

Adam POLAK

Wydział Mechaniczno-Elektryczny Akademii Marynarki Wojennej

e-mail: a.polak@amw.gdynia.pl

## Wodorowe ogniwa paliwowe PEM – badania wpływu natężenia przepływu tlenu na membranę polimerową

**Streszczenie:** Wodorowe ogniwa paliwowe przekształcają energię chemiczną uwolnioną w czasie reakcji utleniania wodoru w energię elektryczną. Aby to było możliwe, konieczne jest fizyczne rozdzielanie reakcji półokwowych: redukcji i oksydacji. W większości tego typu ogniw tę separację pełni membrana polimerowa. Poza zadaniem rozdzielania przestrzeni anody i katody ogniwa spełnia ona funkcje elektrolitu przenoszącego jony wodoru między elektrodami oraz izolatora ze względu na przewodnictwo elektronowe. W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu natężenia przepływu tlenu przez przedział katody ogniwa paliwowego na membranę polimerową, a w szczególności jej konduktywność jonową. Przedstawione wyniki badań, wskazują na pośredni wpływ wartości natężenia przepływu tlenu na konduktywność jonową membrany w ogniwach paliwowych PEM.

**Słowa kluczowe:** wodorowe ogniwo paliwowe, ogniwa paliwowe typu PEM, polimerowa membrana, natężenia przepływu tlenu, konduktywność jonową

### PEM HYDROGEN FUEL CELLS – EXPERIMENTAL STUDIES ON THE EFFECT OF OXYGEN FLOW RATE ON THE POLYMER MEMBRANE

**Abstract:** Hydrogen fuel cells convert chemical energy, released during the hydrogen oxidation reaction, into electric one. To perform this task, it is necessary to separate physically the half-reactions: oxidation and reduction. In most cases, this separation function is carried out by the special polymer membrane. Beside the task of anode/cathode gas separation, it also acts as an electrolyte responsible for proton exchange between electrodes of the cell and also electrically isolates the electrodes from each other to prevent the direct electronic current flow between them. The paper presents the research results related to the influence of the oxygen flow intensity through the cathode of the fuel cell on the polymer membrane and especially on its ion conductivity. The presented results indicate indirect influence of the oxygen flow intensity on the ionic conductivity of the polymer membrane in the PEM fuel cells.

**Keyword:** hydrogen fuel cells, fuel cells type PEM, polymer membrane, oxygen flow rate, ionic conductivity

### 1. WPROWADZENIE

Wodorowe ogniwo paliwowe ze stałym elektrolitem w postaci polimerowej membrany do wymiany protonów – PEM-FC (ang. – Proton Exchange Membrane Fuel Cell, często również nazywane ogniwem paliwowym ze stałym elektrolitem polimerowym: SPFC – Solid Polymer Fuel Cell), jest elektrochemicznym przetwornikiem energii, przekształcającym jednoetapowo energię chemiczną

w energię elektryczną za pośrednictwem reakcji oksydacji i redukcji składników reakcji zachodzących w ogniwie. Ogniwa te zyskały szczególną popularność ze względu na liczne zalety w porównaniu do innych typów ogniw paliwowych. Do najważniejszych zalet można zaliczyć: pracę w relatywnie niskich temperaturach, wysoką sprawność konwersji energii, wysoką wartość współczynnika gęstości mocy, szybki rozruch oraz nieszkodliwość dla środowiska.

Jednym z zasadniczych elementów ogniw paliwowych PEM jest polimerowa membrana spełniająca funkcję elektrolitu przewodzącego jony wodoru między elektrodami. Jednocześnie spełnia ona funkcję separacji gazowej przedziałów anody i katody zapobiegając mieszanemu się gazów reakcyjnych oraz izoluje elektrycznie od siebie elektrody ogniwa paliwowego ze względu na przewodnictwo elektronowe. Specjalna konstrukcja i właściwości membrany polimerowej sprawiają, że jony wodorowe mogą się swobodnie w niej przemieszczać, podczas gdy dla gazów reakcyjnych oraz elektronów jest nieprzepuszczalna.

Istotną, ze względu na zastosowanie, właściwością membran polimerowych stosowanych w ogniwach paliwowych, jest zależność ich przewodnictwa jonowego od stopnia nasycenia membrany wodą – lub innymi słowy – stopnia uwodnienia membrany. Im wyższa zawartość wody w membranie tym wyższą posiada ona konduktywność. Dlatego dla poprawnego funkcjonowania ogniw paliwowych PEM bardzo istotne jest właściwe zarządzanie (właściwa gospodarka) wodą. W celu utrzymania wysokiej wartości konduktywności jonowej membrany stosuje się różne metody jej nawilżania. Jednym z typowych i często stosowanych sposobów utrzymania wysokiej wilgotności membrany jest nawilżanie gazów reakcyjnych przed wprowadzeniem ich do ogniwa paliwowego.

Podczas badań eksperymentalnych systemu ogniwa paliwowego typu PEM zauważono, że różne wartości natężenia przepływu tlenu przez przedział katody, szczególnie poniżej wartości, która zapewnia skuteczną wentylację katody, pośrednio wpływają na parametry eksploatacyjne membrany polimerowej. Zmiany przewodności jonowej membrany są bezpośrednio obserwowane poprzez pomiar zmiany napięcia ogniwa paliwowego. W artykule przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych dotyczących wpływu zmian

wartości natężenia przepływu tlenu, podawanego do ogniwa paliwowego na parametry eksploatacyjne membrany polimerowej w ogniwie paliwowym, a w szczególności jej konduktywności.

## 2. OBIEKT BADAŃ, PROCEDURA BADAWCZA

### A. SYSTEM OGNIWA PALIWOWEGO

Badania wpływu zmiany natężenia przepływu tlenu na funkcjonowanie systemu z ogniwem paliwowym typu PEM przeprowadzono z wykorzystaniem demonstratora technologii rezerwowego zasilania elektrycznego okrętu podwodnego wykorzystującego ogniwa tego typu. Zasadniczym elementem systemu zasilania jest stos złożony z sześćdziesięciu ośmiu ogniw paliwowych o łącznej mocy nominalnej wynoszącej 6 kW. Pozostałe ważniejsze elementy systemu to zbiorniki ciśnieniowe tlenu, wodoru i azotu, reduktory ciśnienia, regulatory przepływu, elektrozawory, nawilżacze membranowe, odwadniacze, pompy recyrkulacyjne gazów reakcyjnych, wymienniki ciepła, pompy obiegowe czynnika chłodzącego, czujniki ciśnienia, czujniki temperatury oraz sterownik nadzorujący i sterujący całym systemem.

