

The constructional reasons for the non-repeatability of the voltage generation in PEM fuel cells

Abstract: The paper presents the constructional reasons for the non-repeatability of fuel cells operation, which result from the nature of the phenomena occurring in fuel cells, used materials and the accuracy of the assembling of individual system components. This paper describes in detail also the issue of water migration through the PEM membrane, creating its mathematical model and a way of its solving. Using recurrence plot analysis and statistical analysis of individual time series shows significant differences in the dynamics of fuel cell operation with different levels of current load were presented. The potential impact of the non-repeatability of fuel cell operation on controlling this already unexplored type of fuel cell is demonstrated.

Keywords: fuel cells, PEM, recurrence plots

Konstrukcyjne przyczyny niepowtarzalności pracy systemów opartych na ogniwach paliwowych typu PEM

Streszczenie: W artykule przedstawiono konstrukcyjne przyczyny niepowtarzalności pracy ogniw paliwowych, które są wynikiem natury zjawisk zachodzących w ogniwach paliwowych, zastosowanych materiałów oraz dokładności wykonania poszczególnych elementów systemu. Szczegółowo opisano problem migracji wody przez membranę PEM, tworząc jego matematyczny model oraz sposób radzenia sobie z nim. Stosując analizę diagramów rekurencyjnych oraz analizę statystyczną poszczególnych serii czasowych pokazano znaczące różnice w dynamice pracy ogniwa paliwowego z różnymi poziomami obciążeń prądowych. Wykazano także potencjalny wpływ niepowtarzalności pracy ogniwa na sterowanie tym, jeszcze nie do końca poznanym obiektem.

Słowa kluczowe: ogniwa paliwowe, PEM, wykresy rekurencyjne

1. Wprowadzenie

Ogniwo paliwowe jest obiektem zmieniającym w czasie swoje właściwości. Szereg zjawisk fizycznych i chemicznych w nim zachodzących wiąże wiele sprzężeń zwrotnych i zapętleń. Jego parametry pracy zależą również od warunków otoczenia. Także każde ogniwo paliwowe posiada inne właściwości tuż po wyjściu z taśmy produkcyjnej. Rozrzut napięcia na krzywej polaryzacji dla poszczególnych egzemplarzy może wynosić nawet 9% dla punktu pracy z obciążeniem 30 A [1].

Do zjawisk mających największy wpływ na niepowtarzalność pracy ogniwa paliwowego można zaliczyć:

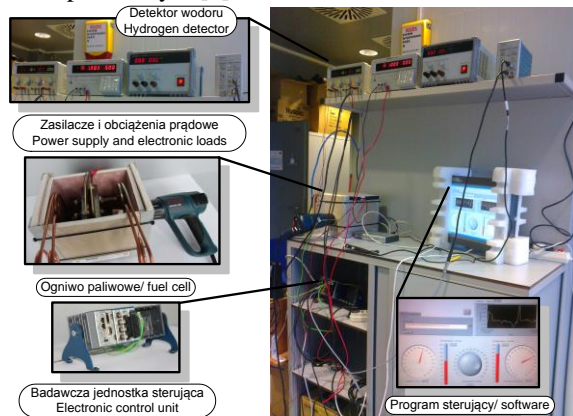
- naturalne starzenie się materiałów z których zostało wykonane ogniwo,
- chwilowe „zatrucie” elektrod powodowane zanieczyszczeniami substratów reakcji,
- zjawisko zatapiania anody powodowane migracją wody przez membranę,
- różnice w wymiarach kolektorów zasilających powodowane rozrzutem wymiarów w zakresie tolerancji, a mające wpływ na dynamikę przepływu substratów.

2. Stanowisko badawcze

W ramach projektu Lider finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju zostało opracowane nowoczesne stanowisko do badania zarówno ogniw paliwowych jak i elektrolizerów PEM oraz HTPEM. Wygląd stanowiska przedstawiono na rysunku 1. Zostało umieszczone w budynku Lubelskiego Parku Naukowo – Technologicznego, gdzie znajdują się doskonałe warunki do prowadzenia badań naukowych tego typu jak i komercjalizacji uzyskanych wyników.

