

Adam POLAK<sup>a)</sup>, Grzegorz GRZECZKA<sup>a)</sup>, Tomasz PIŁAT<sup>a)</sup>, Michał GŁUSKI<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>Akademia Marynarki Wojennej, Wydział Mechaniczno-Elektryczny,  
ul. Śmidowicza 69, 81-127 Gdynia

<sup>b)</sup>Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
e-mail: a.polak@amw.gdynia.pl

## Badanie i modelowanie zróżnicowania napięć w stosie ogniw paliwowych z polimerową membraną do wymiany protonów

**Streszczenie:** Stos ogniw paliwowych jest elektrochemicznym przetwornikiem energii chemicznej, zgromadzonej w paliwie, w energię elektryczną. Przemiana energii odbywa się za pośrednictwem reakcji paliwa z utleniaczem, podzielonej na dwie reakcje półokowe przebiegające w różnych przestrzeniach. Dla ogniw paliwowych z polimerową membraną do wymiany protonów (PEM) są to reakcje: oksydacji wodoru przebiegająca na anodzie i redukcji tlenu przebiegająca na katodzie ogniwa. Stos ogniw paliwowych to szeregowo połączenie kilku, kilkudziesięciu a nawet kilkuset cel. W większości przypadków podczas modelowania matematycznego stosu zakłada się, że zarówno cele posiadają identyczne parametry, jak również warunki panujące w każdej celi są takie same. Wówczas modelowanie stosu ogniw paliwowych ogranicza się jedynie do zamodelowania napięcia pojedynczej celi, a uzyskany wynik przemnaża się przez liczbę cel w stosie otrzymując napięcie stosu. W rzeczywistości jednak zarówno parametry poszczególnych cel, jak i warunki panujące w różnych celach są różne. Powoduje to występowanie w stosie zróżnicowania napięć na jego celach, niezależnie od warunków eksploatacyjnych. W artykule przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych dotyczących wpływu zmian natężenia przepływu tlenu przez przedział katody stosu ogniw paliwowych na zróżnicowanie napięć w stosie. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano również model z pojedynczym wejściem i pojedynczym wyjściem (SISO), tj. model zróżnicowania napięć w stosie względem natężenia przepływu tlenu przez przedział katody stosu ogniw PEM.

**Słowa kluczowe:** ogniwa paliwowe PEM, zróżnicowanie napięć, modelowanie

### RESEARCH AND MODELLING OF VOLTAGE UNIFORMITY OF A STACK OF POLYMER PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

**Abstract:** A fuel cells stack is an electrochemical converter of chemical energy, stored in fuel, into electrical energy. The transformation of energy takes place through the reaction of fuel with an oxidant, divided into two half reactions running in different spaces. For fuel cells with a polymer proton exchange membrane (PEM), it is the hydrogen oxidation reaction on the anode and the oxygen reduction reaction on the cathode of the cell. The stack of fuel cells is a serial connection of a few to even hundreds of cells. In most cases, when creating a mathematical model of a stack, it is assumed that both the parameters of individual cells in the stack as well as the working conditions in each cell are not alike. Thus, the modelling of the fuel cells stack is limited only to modelling the voltage of a single cell, and the obtained result is multiplied by the number of cells in the stack, resulting in stack voltage. In fact, both the parameters of the individual cells and the working conditions for different cells are not equal. This causes that the voltage of individual cells in the stack are not uniform for any operating conditions. The article presents the results of the experimental research on the influence of changes in the oxygen flow rate through the cathode channel of the fuel cells stack on the uniformity of voltages on cells in the stack. On the basis of the conducted research, a single input-single output (SISO) model is proposed, i.e. a model of voltage uniformity in the stack in relation to the oxygen flow through the cathode channel of the PEM fuel cells stack.

