

Ogniwa paliwowe typu PEM

teoria i praktyka



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 LUBLIN

Arkadiusz Małek
Mirosław Wendeker

Ogniwa paliwowe typu PEM teoria i praktyka



Politechnika Lubelska
Lublin 2010

Recenzent: prof. dr hab. inż. Jerzy Merkisz

Redakcja i skład: Arkadiusz Małek

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2010

ISBN: 978-83-62596-08-9

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: Wydawnictwo-Drukarnia „Liber Duo”

ul. Długa 5, 20-346 Lublin

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI	5
1. WPROWADZENIE	7
2. IDEA UTLENIANIA WODORU W OGNIWACH PALIWOWYCH TYPU PEM	11
2.1. TEORIA OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM	11
2.2. PRAKTYKA OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM.....	15
2.2.1. Zasada działania elektrolitu polimerowego	15
2.2.2. Elektrody i struktura elektrod	17
2.2.3. Płyty bipolarne i łączenie komórek w stos	20
2.3. OSIĄGI PRZYKŁADOWEGO SYSTEMU OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM.....	21
3. UKŁADY ZASILANIA POWIETRZNEGO I WODOROWEGO	23
3.1. UKŁAD ZASILANIA POWIETRZNEGO	23
3.1.1. Teoretyczne zapotrzebowanie powietrza.....	25
3.1.2. Konstrukcja strony katodowej ogniw paliwowych.....	25
3.1.3. Układy zasilania powietrzem systemów ogniw paliwowych	27
3.1.4. Wpływ ciśnienia	29
3.1.5. Wpływ nadmiaru powietrza.....	31
3.1.6. Porównanie osiągow systemu nisko- i wysokociśnieniowego	32
3.1.7. Układ zasilania powietrznego na przykładzie systemu Nexa	36
3.2. UKŁAD ZASILANIA WODOROWEGO	40
3.2.1. Teoretyczne zapotrzebowanie wodoru	40
3.2.2. Oczyszczanie strony anodowej	42
4. UKŁADY CHŁODZENIA I NAWILŻANIA	44
4.1. UKŁADY CHŁODZENIA OGNIW PALIWOWYCH.....	44
4.1.1. Generowanie ciepła w ogniwie paliwowym	44
4.1.2. Rodzaje układów chłodzenia ogniw paliwowych.....	45
4.2. UKŁADY NAWILŻANIA OGNIW PALIWOWYCH.....	45
4.2.1. Produkcja wody w ogniwach paliwowych	45
4.2.2. Sposoby nawilżania zasilającego powietrza	47

5. OGNIWO PALIWOWE W SYSTEMIE ODBIORNIKA	48
5.1. MOC NETTO W SYSTEMIE OGNIW.....	48
5.2. WPŁYW WSPÓLCZYNNIKA NADMIARU POWIETRZA	52
5.2.1. Wpływ warunków pracy.....	53
5.2.2. Wpływ strat napędu dmuchawy.....	56
5.2.3. Dozwolone i zabronione obszary pracy ogniw paliwowych	59
5.3. POSZUKIWANIE OPTYMALNEJ MOCY OGNIWA PEM.....	61
6. ZASTOSOWANIE OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM.....	65
6.1. AWARYJNE ŹRÓDŁA ZASILANIA W ENERGIĘ.....	65
6.2. UKŁADY NAPIĘDOWE POJAZDÓW.....	68
7. PODSUMOWANIE.....	70
8. LITERATURA.....	72
ZAŁĄCZNIK 1. SYSTEM OGNIW PALIWOWYCH NEXA.....	78
9.1. UKŁAD ZASILANIA POWIETRZNEGO	80
9.2. UKŁAD ZASILANIA WODOROWEGO	80
9.3. UKŁAD CHŁODZENIA.....	81
9.4. ELEKTRONICZNY SYSTEM STEROWANIA	81
ZAŁĄCZNIK 2. STANOWISKO BADAWCZE SYSTEMU OGNIW PALIWOWYCH.....	83
10.1. REZYSTANCYJNY UKŁAD OBCIĄŻENIOWY	84
10.2. BADAWCZE SYSTEMY POMIAROWE.....	85
10.3. STEROWNIK BADAWCZY.....	87
ZAŁĄCZNIK 3. MODEL OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM	88
11.1. ROZWÓJ MODELOWANIA OGNIW PALIWOWYCH PEM	88
11.2. MODEL NAPIĘCIA STOSU OGNIW PALIWOWYCH.....	90

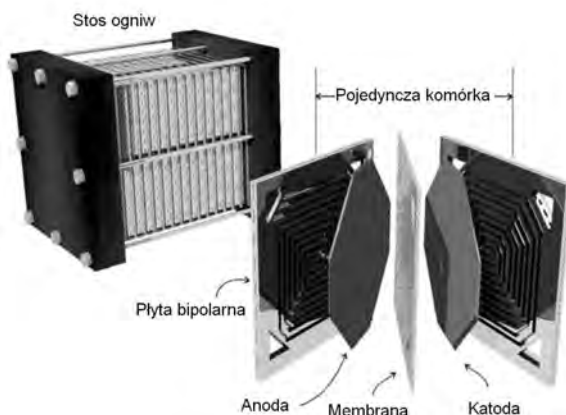
1. WPROWADZENIE

Spalanie paliw prowadzące do zamiany ich energii chemicznej na ciepło, energię mechaniczną lub energię elektryczną jest wyjątkową umiejętnością odróżniającą człowieka od świata zwierząt. Od samego początku sterowanie procesem spalania wymagało odpowiedniego dozowania paliwa (dorzucanie drewna do ogniska, ładowanie węgla do paleniska, wtryskiwanie benzyny do cylindra) oraz odpowiedniego dostarczania tlenu zawartego w powietrzu. Sterowanie powietrzem obok sterowania paliwem jest jednym z najważniejszych czynności warunkujących jakość procesu spalania [69, 70]. W ostatnich latach proces spalania paliw kopalnych jest krytykowany ze względu na emisję gazów cieplarnianych, zwłaszcza dwutlenku węgla [56]. Energetyka poszukuje alternatywnych, proekologicznych źródeł energii [15, 42]. Spalanie wodoru w silnikach cieplnych nie generuje szkodliwej emisji tlenków węgla i węglowodorów (poza nieuniknionym spalaniem części oleju smarującego), ale wciąż powoduje emisję tlenków azotu wskutek wysokiej temperatury spalania. Jednym z rozwiązań problemu emisji tlenków azotu jest zastosowanie ogniw paliwowych zdolnych do zamiany energii chemicznej wodoru na energię elektryczną bez spalania w komorze roboczej [56]. Do właściwej kontroli procesu roboczego ogniwa paliwowego niezbędne jest prawidłowe sterowanie nie tylko dozowaniem paliwa (wodoru), ale również dozowaniem tlenu (powietrza).

Obecnie najbardziej obiecującym i najintensywniej rozwijanym typem ogniwa paliwowego jest ogniwo PEM (*od ang. Proton Exchange Membrane*), które dostarcza gęstość mocy o rząd wielkości większą niż inne ogniwa paliwowe z wyłączeniem bardzo zaawansowanych, stosowanych w technice kosmicznej, ogniw alkalicznych AFC (*od ang. Alkaline Fuel Cells*) [1, 16, 31]. Ogniwa PEM mogą być zasilane czystym wodorem lub paliwem węglowodorowym poddanym reformingowi [51]. Zdolność do pracy w niskich temperaturach umożliwia szybkie rozpoczęcie pracy. Niewielka grubość złożenia membrana – elektrody pozwala na kompaktową budowę tego typu ogniw. Kolejną zaletą jest brak agresywnych chemicznie płynów mogących powodować korozję oraz to, że ogniwo może pracować w każdej orientacji

geometrycznej. Zalety te potwierdzają możliwość użycia ogniw paliwowych typu PEM zarówno do samochodowych, jak i przenośnych zastosowań. Duże zaangażowanie zespołów badawczych spowodowało zmniejszenie kosztów na tyle, że ogniwa PEM są obecnie najtańsze ze wszystkich typów ogniw.

Polimerowe ogniwa paliwowe PEMFC zostały opracowane przez firmę General Electric w latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia dla pierwszego załogowego statku kosmicznego NASA [16]. Rolę elektrolitu pełnił w nich przewodzący polimer. Jest on spiekany z obydwu stron z porowatymi elektrodami, na które został naniesiony katalizator. Grubość złożenia anoda – elektrolit – katoda wynosi zwykle mniej niż 200 μm [11]. Te złożenia elektrody – elektrolit (Membrane Electrode Assemblies – MEAs) są następnie łączone szeregowo zazwyczaj przy użyciu płyt bipolarnych (rysunek 1.1).



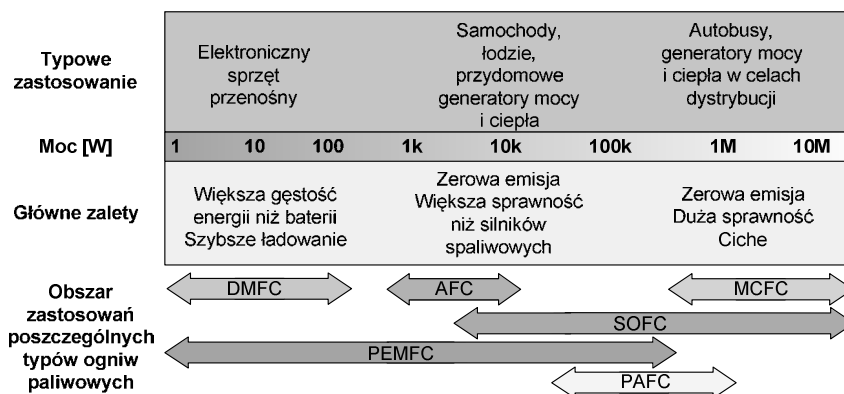
Rys. 1.1. Budowa ogniwa PEM w układzie komórkowym [16]

Wczesna wersja ogniwa PEM, zastosowana przez NASA w misji Gemini, miała długość życia szacowaną na około 500 godzin, ale była to wartość zadowalająca dla misji wczesnego podboju kosmosu. Program rozwoju tego typu ogniw został kontynuowany we współpracy z nowym typem polimerowej membrany nazwanej w roku 1967 jako Nafion i zarejestrowanej pod znakiem handlowym firmy Dupont [11]. Ten rodzaj membrany stał się standardem dla ogniw typu PEM i jest nim do dnia dzisiejszego.

Problem zwilżania wodą membrany, mający związek z niezawodnością pracy ogniwa, spowodował, że NASA do misji Apollo wybrała konkurencyjne alkaiczne ogniwo paliwowe. General Electric zaprzestał wówczas dalszego rozwoju tych ogniw prawdopodobnie ze względu na wyższe koszty w porównaniu z innymi rodzajami ogniw, między innymi z ogniwami o elektrolicie w postaci kwasu fosforowego (Phosphoric Acid Fuel Cell). W tym czasie zużycie platynowego katalizatora wynosiło 28 mg/cm^2 elektrody, co można porównać do 0,2 mg w czasach współczesnych.

Ogniwa paliwowe PEM rozwijały się w różnym tempie na przełomie lat siedemdziesiątych i początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku. W późnych latach osiemdziesiątych i na początku lat dziewięćdziesiątych nastąpił regres w rozwoju tego typu ogniwa. Jednak znaczne fundusze rządowe, które zostały skierowane do kanadyjskiej firmy Ballard i do Los Alamos Laboratory w Stanach Zjednoczonych, zmieniły tę sytuację. Rozwój technologiczny prowadzony w ciągu następnych kilku lat przyniósł owoce w postaci wzrostu gęstości prądu generowanego przez ogniwo o przeszło 1 A/cm^2 i równocześnie ponad 100-krotną redukcję zużycia platyny. Owe osiągnięcia przyczyniły się do ogromnej redukcji kosztów produkcji ogniwa w przeliczeniu na kilowat generowanej mocy.

W związku z tym ogniwa PEM rozwijają się aktywnie jako źródło energii elektrycznej do pojazdów samochodowych [8, 22, 7] jako generatory mocy i ciepła oraz w szerokim zakresie do różnego rodzaju zastosowań przenośnych [46] (rysunek 1.2). Mogą stanowić źródło o mocy od kilku watów w celu zasilania telefonów komórkowych oraz innych urządzeń takich jak laptopy, poprzez kilka kilowatów jako źródło awaryjnego zasilania dla sprzętu AGD RTV i dla jachtów [57], do kilkudziesięciu kilowatów dla potrzeb motoryzacji i aż do kilkuset kilowatów w celu zasilania autobusów oraz generatorów mocy i ciepła [58, 18].



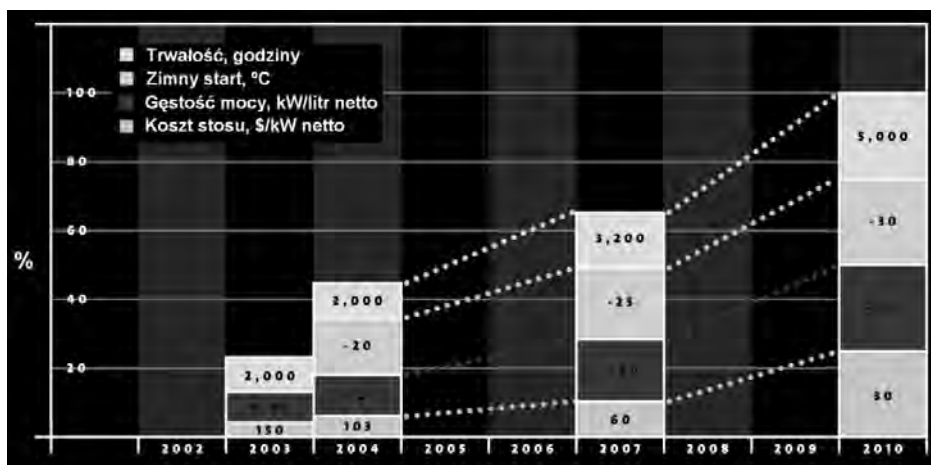
Rys. 1.2. Typowe zastosowania różnych rodzajów ogniw paliwowych [31]

Koncern Ballard stosuje metodę szacowania rocznych postępów w najważniejszych kierunkach rozwoju samochodowych ogniw paliwowych [78]. Zakładane szacunki są po roku porównywane z raportem o osiągniętych postępach [77]. Prognozowanie takie przypomina znane prawo Gordona Moore'a (dotyczące podwajania co dwa lata liczby tranzystorów w strukturze procesora), które bardzo dobrze opisuje rozwój elektroniki od lat 70-tych ubiegłego stulecia. Podobnie realizacja celów postawionych przez firmę Ballard

pozwole w przyszłości na wprowadzenie do masowej produkcji pojazdów zasilanych ogniwami paliwowymi. Będzie to możliwe dzięki:

- zwiększeniu trwałości i wydłużeniu czasu życia ogniwa,
- zwiększeniu zdolności związanych z zimnym startem ogniwa,
- zwiększeniu gęstości mocy stosu ogniw,
- obniżeniu kosztów produkcji,
- obniżeniu kosztów eksploatacji.

Dla przyszłych klientów pojazdów zasilanych ogniwami paliwowymi trwałość oznacza oczekiwanie tego samego poziomu właściwości jezdnych i niezawodności, który w chwili obecnej oferują pojazdy z silnikiem spalinowym. W 2005 roku Ballard zaprezentował, przy użyciu rzeczywistego testu drogowego, ogniwa o trwałości przekraczającej 2000 godzin [78]. Odpowiada to przebiegowi ponad 150 000 kilometrów. Rysunek 1.3 przedstawia trendy w rozwoju samochodowych ogniw PEM. Umiejętne sterowanie strumieniem wody produkowanej w ogniwie paliwowym pozwala na rozruch ogniwa w temperaturze $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. W ciągu 100 s uzyskuje już 50% mocy znamionowej. Umożliwi to komercjalizację samochodowych ogniw paliwowych nawet w tych regionach świata, w których występują bardzo niskie temperatury.



