunt definite în ec. (7.1);

v – viteza vehiculului [m/s];

$\sum F$ – suma forțelor ce trebuie învinse [N], precum:

- rezistența aerului: $F_a = 0.5 \cdot C_f \cdot A_v \cdot \rho \cdot v^2$;
- rezistența la rostogolire: $F_r = C_r \cdot m_v \cdot g$;
- forțe de inerție: $F_i = m_v \cdot a$;
- forța gravitațională: $F_g = m_v \cdot g \cdot \sin \theta$;

unde: C_f – coeficientul de frecare (în general 0,25-0,4); A_v – suprafața frontală a vehiculului (în general 1,5-2,5 m^2); ρ – densitatea aerului [kg/m^3]; C_r – coeficientul de rezistență la rostogolire, care este funcție de raza cauciucului și deformarea acestuia, acestea fiind la rândul lor funcții de viteza vehiculului (în general între 0,008 și 0,02) [Kon2003]; m_v – masa vehiculului (variază de la 1000 kg la mai mult de 2000 kg în funcție de clasa vehiculului); a – accelerația vehiculului [m/s^2]; g – accelerația gravitațională (9,81 m/s^2); θ – înclinația drumului.

Pentru un program de conducere dat, ca și cel arătat în figura 7.3, viteza vehiculului și randamentul sistemului sunt funcții de timp și de suma forțelor $\sum F$.

□ Emisiile

O pilă de combustie pe bază de hidrogen nu generează nici un fel de poluare. Singurul produs secundar este apa pură, care părăsește sistemul atât sub formă lichidă cât și sub formă de vapori, în funcție de condițiile de funcționare și configurația sistemului. Cantitatea de apă produsă de un sistem de propulsie cu pilă de combustie într-un program de conducere normal este comparabilă cu cantitatea de apă produsă de un motor cu ardere internă. Dacă este folosit un alt tip de combustibil (metanol sau benzină) și dacă se folosește un reformator integrat, sistemul de propulsie prezintă unele emisii poluante, însă și acestea sunt în general mai mici decât emisiile unui motor cu ardere internă, iar astfel de vehicule sunt în general clasificate ca vehicule cu emisii poluante extrem de scăzute (ultralow emissions vehicles ULEV).

Într-o analiză a emisiilor, este important de luat în considerare întregul ciclu al carburantului, altminteri, pot fi generate rezultate eronate. Dacă hidrogenul este produs folosind carburanți fosili, emisiile din acest proces (în deosebi emisiile de CO_2) trebuie luate în considerare indiferent de locul de producție (rafinării, stații de alimentare, sau chiar în interiorul vehiculului). Figura 7.4 prezintă rezultatele studiului unui astfel de ciclu de viață (emisii „well-to-wheels”) pentru motoare cu ardere internă și sisteme cu pilă de combustie și alimentate cu diferiți combustibili [Peh2000]. Vehiculele cu pilă de combustie produc emisii de gaze cu efect de seră mai reduse decât vehiculele cu motoare cu ardere internă pe bază de benzină, motorină, sau metanol. Cele mai reduse emisii în acest studiu au fost atribuite motoarelor cu ardere internă pe bază de hidrogen. Acest rezultat este datorat și considerării emisiilor poluante mai ridicate, din procesul de producție al vehiculelor cu pilă de combustie. Producția de hidrogen din surse de energie regenerabilă nu generează emisii directe, însă Figura 7.4 arată totuși unele emisii, acestea fiind rezultatul producției echipamentului pentru utilizarea energiei regenerabile.

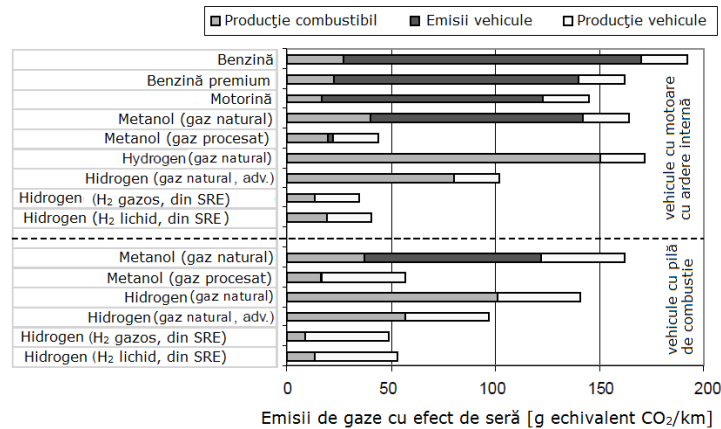


Fig. 7.4. Comparația nivelurilor emisiilor poluante pentru diferite motoare cu ardere internă și sisteme cu pile de combustie [Peh200]

□ Costul

Motoarele automobilelor, deși sunt complexe, comparate cu pilele de combustie, sunt relativ ieftine (35-50 \$/kW). Acest fapt este datorat în mare parte tehnicilor de producție în masă implicate în construirea lor, existând milioane de automobile produse anual. Pilele de combustie pentru autovehicule fiind încă o tehnologie la nivel de prototip, sunt mult mai scumpe decât motoarele cu ardere internă. Totuși mai multe studii făcute de către marii producători de automobile sau în colaborare cu aceștia au arătat faptul că pilele de combustie pot fi produse la costuri competitive, presupunând aplicarea tehnicilor de producție în masă [DOE1994, Lom1998]. Principalele componente care contribuie la costurile ridicate sunt membrana și catalizatorii (metale prețioase).

De obicei stratul de platină din pilele de combustie PEM este de aproximativ 0,4 mg/cm². Presupunând o densitate de putere de 0,7W/cm² (de exemplu 0,7V și 1A/cm²), aceasta corespunde la aproximativ 1mg/W sau 1g/kW. Prețul platinei variază pe piața mondială, dar considerând de exemplu 40\$/g, acesta corespunde la aproximativ 40\$/kW, reprezentând o proporție semnificativă din cheltuielile totale ale unui sistem cu pilă de combustie.

O altă componentă costisitoare este membrana (Nafion sau fluoropolimeri similari). Un cost de 500\$ per m² este neacceptat de mare, rezultând un cost de mai mult de 70\$ per kW. Atingerea costurilor țintă (35-50\$ per kW) se poate realiza prin îmbunătățiri ale performanțelor pilei de combustie (mai mulți Wați per unitate de suprafață), reducerea necesarului de catalizator sau înlocuirea platinei cu materiale mai ieftine și producerea unor membrane mai ieftine.

□ Problemele combustibililor (disponibilitate, cost, depozitare)

Configurația unui sistem cu pilă de combustie al unui automobil depinde în mare parte de alegerea combustibilului. Combustibilii posibili pentru vehiculele cu pilă de combustie sunt hidrogenul, benzina sau metanolul, fiecare cu propriile sale avantaje și dezavantaje. Alegerea carburantului depinde de mai mulți factori:

- infrastructura de alimentare cu combustibil, și costul pentru crearea uneia noi;
- costul combustibilului, per conținut energetic, dar mai important per kilometru;
- implicațiile de mediu (ex: emisiile „well-to-wheels”);
- siguranța, atât reală cât și cea percepută;
- securitate națională și politici legate de energia națională și comunitară.

Lipsa infrastructurii în domeniul producerii de hidrogen este considerată cel mai mare obstacol în introducerea pe piață a vehiculelor cu pilă de combustie, totuși aceasta poate fi problema clasică a oului și găinii (e.g. nu există vehicule cu pilă de combustie deoarece nu există stații de realimentare cu hidrogen, dar nu sunt nici stații de realimentare cu hidrogen deoarece nu există cerere pe piață pentru hidrogen pe post de combustibil pentru transporturi). Instituirea infrastructurii necesare pentru hidrogen (producție și distribuție de hidrogen) ar necesita costuri semnificative. Cu toate acestea, există deja sute de stații de realimentare cu hidrogen în SUA, Japonia și Germania [JoinArnold2005].

Hidrogenul produs din gaze naturale, fie în uzine fie în stații de alimentare, poate fi mai ieftin decât benzina. Prețul angro a gazului natural este de 2-3 ori mai redus decât prețul cu amănuntul al benzinei, astfel hidrogenul poate fi produs la un cost competitiv. Hidrogenul produs din apă și energie electrică (cu ajutorul electrolizei) este în general mai scump decât benzina. Dar dacă se folosește energia electrică generată din surse cu emisii scăzute (nuclear și SRE) la gol de sarcină (cu preț scăzut) producția hidrogenului devine rentabilă și în acest caz.

Hidrogenul este singurul combustibil care poate fi folosit pentru a realiza vehicule cu emisii zero, dacă acesta este produs din surse de energie „verde”. Totodată, hidrogenul produs din astfel de surse, folosit ca și combustibil pentru transport, poate reduce dependența față de combustibilul fosil importat. Un sistem cu pilă de combustie ce funcționează pe bază de hidrogen pur este relativ simplu, are cele mai bune performanțe, funcționează mult mai eficient, și are cea mai lungă durată de viață. Hidrogenul este non-toxic și în ciuda reputației sale, are niște caracteristici sigure.

Una dintre cele mai mari probleme legate de folosirea hidrogenului în vehiculele de pasageri este stocarea acestuia în interiorul vehiculului. Acesta poate fi stocat ca și gaz comprimat, lichid criogenat, sau în hidruri metalice. Rezervoarele pentru gaze comprimate sunt voluminoase, chiar dacă hidrogenul este comprimat până la 450 bari. Este nevoie de aproximativ 40-50 de litri pentru depozitarea unui kilogram de hidrogen. Cantitatea de combustibil ce trebuie stocată depinde de eficiența de consum a vehiculului și autonomia necesară. Eficiența vehiculelor este măsurată în litri per 100 km. Eficiența medie a noilor automobile este undeva între 7,9-11,8 l la 100 km și chiar mai bună în automobilele mai mici din Europa și Japonia, autonomia situându-se undeva la peste 480 km. Un vehicul tipic ca și acestea are la bord aproximativ 30-45 de litri de benzină. Presupunând că vehiculele cu pilă de combustie pe bază de hidrogen au o eficiență de două ori mai mare decât vehiculele pe benzină, acestea va trebui să stocheze între 4-5 kg de hidrogen, ceea ce ar însemna undeva între 200-400 litri, adică de zece ori mai mult spațiu decât vehiculele pe benzină.

Rezervoarele de hidrogen lichid sunt mai puțin voluminoase (aproximativ 30 l/kg de hidrogen), însă hidrogenul lichid este un combustibil criogenic (are temperatura de 20K), iar folosirea sa poate ridica dificultăți semnificative în ceea ce privește manipularea. Lichefierea hidrogenului este un proces energofag, necesitând o energie corespunzătoare cu aproximativ 30% din puterea calorifică superioară a hidrogenului lichefiat, devenind astfel mai costisitor decât hidrogenul comprimat. Mai mult, stocarea hidrogenului la temperaturi atât de scăzute va rezulta în pierderi prin evaporare semnificative. Recipientele de mare capacitate pentru hidrogen lichefiat, bine izolate (precum cele folosite de NASA), au rate de pierdere mai mici de 0,1% pe zi [Car1998]. Rezervoarele pentru hidrogen lichefiat ale automobilelor moderne, ajung la caracteristici relativ performante (densități de energie de 22 MJ/kg și rate de evaporare de aproximativ 1% pe zi) [Mic1996].

Dificultatea stocării hidrogenului în interiorul vehiculului, cât și lipsa infrastructurii de producție a hidrogenului, au forțat producătorii de automobile să ia

În considerare varianta reformării unor combustibili convenționali. În acest caz într-un sistem cu pilă de combustie trebuie integrat un procesor de combustibil. Din punct de vedere al infrastructurii, benzina ar fi o alegere logică, deoarece ar permite o penetrare rapidă a vehiculelor cu pilă de combustie pe piața mondială. Totuși, benzina nu este un combustibil ușor de reformat. Din cauză că benzina este un combustibil foarte procesat, optimizat în special pentru motorul cu ardere internă, furnizorii de benzină iau în considerare alternative și combustibili relativ ușor de reformat: nafta hidrotrată, combustibili hidrocracați, alchilați sau combustibili lichizi obținuți din gaze naturale [Ber2000].

Integrarea unui reformator la bordul vehiculului are un avantaj evident: pila folosește un combustibil lichid precum metanolul, însă vehiculul este alimentat cu benzină sau alt combustibil de tip hidrocarbură. Astfel se elimină problemele de depozitare a hidrogenului în interiorul vehiculului și lipsa de infrastructură pentru producerea hidrogenului. Totuși reformatarea la bordul vehiculului este dificilă și în ciuda realizării mai multor prototipuri, nu pare a fi o cale sigură spre a aduce vehiculele cu pilă de combustie pe piața mondială.

Există numeroase probleme ingineresti în ceea ce privește integrarea cu succes a unui procesor de combustibil într-un sistem cu pilă de combustie pentru vehicule:

- vehiculele cu procesor de combustibil integrat nu sunt vehicule cu emisii zero.
- reduce eficiența sistemului de propulsie (reformarea are un randament de 80-90%). Folosirea de hidrogen diluat reduce tensiunea pilei de combustie, ceea ce are un impact direct fie asupra eficienței fie asupra dimensiunii pilei de combustie.
- reformarea la bordul vehiculului crește complexitatea, dimensiunea, greutatea și costul întregului sistem de propulsie.
- procesoarele de combustibil au nevoie de timp până la începerea producerii de hidrogen, și anume până ating temperatura de operare. La primele prototipuri timpul de pornire era undeva la 15-30 de minute, evident de neacceptat pentru aplicații practice. Sunt necesare eforturi ingineresti semnificative pentru a reduce timpul de pornire [Sad2000]. Această problemă poate fi evitată în configurații hibrid deoarece bateriile pot oferi energie cât timp procesorul de combustibil se încălzește.
- efectele pe termen lung ale impurităților combustibilului asupra duratei de viață a unității de reformare și implicit asupra pilelor de combustie nu sunt încă știute. Cercetătorii de la Los Alamos National Laboratory au raportat impacte negative legate de mici concentrații de NH_3 și H_2S posibil prezente în compuşii reformați din oxidarea parțială [Uri2001, Uri2002].

Un alt combustibil luat în considerare de producătorii de automobile este metanolul. Metanolul poate fi reformat relativ ușor față de benzină sau poate fi folosit direct în pilele de combustie ca soluție higrofilă diluată (în pile de combustie directă cu metanol). Deși infrastructura pentru producerea de metanol nu există nici ea, se pare că poate fi implementată mai ușor decât cea pentru producerea hidrogenului, deoarece metanolul este lichid. O serie de dezavantaje (este coroziv, toxic și solubil în apă) fac metanolul un combustibil improbabil pentru folosire în sectorul transporturilor.

□ **Durata de viață**

Media duratei de viață a unui vehicul este de aproximativ 10 până la 12 ani, dar timpul actual de funcționare este calculat la 3000-5000 de ore. Din acest motiv se așteaptă ca pilele de combustie să aibă aceeași durată de viață. Puținele teste efectuate până acum în laboratoare au confirmat că pilele de combustie PEM pot atinge aceste așteptări, totuși efectele condițiilor reale (numeroase porniri/opriri, impurități în combustibil și aer) asupra pilelor de combustie și duratei de viață a componentelor sistemului cu pilă de combustie nu sunt total cunoscute.

□ **Evacuarea căldurii, echilibrul apei**

Pilele de combustie ale automobilelor trebuie să reziste și să funcționeze în condiții meteorologice extreme (temperaturi de la -40°C la $+40^{\circ}\text{C}$). Această cerință are un efect extraordinar în proiectarea sistemului. Funcționarea și pornirea într-un climat frigos necesită soluții ingineresti specifice, precum folosirea lichidului de răcire antigel, reconfigurarea sistemului de management al apei etc. Apa nu poate fi complet eliminată din sistem, deoarece aceasta este esențială pentru conductivitatea membranei.

Pe de altă parte, echipamentul de evacuare al căldurii (radiatorul și sistemul de condensare) trebuie dimensionate pentru funcționarea corectă în condiții climatice cu temperaturi ridicate (de la 32°C la 40°C [Mas2003]). Deși un sistem cu pilă de combustie este mai eficient decât un motor cu ardere internă, are sisteme de răcire relativ la fel de mari. Mai mult de atât, din cauza temperaturii de funcționare scăzută a pilei de combustie de tip PEM (60°C - 80°C) sistemul de evacuare al căldurii este de obicei mult mai mare decât cel al unui motor cu ardere internă convențional [Mas2003, Fro2000].

Cerințele legate de echilibrul apei rezultă necesitatea unor sisteme de răcire adiționale [Mas2003, Fro2000]. Deși apa este produsă și în pila de combustie, este nevoie de o cantitate suplimentară pentru umidificarea gazelor reactante și pentru procesarea combustibilului (în cazul existenței unui procesor de combustibil), și de asemenea trebuie recuperată din gazele evacuate.

□ **Mărime și greutate**

Sistemul cu pilă de combustie al unui automobil trebuie să fie de dimensiune și greutate echivalente cu cele ale motorului cu ardere internă pe care îl înlocuiește. Dimensiunea stack-ului depinde în mare parte de tensiunea nominală a celulei.

Volumul specific [m^3/kW] al stack-ului este:

$$V_s = 0.1 \frac{n_{cel} \cdot d_{cel} + 2d_{pb}}{\alpha_{act} \cdot n_{cel} \cdot V_{cel} \cdot i} \quad (7.3)$$

unde: n_{cel} – numărul de celule dintr-un stack; d_{cel} – grosimea fiecărei celule, incluzând și aranjamentele pentru răcire [m]; d_{pb} – grosimea plăcilor bipolare; α_{act} – raportul suprafeței active a celulei și a suprafeței plăcii bipolare incluzând perimetrele rezervate pentru colectare și etanșeizare; valorile uzuale pentru stack-uri mai mari sunt în intervalul 0,80-0,86 [Kon2003]; V_{cel} – potențialul celulei la putere nominală [V]; i – densitatea de curent la putere nominală [A/cm^2].

Așa cum s-a prezentat în capitolele anterioare, dependența dintre potențialul celulei, V_{cel} și densitatea de curent, i , este reprezentată de curba de polarizare a celulei. Produsul dintre potențialul celulei și densitatea de curent reprezintă puterea specifică a celulei (per unitatea de suprafață activă):

$$P_{cel} = V_{cel} \cdot i \text{ [W / cm}^2\text{]} \quad (7.4)$$

Evident, un volum specific redus al stack-ului poate rezulta folosind celule mai subțiri, utilizând mai eficient suprafața plăcilor bipolare.

Masa specifică a stack-ului (în kg/kW) este:

$$m_s = V_s \rho_s \quad (7.5)$$

unde: ρ_s – densitatea echivalentă a stack-ului (kg/m^3) – o funcție rezultată din arhitectura stack-ului și din materialele folosite. Stack-urile uzuale au o densitate de sub 2000 kg/m^3 .

Din parametrii ecuațiilor (7.4) și (7.5) poate să derive un nou parametru, așa numitul factor de design, F_d (kg/m^2), care este pur și simplu masa stack-ului împărțită la suprafața activă. Acest factor este util în compararea diferitelor modele de stack-ului. O bună arhitectură a unei pile de combustie, însemnând stack cu celule subțiri, utilizarea la un nivel ridicat a suprafeței plăcilor bipolare și folosirea de materiale ușoare, ar trebui să conducă la un factor de design de sub 10 kg/m^2 . Dacă se cunoaște factorul de design și performanța specifică este ușor de calculat masa specifică a stack-ului:

$$m_s = \frac{F_d}{P_{cel}} \quad (7.6)$$

Stack-uri cu mase și volume specifice mai mici de 1 kg/kW , respectiv 1 lit/kW au fost deja proiectate. Țintele pentru sisteme cu pilă de combustie complete, excluzând sistemul de stocare al hidrogenului, sunt $1,5 \text{ kg/kW}$ și $1,5 \text{ lit/kW}$. Tabelul 7.2 afișează țintele tehnice ale departamentului american pentru energie [DOE2001] pentru un sistem cu pilă de combustie cu alimentare directă cu hidrogen în domeniul automobilelor.

Tabelul 7.2. Ținte tehnice pentru un sistem cu pilă de combustie pentru autovehicule

	Unitate de măsură	Ținta pentru 2015
Putere maximă	kW	50
Eficiența la 25% din puterea de vârf	%	60
Eficiența la puterea de vârf	%	50
Densitatea de putere	W/l	650
Putere specifică	W/kg	650
Cost	\$/kW	45
Răspunsul la variația sarcinii (10-90%)	s	1
Pornire la rece (-20°C)	s	30
Pornire la rece (20°C)	s	15
Durabilitate	h	5000
Temperatura minimă	$^\circ\text{C}$	-40

7.1.2. Autobuzele

Autobuzele pentru transport urban și regional sunt considerate cel mai probabil tip de vehicule pentru o primă introducere pe piață a tehnologiei cu pilă de combustie. Majoritatea problemelor discutate în subcapitolul anterior, se aplică și în acest caz. Diferențele majore sunt legate de nivelul puterii cerute, regimurile de funcționare și specificațiile care decurg din acestea în legătură cu durata de viață, spațiul disponibil pentru depozitarea hidrogenului, și locațiile pentru stațiile de realimentare.

Autobuzele au nevoie de mai multă putere decât automobilele mici, în jur de 250 kW sau mai mult. Acestea funcționează într-un regim mai exigent, cu multe porniri/opriri. Cu toate acestea, câștigul mediu de combustibil pentru un autobuz cu sistem cu pilă de combustie este cu aproximativ 15% mai mare față de cea situația folosirii motoarelor diesel [Hoo2003].

Autobuzele sunt exploatate aproape întotdeauna în cadrul unei „flote” și realimentate într-o stație de alimentare centrală, aceasta făcând ca realimentarea cu

hidrogen să fie mult mai facilă. În plus, depozitarea cantităților mari de hidrogen în interiorul lor (de obicei peste 20 kg) este o problemă cu atât mai mică. Autobuzele cu pilă de combustie depozitează de obicei hidrogenul în cilindri de gaz comprimat confecționate din materiale compozite, la presiuni de 250-300 de bari, amplasați pe acoperișul vehiculului. Deoarece hidrogenul este mult mai ușor decât aerul, acoperișul autobuzului este considerat un loc de depozitare foarte sigur.

Autobuzele cu pilă de combustie pe bază de hidrogen au un mare avantaj față de competitori (autobuzele diesel) deoarece au emisii poluante zero. Acest lucru este important în special pentru orașele cu poluare deja foarte mare și cele dens populate. Sub egida programului Clean Urban Transport for Europe (CUTE), pilele de combustie cu hidrogen sunt introduse în mari orașe ale Uniunii Europene precum Amsterdam, Barcelona, Hamburg, Londra, Luxemburg, Madrid, Porto, Reykjavik, Stockholm, și Stuttgart [Ada2005]. Autoritatea Sunline Transit din Palm Springs, California, a folosit astfel de autobuze de câțiva ani. United Nations Development Program (UNDP) și Global Environment Facilities (GEF) finanțează și coordonează un program internațional ce vizează introducerea de autobuze cu pile de combustie în marile orașe din întreaga lume, precum Sao Paolo, Mexico City, New Delhi, Cairo, Shanghai și Beijing [Ada2005]. Când hidrogenul va fi produs din surse de energie regenerabilă nepoluante, autobuzele cu pile de combustie vor avea o contribuție semnificativă pentru un aer mai curat în astfel de orașe. Tabelul 7.3 prezintă o listă cu autobuze cu pile de combustie deja fabricate, unele dintre ele sunt prezentate și în figura 7.5.

Principalele obstacole în comercializarea autobuzelor cu pile de combustie sunt prețurile pilelor de combustie și durata lor de viață. Datorită seriilor mici de producție, prețul motoarelor autobuzelor, pe kilowatt este ceva mai mare decât cel al motoarelor automobilelor. Durata de viață este totodată mai mare, deoarece un autobuz uzual poate fi în stare de funcționare mai mult de 6000 de ore pe an. Aceasta, combinată cu funcționarea intermitentă ridicată, cu multe porniri/opriri, reprezintă o provocare pentru durata de viață a pilei de combustie, având în vedere tehnologia existentă.

7.1.3. Vehiculele Utilitare

Vehiculele utilitare, precum stivuitoarele, vehiculele industriale pentru manipularea materialelor, vehiculele de remorcă din aeroporturi, motocositoarele, cărucioarele de golf, reprezintă o oportunitate foarte bună pentru adaptarea la tehnologia pilelor de combustie. Tehnologia direct competitoră este cea bazată pe baterii, cel mai frecvent bateriile cu plumb și acid, ce necesită încărcări frecvente și de lungă durată și prezintă probleme semnificative de întreținere. Prototipurile vehiculelor utilitare alimentate de pile de combustie au arătat că acestea oferă un cost de funcționare mai scăzut, o întreținere mai ușoară, timp de nefuncționare redus și autonomie extinsă [Cro2005]. În cele mai multe cazuri, aceste vehicule funcționează în interiorul clădirilor și de aceea înghețul nu reprezintă o problemă. Din cauză că vehiculele cu pile de combustie au zero emisii, ele se pretează pentru activități interioare. În cazul în care greutatea este un deziderat, cum este cazul stivuitoarelor, hidrogenul poate fi depozitat în siguranță în hidruri metalice.

7.1.4. Mopeduri și Biciclete

Mopedurile și bicicletele pot reprezenta o piață semnificativă pentru tehnologiile cu pilă de combustie, în special în țările în curs de dezvoltare. În ciuda constrângerilor legate de greutate, dimensiune și cost, pilele de combustie au fost

folosite cu succes pe diferite modele de mopaturi și biciclete [Cro2005]. Cerințele energetice sunt considerabil mai reduse decât cele pentru automobile, până la 3 kW pentru mopaturi și 1 kW pentru biciclete. Deși autonomia este mai redusă decât în cazul automobilelor, depozitarea hidrogenului este una dintre problemele critice. Unele prototipuri au fost fabricate cu sisteme cu pilă de combustie pe bază de metanol. Pilele de combustie pentru mopaturi și biciclete sunt aproape întotdeauna răcite cu aer. Problema de realimentare a acestora în situația producției în masă este la fel de mare ca și în cazul autovehiculelor. Totuși, datorită cantităților de hidrogen semnificativ mai mici necesare pentru alimentare, sunt luate în calcul opțiuni adiționale, precum folosirea de rezervoare din hidruri metalice sau realizarea unor soluții casnice de realimentare (posibil electrolizor).