Parametry systemu rezerwowego zasilania elektrycznego okrętu podwodnego [1]:

- energia elektryczna na wyjściu:
  - napięcie 40–68 V,
  - nominalne natężenie prądu do 150 A,
  - moc nominalna 6 kW,
- temperatura pracy stosu 55–65°C (maksymalnie 70°C),
- temperatura otoczenia 0–30°C,
- ciśnienie robocze stosu 200–300 mbarg,
- przepływ gazów zasilających stos 1–10 m<sup>3</sup>/h,
- pierwotny obieg chłodzenia:
  - objętość cieczy chłodzącej ok. 6 l,
  - woda demineralizowana o przewodności właściwej mniejszej od 17 S/m,

- różnica ciśnień wywieranych na membranę stosu mniejsza od 0,5 bar,
- Parametry wymaganych mediów dostarczanych do systemu ogniwa paliwowego [1]:
  - zasilanie wodorem: ciśnienie 2–5 barg, przepływ do 72 Nl/min, czystość powyżej 99,999%,
  - zasilanie tlenem: 2–5 barg, przepływ do 36 Nl/min, czystość powyżej 99,999%,
  - zasilanie azotem: 2–5 barg, przepływ do 30 Nl/min, czystość powyżej 99,999%,
- wtórny układ chłodzenia:
  - moc minimalna 6 kW, preferowana 8 kW,
  - ciśnienie cieczy do 2 barg,
  - maksymalny przepływ 0,4 m<sup>3</sup>/h.

## B. MEMBRANA POLIMEROWA

Istnieje kilka rodzajów membran polimerowych znajdujących zastosowanie w ogniwach paliwowych, jednak w większości przypadków różni producenci wykorzystują ten sam surowiec w postaci sulfonowanego fluoropolimeru, zazwyczaj poli(tetrafluoroetyleny) [2] potocznie nazywanego Teflonem. Nazwa handlowa materiału najczęściej stosowanego do wykonania membrany dla ogniwa paliwowego PEM to Nafion<sup>1</sup> (materiał produkowany przez firmę DuPont).

Wysoką przewodność membrany, a co z tym się wiąże małe straty energii związane z przewodzeniem jonów, otrzymuje się poprzez wysoki stopień uwodnienia membrany [3], [4]. Nawilżenie membrany może być określone za pomocą współczynnika  $\xi$  określającego liczbę molekuł wody w membranie przypadającą na jedną kwasową grupę sulfonową SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1).

$$\xi = n\text{H}_2\text{O} / n\text{SO}_3^- \quad (1)$$

$n\text{H}_2\text{O}$  – liczba moli wody w membranie,  $n\text{SO}_3^-$  – liczba grup sulfonowych w membranie.

<sup>1</sup>Nafion jest to syntetyczny kopolimer tetrafluoroetenu (monomeru teflonu) i perfluorowanego eteru oligowinyloвого zakończonego silnie kwasową resztą sulfonową

Na jedną grupę sulfonową SO<sub>3</sub><sup>-</sup> polimeru, w dobrze nawodnionej membranie, przypada około 20 cząsteczek wody [5]. Zawartość wody w membranie jest jednak zależna od warunków panujących w bezpośrednim otoczeniu membrany. Dla membrany wykonanej z Nafionu zawartość wody w membranie  $\xi$  zmienia się w zakresie od 0 do 14 w zależności od wilgotności względnej otoczenia. Natomiast w przypadku, gdy membrana znajduje się w kontakcie z wodą w stanie ciekłym zawartość wody w membranie może wzrosnąć do wartości  $\xi=22$  [6]. Najczęściej w literaturze zawartość wody w membranie określa się w funkcji aktywności wody  $a$ , rozumianej jako stosunek aktualnego ciśnienia parcjalego wody do ciśnienia pary nasyconej, w bezpośrednim otoczeniu membrany. Dla zakresu aktywności wody  $0 < a < 1$  zawartość wody w membranie Nafion 117 można określić z zależności [6] (2):

$$\xi = 0,043 + 17,81a - 39,85a^2 + 36a^3 \quad (2)$$

Dla zakresu aktywności wody  $1 \leq a < 3$  przyjmuje się liniową aproksymację (3):

$$\xi = 14 + 1,4(a-1) \quad (3)$$

Zależność konduktywności membrany uzależniona od zawartości wody w membranie podano w [6] (4):

$$\sigma_{\text{mem}} = \sigma_{\text{mem}303} \exp(1268 - 1303 - 1T) \quad (4)$$

gdzie:  $T$  – temperatura pracy ogniwa paliwowego [K],  $\sigma_{\text{mem}303}$  – konduktywność membrany w temperaturze 30°C dla  $\xi > 1$  wyrażana zależnością (5):

$$\sigma_{\text{mem}303} = 0,5139 \cdot \xi - 0,326 \quad (5)$$

Dla tak określonej konduktywności spadek napięcia  $\Delta U_{\text{mem}}$  występujący na membranie polimerowej ogniwa paliwowego wyraża zależność (6):

$$\Delta U_{\text{mem}} = \delta_{\text{mem}} i_c \sigma_{\text{mem}} \quad (6)$$

$\Delta U_{\text{mem}}$  – spadek napięcia występujący na membranie [V],  $\delta_{\text{mem}}$  – grubość membrany [m],  $i_c$  – gęstość prądu elektrycznego w ogniwie (odniesiona do powierzchni aktywnej ogniwa) [A/m<sup>2</sup>],  $\sigma_{\text{mem}}$  – konduktywność membrany [S/m]

Przestawiony opis nie wskazuje bezpośrednio zależności kondukcyjności membrany od natężenia przepływu tlenu przez katodę ogniwa. Jednakże natężenie przepływu tlenu ma wpływ na warunki panujące w otoczeniu membrany a w szczególności na ciśnienie parcjale wody w przedziale katody.

