
**„Surse de energie stationare cu pile de combustie pentru agricultura bio-organica in
sere”-FC-Farm (46/2014)
PN-II-PT-PCCA-2013-4-1102**

RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC

2016

Cuprins

Rezumat	2
<i>Descrierea științifică și tehnică- Etapa III Testarea viabilității modelului de sera independentă energetic-I; Data finalizare: 30 Decembrie 2016</i>	<i>2</i>
<i>Act 3.1. Instalare sera funcțională-II.....</i>	<i>2</i>
<i>Act 3.2. Instalarea sistemelor (panouri fotovoltaice, reactor biogaz, stack pile de combustie/electrolizor) în seră-III</i>	<i>3</i>
Instalarea si montajul sistemului fotovoltaic off grid de 3,0 kW	7
Instalarea sistemului de furnizare a energiei termice	9
Instalare pila combustibil – electrolizor – stocator hidrogen	12
Instalatia de producere a biogazului.....	13
<i>A3.3 Membrane schimbătoare de anioni/cationi (TwinICM)- sinteză și caracterizare-II</i>	<i>14</i>
Considerente teoretice.....	14
Preparare membrane schimbătoare de ioni	17
Caracterizarea membranelor schimbătoare de ioni	18
<i>A3.4 Fabricare și testare TwinIC-MEA-I</i>	<i>19</i>
Considerente teoretice.....	19
Protocol fabricare MEA.....	20
Procedura testare MEA	21
Concluzii	22

Rezumat

Proiectul FC-Farm abordează două aspecte cheie în domeniul surselor de energie sustenabile, în special surselor de energie independente: elaborarea unei **baterii de pile de combustie de 1kW** ca o soluție de risc scăzut, pentru furnizarea cu energie a unei sere demonstrative și **pila de combustie cu membrana schimbătoare de ioni bipolară** – un prototip avansat (dovada a conceptului) – Soluție de risc crescut. Consorțiul este format din: 2 organizații de cercetare- *Universitatea din București și ICSI Râmnicu Vâlcea* și 2 parteneri privați: *SC TechnoVolt SRL și SC E-laborator Feeria SRL*.

În cadrul etapei III/2016 a fost instalată serea cu o suprafață utilă de 60mp, la sediul partenerului de proiect SC E-LABORATOR FEERIA SRL, în localitatea Baleni, jud. Dambovița. În cadrul etapei III a fost finalizată instalarea serei cu o suprafața utilă de 60mp, la sediul partenerului de proiect SC E-LABORATOR FEERIA SRL, în localitatea Baleni, jud. Dambovița. A fost achiziționat și instalat sistemul solar fotovoltaic off grid de 3 kW alcătuit din 12 panouri solare policristaline, 4 baterii, invertor sinus pur și încărcător solar. A fost instalat sistemului de furnizare a energiei termice. Sistemul de încălzire al apei calde are în componența sa o centrală termică pe combustibil lemnos, o pompă de recirculare și sistemul de conducte care sunt distribuite în serea la nivelul solului, pe toată suprafața activă, încălzind în acest fel, eficient și uniform, cu pierderi minime, spațial de lucru necesar. A fost achiziționată o centrală termică cu gazeificare pe baza de combustibil lemnos, cu o putere de 38kW, împreună cu toate accesoriile necesare. A fost instalat pila combustibil – electrolizor – stocator hidrogen. A fost dimensionat și instalat instalația experimentală de producere a biogazului. Au fost sintetizate și caracterizate mai multe tipuri de membrane schimbătoare ioni și obținute membranele bipolare prin presarea la cald cu liant polimeri a membranei schimbătoare de anioni cu o membrana schimbătoare de cationi. Au fost obținute mai multe seturi de ansambluri membrană electrod și a început testarea lor, urmând ca în etapa următoare să fie finalizate testele. Rezultatele obținute în cadrul proiectului au fost diseminate prin prezentarea unui poster la conferința internațională și prin formularea a două cereri de brevet.

Descrierea științifică și tehnică- Etapa III Testarea viabilității modelului de sere independente energetice-I; Data finalizare: 30 Decembrie 2016

Act 3.1. Instalare sere funcțională-II

Avantajele utilizării energiei solare

- Energia solară este oferită de către natură, aceasta fiind implicit gratuită, abundentă și inepuizabilă;
- Sistemele solare fotovoltaice funcționează în orice locație unde se poate capta energia solară;
- Sistemele solare sunt ecologice, deoarece produc electricitate fără poluare;
- Prin fenomenul fotoelectric, panourile solare fotovoltaice produc în mod direct energie electrică;
- Panourile solare nu au piese care sunt în mișcare și care sunt zgomotoase, astfel încât se pretează excelent uzului rezidențial și comercial;
- Tehnologia solară fotovoltaică este din ce în ce mai accesibilă, datorită progreselor aduse în acest sector;
- Costurile de mentenanță privind panourile solare sunt neglijabile, în comparație cu sistemele convenționale;
- Energia solară reprezintă o soluție eficientă în momentul în care cererea de energie atinge punctul maxim (acest lucru se întâmplă vara, perioada în care panourile au un randament foarte crescut);
- Panourile solare sunt foarte ușor de instalat, atât la nivelul solului, cât și montarea acestora pe acoperișul diferitelor construcții;
- Energia solară reprezintă una dintre cele mai bune metode de obținere a energiei electrice, aceasta fiind total gratuită și inepuizabilă;

- România se află într-o zonă potențial solar foarte bun, țara având parte de aproximativ 210 de zile însorite pe an și un flux anual de energie solară între 1.000 kWh/m²/an și 1.300 kWh/m²/an.

Analiza consumului de energie. Evaluarea nevoilor privind consumul de energie reprezintă primul pas în alegerea echipamentelor și tehnologiei necesare pentru realizarea acestui obiectiv. Această analiză este necesară pentru clarificarea următoarelor chestiuni:

- Măsurile pe care le putem lua pentru a ne reduce consum de energie;
- Fluctuațiile de energie atât din timpul zilei, cât și din timpul anului;
- Dimensionarea și tipul sistemului necesar pentru sistemul specificat și, implicit, costul acestuia;

Calculul și analiza consumului de energie, implică luarea în calcul a tuturor dispozitivelor electrice care sunt conectate la sursa principală de alimentare, inclusiv becurile, frigiderul, computerele, echipamente utilitare pentru grădinarit și alte aparate auxiliare, cum ar fi instrumente electrice (mașină de găurit, ferăstraie electrice etc), aparate de climatizare, etc. O parte dintre acestea funcționează încontinuu (frigiderul, spre exemplu), în timp ce altele consumă energie în mod intermitent. O modalitate de calcul este aceea de înmulțirea puterii fiecărui aparat cu numărul de ore de funcționare zilnică zilnic. Pentru a doua metodă de calcul ne putem folosi de facturile la electricitate, pentru a estima consumul zilnic în funcție de consumul lunar.

Pentru alegerea unui sistem de energie alternativă potrivit pentru aplicația aleasă, este important să se înțeleagă modul de funcționare a fiecărei tehnologii în parte. Trebuie să se aibă în vedere următoarele: (1) Costul sistemului și economiile aduse de către acesta; (2) Disponibilitatea sursei de energie de care are nevoie sistemul (soarele, în cazul celui fotovoltaic și vântul în cazul turbinelor eoliene); (3) Dimensionarea sistemului; (4) Aspecte ce țin de instalare și întreținere.

Toate aceste tehnologii pot fi utilizate fie separate, sau fie combinate într-un sistem hibrid, acestea prezentând atât avantaje cât și dezavantaje.

Act 3.2. Instalarea sistemelor (panouri fotovoltaice, reactor biogaz, stack pile de combustie/electrolizor) în seră-III

Un sistem solar fotovoltaic este o variantă ecologică și avantajoasă de a obține energie electrică alternativă pentru locuință sau pentru o afacere. Un asemenea kit este viabil și poate fi instalat și în locuri izolate, unde nu există posibilitatea conectării la rețeaua națională. Având în vedere necesarul estimat al energiei electrice cu diferiți consumatori din cadrul serei, am constatat că un sistem fotovoltaic cu o putere instalată de circa 3 kW este suficient pentru a acoperi toate nevoile serei, ținând cont că pentru producerea energiei electrice se mai utilizează și o pila de combustie cu o putere de circa 500W.

În cadrul acestei etape a proiectului a fost realizată dimensionarea și instalarea principalelor echipamente și accesorii necesare pentru furnizarea energiei termice și electrice a serei experimentale. Pentru protecția și buna funcționare a echipamentelor, acestea au fost montate și amplasate într-o anexă tehnică, cu o suprafață de circa 20 mp, realizată din materiale de construcție de tip BCA, care prezintă un factor de izolare termică foarte bun. Anexa tehnică este poziționată pe latura de est a serei, aceasta fiind compartimentată în două încăperi distincte care îndeplinesc următoarele funcții:

- amplasarea și instalarea echipamentelor care produc energia termică;
- amplasarea și instalarea echipamentelor care produc energia electrică ;
- amplasarea și instalarea ansamblului pila de combustie – electrolizor – stocator hidrogen.

Compartimentul în care este amplasat ansamblul combustie – electrolizor – stocator hidrogen este dotat conform normelor tehnice în vigoare, cu sisteme de protecție anti flacăra și anti explozive, precum și cu sisteme de aerisire și avertizare, având în vedere posibilitatea unor scapări de hidrogen în încănta.

În vederea achiziționării unui sistem fotovoltaic performant și economic, necesar pentru asigurarea energiei electrice a serei experimentale, am studiat și analizat diferite oferte tehnico-economice, alegând în final, oferta unui operator economic, care corespunde din punct de vedere tehnic și economic cu cerințele impuse, și care distribuie sisteme fotovoltaice de foarte bună calitate și fiabilitate, de diferite puteri electrice, acestea fiind complet echipate. Mai mult decât

atat, operatorul economic, in pretul de achizitionare a echipamentelor, a asigurat gratuit, transportul, instalarea si punerea in functiune a sistemului fotovoltaic, impreuna cu toate accesoriile necesare unei bune functionari.

Avand in vedere cele prezentate, si datorita pretului convenabil de achizitionare, a calitatii oferite, precum si a facilitatilor de instalare, montaj si punere in functiune, am decis sa achizitionam de la acest operator economic un Sistem fotovoltaic Off Grid cu o putere instalata de 3,0kW.

Sistemele off grid sunt recomandate in zone unde lipseste cu desavarsie energia electrica, sau in zone unde au loc intreruperi de curent frecvente.

