

Marek ADAMIEC*
Mieczysław DZIUBIŃSKI*
Artur DROZD*
Ewa SIEMIONEK*

WSPOMAGANIE DOPIYU TLENU DO KATODY NISKOCIŚNIENIOWEGO OGNIWA PALIOWEGO TYPU PEM

W artykule opisano metodę zwiększania intensywności przepływu tlenu przez katodę ogniwa paliwowego typu PEM. W tym celu umieszczono między ogniwnem a zbiornikiem tlenu pompkę elektryczną, sterowaną za pomocą mikrokontrolera. Napisano program komputerowy, który powoduje włączenie pompki za pomocą tranzystora przy określonym napięciu ogniwa paliwowego i przepływu gazu w obiegu zamkniętym. Proces ten powoduje wzrost napięcia i prądu ogniwa. Badania i pomiary wykonano dla elementarnych ogniw paliwowych pracujących indywidualnie i grupowo. Zarejestrowano przebiegi napięcia i prądu ogniwa przy różnych obciążeniach. Porównano zmienność napięcia ogniwa w czasie pracy z otwartym zaworem wylotowym tlenu i z przepływem tego gazu w obiegu zamkniętym.

SŁOWA KLUCZOWE: ogniwo paliwowe, mikrokontroler, sterowanie

1. WPROWADZENIE

Praca ogniw paliwowych obejmuje wiele aspektów technicznych mających związek ze zjawiskami elektrycznymi, chemicznymi i mechanicznymi. Znacząca rolę w ich rozwoju i zwiększaniu sprawności odgrywa również inżynieria materiałowa. Procesy elektryczne i chemiczne zachodzą wewnątrz ogniwa, natomiast urządzenia mechaniczne są stosowane w celu dostarczenia, odprowadzenia i wywołania przepływu gazowych i ciekłych reagentów. Substratami reakcji chemicznych są paliwo wodorowe i tlen, a głównym produktem jest woda. Wodór wprowadzany do ogniwa może być uzyskany i zmagazynowany wcześniej lub wytwarzany ze związków chemicznych poprzez urządzenia zamontowane na wejściu ogniwa. Tlen dostarczany jest w czystej postaci lub uzyskiwany z powietrza tłoczonego do ogniwa.

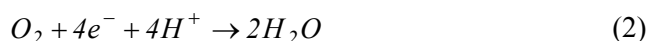
* Politechnika Lubelska.

W wyniku rozdzielonych na dwie elektrody reakcji utleniania wodoru i redukcji tlenu uzyskiwana jest woda, która może rozcieńczać roztwór elektrolitu lub tylko utrudniać dostęp reagentów do elektrod [7, 8, 12, 13]. Pierwszy przypadek zachodzi, gdy elektrolit występuje w roztworze wodnym, a drugi ma miejsce gdy elektrolitem jest ciało stałe w postaci polimerowej membrany protonowymiennej PEM (*Proton Exchange Membrane*). To tylko jeden z kryteriów podziału ogniw paliwowych i wyodrębnienia ich różnych typów. Ponadto przetworniki te klasyfikuje się według rodzaju paliwa, mocy, ciśnienia, temperatury pracy. W zależności od rodzaju ogniwa stosuje się też różne substancje katalizujące reakcje chemiczne, dodawane w postaci rozdrobnionej do materiału elektrod lub membrany polimerowej. Głównym katalizatorem reakcji utleniania wodoru jest platyna i wiele badań naukowych dotyczy sposobów zmniejszania jej zawartości w porowatej strukturze elektrody. Podobnie jak inne chemiczne źródła energii (baterie, akumulatory), elementarne ogniwo paliwowe wytwarza niewielkie napięcie elektryczne, wynoszące w stanie jałowym 0,9–1 V, a przy obciążeniu znamionowym 0,6–0,7 V. Dlatego w praktyce ogniwa posiadają budowę modułową, jednostki elementarne łączone są w sposób szeregowy i równoległy w celu uzyskania odpowiednich wartości napięcia i prądu. Ogniwa elementarne mogą stanowić odrębne jednostki lub znajdować się w jednej obudowie i być połączone w sposób trwały. Taka konfiguracja nazywa się stosem ogniw paliwowych, a ich poszczególne elementarne jednostki mają zróżnicowane charakterystyki i właściwości. Różnice w przebiegach charakterystyk napięciowo-prądowych poszczególnych ogniw pracujących grupowo mogą mieć charakter trwały lub powstawać chwilowo w wyniku zjawisk dynamicznych, mających związek z dostarczaniem reagentów do elektrod poszczególnych ogniw i odprowadzaniem produktów reakcji chemicznych [1].