Rys. 1.3. Trendy w rozwoju samochodowych ogniw PEM [78]

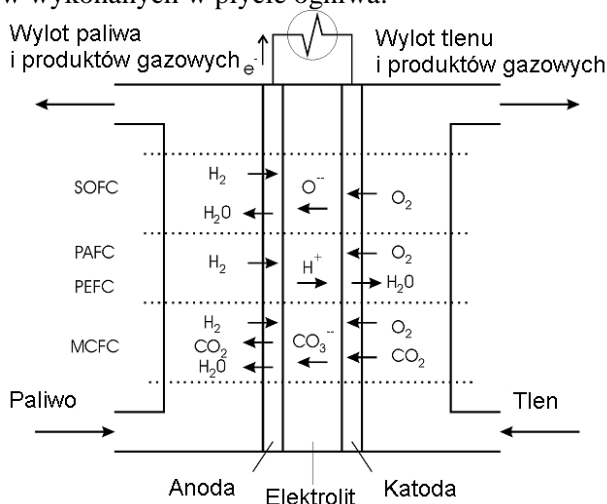
Koszt samochodowych ogniw paliwowych powinien być porównywalny z ceną współczesnych silników spalinowych, aby technologia ta mogła w krótkim czasie wejść na rynek. Według założeń cena ogniwa paliwowego może zostać zredukowana w 2010 roku do 30 \$/kW. Będzie to możliwe dzięki zastosowaniu innowacyjnych technologii w budowie stosu [19], rozwojowi nowych materiałów [25, 6, 13] i optymalizacji pracy systemu [26, 43].

2. IDEA UTLENIANIA WODORU

W OGNIWACH PALIWOWYCH TYPU PEM

2.1. TEORIA OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM

Wodorowe ogniwa paliwowe są urządzeniami elektrochemicznymi, w których następuje łączenie wodoru (pochodzącego z paliwa) z tlenem (pochodzącym z powietrza). Produktami reakcji są: energia elektryczna oraz ciepło i woda [16]. Wszystkie rodzaje ogniw paliwowych działają na podobnej zasadzie, pokazanej na rysunku 2.1. Zasada działania oparta jest na procesie elektrochemicznym, który odpowiada odwrotnej elektrolizie wody i pozwala na kontrolowaną reakcję łączenia wodoru i tlenu. Gazy reakcyjne (wodór i powietrze) są dostarczane do odpowiedniej strony elektrody poprzez system kanałów wykonanych w płycie ogniwa.



Rys. 2.1. Zasada działania różnych typów ogniw paliwowych [16]

W literaturze przedmiotowej [31, 16] przyjętą się podział ogniwo paliwowych ze względu na rodzaj używanego elektrolitu [16]. Często spotykane akronimy wywodzą się od nazw typów ogniwo paliwowych pochodzących z języka angielskiego. Rozróżnia się cztery podstawowe typy ogniwo paliwowych:

- ogniwo fosforowe PAFC (od ang. *Phosphoric Acid Fuel Cell*),
- ogniwo węglanowe MCFC (od ang. *Molten Carbonate Fuel Cell*),
- ogniwo tlenkowe SOFC (od ang. *Solid Oxide Fuel Cell*),
- ogniwo polimerowe PEMFC (od ang. *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), PEFC (od ang. *Polymer Electrolyte Fuel Cell*), SPEMFC (od ang. *Solid Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*).

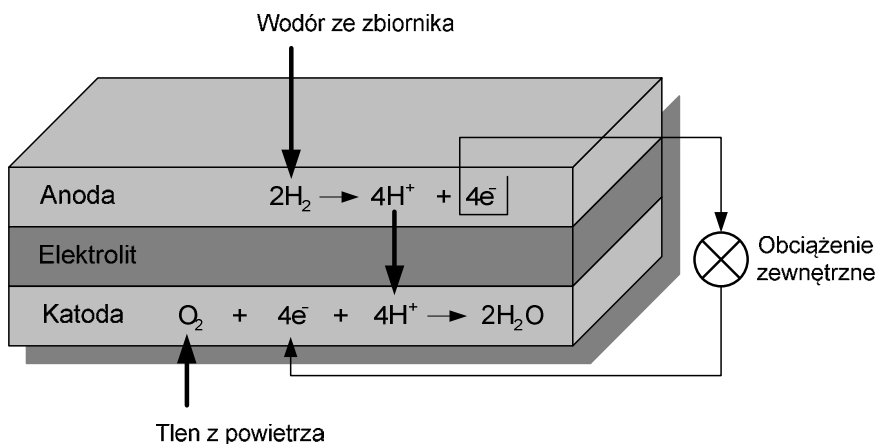
Poza tym podziałem wyróżnia się jeszcze ogniwa alkaliczne AFC (od ang. *Alkaline Fuel Cell*) oraz ogniwa metanolowe z bezpośrednim zasilaniem DMFC (od ang. *Direct Methanol Fuel Cell*), stanowiące podgrupę ogniwo PEMFC.

W ogniwie typu PEM wodór dostarczany jest do anody, gdzie w obecności katalizatora platynowego następuje jego rozszczepienie na protony i elektrony. Wolne elektrony przechodzą do zewnętrznego obwodu elektrycznego, protony zaś migrują poprzez membranę na stronę katodową. Tam w wyniku łączenia się protonów, elektronów z obwodu zewnętrznego i tlenu z powietrza powstaje czysta woda i wydzielą się ciepło.

Reakcja sumaryczna ma postać:



W celu dokładnego poznania procesów zachodzących w ogniwie należy przeanalizować reakcje zachodzące na poszczególnych elektrodach (rysunek 2.2).

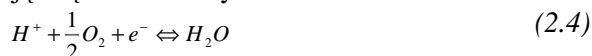


Rys. 2.2. Reakcje elektrodowe i kierunek przepływu ładunków elektrycznych w ogniwie typu PEM

Cząsteczka wodoru jest adsorbowana dysocjacyjnie w pobliżu pokrytej katalizatorem anody do postaci atomów wodoru – równanie 2.2. Wówczas następuje rozszczepienie atomu wodoru na proton i elektron – równanie 2.3, które podążają do katody różnymi drogami.



Protony przepływają przez elektrolit. Elektrony zaś tworzą odrębny obieg prądu, który może być wykorzystany przed dojściem do katody, gdzie z protonów i tlenu powstają cząsteczki wody.



Napięcie otwartego obwodu jest opisane równaniem:

$$E = \frac{R_g T}{2F} \ln \left[\frac{p_{H_2}(\text{anoda})}{p_{O_2}(\text{katoda})} \right] \quad (2.5)$$

gdzie: R_g jest stałą gazową, T jest temperaturą pracy ogniwa, F jest stałą Faraday'a, $p_{H_2}(\text{anoda})$ jest ciśnieniem cząstkowym wodoru w pobliżu anody, a $p_{O_2}(\text{katoda})$ jest ciśnieniem cząstkowym tlenu w pobliżu katody.

Jeśli reakcja wyrażona równaniem 2.1 jest w pobliżu katody w równowadze, E jest określone przez:

$$E = E^0 + \frac{R_g T}{2F} \ln \left[\frac{p_{H_2}(\text{anoda}) \sqrt{p_{O_2}(\text{katoda})}}{p_{H_2O}(\text{katoda})} \right] \quad (2.6)$$

gdzie: p_{O_2} i p_{H_2O} są ciśnieniami cząstkowymi tlenu i wody, natomiast E^0 jest określona za pomocą normalnej energii wymiany Gibbs'a w odniesieniu do równania 2.1 ΔG^0 jako:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{2F} \quad (2.7)$$

Równanie 2.7 pokazuje, że ΔG^0 może być zamieniona na energię elektryczną. Reakcja sumaryczna opisana równaniem 2.1 równoważna jest reakcji spalania wodoru, której towarzyszy wydzielanie się ciepła reakcji Q . W przypadku reakcji chemicznej ciepło reakcji Q jest równe ujemnej wartości zmiany entalpii normalnej ΔH^0 . Relację pomiędzy ΔG^0 i ΔH^0 opisuje równanie:

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (2.8)$$

gdzie: ΔS^0 jest zmianą entropii normalnej. Drugi człon równania implikuje emisję ciepła do otoczenia.

Równanie 2.5 i jego warianty zamieszczone poniżej, które przedstawiają siłę elektromotoryczną produktu i aktywność substratów, nazywamy równaniami Nernsta. Obliczona z równania wartość siły elektromotorycznej nosi nazwę „napięcia Nernsta” i jest odwracalnym napięciem komórki, które może być generowane przy zadanej temperaturze i ciśnieniu. W prawie wszystkich przypadkach ciśnienie w równaniu 2.6 jest ciśnieniem cząstkowym, co oznacza, że gaz jest zawsze częścią mieszaniny. Wodór na przykład może być częścią

mieszaniny H_2 i CO_2 , pochodzących z reformera łącznie z produktem w postaci pary wodnej, a tlen prawie zawsze jest częścią powietrza. Częstość przypadkiem jest również sytuacja, gdy ciśnienia po stronie katody i anody są w przybliżeniu takie same ze względu na uproszczenie konstrukcji. Jeśli ciśnienie w systemie wynosi p , można zapisać, że:

$$\begin{aligned} p_{H_2} &= \alpha \cdot p \\ p_{O_2} &= \beta \cdot p \\ p_{H_2O} &= \Delta \cdot p \end{aligned} \quad (2.9)$$

gdzie: α , β , δ są stałymi zależnymi od mas molowych i koncentracji H_2 , O_2 , i H_2O .

Równanie 2.6 będzie miało postać:

$$E = E^0 + \frac{R_g T}{2F} \cdot \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}} \cdot p^{\frac{1}{2}}}{\Delta} \right) = E^0 + \frac{R_g T}{2F} \cdot \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\Delta} \right) + \frac{R_g T}{4F} \cdot \ln(p) \quad (2.10)$$

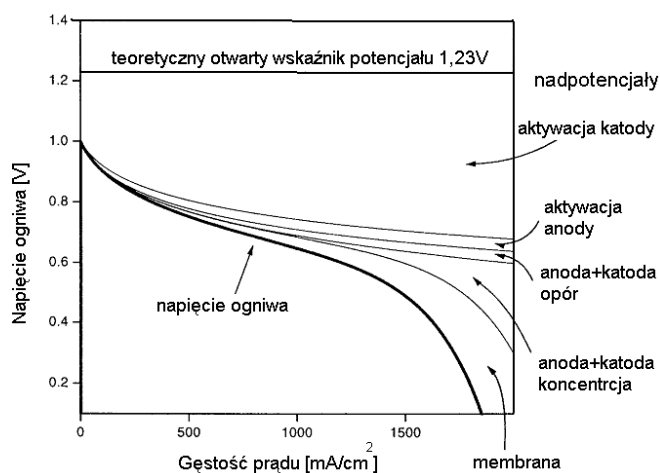
Te dwa równania 2.6 i 2.10 są formami równania Nernsta. Przedstawiają podstawy teoretyczne i wskazówki ilościowe dla dużej liczby zmiennych w czasie projektowania działania ogniwa paliwowego [16].

Napięcie ogniwa opisuje równanie:

$$= E - IR - \left| \text{(anody)} \right| - \left| \text{(katody)} \right| \quad (2.11)$$

gdzie: I jest prądem przepływającym przez ogniwo, R jest rezystancją elektryczną ogniwa, natomiast η jest nadpotencjałem, który powoduje straty napięcia.

Rzeczywista sprawność jest wynikiem strat napięcia ogniwa, których obszary występowania pokazano na rysunku 2.3.



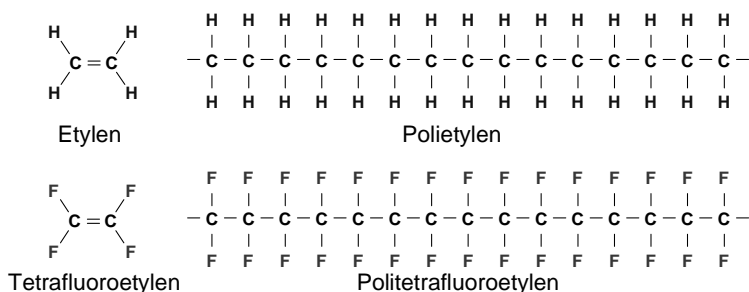
Rys. 2.3. Teoretyczne napięcie ogniwa i rejon strat napięcia [16]

2.2. PRAKTYKA OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM

2.2.1. Zasada działania elektrolitu polimerowego

Różne firmy produkujące membrany polimerowe dla potrzeb ogniw paliwowych mają na to własne, bardzo ściśle strzeżone sposoby. Jednak ich wspólną cechą jest użycie podstawowego surowca w postaci nasyconego fluoro-polimeru, zazwyczaj fluoroetylenu [31]. Najbardziej znanym przykładem jest materiał o nazwie Nafion firmy Dupont, który jest opracowywany nadal w kilku odmianach od lat 60-tych ubiegłego stulecia. Materiał ten jest elektrolitem, w odniesieniu do którego są porównywane wszystkie pozostałe, i został uznany za swego rodzaju standard przemysłowy. Pozostałe typy elektrolitów działają na podobnej zasadzie.

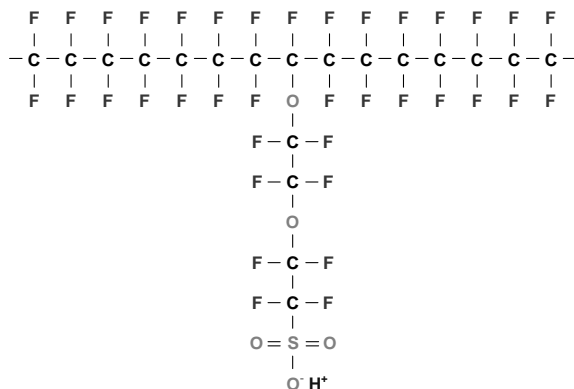
Punktem wyjściowym do produkcji membran polimerowych jest powszechnie znany i stosowany polietylen. Jego struktura jest następnie modyfikowana poprzez zastąpienie cząsteczek wodoru cząsteczkami fluoru. Ten proces jest stosowany przy produkcji wielu innych związków i jest nazywany fluorowaniem. Powstały w ten sposób mer określany jest mianem tetrafluoroetylenu, natomiast powstały z niego polimer politetrafluoroetylenem lub PTFE (rysunek 2.4). Jest on znany także pod nazwą handlową Teflon, która jest zarezerwowanym znakiem handlowym firmy ICI. Materiał ten odegrał szczególną rolę w rozwoju ogniw paliwowych PEM. Różnice we właściwościach chemicznych fluoru i węgla powodują, że powstaje materiał twardszy i bardziej odporny chemicznie, tworząc stabilny chemicznie szkielet fluorowęglowy. Jego kolejną zaletą są silne właściwości hydrofobowe dzięki czemu jest używany do transportu wody na zewnątrz elektrod co zapobiega ich zatapianiu.



Rys. 2.4. Struktura polietyleny (górá) i PTFE (dół)

Następnie polimer PTFE musi zostać poddany procesowi nasiarczania tzn. zostaje dodany boczny łańcuch zakończony grupą kwasu siarkowego HSO_3 . Proces ten jest szeroko rozpowszechniony w produkcji detergentów i nie

stanowi trudności technologicznej. Jedną z potencjalnych możliwości dołączenia łańcucha bocznego została przedstawiona na rysunku 2.5 i jest charakterystyczna dla jednego gatunku materiału Nafion. Metoda wytworzenia i dodania łańcucha bocznego jest charakterystyczna dla każdej firmy zajmującej się produkcją tego typu materiałów. Cząsteczka kwasu siarkowego HSO_3 położona na końcu łańcucha bocznego przyjmuje postać dysocjowanego jonu SO_3^- (hydrofilowa grupa sulfonowa). Z tego powodu końcowy rezultat procesu wytwarzania membran jest nazywany jonomerem.