Tabelul 7.3. Prototipuri de autobuze cu pilă de combustie

Producător	Model	Sistem	Combustibil	Autonom. [km]	Producător pilă	Putere [kW]
Ballard	P4 ZEBus	N/A	H ₂ comprimat	400	Ballard	260
Daimler Chrysler	NeBus	N/A	H ₂ comprimat	250	Ballard	250
	Citaro	N/A	H ₂ comprimat	200	Ballard	250
MAN	Fuel cell City Bus	N/A	H ₂ comprimat	>250	Siemens	120
	Low Floor Bus With Fuel Cell	N/A	H ₂ comprimat	300	De Nora	120
	Argemuc Man Fuel Cell	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	>300	Ballard	150
Proton Motors	Bayern Bus II	N/A	H ₂ comprimat	150-250	Proton Motors	280
Toyota/Hinto	Fuel Cell Bus	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	>300	Toyota	160
	FCHV Bus 2	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	350	Toyota	180
Neoplan	Midi FC Bus	Hibrid pilă combustie/ baterii Ni-MH	H ₂ comprimat	600	De Nora	140
Scania, Air Liquid	FC Midi Bus	Hibrid pilă combustie/ baterii	H ₂ comprimat	250	De Nora	60
Irisbus	City Class FC	Hibrid pilă combustie/ baterii	H ₂ comprimat	N/A	N/A	160
	CITYCEL Madrid	Hibrid pilă combustie/ baterii	H ₂ comprimat	N/A	UTC	60
	Turin FC BUS	Hibrid pilă combustie/ baterii	H ₂ comprimat	N/A	UTC	60
Thor	ThunderPower Bus	Hibrid pilă combustie/ baterii	H ₂ comprimat	320	UTC	85
Autotram	Autotram	Hibrid pilă combustie/ volant	H ₂ comprimat	N/A	Ballard	325
Dalian University	Fuel Cell Bus China	N/A	H ₂ comprimat	N/A	Dalian University	30
Tsinghua University	DICP FCB 60 kW	N/A	H ₂ comprimat	N/A	Tsinghua University	60
	DICP FCB 100 kW	N/A	H ₂ comprimat	N/A	Tsinghua University	100



Fig. 7.5. Prototipuri de autobuze cu pilă de combustie

7.2. Utilizarea pilelor de combustie în aplicații staționare

Deși folosirea pilelor de combustie în automobile este un domeniu care a captat mai multă atenție, aplicațiile pentru generarea de energie staționară oferă oportunități mai mari pe piața mondială. Țelurile pentru ambele piețe sunt similare – eficiență ridicată cu emisii cât mai scăzute. Proiectarea sistemului pentru ambele aplicații este în principiu aproximativ la fel. Principalele diferențe sunt reprezentate de alegerea combustibilului, realizarea sistemului de condiționare de putere, și evacuarea căldurii [Bar2003]. Totodată există o serie de alte cerințe care diferă pentru cele două domenii de folosire a pilelor de combustie. Mărimea și masa sunt un factor important în domeniul aplicațiilor mobile, dar nu atât de semnificative pentru aplicațiile staționare. Nivelul de zgomot acceptat este mai ridicat pentru aplicațiile staționare. Desigur că pilele de combustie nu generează nici un fel de zgomot, acesta provenind de la dispozitivele de circulare a gazelor și fluidelor. Este de dorit ca sistemele automobilelor să aibă un timp de pornire foarte scurt (fracțiuni de minut), pe când timpul de pornire al unui sistem staționar nu are limitare de timp, decât dacă este folosit ca rezervă sau generator de energie de urgență. Atât sistemele automobilelor cât și cele staționare ar trebui să funcționeze în condiții climatice extreme, deși unele sisteme staționare sunt proiectate doar pentru instalarea în medii interne. În fine, sistemele automobilelor pentru pasageri au cerințe pentru durata de viață de 3000-5000 ore de funcționare, sistemele pentru autobuze și camioane puțin mai mare, însă sistemele energetice staționare cu pilă de combustie trebuie gândite pentru a funcționa 40000-80000 de ore (5-10 ani).

Sistemele energetice staționare cu pilă de combustie se pretează pentru generarea distribuită, permițând companiilor creșterea capacității instalate, urmărind

îndeaproape creșterea cererii pe piață, în loc să anticipeze cererea prin construirea de centrale electrice gigant. În prezent, obținerea permisiunii pentru construirea de centrale electrice convenționale a devenit destul de dificilă. Pilele de combustie, pe de altă parte, nu necesită permisiuni speciale și pot fi instalate practic oriunde, în zone rezidențiale, chiar și în interiorul locuințelor. Pentru utilizatorii finali pilele de combustie oferă siguranță, independență energetică și în cele din urmă costuri mai scăzute pentru energie.

7.2.1. Clasificarea sistemelor staționare cu pilă de combustie

Până în prezent, s-a dezvoltat o gamă largă de sisteme staționare cu pilă de combustie. În continuare sunt discutate opțiunile de proiectare a sistemelor staționare cu pilă de combustie cu privire la aplicabilitate, conectare la rețea, putere nominală, răspunsul la variația sarcinii, combustibili, instalare și capacitatea de cogenerare.

□ **Aplicabilitate și conectare la rețea**

Pilele de combustie staționare pot fi folosite în diferite moduri:

- ca sursă unică de energie, astfel concurând sau înlocuind rețeaua, sau oferind energie electrică în zone neacoperite de rețea;
- ca sursă de energie suplimentară, lucrând în paralel cu rețeaua, acoperind fie sarcina de bază fie cea de vârf;
- în sisteme combinate cu surse de energie regenerabilă intermitente (panouri fotovoltaice sau turbine eoliene) generând energie periodică, atunci când aceste surse energetice nu pot face față cererii;
- rezervă sau generator de energie de urgență, oferind energie când rețeaua (sau orice altă sursă principală de energie) este deconectată.

În consecință, sistemul cu pilă de combustie și în mod particular sistemul de condiționare de putere și modulul de interconectare, pot fi proiectate astfel:

- paralel cu rețeaua – permițând trecerea energiei de la rețea către consumator atunci când este nevoie, însă blocând trecerea energiei de la pila de combustie înapoi către rețea. Sistemul cu pilă de combustie poate fi dimensionat pentru a întâmpina majoritatea nevoilor consumatorilor, însă rețeaua este folosită pentru a acoperi necesarul la vârf de sarcină pe termen scurt. Un astfel de sistem în esență nu are nevoie de baterii (excepție făcând pornirea atunci când rețeaua este inactivă) și nu necesită standarde de interconectare;
- interconectat cu rețeaua – permițând trecerea energiei în ambele direcții: de la rețea către consumator atunci când pila nu poate acoperi întreg consumul și dinspre pila de combustie către rețea, când consumul este mai mic decât puterea debitată de pilă. Un astfel de sistem poate fi proiectat să urmeze variația sarcinii sau să debiteze energie constantă, deoarece excesul de energie al pilei de combustie poate fi exportat către rețea. Desigur, această opțiune de proiectare necesită standarde de interconectare;
- de sine stătător – oferind energie fără prezența rețelei. Sistemul trebuie să fie capabil să se adapteze rapid la variația sarcinii. Adesea este folosită o baterie de acumulatori pentru alimentarea sarcinii pe durata regimurilor tranzitorii;
- rezervă sau generator de urgență – sistemul trebuie să fie capabil de o pornire rapidă și este deseori combinat cu baterii sau ultracapacitoare. Un sistem cu pilă de combustie în această situație devine competitiv pentru puteri ridicate (câțiva kW) și durată mai mare de 30 de minute. Deoarece nu este necesar ca acest sistem să funcționeze constant, se pot prevedea un electrolizor și un sistem de stocare a hidrogenului [Bar2002]. În acest caz unitatea își generează propriul combustibil, în perioadele în care energia electrică de la rețea este disponibilă.

□ **Puterea nominală**

În funcție de puterea nominală, se poate realiza o clasificare a sistemelor staționare cu pilă de combustie:

- 1-10kW cu aplicabilitate în locuințele particulare, rulote, vehicule recreaționale etc.;
- 10-50kW cu aplicabilitate în locuințe mari, pensiuni, grupuri de case, restaurante, depozite sau magazine;
- 50-250kW cu aplicabilitate în mici comunități, clădiri de birouri, spitale, hoteluri sau baze militare;
- peste 250kW, pilele de combustie cu temperatură înaltă sunt considerate mai fiabile în detrimentul pilelor de tip PEM;

□ **Răspunsul la variația sarcinii**

În funcție de aplicație și puterea cerută, sistemul cu pilă de combustie poate fi proiectat pentru a urmări variația sarcinii sau pentru a debita putere constantă (aproape de cea nominală). Sistemul poate fi proiectat pentru a debita puterea maximă cerută de utilizator, sau să urmeze sarcina doar până la puterea nominală a pilei de combustie și vârfurile de sarcină să fie acoperite, de un „dispozitiv de vârf” (precum baterii sau ultracapacitoare) sau de rețea (sistemul este conectat în paralel cu rețeaua). Deși o pilă de combustie este capabilă din punct de vedere electric să se adapteze sarcinii, funcționarea ei în acest mod depinde de alimentarea cu reactanți, atât oxigen cât și hidrogen, ce sunt furnizați cu ajutorul unor dispozitive mecanice (pompe, suflante sau compresoare) și au o anumită inerție și întârziere. Este destul de dificil ca un procesor de combustibil să mențină calitatea hidrogenului generat pe parcursul unui regim variabil.

Un sistem staționar cu pilă de combustie poate fi proiectat pentru a funcționa tot timpul la putere constantă (nominală). Un astfel de sistem este, fie dimensionat să acopere doar sarcina de bază, fie este interconectat cu rețeaua ceea ce îi permite să exporte energia în exces către rețea.

□ **Combustibili**

Pilele de combustie PEM funcționează folosind hidrogenul drept combustibil. Însă, hidrogenul ca și combustibil este dificil de obținut, în mod special pentru aplicații rezidențiale. O excepție este cazul în care sistemele sunt utilizate ca sisteme energetice de rezervă, când poate fi montat un electrolizor [Bar2002]. Pentru a facilita acceptarea din partea pieței, producătorii de pile de combustie sunt forțați să adauge o secțiune de procesare a combustibilului pentru sistemul cu pilă de combustie. Pentru aplicații rezidențiale și comerciale, gazul natural este o opțiune fezabilă pentru sursa de combustibil, deoarece distribuția lui este larg răspândită. Majoritatea sistemelor staționare cu pilă de combustie fabricate până în prezent, folosesc gazul natural pe post de combustibil. Propanul poate fi un combustibil alternativ pentru acei utilizatori care nu sunt conectați la rețeaua de distribuție de gaze naturale. Procesarea propanului este similară cu cea a gazului natural și de obicei poate fi realizată cu același procedeu de reformare catalitică. Pentru unele aplicații, pot fi preferați combustibilii lichizi, precum petrolul, benzina, motorina, metanolul și etanolul, aceștia necesitând procesare catalitică. Dacă hidrogenul este disponibil, cum ar fi în aplicațiile industriale sau în instalații de energie regenerabilă, echipate cu un generator de hidrogen (electrolizor), sistemul poate fi simplificat în mod semnificativ.

□ **Locul de amplasare**

Sistemele staționare cu pilă de combustie pot fi proiectate pentru amplasarea în interior și în exterior. Amplasarea în interior este mai pretențioasă în ceea ce privește respectarea anumitor norme și standarde. Pe de altă parte, instalarea în exterior necesită proiectarea pilelor de combustie într-un sistem încapsulat impermeabil, care să

suporte expunerea la condiții meteorologice extreme. O altă posibilitate de construcție a unui sistem cu pilă de combustie este reprezentată de divizarea ansamblului: partea de procesare a gazului și secțiunea de generare de energie sunt instalate în exterior, iar echipamentele pentru control și condiționare de putere sunt instalate în interior.

□ Cogenerarea

Orice sistem cu pilă de combustie generează căldură reziduală. Principalele surse de căldură sunt stack-urile, procesorul de combustibil și dispozitivul de ardere a gazului. Căldura este evacuată din cadrul sistemului prin intermediul schimbătorului de căldură sau pur și simplu disipată în exterior prin procesele de convecție și radiație. Căldura generată de pila de combustie poate fi stocată și folosită pentru încălzirea sau preîncălzirea apei pentru uzul casnic, sau pentru încălzirea mediului ambiant în combinație cu un boiler cu gaz natural. Sistemele de cogenerare pot fi mai economice deoarece eficiența globală se apropie de 90%. Fig. 7.6 prezintă o diagramă schematică a unui sistem energetic cu pilă de combustie cu cogenerare de energie.

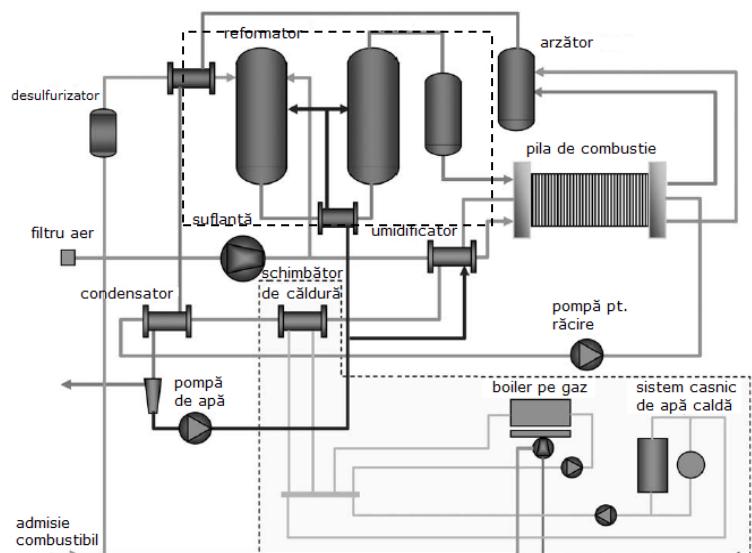


Fig. 7.6. Diagrama unui sistem cu pilă de combustie pentru cogenerare

7.2.2. Configurația sistemului

Cât timp hidrogenul nu este disponibil pentru generarea distribuită de energie electrică, pilele de combustie trebuie să folosească drept combustibil gazul natural și propanul. Gazul natural este existent în zone cu densitate de populație ridicată, iar propanul poate fi utilizat în zone izolate. Din aceste motive, o pilă de combustie pentru aplicații staționare trebuie să aibă în componență un procesor de combustibil. Randamentul unui astfel de sistem prezintă o importanță mai ridicată decât în cazul utilizării pilelor în aplicațiile mobile, fiind necesară o optimizare pentru realizarea unor randamente ridicate. Sistemele de dimensiuni mari (>100kW) pot atinge randamente de peste 40%, iar randamentul sistemelor mai mici (<10kW) este în general mai scăzut, situându-se în intervalul 36-40%. Dimensiunea și greutatea sistemelor staționare nu sunt atât de importante ca și în cazul aplicațiilor mobile. De asemenea, obiectivele de cost pentru sistemele staționare sunt cu cel puțin un ordin de mărime mai ridicate decât în cazul aplicațiilor mobile.

O pilă de combustie pentru aplicații staționare poate fi proiectată la niveluri mai ridicate de tensiune și densități de curent mai mici, în acest caz pila fiind supradimensionată. Deoarece randamentul și tensiunea la bornele acesteia sunt direct proporționale, rezultă un randament superior, însă dimensiunile și costurile stack-ului sunt mai ridicate. În cazul aplicațiilor mobile, pilele de combustie se dimensionează pentru densități mai mari de curent și valori ale tensiunii mai scăzute, dezavantajele fiind constituite din durata de viață și valori ale randamentului inferioare sistemelor staționare.

Diferența cea mai mare dintre aplicațiile mobile și cele staționare o constituie subsistemul de condiționare de putere, acesta depinzând în mare măsură de modul de operare a ansamblului. Într-o aplicație mobilă pila de combustie este folosită ca un ansamblu de sine stătător, în timp ce pentru aplicații staționare există mai multe regimuri de funcționare: de sine stătător, în paralel cu rețeaua sau ca sursă de energie de rezervă.

Un sistem de sine stătător (independent) necesită și alte surse auxiliare de energie, precum acumulatori sau ultracondensatoare, pentru a asigura nevoia de putere de vârf și pentru a compensa incapacitatea sistemului de a face față schimbărilor rapide de sarcină. Pila de combustie și sistemul auxiliar trebuie dimensionate pentru a funcționa la o putere nominală constantă și să aibă capacitatea de a îndeplini cerințele pentru sarcina de pornire. Astfel, sistemul de condiționare de putere trebuie proiectat pentru a suporta atât puterea furnizată de pilă, cât și puterea generată de sursele auxiliare, într-un regim continuu împreună cu cerințele legate de sarcina de pornire. Sursele auxiliare de putere sunt încărcate de către sistemul cu pile de combustie cât timp puterea generată de sistem este superioară sarcinii.

Într-un sistem conectat la rețea, sistemul de condiționare de putere este simplificat deoarece rețeaua poate înlocui sursele auxiliare de putere, iar puterea necesară pornirii consumatorului conectat la bornele pilei poate la fel fi asigurată de către rețea. Totuși, în această situație, sistemul trebuie să fie capabil de sincronizare și deconectare rapidă de la rețea, în cazul în care nivelul de tensiune al acesteia scade sub un anumit nivel acceptat. Un sistem proiectat să funcționeze atât în regim de sine stătător, cât și conectat la rețea este mai complex, deoarece trebuie să funcționeze ca și sursă de curent dacă este conectat la rețea și ca sursă de tensiune în modul de funcționare de sine stătător. În cazul defectării rețelei, sistemul trebuie să se deconecteze rapid și să monitorizeze rețeaua pentru o reconectare când aceasta devine funcțională. Un sistem eficient de condiționare de putere este necesar pentru o astfel de arhitectură și poate fi implementat cu ajutorul unui automat programabil de putere. O pilă de combustie poate fi dimensionată pentru puterea de vârf a unui consumator individual, situație în care surplusul de energie electrică în cazul în care energia necesară consumatorului este mai mică decât cea generată de pilă să fie transferată către rețea.

Alte probleme care au impact asupra arhitecturii și proiectării sistemului de condiționare de putere sunt numărul de ripluri de curent și tensiune tolerate de către pila de combustie, și capacitatea de a suporta sarcini dezechilibrate [Les2001]. Riplul de curent care apare în funcționarea pilelor de combustie se datorează neliniarității componentelor electronice ale sistemului de condiționare de putere. De obicei, peste frecvența fundamentală (50 Hz) se suprapune și armonica de gradul doi, și o componentă de frecvență ridicată (de ordinul kHz) ce se datorează caracteristicilor de comutare internă a componentelor electronice. Numărul de ripluri poate fi filtrat cu ajutorul condensatoarelor, sarcinile dezechilibrate rezultând din repartiția neuniformă a sarcinii la ieșirea din invertor.

7.2.3 Randamentul întregului sistem cu pilă de combustie

Randamentul întregului sistem cu pilă de combustie este produsul randamentelor fiecărei componente în parte. Randamentul sistemului:

$$\eta_{sis} = \eta_{proc} \cdot \eta_{pc} \cdot (\eta_{cond} - \xi_p) \quad (7.7)$$

unde: ξ_p – raportul dintre pierderile de putere și puterea totală de la bornele pilei; η_{proc} – randamentul procesorului de combustibil; η_{pc} – randamentul pilei de combustie; η_{cond} – randamentul sistemului de condiționare de putere, definit ca raportul în putere dintre ieșirea de curent alternativ și intrarea în curent continuu.

Dacă sistemul are sarcini parazite care circulă în partea de curent continuu (de obicei la 24V sau mai recent 42V), și randamentele conversiilor CC/CA (η_{ca}) și CC/CC (η_{cc}) sunt diferite, atunci relația (7.7) devine:

$$\eta_{sis} = \eta_{proc} \cdot \eta_{pc} \cdot \eta_{ca} \cdot \left(1 - \frac{\xi_p}{\eta_{cc}}\right) \quad (7.8)$$

Randamentul pentru o sarcină parțială poate fi ușor mai ridicat decât la puterea nominală, deoarece tensiunea pilei de combustie este mai ridicată la niveluri de putere mai scăzute. Totuși, acest randament poate fi diminuat de randamentul mai scăzut al procesorului de combustibil, cauzat de pierderi termice relativ mari, și de o cotă de putere parazită relativ ridicată. Figura 7.7 prezintă curba randamentului în funcție de putere pentru o pilă de combustie rezidențială cu o putere instalată de 3kW. Randamentul de peste 30% poate fi menținut de-a lungul duratei de funcționare undeva la 1/6 sau 1/5 din puterea nominală. Sub acest prag randamentul scade brusc. Aceasta înseamnă că este necesar și fezabil ca funcționarea unei astfel de pile să fie la un nivel de putere foarte scăzut.

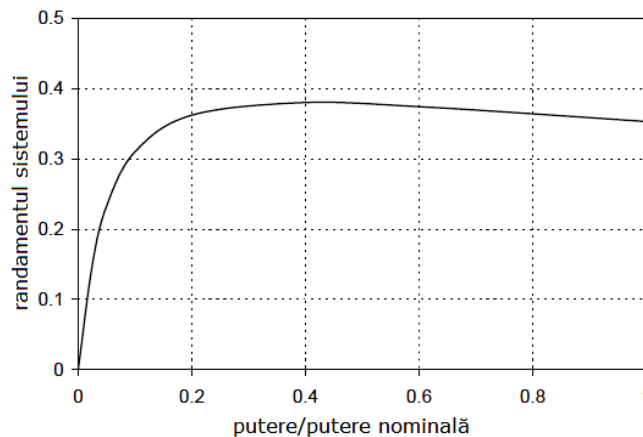


Fig. 7.7. Randamentul unui sistem rezidențial cu pilă de combustie de dimensiuni mici și alimentat cu gaz natural

În cazul de cogenerare, se poate atinge un randament al întregului sistem mult mai ridicat (până la 90%). În acest caz randamentul total este definit ca:

$$\eta_{total} = \frac{\text{putere electrică} + \text{putere termică}}{\text{consum de combustibil}} \quad (7.9)$$

7.2.4 Economia sistemelor cu pilă de combustie

Economia sistemelor cu pilă de combustie din domeniul automobilelor este destul de simplă: ele trebuie să concureze cu motoarele cu ardere internă în termeni de cost inițial și randament. Deși randamentul este important, are un impact destul de mic în economie. Costul inițial este un punct critic.

Economia pilelor de combustie pentru aplicații rezidențiale este mult mai complexă. O metodă ce poate fi folosită pentru a evalua fezabilitatea sistemelor cu pilă de combustie este un calcul simplu pentru amortizarea în timp. Acest lucru este pur și simplu un raport între prețul de cumpărare și economiile anuale pentru cheltuielile cu energia electrică. Rezultatul arată potențialului utilizator în cât timp investiția sa se va amortiza. Această metodă simplă nu ia în considerare dobânda pierdută sau cheltuielile din această perioadă, inflația, și modificări ale prețurilor energiei electrice și gazelor naturale, dar oferă o referință rapidă. Timpul de amortizare (TA) este:

$$TA = \frac{\text{prețului de achiziție}}{\text{economii anuale la cheltuielile cu e.e.}} \quad (7.10)$$

sau:

$$TA = \frac{P_{pc,nom} \cdot C_{pc}}{PAE \cdot \left(C_{el} - \frac{C_{gn}}{\bar{\eta}_{pc}} \right)} \quad (7.11)$$

unde: $P_{pc,nom}$ – puterea nominală a sistemului cu pilă de combustie; C_{pc} – costul specific al sistemului cu pilă de combustie per kW de putere nominală (\$/kW); PAE – energia electrică produsă anual de către sistemul cu pilă de combustie (kWh/an); C_{el} – costul energiei electrice (\$/kWh); C_{gn} – costul gazului natural (\$/kWh), folosind puterea calorifică inferioară a gazului natural (1000Btu/ft³) și factorul de conversie 3412Btu/kWh; $\bar{\eta}_{pc}$ – media de randament anual a sistemului cu pilă de combustie.

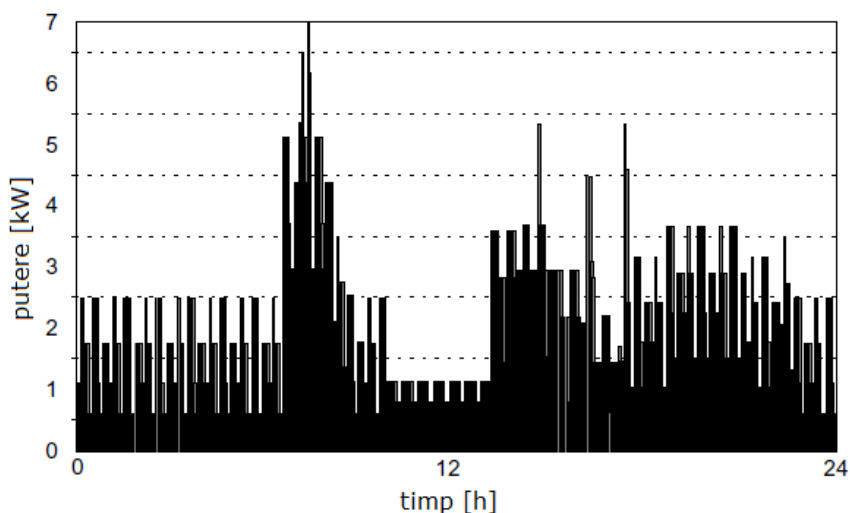


Fig. 7.8. Exemplu de curbă de sarcină pentru un interval de 24 de ore

Atât PAE , energia electrică produsă anual, cât și $\bar{\eta}_{pc}$, sunt funcții de sarcină.

Curba de sarcină variază de la un consumator la altul, în funcție de ziua din săptămână, cât și de la sezon la sezon. Principala caracteristică a celor mai mulți consumatori rezidențiali este variația ridicată, adică sarcina variază de la aproape zero la câțiva kilowați. Media de putere a unei așezări rezidențiale variază de la aproape 1kW în Europa și Japonia la mai mult de 2 kW în Statele Unite. Figura 7.8 prezintă un exemplu de profil de sarcină electrică, cu puterea (media pe minut) variind de la 0,7 la 7kW. Pentru acest exemplu particular, consumul total de energie într-un an va fi de 16000kW.

Un sistem energetic cu pilă de combustie poate fi dimensionat pentru a genera orice putere între minimul și maximul sarcinii. În mod evident, dacă este dimensionat la un nivel inferior din acest interval, va funcționa cu un factor de capacitate foarte ridicat, dar va acoperi doar o porțiune din cerințele energetice. Restul de energie necesară ar trebui furnizată de către rețeaua electrică. Dacă este dimensionată să asigure întreaga sarcină, va asigura independența de rețea, dar va funcționa cu un factor de capacitate foarte scăzut.

Cantitatea de energie electrică produsă anual (în kWh) de o pilă de combustie este:

$$PAE = \int P_{pc} \cdot dt \quad (7.12)$$

unde: P_{pc} – puterea pilei de combustie (kW) în orice moment (t); $P_{pc} = P_{sarcină}$, pentru $P_{sarcină} < P_{nom}$; $P_{pc} = P_{nom}$, pentru $P_{sarcină} \geq P_{nom}$.