Sistemul fotovoltaic de 3kW (Figura 1) contine urmatoarele parti componente:

- 12 panouri NeMo poli 250W;
- 1 invertor WESTECH WT-Combi S 24V/3000 cu sistem UPS;
- 2 controlere de incarcare solara 12-24V 60A VS6024N;
- 30 ml cablu solar 1 x 6mm cu protectie UV;
- 1 sistem de montaj pentru panouri - 3 kW;
- 12 seturi de conectori MC4 pentru cablu 4-6mm;
- 3 doze de conexiune cabluri etansare;
- 1 tablou electric cu sigurante si sistem de protectie;
- 6 acumulatori cu gel model Westech SG-200-12 200Ah / 12V.




Figura 1. Sistem Fotovoltaic Off grid de 3,0 kW

Infrastructura pentru montaj pe acoperis cu tabla contine urmatoarele componente:

- 24,4 ml profil de aluminiu 40 x 40mm;
- 24 suporturi de inox pentru acoperis cu tabla;
- 24 placi adaptoare sistem montaj;
- 24 suruburi M10 x 25mm;
- 24 piulite M10 cu sistem de blocare;
- 20 cleme de mijloc de aluminiu;
- 8 cleme de capat de aluminiu;
- 28 piulite cu filet M8;
- 28 suruburi cap imbus M8 x 45mm.

Descriere si date tehnice ale panoului fotovoltaic policristalin de 250 W. Panourile fotovoltaice din seria NeMo sunt module fiabile si cu eficienta deosebita produse in Germania. Modulele din seria NeMo ating un randament foarte bun. Chiar si cu o incidenta redusa a luminii slare, modulele realizeaza o buna performanta si randament ridicat datorita excelentului comportament la lumina scazuta. Inainte si dupa laminare, fiecare modul este supus unui test de electroluminiscenta. In

Figura 2 este prezentat un panou fotovoltaic policristalin de 250 W

<ul style="list-style-type: none"> - Date tehnice panou fotovoltaic: - Putere maxima P_{max} (W) = 250 Wp; - Tensiune la P_{max} (V) = 30,75V; - Curent la P_{max} (A) = 8,34A; - Tensiune in gol (V) = 38,32V; - Curent de scurt circuit (A) = 8,83A; - Tensiune maxima = 1000V; - Nr. de celule fotovoltaice = 60 buc. - Dimensiunea celulelor = 156mm x 156mm; - Dimensiune panou = 1.640 x 991 x 38 mm; 	
---	---

- Greutate = 18,0 kg.

Figura 2. Panou fotovoltaic policristalin de 250 W

Certificate si garantie: IEC61215, IEC61730, IEC62716, IEC61701, CE, UL, CEC, VDE, RoHS, TUV, PV YICLUL

Garantia performantei produsului:- Pana la 10 ani: 90% din puterea nominala;- Eficienta la 25 ani: 80% din puterea nominala; - Garantia produsului este de 11 ani; - Panou fotovoltaic Policristalin 250W - Made in Germania.

Descriere si date tehnice Invertor WT Combis 24V/3000W cu incarcator UPS integrat. Invertorul din seria WT-COMBI-S (Figura 3) ofera o tensiune pur sinusoidala pentru cele mai inalte cerinte. WT-COMBI-S este un dispozitiv de joasa frecventa si de mare eficienta. Transformarea curentului continuu in curent alternativ nu se realizeaza prin elemente electronice ci printr-un transformator robust integrat in acest invertor (intre 20 si 28 Kg.) Managementul si controlul invertorului este preluat de un microcontroler cu amplificare, in combinatie cu cea mai recenta generatie de tehnologie "MOS-FET". Dispozitivele WT sunt printre cele mai fiabile si robuste din intreaga lume. Invertorul OFF-GRID WT-Combi-S este un dispozitiv profesional, realizat pentru utilizare in conditii dure a acestuia fara compromisuri.

Invertorul consuma in principal, din puterea bateriilor pana cand se ajunge la tensiunea minima de consum a acestora. In cazul in care se ajunge la aceasta tensiunea minima a bateriilor invertorul trece automat la sursa clasica de alimentare binenteles daca acest dispozitiv este racordat la retea.



Figura 3. Invertor WT Combis 24V/3000W cu incarcator UPS integrat



Figura 4. Controller de incarcare solara model 12-24V 60A VS6024N

Invertorul are functiunea automata de detectare a posibilitati de incarcare a bateriilor. Aceasta metoda economiseste capacitatea bateriilor, iar consumul in modul de veghe este min. Invertorul in modul standby are un consum de energie de <2 W. Invertorul are integrate urmatoarele caracteristici de siguranta:

- Protectie la suprasarcina electronica prin decuplare automata;
- Protectie impotriva supratensiunii la baterie prin alarma acustica si apoi decuplarea invertorului;
- Protectie impotriva supratensiunii la baterie prin decuplarea automata a invertorului;
- Protectie impotriva supraincalzirii cu ventilator si decuplare automata la supraincalzire;
- Protectie impotriva scurtcircuitului la iesirea de 230Vca.

Incercator reglabil integrat. Prezinta 6 setari pentru tipuri de baterii diferite are incarcatorul incorporat. UPS - Comutare intre sursa de baterii si reseaua electrica in mai putin de 10 milisecunde. Invertorul WT-Combi-S are un comutator automat incorporat si daca este conectat la o sursa de alimentare externa (retea, generator electric etc.) aparatul va trece automat de la retea la alimentarea din baterii. Frecventa de comutare este sincronizata, iar operatiunea de comutare are loc in mai putin de 10 ms (functie de UPS activata) se previn inconvenientele cauzate de penele de curent iar intreruperile de alimentare care pot defectarea buna functionare calculatoarelor sunt excluse. Specificatii tehnice: Tensiune de intrare: 24V; Tensiune de iesire: 230V 50Hz; Putere continua sinusoida pura: 3000W; Putere de varf: 5-10 secunde pana la 4500W

Descriere si date tehnice Controller de incarcare solara 12-24V 60A VS6024N. Controlerul solar VS6024N (Figura 4) de incarcare este conectat intre panoul solar si baterie si controleaza procesul de incarcare, astfel incat bateriile sunt intotdeauna incarcate. Printr-un mecanism de actionare hibrid incarcarea este determinata si optimizata. Prin urmare, ele sunt

supuse unei caderi de tensiune foarte mica (maximum 0,2 V) si necesarul de putere intern este realizat (pana la 0,02 A). Controlerul de sarcina PWM este mai eficient decat un simplu controler de incarcare liniara. Garanteaza o durata lunga de viata a baterii solare.

Supraincercarea bateriei este impiedicata, deoarece controlerul de incarcare se va opri atunci cand se atinge capacitatea deplina. Controlerul solar este compatibil cu toate marcele de module solare. Controllerul 12V - 24V 60A este potrivit pentru baterii cu acid si gel. Microprocesorul integrat controleaza comutare pragurilor de incarcare de temperatura fiind precis si stabil.

Caracteristici:

- Mentinerea bateriei complet incarcata;
- Compatibilitate pentru baterii cu acid, AGM si GEL;
- Protectia bateriei la supraincercare;
- Protectia bateriei la supra-descarcare de catre consumator;
- Previne tensiunea bateriei de noapte pentru a scrie la sistemul solar;
- Protectie inversarea polaritatii pentru panou baterie si solar;
- Oprere automata atunci cand curentul de sarcina depaseste capacitatea reglementata;
- Oprere automata in caz de scurt-circuit;
- Compensare automata a temperaturii (ATC);
- LED-ul indica starea de incarcare a bateriei.

PWM - module

- On-/off modul de curentul de incarcare, in functie de incarcare a bateriei;
- 3 tipuri de baterii reglabile (acid, AGM, gel);
- Ecranul LCD si HMI (Human Machine Interface) cu 4 butoane, meniu integrat;
- 32-bit MCU de mare viteza.

Detalii tehnice:

- Tensiunea de operare: 12V, 24V (detectat automat);
- Max Curent de lucru: 60A;
- Max. 32V Tensiunea acumulatorului;
- Tip. Eigenstromverbr. = 18mA;
- Interfata: TTL232 / 8 pini RJ45;
- Protectie la supratensiune;
- Dovada scurt-circuit;
- Curent de scurgere la nici o sarcina: <20 mA;
- Caderea de tensiune: <240mV;
- Terminale pentru max. Cablu de sectiune transversala 25mm²;
- Greutate: 1,4 kg.

Descriere si date tehnice acumulator de tip GEL 200Ah 12V Westech Solar. Bateria cu gel Westech de 200Ah 12V, este conceputa pentru aplicatii multiple. Acumulatorul cu gel de 200Ah are o emisie continua de energie electrica si aceasta garanteaza functionarea fara probleme a tuturor utilizatorilor. Aceasta se mai poate utiliza ca si tampon de stocare pentru toate procesele de incarcare sau descarcare, precum si pentru aplicatii a instalatiilor solare.

Specificatii tehnice:

- Tensiune: 12 V;
- Capacitate: 200 Ah;
- CCA: 1030 RO;
- Watts / h: 2400Wh;
- Rezistenta: 0.003ohm;
- Descarcarea: C10 (10,8) - 200Ah;
- Descarcarea: C20 (10,8) - 208Ah;
- Dimensiuni in mm (L x L x H): 523x 240 x 245;
- Greutate: 62.5 kg.



Figura 5. Acumulator GEL 200Ah 12V Westech Solar.

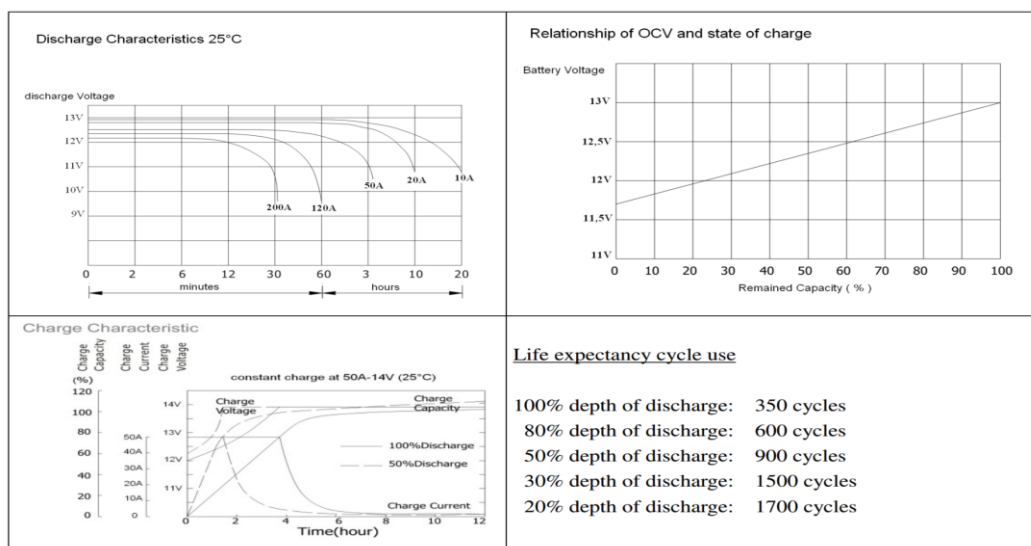


Figura 6. Performante acumulator GEL 200Ah 12V Westech Solar

Caracteristici de produs:

- Acumulator care nu necesita intretinere (tehnica gel de la Westech Solar Germania);
- Operare fara intretinere, multe optiuni de recombinare in operarea ciclica;
- Rezistenta ridicata la cicluri, constructie robusta, functionare foarte buna in diferite aplicatii;

- Fara acizi, datorita tehnologiei gel;
- Durata lunga de viata 12 ani;
- Auto-descarcare mai putin de 3% pe luna;
- Material robust, rezistent la rupere si la uzura;
- Tipuri de sisteme: Sisteme cu baterii + inverter;

Performantele acumulatorului GEL 200Ah 12V sunt prezentate in figura...