**Keywords:** PEM fuel cells, voltage uniformity, modelling.

## 1. WPROWADZENIE

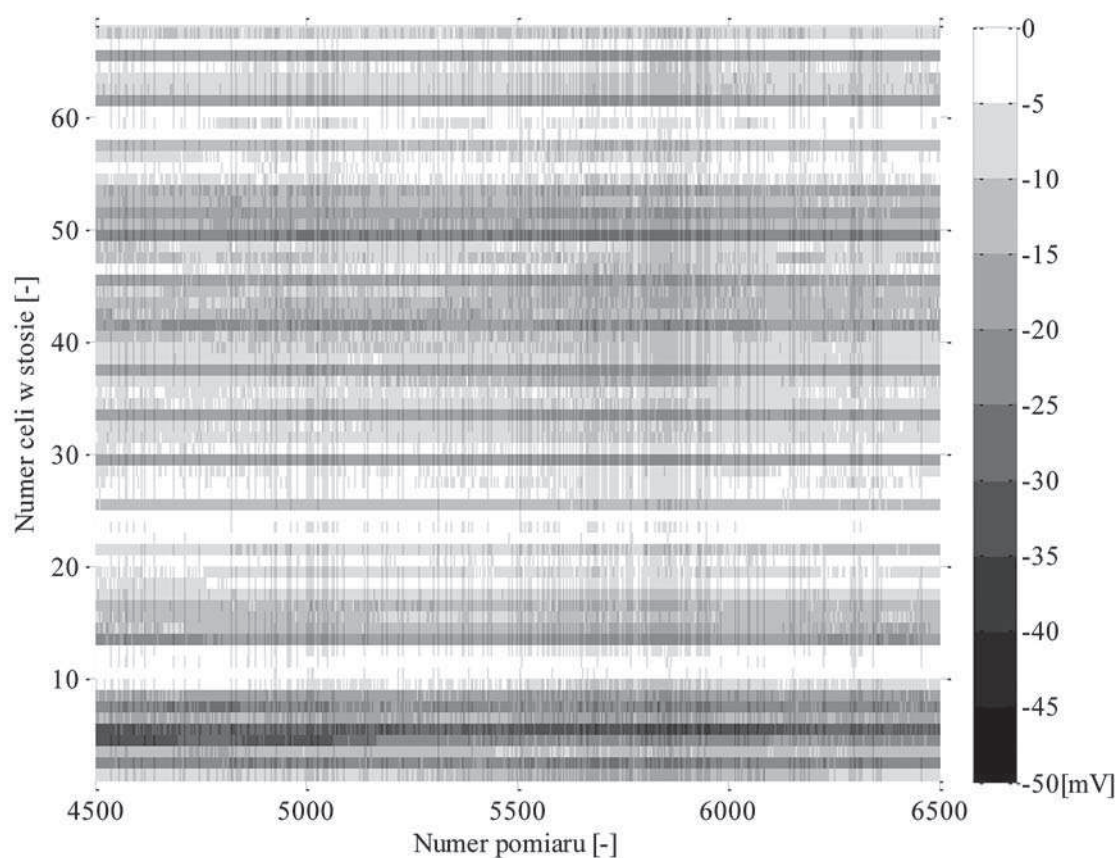
Ogniwo paliwowe to elektrochemiczny przetwornik energii chemicznej zgromadzonej w paliwie w energię elektryczną. Przemiana postaci energii w ogniwie paliwowym dokonuje się za pośrednictwem reakcji utleniania paliwa i redukcji utleniacza, przy czym obie te reakcje przebiegają w dwóch przestrzeniach separowanych od siebie elektrolitem. Taka budowa ogniwa umożliwia wykorzystanie uzyskanej w wyniku reakcji chemicznych energii do wykonania pracy elektrycznej [1].

Technologia ogniw paliwowych, a w szczególności technologia ogniw paliwowych z polimerową membraną do wymiany protonów (PEM), cieszy się obecnie dużym zainteresowaniem zarówno w przemyśle jak i w nauce. Wynika to z przewagi tej technologii nad innymi technologiami magazynowania i przekształcania energii elektrycznej ze względu na lepsze parametry eksploatacyjne, tj.: wyższy wolumetryczny i grawimetryczny współczynnik gęstości energii, wysoką sprawność przetwarzania energii, niską emisję lub całkowity brak emisji związków szkodliwych w czasie pracy [2], [3]. Dodatkowym atutem jest również brak występowania w ogniwach paliwowych elementów ruchomych wzajemnie współpracujących, jak ma to miejsce w elektromaszynowych przetwornikach energii, przez co ogniwo paliwowe pracuje bezgłośnie, a elementy jego budowy nie ulegają zużyciu mechanicznemu.

Na elektrodach pojedynczego wodorowego ogniwa paliwowego podczas pracy jałowej występuje napięcie na poziomie 1V, a w miarę zwiększania wartości prądu pobieranego z ogniwa wartość jego napięcia zmniejsza się. Napięcie ogniwa w określonym punkcie pracy zależne jest od wielu zmiennych wielkości, tzn. m.in. ciśnień parcyjnych reagentów, prądu obciążenia celi, temperatury pracy oraz parametrów konstrukcyjnych ogniwa takich, jak powierzchnia aktywna, konstrukcja i materiał katalizatora, rodzaj i parametry zastosowanych materiałów konstrukcyjnych, itp. W celu uzyskania większej

wartości napięcia źródła energii elektrycznej, konstruuje się stosy ogniw paliwowych, będące niczym innym jak szeregowym połączeniem kilku, kilkudziesięciu a czasem nawet kilkuset ogniw. Wówczas napięcie stosu ogniw paliwowych jest równe sumie napięć wszystkich cel tworzących stos. W znacznej większości przypadków, podczas modelowania stosu ogniw paliwowych zakłada się, że napięcia na wszystkich celach stosu są takie same. Wówczas opracowuje się model napięcia pojedynczej celi, a napięcie stosu modeluje się poprzez zwielokrotnienie tego napięcia przez liczbę cel w stosie [1], [4], [5], [6]. Takie podejście upraszcza w znacznym stopniu złożoność stosu ogniw paliwowych poprzez założenie, że w każdej celi stosu panują takie same warunki oraz że poszczególne cele w stosie posiadają takie same parametry konstrukcyjne. W praktyce jednak, zarówno parametry eksploatacyjne, jak i parametry konstrukcyjne każdego ogniwa tworzącego stos nie są takie same. Co więcej, również warunki eksploatacyjne panujące w jednej celi nie są jednakowe [7], [8]. Te fakty powodują, że również napięcia występujące na ogniwach w stosie, w dowolnym punkcie pracy stosu, nie są sobie równe. Na Rys. 1 przedstawiono zróżnicowanie napięć w stosie ogniw paliwowych pracującym w ustalonych nominalnych warunkach eksploatacyjnych.