Rys. 2.5. Przykładowa struktura nasiarczonego fluoroetyleny

Istnienie w nim dodatnich jonów H^+ i ujemnych SO_3^- powoduje wytworzenie wielu sił wzajemnego przyciągania, w wyniku których łańcuchy boczne mają tendencję do tworzenia skupisk w strukturze materiału. W efekcie materiał staje się silnie hydrofilowy. (Właśnie dlatego technologię tę wykorzystuje się do produkcji detergentów; sprawia to, że jeden koniec molekuly chętnie miesza się z wodą, podczas gdy drugi koniec atakuje brud).

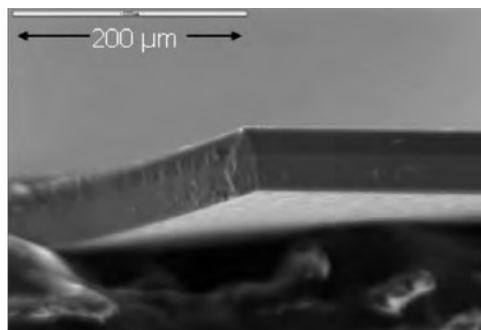
Skupiska (klastry) wytworzone przez łańcuchy boczne mogą absorbować ogromne ilości wody, i dlatego masa polimeru suchego po nawilżeniu może wzrosnąć o 50%. W tej sytuacji jony SO_3^- stają się mniej atrakcyjne chemicznie dla jonów H^+ , dzięki czemu mogą swobodnie wędrować w obrębie polimeru. Tworzy się w ten sposób rodzaj rozcieńzonego kwasu. Produkt końcowy posiada zatem dwie fazy: silną fazę hydrofilową i fazę rozcieńzonego kwasu. Regiony nawilżone są jednak w pewien sposób oddzielone od siebie. W tym przypadku ruch jonów H^+ może się odbywać poprzez strukturę polimeru, ale ze względów praktycznych regiony gromadzące wodę powinny być jak największe (rysunek 2.6). W dobrze nawilżonym elektrolicie przypada około 20 cząsteczek wody na jedną molekułę SO_3^- . Daje to przewodność około 0,1 S/cm. Wraz ze spadkiem nawilżenia spada również przewodność membrany według zbliżonej do liniowej zależności.



Rys. 2.6. Widok membrany polimerowej w różnych powiększeniach [16]

Z punktu widzenia użycia w ogniwach paliwowych materiałów, takich jak Nafion i jemu podobne jonometry ważne jest, że:

- są bardzo odporne chemicznie,
- są wytrzymałe mechanicznie, dzięki czemu można z nich formować folie o grubości około $50\ \mu\text{m}$ (rysunek 2.7),
- są kwasotwórcze,
- mogą absorbować duże ilości wody,
- są dobrymi przewodnikami protonów.



Rys. 2.7. Widok membrany polimerowej [16]

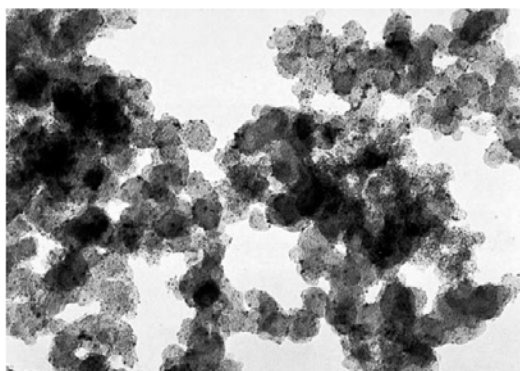
2.2.2. Elektrody i struktura elektrod

Najlepszym katalizatorem obydwu elektrod ogniw PEM jest platyna. W początkowej fazie rozwoju wykorzystywano około $28\ \text{mg}/\text{cm}^2$ tego kruszcu. To duże zapotrzebowanie doprowadziło do powstania mitu, że platyna stanowi główny koszt produkcji ogniw PEM. W ostatnich latach zużycie platyny zmalało poniżej $0,2\ \text{mg}/\text{cm}^2$, z jednoczesnym wzrostem mocy generowanej z jednostki powierzchni. W związku z tym koszt platyny w przeliczeniu na 1 kW mocy wynosi około 10 \$ i stanowi jedynie niewielki ułamek całkowitego kosztu produkcji.

Elektrody produkowane przez firmę Ballard zawierają $0,6 \text{ mg/cm}^2$ platyny – katoda oraz $0,25 \text{ mg/cm}^2$ platyny i $0,12 \text{ mg/cm}^2$ rutenu – anoda. Ruten został wprowadzony w celu zwiększenia odporności anody na zatrucie CO i CO₂, co umożliwia pracę ogniów PEM nie tylko na czystym wodorze, ale także na paliwach pochodzących z reformingu (zawierających tego typu zanieczyszczenia).

Główna struktura elektrod w różnych ogniach paliwowych PEM jest bardzo podobna i różni się jedynie drobnymi szczegółami. Anoda i katoda w większości przypadków są identyczne.

Katalizator platynowy jest formowany w postaci małych kuleczek nanoszonych na powierzchnię o wiele większego proszku grafitowego, z którego wykonane są elektrody – rysunek 2.8. Proszek ten o nazwie XC72 (® Cabot) jest obecnie powszechnie używany.



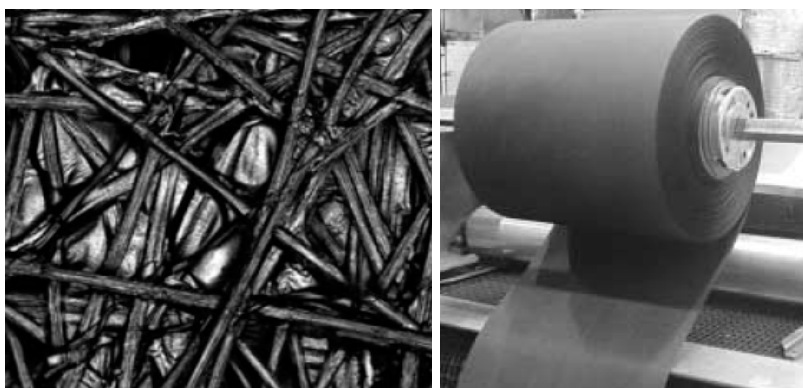
Rys. 2.8. Struktura katalizatora [16]

Następna operacja w procesie technologicznym wytwarzania złożenia elektrody – membrana może mieć dwie drogi. Pierwsza zwana *metodą separacji elektrod* polega na tym, że proszek grafitowy z naniesionym katalizatorem jest nakładany na obydwie strony papieru węglowego, który stanowi mechaniczny szkielet elektrody. Ze względu na swoje właściwości związane z przepuszczaniem gazów papier ten jest nazywany *warstwą przepuszczającą gazy* (ang. *gas diffusion layer*). Dodawany jest także PTFE w celu poprawy własności elektrod związanych z odprowadzaniem wytworzonej wody. Następnie pomiędzy elektrody wkładana jest membrana polimerowa i całe złożenie jest prasowane pod dużym ciśnieniem w temperaturze $140 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 3 minuty.

Alternatywna metoda nazywana jest *budowaniem elektrod bezpośrednio na elektrolicie*. Polega ona na bezpośrednim nanoszeniu proszku grafitowego na materiał membrany polimerowej. Często (ale nie zawsze) dodaje się do niego również niewielkie ilości PTFE. Następnie mieszkę tę nanosi się na powierzchnię membrany metodą rolowania, metodą natrysku lub za pomocą

procesu drukowania. W tym przypadku konieczne jest również zastosowanie papieru węglowego o grubości 0,2 – 0,5 mm, takiego samego, jakiego używa się do produkcji oddzielnych elektrod. Papier ten jednak pełni nie tylko rolę strefy przepuszczającej gazy, ale przede wszystkim mechanicznego szkieletu, na którym zbierany jest prąd. Papier węglowy nie zawsze musi stanowić integralną całość ze złożeniem elektrody – membrana.

Na rysunku 2.9 przedstawiona została struktura papieru węglowego produkowanego przez firmę Ballard, który jest wytwarzany w postaci jumboroli o szerokości 0,8 m i długości dochodzącej do 500 m. W tabeli 2.1 zostały zamieszczone podstawowe własności tego produktu.



Rys. 2.9. Struktura i sposób dystrybucji papieru węglowego [79]

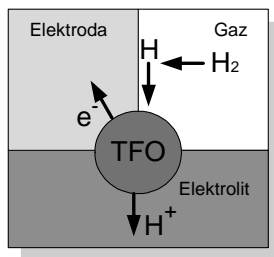
Tabela 2.1. Typowe właściwości papieru węglowego AvCarb™ firmy Ballard

Typowe właściwości	P50T	P75T
Zawartość PTFE	14 – 16 %	14 – 16 %
Ciężar jednostkowy	60 mg/cm ²	84 mg/cm ²
Grubość	0,175 mm	0,240 mm
Ścisłość	10 %	9 %
Wytrzymałość na zginanie	2200 N/m	2500 N/m
Rezystywność w kierunku poprzecznym	11 mΩ·cm ²	12 mΩ·cm ²

To złożenie elektrody – elektrolit (MEA) stanowi serce ogniwa paliwowego. Bez względu na to, jaką metodą zostało wykonane i przez jaką firmę, działa na tej samej zasadzie i w stosunku do wszystkich stosuje się te same zasady bezpiecznego użytkowania.

Reakcje elektrodowe występujące w ogniwach paliwowych opisuje się wprowadzając trójfazowy obszar TFO. TFO jest definiowany jako obszar, w którym zdysocjowane atomy wodoru uwalniają elektron przechodzący przez elektrodę i jednocześnie rozpuszczają się w elektrolicie (w przypadku anody)

lub obszar, w którym zjonizowany wodór reaguje z tlenem pochodzącym z fazy gazowej i elektronem z elektrody (w przypadku katody). Rysunek 2.10 przedstawia obszar trójfazowy dla anody.



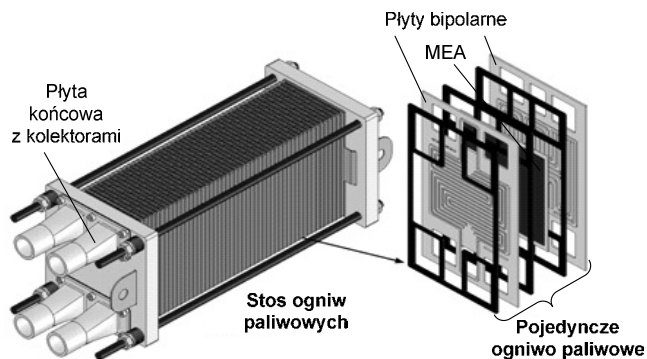
Rys. 2.10. Schemat trójfazowego obszaru [16]

Jedno z kluczowych rozwiązań technologicznych do produkcji udanych ogniw paliwowych zakłada obecność wielu trójfazowych obszarów.

2.2.3. Płyty bipolarne i łączenie komórek w stos

Siła elektromotoryczna pojedynczego ogniwa wynosi około 1 wolta lub mniej, a natężenie prądu elektrycznego w obwodzie zależy od czynnej powierzchni elektrod. Napięcie można zwiększać łącząc ze sobą szeregowo wiele takich ogniw – rysunek 2.11. Takie szeregowe połączenie wielu komórek jest nazywane stosem ogniw paliwowych i może zawierać dziesiątki, a nawet setki pojedynczych ogniw. Najczęściej spotykanym sposobem łączenia ogniw w stos jest wykorzystanie tzw. płyt bipolarnych.

Głównym zadaniem płyt bipolarnych w ogniwie paliwowym jest równomierne rozprowadzenie paliwa i utleniacza po całej powierzchni każdej z elektrod. Ponadto łączą elektrycznie elektrody pojedynczych komórek oraz są elementami konstrukcyjnymi stosu ogniw paliwowych.



Rys. 2.11. Pojedyncze ogniwo oraz stos ogniw paliwowych

Materiały, z których są wykonywane płyty bipolarne, muszą charakteryzować się przede wszystkim dobrym przewodnictwem ciepła i prądu. Ruge i Büchi [31] dokonali dokładnego podsumowania właściwości jakimi powinien charakteryzować się materiał wykorzystywany na bipolarne płyty. Należą do nich:

- przewodność elektryczna większa niż 10 S/cm ,
- przewodność cieplna musi przekraczać $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ w przypadku istnienia wewnętrznych kanałów chłodzących i $100\text{ W/m}\cdot\text{K}$ w przypadku oddawania ciepła tylko przez powierzchnie boczne płyty,
- przepuszczalność gazów musi mniejsza niż $10^{-7}\text{ mbar}\cdot\text{l/s}\cdot\text{cm}^2$,
- odpowiednia sztywność; wytrzymałość na zginanie większa niż 25MPa ,
- najniższy możliwy koszt materiału.

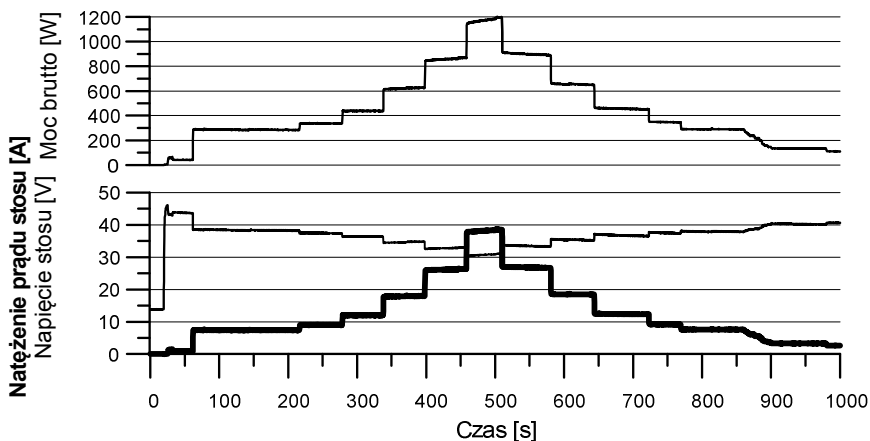
Oprócz tego taki materiał powinien poddawać się przetwarzaniu z uwzględnieniem poniższych wymagań. Płyta bipolarna powinna:

- być możliwie jak najcieńsza w celu minimalizacji objętości stosu ogniw,
- być możliwie jak najlżejsza w celu minimalizacji ciężaru stosu,
- mieć jak najkrótszy proces wytwarzania.

W związku z powyższymi wymaganiami płyty bipolarne są obecnie wykonywane z grafitu, stali nierdzewnych lub kompozytów polimerowo węglowych.

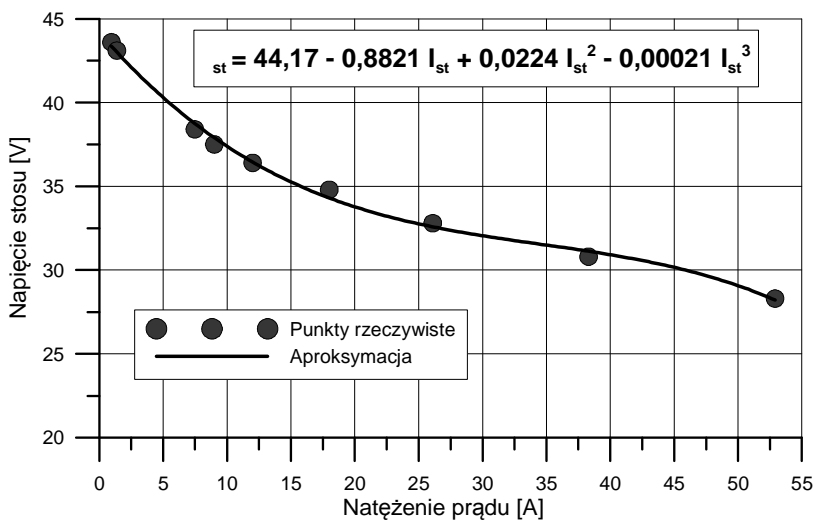
2.3. OSIĄGI PRZYKŁADOWEGO SYSTEMU OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM

Najważniejszą charakterystyką opisującą właściwości ogniwa paliwowego jest tzw. krzywa polaryzacji. Przedstawia ona zależność napięcia wytwarzanego przez ogniwo w zależności od prądu obciążającego. Badania krzywej polaryzacji zostały wykonane na systemie Nexa wyposażonym w oryginalny sterownik. Szczegółowy opis systemu Nexa został zamieszczony w Załączniku 1. W Załączniku 2 opisano zaś stanowisko badawcze systemu ogniw paliwowych. Za pomocą rezystancyjnego układu obciążeniowego dokonywano zmian obciążeń prądowych. Przebieg takiego testu przedstawiono na rysunku 2.12.