### C. OPIS BADAŃ

Badania przeprowadzono na systemie rezerwowego zasilania elektrycznego okrętu podwodnego. System ten został skonstruowany jako system bez dostępu powietrza atmosferycznego, w związku z czym zasilany jest czystym wodorem oraz czystym tlenem. Ciśnienie gazów jest zredukowane do odpowiednich wartości tj. do  $p_{an} = 1,3$  bar dla wodoru oraz  $p_{kat} = 1$  bar dla tlenu. Gazy nawilżane są w nawilżaczach membranowych typu woda/gaz z wykorzystaniem wody wytworzonej przez ogniwo. Dzięki zastosowaniu nawilżaczy przystosowanych do dużych wartości przepływów gazu, uzyskuje się ciśnienie parcjale pary wodnej w gazie zbliżone do ciśnienia pary nasyconej.

Ilość tlenu zużywana przez stos ogniw paliwowych na potrzebę reakcji w nim zachodzących wynika bezpośrednio z wartości natężenia prądu elektrycznego pobieranego ze stosu ogniw i wyraża się za pomocą molowego natężenia przepływu tlenu określonego zależnością (7):

$$\psi_{O_2} = n I_{st} / 4F \quad (7)$$

$\psi_{O_2}$  – molowe natężenie przepływu tlenu zużywanego przez stos [mol/s],  $n$  – liczba cel w stosie,  $I_{st}$  – prąd pobierany ze stosu [A],  $F$  – stała Faradaya [C/mol]

Dla właściwego funkcjonowania stosu ogniw paliwowych konieczna jest większa wartość natężenia przepływu tlenu przez katodę niż ta wynikająca z równania (7). Zwiększony przepływ ma za zadanie transportować wodę wytworzoną w ogniwach na zewnątrz stosu, w celu uniknięcia kondensacji wody

w ogniwie. Dlatego rzeczywista wartość natężenia przepływu gazu zasilającego katodę ogniwa paliwowego  $\psi_{O_2r}$  jest większa od wartości stechiometrycznej  $\psi_{O_2}$  i można wyrazić ją zależnością (8):

$$\psi_{O_2r} = k \cdot \psi_{O_2} \quad (8)$$

gdzie:  $k$  – współczynnik nadmiaru przepływu tlenu, również określany w literaturze jako stechiometryczność katody [7] lub współczynnik stechiometryczny katody [2], [8].

W celu wyeliminowania wpływu innych czynników, oprócz natężeniem przepływu tlenu, na napięcia na celach stosu ogniw paliwowych, badania przeprowadzono przy niezmiennych się parametrach pracy stosu mających wpływ na napięcie ogniw paliwowych tj.: temperatura pracy stosu ogniw, ciśnienie gazów reakcyjnych zasilających stos. Nawilżanie gazów reakcyjnych podczas badań, było realizowane jednakowo dla wszystkich prób przedstawionych w artykule. Również natężenie prądu pobieranego ze stosu, jako czynnik istotnie wpływający na napięcie ogniw paliwowych, w czasie wykonywania poszczególnych prób było utrzymywane na stałym poziomie. Jedynym parametrem celowo zmienianym podczas poszczególnych prób było natężenie przepływu tlenu realizowane przez zmianę współczynnika nadmiaru przepływu tlenu  $k$  zadawanego z poziomu sterownika systemu.

Wykonano trzy eksperymenty, w czasie których dokonywano zmian współczynnika  $k$ . Pierwsze dwa badania przeprowadzono przy natężeniu prądu płynącym ze stosu ogniw paliwowych  $I_{st} = 50$  A, trzecie badanie zostało wykonane przy natężeniu wynoszącym  $I_{st} = 100$  A. Dla stosu ogniw, na którym wykonywane były badania odpowiada to gęstości prądu ogniwa  $i_c$  równej odpowiednio: 250 oraz 500 mA/cm<sup>2</sup>. Pozostałe parametry systemu ( $T$  – temperatura pracy stosu,  $p_{an}$  – uśrednione ciśnienie w kanale anody,  $p_{ka}$  – uśrednione ciśnienie w kanale katody,  $h_r$  – wilgotność względna gazów dostarczanych do stosu) w czasie prób zostały zestawione w Tab. 1.



**Tab. 1 Parametry pracy systemu ogniwa paliwowego podczas wykonywania prób**

**Tab. 1 Operating parameters of the fuel cell system during testing**

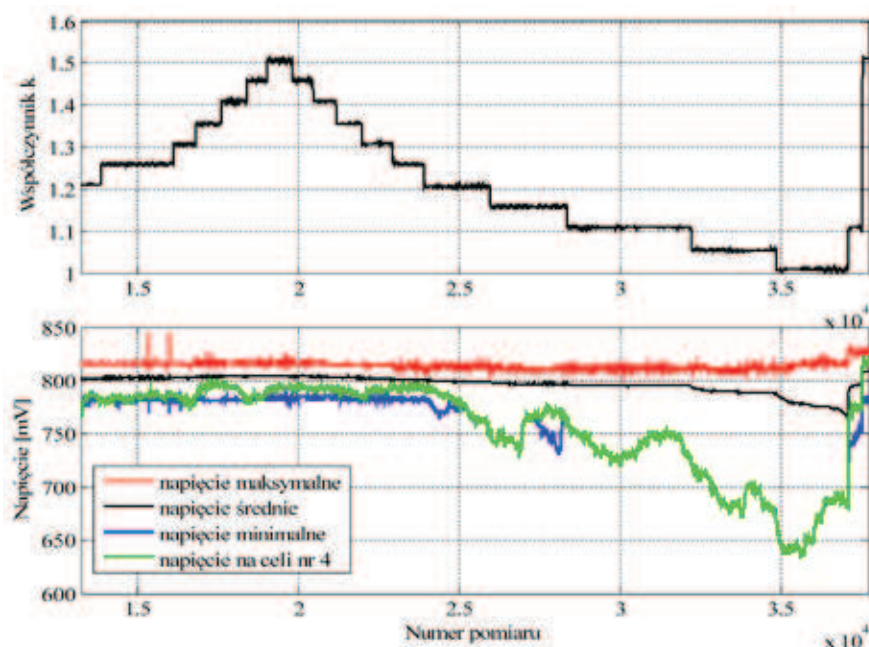
Parametr	Jednostka	Wartość
T	[°C]	60
P <sub>an</sub>	[bar]	1,3
P <sub>ka</sub>	[bar]	1
h <sub>r</sub>	[%]	~95