Problemy konstrukcyjne i eksploatacyjne oraz prowadzone w tym kierunku badania naukowe dotyczą zagadnień materiałowych, sposobu połączenia elementów ogniwa, struktury elektrod, metod dostarczania i odprowadzania reagentów oraz sterowania pracą pojedynczych modułów i systemów [8, 9]. Odrębne znaczenie ma też badanie wpływu temperatury, ciśnienia, rodzaju elektrolitu i utleniacza oraz dużej zmienności obciążeń elektrycznych i mechanicznych na pracę ogniwa paliwowego [3, 13]. W wielu tych zagadnieniach występuje problem dodatkowej straty energii elektrycznej potrzebnej do zasilania różnych urządzeń wspomagających pracę ogniwa (pompy, dmuchawy, sprężarki, wentylatory, elektroniczne urządzenia sterujące) i potrzeba optymalizacji pracy oraz minimalizowania dodatkowych strat [5]. Badania są prowadzone na rzeczywistych obiektach oraz z wykorzystaniem modeli matematycznych ogniwa i programów symulacyjnych [2, 6, 10, 12].

Sposób rozwiązywania poszczególnych zagadnień i problemów eksploatacyjnych różni się w zależności od mocy, temperatury i ciśnienia pracy tych przetworników energii. Jednym z kluczowych aspektów pracy ogniwa jest do-

starczenie odpowiedniej ilości tlenu do katody w celu uzyskania wymaganej wartości ciśnienia parcjalnego, umożliwienia reakcji redukcji w wielu obszarach i uzyskania wymaganego natężenia prądu [10, 11, 14]. Poniższy zapis przedstawia równania reakcji utleniania i redukcji zachodzących na elektrodach:



Gaz może być dostarczany ze zbiornika pod ciśnieniem lub w strumieniu przepływającego powietrza, którego ruch jest wymuszany za pomocą dmuchawy lub sprężarki. Drugi sposób charakteryzuje się zwykle większym ciśnieniem i powoduje poprawę charakterystyki napięciowo-prądowej. Jednak należy wziąć pod uwagę większą stratę mocy w systemie z powodu zasilania sprężarki oraz możliwość szybszego zużycia lub nawet pęknięcia membrany protonowymiennej [5]. Teoretyczne zapotrzebowanie wodoru i tlenu jest proporcjonalne do prądu obciążenia ogniwa i opisane zależnościami [5]:

$$W_{H_2} = M_{H_2} \frac{n_{op} \cdot I_{st}}{2F} \quad (3)$$

$$W_{O_2} = M_{O_2} \frac{n_{op} \cdot I_{st}}{4F} \quad (4)$$

gdzie: W_{H_2} – zapotrzebowanie wodoru [kg/s], W_{O_2} – zapotrzebowanie tlenu [kg/s], M_{H_2} – masa molowa wodoru [kg/mol], M_{O_2} – masa molowa tlenu [kg/mol], n_{op} – liczba ogniw paliwowych w stosie, I_{st} – natężenie prądu stosu ogniw paliwowych [A], F – stała Faradaya [96485 A·s/mol].

Powietrze musi docierać do katody z pewną nadwyżką, ponieważ przy gwałtownym zwiększeniu obciążenia może chwilowo brakować tlenu do reakcji redukcji. Ponadto niedobór tlenu na katodzie może skutkować trwałym uszkodzeniem materiału elektrody. W układach zaawansowanego sterowania urządzenie dostarczające powietrze pracuje ze zmienną mocą, zależną od obciążenia ogniwa paliwowego [5].