Totuși, ecuația (7.12) poate fi folosită doar când profilul de sarcină este cunoscut. Un factor de capacitate FC , definit ca un raport între energia electrică produsă într-o perioadă de timp (de obicei un an) și energia electrică ce ar fi putut fi produsă dacă sistemul ar fi funcționat la puterea nominală pe toată perioada sa de funcționare, ar putea fi estimat mai simplu. În acest caz energia electrică produsă anual, PAE (în kWh), este:

$$PAE = 8760 \cdot FC \cdot P_{pc,nom} \quad (7.13)$$

unde: 8760 este numărul de ore într-un an; FC – factorul de capacitate.

Sarcina în sine are un anumit factor de capacitate (un raport între puterea medie și puterea la vârf de sarcină). Pentru profilul de sarcină prezentat în figura 7.8, factorul de capacitate este 25%. O pilă de combustie ce este dimensionată ca să ofere toată puterea necesară sarcinii va funcționa, din acest motiv, cu un factor de capacitate de 25%. Dacă o pilă de combustie ar fi dimensionată la o putere mai scăzută, va avea un factor de capacitate considerabil mai mare. O pilă de combustie dimensionată pentru a acoperi doar sarcina de bază ar funcționa cu un factor de capacitate de 100%. Figura 7.9 prezintă factorul de capacitate ca o funcție de puterea nominală a pilei de combustie pentru curba de sarcină dată în Figura 7.8, variind între 100% la sarcina de bază (0,7kW) și 25% la vârf (7kW).

Totodată, figura 7.9 prezintă randamentul mediu al sistemului cu pilă de combustie pentru o funcționare pe o perioadă de un an. Randamentul mediu anual al sistemului cu pilă de combustie este definit ca:

$$\bar{\eta}_{fc} = \int P_{pc} \cdot dt / \int \frac{P_{pc}}{\eta_{pc}} \cdot dt \quad (7.14)$$

unde: P_{pc} și η_{pc} – putere sistemului cu pilă de combustie, respectiv randamentul la un moment t .

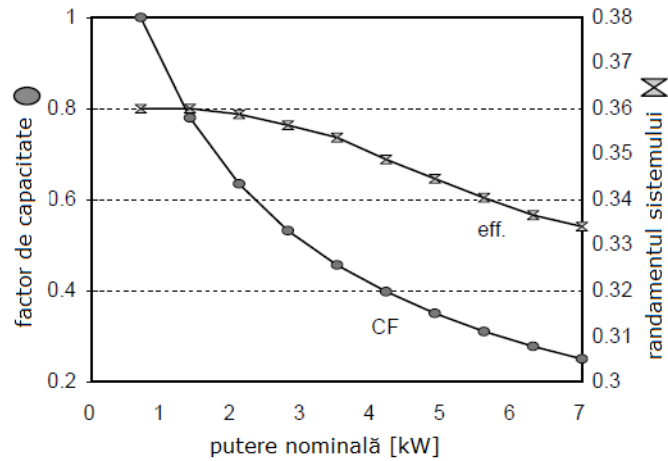


Fig. 7.9. Factorul de capacitate și randamentul unui sistem cu pilă de combustie în funcție de puterea nominală (randamentul unui sistem cu pilă de combustie din fig. 7.7 și profilul de sarcină din fig. 7.8)

Ecuția 7.14 poate fi folosită doar dacă se cunoaște curba de sarcină anuală. În loc de aceasta se poate folosi o curbă de distribuție anuală.

O pilă de combustie care funcționează 100% din timp la puterea nominală are randamentul cel mai ridicat (36% în acest caz, ce corespunde la 0,75 V/celulă). Pila de combustie cu factorul de capacitate cel mai scăzut are totodată cel mai scăzut randament anual (33%), deoarece în mare parte a timpului funcționează în regiunea ineficientă (sub 20% din puterea nominală).

Substituind ecuația (7.13) în ecuația (7.11), rezultă timpul de amortizare:

$$TA = \frac{C_{pc}}{8760 \cdot CF \cdot \left(C_{el} - \frac{C_{gn}}{\bar{\eta}_{pc}} \right)} \quad (7.15)$$

În unele cazuri, în loc de economiile de combustibil și timpul de amortizare, este necesar să se calculeze costul energiei electrice produse de o pilă de combustie. Din ecuația (7.15) reiese:

$$C_{el} = \frac{C_{pc}}{8760 \cdot CF \cdot TA} + \frac{C_{gn}}{\bar{\eta}_{pc}} \quad (7.16)$$

Pentru instalațiile mari, în loc de timpul de amortizare, se utilizează un factor de recuperare de capital, FRC , care ia în considerare durata de viață a sistemului cu pilă de combustie și rata dobânzii:

$$C_{el} = \frac{C_{pc} \cdot FRC}{8760 \cdot FC} + \frac{C_{gn}}{\bar{\eta}_{pc}} \quad (7.17)$$

unde:

$$FRC = \frac{d \cdot (1 + d)^L}{(1 + d)^L - 1} \quad (7.18)$$

unde: d – rata de actualizare;

L – durata de viață a sistemului cu pilă de combustie (ani).

Factorul de recuperare de capital, FRC , are unitatea $[\text{an}^{-1}]$. A se reține că pentru $d \rightarrow 0$, $FRC \rightarrow 1/L$ și în acest caz $L = TA$.

O analiză economică mai elaborată ar trebui să ia în considerare, de asemenea, costul de întreținere:

$$C_{el} = \frac{C_{pc} \cdot FRC + AMC}{8760 \cdot FC} + \frac{C_{gn}}{\eta_{pc}} \quad (7.19)$$

unde: AMC – costul anual de întreținere per kW de putere instalată $[\$/(\text{kW} \cdot \text{an})]$, ceea ce în acest moment este dificil de prezis deoarece nu există atât de multe sisteme cu pilă de combustie care să funcționeze pentru uzul de zi cu zi.

Economia pilelor de combustie staționare depinde în mare măsură de prețurile energiei electrice și a gazelor naturale. Din ecuația (7.15) reiese clar faptul că amortizarea în timp are o valoare pozitivă doar pentru $C_{el} > C_{gn} / \eta_{pc}$, ceea ce înseamnă că raportul dintre prețul energiei electrice și cel al gazului natural (ambele exprimate în aceleași unități de măsură, $\$/\text{kWh}$) C_{el}/C_{gn} , trebuie să fie mai mare decât $1/\eta_{pc}$. Pentru randamente ale sistemului între 0,30 și 0,40, raportul prețurilor energiei electrice și a gazului natural trebuie să fie mai mare decât 3,33 și respectiv 2,50. Cu cât este mai mare acest raport, cu atât mai scurt va fi timpul de amortizare.

Prețurile energiei electrice și a gazelor naturale variază în timp și în funcție de regiune. Figura 7.10 arată cum din anul 2000 prețul gazelor naturale din Statele Unite ale Americii a crescut brusc, ceea ce a determinat ca media raportului de preț din mediul rezidențial C_{el}/C_{gn} să scadă de la 4 la aproape 2,5 [DOE2005]. Raportul prețului în mediul rezidențial variază semnificativ de la regiune la regiune, după cum se arată în figura 7.11 pentru Statele Unite și alte țări selectate din întreaga lume [DOE2005]. În mod evident, un concept rezidențial de pile de combustie poate fi fezabil numai în anumite țări și regiuni. Prețul gazelor naturale la nivelul producătorilor de energie este ceva mai mic decât prețul pentru sectorul rezidențial, ceea ce face pilele de combustie atractive pentru generare distribuită.

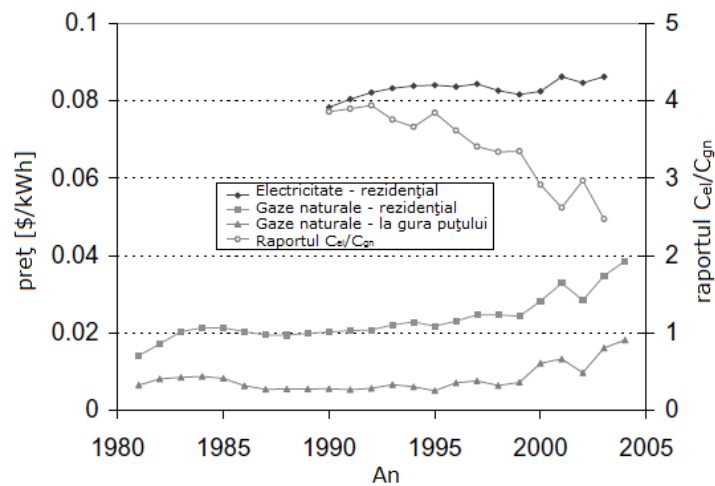


Fig. 7.10. Prețul energiei electrice și a gazului natural în diferite regiuni din Statele Unite [DOE2005]

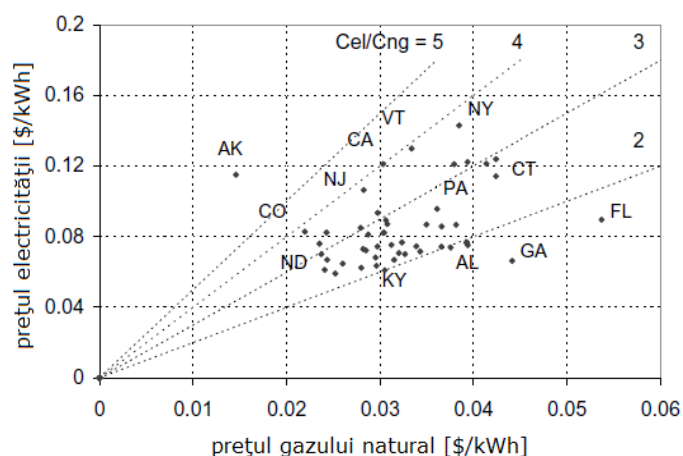


Fig. 7.11. Prețul energiei electrice în raport cu prețul gazelor naturale pentru clienții rezidențiali: a) Statele Unite (2003); b) Anumite țări din întreaga lume (2002) [DOE2005]

Tabelul 7.4. Exemplu de profil de sarcină simplificat pentru o gospodărie

Putere [kW]	Timp [%]
10	5
5	10
2	15
1,2	40
0,733	30
Total	100

□ **Exemplu:**

Un profil de sarcină pentru o gospodărie poate fi aproximat printr-o curbă de distribuție a energiei, după cum se arată în tabelul 7.4. Costul energiei electrice furnizate de către rețeaua de distribuție este 0,15 \$/kW, iar prețul gazului natural este de 0,32 \$/m³. Să se calculeze timpul de amortizare pentru pila de combustie dimensionată pentru o sarcină maximă și să se compare cu timpul de amortizare pentru o pilă de combustie, care este dimensionată pentru o putere medie. Prețul pilei de combustie este de 1000 \$/kW. Randamentul sistemului cu pilă de combustie este redat în Figura 7.7.

Timpul de amortizare este dat de către ecuația (7.17). Parametrii care lipsesc sunt energia electrică produsă anual și randamentul mediu anual. Energia electrică produsă anual este:

$$PAE = \sum P_{pc} \cdot t$$

Tabelul 7.5. Rezultatele pentru cazul în care pila de combustie este dimensionată la putere maximă

Putere [kW]	Timp [%]	Energie [kWh/an]	Putere [%]	randament	Energie [kWh/an]
10	5	4380	100	0,34	12882,4
5	10	4380	50	0,35	12514,3
2	15	2628	20	0,33	7963,6
1,2	40	4204,8	12	0,28	15017,1
0,733	30	1927,1	7,333	0,23	8378,7
Total:	100	17519,9			56756,2

$$\bar{\eta} = \frac{\sum P_{pc} \cdot t}{\sum \frac{P_{pc}}{\eta_{pc}} \cdot t}$$

Pentru cazul în care pila de combustie este dimensionată la putere maximă, $P_{pc,nom} = 10 \text{ kW}$, rezultatele sunt prezentate în tabelul 7.5.

Energia electrică produsă anual:

$$PAE = 17519,9 \text{ kWh / an}$$

Puterea medie:

$$\bar{P} = \frac{PAE}{8760} = 2 \text{ kW}$$

Factorul de capacitate anual:

$$FC = \frac{PAE}{8760 \cdot P_{pc,nom}} = \frac{17519,9}{8760 \cdot 10} = 0,2$$

Randamentul mediu anual:

$$\bar{\eta}_{pc} = \frac{17519,9}{56756,2} = 0,308$$

Costul gazului natural:

$$C_{gn} = 0,32 \$ \cdot m^{-3} / 38300 kJ \cdot m^{-3} \cdot 3600 sh^{-1} = 0,03 \$ / kWh$$

Timpul de amortizare este:

$$TA = \frac{C_{pc}}{8760 \cdot CF \cdot \left(C_{el} - \frac{C_{gn}}{\bar{\eta}_{pc}} \right)} = \frac{1000}{8760 \cdot 0,2 \cdot \left(0,15 - \frac{0,03}{0,308} \right)} = 10,8 \text{ ani}$$

Pentru cazul în care pila de combustie este dimensionată la putere medie, $P_{pc,nom} = 2 \text{ kW}$, rezultatele sunt prezentate în tabelul 7.6.

Tabelul 7.6. Rezultatele pentru cazul în care pila de combustie este dimensionată la putere medie

Putere [kW]	Timp [%]	Energie [kWh/an]	Putere [%]	randament	Energie [kWh/an]
2	30	5256	100	0,34	15458,8
1,2	40	4204,8	60	0,35	12013,7
0,733	30	1927,1	36,67	0,345	5585,8
Total:	100	11387,9			33058,4

Energia electrică produsă anual:

$$PAE = 11387,9 \text{ kWh / an}$$

Factorul de capacitate anual:

$$FC = \frac{PAE}{8760 \cdot P_{pc,nom}} = \frac{11387,9}{8760 \cdot 2} = 0,65$$

Randamentul mediu anual:

$$\bar{\eta}_{pc} = \frac{11387,9}{33058,4} = 0,344$$

Timpul de amortizare:

$$TA = \frac{C_{pc}}{8760 \cdot CF \cdot \left(C_{el} - \frac{C_{gn}}{\bar{\eta}_{pc}} \right)} = \frac{1000}{8760 \cdot 0,65 \cdot \left(0,15 - \frac{0,03}{0,344} \right)} = 2,8 \text{ ani}$$

Prin urmare, o pilă de combustie de 2 kW este mult mai probabil să fie mai economică în acest caz, cu un timp de amortizare de 2,8 ani.

Calculul economic al pilei de combustie din exemplul de mai sus pot fi îmbunătățite fie prin furnizarea energiei electrice în exces către rețea, fie prin utilizarea căldurii produse de către aceasta. În primul caz prețul energiei electrice furnizate înapoi către rețea nu este același cu prețul de achiziție al acesteia. În acest caz, se recalculează timpul de amortizare.

$$TA = \frac{P_{pc,nom} \cdot C_{pc}}{PAE_{int} \cdot \left(C_{el} - \frac{C_{gn}}{\bar{\eta}_{pc}} \right) + PAE_{exp} \cdot \left(C_{el,exp} - \frac{C_{gn}}{\bar{\eta}_{pc}} \right)} \quad (7.20)$$

unde: PAE_{int} – cantitatea de energie electrică consumată pe plan intern [kWh/an];

PAE_{exp} – cantitatea de energie electrică exportată în rețea [kWh/an];

$C_{el,exp}$ – prețul energiei electrice furnizate înapoi către rețea [\$/kWh¹].

Pentru exemplul anterior:

$PAE_{int} = 17519,9$ kWh/an;

$PAE_{exp} = P_{pc,nom} \cdot 8760 - PAE_{int} = 87600 - 17519,9 = 70080,1$ kWh/an;

$\eta_{pc} = 0,34$ – deoarece pila de combustie va funcționa 100% din timp la puterea nominală.

Presupunând că prețul energiei electrice furnizate către rețea ar fi 90% din prețul de achiziție al acesteia, timpul de amortizare va fi:

$$TA = \frac{10 \cdot 1000}{17519,9 \cdot \left(0,15 - \frac{0,03}{0,34} \right) + 70080,1 \cdot \left(0,15 \cdot 0,9 - \frac{0,03}{0,34} \right)} = 2,3 \text{ ani}$$

Economia, în acest caz, depinde în mare măsură de prețul energiei electrice furnizate rețelei. În unele țări, acest preț este reglementat, iar utilizatorilor le este impusă cumpărarea energiei electrice de la producători individuali. Economii făcute de sistemele staționare cu pilă de combustie interconectate cu rețeaua pot fi și mai mult îmbunătățite dacă acestea ar fi folosite de către companii care să plătească un preț mai mic pentru gazul natural. De fapt o companie furnizoare de gaz natural poate deveni ea însăși un producător de energie electrică.

În cazurile în care căldura reziduală generată de sistemul cu pilă de combustie este utilizată, timpul de amortizare trebuie să ia în considerare economiile realizate din căldura generată. Randamentul sistemelor generatoare de căldură este de obicei de peste 80% și în cazul boilerelor cu condensare poate fi chiar 100%. Randamentul total al pilei de combustie (atât termică, cât și electrică) este definit cu ecuația (7.9).

Cantitatea de căldură folosită într-un an (PQA) este:

$$PQA = PAE \cdot \left(\frac{\eta_{tot}}{\eta_{el}} - 1 \right) \cdot f_{uc} \quad (7.21)$$

Nu toată căldura poate fi folosită pe parcursul unui an. Deși căldura pentru apa caldă menajeră este necesară pe tot parcursul unui an, căldura pentru încălzirea mediului ambiant este folosită doar în sezonul rece, a cărui durată depinde de climatul zonei respective. Un raport între căldura utilizată și cea produsă de către sistemul cu pilă de combustie este inclus în Ecuația (7.21) ca și factor de utilizare a căldurii, f_{uc} . Timpul de amortizare pentru generarea combinată de energie electrică și căldură este:

$$TA = \frac{P_{pc,nom} \cdot C_{pc}}{PAE \cdot \left[C_{el} - \frac{C_{gn}}{\eta_{el}} + \left(\frac{\eta_{tot}}{\eta_{el}} - 1 \right) \cdot f_{uc} \cdot \frac{C_{comb}}{\eta_{cald}} \right]} \quad (7.22)$$

unde: C_{comb} – costul combustibilului (\$/kW) folosit pentru încălzire (gaz natural, energie electrică, păcură);
 η_{cald} – randamentul generării de căldură, pe căi convenționale.

□ Exemplu:

Dacă pila de combustie din exemplul precedent ar genera totodată și căldură cu un randament total de 75% și două treimi din căldură poate fi utilizată, să se calculeze timpul de amortizare. Metoda convențională prin care a fost generată căldura este reprezentată de arderea gazului natural într-un cazan cu o eficiență de 90%.

Din ecuația (7.22):

$$TA = \frac{1000 \cdot 10}{17519,9 \cdot \left[0,15 - \frac{0,03}{0,308} + \left(\frac{0,75}{0,308} - 1 \right) \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{0,03}{0,9} \right]} = 6,8 \text{ ani}$$

Prin urmare, generarea combinată de energie și căldură rezultă în economii suplimentare și timp de amortizare redus de la 10,8 ani, pentru un sistem care generează doar energie electrică, la 6,8 ani.

După cum s-a arătat în exemplele anterioare, economiile date de sistemele staționare cu pilă de combustie depind în mare parte de felul în care acestea sunt utilizate. Sunt posibile mai multe scenarii, și anume:

- *sisteme cu pilă de combustie pentru utilizatori individuali (mediu rezidențial sau comercial) dimensionate pentru a acoperi întreaga sarcină.* Un astfel de sistem ar avea un factor de capacitate mic și un randament mediu relativ scăzut. Cu toate acestea, acest scenariu ar putea fi acceptabil în cazul în care utilizatorul este dispus să plătească un preț mai mare pentru a fi independent de rețea;
- *sisteme cu pilă de combustie dimensionate pentru a acoperi întreaga sarcină, cu excesul de energie vândut către rețea.* Acest scenariu poate funcționa numai dacă utilizatorul vrea să cumpere energie electrică în exces la un preț rezonabil, sau dacă acesta deține de fapt, sistemul cu pilă de combustie și funcționează ca un generator distribuit. Utilizatorul nu va vedea diferența în alimentarea cu energie sau cost, deși ar trebui să existe unele stimulente pentru ca utilizatorii individuali să accepte mini-centrale electrice în casele lor sau în întreprinderi. Acest scenariu poate fi atractiv pentru furnizorii din zonele urbane foarte populate, în cazul în care construcția de noi centrale electrice mari este problematică. Datorită modularității lor, dimensiunilor mici, emisii foarte scăzute și zgomot redus, sistemele cu pilă de combustie pot fi instalate în clădiri. În acest fel, companiile de utilități ar putea să își crească treptat

capacitatea fără investiții mari. Desigur, premisa este că sistemele cu pilă de combustie trebuie să fie eficiente din punctul de vedere al costurilor, aceasta însemnând un timp de amortizare rezonabil;

- *sisteme cu pilă de combustie dimensionate să acopere o parte din sarcină.* În acest caz sistemul cu pilă de combustie funcționează cu un factor de capacitate ridicat și un randament mare, și este mult mai probabil a fi competitiv din punct de vedere al costurilor. Un dezavantaj al acestei opțiuni este faptul că utilizatorul depinde de rețeaua de distribuție a energiei electrice pentru puterea de vârf. În cazul unei pene de curent, utilizatorul poate folosi pila de combustie, însă doar pentru unele sarcini (sarcini critice);
- *sisteme cu pilă de combustie în combinație cu baterii (sau ultracapacitoare) pentru putere de vârf de scurtă durată.* În acest caz, pila de combustie poate fi dimensionată pentru a funcționa cu un factor de capacitate foarte mare, oferind astfel alimentarea sarcinii de bază și încărcarea bateriilor în afara orelor de vârf. Cu toate acestea, analiza unui astfel de sistem ar trebui să includă costurile și durata de viață a bateriilor;
- *sisteme cu pile de combustie cu cogenerare de energie.* Costurile implicate în scenariile anterioare pot fi îmbunătățite semnificativ în cazul în care căldura reziduală generată de sistemul cu pilă de combustie poate fi utilizată. În acest caz, timpul de amortizare trebuie să ia în considerare cantitatea de căldură care poate fi recuperată și combustibilul care ar fi fost utilizat pentru a genera această cantitate de căldură (ecuația 7.22);
- *pile de combustie ca generatoare de urgență sau de sine stătătoare.* Acestea pot reprezenta o nișă de piață ideală pentru sistemele cu pilă de combustie din mai multe motive:
 - randamentul nu este atât de important;
 - durata de viață impusă este de numai 1000 ore (200 ore/an timp de 5 ani) – ceea ce este realizabil cu sistemele de astăzi;
 - pornirea rapidă nu este o cerință (baterii sau ultracapacitoare pot fi utilizate pentru a oferi putere cât timp pila de combustie este în faza de pornire);
 - sistemul cu pilă de combustie este mai bun decât bateriile, în ceea ce privește dimensiunea și greutatea (poate chiar și costul), pentru aplicații ce necesită mai mult de 5kWh;
 - sistemul cu pilă de combustie este superior generatoarelor cu benzină sau motorină în termeni de zgomot și emisii de gaze;
 - combinat cu un electrolizor, un astfel de sistem își generează propriul său combustibil. Această aplicație este discutată în secțiunea următoare.

7.3. Alimentare de rezervă

Alimentarea de rezervă este definită ca orice dispozitiv care oferă energie neîntreruptă și instantanee. Pentru sistemele de alimentare de rezervă, termenul UPS (uninterruptible power supply) este un termen des folosit. O definiție generală a acestuia, include toate tipurile de sisteme de alimentare de rezervă indiferent de puterea nominală sau timpul de funcționare. Aplicațiile tipice pentru alimentarea de rezervă includ sistemele de telecomunicații, tehnologia informației și sisteme informatice, procese de fabricație, sisteme de securitate, precum și aplicațiile feroviare. Sisteme de alimentare de rezervă sunt instalate în cazul în care nealimentarea consumatorilor duce la o reducere semnificativă a productivității sau pierderi financiare.

Cerințele în cazul sistemelor cu pilă de combustie pentru aplicații de alimentare de rezervă diferă de cele din cazul sistemelor staționare sau a celor mobile. După cum

se prezintă în tabelul 7.7, există doar câteva caracteristici comune între aceste sisteme. Pilele de combustie folosite pe post de alimentare de rezervă pot folosi hidrogenul ca și combustibil. Hidrogenul poate fi furnizat în rezervoare care ar trebui să fie înlocuite după ce au fost golite (ceea ce poate ridica probleme logistice sau, pe de altă parte, poate crea oportunități noi de afaceri). O soluție mai elegantă pentru pilele de combustie ar fi generarea propriului hidrogen printr-un proces de electroliză atunci când energia electrică din sursa principală este disponibilă și pilele de combustie sunt în stare latentă. Pilele de combustie, ce nu depind de infrastructura de producere a hidrogenului, folosite pe post de alimentare de rezervă pot astfel fi comercializate cu mai mult succes decât sistemele staționare sau cele mobile.

În ceea ce privește durata de viață a sistemelor cu pilă de combustie folosite în aplicații pentru alimentare de rezervă, sunt acceptate valori în jurul a 2000 de ore de funcționare. O astfel de pilă de combustie funcționează în regim de sarcină în timpul orelor de întrerupere a energiei electrice, însă niciodată mai mult de 8 ore de funcționare.

Tabelul 7.7. Rezumatul cerințelor de piață pentru sistemele cu pilă de combustie [Bar2002]

	Aplicații mobile	Aplicații staționare (sursă principală)	Aplicații staționare (sursă de rezervă)
Putere nominală	50-100 kW	1-10 kW & 200 kW	1-10 kW
Combustibil	Reformator/H ₂	Reformator	Hidrogen
Durată de viață	5000 h	>40000 h	<2000 h
Randament ridicat	Critic	Critic	Nu este critic
Pornire instantanee	Foarte important	Nu este important	Foarte important
Sarcină	Puternic variabilă	Variabilă	Constantă
Funcționare	Intermitentă	Constantă	Intermitentă
Tensiune nominală	>300 V	>110V	24 V sau 48 V
Recuperarea căldurii	Nu este necesar	Foarte important	Nu este necesar
Bilanțul apei	Foarte important	Foarte important	Nu este critic
Dimensiuni și greutate	Critic	Nu este critic	Nu este critic
Condiții extreme	Critic	Nu este critic	Important
Cost	<100 \$/kW	<1000 \$/kW	1000-3000 \$/kW

Randamentul sistemului este critic, atât pentru aplicațiile staționare, cât și pentru cele mobile, însă pentru alimentarea de rezervă nu este impusă nici un fel de cerință de randament. Totuși, randamentul pilei de combustie se reflectă direct în mărimea și prețul electrolizorului și sistemului de stocare a hidrogenului. Deoarece randamentul pilei de combustie este influențat de dimensiune și preț, trebuie făcut un studiu de optimizare pentru a determina un randament optim al pilei de combustie. Dacă se folosește hidrogen drept combustibil, pierderile parazite ale sistemului pot fi minimizate, rezultând o eficiență ridicată (de până la 50%).