Zróżnicowanie napięć w stosie na Rys. 1 przedstawiono za pośrednictwem grafu intensywności koloru. Oś odciętych tego grafu to numery kolejnych pomiarów napięć, a oś rzędnych to numer celi w stosie. Dla każdego pomiaru określono w stosie wartość maksymalnego napięcia występującego na pojedynczej celi. Następnie od wartości napięcia każdej celi w stosie odjęto wartość napięcia maksymalnego w stosie. Na grafie przedstawiono te różnice; biały kolor symbolizuje cele o najwyższych wartościach napięć, natomiast ciemniejsze kolory na grafie wskazują cele posiadające niższe napięcia w stosunku do celi z najwyższą wartością napięcia. Im ciemniejszy kolor na grafie tym większa różnica między napięciem tej celi a maksymalnym napięciem występującym na pojedynczej celi w sto-



Rys. 1. Zróżnicowanie napięć na celach w stosie ogniw paliwowych PEM pracującym prawidłowo

Fig. 1. Voltage variations on individual cells of PEM fuel cells stack during normal operation

sie (zgodnie z legendą umieszczoną po prawej stronie grafu). Na przedstawionym grafie można dostrzec, iż niektóre cele w stosie posiadają napięcie niższe od napięcia maksymalnego występującego na pojedynczej celi w stosie nawet o 35 – 40 mV. Zróżnicowanie to jest skutkiem niejednorodności warunków panujących w poszczególnych celach stosu jak również z faktu istnienia różnic w budowie poszczególnych cel będących następstwem skończonej dokładności wykonania ich elementów składowych. Z przeprowadzonych badań, wnioskuje się, iż informacja o zróżnicowaniu napięć w stosie ogniw paliwowych PEM, może zostać użyta zarówno do oceny diagnostycznej on-line samego stosu, do oceny poprawności funkcjonowania systemów pomocniczych stosu, jak również na po-

trzeby sterowania niektórymi procesami zapewniającymi właściwą i bezpieczną pracę systemu ogniwa paliwowego.

W [9] przedstawiono wyniki badania i analizy pośredniego wpływu natężenia przepływu tlenu na konduktywność jonową membrany polimerowej. W ramach tej pracy wykazano, że zmiany wartości współczynnika przepływu tlenu  $k_{O_2}$  powyżej pewnej wartości nie powodują istotnych zmian w wartościach napięć. Natomiast poniżej pewnej wartości współczynnika  $k_{O_2}$  napięcia na celach w stosie ulegają z biegiem czasu większemu zróżnicowaniu. W niniejszym artykule opisano badania eksperymentalne, będące kontynuacją badań autorów opisanych w [9], dotyczące wpływu intensywności przepływu tlenu przez prze-



Tab. 1. Parametry stosu ogniw paliwowych użytego podczas badań

Tab. 1. Parameters of the fuel cells stack used during research

Wielkość	Wartość	Jednostka	Uwagi
Liczba ogniw w stosie	68	-	
Powierzchnia aktywna ogniwa	200	cm <sup>2</sup>	
Napięcie maksymalne	68	V	Napięcie jałowe stosu
Napięcie minimalne	32	V	Napięcie przy maksymalnej mocy
Prąd maksymalny	250	A	
Moc maksymalna	8000	W	
Nominalna temp. pracy	65	°C	
Stechiometryczność anody	1.25	-	
Stechiometryczność katody	2	-	Dla powietrza
Wilgotność doprowadzanych gazów	100	% RH	Wilgotność względna przy 60 °C
Różnica ciśnień między anodą i katodą	<0.3	bar	

## 2.2. WARUNKI EKSPERYMENTU

Aby wyizolować wpływ zmian natężenia przepływu tlenu przez kanał katody stosu ogniw paliwowych na zróżnicowanie napięć w stosie, konieczne było utrzymanie innych warunków pracy i parametrów stosu na stałym poziomie podczas całego eksperymentu. Konieczna była stabilizacja takich wielkości, jak prąd obciążenia stosu, temperatura stosu, ciśnienie gazów reakcyjnych, stechiometryczność anody oraz wilgotność gazów reakcyjnych. Przed rozpoczęciem badań system ogniwa paliwowego został uruchomiony i obciążony 50% mocy znamionowej. Przy tym obciążeniu stos ogniw paliwowych został doprowadzony do nominalnej temperatury pracy.

Pobór prądu ze stosu utrzymywano na stałym poziomie dzięki przetwornikowi DC/DC z wbudowanym układem realizującym funkcję obciążania źródła ze stabilizacją prądu lub ze stabilizacją mocy. Używając trybu stabilizacji prądu obciążenia, po ustawieniu pożądanego prądu, jego wartość była utrzymywana przez cały czas trwania indywidualnego testu na stałym poziomie. Zmiany prądu obciążenia stosu podczas badań nie zmieniły się o więcej niż 0,5% wartości zadanej.

Temperatura pracy stosu została ustabilizowana za pomocą dwuobiegowego układu chłodzenia. Wewnętrzny obwód chłodzenia wymusza przepływ czynnika chłodzącego poprzez kanały wewnątrz stosu ogniw paliwowych (1) odbierając nadmiar ciepła. Następnie ciepło pobierane ze stosu jest odbierane przez wodę w drugim obwodzie chłodzenia w wymienniku ciepła (5). Drugi obwód chłodzący rozprasza nadmiar ciepła do atmosfery przez wymiennik ciepła woda-powietrze (5). Stabilizacja temperatury stosu jest realizowana przez regulację przepływu chłodziwa w drugim obwodzie chłodzenia za pomocą regulatora PID i elektromagnetycznego zaworu sterowanego (8). W warunkach dynamicznego obciążenia układ sterowania umożliwia stabilizację temperatury z tolerancją  $\pm 3$  °C. Dla opisywanych w artykule badań temperatura stosu nie odbiegała od wartości zadanej o więcej niż  $\pm 1$  °C.