Dostarczanie powietrza do katody powoduje przedostawanie się azotu na stronę anodową i utrudnienia w dopływie wodoru. W związku z tym w niektórych rozwiązaniach stosuje się okresowe chwilowe otwarcie zaworu wylotowego wodoru, dające efekt oczyszczenia anody [4]. Z przepływem powietrza przez katodę związane jest także nawilżanie i osuszanie membrany protonowymiennej, co ma związek z jej przewodnictwem elektrycznym. Przy dużym natężeniu strumienia powietrza trzeba go dodatkowo nawilżać, aby membrana uzyskała wymaganą wilgotność i większą przewodność elektryczną [9]. Przy małych obciążeniach i niewielkiej intensywności przepływu powietrza występuje problem niedostatecznego usuwania wody z elektrody, która utrudnia dostęp tlenu

do miejsc reakcji chemicznych [7, 11, 12]. Badania, które opisano w artykule, dotyczą aspektów poprawy napięcia ogniwa, które jest zasilane tlenem doprowadzonym do katody pod ciśnieniem, ale dodatkowo z okresowym wymuszeniem jego przepływu w obiegu zamkniętym.

2. OPIS STANOWISKA BADAWCZEGO

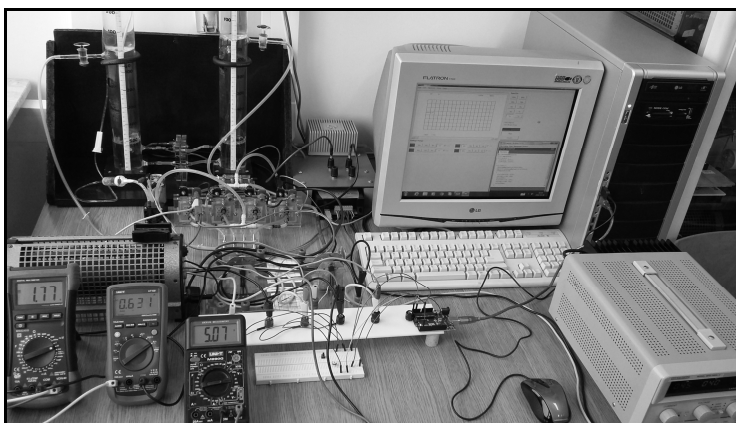
Badania przeprowadzono z wykorzystaniem elementarnych ogniw paliwowych niskociśnieniowych typu PEM, zasilanych wodorem i tlenem uzyskiwanym w procesie elektrolizy wody. Główne elementy ogniwa to obudowa wyposażona w króćce wlotowe i wylotowe, elektrody zbudowane z warstwy właściwej i metalowej części przewodzącej zakończonej zewnętrznymi wyprowadzeniami połączonymi z zaciskami elektrycznymi, membrana protonowymienna, oraz elementy dociskające i uszczelniające. Obudowę stanowią dwa odrębne elementy, odpowiednio ukształtowane i wyposażone w otwór wlotowy górny i wylotowy dolny. Część główna elektrody to warstwa porowata o dużej powierzchni czynnej dla reakcji chemicznych, połączona z gładkim elementem metalowym przewodzącym prąd elektronowy. Pomiędzy elektrodami znajduje się membrana w postaci cienkiej folii, która stanowi polimerowy elektrolit mający zdolność przewodzenia jonów dodatnich i blokowania przepływu elektronów. Membrana zawiera rozdrobnioną platynę stanowiącą katalizator reakcji utleniania wodoru. Elektrody i membrana podczas montażu powinny być równo złożone i dociśnięte do siebie z określoną siłą. Istotne jest także właściwe zamontowanie warstwy uszczelniającej pomiędzy obudową i elektrodą oraz unieruchomienie całości za pomocą śrub ściągających. Elektrolizer wytwarzający wodór i tlen działa w oparciu o reakcje chemiczne przeciwne do tych zachodzących w ogniwie, jest wyposażony w membranę protonowymienną i rozkłada bezpośrednio na pierwiastki czystą wodę. Przetwornik ten jest połączony hydraulicznie z dwoma zbiornikami wody, które równocześnie są zasobnikami gazów, a woda wypompowywana przez wytwarzane gazy do górnej części naczynia, wywiera na nie ciśnienie. Zbiorniki wyposażone są w zawory i króćce, do których przymocowane są przewody elastyczne połączone z ogniwem paliwowym. Podczas pracy grupowej stosowane są dodatkowo, między zbiornikiem a ogniwem, zespoły wyposażone w zawory i rozdzielające gazy do poszczególnych jednostek.