Jak już wspomniano stanowisko badawcze jest typu uniwersalnego przystosowane do badania membranowych ogniw paliwowych i elektrolizerów niskotemperaturowych (LTPEM) oraz wysokotemperaturowych (HTPEM). Jest to możliwe dzięki uniwersalnej badawczej jednostce sterującej zbudowanej na bazie modułu CompactRIO firmy National Instruments. Uzupełnieniem stanowiska są nowoczesne zasilacze oraz programowalne obciążenie prądowe. W przypadku ogniw/elektrolizerów HTPEM są one umieszczane w obudowie termicznej pozwalającej na pracę w temperaturach do 200 °C. Oczywiście stanowisko zawiera całą niezbędną infrastrukturę dostarczania wodoru jak i system wykrywania nieszczelności i detekcji wodoru.

Badania przeprowadzono na module Nexa firmy Ballard, który jest pierwszym komercyjnym ogniwem paliwowym [1].



Rys. 1. Stanowisko badawcze ogniw paliwowych
Fig. 1. Fuel cells test bench

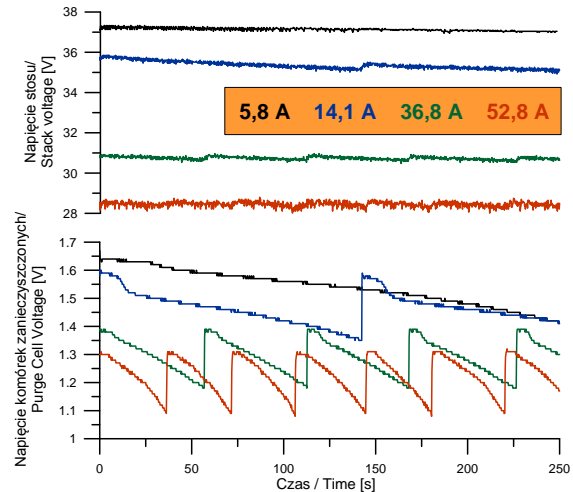
3. Problem migracji wody przez membranę polimerową

Poniżej został opisany szerzej problem, który występuje we wszystkich ogniwach typu PEM posiadających zamkniętą stronę anodową oraz sposób jego rozwiązania.

Stos ogniw paliwowych podczas pracy jest zasilany wodorem. Regulator ciśnienia wodoru w sposób ciągły uzupełnia zużywany w reakcjach chemicznych wodór. Azot oraz wyprodukowana w reakcjach woda znajdujące się w strumieniu katodowym migrują przez membranę polimerową i stopniowo gromadzą się w strumieniu wodoru. Akumulacja azotu i wody po stronie anodowej ogniwa powodują spadek właściwości ogniwa, które są nazywane napięciem komórek zanieczyszczonych. W odpowiedzi na napięcie komórek zanieczyszczonych okresowo jest otwierany zawór oczyszczający, który umożliwia chwilowe połączenie zbiornika anodowego z otoczeniem. Różnica ciśnień powoduje wypłukanie zanieczyszczeń i przywrócenie prawidłowego napięcia pracy komórki. Zużywana do tego jest tylko niewielka ilość wodoru, mniej niż 1 % jego całkowitego zużycia [1].

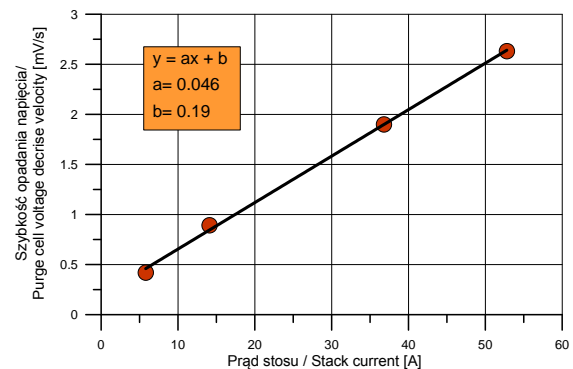
Dodatkowo, system sprawdzania napięcia komórek (CVC – cell voltage checker) monitoruje właściwości poszczególnych par komórek w celu wykrywania spadków osiągnięć. Obecność komórek zanieczyszczonych skutkowałam będzie zamknięciem systemu ogniw paliwowych Nexa [1]. Efekt strategii przepłukiwania na właściwości modułu ogniw paliwowych szczegółowo opisano w [7].