Una din cele mai importante cerințe de sistem pentru aplicațiile pentru alimentare de rezervă (în special în domeniul telecomunicațiilor) este capacitatea de a porni imediat după întreruperea energiei electrice. Timpul de răspuns necesar este de ordinul milisecundelor. Pila de combustie în sine poate îndeplini această cerință, atâta timp cât alimentarea cu reactanți este neîntreruptă, în caz contrar este necesară alimentarea în etapa de pornire cu baterii sau ultracapacitoare.

Deși pila de combustie generează și apă, aceasta poate fi pierdută în timp. Într-un sistem cu pilă de combustie regenerativ, apa este pierdută prin sistemul de evacuare al oxigenului atunci când funcționează în modul de electroliză și prin evacuarea de aer, când funcționează în modul pilă de combustie. Cu toate acestea, cu o proiectare adecvată a sistemului, pierderile de apă sunt minime, iar cu un rezervor de apă de dimensiuni adecvate (pentru cel puțin un an de funcționare), se poate ajunge la o soluție mai economică decât cea a recuperării apei.

Deși dimensiunea și greutatea sistemului sunt absolut esențiale pentru aplicațiile mobile, acestea sunt mai puțin importante pentru aplicațiile staționare. Cu toate acestea, o unitate de alimentare de rezervă trebuie să se potrivească în locul tehnologiei pe care o înlocuiește (de obicei bateriile). Pentru unele locații, greutatea relativ redusă a sistemului cu pilă de combustie față de bateriile convenționale poate spori competitivitatea pe piață. Sistemele cu pilă de combustie pentru alimentarea de rezervă, inclusiv cele cu stocare de hidrogen pentru câțiva kWh, sunt în general mult mai ușoare decât bateriile convenționale și chiar decât multe dintre bateriile cu tehnologii mai avansate.

În mod clar, pilele de combustie proiectate pentru aplicații staționare și mobile nu îndeplinesc cerințele existente din domeniul alimentării de rezervă (în unele cazuri, acestea depășesc, într-adevăr cerințele). Unele dintre caracteristicile sistemului care conduc aceste modele spre depășirea cerințelor actuale, de multe ori afectează negativ costurile și complexitatea sistemului. Prin urmare, un sistem cu pilă de combustie pentru alimentare de rezervă, ar putea mult mai probabil îndeplini cerințele la costuri minime.

Pentru ca pilele de combustie să poată fi oferite la un preț rezonabil, trebuie să existe un volum de producție suficient de mare, prin intermediul căruia costul să poată fi scăzut. Acest lucru presupune o piață suficient de mare pentru a sprijini achiziționarea de mii sau zeci de mii de unități pe an la un preț minim. Deși piața automobilelor deține premisa de volum ridicat, cu zeci de milioane de unități pe an, piața sistemelor de alimentare de rezervă oferă o oportunitate suficient de mare pentru comercializarea pililor de combustie. La niveluri de putere între 1 și 100 kW, piața pentru sistemele de alimentare de rezervă la nivel mondial este cu mult peste 100.000 de unități anual. Un număr mare și în creștere, de sisteme de alimentare de rezervă sunt vândute pentru susținerea sistemelor informatice, sisteme de telecomunicații, precum și alte aplicații. Aceste unități reprezintă atât sisteme noi, cât și cele ce trebuie înlocuite. Unul dintre aspectele pozitive ale tehnologiei existente folosite în sistemele alimentare de rezervă, este faptul că în general durata de viață estimată este de la 3 la 7 ani. Acest lucru înseamnă că piața pieselor de schimb este un segment constant și în creștere. Pentru a pune acest lucru în evidență, numai în Statele Unite, există mai mult de 100.000 de unități ce folosesc sisteme de alimentare de rezervă. Presupunând că un ciclu de înlocuire este de 5 ani, aceasta ar sugera că 20.000 de sisteme trebuie înlocuite în fiecare an [Bar2002].

În plus, ratele de creștere pe termen lung din domeniul telecomunicațiilor și tehnologia calculatoarelor depășesc cu mult media de creștere economică previzionată. Astfel, piața sistemelor de alimentare de rezervă oferă unități de volum mai mult decât suficient, pentru a le face viabile din punct de vedere economic și totodată atractive din punct de vedere financiar pentru dezvoltatorii de pile de combustie.

Un sistem cu pilă de combustie pentru alimentare de rezervă trebuie să fie echipat cu sistem de stocare a hidrogenului (suficient pentru funcționarea sistemului pentru perioada de timp necesară). Recipientele pentru hidrogen goale pot fi înlocuite, sau o soluție mai elegantă, este de a dota sistemul cu un generator de hidrogen (electrolizor sau un reformator). Deoarece sistemul este utilizat în locuri unde energia electrică este disponibilă, iar gazele naturale sau propan nu sunt neapărat disponibile, un electrolizor reprezintă o opțiune mai bună. Electrolizorul trebuie să fie dimensionat pentru a genera cantitatea necesară de hidrogen într-o anumită perioadă de timp (de obicei, timpul de producere este mult mai mare decât timpul de consum).

Puterea necesară electrolizorului este:

$$P_{el,nom} = \frac{P_{pc,nom} \cdot \tau_{pc} \cdot FC_{pc}}{\eta_{pc,sys} \cdot \eta_{el,sys} \cdot \tau_{el} \cdot FC_{el}} \quad (7.23)$$

unde: $P_{pc,nom}$ – puterea nominală a pilei de combustie (kW);
 τ_{pc}, τ_{el} – durata de funcționare în modurile pilă de combustie și electrolizor [ore];
 FC_{pc}, FC_{el} – factorii de capacitate ai pilei de combustie și electrolizorului, definiți ca raportul dintre media de putere și puterea nominală;
 $\eta_{pc,sys}, \eta_{el,sys}$ – randamentul sistemului cu pilă de combustie, respectiv al electrolizorului.

Randamentul electrolizorului este inversul randamentului pilei de combustie:

$$\eta_{el} = \frac{1,482}{U_{cel}} \frac{i - i_p}{i} \quad (7.24)$$

unde: U_{cel} – tensiunea celulei electrolizorului; similară cu tensiunea nominală a pilei de combustie, tensiunea nominală a electrolizorului este o valoare arbitrară; în general electrolizorul funcționează la o valoare de sub 2V pe celulă;
 i – densitatea de curent a electrolizorului, [A/cm²];
 i_p – pierderile de densitate de curent și hidrogen, [A/cm²]; în general sunt neglijabile pentru presiuni scăzute și densități mari de curent; totuși, pot deveni semnificative la presiuni ridicate datorită permeabilității membranei.

Randamentul sistemului electrolizor este:

$$\eta_{el,sys} = \frac{1,482}{U_{cel}} \frac{i - i_p}{i} \frac{\eta_{cc}}{1 + \xi} \quad (7.25)$$

unde: η_{cc} – randamentul conversiei AC/CC sau CC/CC;
 ξ – raportul dintre puterea parazită și puterea netă consumată de electrolizor

Puterea sistemului de alimentare de rezervă cu pilă de combustie depinde de dimensiunile pilei de combustie. Cantitatea de energie stocată este funcție de dimensiunea rezervorului de stocare a hidrogenului. Acest lucru poate fi schimbat independent de dimensiunea pilei de combustie, oferind astfel o creștere a energiei stocate la un procent din costul bateriilor care ar fi necesare pentru a asigura această majorare. Timpul de reîncărcare este funcție de dimensiunea electrolizorului, care din nou poate fi adaptat pentru a se potrivi cerințelor, fără a modifica dimensiunea de stocare a energiei sau a puterii de ieșire. Figura 7.12 prezintă un prototip al unui sistem de alimentare de rezervă de 1kW, în care aceste trei caracteristici sunt implementate în trei module diferite [Bar2002].

În aplicații în care pilele de combustie sunt folosite ca și dispozitive de stocare a energiei, care sunt în competiție cu bateriile, energia specifică este un parametru important. Energia specifică este definită ca și cantitatea de energie electrică stocată, în [kWh] pe unitatea de masă ([kg]) a întregului sistem.

Pentru un sistem cu pilă de combustie, energia specifică, ε_d , poate fi definită ca:

$$\varepsilon_d = \frac{\tau \cdot FC}{\frac{F_d}{P_s} \left(\frac{K_{sis}}{P_{pc}} + S_{sis} \right) + \frac{\tau}{\eta_{pc} \cdot H_{cal} \cdot \sigma_{st}}} \quad (7.26)$$

unde: τ – timpul de funcționare [ore]; pentru alimentarea de rezervă aceasta este de până la 8 ore;

FC – factorul de capacitate în timpul funcționării (dacă sarcina este constantă atunci $CF=1$);

F_d – factorul de design al stack-ului [kg/m^2] după cum este definit în ecuația (10-6);

P_s – puterea specifică a pilei de combustie pe suprafața de unitate activă [kWm^{-2}];

K_{sis} și S_{sis} – factorii de masă ai sistemului cu pilă de combustie; K_{sis} reprezintă masa sistemului ([kg]) independentă de puterea de ieșire, iar S_{sis} reprezintă masa sistemului raportată la puterea de ieșire [kg/kWh];

P_{pc} – puterea de ieșire nominală a sistemului cu pilă de combustie [kW];

η_{pc} – randamentul sistemului cu pilă de combustie;

H_{cal} – puterea calorifică a hidrogenului [kWh/kg]; valoare superioară sau inferioară – în funcție de cum este exprimat randamentul sistemului cu pilă de combustie;

σ_{st} – randamentul sistemului de stocare a hidrogenului (masa H_2 / masa sistemului de stocare).

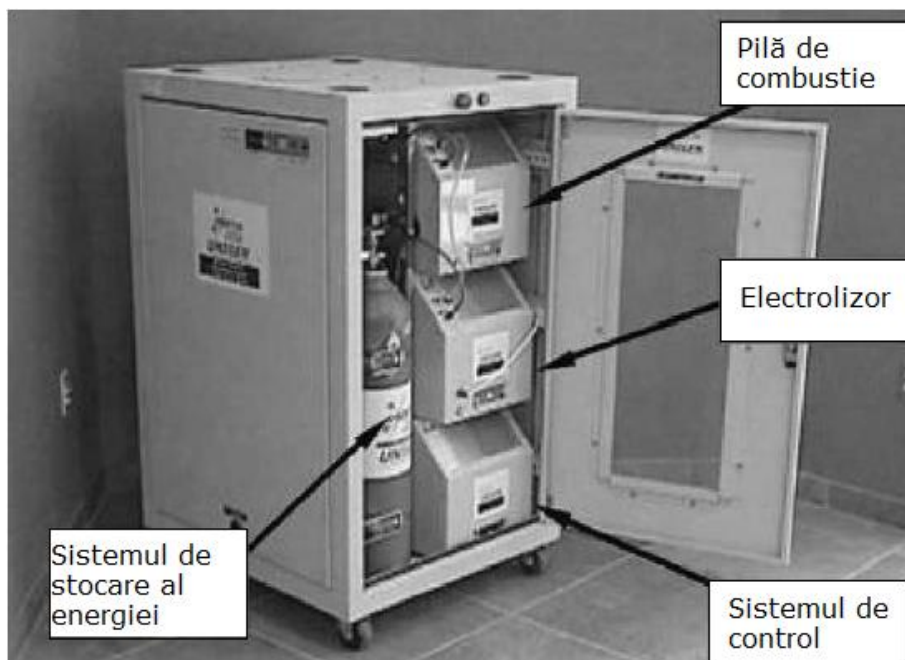


Fig. 7.12. Prototip al unui sistem de alimentare de rezervă de 1kW

Figura 7.13 prezintă densitatea de energie ce poate fi atinsă de către sistemul cu pilă de combustie pe bază de hidrogen pentru un sistem a cărui putere este de 1 kW. Pentru parametri folosiți s-au considerat următoarele ipoteze (în conformitate cu nivelul actual al dezvoltării pilelor de combustie): $FC = 1$; $F_d = 30 \text{ kgm}^{-2}$; $P_s = 3 \text{ kWm}^{-2}$; $K_{sis} = 2 \text{ kg}$; $S_{sis} = 5 \text{ kg/kWh}$; $P_{pc} = 1 \text{ kW}$; $\eta_{pc} = 0,5$; $\sigma_{st} = 3\%$. Pentru o durată de funcționare de 8 ore, densitatea de energie este de 0,27 kWh/kg, de câteva ori mai bună decât densitatea de energie a bateriilor clasice și comparabilă cu cea a bateriilor reîncărcabile de nivel avansat.

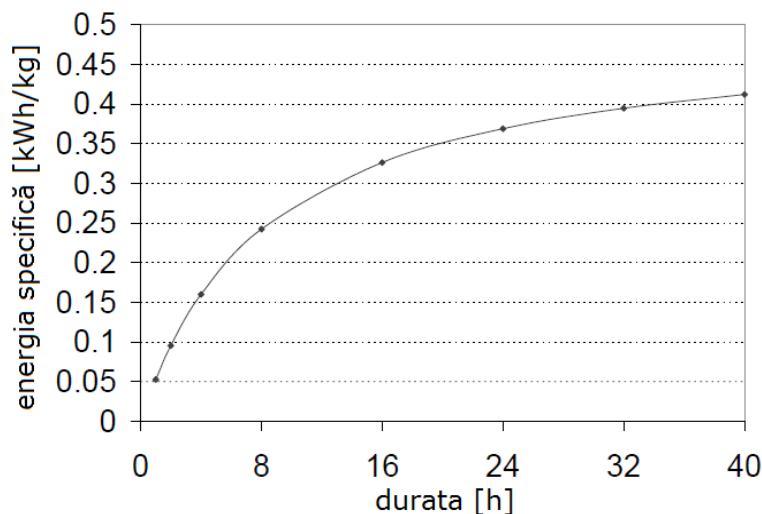


Fig. 7.13. Variația energiei specifice pentru sistemul cu pilă de combustie din figura 7.12

7.4. Utilizarea pilelor de combustie în aplicații portabile

De multă vreme, cercetătorii și-au canalizat atenția asupra posibilităților de a înlocui bateriile convenționale. Printre obiectivele acestora se numără îmbunătățirea densității de energie, reducerea dimensiunilor, reducerea costului și scăderea timpului de încărcare. Micropilele de combustie (MFC – micro fuel cell) pot reprezenta o alternativă fiabilă, însă costul lor este în continuare ridicat.

Spre deosebire de baterii, micropilele de combustie furnizează energie atâta timp cât sunt alimentate cu combustibil. Bateriile de acumulatori sunt dispozitive electrochimice de stocare a energie și se bazează pe distribuția ionilor. Acumulatorii posedă energie potențială, ionii pozitivi și cei negativi sunt separați, creându-se un potențial electric neutru. Diferența principală între aceste două tipuri de surse este reprezentată de faptul că acumulatorii au o autonomie limitată și puterea la ieșire scade permanent, iar pilele de combustie generează putere constantă.

În ultima perioadă tehnologia de fabricație a MFC a fost mult îmbunătățită, cea mai bună variantă fiind pila de combustie directă cu metanol. Acest tip de pilă nu este scump, nu necesită rezervor de hidrogen sub presiune și are performanțe electrochimice acceptabile. La ora actuală sistemele care folosesc MFC cu metanol pot produce 900 Wh și oferă o densitate de energie de 102 Wh/l, însă au dimensiuni

mai mari decât bateriile Li-ion. Încărcarea se realizează prin înlocuirea sau umplerea rezervorului de metanol. Simplitatea procesului de reîncărcare reprezintă un atu al MFC în comparație cu bateriile convenționale. În figura 7.14 se prezintă o micropilă de combustie realizată de Toshiba; acest prototip este capabil să furnizeze în mod continuu o putere de 300 mW.

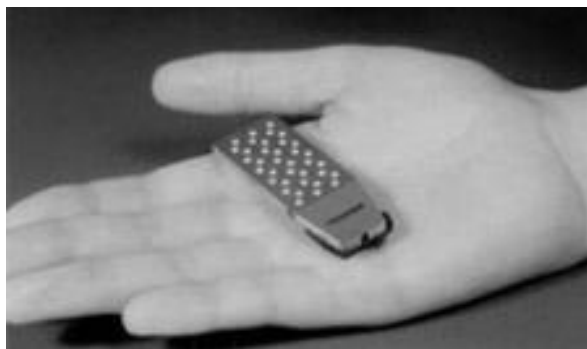


Fig. 7.14. Micropilă de combustie Toshiba [MFCBU]

Producătorii de micropile de combustie consimt că înlocuirea bateriilor clasice cu MFC va fi posibilă doar peste câțiva ani, la ora actuală, micropilele de combustie fiind folosite mai degrabă pentru a încărca bateriile. În acest stadiu al dezvoltării tehnologiei de fabricație, o micropilă de combustie debitează în mod obișnuit o putere de 300 mW, ceea ce este de ajuns doar pentru a menține încărcată o baterie de telefon. Un laptop care consumă 30 W, ar avea nevoie de 100 de astfel de pile de combustie. Mai mult, regulamentele interzic pasagerilor să aibă asupra lor combustibili sub presiune la bordul avioanelor, însă aceste regulamente vor fi probabil schimbate [ICAO].

Toshiba a prezentat un prototip capabil să genereze între 20 W și 100 W. La 100 Wh/l, unitățile sunt compacte și energia specifică este comparabilă cu cea a bateriilor NiCd. Panasonic susține că a reușit dublarea puterii unei unități de la 10 W la 20 W, fără a mări dimensiunile. Durata de viață a acestei pile de combustie este estimată de Panasonic la 5000 h dacă se folosește intermitent timp de 8 ore pe zi.

Angstrom Power dezvoltă o pilă de combustie portabilă de tip PEM. Sistemul nu are pompe sau ventilatoare, oxigenul fiind preluat direct din aer. Scopul este de a crea o sursă curată, silențioasă și care să poată fi alimentată extrem de rapid. Un prototip a fost folosit pentru un far de bicicletă. Acesta este alimentat de la un rezervor de 21 cm³ și furnizează energia echivalentă a 10 baterii alcaline tip AA. Singurul produs rezidual este apa, reîncărcarea se face în câteva zeci de secunde, iar autonomia este de 20 de ore. Această aplicație nu ridică probleme majore, mai ales dacă se folosesc LED-uri cu consum redus de energie electrică. Pentru un laptop care necesită 40 W, micropila de combustie nu este suficientă, fiind nevoie și de o baterie de acumulatori drept rezervă. În acest caz vorbim de un sistem hibrid, în care principalul rol al pilei de combustie va fi încărcarea acumulatorilor. Aceste comentarii sunt valabile și în cazul telefoanelor mobile (care devin din ce în ce mai energofage) sau a camerelor foto.

De asemenea, pe piață pot fi găsite pile de combustie portabile cu capacități care variază între 600 Wh și 2160 Wh pe zi. În figura 7.15 este prezentată o pilă de combustie portabilă realizată de Smart Fuel Cell, denumită EFOY.

În figura 7.16 se prezintă diferite prototipuri de dispozitive portabile ce folosesc pile de combustie în miniatură. Printre acestea se numără două încărcătoare, unul cu pilă de combustie de tip PEM și altul cu pilă de combustie directă cu metanol și micropile de combustie pentru celulare și radiouri și pilele Toshiba și Angstrom descrise anterior.



Fig. 7.15. Pilă de combustie portabilă [MFCBU]



Fig. 7.16. Prototipuri de dispozitive electronice portabile cu pilă de combustie

Tehnologia de fabricație pentru micropilele de combustie este bazată pe folosirea nano-materialelor. La Universitatea Yale a fost dezvoltat un material metalic amorf, care oferă posibilitatea realizării de micropile de combustie ieftine, cu durată de viață ridicată și nepoluante. Metalele amorfe sunt o categorie de materiale care prezintă o proprietate unică: în locul unei structuri cristaline specifică majorității metalelor, atomii acestora sunt plasați aleatoriu. Din acest motiv metalele amorfe sunt

extrem de maleabile, dar păstrează duritatea caracteristică metalelor. Componentele micropilelor de combustie dezvoltate la Universitatea Yale sunt realizate din aliaje de platină și zirconiu [YaleSCI]. Platina este folosită și în această situație pentru catalizarea reacției de oxidare, zirconiu reprezintă mediul conductor pentru electroni, iar membrana este realizată din Nafion (vezi subcapitolul 3.3.1).

În figura 7.17 se prezintă structura microscopică unui electrod realizat din metale amorfе, la diferite mărituri optice. În imaginile de jos, se observă nanofibrele metalului, care demonstrează structura amorfă. În fig. 7.18 sunt prezentate structura și dimensiunile canalelor de curgere realizate din acest tip de metale.

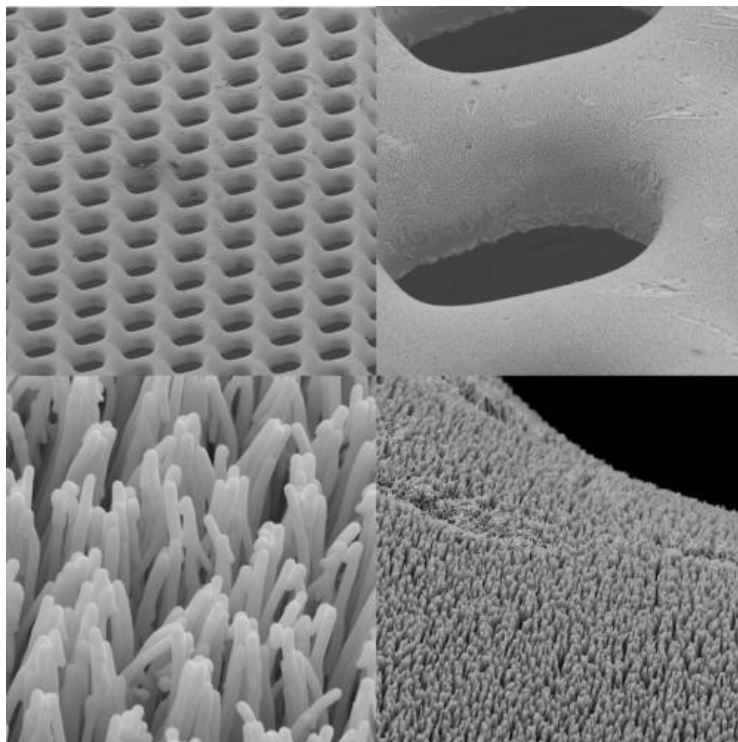


Fig. 7.17. Structura microscopică a unui electrod realizat din metale amorfе [YaleSCI]

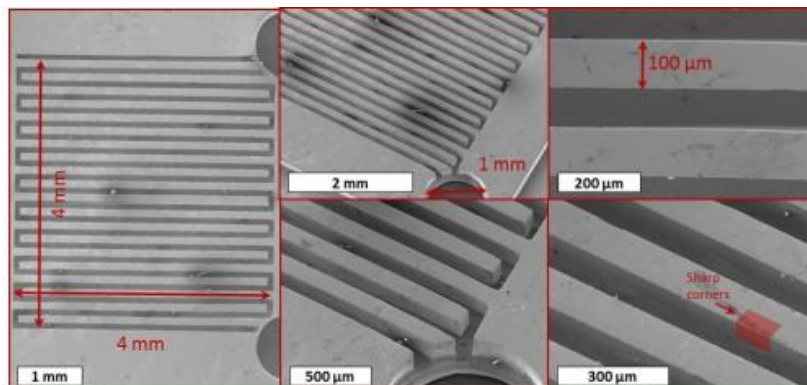


Fig. 7.18. Structura microscopică a canalelor de curgere realizate din metale amorfе [YaleSCI]

După cum sugerează și numele micropilele de combustie sunt mult mai mici decât pilele de combustie obișnuite, având dimensiuni de aproximativ $0,16 \text{ mm}^2$. În general micropilele de combustie sunt produse din materiale siliconice sau inox; materialele siliconice au conductivitate scăzută și sunt fragile; inoxul se corodează ușor. Având o rezistență la coroziune superioară și fiind foarte maleabile, metalele amorfe sunt considerate superioare pentru realizarea pilelor de combustie pentru aplicații portabile. În plus, metalele amorfe sunt mai ieftine decât materialele siliconice sau inoxul, deoarece acestea din urmă necesită măsuri suplimentare împotriva fragilității și coroziunii. În figura 7.19 este prezentată o micropilă de combustie realizată din metale amorfe la Universitatea Yale.

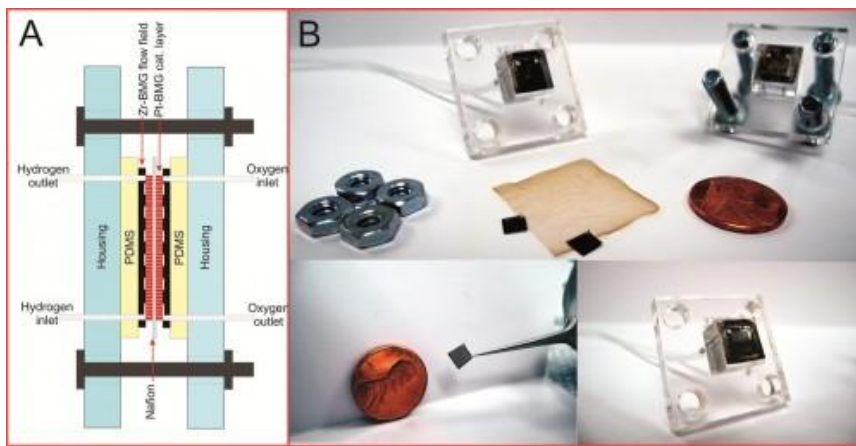


Fig. 7.19. Micropilă de combustie realizată din metale amorfe [YaleSCI]

Micropila de combustie din figura 7.19 a fost comparată cu una similară cu electrozii din carbon și catalizator din platină. Puterea maximă este inferioară variantei Pt/C, dar densitatea de putere este superioară valorilor întâlnite în literatura de specialitate [YaleSCI]. Dacă se ia în calcul și costul de fabricație scăzut, se poate concluziona că metalele amorfe sunt ideale pentru realizarea micropilelor de combustie pentru dispozitive electronice portabile.

7.5. Studiu de caz

În secțiunea următoare este analizat comportamentul unei pile de combustie comercială pentru diferite valori ale sarcinii. Pila de combustie folosită este produsă de ReliOn, modelul Independence 1000 (I-1000) și se află în dotarea Laboratorului de Energii Regenerabile din cadrul Departamentului de Energetică al Facultății de Electrotehnică și Electroenergetică din Timișoara.