Instalarea si montajul sistemului fotovoltaic off grid de 3,0 kW

Un sistem fotovoltaic de 3 kW este alcatuit din 12 panouri solare policristaline, 4 baterii, inverter sinus pur si incarcator solar. Toate componentele valorifica tehnologii moderne si de inalta calitate de functionare, astfel ca sistemul sa aiba un trai lung, cu o eficienta mare. Panourile solare ale unei astfel de instalatii fotovoltaice, nu pot converti toata energia solara in energie electrica, procentul transformat in putere fiind cunoscut ca eficienta sistemului solar. Atunci cand dorim sa reducem costurile trebuie sa ne orientam catre sisteme cu eficienta ridicata. Modulele comerciale actuale au o eficienta cuprinsa intre 16 si 21%, dar in Germania, cercetatorii in domeniu, au reusit sa atinga un record cu o eficienta de 46%. Avem certitudinea, deci, ca in viitorul apropiat foarte multe gospodarii sau sisteme de agricultura izolate, vor constientiza utilitatea unui sistem solar fotovoltaic si vor investi in achizitionarea lui.

Panourile solare ale acestei instalatii solare de 3kW au o eficienta de 15,06%, ceea ce ofera sistemului un plus de valoare. Intreg sistemul contribuie la economiile realizate lunar, avand in vedere ca se utilizeaza drept materie prima, energia gratuita si inepuizabila a soarelui. Practic, odata achizitionat si instalat sistemul fotovoltaic, ulterior vor fi costuri minimale de intretinere, energia obtinuta avand un pret de cost foarte convenabil, practic spre 0 lei.

Aceasta instalatie solara fotovoltaica de 3 kW are o capacitate de productie de circa 10 kWh media zilnica anuala, acumulatorii solari stocand pana la 7.2 kWh energie, care poate fi folosita pe timp de noapte sau pe timp de vreme nefavorabila, atunci cand panourile fotovoltaice nu mai pot fi utilizate. (<https://www.esolar.ro/instalatie-fotovoltaica-stand-alone-de-3kw-putere-instalata.html>).

Instalarea, amplasarea si montajul instalatiei solare fotovoltaice de 3 Kw a fost realizata in urmatoarele etape principale:

1. *Amplasarea si pozitionarea panourilor fotovoltaice* pe toata suprafata acoperisului metalic al anexei tehnice, avand in vedere spatiul limitat de la sol si tinand cont si de faptul ca panourile vor fi in siguranta si vor functiona mult mai bine montate pe acoperis, fiind protejate

mai bine de posibile obiecte care le pot umbri dacă sunt montate la sol, reducând astfel din eficiența lor. În Figura 7 este prezentat modul de amplasare al panourilor fotovoltaice pe acoperișul anexei tehnice.

2. *Montarea panourilor fotovoltaice pe sisteme de suporturi speciale fixate pe acoperiș.* Operațiunile privind montarea și fixarea panourilor fotovoltaice pe acoperiș, au fost realizate prin intermediul unor sisteme fixe de poziționare (a se vedea Figura 8), acestea asigurând fixarea panoului fotovoltaic care este orientat către sud, sub un unghi de înclinare pentru care se obține un maxim de energie electrică generată pe parcursul unui an calendaristic. Unghiul optim de înclinare este calculat în funcție de latitudinea locului de montaj și este de cca. 35 grd. în cazul de față.

3. *Instalarea modului de controler încărcare - inverter.* Controlerul de încărcare împreună cu inverterul solar au fost instalate într-unul din cele două compartimente ale anexei tehnice, amplasarea acestora este prezentată în Figura 9



Figura 7. Amplasare panouri fotovoltaice pe acoperis



Figura 8. Montare panouri fotovoltaice pe sisteme fixe de poziționare



Figura 9. Modul de instalare sistem controler încărcare - inverter



Figura 10. Modul de amplasare a acumulatorilor cu gel model Westech SG-200-12 200Ah / 12V

4. *Instalarea acumulatorilor cu gel model Westech SG-200-12 200Ah / 12V.* În cadrul anexei tehnice au fost amplasați 6 acumulatori cu gel model Westech SG-200-12 200Ah / 12V, care au fost cuplați la modulul de automatizare și control compus din controlerul de încărcare și inverterul. În Figura 10 este prezentată modul de amplasare a acumulatorilor cu gel model Westech SG-200-12 200Ah / 12V.

5. *Integrarea altor accesorii și parti componente în cadrul sistemului fotovoltaic.*

6. *Finalizarea lucrărilor privind instalarea și montajul sistemului fotovoltaic off grid de 3,0 Kw.*

7. *Punerea în funcțiune a sistemului fotovoltaic instalat.*

8. *Teste și verificări*

La dimensionarea sistemelor fixe de poziționare, trebuie ținut seama de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sunt următorii:

- **Înălțimea minimă față de sol**, dată de înălțimea eventualelor obstacole care ar putea obstructiona razele solare (vegetație, strat de zăpadă pe sol, etc.)

- **Solicitarea la vânt.** Datorită formei, panourile solare au o aerodinamicitate aparte, ceea ce face ca acțiunea vântului să fie unul dintre cele mai importante aspecte de luat în seamă pentru dimensionarea constructivă atât a panoului propriu-zis cât și a structurilor – fundații și suporturi – de susținere. Conform NP 082-84, zona de amplasare a investiției se găsește la granița între izocurbele corespunzătoare valorilor de 31 m/s și 35 m/s ale vitezei maxime anuale ale vântului la 10 m înălțime, mediata pe 1 minut, pentru un interval mediu de recurență de 50 de ani. Adaptând

valorile pentru inaltimea de 2m (minimul luat in calcul in normativul de proiectare) in camp deschis obtinem:

$$U(h=2m)_{3sec}=30.75 \text{ (m/s) sau } 110.7 \text{ (km/h)}$$

Similar, pentru inaltimea de 3m deasupra solului obtinem:

$$U(h=3m)_{3sec}=34.13 \text{ (m/s) sau } 122.9 \text{ (km/h)}$$

- **Incarcarea la zapada.** Suprafata mare a panoului fotovoltaic, asezat sub un unghi relativ mic fata de orizontala face ca acesta sa retina pe timp de iarna aproape toata zapada provenita din ninsori. Incarcarea cu zapada produce solicitari importante de care trebuie tinut seama in atat in specificatiile aferente panourilor fotovoltaice cat si in dimensionarea fundatiilor si suportilor acestora. Conform CR-1-3-2005, pentru zona amplasamentului constatam o valoare caracteristica a incarcarii din zapada pe sol este $S_{0,k} = 2 \text{ kN/m}^2$.

Totodata, luand in calcul forma panoului si caracteristicile amplasamentului, avem:

$$S_k = \mu_i \times C_e \times C_t \times S_{0,k}$$

Unde: μ_i = coeficientul de forma; C_e = coeficientul de expunere al constructiei; C_t =coeficientul termic. Cu datele din codul de proiectare, rezulta o incarcare la zapada $S_k = 1.28 \text{ kN/m}^2$.

Instalarea si montajul sistemului fotovoltaic off grid de 3,0 Kw a fost realizat respectand standardele si reglementarile nationale si international privind investitiile in sursele de energie fotovoltaica, aceste fiind urmatoarele:

Standarde internationale:

IEC 61215 (ed. 2)	Crystalline silicon terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval
IEC 61730 – 1	Photovoltaic (PV) module safety qualification - Part 1: Requirements for construction
IEC 61730 - 2	Photovoltaic (PV) module safety qualification - Part 2: Requirements for testing
IEC 61646 (ed. 2)	Thin-film terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval
IEC 61724	Photovoltaic system performance monitoring- guidelines for measurement, data exchange and analysis.

Reglementari nationale:

H.G. 443/2003	HOTARARE privind promovarea productiei de energie electrica din surse regenerabile de energie.
H.G. nr.958/2005	HOTARARE pentru modificarea Hotararii Guvernului nr. 443/2003 privind promovarea productiei de energie electrica din surse regenerabile de energie si pentru modificarea si completarea Hotararii Guvernului nr. 1.892/2004 pentru stabilirea sistemului de promovare a producerii energiei electrice din surse regenerabile de energie
Ord. ANRE nr. 38/2003	ORDIN al presedintelui Autoritatii Nationale de Reglementare in Domeniul Energiei privind aprobarea Metodologiei pentru emiterea avizelor de amplasament de catre operatorii de retea
H.G. 90/2008	HOTARARE pentru aprobarea Regulamentului privind racordarea utilizatorilor la retelele electrice de interes public
HG 540/2004	HOTARARE privind aprobarea Regulamentului pentru acordarea licentelor si autorizatiilor in sectorul energiei electrice

Instalarea sistemului de furnizare a energiei termice

Asigurarea energiei termice pentru incalzirea spatiului interior al unei sere, in vederea realizarii unui climat optim pentru buna dezvoltare a plantelor, reprezinta cel mai important obiectiv pentru dezvoltarea corespunzatoare a unui sistem de agricultura domeniul serelor.

In cadrul acestui proiect, se utilizeaza un sistem mixt de incalzire a apei calde si a aerului cald pentru asigurarea temperaturii necesare. Sistemul de incalzire al apei calde are in componenta sa o centrala termica pe combustibil lemnos, o pompa de recirculare si sistemul de conducte care sunt distribuite in sera la nivelul solului, pe toata suprafata activa, incalzind in acest fel, eficient si uniform, cu pierderi minime, spatial de lucru necesar.

Din calculul termic efectuat in cadrul etapei precedente pentru alegerea unei centrale termice, a rezultat faptul ca, o putere termica de 37 kW este suficienta pentru acoperirea in totalitate a nevoilor energetice ale serei.

In acest sens, a fost achizitionata o centrala termica cu gazeificare pe baza de combustibil lemnos, cu o putere de 38kW, impreuna cu toate accesoriile necesare.

Centralele termice cu functionare pe gazeificarea lemnului, prezinta o eficienta ridicata, au o poluare redusa si functioneaza in conditii normale la o temperatura medie de cca. 70-800C.