Proces zanieczyszczania strony anodowej może zostać opisany poprzez szybkość opadania napięcia na dwóch komórkach, które są najbardziej narażone na zanieczyszczanie (rysunek 2 i 3).



Rys. 1. Zależność napięcia komórek zanieczyszczonych i napięcia stosu od prądu obciążającego

Fig. 1. Purge cell voltage and stack voltage for different current loads



Rys. 2. Szybkość opadania napięcia komórek zanieczyszczonych w funkcji prądu

Fig. 2. Purge cell voltage decrease velocity versus stack current

W związku z powyższym napięcie stosu ogniw z uwzględnieniem zanieczyszczenia można obliczyć ze wzoru:

$$v_{st} = v_c \cdot (n - n_p) + (v_c - \Delta v_p) \cdot n_p$$

gdzie: v_c jest napięciem pojedynczego ogniwa, n jest ilością ogniw w stosie, n_p jest ilością komórek zanieczyszczonych, zaś Δv_p spadkiem napięcia na jednej komórce zanieczyszczonej. Jego wartość w poszczególnej chwili czasowej możemy obliczyć ze wzoru:

$$\Delta v_p = (a \cdot I + b) \cdot \frac{dt}{1000} \left[\frac{V}{s} \right]$$

gdzie: a i b są współczynnikami prostej przedstawionej na rysunku 3.

Ten bardzo prosty model procesu zatapiania strony anodowej ogniwa może zostać z powodzeniem wykorzystany w symulacjach pracy ogniwa paliwowego.

4. Analiza rekurencyjna

Dla systemu ogniw paliwowych pracującego z obciążeniem prądowym 2,5 i 26 A została wykonana analiza rekurencyjna w celu zademonstrowania różnicy w generowaniu napięcia przy różnych obciążeniach prądowych.

W analizach wykorzystano algorytm wykresów rekurencyjnych. W tym celu zanurzono każdą serię czasową generowanego napięcia stosu w wielowymiarowej przestrzeni używając współrzędnych opóźnienia. Można to zapisać:

$$I(i) = [I(i), I(i - t_1), I(i - 2t_1), \dots, I(i - (m - 1)t_1)],$$

gdzie m jest wymiarem zanurzenia, a t_1 opóźnieniem czasowym.

Wykorzystując standardowe metody analizy nieliniowej [3], dla każdego znormalizowanego szeregu czasowego IMEP otrzymano:

t_1 – obliczając average mutual information (AMI)

m – obliczając false nearest neighbor fraction (FNNF)

Kolejnym krokiem było wyznaczenie Recurrence Plots (RP) dla wartości m i t_1 uzyskanych w wcześniejszych obliczeniach.

Wykres rekurencyjny jest zbudowany z macierzy $R_{m,e}$ o elementach $R_{m,eij}$ danych wzorem [Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.]:

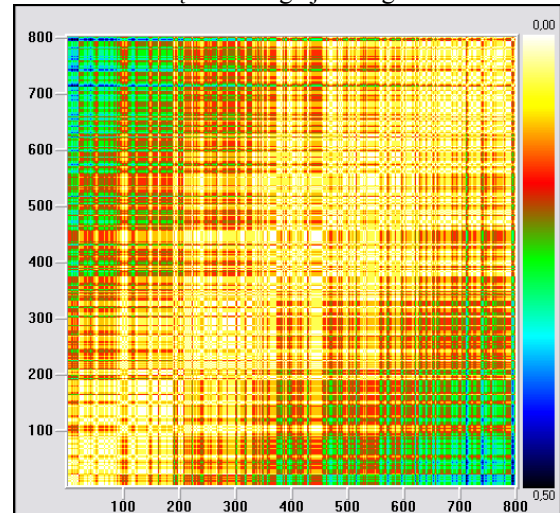
$$R_{m,eij} = \Theta(e - \|I(i) - I(j)\|) \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, N$$

Elementy 0 i 1 są transformowane do macierzy w kolejności jako puste pola i kolorowe kropki, natomiast e jest wartością progową dobieraną w taki sposób do każdego szeregu czasowego by uzyskać dobry kontrast na wykresie.