Rys. 2.12. Przykładowe wyniki badań obciążania stosu ogniw paliwowych

Kształt krzywej polaryzacji (rysunek 2.13) zależy od wielkości strat w poszczególnych regionach (przedstawionych na rysunku 2.3).



Rys. 2.13. Krzywa polaryzacji systemu Nexa

Z porównania uzyskanych wyników z danymi fabrycznymi [44] wynika, że badany egzemplarz systemu ogniw paliwowych znajdował się w początkowej fazie eksploatacji i charakteryzował się bardzo dobrymi właściwościami prądowo-napięciowymi.

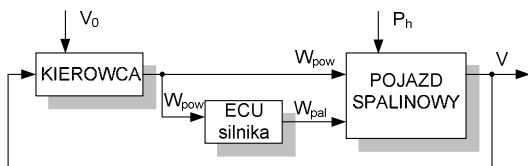
3. UKŁADY ZASILANIA POWIETRZNEGO I WODOROWEGO

3.1. UKŁAD ZASILANIA POWIETRZNEGO

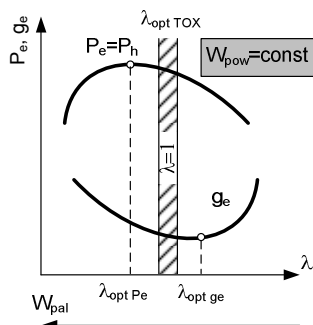
Zasilanie powietrzem strony katodowej ogniwa paliwowego PEM jest jedną z podstawowych funkcji efektywnego sterowania systemem ogniw paliwowych. Wynika to z wielu zadań, jakie pełni powietrze w układach tego typu [28, 36]. Podczas działania ogniwa konieczne jest, aby system zasilania w powietrze szybko uzupełniał zużyty tlen. W przeciwnym razie katoda ogniwa ulegnie uszkodzeniu z powodu nadmiernego zubożenia w tlen, a w konsekwencji nastąpi zmniejszenie mocy elektrycznej wytwarzanej przez ogniwo [59]. Wraz z powietrzem zostaje odprowadzona z ogniwa do otoczenia część ciepła wydzielanego w egzotermicznych reakcjach w nim zachodzących. Utrzymanie odpowiedniej wilgotności membrany jest również bardzo ważne ze względu na osiągi i bezpieczną pracę ogniwa typu PEM. Rozwiązaniem problemu nieustannego wysuszenia membrany jest ciągłe nawilżanie powietrza, wodoru lub obu tych składników przed wprowadzeniem ich do ogniwa paliwowego. Powyższe wymagania świadczą o ogromnej roli, jaką pełni układ zasilania powietrzem w ogniwach paliwowych. Odpowiednio sterując przepływem powietrza można poprawić osiągi ogniwa (zwiększyć moc, przedłużyć trwałość) [71].

Zrozumienie idei sterowania przepływem powietrza w systemie ogniw paliwowych typu PEM ułatwia odniesienie się do dziedziny silników spalinowych. W pojeździe wyposażonym w silnik ZI (o zapłonie iskrowym) kierowca zmieniając stopień otwarcia przepustnicy, zmienia strumień świeżego powietrza zasilającego silnik (rysunek 3.1). Jest to tzw. ilościowa regulacja generowanej mocy silnika. Dla stałego strumienia masy zasysanego powietrza $W_{pow}=const$ jednostka sterująca wtryskiem benzyny oblicza strumień paliwa potrzebny do uzyskania zakładanego składu mieszaniny paliwowo-powietrznej

λ . Strategia sterowania składem mieszanki dla większości warunków pracy silnika oznacza skład stechiometryczny ($\lambda=1$) za wyjątkiem warunków bardzo dużego obciążenia ($\lambda < 1$). Generowana przez silnik moc użyteczna P_e pokrywa zapotrzebowanie na obciążenie pojazdu oporami P_h podczas jazdy z zadaną prędkością V_0 (rysunek 3.2).

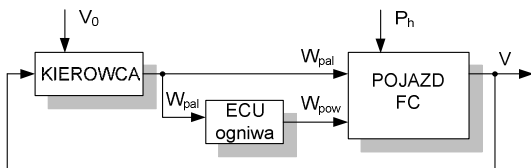


Rys. 3.1. Idea sterowania przepływem powietrza w pojeździe napędzonym silnikiem ZI

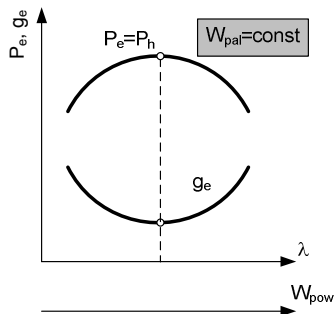


Rys. 3.2. Charakterystyki regulacyjne silnika ZI

W pojeździe zasilanym ogniwem paliwowym FCV kierowca reguluje prędkość V_0 zmieniając prąd obciążenia silnika elektrycznego, który w zależności od aktualnej prędkości jazdy generuje moc, i tym samym obciążając elektrycznie ogniwo paliwowe. W stałych warunkach jazdy powoduje to zamianę stałego strumienia wodoru na energię elektryczną ($W_{pal} = const$) – rysunek 3.3. Zadaniem sterownika ogniwa paliwowego jest zapewnienie takiego strumienia powietrza W_{pow} , aby ogniwo pracowało w optymalnym punkcie charakteryzującym się minimalnym zużyciem paliwa (rysunek 3.4). Należy podkreślić, że w przypadku ogniwa zasilanych wodorem nie występują ograniczenia związane z toksycznością spalin. Zatem idea sterowania przepływem powietrza w ogniwie paliwowym nie ma natury regulacyjnej jak w silniku ZI, ale ma zadanie optymalizacji punktu pracy.



Rys. 3.3. Idea sterowania przepływem powietrza w pojeździe napędzonym ogniwem paliwowym



Rys. 3.4. Charakterystyki regulacyjne ogniwa paliwowego

3.1.1. Teoretyczne zapotrzebowanie powietrza

Z równania 2.1 i rysunku 2.2 wynika, że w ogniwie paliwowym generowane są 4 elektrony na każdy mol tlenu. Zatem generowany ładunek elektryczny wynosi:

$$\text{\textit{ładunek}} = 4 \cdot F \cdot \text{\textit{liczba moli } O_2} \quad (3.1)$$

Wprowadzając funkcję czasu i uwzględniając liczbę ogniw paliwowych w stosie otrzymujemy:

$$W_{O_2, \text{\textit{reakcji}}} = \frac{n_{op} \cdot I_{st}}{4 \cdot F} \quad \left[\frac{\text{\textit{mol}}}{\text{\textit{s}}} \right] \quad (3.2)$$

Po przejściu z moli na kg, masowy strumień przepływu powietrza teoretycznie potrzebnego do reakcji obliczany jest z natężenia prądu stosu I_{st} za pomocą elektrochemicznego równania:

$$W_{\text{\textit{pow,reakcji}}} = \frac{M_{\text{\textit{pow}}} \cdot n_{op} \cdot I_{st}}{q_{O_2} \cdot 4 \cdot F} \quad \left[\frac{\text{\textit{kg}}}{\text{\textit{s}}} \right] \quad (3.3)$$

gdzie n_{op} jest liczbą ogniw paliwowych w stosie, F jest liczbą Faraday'a (96485 C), $M_{\text{\textit{pow}}}$ jest masą molową powietrza, zaś q_{O_2} jest objętościowym udziałem tlenu w powietrzu.

Po uwzględnieniu zależności na moc stosu ogniw:

$$P_{st} = n_{op} \cdot v_{op} \cdot I_{st} \quad (3.4)$$

możemy zapisać:

$$W_{\text{\textit{pow,reakcji}}} = \frac{M_{\text{\textit{pow}}}}{q_{O_2}} \cdot \frac{P_{st}}{v_{op} \cdot 4 \cdot F} \quad \left[\frac{\text{\textit{kg}}}{\text{\textit{s}}} \right] \quad (3.5)$$

Dla modułu Nexa wzór 3.5 przyjmuje postać:

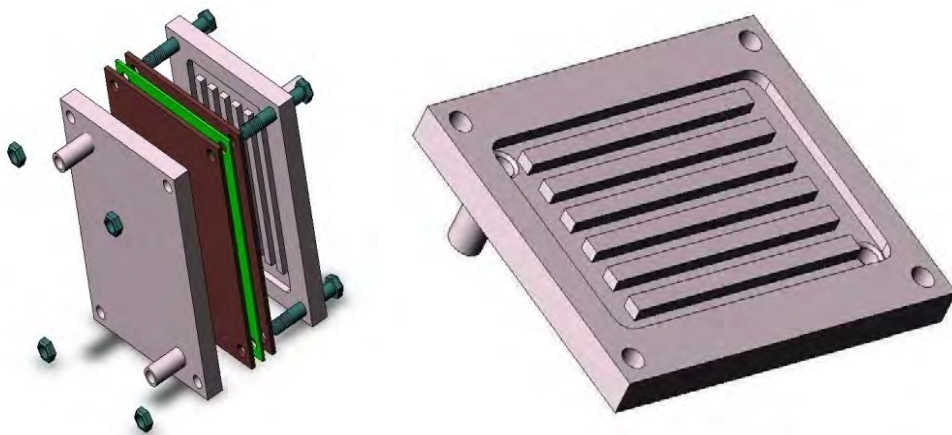
$$W_{\text{\textit{pow,reakcji,NEXA}}} = 1,68 \cdot 10^{-5} \cdot I_{st} \quad \left[\frac{\text{\textit{kg}}}{\text{\textit{s}}} \right] \quad (3.6)$$

lub

$$W_{\text{\textit{pow,reakcji,NEXA}}} = 1,68 \cdot 10^{-5} \cdot 5,1 \cdot 10^4 \cdot I_{st} = 0,86 \cdot I_{st} \quad \left[\frac{\text{\textit{dm}^3}}{\text{\textit{min}}} \right]$$

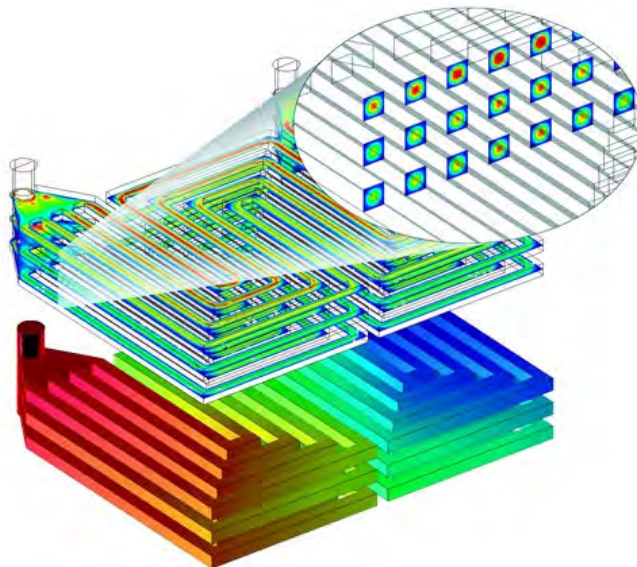
3.1.2. Konstrukcja strony katodowej ogniw paliwowych

Zasilanie powietrzem strony katodowej ma ogromny wpływ na właściwości i eksploatację całego systemu ogniw paliwowych [36]. Za odpowiednie doprowadzenie powietrza do trójfazowego obszaru strony katodowej oraz odprowadzenie powstającej wody odpowiadają kanały wykonane w płycie bipolarnej. W początkowej fazie rozwoju ogniw PEM kanały doprowadzające gazy reakcyjne miały kształt równoległych rowków wyfrezowanych w metalu – rysunek 3.5.



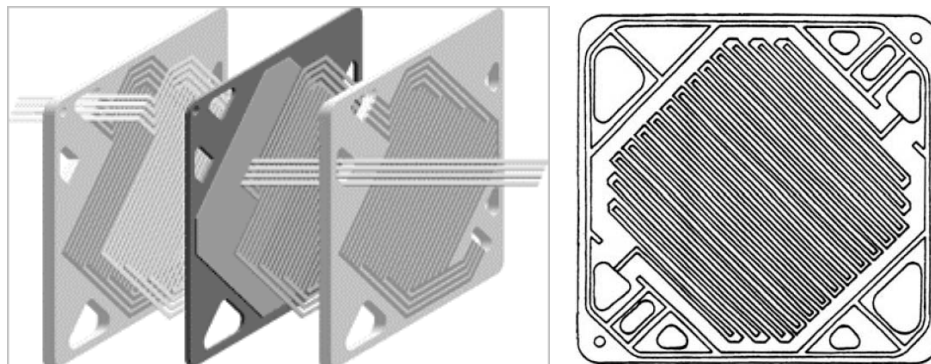
Rys. 3.5. Model 3D pojedynczego ogniwa PEM znajdującego się na Wydziale Energetyki Uniwersytetu w Trieście (1999) [praca autora]

Dążenie do uzyskiwania coraz większych gęstości prądu wymusiło konieczność opracowywania bardziej skomplikowanych kształtów kanałów [19, 65, 74, 63, 2] w celu optymalizacji przepływu gazów reakcyjnych [76, 30, 23, 20] w pobliżu powierzchni elektrod (rysunek 3.6). Wynikiem takich prac jest bardziej równomierne obciążenie termiczne całej powierzchni elektrody, co przekłada się na brak lokalnych przegrzań i wydłużenie czasu poprawnego funkcjonowania [24].



Rys. 3.6. Rozkład ciśnienia i prędkości powietrza w kanałach płyty bipolarnej ogniwa paliwowego wykonany w programie FEMlab [80]

Rysunek 3.7 przedstawia kształt płyt bipolarnych produkowanych przez firmę Ballard, w których zastosowano wewnętrzne kolektory zasilające. Mają one kształt kanałów biegnących przez całą długość stosu z odgałęzzeniami do poszczególnych komórek.



Rys. 3.7. Kształty płyt bipolarnych firmy Ballard (2005) w układzie serpentyńno-równoległym (po lewej) i serpentyńowym (po prawej) [79]

3.1.3. Układy zasilania powietrzem systemów ogniw paliwowych

Układy zasilania powietrzem systemów ogniw paliwowych dzieli się na układy niskociśnieniowe i wysokociśnieniowe. W układach niskociśnieniowych powietrze jest dostarczane do obszarów reakcji pod ciśnieniem bliskim ciśnieniu atmosferycznemu. Umowną granicą występującą w literaturze [16, 31] jest wartość 1,5 bara. W układach wysokociśnieniowych powietrze jest sprężane do wyższych ciśnień (od 1,6 do 8 bar) w celu uzyskiwania dużych gęstości generowanego prądu. Ideą systemów wysokociśnieniowych jest zwiększenie dostępności tlenu w rejonach reakcji w wyniku zwiększenia gęstości powietrza. W przypadku systemów niskociśnieniowych podobny efekt otrzymuje się zwiększając strumień przepływu powietrza w rejonie reakcji (występuje wtedy zwiększona wymiana powietrza w przestrzeni katodowej). Jako obiekt badań autor wybrał niskociśnieniowe ogniwo paliwowe typu PEM, kierując się brakiem informacji w literaturze światowej poświęconej badaniom właściwości takich ogniw.