Ciśnienie wodoru utrzymuje się na stałym poziomie dzięki systemowi dwóch mechanicznych regulatorów ciśnienia zawartych w bloku zaworo-redukcyjnym (6). Pierwszy reduktor obniża ciśnienie do około 8 barów, a drugi reduktor obniża ciśnienie do poziomu odpowiedniego do bezpośredniego podawania do stosu ogniw paliwowych, tj. do około 1,3 bara. Podczas dy-

dynamicznych zmian obciążenia stosu oraz zmian ciśnienia w zbiorniku wodoru, gdy wodór jest zużywany, dokładność regulacji ciśnienia stosowanego rozwiązania wynosi  $\pm 7\%$  wartości zadanej. Do testów ciśnienie wodoru nie odbiegało o więcej niż  $2\%$  od wartości zadanej. Ciśnienie tlenu w katodzie ogniwa paliwowego jest równe ciśnieniu atmosferycznemu. Redukcja ciśnienia, podobnie jak w przypadku wodoru, realizowana jest w dwóch etapach, z tym, że drugi stopień redukcji, do ciśnienia atmosferycznego, realizowany jest za pomocą regulatora przepływu (7) z funkcją redukcji ciśnienia.

Stechiometryczność anody podczas testu utrzymywano na stałym poziomie za pomocą pompy przeponowej (3) wymuszającej krążenie wodoru w przedziale anody skonfigurowanym, jako zamknięta pętla. W przypadku przeprowadzonych testów utrzymywano ten sam przepływ przez ustawienie pompy na taki sam wydatek dla wszystkich prób.

Nawilżanie gazów reakcyjnych przeprowadzono za pomocą membranowych nawilżaczy typu woda/gaz (2). Do procesu nawilżania używana jest woda wytwarzana przez stos. Zapewnia to właściwe parametry wody, tj. czystość i temperaturę, która jest zbliżona do temperatury stosu. Dzięki temu rozwiązaniu i zastosowaniu przewymiarowanych, pod względem nominalnego przepływu gazu, nawilżaczy, można było uzyskać względną wilgotność gazów reakcyjnych na poziomie  $98\%$  RH w temperaturze roboczej stosu. Z uwagi na to, że testy przeprowadzono przy niezmiennym prądzie obciążenia stosu, założono, że nawilżanie gazów reakcyjnych dla przeprowadzonych testów utrzymywane było na stałym poziomie.

Akwizycja parametrów pracy stosu została przeprowadzona za pomocą podsystemu sterowania i monitorowania systemu ogniwa paliwowego. Podsystem rejestruje napięcia wszystkich ogniw stosu, prąd pobierany ze stosu, temperaturę czynnika chłodniczego na wejściu i wyjściu ze stosu, ciśnienia i przepływy gazów reakcyjnych oraz stan wszystkich elementów wykonawczych systemu sterowania.

### 2.3. PROCEDURA BADAWCZA

Zróżnicowanie napięć w stosie jest pojęciem niejednoznacznym, w związku z tym konieczne jest wprowadzenie definicji tego określenia bądź wprowadzenie wskaźnika (miary) określającego stopień zróżnicowania napięć w stosie. W literaturze [7], [10]–[12] autorzy często posługują się wskaźnikiem statystycznym w celu określenia zróżnicowania napięć w stosie. Wskaźnikiem tym jest odchylenie standardowe napięć na ogniwach w stosie odniesione do wartości średniej napięć wyrażone w procentach (1).

$$C_V = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \left( \frac{V_{FCj} - \bar{V}}{\bar{V}} \right)^2}{n}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:  $C_V$  - wskaźnik zróżnicowania napięć w stosie,  $n$  - liczba ogniw w stosie,  $V_{FCj}$  - napięcie pojedynczego ogniwa w stosie,  $\bar{V}$  - wartość średnia napięć w stosie.

Jednakże ze względu na konieczność kontroli napięć na wszystkich celach stosu oraz określenia poprawności funkcjonowania stosu na podstawie oceny „najgorzej funkcjonującej” celi, autorzy zdecydowali o użyciu rozstępu napięć, definiowanego jako różnica wartości napięcia maksymalnego i minimalnego występujących na pojedynczych celach w stosie w danym momencie (2), jako wskaźnika określającego zróżnicowanie napięć w stosie ogniw paliwowych.

$$R_U = U_{max} - U_{min} \quad (2)$$

gdzie:  $R_U$  - rozstęp napięć w stosie,  $U_{max}$  - maksymalne napięcie występujące w danej chwili na pojedynczej celi w stosie,  $U_{min}$  - minimalne napięcie występujące w danej chwili na pojedynczej celi w stosie.

Został on wybrany dlatego, że z przeprowadzonych obserwacji wynika, iż w szczególnych warunkach pracy stosu możliwy jest taki stan, w którym napięcie na pojedynczej celi znacznie

obniży swoją wartość w stosunku do napięć na pozostałych celach. W takiej sytuacji inne miary zróżnicowania napięć w stosie, bazujące np. na wartości średniej jak wskaźnik  $C_v$ , nie dałyby tak równie pełnej informacji.

gdzie:  $\psi_{O_2}$  - molowe natężenie przepływu tlenu zużywanego przez reakcje zachodzące w stosie,  $I$  - natężenie prądu pobieranego ze stosu,  $F$  - stała Faradaya.