Obliczenia przeprowadzono używając kodu Kononova [4]. Kolory na niżej zamieszczonych wykresach wyznaczają odległość pomiędzy liniami, tzw. recurrence threshold (e). Informacje o dynamice poszczególnych serii czasowych mogą być pozyskane ze struktury linii i gęstości punktów na wykresie RP. Na przykład jednorodny wykres RP bez struktury jest typowy dla stacjonarnych i niezależnych procesów takich jak biały szum. Wykresy RP układów drgających mają ukośne lub powtarzające się struktury okresowe (t_j , linie skośne lub wzory szachownicy). Poziome lub pionowe linie w RP wyrażają obecność laminarności lub nieciągłości serii czasowych. Raptowne zmiany w dynamice układu oraz skrajne zdarzenia są charakteryzowane białymi obszarami lub pasmami. RP umożliwia tylko jakościowy opis dynamiki serii czasowych [2].

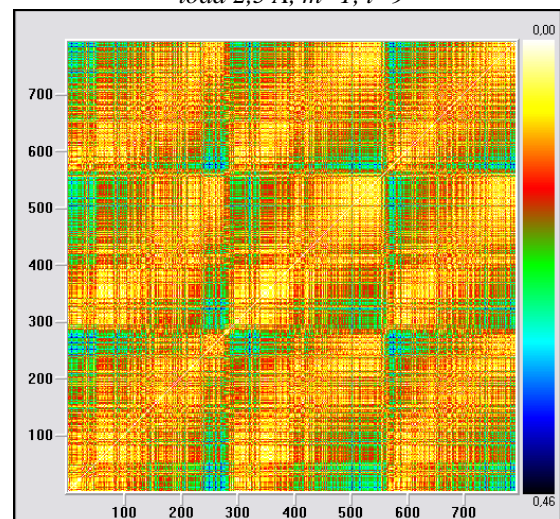
Wykres rekurencyjny przedstawiony na rysunku 4 został wykonany dla obciążenia biegu jałowego wynoszącego 2,5 A. Obecność poziomych i pionowych linii wyraża obecność laminarności lub nieciągłości serii czasowych. Rysunek 5 przedstawia wykres rekurencyjny dla dużego obciążenia prądowego wynoszącego 26 A. Zauważalne są tu zachowania

chaotyczne świadczące o dużo większej niestabilności generowania napięcia przez ogniwo względem warunków obciążenia biegu jałowego.



Rys. 3. Wykres rekurencyjny dla obciążenia 2,5 A, $m=1$, $t=9$

Fig. 3. Recurrence Plot for IMEP time series for load 2,5 A, $m=1$, $t=9$



Rys. 4. Wykres rekurencyjny dla obciążenia 26 A, $m=1$, $t=9$

Fig. 4. Recurrence Plot for IMEP time series for load 26 A, $m=1$, $t=9$

Wykresy rekurencyjne wykazały różnicę w stabilności generowanego napięcia przy małych (rysunek 4) i dużych (rysunek 5) obciążeniach prądowych ogniwa. Takie zachowanie może być wynikiem znacznie częstszego otwierania się zaworu oczyszczania strony anodowej ogniwa przy dużych obciążeniach. Zatem zjawisko to musi być uwzględnione w projektowaniu układów sterowania systemem ogniw paliwowych, zwłaszcza tych działających w pętli zamkniętej, gdyż może to wpływać na ich stabilność.