Zarówno wysokociśnieniowe, jak i niskociśnieniowe ogniwa paliwowe posiadają swoje wady i zalety, które determinują ich konkretne zastosowania. Niektóre konstrukcyjne i eksploatacyjne parametry takich systemów zostały zebrane w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Wybrane parametry przykładowych systemów ogniw paliwowych

Producent	Paul Scherrer Institute and ETH [52]	General Motors AUTOnomy [49]	Heliocentris Energy System (Germany) [12]	Ballard – Nexa [44]
Parametr				
Moc netto	6 kW	52 kW	300 W	1,2 kW
Liczba ogniw	100	381	20	47
Powierzchnia ogniwa	204 cm ²	280 cm ²	49 cm ²	100 cm ²
Membrana	Nafion 112, Du Pont	Nafion 117, Du Pont	GORE PRIMEA 5510 MEA 25μm	Nafion 117, Du Pont
Elektrody	ELAT, E-Tek, 0,5 mg Pt/cm ²		0,3 mg Pt/cm ²	
Zasilanie powietrzem (ciśnienie pracy)	Sprężarka dwuśrubowa Opcon OA1040 (1,6 ÷ 2,2 bar)	(1 ÷ 4 bar)	Dwie sprężarki membranowe: KNF Neuberger N 838 KNDC (1 ÷ 1,35 bar)	Dmuchawa typu Roots (1 ÷ 1,1 bar)
Rodzaj chłodzenia	ciecz	ciecz	ciecz	powietrze
Rodzaj nawilzacza powietrza	Wtrysk wody do kolektora zasilającego	Wtrysk wody do kolektora zasilającego	Samonawilżanie	Nawilżacz membranowy
Strategia sterowania powietrzem	wydatek=f(λ, I _{st})	λ=const	λ=f(I _{st})	wydatek=f(I _{st})

W przypadku ogniw paliwowych PEM wytwarzających moc większą niż 5 kW stosuje się zazwyczaj sprężarki, które wytwarzają spręż (czyli stosunek ciśnienia wyjściowego do wejściowego) o maksymalnej wartości równej 8, co znacznie zwiększa szybkość reakcji zachodzących w ogniwie paliwowym, a tym samym zwiększa sprawność i gęstość generowanego prądu przez ogniwo. Biorąc pod uwagę fakt, że do napędu sprężarek konieczne jest dostarczenie dość dużej mocy, która jest oczywiście stratą bierną dla systemu, sprężarka powinna pracować w zakresie swojej maksymalnej sprawności. W trakcie sprężania powietrza wzrasta jego temperatura, dlatego powietrze musi być schłodzone, a następnie nawilżone. W układach wysokociśnieniowych najczęściej stosuje się 4 typy sprężarek: Rootsa, śrubową, promieniową lub osiową (turbosprężarka).

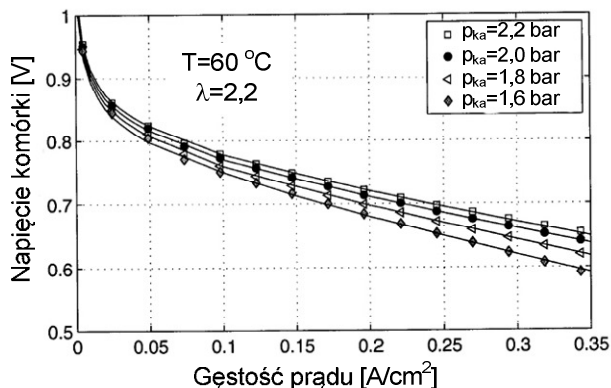
W literaturze można znaleźć wiele artykułów naukowych poświęconych tematyce wysokociśnieniowych układów zasilania powietrzem ogniw

paliwowych [61, 10]. Jednak niewielu badaczy w sposób kompleksowy określiło wpływ parametrów konstrukcyjnych (moc stosu, geometria kanałów w płytach bipolarnych) i eksploatacyjnych (temperatura, wilgotność, ciśnienie i współczynnik nadmiaru powietrza) na właściwości prądowe badanego systemu ogniwa.

Przykładem jest praca [52], w której autor zajmuje się wysokociśnieniowym ogniwem małej mocy (patrz tabela 3.1). Badania modelowe zostały poparte badaniami eksperymentalnymi, a wyniki weryfikacji doświadczalnej wpływu ciśnienia i współczynnika nadmiaru powietrza λ na parametry ogniwa pozwoliły uzyskać bardzo duży współczynnik korelacji.

3.1.4. Wpływ ciśnienia

Rysunek 3.8 przedstawia wpływ ciśnienia powietrza na parametry pracy ogniwa paliwowego [52]. Ciśnienie wodoru jest we wszystkich przypadkach o 0,2 bar większe niż ciśnienie powietrza. Krzywa polaryzacji ogniwa okazała się wrażliwa na zmiany ciśnienia powietrza w całym zakresie prądowym, zaczynając od napięcia otwartego obwodu (brak obciążenia). W warunkach pełnego obciążenia napięcie jednej komórki zwiększa się o około 50 mV przy zwiększeniu ciśnienia z 1,6 do 2,2 bar.

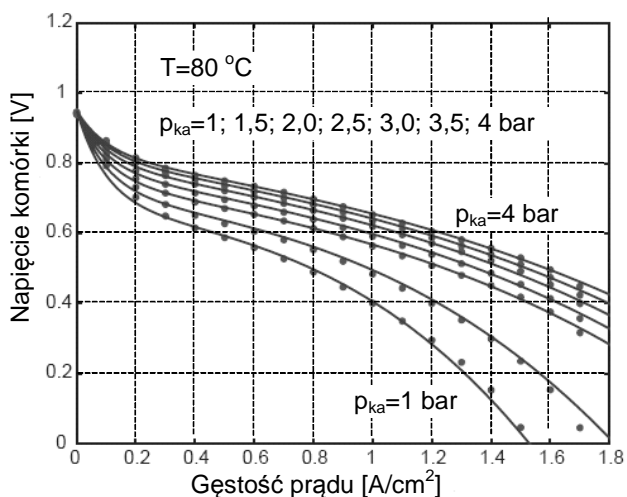


Rys. 3.8. Zmierzone (symbole) i obliczone (linie) krzywe polaryzacji dla różnych wartości ciśnienia powietrza [52]

Wyższe ciśnienie powietrza w układzie prowadzi do wyższego ciśnienia cząstkowego gazów reakcyjnych. Zostają w ten sposób zredukowane straty aktywacji i zostaje podwyższone napięcie obwodu otwartego. Wartość ciśnienia wpływa także na bilans wody w ogniwie paliwowym. Wrażliwość ogniwa na ciśnienie powietrza jest mniejsza od wrażliwości na temperaturę powietrza [52]. Można dojść do wniosku, że wpływ wynikający z usuwania wody

i wysuszania membrany pełni drugorzędną rolę w formowaniu wpływu ciśnienia na właściwości ogniwa paliwowego.

Podobne kompleksowe badania eksperymentalne oraz modelowe zostały przeprowadzone przez zespół naukowy pod kierownictwem prof. Anny Stefanopoulou z Uniwersytetu w Michigan i opisane w pracach [50, 49, 47, 48]. Badania zostały przeprowadzone na systemie ogniw paliwowych o mocy ponad 50 kW służącym do napędu prototypowego pojazdu. W porównaniu z systemem przedstawionym w [52], system ten pracuje w większym zakresie ciśnień wynoszącym do 4 bar, a także jest w stanie generować kilkakrotnie większe gęstości prądu wynoszące do $1,7 \text{ A/cm}^2$. Parametry te potwierdzają większe zaawansowanie technologiczne tego systemu. Rysunek 3.9 przedstawia wpływ ciśnienia na właściwości prądowe ogniwa.



Rys. 3.9. Zmierzone (symbole) i obliczone (linie) krzywe polaryzacji dla różnych wartości ciśnienia [49]

Ogniwa paliwowe PEM o mocy mniejszej niż 5 kW są wyposażone zazwyczaj w niskociśnieniowy układ zasilania powietrzem [31]. W układach takich do tłoczenia powietrza wykorzystuje się dmuchawy i wentylatory, które mają za zadanie jedynie dostarczyć czynnik do katody przy ciśnieniu bliskim ciśnieniu otoczenia. Przekłada się to oczywiście na wielkość generowanej mocy i ogólną sprawność systemu, które są mniejsze dla niższego ciśnienia zasilania. Do zalet ogniw niskociśnieniowych można zaliczyć cichą pracę wentylatorów oraz ich małą masę, co ma duże znaczenie w przypadku użycia układu do napędu pojazdów. Dmuchawy i wentylatory charakteryzują się małą bezwładnością, a co za tym idzie, zużywają stosunkowo mało energii w stanach nieustalonych.

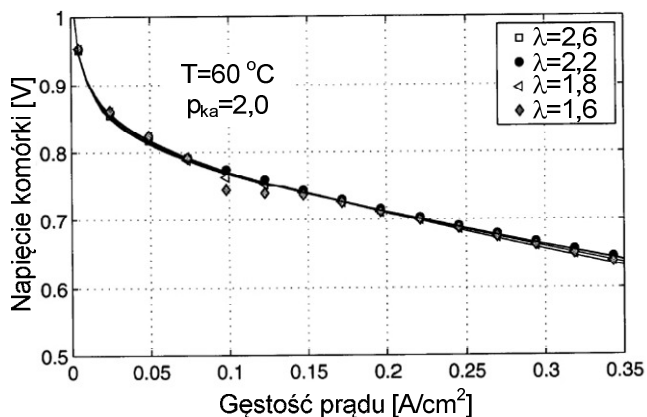
3.1.5. Wpływ nadmiaru powietrza

Podczas poboru prądu elektrycznego z ogniwa paliwowego zużywany jest tlen znajdujący się w powietrzu. Możliwe jest zatem wprowadzenie pojęcia chwilowego współczynnika nadmiaru powietrza λ , który jest definiowany jako:

$$\lambda = \frac{W_{pow}}{W_{pow.reakcji}} \quad (3.7)$$

Strumień powietrza na wlocie do katody W_{pow} może być mierzony za pomocą przepływomierza powietrza. Strumień powietrza teoretycznie potrzebnego do reakcji $W_{pow.reakcji}$ jest obliczany z natężenia prądu stosu I_{st} równaniami elektrochemicznymi.

Na rysunku 3.10 przedstawiono zmierzone i symulowane wartości krzywych polaryzacji dla różnych współczynników nadmiaru powietrza λ . Krzywe są położone blisko siebie. Z jednej strony wraz ze wzrostem współczynnika nadmiaru powietrza rośnie ciśnienie cząstkowe powietrza i w ten sposób zostają zredukowane straty aktywacji. Z drugiej strony duża wartość współczynnika nadmiaru powietrza ułatwia usuwanie wody, co wpływa na wysuszenie membrany i powoduje wzrost strat omowych (rezystancyjnych). W tym zestawieniu obydwie te efekty wydają się równoważyć w rozpatrywanym przedziale gęstości prądu.

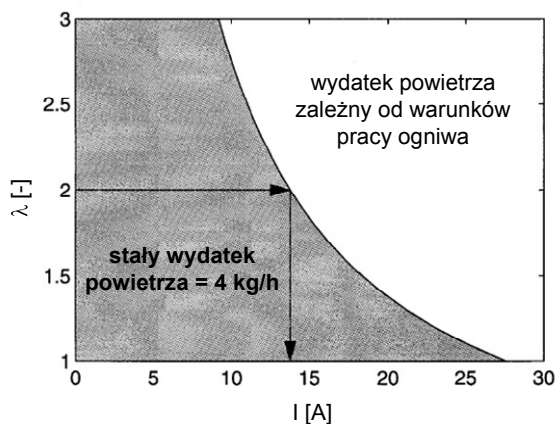


Rys. 3.10. Zmierzone (symbole) i obliczone (linie) krzywe polaryzacji dla różnych wartości współczynnika nadmiaru powietrza [52]

W niektórych systemach ogniw paliwowych masowy przepływ powietrza nie może być zredukowany poniżej określonego progu. Jeżeli przepływ jest mniejszy od wartości granicznej, kilka komórek nie jest prawidłowo zasilanych w tlen. Może to prowadzić do przerywania reakcji zachodzących w ogniwie. Takie zjawisko jest związane z blokowaniem przez krople wody kanału

przepływowego w płycie. Wymagana jest minimalna prędkość powietrza, aby usunąć wspomniane krople z kanału.

W związku z wymogiem minimalnego przepływu powietrza nie jest możliwa praca ogniwa paliwowego z małymi prądami z zachowaniem założonego współczynnika nadmiaru powietrza. Wartość współczynnika λ będzie zwiększała się wraz ze zmniejszaniem prądu, osiągając nieskończoność dla prądu zerowego. Ciemny obszar na rysunku 3.11 przedstawia warunki pracy ogniwa bez regulacji wydatku powietrza. Z wykresu wynika, że współczynnik nadmiaru powietrza wynoszący 2 może być osiągnięty dopiero dla prądu 14 A. Zatem współczynnik nadmiaru powietrza nie może być regulowany poniżej wartości mniejszej niż $\lambda = 2$ dla obciążenia ogniwa mniejszego od 14 A.



Rys. 3.11. Obszary regulacji wydatku powietrza [52]

Jeśli zubożenie nie jest zbyt duże i jest jeszcze wystarczająco tlenu do utrzymania prądu stosu, napięcie ogniwa jest dodatnie [59]. Jeśli strumień powietrza nie jest wystarczający do uzyskania prądu stosu, może powstać tam prąd elektrolityczny, który sprawia, że napięcie w zubożonych komórkach spada do wartości ujemnych i z tego powodu często nazywane są „komórkami odwróconymi”. W tym przypadku protony przenoszone z anody będą utleniane na katodzie do postaci wodoru i komórka zaczyna wtedy działać jak pompa wodoru [72].

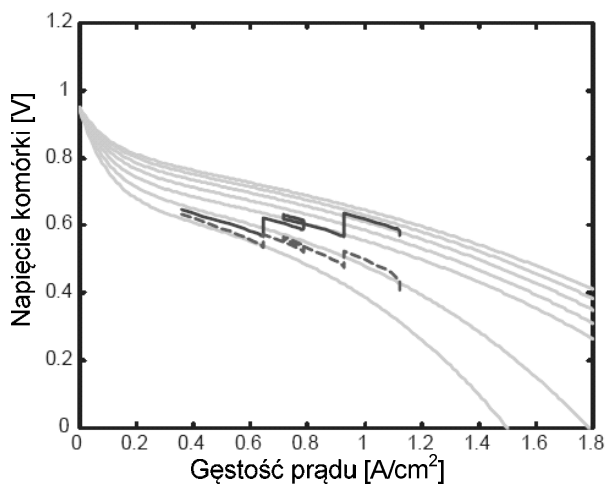
3.1.6. Porównanie osiągow systemu nisko- i wysokociśnieniowego

Wybór wartości konstrukcyjnej ciśnienia powietrza jest krytyczną decyzją, która określa wiele parametrów pracy systemu opartego na ogniwach paliwowych [17]. Duża gęstość mocy jest głównym powodem dużej sprzedaży systemów wysokociśnieniowych. W przeciwieństwie do nich, systemy niskociśnieniowe posiadają zaletę w postaci małych strat biernych na napęd

urządzenia zasilającego w powietrze i mniejsze problemy z uszczelnieniem i pękaniem membran. Z jednej strony wysokie ciśnienie pracy poprawia osiągi systemu ogni w paliwowych, ponieważ więcej komórek z kompaktowymi kanałami przepływu gazu może być połączonych ze sobą i zasilanych przez jedno urządzenie. Z drugiej strony urządzenia zasilające o dużym ciśnieniu, jak na przykład sprężarki, zużywają więcej mocy niż niskociśnieniowe dmuchawy, co prowadzi do większych strat biernych w systemie.