**Tab. 2. Parametry pracy stosu ogniwo paliwowych w czasie badań**

**Tab. 2. Parameters of the fuel cells stack during experiment**

Parametr	Jednostka	Wartość
Prąd stosu	[A]	100
Temperatura stosu	[°C]	60
Ciśnienie wodoru	[bar]	1,3
Ciśnienie tlenu	[bar]	1
Wilgotność względna gazów	[%]	~95
Stechiometryczność anody	[-]	2

**Tab. 3. Zmiany współczynnika przepływu tlenu podczas badań eksperymentalnych**

**Tab. 3. Cathode stoichiometry changes during experiment**

Numer testu	Wartość początkowa $k_{O_2}$	Wartość końcowa $k_{O_2}$
Część I – skokowe zmniejszanie współczynnika $k_{O_2}$		
1	1,50	1,15
2	1,50	1,10
3	1,50	1,05
4	1,50	1,00
Część I – skokowe zwiększanie współczynnika $k_{O_2}$		
5	1,00	1,20
6	1,00	1,25
7	1,00	1,30
8	1,00	1,35
9	1,00	1,50

Drugą wielkością wymagającą komentarza jest natężenie przepływu tlenu przez przedział katody stosu ogniwo paliwowych. Jest ono bezpośrednio powiązane z szybkością reakcji zachodzących w ogniwie, która jest determinowana przez natężenie prądu płynącego ze stosu. Relację między molowym natężeniem przepływu tlenu zużywanego przez stos wodorowych ogniwo paliwowych i natężeniem prądu pobieranym ze stosu wyraża zależność (3).

$$\psi_{O_2} = \frac{nI}{4F} \quad (3)$$

Rzeczywiste natężenie przepływu tlenu podawanego do stosu jest zazwyczaj większe od wartości wynikającej z zależności (3). Jest to podyktowane koniecznością usuwania wody powstającej w ogniwach podczas ich pracy. Dlatego też zależność na molowe natężenie przepływu tlenu zasilającego stos wyraża się za pomocą zależności (4).

$$\psi_{O_2,r} = k_{O_2} \cdot \psi_{O_2} \quad (4)$$

gdzie:  $\psi_{O_2,r}$  – rzeczywiste molowe natężenie przepływu tlenu podawanego do stosu ogniwo

paliwowych,  $k_{O_2}$  – współczynnik przepływu tlenu, określany również jako stechiometryczność katody [13], lub współczynnik stechiometryczny katody [1], [2].

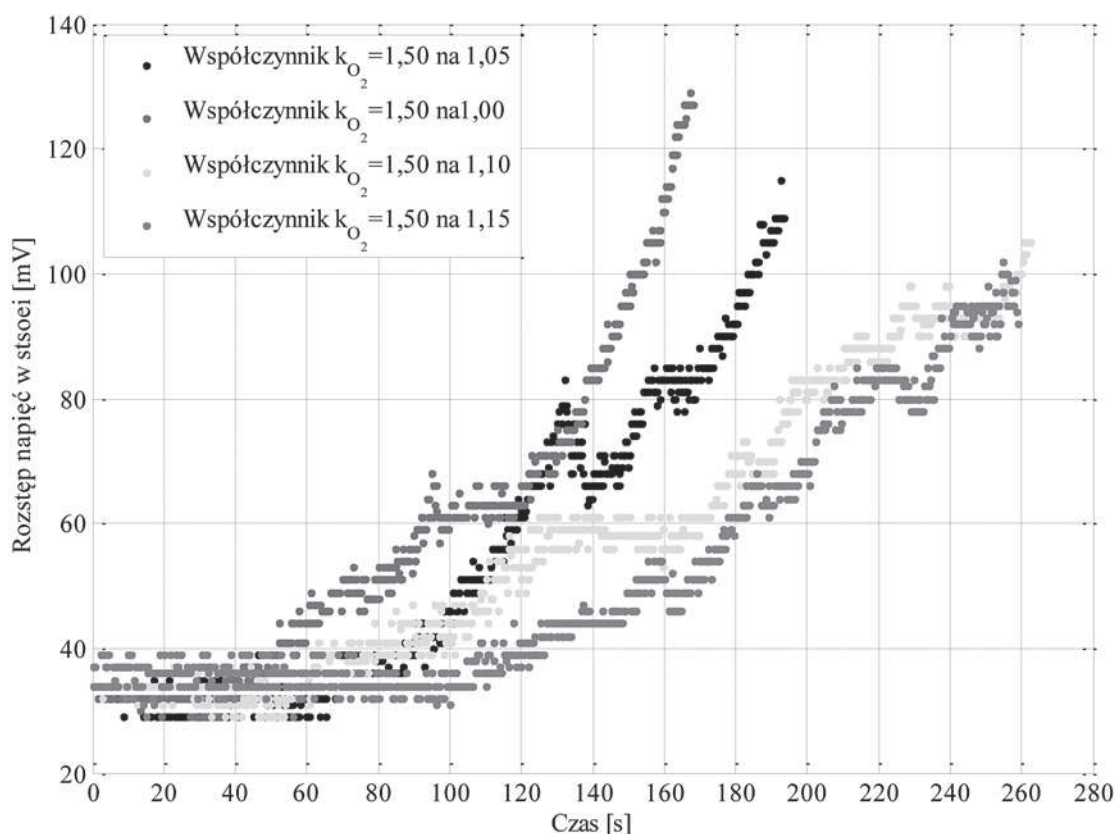
Badania przeprowadzono dla różnych wartości  $k_{O_2}$ , przy niezmiennych w czasie, możliwych do regulacji, wielkościach mających wpływ na napięcia na celach stosu. Parametry pracy stosu podczas wykonywania badań zestawiono w Tab. 2.

Przeprowadzono serię testów polegających na skokowych zmianach współczynnika przepływu tlenu. W pierwszej części eksperymentu dokonywano skokowych zmian współczynnika ze stosunkowo dużej wartości, tj. 1,5, do niższych wartości. W drugiej części dokonywano skokowego zwiększania wartości współczynnika z niskiej wartości, tj. 1, do wartości

wyższych. Zmiany wartości współczynnika przepływu tlenu w poszczególnych testach zestawiono w Tab. 3.