□ **Caracteristicile pilei de combustie ReliOn I-1000**

Pila de combustie I-1000 este prezentată în Fig. 7.20.a). Aceasta este concepută, în special, pentru a furniza energie de rezervă pentru aplicații din diferite sectoare: telecomunicații, armată, consum casnic și transporturi. Nivelul de emisii cu efect seră este foarte scăzut, iar singurele produse secundare sunt apa și căldura. Deoarece I-1000 folosește un sistem modular cu cartușe (Modular Cartridge Technology), designul este foarte simplu, conducând la o siguranță în funcționare ridicată și întreținere facilă. Acest sistem evită folosirea plăcilor bipolare, costul fiind

substanțial redus. De asemenea permite funcționarea cu până la trei cartușe scoase, ceea ce conduce la posibilitatea înlocuirii cartușelor defecte, în timpul funcționării [CFCRA]. Un cartuș reprezintă de fapt un stack format din 10 celule. În Fig. 7.20.b) se prezintă un cartuș din cele 6 ale acestui tip de pilă de combustie (se ajunge la un număr total de 60 de celule). Puterea la bornele pilei de combustie I-1000 poate varia între 0 W și 1 kW, iar tensiunea nominală poate fi selectată între valorile de 24 V și 48 V. Pentru alimentare se folosește hidrogen industrial, din recipient sub presiune, cu puritate de 99,95% și oxigen din aer. Mai multe detalii tehnice sunt oferite în tabelul 7.8.



a) b)
Fig. 7.20. a) Pila de combustie ReliOn I-1000; b) cartuș ReliOn J48C

Tabelul 7.8. Specificații tehnice pentru pila de combustie ReliOn I-1000 [Tom2006]

Proprietăți fizice	Dimensiune (l x a x h)	44,5 cm x 69 cm x 51 cm
	Masă	66 kg
Performanță	Putere nominală	1000 W
	Tensiune	24 V sau 48 V
	Curent	20 A sau 40 A, în funcție de tensiune
	Durată de viață estimată	22 000 h
Combustibil	Compoziție	Hidrogen industrial de puritate 99,95%
	Presiune de alimentare	1,7 atm – 6,8 atm
	Consum	7,7 l _s /min * 15 l _s /min
Funcționare	Temperatură ambientală	0°C – 46°C
	Umiditate relativă	0 % – 90%
	Altitudine	-60,05 m – 4206,4 m
	Amplasament	Interior sau exterior în incintă închisă
Norme se siguranță	În conformitate cu	UL și CE
Emisii	Apă	max. 30 mL/kWh
	Zgomot	53 dBA la 1 m

* l_s – litru standard

□ Instalația experimentală

Pentru experimente s-a folosit instalația cu diagrama bloc din figura 7.21. În figura 7.22 se prezintă echipamentele folosite din Laboratorul de Energii Regenerabile din cadrul Departamentului de Energetică al UPT. Pentru realizarea standului, s-a folosit o singură pilă de combustie din cele două aflate în dotare, o baterie de acumulatori formată din 4 acumulatori Rombat Premier 95 Ah, cu tensiunea de 12 V fiecare și un comutator K. Baterie de acumulatori este folosită doar pentru pornirea pilei de combustie; după pornire este deconectată prin deschiderea comutatorului K. S-au măsurat curentul prin sarcină și tensiunea la bornele sarcinii, folosind echipament de măsură amplasat în punctele reprezentate în fig. 7.21. Pentru alimentarea pilei se folosește hidrogen industrial, din butelie sub presiune.

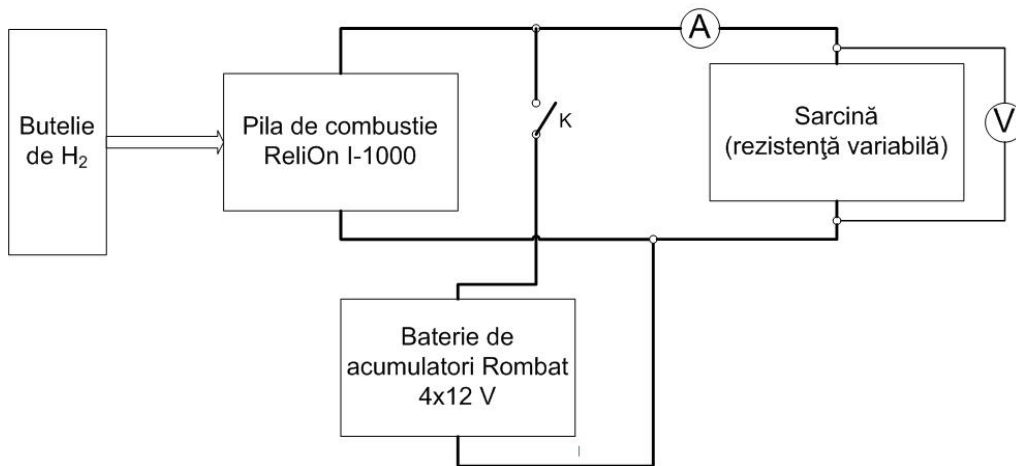


Fig. 7.21. Diagrama bloc a instalației experimentale

De asemenea este realizat și un set de simulări, pentru care se folosește ecuația cea mai cunoscută pentru regimul staționar al stack-urilor, dată în [Lee1998]:

$$U_{pilă} = U_0 - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{I}{i_0 \cdot A}\right) - R_i \cdot I - m \cdot e^{nI} + b \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2}}{a}\right) \quad (7.27)$$

unde: α - coeficientul de transfer; i_0 - densitatea de curent de schimb [A/cm^2];
 R_i - rezistența internă a pilei de combustie; m, n, b, a - parametri empirici;

În maniera prezentată în subcapitolul 5.4, s-a determinat pentru acest model, ecuația polinomială de gradul 5, cu forma canonică:

$$U_{pilă} = U_0 - 5 \cdot 10^{-5} \cdot I^5 + 0,002 \cdot I^4 - 0,021 \cdot I^3 + 0,133 \cdot I^2 - 0,485 \cdot I + 47,97 \quad (7.28)$$

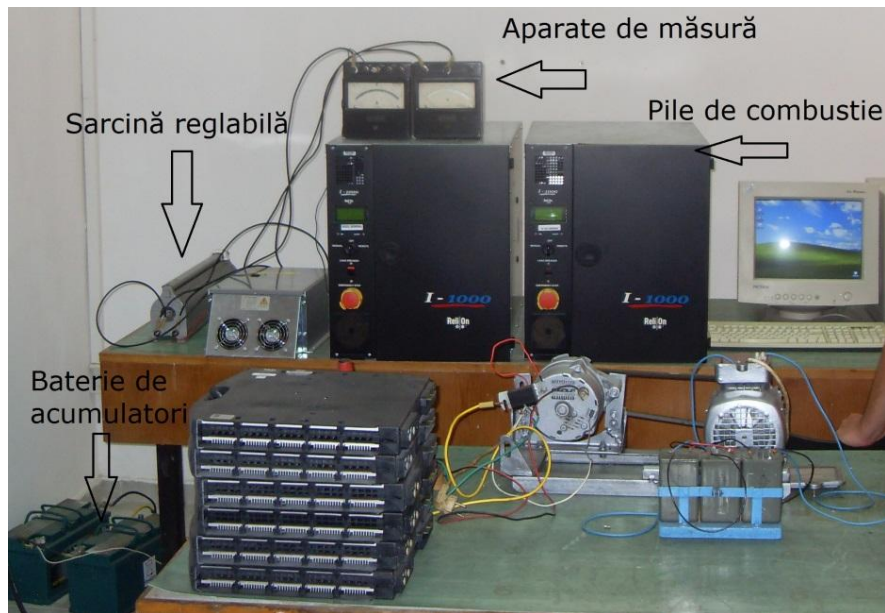


Fig. 7.22. Instalația experimentală

□ Rezultate și discuții

Pentru realizarea experimentelor s-au parcurs următoarele etape:

- după pornirea pilei de combustie s-a deschis comutatorul K;
- pentru regimul de mers în gol, s-a măsurat tensiunea: 55,5 V;
- sarcina a fost variată în intervalul 6,5 Ω - 36 Ω;
- s-au măsurat tensiunea la bornele pilei de combustie și curentul prin sarcină pentru mai multe valori ale rezistenței sarcinii, după stabilizarea regimului tranzitoriu;

În tabelul 7.9. se prezintă valorile experimentale și rezultatele simulărilor, iar în figura 7.23 sunt trasate caracteristicile $U_{pilă} = f(I_S)$, pentru datele obținute prin cele două metode.

Tabelul 7.9. Rezultatele experimentale și rezultatele simulărilor

Rezultate experimentale				Rezultatele simulărilor		
Nr. crt.	R_s [Ω]	$U_{pilă}$ [V]	I_s [A]	R_s [Ω]	$U_{pilă}$ [V]	I_s [A]
1	35,79	47,6	1,33	35,79	47,6343	1,33
2	19,75	47,4	2,4	19,75	47,4095	2,4
3	16,42	47,3	2,88	16,42	47,2622	2,88
4	14,09	47,2	3,35	14,09	47,1717	3,35
5	12,30	47,1	3,83	12,30	47,0812	3,83
6	10,93	47	4,3	10,93	46,991	4,3
7	9,83	46,9	4,77	9,83	46,9	4,77
8	8,93	46,8	5,24	8,93	46,8094	5,24
9	8,18	46,7	5,71	8,18	46,7187	5,71
10	7,55	46,6	6,17	7,55	46,6	6,17
11	7,02	46,5	6,62	7,02	46,4628	6,62
12	6,55	46,3	7,07	6,55	46,263	7,07

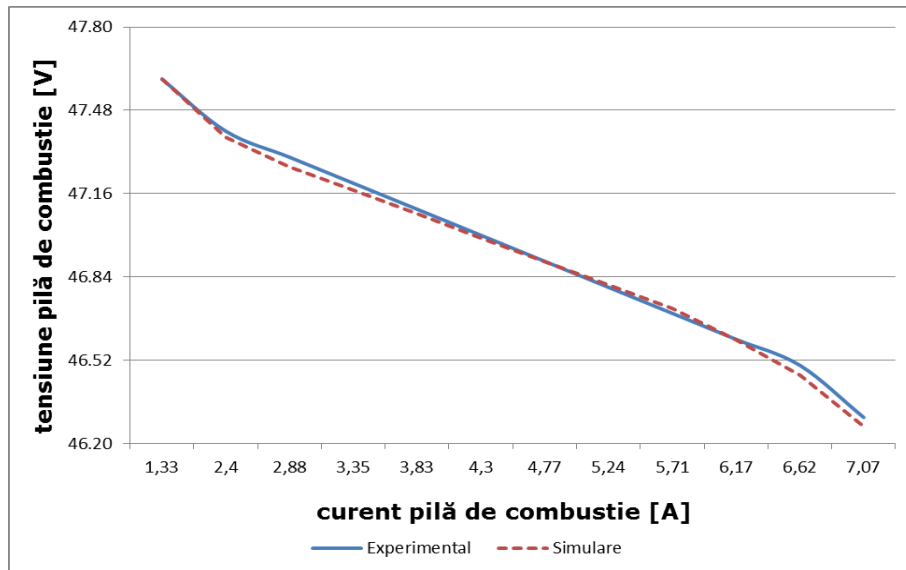


Fig. 7.23. Comparație între curbele obținute experimental și din simulări

Metoda pentru determinarea unui model matematic sub formă de polinom de gradul 5 a fost extinsă pentru o pilă de combustie comercială. Deoarece tensiunea variază într-un interval restrâns (sub 1,5 V), se poate afirma că modelul aproximează corect datele experimentale. Dezavantajul acestei metode de modelare este constituit de faptul că parametri empirici trebuie adaptați pentru fiecare tip de pilă de combustie și în funcție de condițiile de funcționare.

7.6. Concluzii

În acest capitol s-au prezentat principalele particularități instalării sistemelor cu pilă de combustie în diverse domenii: industria automobilelor, sectorul rezidențial, aparate electronice de mică putere, generare distribuită etc.

În aparență, pilele de combustie reprezintă o alternativă bună la sursele clasice pentru aplicații mobile, portabile (puteri mici și medii) și chiar staționare (puteri relativ mari). Cu toate acestea rămân o serie de probleme legate de exploatarea lor: pornire și dinamică relativ lente, activitate electrochimică la anod scăzută, cost ridicat etc.

Este regretabil că cercetarea în domeniul pilelor de combustie nu s-a bucurat de o dezvoltare rapidă, cum a fost cazul micro-electronicii. Legea lui Moore nu se aplică în acest caz. O analiză comparativă critică, scoate în evidență mai multe avantaje ale folosirii bateriilor convenționale, în detrimentul pilelor de combustie. O baterie de acumulatori are dimensiuni reduse, furnizează energie relativ curată, nu produce zgomot și este capabilă de a genera energie ori când este necesar, chiar și la temperaturi scăzute. Progresele și previziunile din domeniul pilelor de combustie, dau însă speranța că acestea vor putea, în viitorul apropiat, să înlocuiască cu succes sursele convenționale de energie.

Mare parte a sistemelor de propulsie pentru automobile, la nivel mondial, este reprezentată de motoarele cu ardere internă, care utilizează combustibili fosili. Un dezavantaj major al acestui tip de combustibili îl reprezintă emisiile poluante cu efect nociv asupra oamenilor și a mediului înconjurător. Sistemele cu pilă de combustie

reprezintă o alternativă intens cercetată în ultimul deceniu. Comparația pilelor de combustie și a motoarelor cu ardere internă nu trebuie făcută pentru punctul optim de funcționare. Aceste două tehnologii sunt diferite intrinsec și au caracteristici de eficiență energetică total diferite. Randamentul unui sistem de propulsie cu pilă de combustie și procesor de combustibil integrat este mai scăzut decât randamentul unui sistem cu pilă de combustie pe bază de hidrogen, dar totuși mai mare decât a unui motor cu ardere internă. Eficiența unei pile de combustie se diminuează dacă o pilă de combustie și un motor cu ardere internă sunt folosite într-o configurație hibrid. Dimensiunile sistemelor cu pilă de combustie trebuie să concureze cu dimensiunile unui motor cu ardere internă pentru a facilita înlocuirea. Principalul dezavantaj al pilelor de combustie, în fața motoarelor cu ardere internă este constituit de costuri.

La ora actuală există diverse prototipuri de autobuze cu propulsie electrică alimentată de la pile de combustie. În contextul reducerii nivelului de poluare urban, autobuzele cu pilă de combustie pe bază de hidrogen au un mare avantaj față de competitori (autobuzele diesel) deoarece au emisii poluante zero. Realimentarea cu hidrogen este mult mai facilă în cazul autobuzelor, deoarece acestea sunt exploatare aproape întotdeauna în cadrul unei „flote” și sunt alimentate de la o stație de centrală. Principalele obstacole în comercializarea autobuzelor cu pile de combustie sunt prețurile pilelor de combustie și durata lor de viață.

Media duratei de viață a unui vehicul este de aproximativ 10 până la 12 ani, dar timpul actual de funcționare este calculat la 3000-5000 de ore, din acest motiv se așteaptă ca pilele de combustie să aibă o durată de viață relativ egală.

Deși folosirea pilelor de combustie în automobile este un domeniu care a captat mai multă atenție, aplicațiile pentru generarea de energie staționară oferă oportunități mai mari pe piața mondială. O pilă de combustie pentru aplicații staționare poate fi proiectată la niveluri mai ridicate de tensiune și densități de curent mai mici, în acest caz pila fiind supradimensionată. Deoarece randamentul și tensiunea la bornele acesteia sunt direct proporționale, rezultă un randament superior, însă dimensiunile și costurile stack-ului sunt mai ridicate. Sistemele energetice staționare cu pilă de combustie se pretează pentru generarea distribuită, permițând companiilor creșterea capacității instalate, urmărind îndeaproape creșterea cererii pe piață, în loc să anticipeze cererea prin construirea de centrale electrice gigant.

Sistemele cu pilă de combustie pentru aplicații staționare beneficiază de posibilitatea alegerii unei configurații optime. Dacă există posibilitatea de livrare a energie produse în rețea, aceste sisteme pot fi construite pentru a furniza energie constantă. De asemenea pot fi realizate cu un sistem complex de condiționare de putere care să asigure adaptarea la condițiile de sarcină.

În aplicațiile staționare, folosirea unui electrolizor și recuperarea apei calde sunt mult mai facile de implementat. În cazul de cogenerare, se poate atinge un randament al întregului sistem mult mai ridicat (până la 90%).

Principala diferență dintre aplicațiile mobile și cele staționare o constituie subsistemul de condiționare de putere, acesta depinzând în mare măsură de modul de operare a ansamblului (de sine stătător, în paralel cu rețeaua sau ca sursă de energie de rezervă).

Economiile date de sistemele staționare cu pilă de combustie depind în mare parte de felul în care acestea sunt utilizate. Sistemele cu pilă de combustie pentru utilizatori individuali (mediu rezidențial sau comercial) sunt dimensionate pentru a acoperi întreaga sarcină și funcționează cu un factor de capacitate mic și un randament mediu relativ scăzut. Sistemele cu pilă de combustie dimensionate pentru a acoperi întreaga sarcină, cu excesul de energie vândut către rețea, devin

fiabile dacă utilizatorii doresc să cumpere energia electrică în exces la un preț rezonabil, sau dacă dețin de fapt sistemul cu pilă de combustie. Sistemele cu pilă de combustie dimensionate să acopere o parte din sarcină, funcționează cu un factor de capacitate ridicat și un randament mare, însă, utilizatorul depinde de rețeaua de distribuție a energiei electrice pentru puterea de vârf. Sistemele cu pilă de combustie în combinație cu baterii (sau ultracapacitoare) pentru putere de vârf de scurtă durată, pot fi dimensionate pentru a funcționa cu un factor de capacitate foarte mare, oferind astfel alimentarea sarcinii de bază și încărcarea bateriilor în afara orelor de vârf. În cazul sistemelor cu pile de combustie cu cogenerare de energie, trebuie să ia în considerare timpul de amortizare, cantitatea de căldură care poate fi recuperată și combustibilul care ar fi fost utilizat pentru a genera această cantitate de căldură. Generarea de urgență sau generarea distribuită, poate reprezenta o nișă de piață ideală pentru sistemele cu pilă de combustie.

Pentru aplicațiile portabile, cea mai bună variantă este considerată pila de combustie directă cu metanol. Acest tip de pilă nu este scump, nu necesită rezervor de hidrogen sub presiune și are performanțe electrochimice acceptabile. Materialele ideale pentru realizarea micropilelor de combustie pentru dispozitive electronice portabile, sunt reprezentate de metalele amorfe.

În finalul capitolului se prezintă un model matematic, sub formă de polinom de gradul 5, pentru regimul staționar al unei pile de combustie comerciale. Se poate afirma că modelul aproximează corect datele experimentale, însă această metodă de modelare necesită determinare parametrilor empirici pentru fiecare tip de pilă de combustie și de fiecare dată când condițiile de funcționare se modifică.

În continuare se prezintă o sinteză a contribuțiilor personale:

- realizarea unei analize detaliate, în viziune proprie, asupra principalelor domenii de utilizare a sistemelor cu pile de combustie;
- efectuarea unui studiu complex, a progreselor realizate, a situației curente și a perspectivelor din sectorul autovehiculelor rutiere și utilitare, în cea ce privește utilizarea pilelor de combustie ca alternativă la motorul cu ardere internă;
- investigarea aspectelor economice ale folosirii sistemelor cu pilă de combustie în diferite configurații pentru aplicații staționare;
- prezentarea progreselor realizate în domeniul nano-tehnologiilor pentru micropile de combustie;
- elaborarea unui model matematic propriu pentru cazul stack-urilor;
- realizarea unui stand experimental pentru efectuarea de măsurători pe o pilă de combustie comercială de tip PEM, aflată în dotarea Laboratorului de Energii Regenerabile al Departamentului de Electroenergetică din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara;
- validarea modelului propriu adaptat la nivel de pilă de combustie (stack) prin comparația cu datele experimentale.

8. CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII PERSONALE

Acest ultim capitol sintetizează o serie de concluzii generale rezultate în urma elaborării tezei de doctorat, contribuțiile originale aduse în cadrul tezei, modul de valorificare a rezultatelor obținute și direcțiile posibile de continuare și aprofundare a cercetărilor în domeniul abordat.

Elementele teoretice și practice prezentate în cadrul tezei de doctorat evidențiază următoarele concluzii cu caracter mai general:

- În privința analizei stadiului actual al evoluției surselor de energie, privind perspectiva oferită de către combustibilii fosili, sursa nucleară și SRE, concluziile cele mai semnificative sunt următoarele:
 - pe termen mediu, însemnând următoarele decenii, combustibilii fosili vor constitui surse prioritare de energie cu condiția utilizării unor noi tehnologii, cu randamente sporite și cu reducerea impactului asupra mediului;
 - pe termen lung, vor trebui găsite soluții alternative la combustibilii fosili, pentru a satisface nevoia de energie crescândă a omenirii;
 - în domeniul nuclear, revitalizarea va depinde de măsura în care guvernele, întreprinderile de afaceri și industria, vor găsi modalități practice de soluționare a problemelor legate de depozitarea reziduurilor, de schimbările climatice, de acordarea licențelor și de noi tehnologii;
 - SRE constituie pe termen lung o alternativă viabilă pentru producția de energie, atât pentru România și UE, cât și la nivel mondial;
 - la nivel național și european se remarcă progrese semnificative în extinderea generării de energie electrică din SRE, datorită implementării unei serii de programe comunitare.
- În privința rolului ce revine pilelor de combustie în strategia de extindere a utilizării energiilor regenerabile și respectării normelor de mediu, concluziile care se desprind sunt următoarele:
 - utilizarea pilelor de combustie ca sursă independentă de electricitate este oportună, din considerente de protecția mediului ambiant;
 - tehnologia pilelor de combustie se găsește în faza de penetrare a pieței, de trecere de la aplicațiile speciale (astronautică, domeniul militar, etc.) spre cele civile, dar și pentru alimentarea unor consumatori pretențioși în privința calității și continuității;
 - în prezent se constată puternice tendințe de îmbunătățire a tehnologiilor de fabricație a pilelor de combustie, respectiv de scădere continuă prețului de cost al acestora;
- În ceea ce privește modelarea pilelor de combustie pentru regimuri staționare și a sistemelor cu pilă de combustie, principalele concluzii sunt următoarele:
 - pila de combustie se comportă ca un generator de tensiune, cu rezistența internă puternic dependentă de curentul debitat, cauza principală fiind fenomenul de polarizare electrochimică a pilei:
 - pentru sarcini mici, apropiate de regimul de mers în gol, este vorba despre polarizarea de activare;
 - pentru sarcini mari, apropiate de sarcina limită, este vorba despre polarizarea de concentrație;

- la variația sarcinii, atingerea noului punct de echilibru în funcționarea pilei de combustie, se realizează în două etape:
 - într-o primă etapă foarte scurtă de zecimi de secundă, ca urmare a polarizării pilei, tensiunea la borne atinge exponențial, o valoare cvasi constantă (proporțională cu saltul de curent);
 - în etapa a doua, componenta dinamică se amortizează complet după câteva minute (atingerea valorilor de echilibru ai parametrilor termodinamici: temperatură, presiune și debit gaze).
- dacă pila de combustie funcționează în regim tampon cu un sistem de stocare al energiei, atunci este recomandat ca acesta să asigure alimentarea în timpul variațiilor și a vârfurilor de sarcină.
- În ceea ce privește integrarea pilelor de combustie în diverse aplicații care necesită energie electrică și/sau termică, se evidențiază următoarele concluzii:
 - pentru cazul aplicațiilor mobile, sistemele cu pilă de combustie oferă randament superior, în comparație cu motoarele cu ardere internă; principalele impedimente în folosirea lor pe scară largă, în industria auto, sunt prețul ridicat și o infrastructură de transport al hidrogenului prea puțin dezvoltată;
 - sistemele energetice staționare cu pilă de combustie se pretează pentru generarea distribuită, permițând companiilor creșterea capacității instalate, urmărind îndeaproape creșterea cererii pe piață, în loc să anticipeze cererea prin construirea de centrale electrice gigant;
 - principalele beneficii ale pilelor de combustie, care fac atractivă folosirea lor ca sursă independentă de electricitate (generare distribuită), sunt următoarele:
 - randament foarte bun;
 - pot fi amplasate în locații îndepărtate de sursele clasice de alimentare cu energie electrică (linii, centrale electrice locale, etc.);
 - flexibilitate ridicată față de combustibilul folosit;
 - reduce masiv dependența de hidrocarburi și implicit dependența de importuri (independentă energetică);
 - pentru aplicațiile portabile, cea mai bună variantă este considerată pila de combustie directă cu metanol, deoarece nu este scumpă, nu necesită rezervor de hidrogen sub presiune și are performanțe electrochimice acceptabile; materialele ideale pentru realizarea micropilelor de combustie pentru dispozitive electronice portabile, sunt reprezentate de metalele amorfe.

În continuare se prezintă sinteza principalelor contribuții originale, teoretice și aplicative, cuprinse în cadrul tezei de doctorat.