W ramach realizacji tematu badań zastosowano elektryczną pompkę pneumatyczną i zamontowano ją pomiędzy wylotem z katody ogniwa paliwowego i zbiornikiem tlenu, a przewód elastyczny zanurzono w wodzie znajdującej się poniżej przestrzeni gazowej, w pobliżu miejsca połączenia zbiornika gazu z elektrolizerem. Pompka tłocząca tlen została połączona z zasilaczem laboratoryjnym poprzez tranzystor unipolarny, załączany napięciem sterującym gene-

rowanym przez mikrokontroler (rys. 1). Wyjścia i wejścia analogowe oraz cyfrowe mikrokontrolera charakteryzują się dopuszczalnym napięciem o wartości 5 V. Przy większych mocach ogniwa należy wykonać układ przetwarzający napięcie do wartości bezpiecznej dla mikrokontrolera.

W celu zapisu i obserwacji sygnałów elektrycznych zastosowano czterokanałowy rejestrator napięć, współpracujący z komputerem, umożliwiający obserwację oraz zapis w postaci graficznej i tekstowej napięć poszczególnych ogniw elementarnych. W komputerze równocześnie uruchomione są dwie aplikacje – program współpracujący z rejestratorem i środowisko (aplikacja) programowania mikrokontrolera. W napisanym programie można wyróżnić cztery najważniejsze bloki umożliwiające:

- wprowadzenie zmiennych z uwzględnieniem ich rodzaju,
- odczytanie napięcia wejściowego z przeliczeniem wartości analogowej,
- wygenerowanie napięcia wyjściowego 5V na wyjściu analogowym i dodatkowo cyfrowym, przy określonym napięciu wejściowym,
- odmierzenie czasu pracy elektrycznej pompki tlenu.



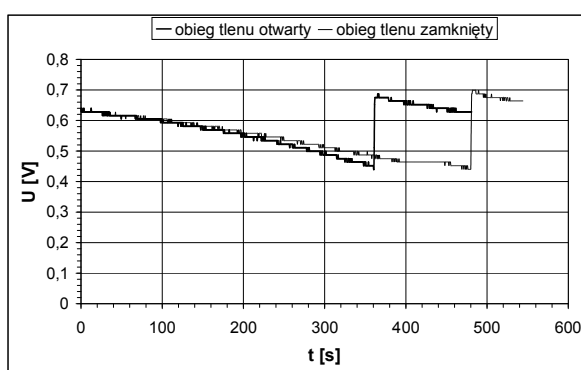
Rys. 1. Stanowisko do badania ogniw paliwowych typu PEM

3. METODYKA I WYNIKI BADAŃ

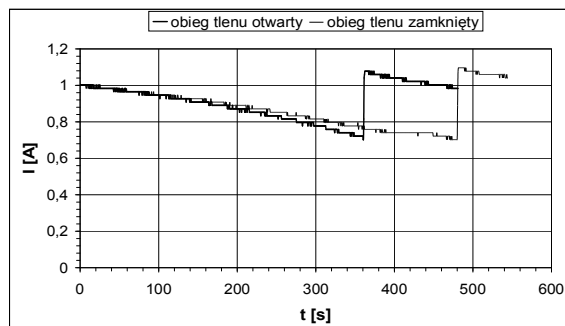
Ogniwo paliwowe jest przetwornikiem energii, który może pracować w dużym zakresie obciążeń. Napięcie ogniwa obciążonego odbiornikiem nie zawsze jest wielkością stałą, może ulegać sukcesywnemu zmniejszaniu. Spadek napięcia w funkcji czasu jest większy, gdy rezystancja obciążenia jest mniejsza, a przy jej stałej wartości zmniejszeniu ulega także prąd ogniwa, a intensywność jego zmian zależy od tego, na której części nieliniowej charakterystyki napięciowo-prądowej pracuje ogniwo. Zmniejszanie napięcia i prądu w przypadku badanego ogniwa niskociśnieniowego związane jest z niedostatecznym dopływem tlenu do katody.