Ponadto, godne jest podkreślenie faktu, że prezentowana analiza wykresów rekurencyjnych w jakościowy sposób ujmuje proces generowania napięcia używając miary złożoności i trwałości. Takie

informacje mogą być użyteczne przy rozwoju efektywniejszej strategii sterowania ogniwem udoskonalając zdolności systemu sterowania w realnym, bieżącym cyklu. Mogą również usprawnić diagnostykę uszkodzeń samego ogniwa paliwowego. Proponowana metoda może okazać się przydatna w kontekście monitorowania układu zasilania powietrzem [8] a także sposobu obciążania systemu ogniw paliwowych.

5. Podsumowanie

W artykule przedstawiono konstrukcyjne przyczyny niepowtarzalności pracy ogniw paliwowych, które są wynikiem natury zjawisk zachodzących w ogniwach paliwowych, zastosowanych materiałów oraz dokładności wykonania poszczególnych elementów systemu. Analiza takich zjawisk jest nieodzowna w celu poznania własności systemu zarówno w stanach statycznych jak i dynamicznych,

które pozwalają wnioskować o możliwości jego użycia do konkretnego zastosowania. Podczas modelowania systemu ogniw paliwowych typu PEM musimy uwzględnić zjawisko niepowtarzalności pracy spowodowane migracją wody przez membranę. Szczególnie dotyczy to modeli zorientowanych na sterowanie, z tego względu, że cykle otwierania zaworu czyszczącego powodują chwilowy wzrost napięcia stosu ogniw. Te wzrosty mogą powodować zakłócenia i utratę stabilności poprzez system sterowania. Stosując analizę diagramów rekurencyjnych oraz analizę statystyczną poszczególnych serii czasowych pokazano znaczące różnice w dynamice pracy ogniwa paliwowego z różnymi poziomami obciążeń prądowych. Wykazano także potencjalny wpływ niepowtarzalności pracy ogniw na sterowanie tym, jeszcze nie do końca poznanym obiektem.

Nomenclature/Skróty i oznaczenia

LTPEM FC Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells
/niskotemperaturowe ogniwa paliwowe typu PEM

HTPEM FC High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells
/wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe typu PEM

Bibliography/Literatura

- [1] Ballard: Nexa™ Power Module User's Manual, 2003 Ballard Power Systems Inc.
- [2] Geca M., Litak G., Czarnigowski J.: Diagnostics of the aircraft radial engine by using Recurrence Plots method. COMBUSTION ENGINES Silniki Spalinowe PTNSS-2009-SC1, 133–140.
- [3] Kantz H., Schreiber T.: Non-linear Time Series Analysis. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997.
- [4] Kononov E.: Visual Recurrence Analysis 4.9, (2006).
- [5] Malek A.: Adaptive search for a PEM fuel cell maximum net power. COMBUSTION ENGINES Silniki Spalinowe 2/2011 (145) 49 – 57.
- [6] Marwan N.: A historical review of recurrence plots. European Physical Journal-Special Topics 164; 2008.
- [7] Taccani R., Radu R.: Effects of Control Strategies on the Performance of a PEM Fuel Cell Module. Alternative Fuels 2008, Maribor, January 10–11.
- [8] Wendeker M., Malek A., Czarnigowski J., Taccani R., Boulet P., Breaban F.: Adaptive airflow control of the PEM fuel cell system. 2007 JSAE/SAE International Fuels & Lubricants Meeting, Kyoto, Japan.



LIDER/04/45/L-2/10/NCBIR/2011

Badania i rozwój sterowania energooszczędnym elektrolizerem PEM pracującym w podwyższonej temperaturze



Mr Małek Arkadiusz, DEng. – doctor in the College of Enterprise and Administration in Lublin, researcher in the Faculty of Mechanical Engineering at Lublin University of Technology, a.malek@wspa.pl
Dr inż. Arkadiusz Małek – wykładowca w Wyższej Szkole Przedsiębiorczości i Administracji w Lublinie, pracownik naukowy na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lubelskiej



Mr Gęca Michał, Eng. – researcher in the Faculty of Mechanical Engineering at Lublin University of Technology.
Mgr inż. Michał Gęca – pracownik naukowy na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lubelskiej