- În cadrul capitolului 2, având ca obiectiv prezentarea stadiului actual al evoluției sectorului energetic și a surselor regenerabile de energie (cu atenție specială România), pot fi enumerate următoarele contribuții:
 - s-a realizat o sinteză documentată, în viziunea proprie a autorului, asupra rolului și locului energiilor regenerabile în dezvoltarea durabilă, atât pe plan mondial, cât european și național;
 - elaborarea unei sinteze, documentată și argumentată, privind producerea de energie electrică în România din SRE;
 - identificarea beneficiilor pilelor de combustie, care le fac atractive în folosirea lor ca surse independente de energie electrică;
 - reliefați contribuției pe care o pot aduce pilele de combustie la limitarea gazelor cu efect de seră și la diminuarea schimbărilor climatice.
- Obiectivul capitolului 3 este trecerea în revistă a noțiunilor cu caracter general privitoare la funcționarea și construcția pilelor de combustie de tip PEM:
 - stabilirea locului care revine pilelor de combustie în contextul actual al surselor alternative de energie electrică;

- realizarea unei sinteze bibliografice într-o viziune proprie, graduală, asupra tuturor aspectelor legate de tipurile de pile de combustie și de tehnologiile aferente lor, în vederea utilizării lor în cadrul aplicațiilor mobile;
 - clasificarea într-o manieră proprie, multicriterială, a tipurilor de pile de combustie existente la ora actuală pe plan mondial;
 - realizarea unei sinteze documentate, în viziune proprie, bazată pe un amplu studiu bibliografic, a părților componente ale pilelor de combustie de tip PEM și a materialelor din care acestea sunt realizate;
 - realizarea unei sinteze, a principalelor noțiuni de termodinamică și electrochimie a pilelor de combustie de tip PEM.
- Capitolul 4 descrie modul în care variația principalilor parametri influențează funcționarea pilelor de combustie. Pe lângă parametri analizați intens în literatura de specialitate (temperatură și presiune de funcționare și debitele și gradul de umidificare al reactanților) sunt studiați în detaliu și parametri mai puțin discutați (rezistența internă, coeficientul de transfer și panta Tafel, densitatea de curent de schimb și limita acesteia). Contribuțiile aduse sunt următoarele:
- realizarea unei analize documentate, în viziune proprie, bazată pe un amplu studiu bibliografic, a sensibilității parametrilor interni;
 - efectuarea de măsurători pentru analiza influenței presiunii, temperaturii, umidificării și debitelor gazelor reactante;
 - prelucrarea și analiza datelor obținute în urma experimentelor;
 - identificarea posibilităților de folosire a curbelor de polarizare pentru dimensionarea și îmbunătățirea performanțelor pilelor de combustie;
 - realizarea unei sinteze a principalelor aspecte legate de bilanțul de masă și cel energetic a pilelor de combustie;
 - în baza celor prezentate în acest capitol, s-au realizat două aplicații numerice (anexele A4.1 și A4.2) pentru calculul debitelor de reactant.
- Capitolul 5 are ca obiectiv elaborarea unui model matematic aferent funcționării pilelor de combustie în regim staționar. Acest model evită divergența prin exprimarea funcțiilor logaritm și exponențială folosind dezvoltări în serii Taylor. Contribuțiile aduse sunt următoarele:
- realizarea unei sinteze bibliografice bine documentată, într-o viziune proprie, asupra tuturor aspectelor legate de modelarea și identificarea sistemelor utilizând pile de combustie pentru regimuri staționare;
 - prezentarea detaliată a două modele matematice din literatura de specialitate care reproduc cel mai fidel comportamentul unei pile de combustie de tip PEM;
 - realizarea unui model staționar simplificat pentru pilele de combustie de tip PEM, cu justificarea modelului ales și definirea clară a ipotezelor simplificatoare;
 - testarea modelului matematic propriu prin compararea cu modelul Kim și rezultate experimentale;
 - realizarea de măsurători pe o celulă o celulă de combustie de tip PEM din dotarea INH Râmnicu Vâlcea; validarea modelului propriu pentru diferite condiții de temperatură și presiune prin comparația cu datele experimentale.
- Capitolul 6 are ca obiectiv prezentarea posibilităților de realizare a sistemelor hibride cu pile de combustie și a modalității de control a puterilor debitate de surse. Se evidențiază următoarele contribuții:
- evidențierea limitărilor în funcționarea pilelor de combustie și necesitatea integrării acestora în sisteme hibrid și a dezvoltării unor strategii de control pentru aceste sisteme;

- dezvoltarea unei strategii de control care asigură alimentarea sarcinii într-un regim stabil și funcționarea în condiții optime a surselor;
 - realizarea unei metode de control activ al sistemelor hibride, eficientă la reglajul tensiunii la bornele sarcinii, care oferă flexibilitate în alegerea surselor;
 - realizarea unui stand experimental pentru validarea modelului și a rezultatelor simulării;
 - analiza răspunsului dinamic al pilei de combustie la variații în trepte a sarcinii, în scopul stabilirii întârzierilor necesare unei adaptări lente a pilei de combustie; acestea au fost integrate în sistemul de control;
 - analiza dinamică a sistemului hibrid în cazul variației sarcinii în trepte;
 - validarea strategiei de control propuse, în comparație cu rezultatele experimentale.
- Obiectivul capitolului 7 este de a descrie diversitatea domeniilor de utilizare a pilelor de combustie și vasta gamă de structuri a acestora. Se subliniază următoarele contribuții personale:
- realizarea unei analize detaliate, în viziune proprie, asupra principalelor domenii de utilizare a sistemelor cu pile de combustie;
 - efectuarea unui studiu complex, a progreselor realizate, a situației curente și a perspectivelor din sectorul autovehiculelor rutiere și utilitare, în cea ce privește utilizarea pilelor de combustie ca alternativă la motorul cu ardere internă;
 - investigarea aspectelor economice ale folosirii sistemelor cu pilă de combustie în diferite configurații pentru aplicații staționare;
 - prezentarea progreselor realizate în domeniul nano-tehnologiilor pentru micropile de combustie;
 - elaborarea unui model matematic propriu pentru cazul stack-urilor;
 - realizarea unui stand experimental pentru efectuarea de măsurători pe o pilă de combustie comercială de tip PEM, aflată în dotarea Laboratorului de Energii Regenerabile al Departamentului de Electroenergetică din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara;
 - validarea modelului propriu adaptat la nivel de pilă de combustie (stak) prin comparația cu datele experimentale.

Se remarcă faptul că din totalul de 11 lucrări proprii, menționate și în lista bibliografică, 10 sunt deja publicate. Dintre cele 10 lucrări publicate, 5 sunt publicate în țară și 5 în străinătate. O lucrare este cotate ISI ([Solomonesc2013]), 5 sunt indexate BDI – Scopus, Compendex, Inspec, IEEE ([Șurianu2010], [Vătău2012], [Vuc2010], [Vătău2011a], [Vătău2011b]), 1 a fost prezentată la o manifestare științifică locală ([Olariu2011a]), 2 au fost susținute în cadrul workshop-urilor organizate prin intermediul proiectului „Prin burse doctorale spre cercetarea de nivel european” ID 50783 ([Olariu2011b], [Olariu2012a]) și 2 sunt rapoarte științifice elaborate în cadrul programului de cercetare doctorală ([Olariu2011c], [Olariu2012b]).

Analizele teoretice și practice realizate în cadrul tezei de doctorat, precum și rezultatele obținute, deschid o serie de perspective și direcții de continuare și aprofundare ulterioară a cercetărilor în domeniul pilelor de combustie:

- validarea modelului matematic propriu pentru diferite tipuri de pile de combustie – după caz ajustarea parametrilor acestuia;
- realizarea unui model matematic pentru regimurile dinamice ale pilelor de combustie;
- identificarea posibilităților eficiente de integrare a pilelor de combustie în sisteme independente cu electrolizor sau procesor de combustibil;
- înglobarea sistemului de condiționare de putere și control în interiorul stack-urilor.

BIBLIOGRAFIE

1. [Ada2005] Adamson, K.-A., Fuel Cell Market Survey: Buses, Fuel Cell Today, Article 916, November, 2004;
2. [AmeHiFC] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm>;
3. [Amphlett 1996] Amphlett et al., J. Power Sources, 61, 183 (1996);
4. [Amphlett1995a] Amphlett J. C., Baumert R. M., Mann R. F., Peppley B. A. and Roberge P. R., Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, I. Mechanistic Model Development, Journal of the Electrochemical Society, No. 1, Jan. 1995, Vol. 142, pp. 1-8;
5. [Amphlett1995b] Amphlett J. C., Baumert R. M., Mann R. F., Peppley B. A. and Roberge P. R., Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, II. Empirical Model Development, Journal of the Electrochemical Society, No. 1, Jan. 1995, Vol. 142, pp. 9-15;
6. [Amphlett2006c] Amphlett J. C., Mann R. F., Peppley B. A., Roberge P. R. and Rodrigues A., A Model Predicting Transient Responses of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of Power Sources, No. 1-2, July-August, 1996, Vol. 61, pp. 183-188;
7. [Anre2012a] Raport ANRE privind rezultatele monitorizării pieței de energie electrică, octombrie 2012;
8. [ANRE2012b] RAPORT de monitorizare a sistemului de promovare a E-SRE în anul 2011;
9. [Anz2005] Anzicek J., Thompson M., DC/DC Boost Converter Design for Kettering University's GEM Fuel Cell Vehicle, Proceedings of Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo, pp. 307 – 316, 2005;
10. [Ard2009] Ardelean I., Contribuții privind alimentarea de la surse neconvenționale de energie a serviciilor proprii ale stațiilor electrice, teză de doctorat, Ed. Politehnica-Timișoara, Timișoara, 2009;
11. [Ardelean2006] Ardelean I., A long term viable alternative of „energy hunger” – regenerable energy sources capitalization, Proceedings of the International Conference on Modern Power Systems-MPS 2006, Cluj Napoca, Romania, November, 08-11, 2006, pp. 81-84;
12. [Ardelean2007] Ardelean I., Bărbulescu C., Vuc Ghe., Borlea I., Kilyeni St., Technical and financial feasibility of using fuel cells as back up source in a power system substation, Conferința Națională și Expoziția de Energetică - CNEE 2007, Sinaia, România, 07-09.11.2007, pp. 969-975;
13. [ASH1982] ASHRAE Handbook, 1981 Fundamentals, ASHRAE, Atlanta, GA, 1982;
14. [Atk1998] Atkins P. W., Physical Chemistry, Ed. VI, Oxford University Press, Oxford, 1998;
15. [Aud2003] Audring D., Balzer G., Operating stationary fuel cells on power system and microgrids, Power Tech Conference Proceedings, 2003 IEEE Bologna, vol. 4, pp. 1-6, 23-26 June 2003;
16. [Bar1980] Bard A. J., Faulkner L. R., Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, New York, 1980;
17. [Bar1999] Barbir F., Braun J., and Neutzler J., Properties of Molded Graphite Bi-Polar Plates for PEM Fuel Cells, International Journal on New Materials for Electrochemical Systems, No. 2, 1999, pp. 197-200;
18. [Bar2000a] Barbir F., Braun J., Development of Low Cost Bi-Polar Plates for PEM Fuel Cells, Proc. Fuel Cell 2000 Research & Development, Strategic Research Institute Conference, Philadelphia, September 2000;

19. [Bar2000b] Barbir F., Fuchs M., Husar A., Neutzler J., Design and Operational Characteristics of Automotive PEM Fuel Cell Stacks, Fuel Cell Power for Transportation, SAE SP-1505, SAE, Warrendale, PA, 2000, pp. 63–69;
20. [Bar2002] Barbir, F., T. Maloney, T. Molter, and F. Tombaugh, Fuel Cell Stack and System Development: Matching Market to Technology Status, in Proc. 2002 Fuel Cell Seminar (Palm Springs, CA, November 18–21, 2002), pp. 948–951;
21. [Bar2003a] Barbir F., Braun J., Neutzler J., Properties of Molded Graphite Bi-Polar Plates for PEM Fuel Cells, International Journal on New Materials for Electrochemical Systems, No. 2, 1999, pp. 197–200;
22. [Bar2003b] Barbir, F., System Design for Stationary Power Generation, in W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger (editors), Handbook of Fuel Cell Technology – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 4, J. Wiley, New York, 2003, pp. 683–692;
23. [Ber1992] Bernardi D. M., Verbrugge M. W., A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139, 1992, p. 2477;
24. [Ber2000]18. Berlowitz, P. J., and C. P. Darnell, Fuel Choices for Fuel Cell Powered Vehicles, SAE Paper No. 2000-01-0003, in Fuel Cell Power for Transportation 2000, SAE SP-1505, SAE, Warrendale, PA, 2000, pp. 15–25;
25. [Bernardi1992] Bernardi and M. Verbrugge, J. Electrochem. Soc., 139, 2477 (1992);
26. [Bev1997] Bevers D., Wöhr M., Simulation of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrode, Journal of Applied Electrochemistry, No. 11, Nov. 1997, Vol.27, pp. 1254-1264;
27. [Boc1969] Bockris J.O'M., Srinivasan S., Fuel Cells: Their Electrochemistry, McGraw-Hill, New York, 1969;
28. [Boettner2002] Boettner et al., Transaction of the ASME, 124, 20 (2002);
29. [Bos1965] Bosnjakovic F., Technical Thermodynamics, Holt Rinehart and Winston, New York, 1965;
30. [Bos2010] Boscaino V., Collura R., Capponi G., Marino, F., A fuel cell-battery hybrid power supply for portable applications, Power Electronics Electrical Drives Automation and Motion (SPEEDAM), 2010 International Symposium on, pp.580-585, 14-16 June 2010;
31. [Bre2012] Breaz E., Fei Gao, Manfeng Dou, Timovan R., Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cell with integrated humidifier for mobile applications, Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC), 2012 IEEE, pp. 1-6, 18-20 June 2012;
32. [Buc2000] Buchi F. N., Scherer G. G., Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, No. 3, 2000, pp. A181–A188;
33. [Busquet2004] S. Busquet, C.E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer, A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell, CENERG/E.N.S.M.P., Rue Claude Daunesse, Les Lucioles - BP207, Sophia Antipolis Cedex 06904, France;
34. [Car1988] Carpetis C., Storage, Transport and Distribution of Hydrogen, in J. Nitsch (editor), Hydrogen As an Energy Carrier, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1988;
35. [CE/2009/28] Directiva 2009/28/CE a Parlamentului European și a Consiliului;
36. [CE/77/2001] Directiva Europeană 2001/77/EC 27, Promovarea energiei electrice produse din surse regenerabile pe piața unică de energie, 27 septembrie 2001;

37. [CFCRA] ReliOn I-1000 Model J48C second interim system performance report, Technical Bulletin: TB-07-002, The Center for Fuel Cell Research and Applications, July 2004;
38. [Cha2003] Chalk S., Davis P., Devlin P., Gronich S., Milliken J., Freedom-CAR and hydrogen fuel cell initiatives, Eighth Grove Fuel Cell Symposium, London, September, 2003;
39. [Chamberlin1995] Chamberlin C.E., Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation, Journal of the Electrochemical Society, No. 8, August 1995, Vol. 142, pp. 2670-2674;
40. [Che2003] Chen E., Thermodynamics and Electrochemical Kinetics, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003;
41. [Cle2003a] Cleghorn S., Kolde J., Liu W., Catalyst Coated Composite Membranes, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3, Fuel Cell Technology and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2003, pp. 566-575;
42. [Cle2003b] Cleghorn S.J.C., A portfolio of cost effective MEA products, Eighth Grove Fuel Cell Symposium, London, September, 2003;
43. [CME2002] Consiliul Mondial al Energiei (CME) - Energie pentru lumea de mâine să acționăm acum. Declarația CME 2000, Editura Academiei Române și Editura AGIR, București, 2002;
44. [Con1977] Le Conti A. B., Fragala A. R., Boyack J. R., Solid Polymer Electrolyte Electrochemical Cells: Electrode and Other Materials Considerations, Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, in Proc. the Electrochemical Society, PV 77-6, Pennington, NJ, 1977, p. 354;
45. [CorDrGB] <http://www.corrosion-doctors.org/Biographies/GroveBio.htm>;
46. [Cro2005] Croper, M., Fuel Cell Market Survey: Niche Transport, Fuel Cell Today, Article 823, June 2004;
47. [DOE1994] Allison Gas Turbine Division, Research and Development of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells for Transportation Applications, Initial Conceptual Design, Report to U.S. DOE, Contract No. DE-AC02-90CH10435, Report No. EDR 16194, 1994;
48. [DoE2000] Raportul anual U.S. Department of Energy, Office of Advanced Automotive Technologies, Washington, D.C., October 2000, pp. 79-84;
49. [DOE2001] U.S. Department of Energy, Office of Advanced Transportation Technologies, 2001 Annual Progress Report: Fuel Cell for Transportation, Washington, D.C., December 2001;
50. [DOE2005] <http://www.eia.doe.gov>, U.S. Energy Information Administration, Department of Energy;
51. [Doy2003] Doyle M., Rajendran G., Perfluorinated Membranes, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3, Fuel Cell Technology and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2003, pp. 351-395;
52. [Ebe2004] Ebesui A. M., Boccuzzi C. V., Ett G., Janolio G., Saiki G. Y., Jardini J.A., Ellern M., Ett V., Development and tests of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) for stationary generation, Transmission and Distribution Conference and Exposition: Latin America, 2004 IEEE/PES, pp. 605-610, 8-11 Nov. 2004;
53. [ECSDigi] Journal of Electrochemical Society-ECS Digital Library, Journal of Power Sources-Elsevier, Journal of Hydrogen Energy-Elsevier;
54. [Eis1986] Eisman G. A., The physical and mechanical properties of a new perfluorosulfonic acid ionomer for use as a separator/membrane in proton exchange 108 PEM Fuel Cells: Theory and Practice processes, Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes, in Proc. The Electrochemical Society, PV 86-13, Pennington, NJ, 1986, pp. 156-171;

55. [Energreen] Gheorghe Voicu, Impactul parcurilor eoliene asupra mediului, <http://energreen.strainu.ro/>;
56. [EREC2008] Renewable energy Technology Roadmap 20% by 2020, European Renewable Energy Council, <http://www.erec.org/>, 2008;
57. [Fad2006] Fadali H., El-Saadany E.F., Improved Interface and Efficiency of Fuel Cell Inverter System, 12th International Conference on Harmonics and Quality of Power, 2006;
58. [Fad2008] Hani Fadali Fuel Cell Distributed Generation: Power Conditioning, Control and Energy Management, teză de doctorat, Waterloo, Ontario, Canada, 2008;
59. [Famouri2003] Famouri P., Gemmen R.S., Electrochemical Circuit Model of a PEM Fuel Cell, Proceedings of IEEE Power Engineering Society Summer Meeting, July 2003, Toronto, Canada, 0-7803-7990-X/03;
60. [FCRev2005] Fuel Cell Review, Imaging sheds new light on fuel cell performance, Volume 2, Issue 5, Oct./Nov., 2005, ISSN 1743-3029;
61. [Fro2000] Fronk, M. H., D. L. Wetter, D. A. Masten, and A. Bosco, PEM Fuel Cell System Solutions for Transportation, SAE Paper No. 2000-01-0373, in Fuel Cell Power for Transportation 2000, SAE SP-1505, SAE, Warrendale, PA, 2000, pp. 101-108;
62. [Fuchs2000] Fuchs M., Barbir F., Development of Advanced, Low-Cost PEM Fuel Cell Stack and System Design for Operation on Reformate Used in Vehicle Power Systems, Transportation Fuel Cell Power Systems, 2000;
63. [Ful1992] Fuller T., Newman J., Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139, 1992, p. 1332;
64. [Fuller 1993] Fuller and J. Newman, J. Electrochem. Soc., 140, 1218 (1993);
65. [Gag2005] Gagliardi F., Pagano M., Velotto G., Fuel Cell design for stationary electric power applications, Power Tech, 2005 IEEE Russia, pp.1-6, 27-30 June 2005;
66. [Gas2003] Gasteiger H. A., Gu W., Makharia R., Mathias M. F., Catalyst Utilization and Mass Transfer Limitations in the Polymer Electrolyte Fuel Cells, Electrochemical Society Meeting, Orlando, FL, September 2003;
67. [Gil1993] Gileadi E., Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Material Scientists, VCH Publishers, New York, 1993;
68. [Got1997] Gottesfeld S., Zawodzinski T. A., Polymer Electrolyte Fuel Cells, Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 5, Wiley-VCH, New York, 1997;
69. [HG1535/2003] HG nr. 1535/18.12.2003, Aprobarea Strategiei de valorificare a surselor regenerabile de energie, (MO nr. 8/07.01.2004);
70. [HGR443/2003] HG nr. 443/10.04.2003, Promovarea producerii de energie electrică din surse regenerabile de energie (MO nr. 288/24.04.2003);
71. [Hir1994] Hirschenhofer J. H., Stauffer D. B., and Engleman R. R., Fuel Cells: A Handbook, U.S. Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center, DOE/METC-94/1006, January 1994;
72. [Hol2005] Holland K., Shen M., Peng F.Z., Z-Source Inverter Control for Traction Drive of Fuel Cell - Battery Hybrid Vehicles, Conference Record of the 2005 Industry Applications Conference, Vol. 3, pp. 1651 - 1656, 2005;
73. [Hoo2003] Hoogers, G., Automotive Applications, in G. Hoogers (editor), Fuel Cell, Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003;
74. [ICAO] Dangerous Goods Panel (DGP), 22nd meeting, International Civil Aviation Organization, Montréal, 5 To 16 October 2009;
75. [INH2010] Culcer M., Varlam M., Ionete R.E., Stanciu V., Carcadea E., Iliescu M., Enache A., Răceanu M., Pătularu L., Ebrașu D., Tanislav V., Pile de combustie – între teorie și practică, Ed. Conphys, ISBN: 978-973-750-197-4, Rm. Vâlcea, 2010;
76. [Ior2003] Iorio T., Yasuda K., Siroma Z., Fujiwara N., Miyazaki Y., Journal of Electrochemical Society, No. 150, 2003, A1225;

77. [Jan2001] Janssen G. J. M., Overvelde M. L. J., Water transport in the protonexchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient, *Journal of Power Sources*, Vol. 101, 2001, pp. 117–125;
78. [Jeo1979] Jeo R. S., McBreen J., Transport Properties of Nafion Membranes in Electrochemically Regenerative Hydrogen/Halogen Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 126, 1979, p. 1682;
79. [Jia2006a] Jiang Z., Dougal R.A., A Compact Digitally Controlled Fuel Cell/Battery Hybrid Power Source, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, Vol. 53(4), pp. 1094 – 1104, 2006;
80. [Jia2006b] Jiang Z., Power Management of Hybrid Photovoltaic-Fuel Cell Power Systems, *IEEE Power Engineering Society General Meeting*, 2006;
81. [Jia2007] Jiang Z., Gao L., Dougal R.A., Adaptive Control Strategy for Active Power Sharing in Hybrid Fuel Cell/Battery Power Sources, *IEEE Transaction on Energy Conversion*, Vol. 22(2), pp. 507 – 515, 2007;
82. [JoinArnold2005]http://www.joinarnold.com/pdf/hydrogen_highway_eo.pdf, California's Governor Executive Order S-7-04, 2004;
83. [Joo2012] Dong-Myoung Joo, Dong-Gyun Woo, Dae-Wook Kim, Byoung-Kuk Lee, Control algorithm for portable fuel cell-battery hybrid system, *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2012 IEEE, pp.1430-1435, 9-12 Oct. 2012;
84. [Kat2000] Kato N., Murao T., Fujii K., Aoiki T., Muroyama S., 1 kW portable fuel cell system based on PEFCs, *Telecommunications Energy Special Conference, 2000. TELESCON 2000 The Third International*, pp.209-213, 2000;
85. [Kim1995] Kim J., Lee S.-M., Srinivasan S., Chamberlain C. E., Modeling of Proton Exchange Fuel Cell Performance with an Empirical Equation, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 8, 1995, pp. 2670–2674;
86. [Kim2005] Kim M.J., Peng H., Lin C.C., Stamos E., Tran D., Testing, Modeling, and Control of a Fuel Cell Hybrid Vehicle, *Proceedings of the 2005 American Control Conference*, Vol. 6, pp. 3859 – 3864, 2005;
87. [Kim2006] Kim M.J., Peng H., Combined Control/Plant Optimization of Fuel Cell Hybrid Vehicles, *American Control Conference*, 2006;
88. [Kja2007] Kjärstad Jan, Johnsson Filip, The European power plant infrastructure – Presentation of the Chalmers energy infrastructure database with applications, *Energy Policy*, Volume 35, Issue 7, Julie 2007, pp. 3643-3664, ISSN 0301-4215;
89. [Kon2003] Konrad G. M., Sommer B. Loschko, Schell A., Docter A., System Design for Vehicle Applications: DaimlerChrysler, in W. Vielstich, *Handbook of Fuel Cell Technology – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 4, J. Wiley, New York, 2003, pp. 693 - 713;
90. [Kur1975] Kurzon F. L., Ahlborn B., Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output, *American Journal of Physics*, Vol. 43, 1975, pp. 22–24;
91. [Lar2003] Larminie J., Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, Ed. II, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2003;
92. [Lee1998] Lee J.H., Lalk T.R., Appleby A.J., Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks, *Journal of Power Sources* 1998;70:258–68;
93. [Leit2005] Leitman J.D., Hansraj C.M., Carbonate Fuel Cells Convert Waste Gases into Useful Energy, *European Fuel Cell Forum*, Switzerland, July, 5-8, 2005;
94. [Les2001] Lester, L. E., Fuel Cell Power Electronics, *Fuel Cells Bulletin*, No. 25, 2001, pp. 5–9;
95. [Lom1998] Lomax F. D. Jr., James B. D., Baum G. N., Thomas C. E., Detailed Manufacturing Cost Estimates for Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells for Light Duty Vehicles, Directed Technologies, Report to U.S. DOE, Contract No. DE-AC02-94CE50389, 1998;

96. [Luk2001] Lukas M.D., Kwang Y. L., Ghezal A.H., Performance Implications of Rapid Load Changes in Carbonate Fuel Cell Systems, Proceedings IEEE Power Engineering Society Winter Meeting, 2001, Vol. 3, pp. 979-984
97. [MacHi] <http://www.machine-history.com/Direct%20Methanol%20Fuel%20Cell>
98. [Maj1989] Majumdar A., Tien C. L., Fractal Network Model for Contact Conductance, Joint ASME/AIChE National Heat Transfer Conference, (Philadelphia, PA, 1989), pp. 1-9;
99. [Mann2000] Mann et al., J. Power Sources, 86, 173 (2000);
100. [Mas2003] Masten D. A., Bosco A. D., System Design for Vehicle Applications: GM/Opel, in W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger (editors), Handbook of Fuel Cell Technology – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 4, J. Wiley, New York, 2003, pp. 714-724;
101. [Mat2003] Mathias M. F., Roth J., Fleming J., Lehnert W., Diffusion Media Materials and Characterization, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3 Fuel Cell Technology and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2003, pp. 517-537;
102. [MatWeb] MatWeb Materials Properties Data, <http://www.matweb.com>;
103. [ME2010] Ministerul economiei, Elemente de strategie energetică pentru perioada 2011 – 2035, 2010;
104. [MFCBU] http://batteryuniversity.com/learn/article/the_miniature_fuel_cell;
105. [Mic1996]17. Michel, F., H. Fieseler, G. Meyer, and F. Theissen, Onboard Equipment for Liquid Hydrogen Vehicles, in T. N. Veziroglu et al. (editors), Hydrogen Energy Progress XI, Vol. 2 (International Association for Hydrogen Energy, Coral Gables, FL, 1996), pp. 1063-1077;
106. [Mis2004] Mishra V., Yang F., Pitchumani R., Electrical Contact Resistance Between Gas Diffusion Layers and Bi-Polar Plates in a PEM Fuel Cell, in Proc. 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology (Rochester NY, 2004);
107. [Mot2000] Motupally S., Becker A. J., Weidner J. W., Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 147, 2000, p. 3171;
108. [NAAWtW] Well-to-Wheel Energy Use and Greenhouse Gas Emissions of Advanced Fuel/Vehicle Systems, North American Analysis. Report by General Motors in cooperation with Argonne National Laboratory, BP Amoco, ExxonMobil and Shell, 2001;
109. [Naf2004] Nafion product sheet, Dupont NAE101, February 2004;
110. [Nas2004] Nasiri A., Rimmalapudi V.S., Emadi A., Chmielewski D.J., Al-Hallaj S., Active Control of a Hybrid Fuel Cell – Battery System, 4th International Power Electronics and Motion Control Conference, Vol. 2, pp. 491 – 496, 2004;
111. [New1991] Newman J., Electrochemical Systems, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991;
112. [Nguyen1993] Nguyen and R. White, J. Electrochem. Soc., 140, 2178 (1993);
113. [Ogu1984] Ogumi Z., Takehara Z., Yoshizawa S., Gas Permeation in SPE Method, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 131, 1984, p. 769;
114. [Olariu2011a] **Olariu Adrian Flavius**, Șurianu Flavius Dan, "PEM type fuel cell operating regimes. Critical study", Zilele Academice Timișene, ZAT2011, Timișoara, România, Mai 2011;
115. [Olariu2011b] **Olariu Adrian Flavius**, "PEM type Fuel Cell Operating Regimes. Critical Study", Workshop nr. 2 "Cercetări doctorale în domeniul tehnic" Contract: POSDRU/88/1.5/S/50783 "Prin burse doctorale spre cercetare de nivel european", Universitatea "Politehnica" din Timișoara, Timișoara, România, Noiembrie 2011;
116. [Olariu2011c] **Olariu Adrian Flavius**, Raport științific nr.1 cu rezultate intermediare ale cercetării, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, Facultatea de Electrotehnică și Electroenergetică, Departamentul de Electroenergetică, Timișoara, 2011;