### 3. WYNIKI BADAŃ

W pierwszej próbie przeprowadzono badanie zachowania stosu ogniw paliwowych przy skokowych zmianach współczynnika nadmiaru przepływu  $k$ , które przedstawiono na Rys. 1. Na tym samym rysunku (dolny wykres) przedstawione są zmiany w czasie wartości napięcia maksymalnego, minimalnego i średniego oraz napięcia na celi nr 4. Na Rys. 2 przedstawiono zmiany napięć na wszystkich celach stosu w czasie całej próby odniesione do największej war-

tości napięcia występującego na pojedynczej celi w stosie. Im ciemniejszy kolor na wykresie tym wartość napięcia danej celi jest mniejsza od napięcia celi odniesienia, tj. celi na której występuje maksymalne napięcie w danej chwili.

Stopniowe zwiększanie współczynnika  $k$  od 1,2 do wartości 1,5 nie wpływa w znaczącym stopniu na napięcia występujące w stosie. Nieznaczne zwiększenie wartości średniej oraz wartości maksymalnej napięć w stosie o ~3mV wynika ze zwiększenia koncentracji tlenu w katodzie ogniwa paliwowego związanego ze zwiększaniem przepływem tlenu. W tym zakresie zmian współczynnika  $k$  nie można wnioskować o wpływie natężenie przepływu na membranę polimerową. Zmniejszanie współczynnika  $k$  od wartości 1,5 do wartości 1,25 również nie powoduje istotnych zmian w napięciach. Dopiero wartości  $k = 1,2$  i niższe powodują istotne zmiany w napięciach na celach stosu. Następuje obniżanie się napięcia minimalnego w stosie, w tym przypadku na celi nr 4. Przy zmniejszeniu współczynnika nadmiaru przepływu do wartości 1 zauważal-

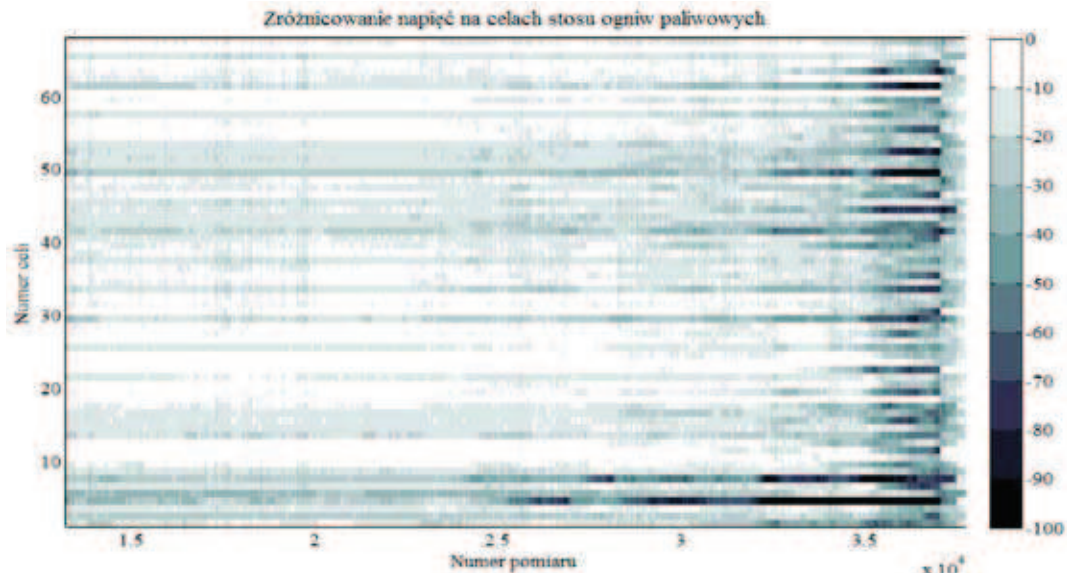


Rys. 1. Zmiany współczynnika nadmiaru przepływu tlenu  $k$  (górny wykres) oraz zmiany wartości napięć w stosie podczas pierwszej próby

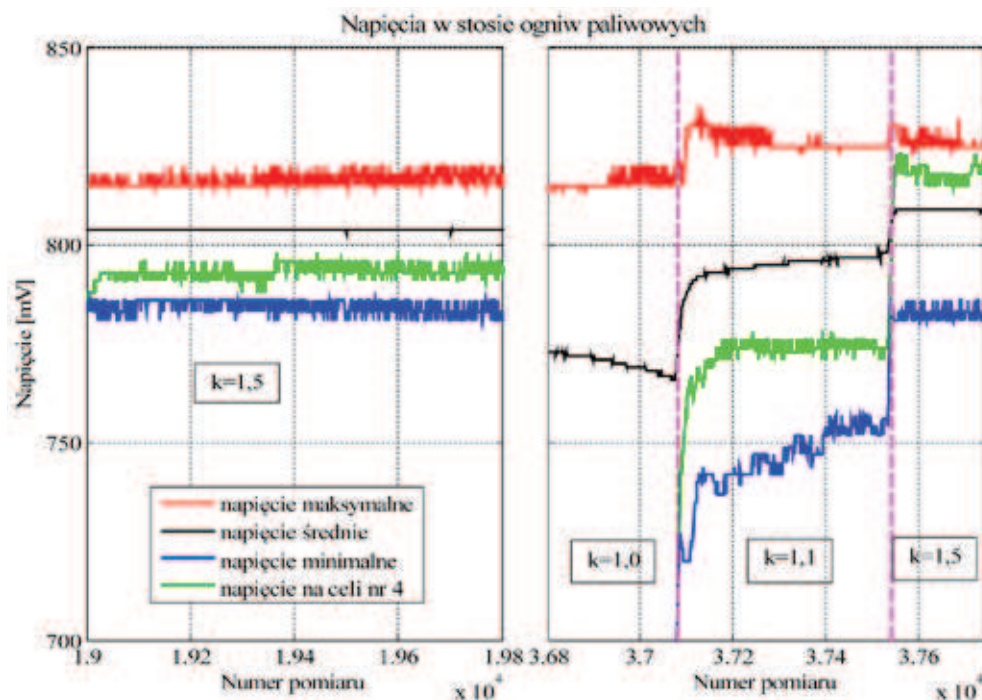
Fig. 1. Changes in oxygen flow excess coefficient  $k$  (upper graph) and changes in voltage values in the stack during the first test

ne jest, że również inne cele w stosie obniżają wartość swojego napięcia. Spadek napięcia na celach spowodowany jest przede wszystkim nieskuteczną wentylacją przyczyniającą się do skraplania wody na katodach niektórych

ogniw w stosie, która blokuje część powierzchni aktywnej ogniwa. Częściowo również obniżony przepływ przyczynia się do obniżenia koncentracji tlenu zwiększając straty koncentracyjne w ogniwach.