Wodór na anodzie ulega utlenianiu dzięki substancji katalizującej, natomiast kluczowe znaczenie dla całości procesu ma redukcja tlenu na katodzie. Po chwilowym otwarciu zaworu wylotowego ogniwa następuje gwałtowny przepływ gazu przez jego elektrodę. W czasie badań, po obniżeniu się napięcia do ustalonej wartości, najpierw otwierano zawór wodoru, ale napięcie ulegało zwiększeniu tylko w niewielu przypadkach i w bardzo nieznacznym stopniu. Oznacza to, że ciśnienie wodoru jest wystarczające, nie trzeba go zwiększać i powodować dodatkowego przepływu gazu. Natomiast po otwarciu wylotu tlenu napięcie i prąd gwałtownie wzrastają i niejednokrotnie uzyskują wartości większe, niż na początku pracy ogniwa. Dlatego pompkę elektryczną zamontowano tylko na wylocie z katody i uzyskano możliwość przepływu tlenu w obiegu zamkniętym między ogniwem a zbiornikiem, bez jego straty. Doświadczalnie sprawdzono czy działanie pompki spowoduje ten sam efekt, co otwarcie zaworu. Prawie w każdym przypadku okazało się, że uzyskano nawet lepszy rezultat, napięcie obniżało się wolniej i "odbudowywało" się do większej wartości (rys. 2). Przy obciążeniu ogniwa prądem 1 A napięcie obniżyło się po 360 s od wartości 0,63 V do 0,44 V. Wtedy otwarty został chwilowo zawór wylotowy tlenu i napięcie gwałtownie wzrosło do wartości 0,68 V. Następnie w programie napisanym dla mikrokontrolera wstawiono wartość 0,44 V jako napięcie, przy którym ma zostać podany impuls na bramkę tranzystora w celu uruchomienia pompki tlenu. Praca ogniwa z tym samym obciążeniem rozpoczęła się znów od napięcia 0,63 V, które obniżyło się do wartości 0,44 V po 480 s. Wtedy nastąpiło uruchomienie pompki i napięcie ogniwa gwałtownie wzrosło do 0,7 V.

W tym samym czasie zarejestrowano także przebieg prądu, który w pierwszym przypadku maleje od 1 A do 0,7 A, a po otwarciu zaworu tlenu wzrasta do wartości 1,07 A. W drugim przypadku prąd maleje wolniej, a po uruchomieniu pompki tlenu wzrasta gwałtownie do wartości 1,09 A (rys. 3).



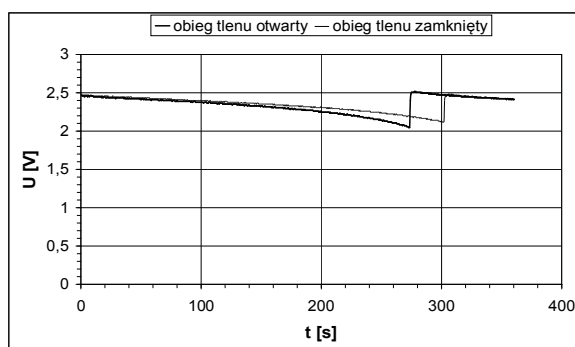
Rys. 2. Przebiegi napięcia elementarnego ogniwa i efekt wspomaganie dopływu tlenu