### 3. WYNIKI BADAŃ, MODEL MATEMATYCZNY

Podczas obniżenia przepływu tlenu do wartości, w której wentylacja przedziału katody nie jest w pełni efektywna, tzn. woda powstała wewnątrz stosu nie jest skutecznie transportowana na zewnątrz, dochodzi do zwiększenia ciśnienia parcjalego wody aż do momentu, w którym następuje jej kondensacja a następnie akumulacja wewnątrz stosu. Odmienna jest sytuacja, gdy w stosie doszło już do akumulacji wody i następuje zwiększenie intensywności przepływu tlenu przez stos ogniw paliwowych. Wówczas następuje zwiększenie skuteczności transportowania



Rys. 3. Zmiany rozstępu napięć w stosie podczas skokowego zmniejszania współczynnika przepływu tlenu

Fig. 3. Changes of stack voltages range during step decrease of oxygen stoichiometry



wody na zewnątrz stosu. Z tego powodu badania eksperymentalne podzielono na dwie serie. W pierwszej serii badań skokowo zmniejszono współczynnik przepływu tlenu z wartości, która uniemożliwia kondensowanie wody wewnątrz stosu do wartości bliskiej wartości stechiometrycznej. Druga seria badań polegała na skokowym zwiększaniu współczynnika przepływu tlenu z wartości stechiometrycznej do wartości, które pozwalały na oczyszczenie przedziału katody ze zakumulowanej wody. Wyniki badań dotyczące zmniejszania współczynnika przepływu tlenu przez stos ogniwi paliwowych (część I badań) zostały przedstawione na Rys. 3 natomiast wyniki dotyczące zwiększania współczynnika przedstawiono na Rys. 4. Dla danych prezentowanych na Rys. 3 i Rys. 4 skokowa zmiana współczynnika była wykonywana w czasie  $t = 0$ .

### 3.1. BADANIA DLA ZMNIEJSZANIA WSPÓŁCZYNNIKA PRZEPIYU TLENU

Na podstawie przedstawionych wyników pomiarów napięć w stosie ogniwi paliwowych, można wstępnie wnioskować, że zmiany rozstępu napięć podczas poszczególnych prób posiadają podobny charakter. Bezpośrednio po skokowym zmniejszeniu wartości współczynnika przepływu tlenu, nie następują znaczące zmiany w wartościach zarówno napięć na wszystkich celach w stosie jak również rozstępu napięć w stosie. Zmiany obserwowanego parametru zaczynają się pojawiać dopiero po pewnym czasie.

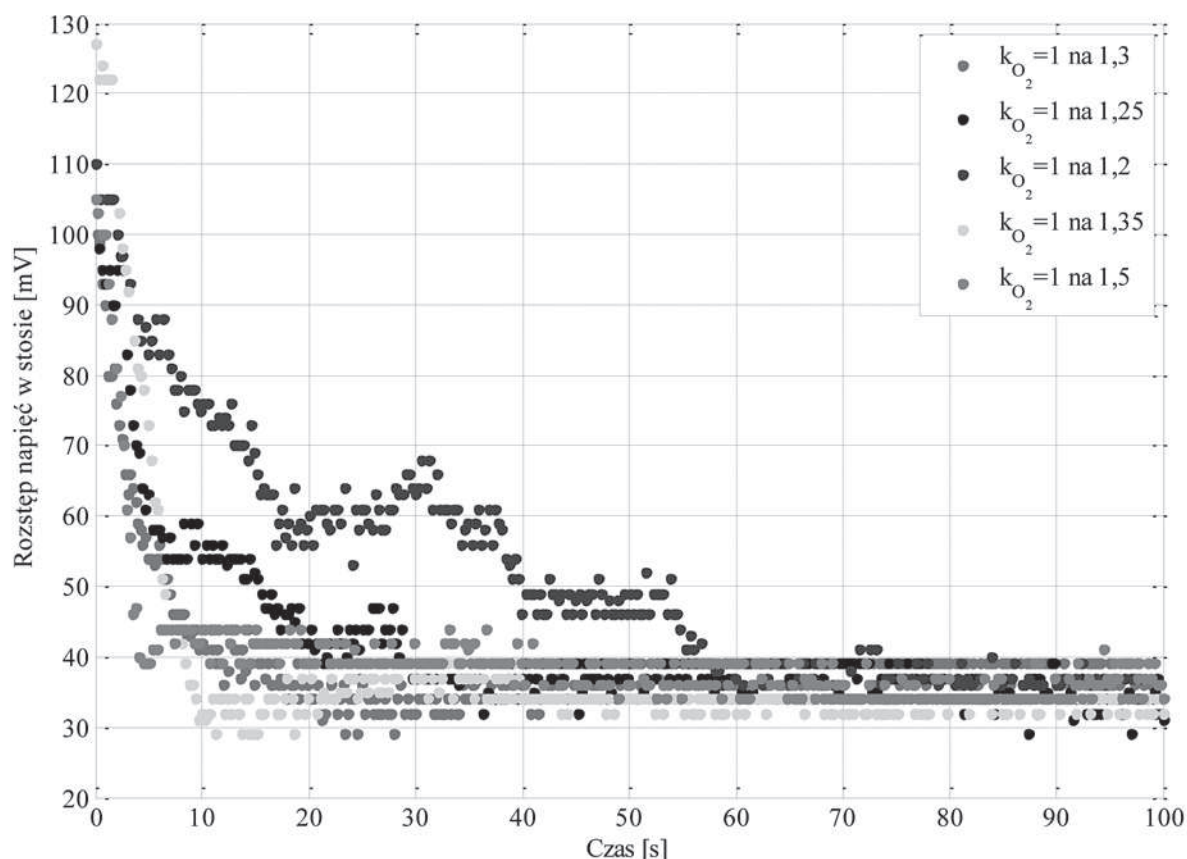
W związku z tym, że zmiany wartości napięć oraz rozstępu napięć w stosie, występujące w czasie eksperymentu, są skutkiem zmiany przepływu tlenu, to można wnioskować, że są one bezpośrednią konsekwencją kondensacji wody na powierzchni aktywnej katody i w warstwie gazodifuzyjnej. Opóźnienie w reakcji stosu na zmniejszony przepływ tlenu występuje ze względu na wystąpienie kondensacji wody w katodzie dopiero po pewnym czasie, po osiągnięciu ciśnienia pary nasyconej. Zauważyć również można, iż szybkość zmiany rozstępu napięć