Rys. 2. Zróznicowanie napięć na celach stosu ogniw paliwowych podczas pierwszej próby  
Fig. 2. Differentiation of voltages on the objectives of the fuel cell stack at the first test

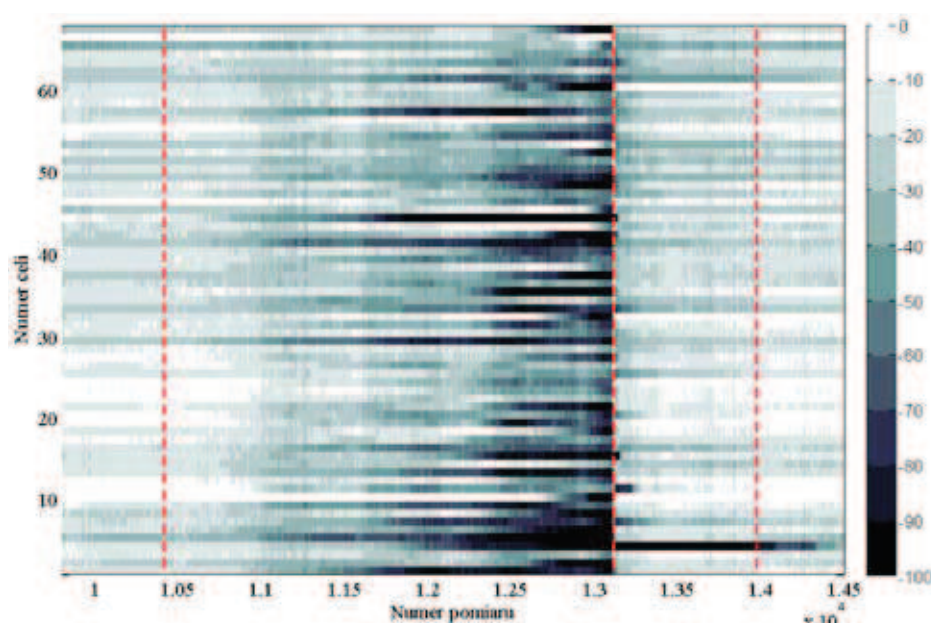


Rys. 3. Zmiany wartości napięć w stosie podczas pierwszej próby – zbliżenie na fragmenty: wykres z lewej strony – dla  $k=1,5$ , wykres z prawej strony dla zmian  $k$  pod koniec próby  
Fig. 3 Voltage changes in the stack during the first test – approximation to the fragments: graph on the left – for  $k=1,5$ , graph on the right for  $k$  changes at the end of the test

Pomimo obecności wody w stanie ciekłym w pojedynczych ogniwach stosu, nie można jednoznacznie ocenić jej wpływu na konduktywność membrany. Możliwe jest to natomiast podczas zmian współczynnika  $k$  od wartości 1,0 do wartości 1,1, a następnie do wartości 1,5 dokonanych pod koniec próby. Takie zmiany przepływu powodują usunięcie ciekłej wody z przestrzeni katody ogniwa umożliwiając dostęp tlenu do całej powierzchni aktywnej elektrody. Porównanie wyników pomiarów, gdy system dłużej pracuje przy przepływie tlenu ze współczynnikiem  $k=1,5$  oraz gdy współczynnik ten zmienia się skokowo z wartości niższych, umożliwiających kondensację wody w katodzie ogniwa, na wartości wyższe przedstawiono na Rys. 3.

Wartość napięcia maksymalnego, średniego i na celi nr 4 na lewym wykresie na Rys. 3 są niższe od tych samych napięć z prawego wykresu przy współczynniku  $k = 1,5$  o odpowiednio: 12 mV, 5 mV oraz 25 mV. Szczególnie różnica napięć na celi nr 4, w której najdłużej przebywała woda w stanie ciekłym oraz w której wody było najwięcej, wskazuje na znaczące zwiększenie konduktywności jonowej membrany. Zakłada-