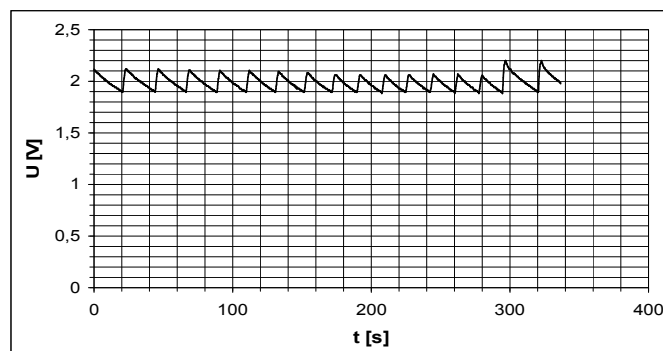
Rys. 3. Przebiegi prądu elementarnego ogniwa i efekt wspomaganie dopływu tlenu

W następnej kolejności wykonano podobne doświadczenie dla czterech ogni elementarnych pracujących grupowo w połączeniu szeregowym. Napięcie poszczególnych ogni podczas obciążenia obniża się w podobnym stopniu jak przy pracy indywidualnej, a więc w całkowitej jego wartości należy uwzględnić spadki występujące w każdym elemencie (rys. 4). W tym przypadku decydujące znaczenie ma prawidłowe doprowadzenie gazów do poszczególnych jednostek i możliwość ich sprawnego wylotu oraz prawidłowe połączenie elektryczne między ogniwami.

W konfiguracji grupowej ogni elementarnych wykonano próbę działania z ograniczeniem spadku napięcia do ustalonej wartości. Praca rozpoczęła się przy różnicy potencjałów około 2,12 V, a napięcie włączające tranzystor i pompkę ustalono na poziomie 1,9 V (rys. 5). Po każdym przepływie tlenu napięcie ogniwa wzrasta, ale po kilku cyklach regulacji zauważono zmniejszanie się jego amplitudy i okresu. W celu przeciwdziałania temu zjawisku po 280s pracy zwiększono napięcie zasilające pompkę elektryczną, a tym samym intensywność przepływu tlenu i w ten sposób uzyskano większą amplitudę różnicy potencjałów między elektrodami ogniwa (rys. 5).



Rys. 4. Przebiegi napięcia grupy ogni i efekt wspomaganie dopływu tlenu



Rys. 5. Przebieg napięcia grupy ogniw z ograniczeniem jego spadku

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Powodem zmniejszania się napięcia ogniwa przy stałym obciążeniu może być niedostatecznie duże ciśnienie tlenu, ale też problem z jego dopływem do miejsc reakcji z powodu wytwarzania i gromadzenia się wody.
2. Wspomaganie dopływu tlenu do katody ogniwa paliwowego poprzez jego chwilowy przepływ powoduje gwałtowny wzrost napięcia i prądu.
3. Po zamontowaniu pompki tłoczącej tlen za wylotem z katody ogniwa paliwowego, wielokrotnie uzyskiwano korzystniejszą charakterystykę napięciowo-czasową niż przy zamkniętym zaworze wylotowym ogniwa (napięcie zmniejszało się wolniej). Również wzrost napięcia po zadziałaniu pompki był większy niż przy otwarciu zaworu wylotowego. Spowodowane jest to tym, że gaz doprowadzony pod ciśnieniem wypełnia większą przestrzeń poza otworem wylotowym ogniwa oraz, że pracująca pompka powoduje chwilowy wzrost ciśnienia gazu.
4. Okresowy przepływ gazu przez katodę ogniwa, oprócz odzyskania napięcia, umożliwia usunięcie nadmiaru wody powstającej na tej elektrodzie.
5. Praca pompki wspomagającej dopływ tlenu do katody ogniwa powinna być jak najkrótsza, a jej moc wykorzystywana tylko w stopniu zapewniającym odzyskanie maksymalnego napięcia. W doświadczeniu wykonanym z udziałem jednego ogniwa pompka o napięciu znamionowym 12 V pracowała prawidłowo już przy wartości 3,5 V, a jeden cykl pracy nie trwał dłużej niż 1 s.
6. Podczas pracy grupowej ogniw paliwowych uzyskano podobne efekty odzysku napięcia związane z wymuszaniem przepływu tlenu. W procesie automatycznego utrzymywania napięcia na określonym poziomie konieczne było zwiększenie mocy pompki poprzez wzrost jej napięcia zasilającego do wartości 6 V.