Totodata, datorita faptului ca modul de incalzire combinat, de tip panou termosolar-combustibil lemnos, cu functionare pe principiul gazeificarii lemnului, este unul dintre cele mai eficiente si ieftine procedee pentru producerea energiei termice, am stabilit ca este necesara si achizitionarea unui sistem termosolar pe baza de tuburi vidate pentru incalzirea apei.

Panourile termosolare cu tuburi vidate sunt o alternativa viabila pentru producerea agentului termic, din energia solara (care este complet gratuita), in scopul obtinerii apei calde necesare pentru nevoile curente ale serei.

Utilizand panourile termosolare in perioada anotimpului cald, se pot realiza economii substantiale cu costurile energetice privind producerea agentului termic.

In acest sens, tinand cont de calculele termodinamice efectuate in etapa anterioara si avand in vedere necesarul energetic al serei functie de dimensiunile actuale ale acesteia, am selectat si achizitionat un model de panou termosolar care prezinta urmatoarele date tehnice:

- Numar tuburi: 20; Latime: 1690 mm;
- Lungime: 2030 mm; Inaltime: 180 mm;
- Suprafata totala: 3,5 m²; Suprafata totala de captare (absorber): 1,89 m²;
- Coeficient pierdere de caldura a1: 1,894 W/m²K;
- Energia colectata anual la G=1000W/m², -
- Coeficient pierdere de caldura a2: 0,0039 W/m²K²;
- Ta=0: max. 1260kWh, adica 666,34 kWh/m² (63 kWh/tub);
- Eficienta optica η_{opt} , raportata la suprafata de captare (absorber): 67 %;
- Material strat de absorbtie: Ail-N/AI pe sticla;
- Volum colector: 2 l;
- Greutate in stare goala: 72 kg;
- Presiune maxima de operare: 6 bar; Dimensiuni tub vidat (mm): 58/1812;
- Rezistenta la presiune: max. 600 kPa;
- Materiale constructive: aluminiu, cupru, sticla, vata minerala;
- Temperatura de stagnare: 139°C; Material tuburi: sticla borosilicat 1,6-2,0 mm.

In vederea stocarii eficiente a agentului termic, am dimensionat, selectionat si achizitionat un boiler mixt de incalzire si stocare, cu o capacitate de 500 litri si o putere termica de 25kW. Toate echipamentele necesare pentru producerea agentului termic, au fost implementate impreuna cu accesoriile specifice intr-un sistem integrat de furnizare eficienta a energiei termice, pentru o sera functionala. Instalarea sistemului de furnizare a energiei termice a constat in realizarea urmatoarele etape:

1. *Instalarea centralei termice impreuna cu anexe* din dotare, intr-o anexa special construita si amenajata, care este situata in vecinatatea serei functionale. Amplasarea centralei termice este prezentata in Figura 11. In Figura 12 este prezentata schema de functionare a centralei termice.

2. *Instalarea boilerului mixt pentru stocarea energiei termice.* Instalarea si amplasarea boilerului pentru stocarea agentului termic (Figura 12), a fost realizata prin pozitionarea acestuia in anexa unde a fost instalata si centrala termica, avand in vedere ca pierderile de temperatura prin radiatie sunt mult mai reduse atunci cand traseele de conducte sunt mai scurte, si distantele dintre echipamente sunt mai mici.

3. *Instalarea si amplasarea panoului termosolar cu tuburi vidate.* Panourile termosolare se instaleaza de obicei la inaltime, pe cladiri, terase, platforme, diferenta de nivel dintre punctul de instalare si sol asigurand caderea gravitationala si presiunea necesara pentru utilizarea agentului termic, sub forma de agent de incalzire sau apa calda menajera.



Figura 11. Centrala termica pe combustibil lemnos in stare de functionare



Figura 12. Boilerul mixt instalat in camera centralei termice

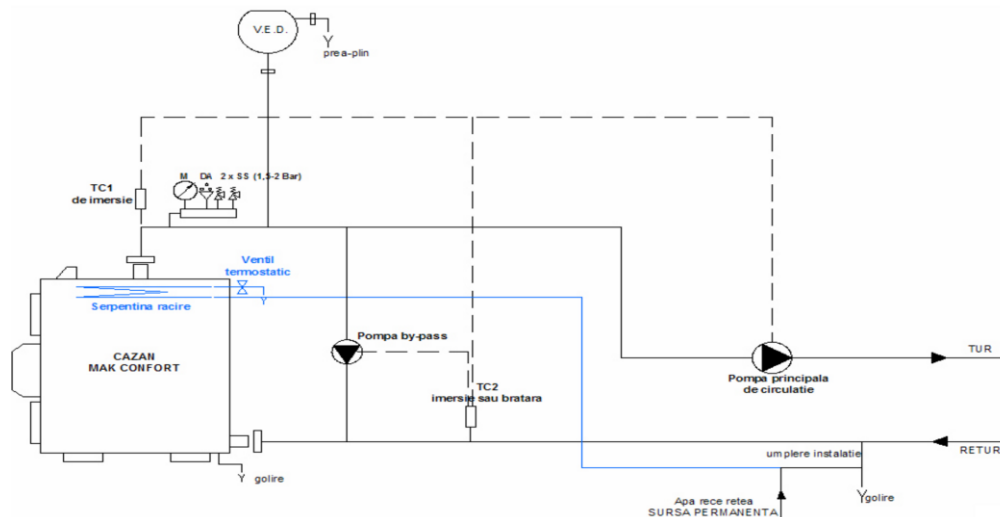


Figura 13. Schema functionare centrala termica



Figura 14. Instalare si amplasament panou termosolar

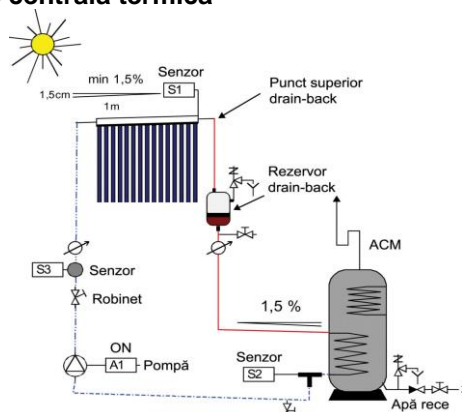


Figura 15. Schema functionare panou termosolar

In acest context, am stabilit ca cea mai buna amplasare si pozitionare a acestui echipament sa o realizam tot pe acoperisul anexei tehnice, alaturi de panourile fotovoltaice (Figura 14). Schema de functionare a unei instalatii pe baza de panouri termosolare este prezentata in Figura 15.

4. *Instalare sistemului de incalzire sera la nivelul solului.* Realizarea unui sistem de incalzire a serei, care consta intr-o retea de conducte prin care circula apa calda, si care sunt amplasate la nivelul solului, reprezinta una dintre cele mai eficiente si economice solutii de asigurarea unui climat optim de dezvoltare a plantelor, cu pierderi energetice minime si eficienta ridicata. Avand in vedere aceste considerente, am stabilit ca sa implementam in mod experimental acest tip de incalzire, care este similar cu incalzirea prin pardoseala, in cazul cladirilor, si in cazul proiectului in derulare, pentru incalzirea serei functionale. Un model optimizat de sistem de incalzire la nivelul solului este prezentat in Figura 16

5. *Realizarea traseelor de conducte pentru circulatia agentului termic intre toate echipamentele.*

6. *Racordarea echipamentelor energetice la sistemul de conducte.*

7. Teste si verificari privind etanseitatile si pierderile.
8. Efectuarea traseelor pentru alimentarea cu energie electrica a echipamentelor.
9. Umplerea instalatiei cu agent termic si efectuarea a diferitelor teste.
10. Punerea in functiune a sistemului de incalzire a serei.

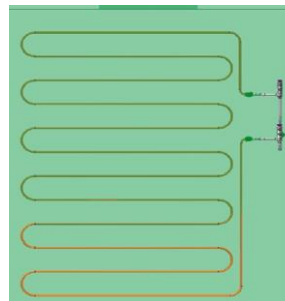


Figura 16. Sistem de incalzire la nivelul solului optimizat

Instalare pila combustibil – electrolizor – stocator hidrogen

Instalarea sistemului alcatuit din pila combustibil – electrolizor – stocator hidrogen, a fost realizata (conform normelor si standardelor in vigoare), prin amplasarea respectivelor echipamente in compartimentul specializat amenajat si autorizat pentru lucrul si manipularea cu hidrogenul, din cadrul anexei tehnice. O parte din energia electrica produsa de catre panourile fotovoltaice se utilizeaza in procesul de electroliza, in vederea obtinerii hidrogenului pur. Cantitatea de hidrogen pur obtinuta prin acest procedeu va fi stocata in recipiente speciale si se va folosi pentru alimentarea pilei de combustibil, pentru utilizarea acesteia in producerea energiei electrice. Dimensionarea instalatiei se realizeaza plecand de la cantitatea teoretica de hidrogen, produsa si stocata, per 1 zi, pentru cazul ideal si optim de functionare a instalatiei, respectiv 0,5 kg. Capacitatea totala de imbuteliere hidrogen a instalatiei este de circa $6\text{Nm}^3\text{H}_2$ pe zi. Aceasta cantitate s-a calculat, avandu-se in vedere ca un compresor poate comprima circa $3..5\text{Nm}^3/\text{ora}$, la un program de lucru de 8...10 ore. In principal, procesul de comprimarea si stocare al hidrogenului, se realizeaza dupa urmatoarele operatiuni: (1) verificarea sistemului de comprimare si stocare dpdv tehnic si al securitatii in munca; (2) racordarea compresorului la recipientul de stocare intermediar; (3) racordarea buteliilor la compresor prin intermediul unui distribuitor de gaz, prevazut cu manometru; (4) pornirea compresorului si realizarea procesului de comprimare; (5) urmarirea valorii presiunii de pe manometrele montate pe vasul tampon si pe distribuitorul de gaze, pe toata durata procesului tehnologic; (6) dupa finalizarea imbutelierii se decupleaza buteliile de la compresor si se verifica parametrii.