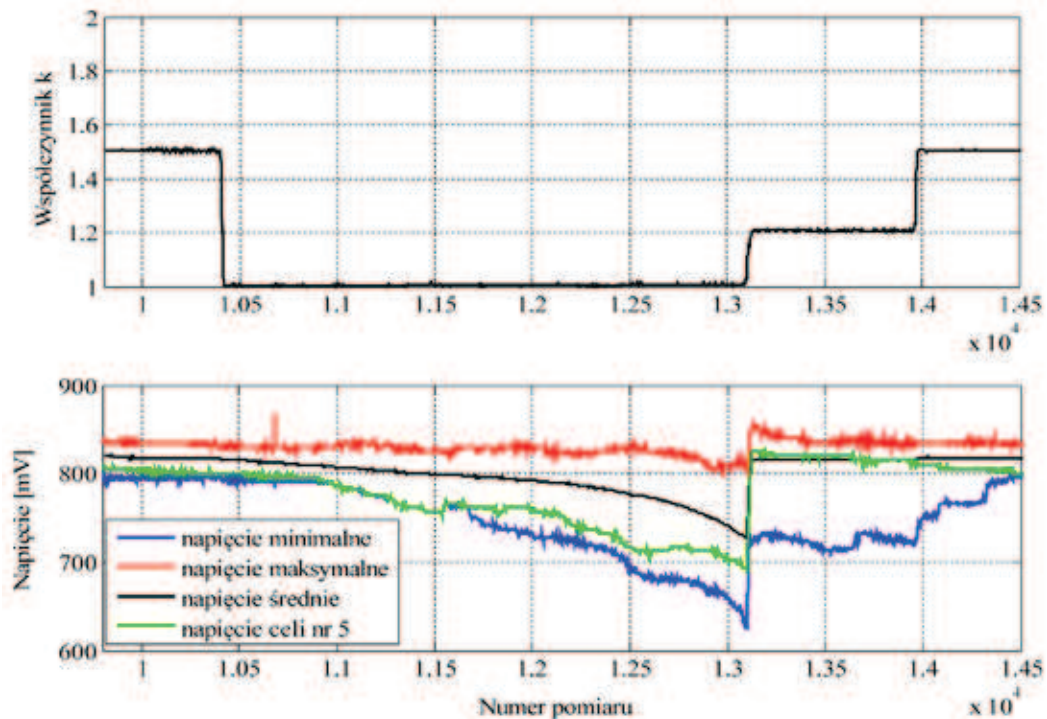
jąc, że zmianie uległa jedynie konduktywność membrany oraz korzystając z zależności (4–6) można wykazać, że dla takiej zmiany napięcia na celi konduktywność jonowa membrany celi znacznie się zwiększyła (o ok. 85%). Podobne rezultaty uzyskano dla drugiego badania, którego wyniki są przedstawione na Rys. 4, 5, 6. W próbie tej dokonano pomiaru napięć w stosie w stanie ustalonym, gdy współczynnik  $k = 1,5$ , a następnie skokowo zmieniano współczynnik nadmiaru przepływu tlenu najpierw do wartości  $k=1,0$ , następnie do  $k = 1,2$  i ostatecznie do wartości  $k = 1,5$ . Po zwiększeniu współczynnika  $k$  z wartości 1,0 na 1,2 napięcie maksymalne w stosie zwiększyło się o 15 mV, napięcie na celi nr 5 zwiększyło się o 20 mV, podczas gdy napięcie średnie i minimalne przyjęło wartości zbliżone do wartości występujących w stanie ustalonym na początku próby. Interesujący jest fakt, iż największa wartość napięcia na celi nr 5 została osiągnięta już przy współczynniku  $k = 1,2$ . Ponadto należy zauważyć, że celi nr 4, w której napięcie w czasie próby obniżyło się najbardziej, została oczyszczona z wody w stanie ciekłym dopiero, gdy zwiększono współczynnik  $k$  do wartości 1,5 pod koniec próby.



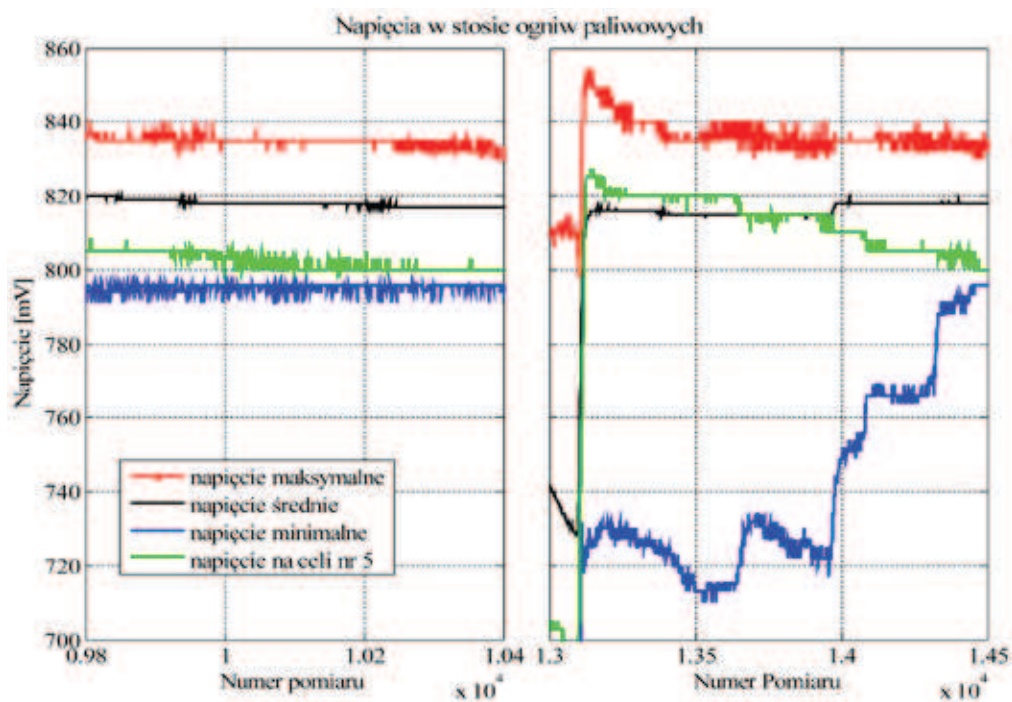
Rys. 4. Zróżnicowanie napięć na celach stosu ogniw paliwowych podczas drugiej próby; kolejne przerywane linie oddzielają okresy pracy z innym współczynnikiem  $k$  równym kolejno od lewej: 1,5 / 1,0 / 1,2 / 1,5

Fig. 4 Differentiation of voltages on the objectives of the fuel cell stack during the second test, another dashed lines separate periods of employment with a different coefficient  $k$  equal sequentially from left to right: 1,5 / 1,0 / 1,2 / 1,5.