Przedstawione w literaturze [17] analityczne wyniki zweryfikowały negatywnie tyle popularną, co błędną koncepcję, że niskociśnieniowe (LP) systemy ogni paliwowych są wolniejsze niż systemy wysokociśnieniowe (HP) w reakcji na gwałtowną zmianę warunków pracy. Pokazano w szczególności, że systemy niskociśnieniowe mają potencjał do zapewnienia szybszej odpowiedzi dynamicznej niż układy wysokociśnieniowe.

System sterowania przepływem powietrza w układzie wysokociśnieniowym zakłada wzrost ciśnienia tlenu wraz ze wzrostem obciążenia, czego wynikiem jest trajektoria sterowania pomiędzy różnymi krzywymi polaryzacji (rysunek 3.12). Zmiany ciśnienia w systemie niskociśnieniowym są jednak bardzo małe i dlatego podczas pracy jest wykorzystywana jedna krzywa polaryzacji (najniższa na rysunku 3.12).

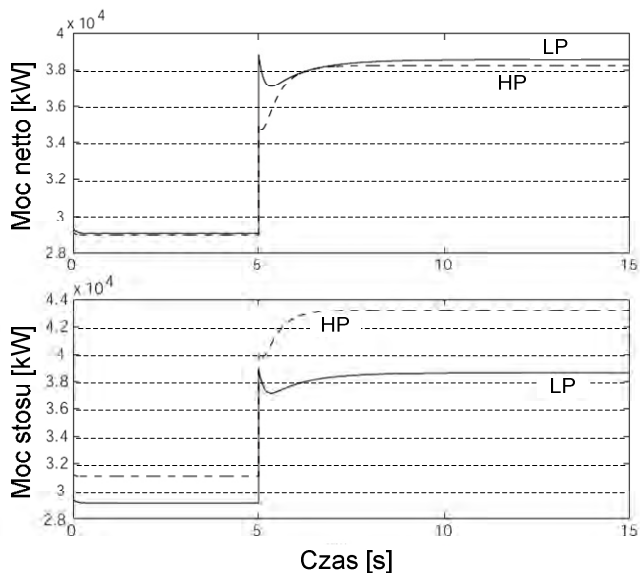


Rys. 3.12. Przebiegi reakcji systemu na cykl obciążeń skokowych [17]

Sprężarka potrzebuje zwykle stosunkowo dużo mocy: od 10 do 14 kW. Moc ta jest pobierana z mocy produkowanej przez stos ogni i w ten sposób zmniejsza moc netto aktualnie dostępną do napędzania odbiornika. Fakt, że sprężarka jest urządzeniem drogim i pracuje w zakresie bardzo dużych prędkości (około 100 000 obr/min) i małej niezawodności, powoduje pojawienie się pytania, czy nie zastosować tańszego i wolniejszego urządzenia jak

dmuchawa do zasilania powietrzem ogniwa. Pomimo tego, że sprawność systemu jest wtedy niższa, to jednak do napędu dmuchawy potrzeba mniej mocy. Prosta dmuchawa pracuje w warunkach małej prędkości obrotowej (kilka tysięcy obr/min) i bardzo małego nadciśnienia, a dostarcza równoważną wartość masowego wydatku powietrza.

Na rysunku 3.13 zostały przedstawione wyniki symulacji skokowej zmiany żądanej mocy. Od obu systemów (wysoko- i niskociśnieniowego) zażądano wytworzenia takiego samego skoku mocy netto (mocy generowanej przez stos pomniejszonej o moc pobieraną przez sprężarkę/dmuchawę). Współczynnik nadmiaru powietrza był utrzymywany na poziomie $\lambda=2$. Skok obciążenia wynosił od 29 kW do 38 kW (od 40 do 50 KM).



Rys. 3.13. Odpowiedź na skok mocy netto systemu nisko (LP) i wysokociśnieniowego (HP) [17]

Analiza rysunku 3.13 dowodzi, że system niskociśnieniowy reaguje nieco szybciej niż system wysokociśnieniowy. Można także zauważyć, że do otrzymania takiej samej mocy netto z systemu wysokociśnieniowego konieczna jest produkcja dużo większej mocy przez stos ogniw. System niskociśnieniowy potrzebuje mniej mocy do napędu dmuchawy w porównaniu z systemem wysokociśnieniowym do napędu sprężarki. A zatem system niskociśnieniowy ma większą sprawność niż system wysokociśnieniowy.

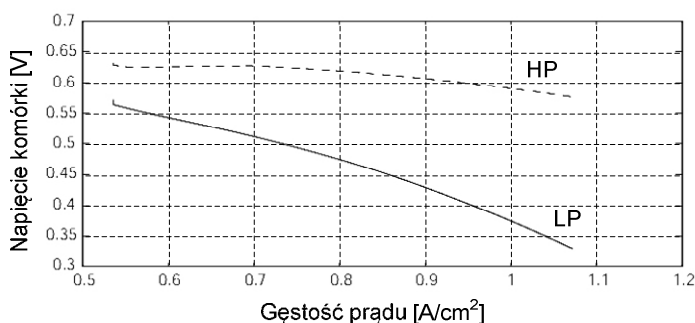
Do podobnych wniosków doszli także inni badacze [9]. W tabeli 3.2 przedstawiono parametry ogniw paliwowych zasilanych przez dwa różne systemy. Moc netto wytwarzana przez układ zasilany dmuchawą jest większa od mocy układu wykorzystującego sprężarkę. Aby układ niskociśnieniowy mógł

osiągnąć porównywalną moc (86 kW), należy jednak zastosować o 16 % więcej ogniw. Warto również zauważyć, że wartość mocy netto występuje dla różnych wartości gęstości prądu dla obu układów.

Tabela 3.2. Wybrane osiągi systemów ogniw paliwowych

Wielkość	Sprężarka	Dmuchała
Moc netto [kW]	85,7 (18,0)	86,6 (18,4)
Ilość ogniw	430	500
Moc napędu [kW]	14,2 (0,8)	2,9 (0,4)
Moc stosu P_{stosu} [kW]	100,8	90,4
Sprawność stosu [%]	45,7 (62,3)	42,9 (62,4)
Sprawność netto [%]	38,9 (59,6)	41,1 (61,0)
Gęstość prądu [mA/cm^2]	850	700
Natężenie prądu [A]	417	343
Wartości w nawiasach okrągłych są wyznaczone dla częściowego obciążenia, które wynosi ok. 21% maksymalnej mocy netto		

Na rysunku 3.14 pokazano krzywe polaryzacji pojedynczej komórki dla dwóch rozpatrywanych systemów. Zarówno w przypadku systemu nisko-, jak i wysokociśnieniowego urządzenia zasilające utrzymywały taką samą wartość współczynnika nadmiaru powietrza. Można zauważyć, że system niskociśnieniowy nie jest w stanie osiągnąć wartości napięcia systemu wysokociśnieniowego. Zatem w zakresie wykorzystania maksymalnej mocy ogniwa paliwowego, system niskociśnieniowy ma mniejszą sprawność od wysokociśnieniowego. Niskociśnieniowy „silnik” oparty na ogniwach paliwowych może rozwinąć mniejszą moc niż wysokociśnieniowy (40 zamiast 75 kW). Z drugiej strony system niskociśnieniowy jest lżejszy, bardziej dynamiczny i może być bardziej niezawodny.



Rys. 3.14. Krzywa polaryzacji systemu nisko- (LP) i wysokociśnieniowego (HP) [17]

Na podstawie powyższej analizy można podsumować cechy ogniwo niskociśnieniowych. Zalety zasilania ogniwa niskociśnieniowego:

- cicha praca układu,
- dłuższa żywotność membrany, a tym samym całego stosu,
- niskie koszty dmuchaw,
- szybka reakcja na zmianę obciążenia,
- duża sprawność netto układu.

Wady zasilania ogniwa niskociśnieniowego:

- mała gęstość wytwarzanego prądu.

Zalety zasilania ogniwa wysokociśnieniowego:

- wysoka gęstość produkowanego prądu.

Wady zasilania ogniwa wysokociśnieniowego:

- duży koszt sprężarki,
- głośniejsza praca,
- konieczność dodatkowych komponentów w postaci intercoolera, mniejsza trwałość systemu.

3.1.7. Układ zasilania powietrznego na przykładzie systemu Nexa

Układ zasilania powietrzem systemu Nexa wykorzystuje dmuchawę typu Roots. Objętościowy wydatek tego typu urządzenia można opisać wzorem:

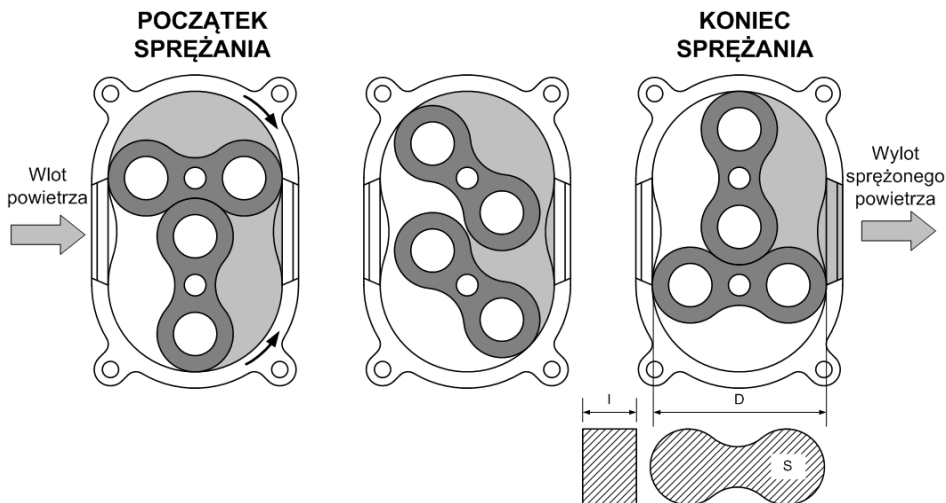
$$W_s = \eta_v \cdot V_c \cdot n \left[\frac{dm^3}{min} \right] \quad (3.8)$$

gdzie: η_v jest sprawnością wolumetryczną, ε jest ilością komór, która jest dwukrotnością liczby wirników, n jest prędkością wyrażoną w $[obr/min]$ V_c zaś jest objętością całkowitą komory sprężania wyrażoną w $[dm^3]$.

Objętość całkowita komory sprężania jest obliczana ze wzoru:

$$V_c = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{D^2}{4} - S \right) \cdot \frac{l}{1000000} [dm^3] \quad (3.9)$$

gdzie: D $[mm]$ jest średnicą wewnętrzną obudowy, S $[mm^2]$ jest powierzchnią czołową zajmowaną przez wirnik, natomiast l $[mm]$ jest grubością wirnika (rysunek 3.15).



Rys. 3.15. Zasada działania i parametry konstrukcyjne dmuchawy typu Roots

W celu wyznaczenia wydatku dmuchawy (w oparciu o równania 3.8 i 3.9) dokonano pomiarów (rysunek 3.15), których wyniki przedstawiono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Tabela parametrów dmuchawy typu Roots

D	40 mm
S	667 mm ² – funkcja obliczania pola powierzchni AutoCad
l	21 mm
η_v	0,85 – przyjęto z literatury [31]
	4 – co jest dwukrotnością liczby wirników

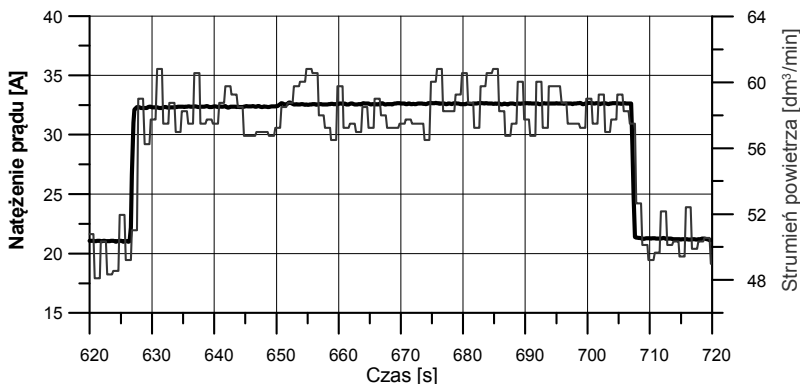
Zatem objętość całkowitej komory sprężania wynosi:

$$V_c = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\cdot D^2}{4} - S \right) \cdot \frac{l}{1000000} = 0,00618 [dm^3] \quad (3.10)$$

Zaletą sprężarek typu Roots jest liniowa zależność wydatku powietrza od prędkości obrotowej. Objętościowy wydatek dmuchawy można więc opisać wzorem:

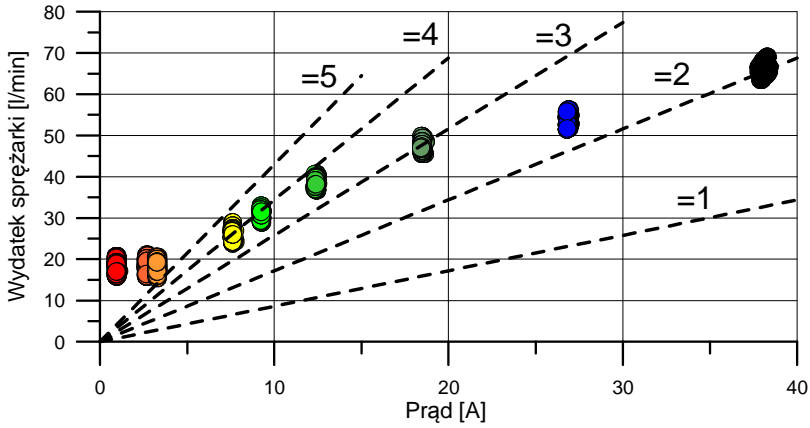
$$W_s = v \cdot V_c \cdot n = 0,021 \cdot n \left[\frac{dm^3}{min} \right] \quad (3.11)$$

Rysunek 3.16 przedstawia odpowiedź dmuchawy na skokowe zwiększenie, a następnie zmniejszenie obciążenia. Dmuchawa po otrzymaniu sygnału o skoku obciążenia zwiększa prędkość obrotową, powodując wzrost strumienia powietrza dopływającego do katody. Zwłoka czasowa wynosi mniej niż 0,5 s. Uzyskane spostrzeżenia są przydatne w syntezy układu sterowania przepływem powietrza.