117. [Olariu2012a] **Olariu Adrian Flavius**, Power Quality Improvements based on Voltage Measurements, Workshop nr. 3 "Cercetări doctorale în domeniul tehnic" Contract: POSDRU/88/1.5/S/50783 "Prin burse doctorale spre cercetare de nivel european", Universitatea din Oradea, Oradea, România, Iunie 2012.
118. [Olariu2012b] **Olariu Adrian Flavius**, Raport științific nr.2 cu rezultate intermediare ale cercetării, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, Facultatea de Electrotehnică și Electroenergetică, Departamentul de Electroenergetică, Timișoara, 2012;
119. [Pag1996] Paganin V. A., Ticianelli E. A., and Gonzales E. R., Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 26, 1996, pp. 297–304;
120. [Pap2003] Papageorgopoulos D.C., de Bruijn F.A., *J ECS*, No. 149, 2003, A140;
121. [Pau2003] Paulson L.D., Will fuel cells replace batteries in mobile devices?, *Computer*, vol. 36, no. 11, pp.10,12, Nov. 2003;
122. [Pay2009] Payne T., Fuel cell durability and Performance, The Knowledge Press Inc., US Brookline, 2009;
123. [Peh2000] Pehnt M., Life-Cycle Analysis of Fuel Cell System Components, in W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger (editors), *Handbook of Fuel Cell Technology – Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 4, J. Wiley, New York, 2003), pp. 1293–1317;
124. [PES2005] *IEEE Power & Energy Magazine*, vol.3, no.4, pp.39,48, July-Aug. 2005;
125. [Pre2004] Prencipe M., Pagliarini F., The use of low power fuel cells for power supply of mobile or stationary electrical apparatuses, *Telecommunications Energy Conference, 2004 INTELEC 2004. 26th Annual International*, pp. 83-87, 19-23 Sept. 2004;
126. [Qi2003] Qi Z., Kaufman A., Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 113, 2003, pp. 37–43, Main Cell Components, Materials Properties and Processes 109;
127. [Raj2000] Rajashekara K., Propulsion System Strategies for Fuel Cell Vehicles, *SAE 2000 World Congress*, Detroit, MI, 2000;
128. [Ral2002] Ralph T. R., Hogarth M. P., Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, Part I: The Cathode Challenges, *Platinum Metals Review*, Vol. 46, No. 1, 2002, pp.3–14;
129. [Ro1998] Ro K., Rahman S., Two-Loop Controller for Maximizing Performance of a Grid-Connected Photovoltaic – Fuel Cell Hybrid Power Plant, *IEEE Transaction on Energy Conversion*, Vol. 13(3), pp. 276 – 281, 1998;
130. [Sad2000] Sadler, M., R. P. G. Heath, and R. H. Thring, Warm-up Strategies for a Methanol Reformer Fuel Cell Vehicle, *SAE Paper No. 2000-01-0371*, in *Fuel Cell Power for Transportation 2000*, SAE SP-1505, SAE, Warrendale, PA, 2000, pp. 95–100;
131. [Sae2002] Saeks R., Cox C.J., Neidhoefer J., Mays P.R., Murray J.J., Adaptive Control of a Hybrid Electric Vehicle, *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, Vol. 3(4), pp. 213 – 234, 2002;
132. [Sak1986] Sakai T. H., Takeraka, Torikai E., Gas Diffusion in the Dried and Hydrated Nafions, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 133, No. 1, 1986, pp. 88–92;
133. [Sas2004] Sasikumar G., Ihm J. W., Ryu H., Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading, *Journal of Power Sources*, Vol. 132, 2004, pp. 11–17;
134. [Sch2005] Schiffer J., Bohlen O., DeDoncker R.W., Sauer D.U., Kyun Y.A., Optimized Energy Management for Fuel Cell-Supercap Hybrid Electric Vehicles, *IEEE Conference on Vehicle Power and Propulsion*, pp. 341 – 348, 2005;
135. [She2007] Shen M., Hodek S., Peng F.Z., Control of the Z-Source Inverter for FCHEV with the Battery Connected to the Motor Neutral Point, *IEEE Power Electronics Specialists Conference*, pp. 1485 – 1490, 2007;

136. [Sla1983] Slade R. C. T., Hardwick A., Dickens P. G., Investigation of H⁺ motion in NAFION film by pulsed iH NMR and A.C. conductivity measurements, *Solid State Ionics*, Vols 9–10, Part 2, 1983, p. 1093;
137. [Smi1958] Smits F. M., Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe, *Bell System Technical Journal*, May 1958, pp. 711–718;
138. [Smi2002] Smith J.A., Nehrir M.H., Gerez V., Shaw S.R., A Broad Look at the Workings, Types and Applications of Fuel Cells, *Proceedings, IEEE Power Engineering Society Summer Meeting, Chicago IL, July 2002, Vol. 1*, pp. 70-75;
139. [Sol2005] Solero L., Lidozzi A., Pomilio J.A., Design of Multiple-Input Power Converter for Hybrid Vehicles, *IEEE Transactions on Power Electronics*, Vol. 20(5), pp. 1007 – 1016, 2005;
140. [Spi2001] Springer T.E., Rockward T., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S., *JECS*, No. 148, 2001, A11;
141. [Spi2008] Colleen Spiegel, *PEM fuel cell modeling and simulation using MatLab*, Academic Press, ISBN: 978-0-12-374259-9, 2008;
142. [Spr1991] Springer T. E., Zawodzinski T. A., and Gottesfeld S., Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, 1991, pp. 2334–2342;
143. [Springer1991] T. Springer et al., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2334 (1991);
144. [Sto2003] Stone R., *Competing Technologies for Transportation*, in G. Hoogers (editor), *Fuel Cell Technology Handbook* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2003);
145. [Sur2007] Şurianu F.D., *Economia hidrogenului - de la utopie la realism*, *Buletinul AGIR, Anul XII, nr.3, iulie-sept.*, Bucureşti, 2007, ISSN 1224-7928, pp. 83-87;
146. [Sur2012] Şurianu F.D., Borlea I., Jigoria-Oprea D., Luştrea B., *Comparative Study of the Opportunity to Use Renewable Energy Sources to Supply Residential Consumers*, *Renewable Energy & Power Quality Journal*, No.10, ISSN 2172-038X, pp. 230-233, Santiago de Compostela, Spain, 25 April 2012;
147. [Şurianu2010] Şurianu Flavius Dan, **Olariu Adrian Flavius**, Technical solution to alert the working staff to the dangerous values of the currents induced in the conductors of the disconnected circuit of a double circuit overhead power line, *Proceedings of the 45th International Universities' Power Engineering Conference, UPEC2010, Cardiff, Wales - UK*, ISBN: 978-0-9565570-0-1, pp. 1-6, September 2010;
148. [Tac2000] Tachtler J. T., Dietsch G. Goetz, *Fuel Cell Auxiliary Power Unit – Innovation for the Electric Supply of Passenger Cars*, *SAE Paper No. 2000-01-0374*, in *Fuel Cell Power for Transportation 2000* Warrendale, 2000, pp. 109 -117;
149. [Tar2011] Tarca M.J., Tai-Sik Hwang, Sung-Yeul Park, *Design and operation of an autonomous fuel cell-supercapacitor power system for portable applications*, *Power Electronics and ECCE Asia (ICPE & ECCE)*, 2011 IEEE 8th International Conference on, pp. 2367-2373, May 30 2011-June 3 2011;
150. [Tha2012] Thangavelautham J., Strawser D., Mei Yi Cheung, Dubowsky S., *Lithium hydride powered PEM fuel cells for long-duration small mobile robotic missions*, *Robotics and Automation (ICRA)*, 2012 IEEE International Conference on, pp. 415-422, 14-18 May 2012;
151. [Tho2000] Thomas C. E., James B. D., B. D. Lomax B. D. Jr., Kuhn I. F. Jr., *Fuel Options for the Fuel Cell Vehicle: Hydrogen, Methanol or Gasoline?* *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 25, No. 6, 2000, pp. 551–568;
152. [Tho2005] Thounthong P., Rael S., Davat B., *Control of Fuel Cell/Supercapacitors Hybrid Power Sources*, 31st Annual Conference of IEEE Industrial Electronics Society, 2005;
153. [Tom2006] Tomasi A., Concina M., Grossoni M., Caracino P., Blanchard J., *Field Applications: Fuel Cells as Backup Power for Italian Telecommunication Sites*, *Telecommunications Energy Conference, 2006. INTELEC '06. 28th Annual International*, pp.1-8, Sept. 2006;

154. [Tom2007] Tomasi A., Modena S., Modeling and Control of Proton Exchange Membrane and Solid Oxide Fuel Cells for Stationary Systems, Control and Automation, 2007. ICCA 2007, IEEE International Conference on, pp. 971-975, May 30 2007-June 1 2007;
155. [Uri2001] Uribe, F. A., and T. A. Zawodzinski, Effects of Fuel Impurities on PEM Fuel Cell Performance, in Proc. 201st ECS Meeting, Vol. 2001-2, Abstract No. 339, San Francisco, 2001;
156. [Uri2002a] Uribe F., Zawodzinski T., Valerio J., Bender G., Garzon F., Saab A., Rockward T., P. Adcock, J. Xie, and W. Smith, Fuel cell electrode optimization for operation on reformat, Proc. 2002 Fuel Cells Lab R&D Meeting, DOE Fuel Cells for Transportation Program, Golden, CO, May 9, 2002;
157. [Uri2002b] Uribe, F. A., S. Gottesfeld, and T. A. Zawodzinski Jr., Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, Journal of Electrochemical Society, Vol. 149, 2002, p. A293;
158. [Vah2006] Vahidi A., Stefanopoulou A., Peng H., Current Management in a Hybrid Fuel Cell Power System: A Model-Predictive Control Approach, IEEE Transactions on Control Systems Technology, Vol. 14(6), pp. 1047 – 1057, 2006;
159. [Vătău2011a] Vătău Doru, Șurianu Flavius Dan, **Olariu Adrian Flavius**, Flaviu Frigură-Iliasa, Power Facilities Environmental Impact. Neuro-Fuzzy Methods Approach, Proceedings of the European Computing Conference, ECC '11, Paris, France, ISBN: 978-960-474-297-4, pp. 164-169, Aprilie 2011;
160. [Vătău2011b] Vătău Doru, Șurianu Flavius Dan, Bianu A.E., **Olariu Adrian Flavius**, Considerations on the Electromagnetic Pollution Produced by High Voltage Power Plants, Proceedings of the European Computing Conference, ECC '11, Paris, France, ISBN: 978-960-474-297-4, pp. 182-186, Aprilie 2011;
161. [Vătău2012] Vătău Doru, Șurianu Flavius Dan, **Olariu Adrian Flavius**, Power Quality Level Measurement and Estimation Issues, Proceedings of the The 6th International Conference on Advanced Engineering Computing and Applications in Sciences, ADVCOMP 2012, Barcelona, Spania, pp. 1-6, ISBN: 978-1-61208-237-0, Septembrie 2012.
162. [Ver1989] Verbruge M., Methanol Diffusion in Perfluorinated Ion-Exchange Membranes, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136, 1989, p. 417;
163. [Vuc2010] Vuc Gheorghe, Borlea Ioan, Kilyeni Ștefan, Bărbulescu Constantin, Jigoria-Oprea Dan, **Olariu Adrian Flavius**, Probabilistic approach for reference regimes development for expert systems on electrical distribution network diagnosis, Proceedings of the 45th International Universities' Power Engineering Conference, UPEC2010, Cardiff, Wales - UK, ISBN: 978-0-9565570-0-1, pp. 1-6, September 2010;
164. [Wan2004] Wang Lin, Hongtan Liu, Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields, Journal of Power Sources;
165. [Wea1988] Weast R. C., Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988;
166. [Wei2000] Weiss M. A., Heywood J. B., Drake E. M., Schafer A., AuYeung F. F., On the Road in 2020. A Life-Cycle Analysis of New Automobile Technologies, Massachusetts Institute of Technology, Boston, 2000;
167. [WikiAFC] http://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_fuel_cell
168. [WikiFC] http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell#History;
169. [WikiMCFC] http://en.wikipedia.org/wiki/Molten_carbonate_fuel_cell
170. [WikiPAFC] http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid_fuel_cell
171. [WikiPC] http://ro.wikipedia.org/wiki/Pile_de_combustie;
172. [WikiSOFC] http://en.wikipedia.org/wiki/Solid_oxide_fuel_cell
173. [Wil1996] Wilkinson D. P., Lamont G. J., Voss H. H., Schwab C., Method of fabricating an embossed fluid flow field plate, U.S. Patent #5, 527, 363, 1996;

174. [Wil2005] Williams M.C., Marut H.C., Distributed Generation - Molten Carbonate Fuel Cells, CFC Symposium, Toulouse, France, August, 29-September, 1, 2005;
175. [Wil2006] Wilhelm A.N., Surgenor B.W., Pharoah J.G., Design and evaluation of a micro-fuel-cell-based power system for a mobile robot, Mechatronics, IEEE/ASME Transactions on , vol. 11, no. 4, pp. 471-476, Aug. 2006;
176. [Wil2011] Williamson Z., Kim Daejoong, Chun Dae-Keun, Lee Tonghun, Squibb Cody, Experimental evaluation of cell temperature effects on miniature, air-breathing PEM fuel cells, Applied Thermal Engineering, Volume 31, Issues 17-18, December 2011, Pages 3761-3767, ISSN 1359-4311;
177. [Wöhr1998] Wöhr M., Bolwin K., Schnurnberger W., Fischer M., Neubrand W. and Eigenberger G., Dynamic Modeling and Simulation of a Polymer Membrane Fuel Cell Including Mass Transport Limitation, International Journal of Hydrogen Energy, No. 3, Vol. 23, March 1998, pp. 213-218;
178. [Woo2012] Dong-Gyun Woo, Yun-Sung Kim, Dong-Myoung Joo, Hong-Joo Kang, Byoung-Kuk Lee, System design and control algorithm for a 150W portable fuel cell power pack, Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), 2012 International Conference on, pp.1-5, 11-14 Nov. 2012;
179. [Xu2004] Xu H., Kong L., Wen X., Fuel Cell Power System and High Power DC-DC Converter, IEEE Trans. on Power Electronics, Vol. 19(5), pp. 1250-1255, 2004;
180. [YaleSCI] <http://www.yalescientific.org/2013/03/micro-fuel-cells-a-novel-breakthrough-in-portable-power>;
181. [Yeo1977] Yeo S. C., Eisenberg A., Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 21, 1977, p. 875;
182. [Yi1998] Yi and T. Nguyen, J. Electrochem. Soc., 145, 1149 (1998);
183. [Yin2011] Chengcheng Yin, Jiang Wang, Ma Tian-Cai, System design of mobile emergency power plant based on fuel cells, Electric Information and Control Engineering (ICEICE), 2011 International Conference on, pp. 5419-5422, 15-17 April 2011;
184. [You2002] You and H. Liu, Int. J. Heat Mass Transfer, 45, 2277 (2002);
185. [Zaw1991] Zawodzinski T. A. Jr., Neeman M., Sillerud L., Gottesfeld S., Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, Journal of Physical Chemistry, Vol. 95, 1991, p. 6040;
186. [Zaw1993a] Zawodzinski T. A. Jr., Deroiun C., Radzinski S., Sherman R. J., Springer T., Gottesfeld S., Water Uptake By and Transport Through Nafion 117 Membranes, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, 1993, p. 1041;
187. [Zaw1993b] Zawodzinski T. A. Jr., Lopez C., Jestel R., Valerio J., and Gottesfeld S., A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, 1993, p. 1981;
188. [Zaw1993c] Zawodzinski T. A. Jr., Springer T., Uribe F., Gottesfeld S., Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, Solid State Ionics, Vol. 60, 1993, p. 199;
189. [Zaw2001] Zawodzinski T. A., Membranes Performance and Evaluation, NSF Workshop on Engineering Fundamentals of Low Temperature PEM Fuel Cells, Arlington, VA, November 2001;
190. [Zha2006] Zhang L., Pan M., Quan S., Chen Q., Shi Y., Adaptive Neural Control Basedon PEMFC Hybrid Modeling, The 6th World Congress on Intelligent Control and Automation, Vol. 2, pp. 8319 - 8323, 2006;
191. [Zhu2006] Zhu T., Shaw S.R., Leeb S.B., Transient Recognition Control for Hybrid Fuel Cell Systems, IEEE Transaction on Energy Conversion, Vol. 21(1), pp. 195 - 201, 2006;

SINTEZĂ PRIVIND LUCRĂRILE PROPRII

1. [Vuc2010] Vuc Gheorghe, Borlea Ioan, Kilyeni Ștefan, Bărbulescu Constantin, Jigoria-Oprea Dan, **Olariu Adrian Flavius**, Probabilistic approach for reference regimes development for expert systems on electrical distribution network diagnosis, Proceedings of the 45th International Universities' Power Engineering Conference, UPEC2010, Cardiff, Wales - UK, ISBN: 978-0-9565570-0-1, pp. 1-6, September 2010;
2. [Șurianu2010] Șurianu Flavius Dan, **Olariu Adrian Flavius**, Technical solution to alert the working staff to the dangerous values of the currents induced in the conductors of the disconnected circuit of a double circuit overhead power line, Proceedings of the 45th International Universities' Power Engineering Conference, UPEC2010, Cardiff, Wales - UK, ISBN: 978-0-9565570-0-1, pp. 1-6, September 2010;
3. [Vătău2011a] Vătău Doru, Șurianu Flavius Dan, **Olariu Adrian Flavius**, Frigură-Iliasa Flaviu, Power Facilities Environmental Impact. Neuro-Fuzzy Methods Approach, Proceedings of the European Computing Conference, ECC '11, Paris, France, ISBN: 978-960-474-297-4, pp. 164-169, Aprilie 2011;
4. [Vătău2011b] Vătău Doru, Șurianu Flavius Dan, Bianu A.E., **Olariu Adrian Flavius**, Considerations on the Electromagnetic Pollution Produced by High Voltage Power Plants, Proceedings of the European Computing Conference, ECC '11, Paris, France, ISBN: 978-960-474-297-4, pp. 182-186, Aprilie 2011;
5. [Vătău2012] Vătău Doru, Șurianu Flavius Dan, **Olariu Adrian Flavius**, Power Quality Level Measurement and Estimation Issues, Proceedings of the The 6th International Conference on Advanced Engineering Computing and Applications in Sciences, ADVCOMP 2012, Barcelona, Spania, pp. 1-6,
6. [Olariu2011a] **Olariu Adrian Flavius**, Șurianu Flavius Dan, PEM type fuel cell operating regimes. Critical study, Zilele Academice Timișene, ZAT2011, Timișoara, România, Mai 2011;
7. [Olariu2011b] **Olariu Adrian Flavius**, PEM type Fuel Cell Operating Regimes. Critical Study, Workshop nr. 2 "Cercetări doctorale în domeniul tehnic" Contract: POSDRU/88/1.5/S/50783 "Prin burse doctorale spre cercetare de nivel european", Universitatea "Politehnica" din Timișoara, Timișoara, România, Noiembrie 2011;
8. [Olariu2012a] **Olariu Adrian Flavius**, Power Quality Improvements based on Voltage Measurements, Workshop nr. 3 "Cercetări doctorale în domeniul tehnic" Contract: POSDRU/88/1.5/S/50783 "Prin burse doctorale spre cercetare de nivel european", Universitatea din Oradea, Oradea, România, Iunie 2012.
9. [Olariu2011c] **Olariu Adrian Flavius**, Raport științific nr.1 cu rezultate intermediare ale cercetării, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, Facultatea de Electrotehnică și Electroenergetică, Departamentul de Electroenergetică, Timișoara, 2011;
10. [Olariu2012b] **Olariu Adrian Flavius**, Raport științific nr.2 cu rezultate intermediare ale cercetării, Universitatea „Politehnica” din Timișoara, Facultatea de Electrotehnică și Electroenergetică, Departamentul de Electroenergetică, Timișoara, 2012;
11. [Solomonesc2013] Solomonesc Florin, Bărbulescu C., Kilyeni Ș., **Olariu Adrian Flavius**, EA Tehniques for Optimal Power Flow. Parameters Tuning by Mathematical Test Functions, Acta Polytechnica Hungarica (în curs de publicare);

Anexa 3.1. DESCRIEREA PRINCIPALELOR TIPURI DE PILE DE COMBUSTIE

A3.1.1. PEMFC - Pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni

Pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni / cu membrană electrolit din polimer au fost inventate de Willard Thomas Grubb și Leonard Niedrach, în timp ce lucrau la General Electric. PEMFC lucrează la temperatură și presiune scăzute, datorită unei membrane electrolit dintr-un polimer special și sunt ideale pentru transport și pentru aplicațiile energetice portabile.

În anii 1960 PEMFC a fost dezvoltată de NASA pentru prima navă spațială cu om la bord. PEMFC utilizează un electrolit solid de polimer și funcționează la temperaturi de cca. 90°C. În ultimii 10 ani, PEMFC a beneficiat de o largă expunere media, datorită investițiilor industriei auto în această tehnologie.

Pila de combustie este compusă dintr-un anod, un catod, un catalizator și membrana schimbătoare de protoni. Hidrogenul sub presiune este introdus pe partea anodului pilei de combustie. Presiunea determină avansarea sa în catalizator și îl împarte în doi ioni pozitivi de hidrogen și doi ioni negativi, după reacția cu platina. Electronii sunt conduși prin anod spre catod. Toate acestea au loc în timp ce oxigenul intră în catod și trece peste catalizatorul de platină. Se formează doi atomi de hidrogen cu o sarcină puternic negativă, care atrăgând doi ioni pozitivi de hidrogen prin membrană, se combină pentru a genera apa și energie electrică. Datorită modularității sale și modului de fabricare foarte simplu, acest tip de pilă de combustie a atras un capital considerabil. PEMFC au o densitate mare de putere și pot varia rapid puterea generată pentru a satisface cererea. Acest tip de pilă este foarte sensibil la „otrăvirea” cu CO. PEMFC sunt produse de mari companii: Ballard Power, UTC, Dupont, 3M, Plug Power și Hydrogenics. În Fig. A3.1.1 este prezentată pila de combustie cu membrană electrolit de polimer.

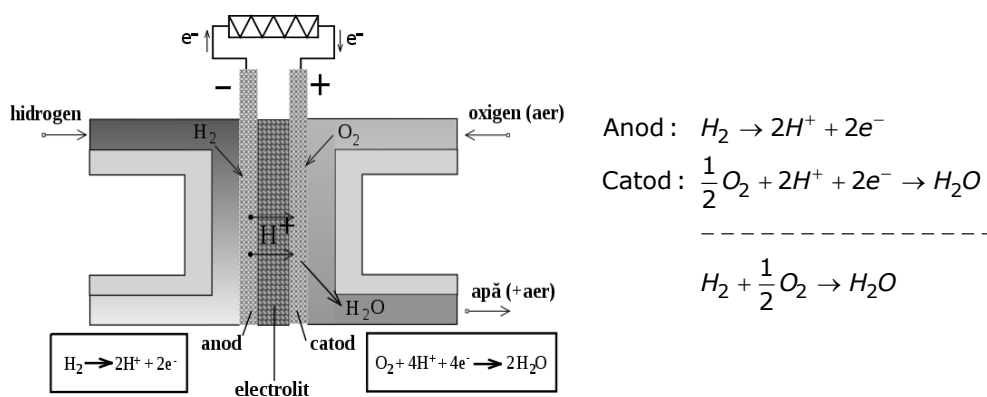


Fig. A3.1.1. Pila de combustie cu membrană electrolit de polimer [WikiPC]

A3.1.2. MFC – Pile de combustie directă cu metanol

Pile de combustie directe cu metanol sunt similare cu PEMFC și alimentează cu metanol pila de combustie. DMFC reprezintă o invenție mai recentă, fiind dezvoltate la începutul anilor 1990. Avantajul acestora este legat de faptul că metanolul este un lichid stabil în comparație cu hidrogenul sub presiune și are o densitate de energie mult mai mare. Pe de altă parte, metanolul este toxic și DMFC este mai puțin eficientă datorită îmbibării membranei cu metanol. Cercetările continuă să crească eficiența DMFC, cu posibilitatea atingerii a 40% din nivelul de eficiență al unei PEMFC obișnuite. DMFC au fost de asemenea dezvoltate pentru a fi folosite în echipamente electronice portabile cum ar fi laptop-uri. În figura 3.1.2 este prezentată pila de combustie directă cu metanol.

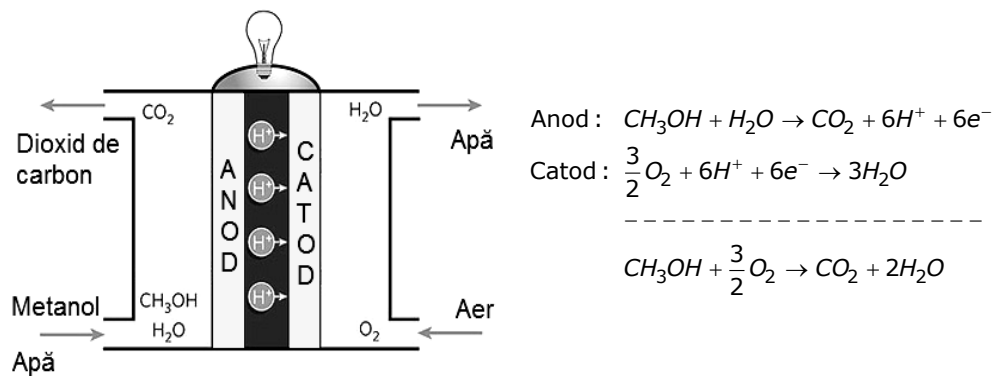


Fig. A3.1.1. Pila de combustie cu membrană electrolit de polimer [MacHi]

A3.1.3. AFC – Pile de combustie alcaline

Pe parcursul anilor 1940-1950, F.T. Bacon în Cambridge (Anglia), a fost primul care a demonstrat că pilele AFC sunt unități viabile de producere a energiei. NASA a dezvoltat și a utilizat acest tip de pilă pentru programul spațial Apollo, furnizând atât energie electrică cât și apa potabilă.

Tehnologia AFC utilizează ca și electrolit, hidroxid de potasiu. Pot produce o putere între 100 W și 5 kW la un nivel de eficiență de 70% și operează la temperaturi între 150 - 200°C. AFC produc energie în urma unei reacții de reducere-oxidare, între hidrogen și oxigen, cu precizarea că hidrogenul se oxidează la anod. Electronii trec printr-un circuit și se întorc la catod. O moleculă de oxigen și doi atomi de hidrogen, se folosesc pentru a produce două molecule de apă, în urma reacției rezultând căldură și energie electrică.