LITERATURA

- [1] Adamiec M., Aspekty pracy grupowej ogniw paliwowych typu PEM, *Przegląd Elektrotechniczny*, nr 9a/2012, str. 239–242, Wydawnictwo SIGMA–NOT Sp. z o.o.
- [2] Adamiec M., Wpływ rodzaju ogniwa paliwowego na charakterystyki zasilanego silnika elektrycznego – badania symulacyjne. *Postępy Nauki i Techniki*, nr 14/2012, str. 7–17, Katedra Podstaw Techniki Politechniki Lubelskiej, Wydawca: Oddział SIMP w Lublinie.
- [3] Lei Mao, Lisa Jackson, Selection of optimal sensors for predicting performance of polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, nr 328/2016, str. 151–160.
- [4] Małek A., Gęca M., The constructional reasons for the non–repeatability of the voltage generation in PEM fuel cells, *Combustion Engines*, nr 154(3)/2013, str. 449–452.
- [5] Małek A., Wendeker M., *Ogniwa paliwowe typu PEM – teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2010.
- [6] Marco Sorrentino, Cesare Pianese, Mario Maiorino, An integrated mathematical tool aimed at developing highly performing and cost–effective fuel cell hybrid vehicles, *Journal of Power Sources*, nr 221/2013, str. 308–317.
- [7] Mustafa Koz, Satish G. Kandlikar, Oxygen transport resistance at gas diffusion layer – Air channel interface with film flow of water in a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, nr 302/2016, str. 331–342.
- [8] Ryo Koresawa, Yoshio Utaka, Improvement of oxygen diffusion characteristic in gas diffusion layer with planar–distributed wettability for polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, nr 271/2014, str. 16–24.
- [9] Siliang Cheng, Liangfei Xu, Jianqiu Li, Chuan Fang, Junming Hu, Minggao Ouyang, Development of a PEM Fuel Cell City Bus with a Hierarchical Control System, *Energies*, nr 9/2016.
- [10] Takahisa Suzuki, Kenji Kudo, Yu Morimoto, Model for investigation of oxygen transport limitation in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, nr 222/2013, str. 379–389.
- [11] William K. Epting, Shawn Litster, Microscale measurements of oxygen concentration across the thickness of diffusion media in operating polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, nr 306/2016, str. 674–684.
- [12] Xiaoxian Zhang, Yuan Gao, Impact of liquid water on oxygen reaction in cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell, A simple and physically sound model, *Journal of Power Sources*, nr 318/2016, str. 251–263.
- [13] Xueke Wang, Shubo Wang, Sitong Chen, Tong Zhu, Xiaofeng Xie, Zhiming Mao, Dynamic response of proton exchange membrane fuel cell under mechanical vibration, *International Journal Of Hydrogen Energy*, nr 41/2016, str. 16287–16295.
- [14] Yuta Ishigami, Wihatmoko Waskitoaji, Masakazu Yoneda, Kenji Takada, Tsuyoshi Hyakutake, Takeo Suga, Makoto Uchida, Yuzo Nagumo, Junji Inukai, Hiroyuki Nishide, Masahiro Watanabe, Oxygen partial pressures on gas–diffusion layer surface and gas–flow channel wall in polymer electrolyte fuel cell during power generation studied by visualization technique combined with numerical simulation, *Journal of Power Sources*, nr 269/2014, str. 556–564.

SUPPORT OF OXYGEN INFLUX FOR THE CATHODE OF LOW-PRESSURIZED PEM FUEL CELL

The paper describes method of boosting intensity oxygen flow through the cathode of PEM fuel cell. To that end electric pump controlled with a microcontroller was installed between cell and oxygen tank. Computer software was written which produces turn on of electric pump with a transistor at definite voltage of fuel cell and gas flow in closed cycle. This process produces increase of cell's voltage and current. Research and measurements were made for elementary fuel cells operating individually and in group. Voltage and current courses for different load were recorded. Change of fuel cell voltage in time operation with open oxygen exhaust valve and this gas flow in closed cycle was compared.

(Received: 29. 01. 2017, revised: 14. 02. 2017)