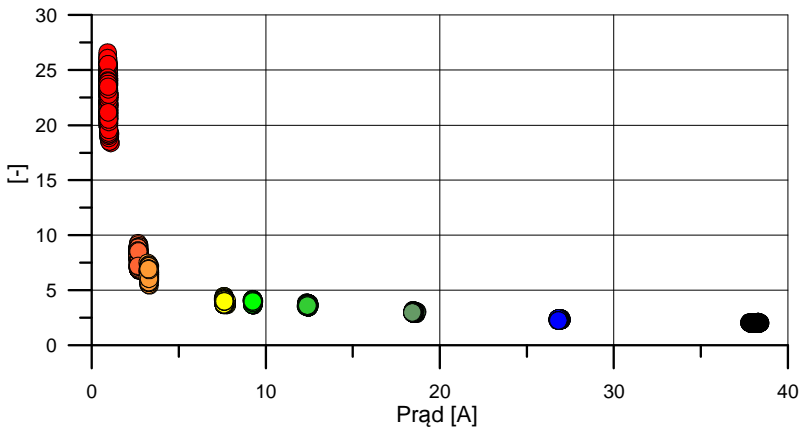


Rys. 3.16. Przebieg objętościowego strumienia przepływu powietrza w reakcji na zmiany prądu obciążającego ogniwo

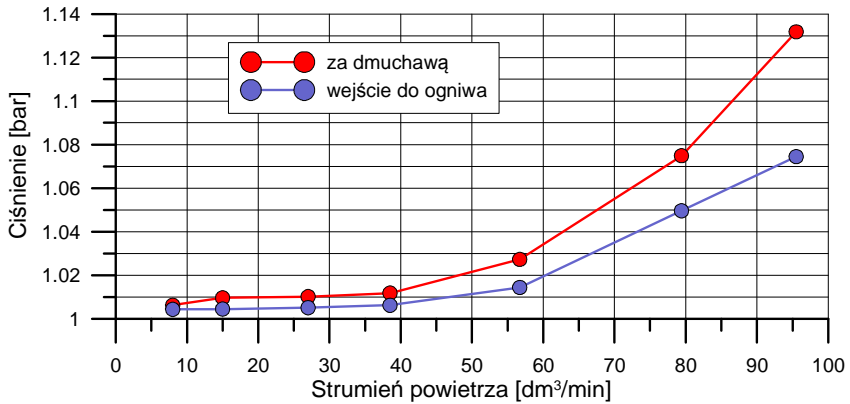
Wraz ze wzrostem prądu obserwujemy wzrost wydatku powietrza generowanego przez sprężarkę, który wzrasta bardzo szybko dopasowując się do aktualnego nowego obciążenia. Strumień rzeczywisty powietrza wytwarzany przez sprężarkę jest większy od strumienia teoretycznego wyliczonego ze wzorów stechiometrycznych. Taka sytuacja pozwala na swobodniejszy dostęp tlenu z powietrza do rejonów trójfazowych ogniwa, w których zachodzą reakcje chemiczne. Na rysunkach 3.17 i 3.18 można odnaleźć punkty pracy ogniwa na biegu jałowym. Prąd pobierany z ogniwa w tych warunkach jest niewielki i wykorzystuje się go do zasilania urządzeń pokładowych. Jednak pracy ogniwa z obciążeniem biegu jałowego towarzyszy bardzo wysoki współczynnik nadmiaru powietrza, wynoszący ponad 20 – rysunek 3.18. Jest to związane z dwoma czynnikami. Pierwszym z nich jest minimalna prędkość obrotowa sprężarki, której odpowiada oczywiście pewien wydatek powietrza. Z większej prędkości obrotowej biegu jałowego sprężarka szybciej przejdzie na większy poziom prędkości obrotowych, co jest związane z jej bezwładnością. Jeżeli praca na biegu jałowym charakteryzuje się dużym współczynnikiem nadmiaru powietrza oznacza to, że system posiada duży zapas tlenu na wypadek wzrostu obciążenia do poziomu obciążenia maksymalnego. W ten sposób układ jest zabezpieczony przed zbytnim zubożeniem w tlen powietrza zasilającego katodę. Jest to zjawisko niepożądane, gdyż może doprowadzić do trwałego uszkodzenia elektrod. W systemach ogniw paliwowych nigdy nie dopuszcza się do sytuacji, aby tlenu było mniej, niż to wynika ze wzorów stechiometrycznych, czyli aby wartość λ spadła poniżej 1.



Rys. 3.17. Zależność wydatku sprężarki od obciążenia prądowego ogniwa



Rys. 3.18. Zależność współczynnika nadmiaru powietrza od obciążenia prądowego ogniwa



Rys. 3.19. Zależność ciśnienia w układzie od wydatku dmuchawy

Kolejnym czynnikiem jest brak wystarczającego nawilżenia powietrza podczas pracy na biegu jałowym. Jak to zostało przedstawione wcześniej, do całkowitego nawilżenia powietrza (uzyskania 100% wilgotności względnej) przy niskich temperaturach potrzeba dużo mniej wody niż powietrza o wyższej temperaturze. Praca z małym obciążeniem powoduje generowanie niewielkich ilości ciepła i niemożliwe jest osiągnięcie przez układ optymalnej temperatury pracy wynoszącej 65 °C. Oprócz tego ilość wody produkowanej przez układ zależy od pobieranego prądu. Wynika z tego wniosek, że podczas pracy na biegu jałowym prawie cała para wodna potrzebna do nawilżenia membrany pochodzi z powietrza. Dlatego strumień powietrza na biegu jałowym powinien być odpowiednio wysoki. Taki stan implikuje wysoką wartość współczynnika lambda.

Strumień powietrza jest nawilżany przed wejściem do ogniwa paliwowego w celu zapewnienia odpowiedniego (nie mniejszego niż 80 % wilgotności względnej) nasycenia wodą membrany PEM. Nawilżacz powietrza doprowadza obydwa produkty reakcji w ogniwie, czyli wodę i ciepło z wylotu katody do strumienia dopływającego suchego powietrza.

Pomiar ciśnień w układzie zasilania powietrzem strony katodowej ogniwa (rysunek 3.19) pokazał, że po stronie katodowej panuje niewielkie nadciśnienie wynoszące 1,08 bar przy maksymalnym wydatku dmuchawy.

3.2. UKŁAD ZASILANIA WODOROWEGO

Zadaniem układu zasilania wodorowego jest doprowadzenie odpowiedniej ilości wodoru do stron anodowych poszczególnych ogniw paliwowych w stosie. Przy zasilaniu czystym wodorem stosuje się zamknięte strony anodowe. Występuje wówczas całkowite wykorzystanie wodoru. W przypadku zasilania innymi paliwami, jak metan, LPG czy gazami z pochodzącymi z reformingu stosuje się otwarte strony anodowe posiadające kolektor wylotowy. Po stronie anodowej zazwyczaj panuje wyższe ciśnienie niż po stronie katodowej. Zapobiega to szybkiej migracji wody ze strony katodowej do anodowej.

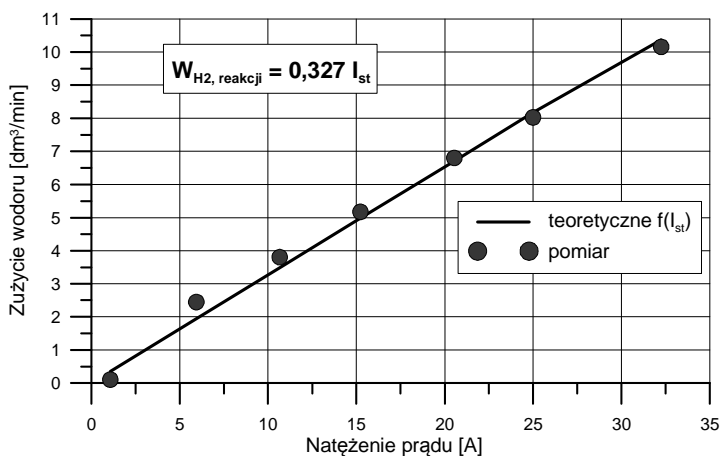
3.2.1. Teoretyczne zapotrzebowanie wodoru

Zużycie wodoru wykorzystywanego w reakcjach elektrochemicznych w ogniwie obliczane jest w podobny sposób jak zużycie powietrza (patrz równania 3.1 i 3.2).

$$W_{H_2,reakcji} = M_{H_2} \frac{n_{op} \cdot I_{st}}{2 \cdot F} \left[\frac{kg}{s} \right] \quad (3.12)$$

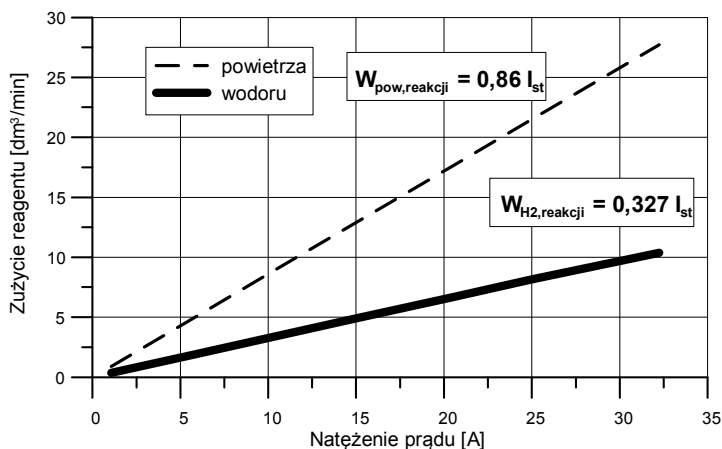
$$W_{H_2,reakcji,NEXA} = 0,327 \cdot I_{st} \left[\frac{dm^3}{min} \right]$$

Zależność ta może być przetransformowana na zużycie objętościowe, wykorzystując gęstość wodoru w danych warunkach temperatury i ciśnienia. W związku z tym, że na stanowisku badawczym znajdował się przepływomierz wodoru, możliwe było zweryfikowanie powyższej teoretycznej zależności. Dla różnych poziomów obciążeń prądowych ogniwa zmierzono w stanach ustalonych zużycie wodoru i porównano z zależnością teoretyczną. Wyniki identyfikacji przedstawiono na rysunku 3.20.



Rys. 3.20. Objętościowe zużycie wodoru w funkcji prądu ogniwa

Identyfikacja modelu zużycia wodoru potwierdza powszechne stosowanie wzorów teoretycznych 3.3 i 3.12 nawet do bardzo precyzyjnych obliczeń zużycia powietrza i wodoru w ogniwach paliwowych. Dla systemu Nexa możliwe jest wykorzystanie liniowych zależności – rysunek 3.21.



Rys. 3.21. Teoretyczne zużycie wodoru i powietrza dla systemu Nexa w funkcji prądu ogniwa dla warunków stechiometrycznych

3.2.2. Oczyszczanie strony anodowej

Jak wiadomo, ogniwo zasilane jest powietrzem, którego dużą część zajmuje azot. Azot wraz z wodą stopniowo migruje przez membranę i gromadzi się w strumieniu wodoru po stronie anodowej. Utrudnia to dostęp wodoru do aktywnej powierzchni elektrody, a także zmniejsza ciśnienie cząstkowe wodoru. Sytuacja ta w bardzo dużym stopniu pogarsza parametry pracy ogniwa, które są nazywane OCO - „Osiągami Czystego Ogniwa”. W rzeczywistości sygnał OCO jest sumą napięć na dwóch komórkach stosu, które są najbardziej narażone na proces zanieczyszczania. W odpowiedzi na napięcie OCO okresowo jest otwierany zawór oczyszczający, który umożliwia chwilowe połączenie zbiornika anodowego z otoczeniem. Różnica ciśnień powoduje wypłukanie zanieczyszczeń i przywrócenie prawidłowego napięcia pracy komórki. Następuje to w momencie, gdy stosunek napięcia OCO do napięcia stosu spada poniżej wartości 0,039.

Częstotliwość otwierania zaworu zależy od wartości prądu pobieranego ze stosu ogniw paliwowych (rysunek 3.22 i 3.23). Jest to spowodowane intensyfikacją zachodzących w ogniwie reakcji. Przy większych obciążeniach przez ogniwo przepływa większy strumień powietrza, co powoduje wzrost ciśnienia po stronie katodowej. Od obciążenia ogniwa zależy również ilość wody produkowanej w reakcjach. Obie te sytuacje sprzyjają migracji azotu i wody przez membranę.

Proces zanieczyszczania strony anodowej został opisany za pomocą szybkości opadania napięcia na dwóch komórkach, które są najbardziej narażone na zanieczyszczanie.

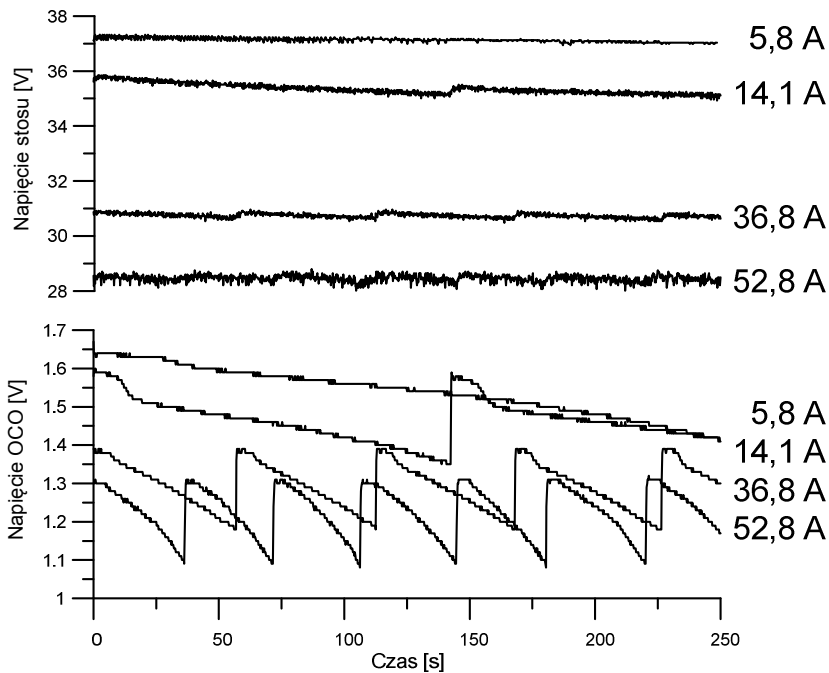
W związku z powyższym napięcie stosu ogniw z uwzględnieniem zanieczyszczenia można obliczyć ze wzoru:

$$U_{st} = U_{op} \cdot (n - n_{zan}) + (U_{op} - \Delta_{zan}) \cdot n_{zan} \quad (3.13)$$

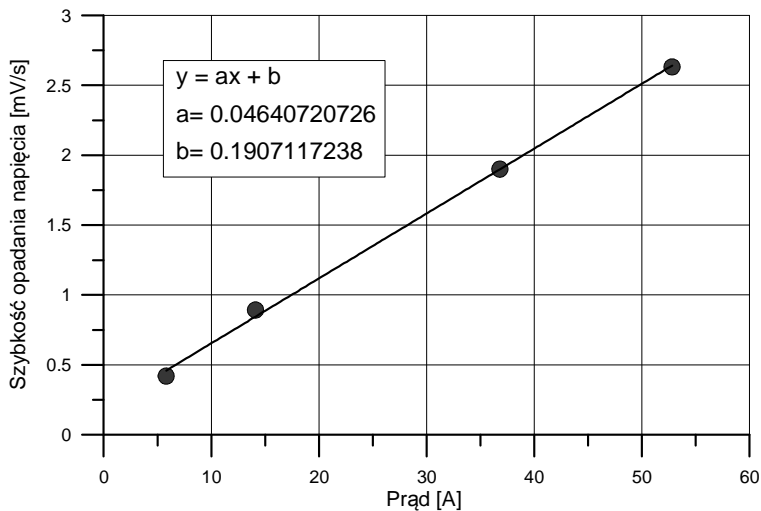
gdzie: n_{zan} jest ilością komórek zanieczyszczonych, zaś Δ_{zan} spadkiem napięcia jednej komórki zanieczyszczonej. Jego wartość w poszczególnej chwili czasowej możemy obliczyć ze wzoru:

$$\Delta_{zan} = (a \cdot I + b) \cdot \frac{dt}{1000} \left[\frac{V}{s} \right] \quad (3.14)$$

gdzie a i b są współczynnikami prostej przedstawionej na rysunku 3.23.



Rys. 3.22. Zależność napięcia OCO i napięcia stosu od prądu obciążającego



Rys. 3.23. Szybkość opadania napięcia OCO w funkcji prądu

4. UKŁADY CHŁODZENIA I NAWILŻANIA

4.1. UKŁADY CHŁODZENIA OGNIW PALIWOWYCH

4.1.1. Generowanie ciepła w ogniwie paliwowym

Pracy ogniw paliwowych zawsze towarzyszy generowanie pewnej ilości ciepła. Wcześniej zaznaczono, że gdy cała entalpia reakcji wodoru zostanie przekształcona w energię elektryczną, wówczas napięcie wyjściowe będzie równe [31]:

- 1,48 V, jeśli woda będzie produkowana w formie ciekłej,
- 1,25 V, jeśli woda będzie produkowana w formie parowej.