In timpul functionarii instalatiei se vor respecta indicatiile cuprinse in procesul tehnologic respectiv si prevederi legale ce stipuleaza transportul gazelor inflamabile sub presiune prin conducte. Schema de functionare a sistemului compus din pila combustibil – electrolizor – stocator hidrogen este prezentata in Figura 17

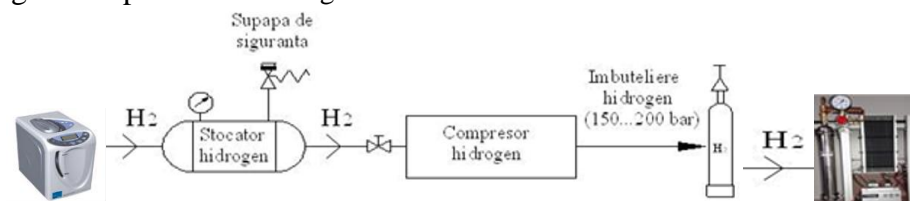


Figura 17. Sistem de producere, stocare si utilizare a hidrogenului

Instalarea sistemului a fost realizat conform urmatoarelor etape:

1. Dimensionarea instalatiei se realizeaza plecand de la cantitatea teoretica de hidrogen, produsa si stocata.
2. Achizitionarea echipamentelor necesare.
3. Instalarea si pozitionarea echipamentelor in anexa tehnica special amenajata si destinata acestora.
4. Realizarea traseelor de gaze si a conexiunilor intre echipamente.
5. Realizarea traseelor de alimentare cu energie electrica a echipamentelor si a altor sisteme si accesorii.
6. Instalarea sistemelor de protectie si siguranta impotriva exploziilor si incendiilor.
7. Teste si verificari specifice privind rezistenta la compresiune si detectarea pierderilor.
8. Punerea in functiune a sistemului.

Instalatia de productie a biogazului

Instalatia de productie a biogazului este realizata din urmatoarele componente principale:

- Groapa de 20 cm adancime, diametrul de 3 m;
- Folie de iaz : arie $L = 2 \times 5 \text{ m} \times 3.14 \times H (=0.4-0.5) = \text{aprox. } 20 \text{ mp}$;
- Primul turn;
- Al doilea turn
- Teava PVC , polietilena , neagra, diametru interior 30 mm

Calcul dimensional:

- Inaltime acoperire cu teava : $H = 3 \text{ m} - 0.5 - 0.7 = 1.7 \text{ m}$
- Numar de spire: $T = H / (0.2 + 0.030) = 8-9 \text{ spire}$ (acoperitor 10 spire)
- Lungime teava:
- Turnul interior: $L_{\text{turn int}}$

$$L_{\text{int}} = T * \sqrt{(\pi D)^2 + \left(\frac{H}{T}\right)^2}$$

$L_{\text{int}} = 47 \text{ m}$, acoperitor 50 m teava

Turnul exterior

$L_{\text{ext}} = 79 \text{ m}$, aprox. 80 m

Gard sarma- galvanizata: pix $5 \times 3 = 50 \text{ mp}$

Stalpi de sustinere: 4 interior+ 4 turn ext + 7-8 ext= 16 stalpi la 3 m, diam 4-5 cm

In Figura 18 sunt prezentate schematic procedurile tehnice de realizare a bioreactorului pe baza de deseuri lemnoase.

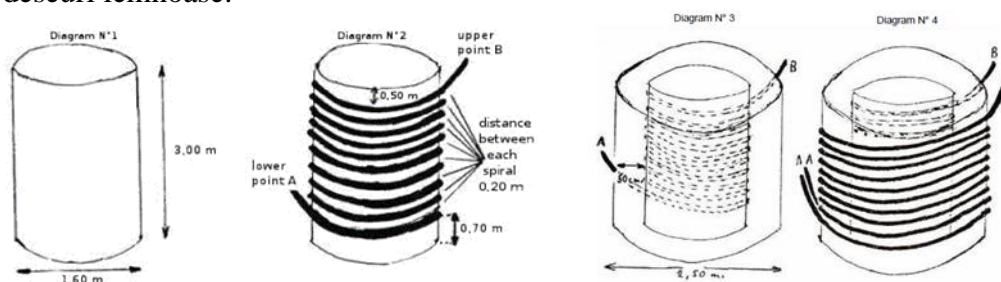


Figura 18. Procedee tehnice realizare bioreactor

Materia prima: 1. Vreascuri si uscaturi , rezultate din curatarea pomilor, arbusti; 2. Materia prima rezultata din solar/sera; 3. Materia prima rezultata din curatarea livezilor. In padure pe o suprafata de un hectar pot fi obtinute din curatarea materialului lemnos neutilizabil circa 50 tone.

Maruntire. Este de preferat ca maruntirea sa se realizeze cu ajutorul masinii de razuit, si nu prin metoda de zdrobire-taiere; Dimensiunea vreascurilor mai mari de 10 cm necesita masini de maruntire de putere mare- metoda nerecomandabila; Preferabil vreascuri si resturi lemnoase de dimensiuni medii -mici; Utilizarea masinilor de tipul aschiere pentru prepararea compostului; Calitatea compostului: fragmente lungi si subtiri (grosimi de 1 mm). Aceasta permite penetrarea si retinerea apei in conditii optime.

Incarcarea bioreactorului si impregnarea cu apa. 1 m³ de deseuri lemnoase sub forma de rumegus poate absorbi si retine circa 700 de litri de apa pe o perioada de trei zile. Impregnare se realizeaza pe masura ce reactorul se incarca. La fiecare 20 cm strat de incarcare se uda pana la punctul de saturatie. Excesul de apa ce se colecteaza la baza reactorului se dreneaza si se recircula periodic prin pulverizare peste reactor, prin intermediul unui sistem de pompare.

Dimensionarea reactorului Dimensionarea bioreactorului se calculeaza pentru o cantitate de circa 50 tone de compost. Volumul calculat al bioreactorului este de 70 mc, inaltime 2,5 m, iar diametrul de aprox. 6m. Bioreactorul experimental a fost alimentat cu 35-40 tone de deseuri vegetale, sub forma de vreascuri si uscaturi din sortate padure. Densitatea compostului variaza in functie de starea de elaborare: maruntirea (calitatea rumegusului) > Densitatea initiala poate fi 0.3 Kg/mc iar dupa umidificare poate ajunge la 1t/mc. La un compost de o buna calitate, densitatea trebuie sa fie cuprinsa intre 0.6-0.7t/mc iar perioada pentru preparare este de circa 18 luni de fermentare. Trebuie avut grija sa se mențină un raport suficient de ridicat de umiditate (40

% - 50 %) la orice moment în întreaga perioadă de elaborare, fiind necesar un sistem automat de udare.

Producerea de energie termice din fermentare. Pe parcursul fermentării compostului din uscături se degaja căldura, temperatura medie ajungând la 60° C. Căldura este rezultatul proliferării și activității bacteriilor. Experimental pentru bioreactorul de 50 tone se poate produce apă caldă la 60°C (la intrare 10°C) la o rată de 4 l/min pentru 6 luni fără a interveni în bioreactor pe perioada de funcționare. Bioreactorul de 50 tone poate încălzi o încălțare de 100 mp pentru cel puțin 6 luni.

Nota: Bioreactorul cu amprentă la sol de 23-25 mp pentru o masă de încărcare 17000-20000 Kg echipat cu 2 -3 turnuri asigură încălzirea unei solarie dublu înflăcă, tunel, cu aria de 100-110 mp și volum 200 mc.

Bibliografie/Referințe

www.e-acumulatori.ro

<http://www.eurosero.com/p16-Climatizare>

www.sere-transilvania.com

Manual de proiectare a serelor în republica Moldova – ACED

http://www.servoplant.ro/tipuri_de_sere.html

<http://siebenart.wordpress.com/2013/09/30/studiu-privind-climatizarea-unei-sere-utilizand-energie-regenerabile/>

<http://www.panourisolare365.ro/cumpara/panou-colector-solar-termic-cu-22-tuburi-vidate-tehnologie-heat-pipe-413>

<http://www.sere-romania.ro/servicii>

<http://www.lantecind.ro/sereSiSolarie211.php>

<http://ro.agrimec.it/>

<http://www.e-solare.com/produse/cp-solar-280w-poly>

<http://www.ason.ro/>

<http://www.debetsschalke.com/ro/instalatie-tehnice/incalzire>

<http://www.dahisolar.ro/ro/>

<http://www.boileretermice.ro/>

<http://www.aced.md/>

A3.3 Membrane schimbătoare de anioni/cationi (TwinICM)- sinteză și caracterizare-II

În cadrul acestui proiect, se urmărește obținerea de membrane schimbătoare de ioni pentru îmbunătățirea performanțelor pilelor de combustie prin alăturarea/îngemănarea (“twinning”) membranelor schimbătoare de protoni cu membrane schimbătoare de anioni. Scopul este de a reduce încărcarea de catalizator platinic la sub 0.5mg/cm² (concept). În cadrul acestei etape au fost studiate (sinteza/condiționarea și caracterizarea) mai multe tipuri de membrane anionice, respectiv cationice. Acestea fiind ulterior integrate în ansamblu membrană-electrod (MEA) prin presare la cald. Au fost abordate două metode: (I) cele două tipuri de membrane presate la cald între ele folosind o soluție polimerică diluată ca liant și apoi integrate în MEA sau (II) se formează mai întâi jumătăți de celulă (Suport carbonic/catalizator/membrană)- compartiment anodic, respectiv catodic, care ulterior se presează la cald pentru a forma MEA. În cele ce urmează sunt prezentate aspecte teoretice care fundamentează condițiile de operare ale unei pile de combustie hibride- cu membrana bipolară schimbătoare de anioni/cationi. Urmează apoi descrierea condițiilor experimentale în care au fost sintetizate/condiționate membranele folosite și caracterizarea acestora. Prezentului raport se atașează ca anexe buletinele de analiză pentru membranele obținute.

Considerente teoretice. Interfața dintre AEM (membrane schimbătoare de anioni) și PEM (membrane schimbătoare de protoni) este o componentă critică a celulei de combustie hibridă. Comportamentul electrochimic al joncțiunii AEM/PEM a fost studiat pentru aplicații în electrodiализă pentru descompunerea electrochimică a sărurilor în acizi și baze corespunzătoare [1, 2, 3]. Sarcinile fixe în AEM și PEM generează fenomenele la interfața în joncțiunea celor două membrane. Comportamentul electrochimic al acestei joncțiuni este similară cu cel al joncțiunii p-n în care purtătorii mobili de sarcini pozitive în PEM sunt ionii de hidrogen și purtătorii mobili de sarcini negative în AEM sunt ionii hidroxil [4]. În cazul ideal, protonii mobili în PEM și ionii de hidroxil în AEM se pot combina pentru a forma apă.

¹ Hurwitz, H. D.; Dibiani, R. J. Membr. Sci. 2004, 228, 17–43.

² Grossman, G. J. Phys. Chem. 1976, 80, 1616–1625.,

³ S Mafe', P. R. Acta Polym. 1997, 48, 234–250.