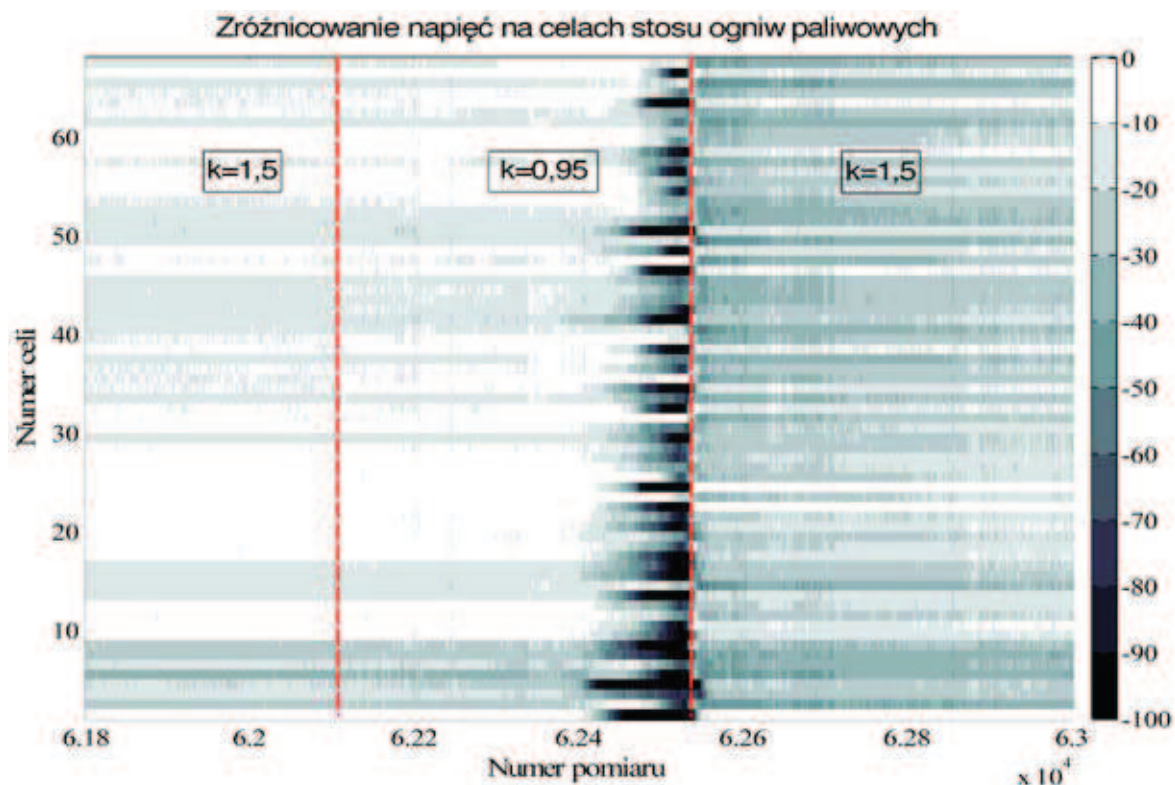


Rys. 5. Zmiany współczynnika nadmiaru przepływu tlenu  $k$  (górny wykres) oraz zmiany wartości napięć w stosie podczas drugiej próby  
 Fig. 5. Changes of the oxygen flow excess coefficient  $k$  (upper graph) and changes in voltage values in a stack during a second test



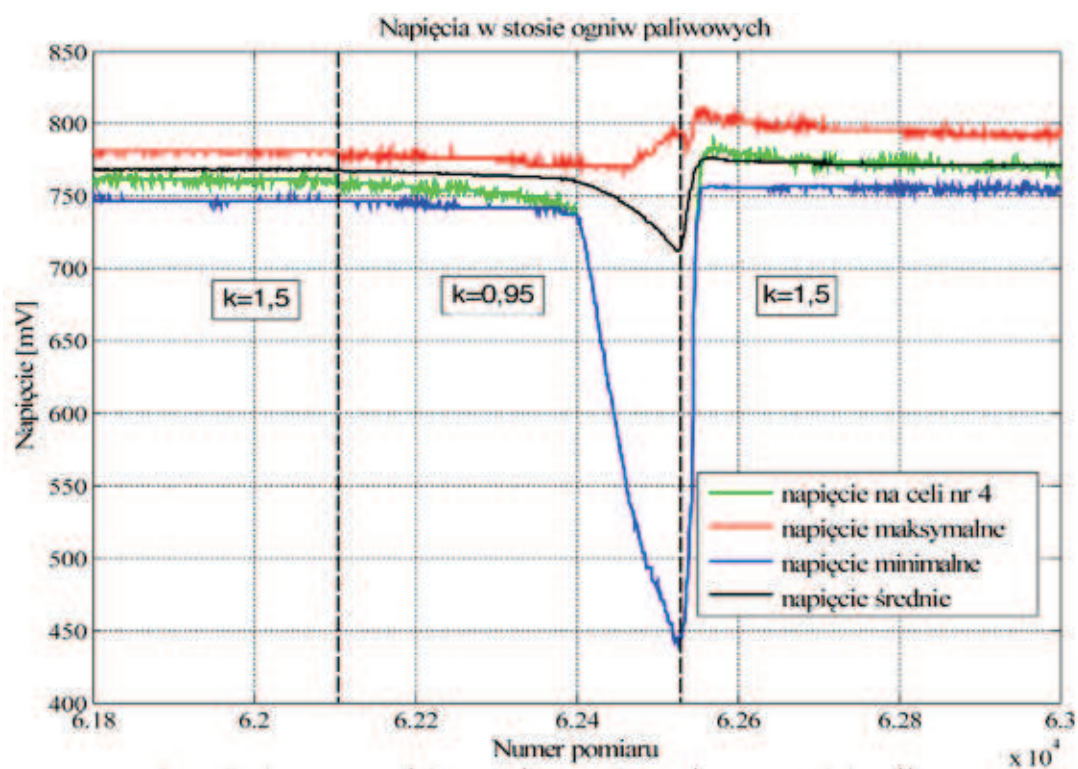
Rys. 6. Zmiany wartości napięć w stosie podczas drugiej próby – zbliżenie na fragment w początkowej fazie  $k=1,5$  (lewy wykres), oraz zbliżenie na końcową fazę zmiana  $k$  z 1,0 na 1,2 oraz z 1,2 na 1,5 (prawy wykres)  
 Fig. 6. Changes in the voltage values in the stack during the second test – magnification of the fragment in the initial phase  $k = 1.5$  (left graph) and the final phase of change  $k$  of 1.0 to 1.2 and from 1.2 to 1.5 (right graph)