w stosie zależna jest też od wartości, jaką przyjął współczynnik przepływu tlenu po skokowej zmianie. Dla mniejszych wartości współczynnika  $k_{O_2}$ , co jest jednoznaczne z mniejszym natężeniem przepływu tlenu przez przedział katody stosu, szybkość zmian rozstępu jest większa niż dla większych wartości współczynnika  $k_{O_2}$ , (porównanie zmienności danych dla  $k_{O_2} = 1,0$  oraz  $k_{O_2} = 1,15$  na Rys. 3). Dla przykładu, rozstęp napięć osiągnął wartość  $R_U = 100\text{mV}$ , dla współczynnika  $k_{O_2} = 1,15$  w dwukrotnie krótszym czasie niż dla współczynnika  $k_{O_2} = 1,05$ .

### 3.2. BADANIA DLA ZWIĘKSZANIA WSPÓŁCZYNNIKA PRZEPIYU TLENU

Na Rys. 4 przedstawiono zmiany rozstępu napięć w stosie przy skokowym zwiększeniu współczynnika  $k_{O_2}$  (część II badań). Testy te przeprowadzono dla stosu, w którym na wstępie zmniejszono współczynnik do wartości  $k_{O_2} = 1,0$  i doprowadzono do zwiększenia się rozstępu napięć do wartości ok. 100 mV. Następnie dokonywano skokowej zmiany współczynnika przepływu tlenu.

Dla tych badań również charakter zmian wartości rozstępu napięć w stosie dla wszystkich prób w tej serii badań jest podobny. Bezpośrednio po skokowej zmianie natężenia przepływu tlenu następuje zmniejszanie wartości rozstępu aż do osiągnięcia wartości ustalonej. Również w tym przypadku można zaobserwować, że szybkość zmian rozstępu istotnie zależy od wartości współczynnika  $k_{O_2}$ , tzn. dla większych wartości współczynnika  $k_{O_2}$  wartość ustalona rozstępu jest osiągnięta szybciej. Taka reakcja ogniwa na zwiększenie współczynnika  $k_{O_2}$  posiada również swoją interpretację fizyczną. Zwiększenie natężenia przepływu tlenu przyczynia się do skutecznego transportowania skondensowanej wody na zewnątrz stosu tym samym odblokowując powierzchnię aktywną elektrody. Usuwanie wody jest tym skuteczniejsze im wyższe jest natężenie przepływu tlenu przez przedział katody.



Rys. 4. Zmiany rozstępu napięć w stosie podczas skokowego zwiększania współczynnika przepływu tlenu

Fig. 4. Changes of stack voltages range during step increase of oxygen stoichiometry

Można również zauważyć, że zmiany wartości rozstępu napięć w stosie dla przypadku skokowego zmniejszania współczynnika przepływu tlenu następują coraz wolniej w miarę zwiększania wartości współczynnika przepływu tlenu, która jest ustalana po skokowej zmianie. W związku z tym zakłada się, że istnieje taka wartość współczynnika przepływu tlenu, która stanowi granicę, po przekroczeniu której skokowe zmiany współczynnika przepływu tlenu nie będą powodować zmiany rozstępu napięć w stosie. Uzasadnienie fizyczne tego faktu wynika z istnienia takiego przepływu tlenu, który uniemożliwi kondensację oraz akumulację wody wewnątrz ogniow paliwowych. Analogicznie dla skokowego zwiększania współczynnika przepływu tlenu można założyć istnienie takiej wartości tego

współczynnika, która uniemożliwi dalszą kondensację wody wewnątrz stosu i jednocześnie nie umożliwi usunięcia wody już skondensowanej. W takim przypadku rozstęp napięć w stosie pozostanie na ustalonym poziomie.

### 3.2. MODEL MATEMATYCZNY

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań, oraz obserwacji opisanych w [9], można zaproponować model matematyczny rozstępu napięć w stosie. Proponuje się model transmitancyjny z pojedynczym wejściem, tj. współczynnikiem przepływu tlenu oraz pojedynczym wyjściem, tj. rozstęp napięć w stosie. W celu opracowania modelu przyjmuje się następujące założenia wynikające z przeprowadzonych badań eksperymentalnych:

- występuje pewna krytyczna wartość współczynnika przepływu tlenu  $k_{O_2,kr}$  - poniżej tej wartości następuje zwiększanie wartości rozstępu napięć w stosie, natomiast powyżej tej wartości następuje zmniejszanie wartości rozstępu,
- podczas pracy stosu z wartością współczynnika przepływu tlenu większą od wartości  $k_{O_2,kr}$  wartość rozstępu osiąga pewną wartość ustaloną  $R_{U,ust}$ ,
- wartości  $k_{O_2,kr}$  oraz  $R_{U,ust}$  są zależne od punktu pracy stosu oraz warunków, w których stos pracuje,
- opracowany model rozstępu napięć w stosie jest słuszny dla rozstępu napięć w stosie z zakresu  $<R_{U,ust}, 150$  mV.