⁴ Streetman, B. G. Solid State Electronic Devices; Prentice-Hall: Upper Saddle River, NJ, 1980

Grupările fixe anionice din PEM crează un câmp electric care se opune electrostatic difuziei suplimentare de protoni prin PEM către joncțiunea PEM/AEM (vezi Figura 19). Analog, ionii mobili hidroxil din AEM vor continua să difuzeze către joncțiunea PEM/AEM până când grupările fixe active din AEM generează un câmp care se opune deplasării altor ioni hidroxil către interfață. La echilibru, un flux net de protoni în PEM la interfață este zero, din cauză că fluxul de difuzie a protonilor, $J_{H^+ \text{difuzie}}$, către interfață este contrabalansat de fluxul de migrație dinspre interfață, $J_{H^+ \text{migrație}}$. Același fenomen se întâmplă și în AEM.

$$J_{H^+ \text{difuzie}} + J_{H^+ \text{migrație}} = 0 \quad (1)$$

$$J_{OH^- \text{difuzie}} + J_{OH^- \text{migrație}} = 0 \quad (2)$$

Se poate considera că protonii din PEM vor continua să reacționeze cu ionii hidroxil din AEM până când potențialele electrochimice ale celor două faze devin egale [5]. Adică, diferența în activitatea protonilor este contrabalansată de diferența de potențial între cele două faze. Neutralizarea protonilor și a ionilor hidroxil la interfața PEM/AEM lasă joncțiunea la un pH relativ neutru. Un câmp electric, E , este generat de către sarcinile fixe de pe fiecare parte, rezultând o diferență de potențial între cele două materiale, vezi Figura 19.

Gradientul potențialului, $\phi(x)$, se opune campului, $E(x)$:

$$E(x) = -\frac{d\phi}{dx} \quad (3)$$

Se poate obține o relație cantitativă între câmpul electric și activitatea ionilor mobili:

$$J_{H^+ \text{net}} = 0 = q \left[\mu_{H^+} a_{H^+} E(x) - D_{H^+} \left(\frac{da_{H^+}}{dx} \right) \right] \quad (4)$$

unde q este sarcina elementară, μ_{H^+} mobilitatea protonilor, a_{H^+} activitatea protonilor și D_{H^+} difuzivitatea protonilor. Ecuația (4) este exprimată pe o singură dimensiune, x , pentru simplificarea calculelor.

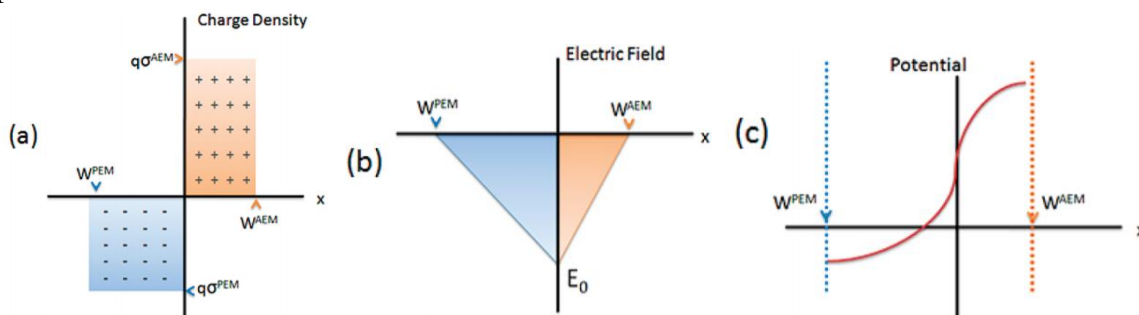


Figura 19. Reprezentare grafică (a) distribuție de sarcini, (b) câmp electric și (c) distribuție de potențial în regiunea de tranziție către joncțiunea AEM/ PEM.

Ecuația (4) poate fi rescrisă folosind ecuația (3) și relația Einstein $\mu_{H^+}/D_{H^+} = q/kT$, unde k este constanta lui Boltzman și T temperatura, rezultând:

$$-\frac{q}{kT} \frac{d\phi(x)}{dx} = \frac{1}{a_{H^+}} \frac{da_{H^+}}{dx} \quad (5)$$

unde $\phi(x)$ este potențialul în membrană ca funcție de distanța x dinspre PEM către AEM. Integrând ecuația (5) de la PEM, ϕ^{PEM} , la AEM, ϕ^{AEM} :

$$E_j = \phi^{AEM} - \phi^{PEM} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{a_{H^+}^{PEM}}{a_{H^+}^{AEM}} \right) \quad (6)$$

$$E_j = \phi^{AEM} - \phi^{PEM} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}^{PEM}}{a_{H^+}^{AEM}} \right) \quad (7)$$

unde E_j este potențialul de contact între AEM, ϕ^{AEM} și PEM, ϕ^{PEM} , iar R este constanta universală a gazelor. Presupunând că ionii de hidroxil și protonii sunt în echilibru și $K_w = a_{H^+}a_{OH^-}$, ecuația (6) poate fi scrisă astfel:

$$E_j = \phi^{AEM} - \phi^{PEM} = \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+}^{PEM} a_{OH^-}^{AEM}) - \frac{RT}{F} \ln(K_w) \quad (8)$$

Dacă activitatea protonilor în PEM și cea a ionilor hidroxil în AEM sunt ambele unitare, atunci potențialul la interfață este 0.83V. Potențialul de contact, E_j , nu poate fi măsurat direct prin plasarea electrozilor de referință de fiecare parte a joncțiunii pentru că astfel s-ar crea două potențiale suplimentare care ar anula E_j . Absența ionilor mobili în zona de joncțiune dintre electroliții polimerici schimbători de ioni determină formarea unui strat dublu electric. Lățimea acestei regiuni, W , poate fi separată în două componente.

$$W = W^{PEM} + W^{AEM} \quad (9)$$

unde W^{PEM} este lățimea stratului dublu electric din PEM, iar W^{AEM} este lățimea stratului dublu electric din AEM (Figura 19). Legea lui Gauss definește o relație între câmpul electric în orice punct, $E(x)$, și sarcină:

$$\frac{dE(x)}{dx} = \left(\frac{q}{\varepsilon}\right) [N_A(a_{H^+}^{PEM} - a_{OH^-}^{AEM}) + N_+ - N_-] \quad (10)$$

unde ε este permitivitatea mediului, N_A numărul lui Avogadro, iar N_+ și N_- sunt densitatea de sarcini fixe (număr de grupări active ionice/cm³) în AEM și PEM. Dacă presupunem că activitatea protonilor și a ionilor de hidroxil în zona de strat dublu electric este zero, atunci în PEM $dE(x)/dx = -(q/\varepsilon)N_-$, iar în AEM $dE(x)/dx = -(q/\varepsilon)N_+$. Integrând, se obține câmpul electric:

$$E_0 = -\left(\frac{q}{\varepsilon}\right) N_- W^{PEM} = -\left(\frac{q}{\varepsilon}\right) N_+ W^{AEM} \quad (11)$$

Câmpul pe fiecare parte a membranei este proporțional cu densitatea de sarcini fixe. Diferența de potențial prin joncțiune, E_j , este:

$$E_j = \left(\frac{q}{2\varepsilon}\right) N_+ W^{AEM} W \quad (12)$$

Se poate deduce o expresie pentru lățimea totală a stratului dublu electric, dacă considerăm că modulul sarcinii negative din PEM este egal cu cel al sarcinii pozitive în AEM la echilibru, presupunând neutralizarea protonilor și a ionilor hidroxil în W :

$$N_- W^{PEM} = N_+ W^{AEM} \quad (13)$$

Înlocuind ecuația (13) în ecuația (12), se obține expresia pentru lățimea stratului dublu electric ca funcție de diferență de potențial sau densitate de sarcini fixe folosind ecuația (6):

$$W = \left[\frac{2\varepsilon E_j}{q} \left(\frac{1}{N_+} + \frac{1}{N_-} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{2\varepsilon kT}{q^2} \left(\frac{1}{N_+} + \frac{1}{N_-} \right) \ln \left(\frac{N_+ N_-}{K_w} \right) \right]^{1/2} \quad (14)$$

Densitatea de sarcini fixe, N_{\pm} , poate fi exprimat prin IEC (capacitatea de schimb ionic) prin $N_{\pm} = N_A(IEC_{\pm})\rho_m$, unde N_A este numărul lui Avogadro, iar ρ_m este densitatea electrolitului polimeric. IEC și ρ_m pentru Nafion 1100 sunt 0.9 mmol/g și 1.65g/cm³[6], iar pentru AEM este 1.77mmol/g și, respectiv, 1.24 g/cm³. Astfel, rezultă o densitate de sarcini de 1.32*10²¹ cm⁻³ pentru AEM și 8.94*10²⁰ cm⁻³ pentru PEM. Luând în calcul și gradul ridicat de gonflare al interfeței AEM/PEM, permitivitatea relativă a joncțiunii polimerice poate fi estimată ca $\varepsilon = 35$ (sau mai mare). Dacă activitatea ionilor mobili în ambele faze este 1, stratul dublu electric calculat conform ecuației (14) este 2.5 nm din ecuația (14). Zona de strat dublu electric pe fiecare parte poate fi determinată astfel:

⁶ Oberbroeckling, K. J.; Dunwoody, D. C.; Minter, S. D.; Leddy, J. J. Anal. Chem. 2002, 74, 4794–4799

$$W^{PEM} = W \frac{N_+}{(N_+ + N_-)} \quad (15)$$

$$W^{AEM} = W \frac{N_-}{(N_+ + N_-)} \quad (16)$$

Astfel, se obțin 1.0 și 1.5 nm pentru AEM și PEM, respectiv. Aceste valori indică un gradient mare de potențial pe o distanță redusă la joncțiunea membranelor, contribuind la tensiunea externă. Este important de subliniat că modelul considerat este simplificat, considerându-se o joncțiune uniformă între cele două materiale polimerice, transportul anionilor doar prin AEM și al cationilor doar prin PEM. De fapt, există variații în distribuția sarcinilor fixe în membrană. Astfel, zona de strat dublu electric este de așteptat să fie mai mare decât valorile prezentate mai sus.

Preparare membrane schimbătoare de ioni

1. Membrane anionice PVA-PAN-rașină anionică: Au fost preparate 3 tipuri de membrane utilizând diferite concentrații de rășină anionică (Purolite A400 MB OH⁻) în raport cu masa amestecului polimeric: 5%, 20% și 50%. Pentru fiecare din probe a fost utilizată o concentrație masică de PAN de 80% și 20% PVA, ambele dizolvate în dimetil sulfoxid (DMSO) în prezența celor 3 concentrații de rășină 5, 20 și 50 % calculate în raport cu amestecul copolimeric. Soluțiile obținute au fost supuse unui tratament termic la 90°C timp de 4 h, apoi depuse în filme subțiri (100-200 μm) depuse pe sticlă cu ajutorul unui dispozitiv Dr. Blade. Ulterior, filmele depuse pe sticlă au fost imersate într-o baie de coagulare cu soluție de 90% izopropanol și 10% apă deionizată până la desprinderea de pe substrat. În final, probele obținute au fost spălate cu apă deionizată, apoi au fost păstrate în apă deionizată. Pentru activare, membranele au fost imersate în 4M NaOH timp de 24 h, apoi au fost spălate cu apă deionizată, și apoi păstrate în apă deionizată pentru investigațiile ulterioare.