Primul avantaj al acestei tehnologii, este performanța ridicată (eficiență electrică peste 60 % HHV), iar ca avantaje secundare, utilizarea unor electrozi din metale neprețioase și a altor materiale obișnuite. Primul dezavantaj este tendința de a absorbi bioxidul de carbon, convertind electrolitul alcalin într-o soluție apoasă de carbonat, care este mai puțin conductor. Atractivitatea pilelor AFC a scăzut substanțial, odată cu creșterea interesului pentru tehnologia PEMFC. În Fig. A3.1.3 este prezentată pila de combustie alcalină.

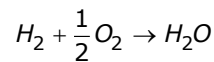
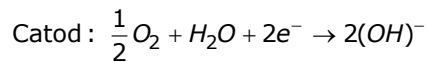
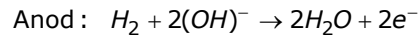
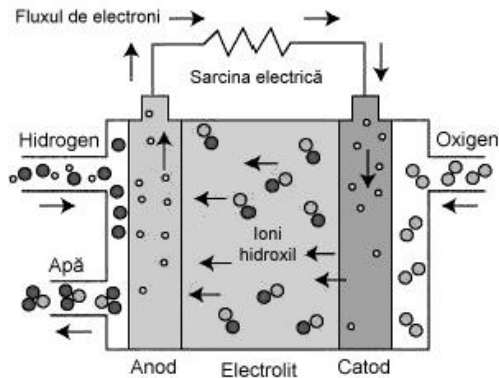


Fig. A3.1.3. Pila de combustie alcalină [WikiAFC]

A3.1.4. PAFC – Pile de combustie cu acid fosforic

PAFC utilizează acid fosforic ca și electrolit și este în general considerată cea mai bine pusă la punct tehnologie de pile de combustie. Primul sistem de generare distribuită cu PAFC, a fost proiectat și construit la începutul anilor 1970.

PAFC funcționează la temperaturi între 150-200°C, are un randament electric de aproximativ 36% HHV și poate ajunge până la 80%, dacă apa rezultată poate fi convertită în abur și folosită pentru încălzire. PAFC poate folosi o largă varietate de combustibil, inclusiv benzină fără sulf.

Începând cu anul 1990, este disponibilă pe piață un model de 200 kW. Pe parcursul anilor au fost fabricate peste 200 de astfel de unități și sunt în funcțiune în USA, Europa și Japonia. PAFC se folosesc adesea pentru aplicații staționare ale pilelor de combustie și modelul produs de 200 kW, este garantat pentru o durată de exploatare de peste 40.000 ore și o fiabilitate de 90-95%, demonstrate pe unități cu vechime de peste 8 ani de funcționare.

PAFC sunt relativ scumpe, deoarece folosesc electrozi din hârtie de carbon, acoperită cu un strat fin de platină. Cel mai mare dezavantaj de piață este costul inițial, care până în prezent, nu a scăzut sub 4500-5500 \$/kW instalat. În Fig. A3.1.4 este prezentată pila de combustie cu acid fosforic.

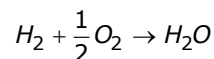
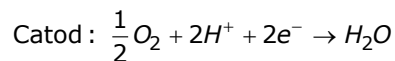
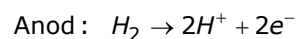
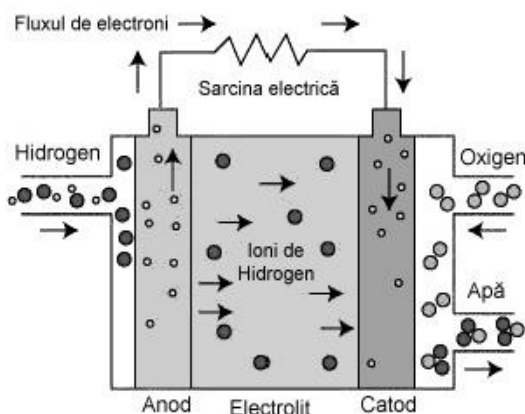


Fig. A3.1.4. Pila de combustie cu acid fosforic [WikiPAFC]

A3.1.5. MCFC – Pile de combustie cu carbonat lichid

MCFC are o istorie care începe în primii ani ai secolului XX. Datorită domeniului temperaturilor de funcționare între 600-750°C, tehnologia MCFC este potrivită atât pentru generare distribuită cât și pentru cogenerare (CHP). MCFC utilizează ca și electrolit carbonat metal alcalin (Li, Na, K) și sunt printre cele mai eficiente tipuri de pile de combustie dezvoltate până acum. Când căldura evacuată este captată și utilizată, eficiența în ansamblu a unei MCFC, poate fi de 85%. Acest tip de pilă poate fi cu reformare internă, poate funcționa cu eficiențe ridicate (50% HHV) și este relativ tolerantă la impurități. Au existat programe guvernamentale între anii 1980-1990, care s-au finalizat cu câteva prototipuri. Principala companie care fabrică acest tip de pilă de combustie este FuelCell Energy. MCFC sunt momentan dezvoltate pentru centralele electrice pe gaze naturale și cărbune, aplicații industriale și militare, cu o putere de până la 2 MW. Se presupune că există proiecte pentru unități care generează energie electrică de până la 100 MW. Principalul neajuns al acestui tip de tehnologie, este degradarea componentelor datorită coroziunii naturale în condițiile de temperatură ridicată de funcționare. În Fig. A3.1.5 se prezintă pila de combustie cu carbonat lichid (topit).

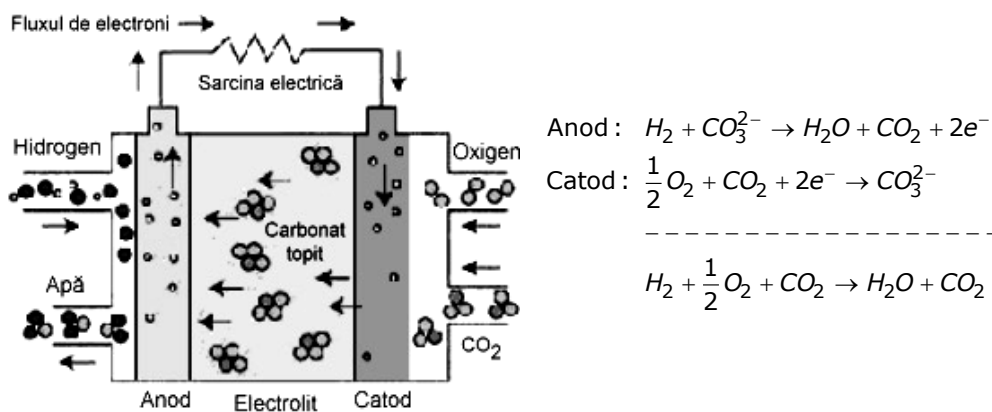


Fig. A3.1.5. Pila de combustie cu carbonat lichid [WikiMCFC]

A3.1.6. SOFC – Pile de combustie cu oxid solid

Cercetările asupra acestui solid oxid electrolitic au început cu Baur și Preis la sfârșitul anilor 1930 și ating apogeul în anii 1950 în Statele Unite și Europa. Tehnologia SOFC utilizează ca electrolit o ceramică solidă. Tehnologia SOFC este considerată mai puțin matură ca dezvoltare, decât tehnologiile MCFC și PAFC.

Au fost construite și testate câteva unități SOFC cu puteri de până la 100 kW și bazate pe un proiect tubular concentric. Pe de altă parte, sunt companii care dezvoltă pile SOFC după modele planare, care oferă o densitate mai mare de putere și costuri mai scăzute, dar acestea nu au încă fiabilitatea modelului tubular. În ciuda imaturității dezvoltării acestui tip de tehnologie, există totuși câteva avantaje: eficiență ridicată, stabilitate și fiabilitate și temperaturi interne ridicate. Randamentul electric a pilelor de combustie SOFC este între 45-60%, sau chiar mai mare pentru unități mari, cu ciclu combinat. La astfel de aplicații, excesul de gaz generat poate fi folosit pentru a antrena o a doua turbină, în scopul creșterii randamentului electric până la 70%. Randamentul pentru unități mai mici, este în

jur de 50%. Sunt destinate pentru aplicații staționare, cum ar fi centrale electrice cu puteri mici, de până la 100 kW.

Stabilitatea și fiabilitatea pilelor SOFC, se datorează unei construcții ceramice solide. Unitățile testate au funcționat peste 10 ani, cu performanțe acceptabile. Temperatura internă înaltă a SOFC este și un avantaj și un dezavantaj. Ca și avantaj, temperaturile înalte fac posibilă reformarea internă a combustibilului. Ca și dezavantaj, aceste temperaturi fac necesară folosirea unor materiale cu calitate superioare, reduc durata de viață a pile și cresc costurile. Pe parcursul ultimilor 30 de ani de cercetări, aceste costuri au rămas încă ridicate. În Fig. A3.1.6 se prezintă pila de combustie cu oxid solid – SOFC.

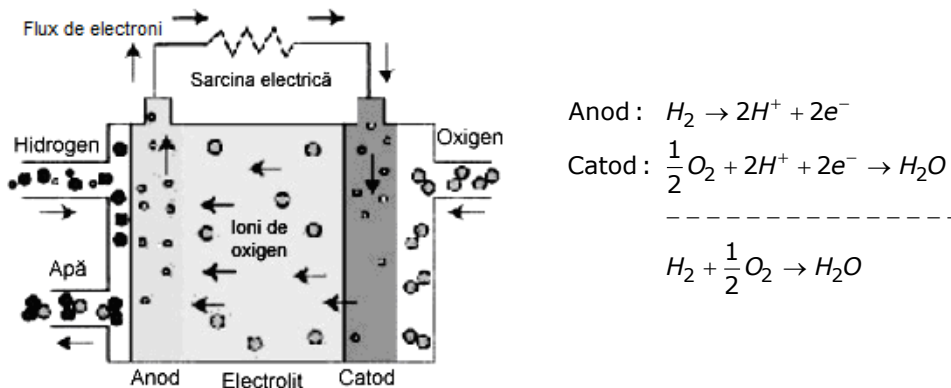


Fig. A3.1.6. Pila de combustie cu oxid solid [WikiSOFC]

A3.1.8. Pile de combustie regenerative

O pilă de combustie regenerativă (Fig. A3.1.7), dezvoltată în mod curent pentru aplicații utilitare, folosește hidrogen și oxigen sau aer pentru a produce electricitate, apă și căldură evacuată, la fel cum procedează o pilă obișnuită. Totuși, pila de combustie regenerativă realizează de asemenea inversarea reacției pilei de combustie, folosind electricitate și apă pentru a forma hidrogen și oxigen. În modul invers de funcționare a pilei de combustie regenerative, cunoscut ca electroliză, electricitatea este aplicată electrozilor pilei pentru a forța descompunerea apei în componente.

Sistemul „închis” al unei pile de combustie regenerative poate avea un avantaj semnificativ, deoarece el ar putea activa funcționarea unui sistem electric cu pile de combustie, fără a solicita o nouă infrastructură pentru hidrogen. Există două probleme care trebuie adăugate în dezvoltarea pilei de combustie regenerative. Prima constă în costurile suplimentare care ar trebui să se manifeste pentru a realiza ca pila de combustie să fie reversibilă. Al doilea dezavantaj al utilizării pilelor de combustie regenerative, îl reprezintă folosirea energiei electrice din rețea pentru a produce hidrogen. În SUA marea majoritate a energiei electrice este produsă prin arderea combustibililor fosili. Energia electrică obținută prin lanțul energetic combustibil fosil – electricitate – hidrogen, generează semnificativ mai multe gaze de seră, decât arderea simplă a gazolinei într-un motor cu ardere internă.

Deși conceptul unei pile de combustie regenerative este atractiv, până în momentul în care energia regenerativă (provenită de la surse eoliene sau solare) va fi disponibilă, această tehnologie nu va reduce emisiile de gaze de seră. Pilele de combustie regenerative reprezintă o formă de generare a energiei în ciclu închis.

Apa este separată în hidrogen și oxigen de către un electrolizor ce funcționează pe bază de energie solară. Hidrogenul și oxigenul sunt introduse în pila de combustie, ceea ce va genera electricitate, căldură și apă. Apa este apoi recirculată în electrolizorul ce funcționează pe bază de energie solară, iar procesul este reluat. În prezent NASA și alte organizații din întreaga lume fac cercetări legate de acest tip de pilă de combustie. În Fig. A3.1.8 este prezentată electrochimia pililor de combustie regenerative.

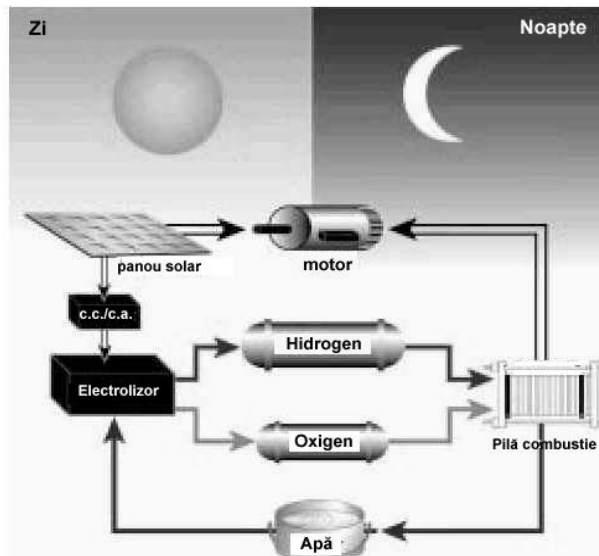


Fig. A3.1.7. Pilă de combustie regenerativă bazată pe energia solară [Ard2009]

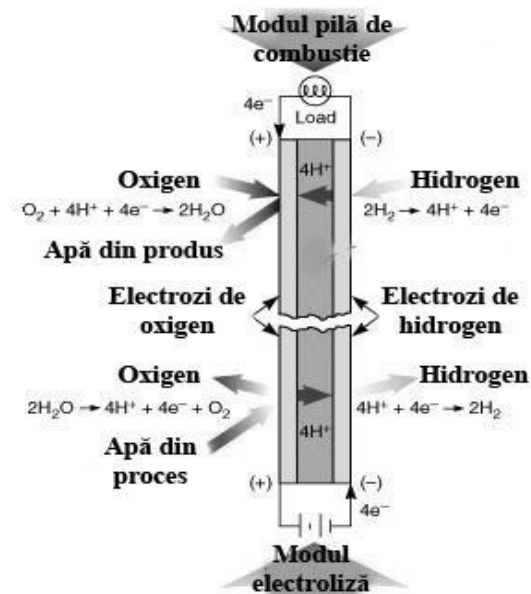


Fig. A3.1.8. Electrochimia pililor de combustie regenerative [Ard2009]

Anexa 4.1. DETERMINAREA DEBITELOR DE INTRARE LA CATOD

Se consideră o pilă de combustie aflată în dotarea INH Rm. Vâlcea. Parametri unei celule a pilei de combustie și condițiile în care s-au realizat măsurătorile sunt prezentate în continuare:

- suprafața activă: $A = 100 \text{ cm}^2$;
- densitate de curent: $i = 0,5 \text{ A / cm}^2$;
- tensiunea celulei: $U = 0,7 \text{ V}$;
- temperatura de funcționare: $t = 70^\circ\text{C}$;
- presiunea de funcționare: $P = 1 \text{ atm}$;
- raportul stoichiometric: $S = 2,5$;
- temperatura apei pentru umidificarea gazului la intrare: $t_{H_2O,I} = 75^\circ\text{C}$;
- temperatura mediului ambiant: $t_{amb} = 22^\circ\text{C}$;
- presiunea mediului ambiant: $P_{amb} = 1 \text{ atm}$;
- umiditatea relativă: 70% ($\varphi = 0,7$).

S-au determinat, prin calcul, debitul de aer, cantitatea de apă necesară umidificării complete a aerului ($\varphi = 1$) la intrare și căldura necesară umidificării.

Consumul de O_2 este:

$$N_{O_2,cons} = \frac{I}{4F} = \frac{0,5 \cdot 100}{4 \cdot 96485} = 0,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol / s}$$

Debitul de O_2 la intrarea în celulă este:

$$N_{O_2} = S \cdot N_{O_2,cons} = 2,5 \cdot 0,13 \cdot 10^{-3} = 0,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol / s}$$

Deoarece celula de combustie funcționează cu aer nu cu O_2 pur, se calculează debitul de aer necesar:

$$N_{aer} = N_{O_2} \frac{1}{r_{O_2}} = 0,325 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{0,21} = 1,54762 \cdot 10^{-3} \text{ mol / s}$$

Debitul masic al aerului la intrare este:

$$\dot{m}_{aer} = N_{aer} \cdot M_{aer} = 1,54762 \cdot 10^{-3} \cdot 28,85 = 0,044649 \text{ g / s}$$

Pornind de la relația raportului masic dintre apă și aer la intrare:

$$x = \frac{m_{H_2O}}{m_{aer}}$$

Pentru aer saturat ($\varphi = 1$), se poate scrie, folosind debitele masice:

$$\dot{m}_{H_2O} = x_s \cdot \dot{m}_{aer}$$

$$\text{unde: } x_s = \frac{M_{H_2O}}{M_{aer}} \cdot \frac{\varphi \cdot p_{vs}}{P - \varphi \cdot p_{vs}};$$

p_{vs} – presiunea de saturație la temperatura $T = 343,15 K$;

P – presiunea totală : $1 atm = 101,325 kPa$.

$$p_{vs} = e^{aT^{-1} + b + cT + dT^2 + eT^3 + f \ln(T)} = 31,2 kPa$$

$$x_s = \frac{18}{28,85} \cdot \frac{1 \cdot 31,2}{101,325 - 1 \cdot 31,2} = 0,2776$$

Debitul masic al apei necesare pentru saturarea aerului este:

$$\dot{m}_{H_2O, necesar} = 0,2776 \cdot 0,044649 = 0,012394 g / s$$

La umiditatea relativă de 70% ($\varphi = 0,7$) și o temperatură a mediului ambiant

$T_{amb} = 295,15 K$, se recalculează p_{vs} , x_s și debitul apei provenite din mediul ambiant:

$$p_{vs} = e^{aT^{-1} + b + cT + dT^2 + eT^3 + f \ln(T)} = 2,645 kPa$$

$$x_s = \frac{18}{28,85} \cdot \frac{0,7 \cdot 2,645}{101,325 - 0,7 \cdot 2,645} = 0,0116$$

$$\dot{m}_{H_2O, amb} = 0,2776 \cdot 0,044649 = 0,000519 g / s$$

Debitul suplimentar asigurării umidificării totale este:

$$\dot{m}_{H_2O, sup} = 0,012394 - 0,000519 = 0,01188 g / s$$

Căldura necesară umidificării apei se determină din bilanțul entalpiilor:

$$H_{aer, I} + H_{H_2O, I} + Q = H_{aer, E}$$

$$Q = H_{aer, E} - H_{aer, I} - H_{H_2O, I}$$

Entalpia aerului umidificat este:

$$\begin{aligned} h_{aer, E} &= c_{p, aer} \cdot T + x_s(c_{p, v} \cdot T + h_{fg}) = \\ &= 1,011 \cdot 343,15 + 0,2776 \cdot (1,87 \cdot 343,15 + 2500) = 1219,06 J / g \end{aligned}$$

Entalpia aerului provenit din mediul ambiant este:

$$\begin{aligned} h_{aer, I} &= c_{p, aer} \cdot T + x_s(c_{p, v} \cdot T + h_{fg}) = \\ &= 1,011 \cdot 295,15 + 0,0116 \cdot (1,87 \cdot 295,15 + 2500) = 333,799 J / g \end{aligned}$$

Entalpia apei:

$$h_{H_2O, I} = c_{p, H_2O} \cdot T = 4,19 \cdot 343,15 = 1437,799 J / g$$

Căldura necesară umidificării apei este:

$$\begin{aligned} Q &= h_{aer, E} \cdot \dot{m}_{aer} - h_{aer, I} \cdot \dot{m}_{aer} - h_{H_2O, I} \cdot \dot{m}_{H_2O} = \\ &= 1219,06 \cdot 0,044649 - 333,799 \cdot 0,044649 - 1437,799 \cdot 0,000519 = \\ &= 38,78 W \end{aligned}$$

Anexa 4.2. DETERMINAREA DEBITELOR UTILIZÂND CURBELE DE POLARIZARE

Atunci când nu se cunosc toți parametri pilei de combustie sau nu se pot efectua măsurări complexe ale presiunii, temperaturii și umidificării se pot determina debitele reactanților folosind curbele de polarizare. Aceste curbe pot fi determinate cu exactitate doar folosind plăci de achiziții de date, însă pot fi approximate prin măsurarea tensiunii și curentului cu multimetre într-un număr relativ scăzut de puncte comparativ cu prima metodă.

Am efectuat măsurări pentru pila de combustie Reli-On Independence 1000, aflată în dotarea Laboratorului de Energii Regenerabile al Facultății de Electrotehnică și Electroenergetică, UPT Timișoara. Această pilă are puterea de 1kW, cu un curent nominal de 20 A la tensiunea la borne de 48 V; această tensiune este obținută prin înserierea a 60 de celule cu tensiunea 0,8 V/celulă. Pentru o singură celulă, s-a obținut curba de polarizare din Fig. A4.2.1.

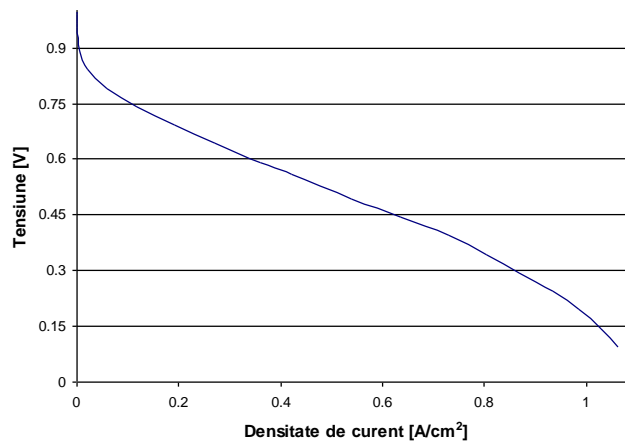


Fig. A4.2.1. Curba de polarizare obținută pentru o celulă a pilei de combustie ReliOn I1000

Consumul de O_2 pentru o celulă este:

$$N_{O_2,cons} = \frac{I}{4F} \text{ mol / s} \quad (A4.2.1)$$

Pe ansamblu pilei relația (A4.2.1) devine:

$$N_{O_2,cons} = \frac{I \cdot n_{cel}}{4F} \text{ mol / s} \quad (A4.2.2)$$

Dacă se cunoaște tensiunea fiecărei celule V_{cel} , se poate determina puterea pilei de combustie:

$$P_{PC} = V_{cel} \cdot I \cdot n_{cel} \quad (A4.2.3)$$

Din relația A4.2.3 rezultă

$$I = \frac{P_{PC}}{V_{cel} \cdot n_{cel}} \quad (A4.2.4)$$

Înlocuind în relația A4.2.2 valoarea lui I din relația A4.2.4, se obține:

$$N_{O_2} = \frac{P_{PC}}{4 \cdot V_{cel} \cdot F} \quad (A4.2.5)$$

Trecând de la mol/s la kg/s se obține:

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{32 \cdot 10^{-3} \cdot P_{PC}}{4 \cdot V_{cel} \cdot F} = 8,29 \cdot 10^{-8} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} \text{ kg / s} \quad (A4.2.6)$$

Oxigenul este utilizat din aer, iar acesta se găsește în procent de 21%. Atunci masa molară a aerului este $28,97 \cdot 10^{-3}$ kg/mol și folosind ecuația A4.2.6 se poate determina debitul de aer consumat:

$$\dot{m}_{aer} = \frac{28,97 \cdot 10^{-3} \cdot P_{PC}}{0,21 \cdot 4 \cdot V_{cel} \cdot F} = 3,57 \cdot 10^{-7} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} \text{ kg / s} \quad (A4.2.7)$$

În practică, debitul de aer consumat este:

$$\dot{m}_{aer} = 3,57 \cdot 10^{-7} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} \cdot \lambda \text{ kg / s} \quad (A4.2.8)$$

Debitul de aer la ieșire este diferența dintre debitul de aer consumat și debitul de oxigen consumat:

$$\dot{m}_{aer,E} = (3,57 \cdot 10^{-7} - 8,29 \cdot 10^{-8}) \frac{P_{PC}}{V_{cel}} \text{ kg / s} \quad (A4.2.9)$$

Debitul de H_2 utilizat este dat de relația:

$$N_{H_2,I} = \frac{I \cdot n_{cel}}{2 \cdot F} \text{ mol / s} \quad (A4.2.10)$$

Înlocuind în relația A4.2.10 valoarea lui I din relația A4.2.4, se obține:

$$N_{H_2,I} = \frac{P_{PC}}{2 \cdot F \cdot V_{cel}} \text{ mol / s} \quad (A4.2.11)$$

Masa molară a hidrogenului este $2,02 \cdot 10^{-3}$ kg/mol, de unde rezultă:

$$\dot{m}_{H_2,I} = \frac{2,02 \cdot 10^{-3} \cdot P_{PC}}{2 \cdot F \cdot V_{cel}} = 1,05 \cdot 10^{-8} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} \text{ kg / s} \quad (A4.2.12)$$

Debitul de apă generată este:

$$N_{H_2O} = \frac{P_{PC}}{2 \cdot F \cdot V_{cel}} \text{ mol / s} \quad (A4.2.13)$$

Cum masa molară a apei este $18,02 \cdot 10^{-3}$ kg/mol, atunci:

$$\dot{m}_{H_2O} = 9,34 \cdot 10^{-8} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} \text{ kg / s}$$

Pentru pila de mai sus se obțin debitele:

$$\dot{m}_{O_2} = 8,29 \cdot 10^{-8} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} = 8,29 \cdot 10^{-8} \frac{1000}{0,8} = 10,365 \cdot 10^{-5} \text{ kg / s}$$

$$\dot{m}_{aer} = 3,57 \cdot 10^{-7} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} = 3,57 \cdot 10^{-7} \frac{1000}{0,8} = 0,446 \cdot 10^{-3} \text{ kg / s}$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{aer,E} &= (3,57 \cdot 10^{-7} - 8,29 \cdot 10^{-8}) \frac{P_{PC}}{V_{cel}} = \\ &= (3,57 \cdot 10^{-7} - 8,29 \cdot 10^{-8}) \frac{1000}{0,8} = 0,343 \cdot 10^{-3} \text{ kg / s} \end{aligned}$$

$$\dot{m}_{H_2,I} = 1,05 \cdot 10^{-8} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} = 1,05 \cdot 10^{-8} \frac{1000}{0,8} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ kg / s}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 9,34 \cdot 10^{-8} \frac{P_{PC}}{V_{cel}} = 9,34 \cdot 10^{-8} \frac{1000}{0,8} = 11,675 \cdot 10^{-5} \text{ kg / s}$$