Na podstawie wyników pomiarów prezentowanych na Rys. 3 i Rys. 4 można stwierdzić, że zmiany rozstępu napięć posiadają różny charakter w zależności od wartości współczynnika  $k_{O_2}$  względem  $k_{O_2,kr}$ . Dlatego też model matematyczny jest złożeniem dwóch modeli dla tych przedziałów współczynnika przepływu tlenu.

Przebieg zmian wartości rozstępu napięć dla danych prezentowanych na Rys. 3 zbliżony jest do odpowiedzi skokowej elementu o charakterze całkującym rzeczywistym, natomiast dla danych prezentowanych na Rys. 4 podobna będzie odpowiedź elementu inercyjnego I rzędu. W związku z tym łączny transmitancyjny model matematyczny wyraża się zależnością (4).

$$G(s) = \begin{cases} \frac{K_1}{s(T_1s+1)} & \text{dla } 1 \leq k_{O_2} < k_{O_2,kr} \\ \frac{K_2}{T_2s+1} & \text{dla } k_{O_2,kr} < k_{O_2} \end{cases} \quad (4)$$

gdzie:  $K_1, T_1$  – współczynnik wzmocnienia i stała czasowa części modelu opisanej transmitancją elementu całkującego rzeczywistego,  $K_2, T_2$  – współczynnik wzmocnienia i stała czasowa części modelu opisanego transmitancją elementu inercyjnego I rzędu.

#### 4. PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych dotyczących oddziaływania

zmian natężenia przepływu tlenu przez przedział katody stosu ogniwo paliwowych na stopień zróżnicowania napięć na celach stosu. Zmianom podczas badań ulegał współczynnik przepływu tlenu określany, jako stosunek natężenia przepływu tlenu podawanego do stosu i natężenia przepływu tlenu zużywanego przez reakcję zachodzącą na ogniwach stosu. Wskaźnikiem określającym zróżnicowanie napięć w stosie jest rozstęp definiowany jako różnica między napięciami – maksymalnym i minimalnym, występującymi na pojedynczych celach w stosie w danej chwili. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że charakter zmian rozstępu napięć w stosie dla skokowych zmian współczynnika przepływu tlenu jest różny dla zmniejszania i zwiększania współczynnika  $k_{O_2}$ . Dla zmniejszania współczynnika poniżej wartości krytycznej, zmiany rozstępu napięć są obserwowane dopiero po pewnym określonym czasie. Zauważano również, że szybkość zmian zależna jest od wartości współczynnika przepływu tlenu. Dla zwiększania współczynnika przepływu tlenu zmiany rozstępu napięć są obserwowane bezpośrednio po skokowej zmianie współczynnika. Szybkość zmian jest również zależna od wartości współczynnika.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano również model matematyczny zmian rozstępu napięć w stosie w zależności od zmian współczynnika przepływu tlenu. Dla wartości współczynnika przepływu tlenu poniżej wartości krytycznej przyjęto model matematyczny odpowiadający rzeczywistemu elementowi całkującemu natomiast dla wartości współczynnika przepływu tlenu większych od wartości krytycznych przyjęto model opisujący zachowanie elementu inercyjnego pierwszego rzędu. Identyfikacja parametrów zaproponowanego modelu oraz jego walidacja zostanie zrealizowana przez autorów w ramach dalszych badań.

#### BIBLIOGRAFIA

1. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, vol. 2. 2003.

2. F. Barbir, "PEM Fuel Cells," in *Fuel Cell Technology*, London: Springer London, 2006, pp. 27–51.
3. F. Barbir, *PEM Fuel Cell Theory and practice*. Elsevier Academic Press, 2005.
4. U. Reggiani, L. Sandrolini, and G. L. Giuliattini Burbui, "Modelling a PEM fuel cell stack with a nonlinear equivalent circuit," *J. Power Sources*, vol. 165, no. 1, pp. 224–231, 2007.
5. C.-H. Lee and J.-T. Yang, "Modeling of the Ballard-Mark-V proton exchange membrane fuel cell with power converters for applications in autonomous underwater vehicles," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 8, pp. 3810–3823, 2011.
6. A. W. Al-Dabbagh, L. Lu, and A. Mazza, "Modelling, simulation and control of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) power system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5061–5069, 2010.
7. J. H. Jang, H. C. Chiu, W. M. Yan, and W. L. Sun, "Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 476–483, 2008.
8. Y. Hou, Z. Yang, and X. Fang, "An experimental study on the dynamic process of PEM fuel cell stack voltage," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 325–329, 2011.
9. P. Adam, "Wodorowe ogniwa paliwowe PEM - badania wpływu natężenia przepływu tlenu na membranę polimerową," *Przetwórstwo Tworzyw*, vol. 2, no. 176, pp. 123–133, 2017.
10. P. Corbo, F. Migliardini, and O. Veneri, "Experimental analysis of a 20 kWe PEM fuel cell system in dynamic conditions representative of automotive applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 10, pp. 2688–2697, 2008.
11. P. Corbo, F. Migliardini, and O. Veneri, "Performance investigation of 2.4 kW PEM fuel cell stack in vehicles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4340–4349, 2007.
12. Y. Li, X. Zhao, Z. Liu, Y. Li, W. Chen, and Q. Li, "Experimental study on the voltage uniformity for dynamic loading of a PEM fuel cell stack," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 23, pp. 7361–7369, 2015.
13. A. M. Niroumand, W. Mérida, and M. Saif, "PEM fuel cell low flow FDI," *J. Process Control*, vol. 21, no. 4, pp. 602–612, 2011.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 08-01-2019

Data akceptacji publikacji do druku: 21-01-2019