2. Membrane anionice PPoBr (Poly monobromide 2,6-dimethyl 1,4-phenyleneoxide) (INCDPC ICECHIM-București) [7], cu masa moleculară medie $M_w \cong 28000-30000$ g/mole. Polimerul se obține prin bromurare. Polimerul este preparat pornind de la PPO și NBS în solvent CCl₄, în prezența inițiatorului AIBN (reacție cu mecanism homeolitic, cu substituția grupărilor metil în lantul polimeric). Reacția de bromurare este dirijată astfel încât să se obțină un produs monobromurat. Reacția are un randament de aprox. 88% cu un grad de bromurare de 27-28%. Pentru a se obține grupările active anionice (III), se adaugă TEA (trietilamină) în soluția de PPoBr în NMP (N-metilpirolidona), care reacționează cu grupările metil bromurate, formând grupări cuaternare reactive. Membranele au fost preparate dintr-o soluție de PPoBr în NMP de concentrație 10-12%, adăugând cantitatea corespunzătoare de TEA, cu un timp de gonflare de aproximativ 30 sec. Filmele au fost formate cu un dispozitiv Dr. Blade calibrat cu o grosime a fantei de 0.2 mm. Membranele au fost apoi condiționate prin imersare în soluție de NaCl de concentrație 10 g/l.

3. Membrane cationice SPPEK (Poli eter-eterketona sulfonată) – achiziționată de la Victrex. 25 g de PEEK au fost dizolvate în 500 ml de acid sulfuric concentrat (98%). Amestecul a fost ținut într-un vas în care a fost omogenizat pentru 5-48 ore la 50°C. Schimbând ora și temperatura de referință în amestec se poate varia gradul de sulfonare. Amestecul a fost precipitat în apă înghețată pentru a forma SPEEK. Polimerul a fost spălat cu apă distilată până când s-a obținut un pH neutru și a fost lăsat la uscat la temperatura camerei timp de 24 de h și pentru o săptămână la 30°C. SPEEK a fost dizolvat în N-metilpirolidona (15%). Soluțiile de polimer au fost filtrate, degazate și puse pe o placuță de sticlă de 200 μm. Solventul a fost evaporat la 60°C pentru 4 ore și membranele obținute au fost depozitate într-o soluție de NaCl 0,5 M. După o răcire până la temperatura camerei, membranele rezultate au fost luate de pe sticlă cu ajutorul apei deionizate. Grosimea amestecului de membrane este de 34 ± 4 μm. Membranele au fost tratate cu soluție de acid sulfuric 1M pentru 24 h la temperatura camerei, apoi clatite de câteva ori cu apă deionizată.

⁷ Stockel, Siegfried, Popescu, Georgeta and Manca, Carmen G., "Process of Preparing Brominated Polyphenyleneoxide", RO Patent 115 640 B1, June 02, 1994.

Se pastrează în apă distilată.

Caracterizarea membranelor schimbătoare de ioni

Conținutul de apă (WU%)- membranele au fost uscate timp de 24 h la o temperatură de 40°C, cântărite (m_d), apoi au fost imersate în apă deionizată la temperatura camerei timp de 24h. Masa membranelor umede (m_w) este obținută după îndepărtarea apei de pe suprafața acestora. Conținutul de apă a fost calculat astfel:

$$WU(\%) = \frac{(m_w - m_d)}{m_d} \cdot 100$$

Capacitatea de schimb ionic (IEC- meq/g) este definită ca fiind numărul de moli de grupări pe unitatea de masă a polimerului uscat. Pentru a determina IEC a probelor, acestea au fost uscate timp de 24 h la o temperatură de 50°C și apoi cântărite. Apoi probele au fost imersate în 5 ml soluție de K_2SO_4 de concentrație 1M și au fost lasate timp de 24 h pentru a fi convertite din formă de Cl^- în formă de sulfat. Ca indicator de reacție sa utilizat K_2CrO_4 iar ca titrant, azotatul de argint $AgNO_3$ (0.1M).

Numărul de molecule de apă absorbite pe grupare sulfonic acidă (λ_w) poate fi calculat folosind expresia:

$$\lambda_w = \frac{(m_{\text{gonflată}} - m_{\text{uscată}})/M_{H_2O}}{IEC \times m_{\text{uscată}}}$$

unde $M_{H_2O} = 18.01g \cdot mol^{-1}$ este masa molară a apei, $m_{\text{gonflată}}$ masa membranei după gonflare în apă timp de 24 h, $m_{\text{uscată}}$ masa membranei după uscare la 80°C timp de 12 h, IEC capacitatea de schimb ionic definită mai sus.

Analize termogravimetrice. Curbele TGA au fost determinate cu un sistem TGA/DSC 1 METTLER TOLEDO prin metoda analizei termogravimetrice în atmosferă de N_2 la un debit de 80 ml/min, cu o rată de încălzire de 10 °C/min. Probele au fost puse în creuzete de alumina de 100μl.

Spectroscopie de impedanță electrochimică – EIS. Echipament folosit- potențostat universal Voltalab 40 (PGZ 301, Radiometer Analytical SAS). Conductivitatea ionică σ este direct legată de rezistența specifică a membranei și este calculată în conformitate cu ecuația: $\sigma = l/RA$, unde σ este conductivitatea ionică a membranei, l este grosimea membranei, R este rezistența specifică membranei, iar A este suprafața totală a membranei investigate. Rezistența este determinată de densitatea de sarcină (adică de concentrația de grupări funcționale în membrană, determinate din IEC și din conținutul de apă al membranei) și mobilitatea ionilor prin matricea membranei.

Tabel 1. Membrane ionice (IEM)- proprietăți și furnizori.

Nr crt	Membrane AEM	Tipul membran ei	Grosime (umed)	Rezistența electrică	Gonflare	IEC	Stabilitate termică	Producator
			mm	Ohm*cm ²	%	meq/g	°C	
1	PVA-PAN/AER*	anionică	0.13	5.67-130.3	551.66-709.97	0.2-1.5	60	Sinteză laborator
2	PPoBr	anionică	0.20	-	34.8	1.1-1.5	120	Sinteză laborator
3	AMI-7001	anionică	0.45±0.025	<40	10.41-31.73	1.3±0.1	90	Membranes International INC.
4	Fumasep FAA	anionică	0.13 – 0.15	2 – 4	25	1,2	60	Fumatech
5	SPEEK	cationică	0.07	8.15	44.20-59.8	1.39-2.18	80	Sinteză laborator
6	Fumapem F1050	cationică	0.05	6.25	30	1	110	Fumatech
7	Fumapem FBM-PK	bipolară	0.22	≤3	15.3	-	60	Fumatech
*AER=anion exchange resin								

Considerente teoretice. Se analizează următoarele două configurații posibile pentru operarea pilei de combustie hibride: (a) AEM la anod/PEM la catod și (b) PEM la anod/AEM la catod (Figura 21). În configurația (a), hidrogenul este oxidat la anod în condiții alcaline, formând apă. Potențialul standard este mai negativ decât în condiții acide. Reacția de reducere a oxigenului are loc la catod –PEM, rezultând apă, ecuația.

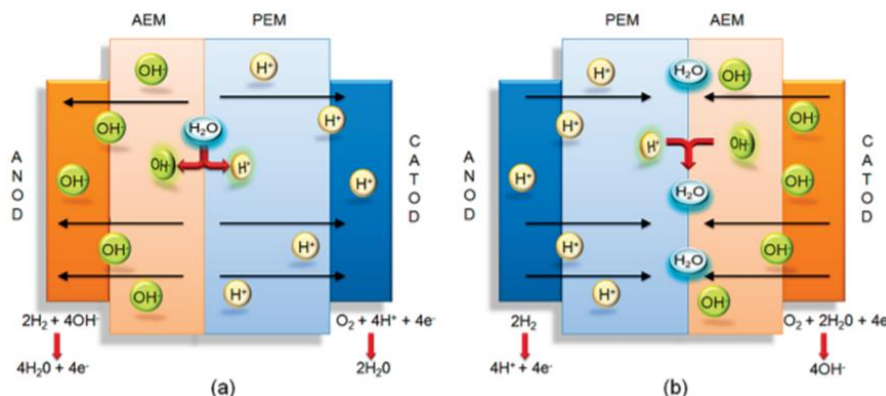


Figura 20. Mecanismul de operare a pilei de combustie hibride în configurația (a) AEM la anod/PEM la catod și (b) PEM la anod/AEM la catod

	(a) AEM - anod/PEM- catod	(b) PEM- anod/AEM- catod
Anod	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $E_A^0 = -0.83V (SHE)$	$H_2 \rightarrow H^+ + 2e^-$ $E_A^0 = 0V (SHE)$
Catod	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $E_C^0 = 1.23V (SHE)$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ $E_C^0 = 0.40V (SHE)$
Joncțiune AEM/PEM	$2H_2O \rightarrow 2OH^- + 2H^+$	$2OH^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$
Reacția generală	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ $E_{Celula} = 1.23 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right]$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ $E_{Celula} = 1.23V$

În această configurație, ionii OH^- migrează în interiorul AEM către anod, în timp ce ionii H^+ din PEM către catod, la interfața celor două membrane formându-se apa [8,9]. Pentru această configurație, potențialul de joncțiune, E_j , constituie o perturbare suplimentară la potențialul Nernst:

$$E_{Celula} = E_{Nernst} + E_j = E_C - E_A + E_j \quad (17)$$

$$E_{Celula} = E_C^0 - E_A^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right] + \frac{RT}{F} \ln [a_{OH^-}^{AEM} a_{H^+}^{PEM}] + E_j \quad (18)$$

unde E_C este potențialul catodului, E_A este potențialul anodului, $E_j = \Phi^{PEM} - \Phi^{AEM} = (RT/F) \ln(K_W/a_{OH^-}^{AEM} a_{H^+}^{PEM})$ (din ecuația 8). Termenii legați de activitate în potențialul Nernst și potențialul joncțiunii se anulează. Astfel se obține un potențial al celulei de 1.23V, la care se adaugă corecția pentru presiunile parțiale ale gazelor, indiferent de pH-ul AEM sau PEM:

$$E_{Celula} = 1.23 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right] \quad (19)$$

Pe de altă parte, în configurația (b) (Figura 20b) hidrogenul este consumat la anodul PEM și oxigenul este consumat la catodul AEM. Protonii migrează de la anod către joncțiunea PEM/AEM, iar ionii hidroxil migrează de la catod către joncțiunea PEM/AEM, unde se recombina cu protonii pentru a forma apa. În acest caz procesul de formare a apei este mai favorabil decât descompunerea apei în primul caz, care ducea la uscarea membranei. Deși reacția de reducere a oxigenului în mediu bazic are loc la potențial mai scăzut (0.4V) decât în primul caz

⁸ Hurwitz, H. D.; Dibiani, R. Electrochim. Acta 2001, 47, 759–773

⁹ Strathmann, H.; Rapp, H. J.; Bauer, B.; Bell, C. M. Desalination 1993, 90, 303–323

(1.23V), scăderea în tensiune la catod este compensată de potențialul joncțiunii, $E_j = (RT/F) \ln[a_{OH^-}^{AEM} a_{H^+}^{PEM}]$. Potențialul termodinamic al celulei este același în ambele cazuri, pentru că reacția generală este identică. Deși cele două configurații sunt utile în studierea designului MEA hibrid, performanțele unui astfel de sistem sunt încă scăzute în comparație cu cele ale pilelor de combustie PEM alimentate cu hidrogen/oxigen.