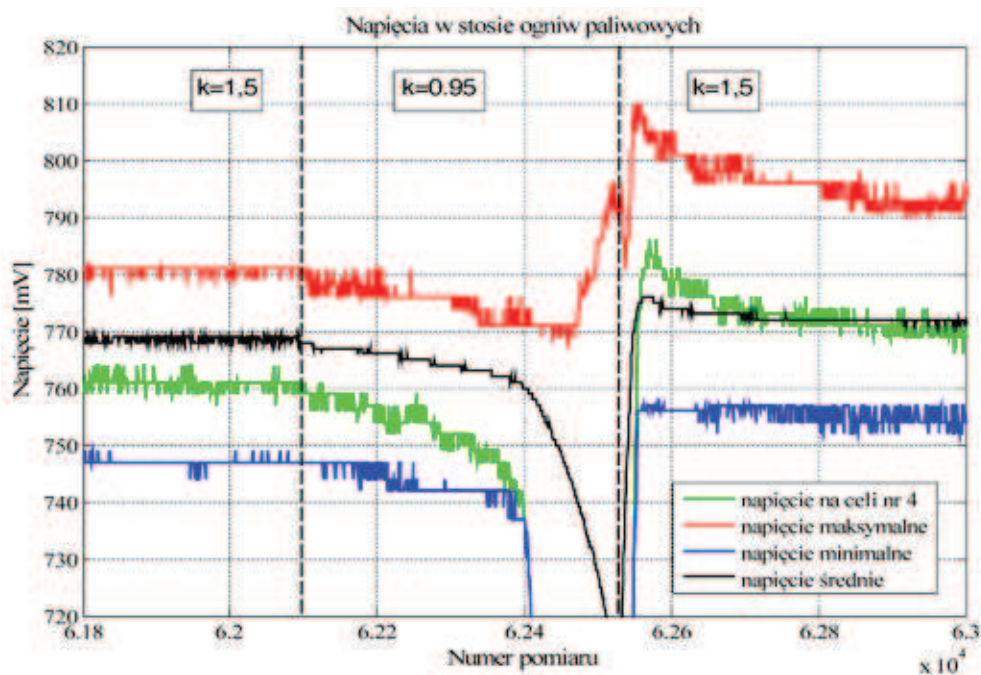
Rys. 7. Zróżnicowanie napięć na celach stosu ogniw paliwowych podczas trzeciej próby

Fig. 7. Differentiation of voltages on the objectives of the fuel cell stack at the third test



Rys. 8. Zmiany wartości napięć w stosie podczas trzeciej próby

Fig. 8. Changes in voltage values in the stack during the third test



Rys. 9. Zmiany wartości napięć w stosie podczas trzeciej próby – powiększenie fragmentu  
 Fig. 9. Voltage changes in the stack during the third test – magnification of the fragment

W trzeciej części badań dokonano zmiany współczynnika nadmiaru przepływu tlenu z wartości  $k = 1,5$  do wartości poniżej wartości stechiometrycznej tj. do  $k = 0,95$ , a następnie do wartości początkowej  $k = 1,5$ . Ponadto badanie to przeprowadzono przy natężeniu prądu pobieranym ze stosu  $I_{st} = 100$  A, co odpowiada gęstości prądu  $i_c = 500$  mA/cm<sup>2</sup>. Wyniki tych badań zostały przedstawione w postaci wykresów na Rys. 7, 8, 9. Dokonano pomiaru napięć w stosie w stanie ustalonym dla współczynnika  $k=1,5$ . Następnie obniżono współczynnik  $k$  do wartości 0,95. Przy tak obniżonym przepływie stosunkowo szybko doszło do znacznego obniżenia się napięć na celach stosu ogniwo paliwowych w wyniku akumulacji wody w stanie ciekłym oraz obniżenia koncentracji tlenu. Po czym ponownie zmieniono współczynnik nadmiaru przepływu tlenu  $k$  do wartości 1,5.

Po powrocie współczynnika do wartości  $k=1,5$  można zauważyć, że wszystkie napięcia w stosie pokazane na Rys. 8, 9 zwiększyły swoją wartość w stosunku do wartości w stanie

ustalonym z początkowej fazy eksperymentu. Maksymalna różnica napięć na pojedynczych celach stosu między wartościami z początku eksperymentu, a tymi z etapu końcowego również wynosiła  $\sim 25$  mV, co dla tego prądu obciążenia stosu ogniwo paliwowych taka zmiana napięć przy tych samych warunkach pracy może świadczyć o zwiększeniu konduktywności jonowej membrany o ok. 30%.

#### 4. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych dotyczących wpływu zmian natężenia przepływu tlenu przez przedział katody ogniwa paliwowego PEM na parametry eksploatacyjne polimerowej membrany do wymiany protonów, a w szczególności na jej konduktywność jonową. Pomimo braku jawnej relacji między natężeniem przepływu tlenu a konduktywnością membrany, w pracy przedstawiono wyniki badań wskazujące na pośrednie oddziaływanie na siebie tych wielkości. Za główną przyczynę

tej zależności uważa się oddziaływanie natężenia przepływu tlenu na stopień uwodnienia membrany. Zmniejszona wartość przepływu tlenu wpływa na zwiększenie aktywności wody w otoczeniu membrany powodując wzrost stopnia uwodnienia membrany, a w konsekwencji konduktywności jonowej. Ponadto długotrwałe obniżenie przepływu tlenu stwarza warunki do skraplania się wody na elektrodzie, co również wpływa na wzrost nawilżenia membrany.

## LITERATURA

1. „Dokumentacja techniczna demonstratora technologii rezerwowego zasilania elektrycznego okrętu podwodnego,” Gdynia, 2010.
2. Larminie M.S., Dicks J., McDonald A., *Fuel cell systems explained*, vol. 2. 2003.
3. Bao C., Ouyang M., Yi B., “Modeling and control of air stream and hydrogen flow with recirculation in a PEM fuel cell system—I. Control-oriented modeling,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 13, pp. 1879–1896, 2006.
4. Philipps S.P., Ziegler C., “Computationally efficient modeling of the dynamic behavior of a portable PEM fuel cell stack,” *J. Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 309–321, 2008.
5. Małek A., Wendeker M., *Ogniwa paliwowe typu PEM*. Lublin: Politechnika Lubelska Wydział Mechaniczny, 2010.
6. Springer T., Zawodzinski T. A., Gottesfeld S., “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 8, pp. 2331–2342, 1991.
7. Niroumand A.M., Mérida W., Saif M., “PEM fuel cell low flow FDI,” *J. Process Control*, vol. 21, no. 4, pp. 602–612, 2011.
8. Barbir F., “PEM Fuel Cells,” in *Fuel Cell Technology*, London: Springer London, 2006, pp. 27–51.