Protocol fabricare MEA

Procedura activare membrane schimbătoare de ioni

Tabel 1. Proceduri de conditionare membrane schimbătoare de ioni.

Membrana	Tipul membranei	Procedura condiționare
AMI	Anionică	Înainte de folosire, membranele se imersează în soluție de 5% NaCl la o temperatură de 40°C timp de 48h pentru a permite hidratarea.
PVA/PAN-AER	Anionică	Se imersează în soluție 4M NaOH timp de 24 h la o temperatură de 25°C, se spală cu apă demineralizată și se păstrează în apă demineralizată.
PPoBr	Anionică	Se imersează în soluție 4M NaOH timp de 24 h la o temperatură de 25°C, se spală cu apă demineralizată și se păstrează în apă demineralizată.
Fumasep FAA	Anionică	Membrana se imersează în soluție de 0.5M NaCl, la 25 °C timp de 72 h, schimbând soluția de câteva ori
Fumapem F-14100	Cationică	Membrana în formă H^+ se tratează în soluție de 10% HNO_3 timp de 3h la o temperatură de 90°C, se spală cu apă demineralizată, se fierbe în apă demineralizată timp de 1 h la 90°C, apoi se spală din nou cu apă demineralizată (până la ~pH 7) și se păstrează în soluție 0.5 M H_2SO_4 .
Fumapem F1050	Cationică	Membrana în formă H^+ se tratează în soluție de 10% HNO_3 timp de 3h la o temperatură de 90°C, se spală cu apă demineralizată, se fierbe în apă demineralizată timp de 1 h la 90°C, apoi se spală din nou cu apă demineralizată (până la ~pH 7) și se păstrează în soluție 0.5M H_2SO_4 .
SPEEK	Cationică	Membranele se tratează în soluție de acid sulfuric 1M pentru 24 h la temperatura camerei, apoi clatite de câteva ori cu apă demineralizată. Se pastrează în apă demineralizată.
Fumasep FBM-PK	Bipolară	Membrana trebuie să fie stocată în M NaCl soluție 1M și plasată într-un recipient închis. În cazul în care depozitarea va fi pentru o perioadă mai lungă de timp se adaugă 100 ppm de NaN_3 pentru a preveni deteriorarea.

Procedura depunere catalizator. Au fost folosiți catalizatori: Pt/C (60%) (încărcare 0.6-1.2 mg Pt/cm²), respectiv MnO₂ (încărcare 10 mg/cm²). Soluția de catalizator a fost depusă pe suport carbonic- strat microporos pe hârtie carbonică. Suprafața activă folosită este de 9 cm² (3 x 3 cm), membrana având o suprafață de 16 cm² (4 x 4 cm). Procedura de preparare a soluției de catalizator este următoarea:

- Se calculează cantitatea de catalizator necesară pentru fabricarea MEA. Se folosește cantitatea necesară pentru utilizare imediată.
- Se cântărește într-un mic recipient catalizatorul și se adaugă 3 picături de apă distilată;
- Se adaugă soluție de Nafion în cazul membranelor cationice, respectiv soluție polimer anionic în cazul membranelor schimbătoare de anioni (obținută prin dizolvarea membranei în NMP) conform ecuației de mai jos:

$$Soluție_{polimer} = m_c \cdot \frac{a}{b}$$

unde: m_c este masa de catalizator; a conținutul de polimer %; b concentrația soluției de polimer;

- Se ultrasonează catalizatorul peste care s-a adăugat soluția de polimer timp de 5 minute;
- Se adaugă solventul specific catalizatorului- IPA (alcool izopropilic)- pentru fiecare 100 mg de catalizator se adaugă 1/3 solvent;
- Se adaugă cantitatea necesară de catalizator pe suprafață conform următoarei relații:

$$m = (1 + \text{Polimer}\%) \cdot \text{Incarcarea} \cdot \frac{S_a}{\text{Catalizator}\%}$$

unde : m este masa de catalizator necesară; S_a suprafața activă; $\text{Catalizator}\%$ procentul de catalizator în soluție;

- Se aplică cerneala pe suprafața activă prin impregnare/picurare (**Figura 21**)

Preparare ansamblu membrană-electrod. După activarea membranelor și depunerea catalizatorilor pe electrozi au fost realizate ansamblurile MEA prin presare la cald: 50kg/cm² cu temperaturi cuprinse între 50oC (pentru membranele anionice), respectiv 90oC (pentru membrane cationice). Temperatura aplicată a fost aleasă luând în considerare stabilitatea termică a fiecărei membrane în parte.

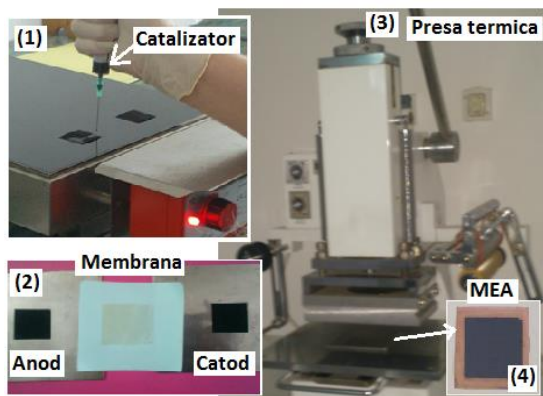


Figura 21. Preparare MEA: (1)Depunere catalizator pe suport carbonic- strat microporos pe hârtie carbonică (2)Asamblare MEA (3)Presare termică (4)MEA

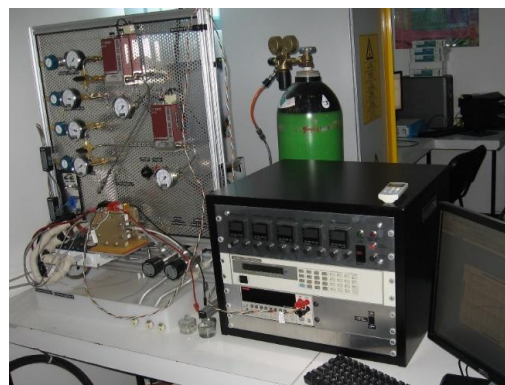


Figura 22. Stand de testare pile de combustie Bekktech

Procedura testare MEA

Curbe de polarizare. Performanțele MEA se testează folosind standul de testare Bekktech controlat prin interfață Labview (Figura 22). Standul de testare permite controlul parametrilor determinanți în operarea unei pile de combustie: temperatura celulei, debitul de gaz/reactanți, umiditate relativă.

EIS. Spectroscopia de impedanță este o metoda de investigare folosită pentru diagnosticarea modificărilor performanțelor pilelor de combustie hibride la modificarea condițiilor de temperatură și umiditate. Din cauza faptului ca reacția de oxidare a H₂ (HOR) are loc mult mai rapid decât cea de reducere a O₂ (ORR) și contribuția acestuia în impedanță este neglijabilă, anodul este considerat electrod de referință. Într-o pila de combustie alimentată cu H₂/aer, reprezentarea Nyquist, de regulă, prezintă un semicerc la frecvențe mari și un al doilea semicerc la frecvențe mici. Semicercul corespunzător frecvențelor mari este un indicator al cineticii de reacție. Acesta se micșorează pe măsură ce tensiunea pe celula scade. Impedanța la frecvențe scăzute este atribuită rezistenței de transport de masă, fapt demonstrat de micșorarea semicercului la creșterea debitului de aer. Springer et al.[10] au demonstrat că la înlocuirea aerului cu oxigen, semicercul corespunzător frecvențelor mici dispare complet. Este de așteptat ca un electrod inundat și un strat de difuzie (GDL) gros să determine mărirea semicercului de frecvențe joase datorită creșterii rezistenței la transport. Intersecția curbei la frecvențe ridicate cu axa reală este rezistența ionică la care se adaugă rezistențele de contact și cele electrice. Rezistența ionică include rezistența membranei și cea a straturilor de catalizatori [11]. Măsurătorile EIS pe pila de combustie alimentată cu H₂/aer se efectuează, considerând anodul ca electrod de referință și catodul ca electrod de lucru sau invers, folosind un potențiostat Voltalab 40 în următoarele condiții: domeniul de frecvențe: 1mHz-100 kHz (20 freqs/decade), intervalul de amplitudine pentru unda sinusoidală: 1mV-1V, intervalul de over potențial: 50-1000 mV, rezoluție: 12,5 μV.

¹⁰ Springer TE, Zawodzinski TA, Wilson MS, Gottesfeld S, *Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy*, J. Electrochem. Soc. 1996; 143: 587-99

¹¹ JiuJun Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and applications*, Springer, 2008,578:584

Concluzii

- In cadrul etapei III/2016 a fost finalizata instalarea serei cu o suprafata utila de 60mp, la sediul partenerului de proiect SC E-LABORATOR FEERIA SRL, in localitatea Baleni, jud. Dambovita;
- A fost achizitionat si instalat sistemul solar fotovoltaic off grid de 3 kW alcatuit din 12 panouri solare policristaline, 4 baterii, invertor sinus pur si incarcator solar.
- A fost instalat sistemului de furnizare a energiei termice. Sistemul de incalzire al apei calde are in componenta sa o centrala termica pe combustibil lemnos, o pompa de recirculare si sistemul de conducte care sunt distribuite in sera la nivelul solului, pe toata suprafata activa, incalzind in acest fel, eficient si uniform, cu pierderi minime, spatial de lucru necesar. A fost achizitionata o centrala termica cu gazeificare pe baza de combustibil lemnos, cu o putere de 38kW, impreuna cu toate accesoriile necesare
- A fost instalat pila combustibil – electrolizor – stocator hidrogen.
- A fost dimensionat si instalat instalatia experimentală de producere a biogazului.
- Au fost sintetizate si caracterizate mai multe tipuri de membrane schimbatoare ioni si obtinute membranele bipolare prin presarea la cald cu liant polimeri a membranei schimbatoare de anioni cu o membrana schimbatoare de cationi.
- Au fost obtinute mai multe seturi de ansamble membrana electrod si a inceput testarea lor, urmand ca in etapa urmatoare sa fie finalizate testele.
- Rezultatele obtinute in cadrul proiectului au fost diseminate prin prezentarea unui poster la conferinta internationala si prin formularea a doua cereri de brevet.