To jednoznacznie wskazuje, że różnica pomiędzy aktualnym napięciem komórki ogniwa paliwowego i tym napięciem przedstawia energię, która nie została przekształcona w elektryczność – jest to zatem energia przekształcona w ciepło.

Istnieje tylko kilka przypadków, gdy woda generowana jest w fazie ciekłej, i dlatego nie będą one rozpatrywane. W przypadku generowania wody w fazie parowej uwzględniony jest efekt chłodzący procesu parowania wody. Oznacza to, że energia opuszcza ogniwo paliwowe trzema drogami: jako elektryczność, jako „wyczuwalne” ciepło i jako utajone ciepło pary wodnej. Generowane w stosie ogniw paliwowych ciepło można wyrazić wzorem:

$$P_{ch} = n_{op} \cdot I_{st} (1,25 - v_{op}) [W] \quad (4.1)$$

lub

$$P_{ch} = P_{st} \left(\frac{1,25}{v_{op}} - 1 \right) [W] \quad (4.2)$$

4.1.2. Rodzaje układów chłodzenia ogniw paliwowych

Dla ogniw o mocy do 100 W możliwe jest wykorzystanie do celów chłodzenia stosu strumienia zasilającego powietrza [31]. Przy wyższych mocach konieczne jest rozdzielenie tych dwóch funkcji i użycie odrębnego wentylatora chłodzącego.

Chłodzić powietrzem czy cieczą? – w przypadku ogniw paliwowych pytanie to brzmi podobnie jak w przypadku innych silników, na przykład silników o spalaniu wewnętrznym. Chłodzenie powietrzem jest prostsze, ale wraz ze wzrostem mocy systemu, pojawia się problem z utrzymaniem stałej temperatury pracy. Kanały do chłodzenia powietrznego przyczyniają się do powiększenia wymiarów samego stosu. Kanały wodne są zazwyczaj mniejsze ze względu na większy efekt chłodzenia cieczowego.

Ogniwa paliwowe PEM o mocy powyżej 5 kW są zwykle chłodzone wodą, te poniżej zaś 2 kW powietrzem. Zakres pośredni mocy może wykorzystywać obydwa typy chłodzenia. Wybór konkretnego typu jest uzależniony od odpowiedzi na pytanie: „co zrobić z ciepłem?”. Jeżeli ma być rozproszone w atmosferze, to odpowiedniejsze jest chłodzenie powietrzne. W przypadku odzyskiwania ciepła bardziej praktyczne jest chłodzenie wodą.

4.2. UKŁADY NAWILŻANIA OGNIW PALIWOWYCH

4.2.1. Produkcja wody w ogniwach paliwowych

Ilość generowanej wody w reakcjach elektrochemicznych w ogniwie obliczana jest w podobny sposób jak zużycie powietrza i wodoru (patrz równania 3.2 i 3.12). W ogniwie zasilanym czystym wodorem woda jest produkowana w ilości 1 mola na każde dwa elektrony [31].

$$W_{H_2O,gen} = M_{H_2O} \frac{n_{op} \cdot I_{st}}{2 \cdot F} \left[\frac{kg}{s} \right] \quad (4.3)$$

Dla modułu Nexa wzór 4.3 przyjmuje postać:

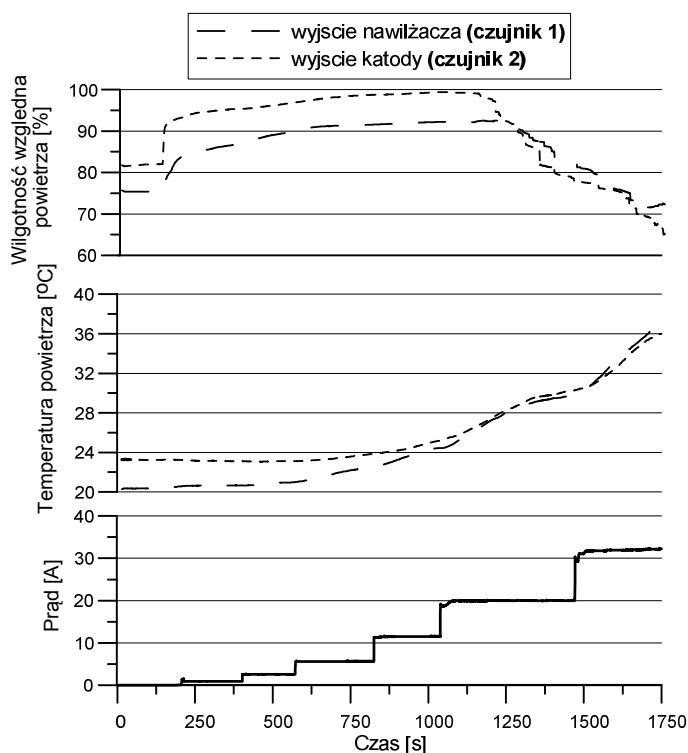
$$W_{H_2O,gen,NEXA} = 4,39 \cdot 10^{-6} \cdot I_{st} \left[\frac{kg}{s} \right] \quad (4.4)$$

lub

$$W_{pow,reakcji,NEXA} = 4,39 \cdot 10^{-6} \cdot 3600 \cdot I_{st} = 1,58 \cdot 10^{-2} \cdot I_{st} \left[\frac{dm^3}{h} \right]$$

Z powyższych zależności wynika, że moduł Nexa pracując z maksymalnym obciążeniem 50 A (1200 W), produkuje około 0,8 dm³ wody w ciągu godziny pracy.

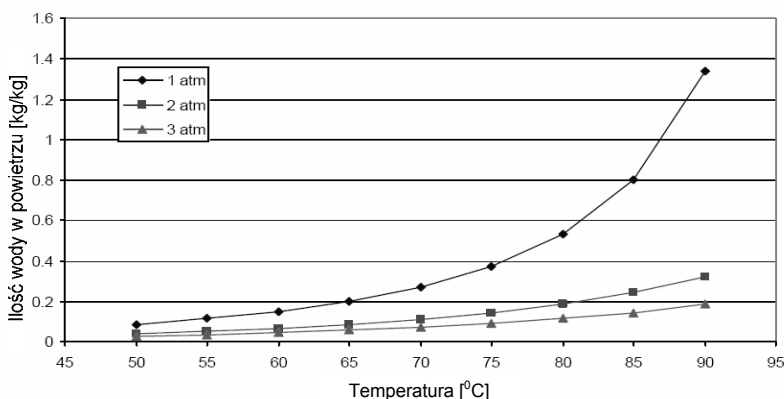
Do badania wilgotności i temperatury w różnych punktach charakterystycznych został użyty cyfrowy czujnik SHT 75. Strumień powietrza zasilającego przed wejściem do stosu ogniw jest nawilżany w celu zapewnienia odpowiedniego nasycenia wodą membrany, powodując w ten sposób poprawę jej zdolności do przewodzenia protonów. Na rysunku 4.1 pokazano, jak zmienia się wilgotność i temperatura powietrza w zależności od obciążenia ogniwa. W miarę zwiększania obciążenia widzimy wzrost temperatury, który jest wynikiem wydzielania się w reakcjach dużych ilości ciepła. Podczas pracy ogniwo produkuje pewną ilość wody, w wyniku czego strumień wychodzący z katody ma wyższą wilgotność względną niż po wyjściu z nawilżacza, co możemy zaobserwować na poniższym rysunku.



Rys. 4.1. Przebieg prądu oraz wilgotności i temperatury powietrza [27]

Woda zawarta w strumieniu opuszczającym zbiornik katodowy jest przechwytywana przez specjalne membrany w nawilżaczu i dodawana do strumienia powietrza wchodzącego do zbiornika katodowego. Pomimo zwiększonej produkcji wody, już przy obciążeniu 20A, możemy jednak

zaobserwować gwałtowny spadek wilgotności względnej powietrza zarówno na wyjściu z nawilzacza, jak i z katody. Jest to spowodowane tym, że do uzyskania odpowiedniej wilgotności względnej przy wyższych temperaturach, musimy doprowadzić znacznie większe ilości wody (rysunek 4.2). Sytuacja ta obrazuje fakt, że w module Nexa zastosowano zbyt mały nawilzacz powietrza. Dobór odpowiedniej wielkości nawilzacza może zapobiec degradacji napięcia stosu spowodowanej zmniejszonym nawilżeniem membrany. Należy jednak tutaj wspomnieć, że takie urządzenia są bardzo drogie. Ich koszt przekracza 500 dolarów za nawilzacz do ogniwa o mocy 1kW.



Rys. 4.2. Ilość potrzebnej wody do uzyskania 100% wilgotności względnej dla różnych wartości temperatur i ciśnień [3]

4.2.2. Sposoby nawilżania zasilającego powietrza

Metody używane do nawilżania gazów reakcyjnych są jedynymi obszarami projektowania ogniw paliwowych PEM, w których nie osiągnięto jeszcze odpowiedniego poziomu jakości i różni projektanci eksperymentują z różnymi metodami nawilżania. Ogniwa paliwowe nie są jedynymi urządzeniami, w których gazy muszą być nawilżane, więc technologia może zostać zaadaptowana z innego układu. Jedną z takich dziedzin jest technologia klimatyzacyjna.

Można wyróżnić następujące metody nawilżania powietrza wchodzącego do ogniwa paliwowego:

1. nawilżanie przepuszczaniem powietrza przez zbiornik z wodą,
2. nawilżanie poprzez wtrysk wody i odparowanie,
3. nawilżanie poprzez wtrysk wody w postaci pary wodnej,
4. nawilżanie wewnętrzne membrany,
5. samonawilżanie [62],
6. nawilżanie z wykorzystaniem nawilzaczy membranowych.

5. OGNIWO PALIWOWE W SYSTEMIE ODBIORNIKA

5.1. MOC NETTO W SYSTEMIE OGNIW

Jeżeli ogniwa paliwowe połączy się w stos liczący n_{op} ogniw, to:

$$v_{st} = n_{op} \cdot v_{op} \quad (5.1)$$

wówczas moc takiego stosu można wyrazić wzorem:

$$P_{st} = v_{st} \cdot I_{st} \quad (5.2)$$

Część mocy stosu ogniw jest przeznaczona do napędu silnika elektrycznego sprężarki/pompy powietrza, dlatego moc netto wytwarzaną przez stos należy zapisać jako:

$$P_{netto} = P_{st} - P_s \quad (5.3)$$

W systemie ogniw paliwowych bezpośrednią stratą bierną jest moc potrzebna do napędu sprężarki, a zyskiem energetycznym jest przyrost mocy elektrycznej generowanej przez system ogniw paliwowych.

Równanie Nernsta w formie równania 2.10 wskazuje, że siła elektromotoryczna ogniwa paliwowego wzrasta wraz z ciśnieniem pracy zgodnie ze składnikiem [31]:

$$\frac{RT}{4F} \cdot \ln(p) \quad (5.4)$$

Zmiana napięcia jest opisana wzorem:

$$\Delta v = \frac{R_g T}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (5.5)$$

Jeżeli nastąpi wzrost ciśnienia z p_1 do p_2 , wówczas wzrost napięcia dla pojedynczej komórki wyniesie:

$$\Delta v_{op} = C \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (5.6)$$

gdzie C jest stałą, której wartość zależy od wielu czynników, między innymi od wartości pobieranego prądu oraz stopnia wilgotności powietrza. Stała C zwykle przyjmuje wartości z zakresu $0,03 \div 0,06$ V, choć istnieją badania eksperymentalne wykazujące wartość $0,1$ V [31].

Dla całego stosu ogniów przyrost mocy wyrazi się następująco:

$$\Delta P_{st} = C \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \cdot I_{st} \cdot n_{op} \quad (5.7)$$

Moc potrzebna do napędu sprężarki może być obliczona z równania, które uwzględnia zarówno sprawność samej sprężarki, jak i sprawność napędowego silnika elektrycznego:

$$P_s = c_p \frac{T_{atm}}{c \cdot m} \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-1} - 1 \right] \cdot W_{pow} \quad (5.8)$$

gdzie $\kappa=1,4$ jest stosunkiem ciepła właściwego powietrza przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości, $c_p = 1004$ J/kg·K jest ciepłem właściwym powietrza przy stałym ciśnieniu.

Masowy strumień przepływu powietrza zapewniający odpowiedni współczynnik nadmiaru powietrza jest opisany równaniem:

$$W_{pow} = \frac{P_{st}}{op} \quad (5.9)$$

Uwzględniając zależność na moc elektryczną stosu ogniów:

$$P_{st} = n_{op} \cdot I_{st} \cdot v_{op} \quad (5.10)$$

otrzymuje się:

$$P_s = c_p \frac{T_{atm}}{c \cdot m} \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-1} - 1 \right] \cdot I_{st} \cdot n_{op} \quad (5.11)$$

Zatem jednostkowe zwiększenie strat napięcia spowodowane zwiększonym zapotrzebowaniem mocy sprężarki przypadający na jedną komórkę stosu może być zapisany równaniem:

$$\Delta v_s = c_p \frac{T_{atm}}{c \cdot m} \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-1} - 1 \right] \cdot I_{st} \cdot n_{op} \quad (5.12)$$

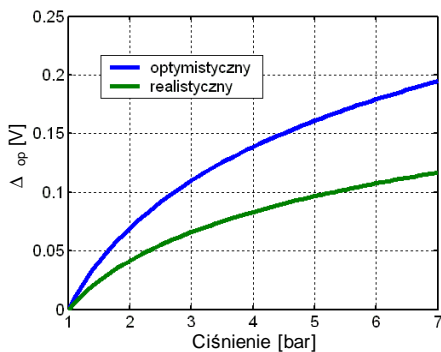
W celu określenia wpływu wzrostu ciśnienia na napięcie netto pojedynczej komórki, należy skorzystać z równania:

$$\Delta v_{netto} = \Delta v_{op} - \Delta v_s \quad (5.13)$$

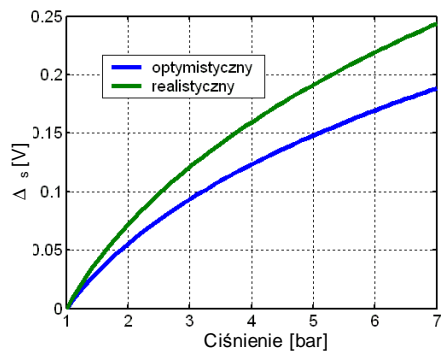
Dysponując powyższymi zależnościami można uzależnić napięcie netto pojedynczej komórki od stopnia ciśnienia dolotowego. Wcześniej konieczne jest ustalenie wartości zmiennych, występujących w powyższych równaniach. Wartości te dobrane zostaną w dwóch wariantach: optymistycznym i realistycznym, co przedstawiono poniżej [31]:

- współczynnik wzrostu napięcia C może przyjmować wartość realistyczną $C_{opt}=0,06$ V i optymistyczną $C_{real}=0,1$ V,
- temperatura gazu wynosi $T_{atm}=288$ K dla obydwu przypadków,
- sprawność silnika elektrycznego sprężarki $\eta_{mreal}=0,9$, zaś $\eta_{mopt}=0,95$,
- sprawność sprężarki $\eta_{creal}=0,7$, zaś $\eta_{copt}=0,75$,
- najmniejszą rozsądną wartością współczynnika nadmiaru powietrza jest $\lambda_{opt}=1,75$. Bardziej realistyczną wartością jest jednak $\lambda_{real}=2,0$.

Wykonano symulacje zależności przyrostu napięcia w funkcji ciśnienia po stronie katodowej (rysunek 5.1) i zmian napięcia sprężarki w celu uzyskania wymaganego ciśnienia (rysunek 5.2) dla dwóch założonych wariantów.

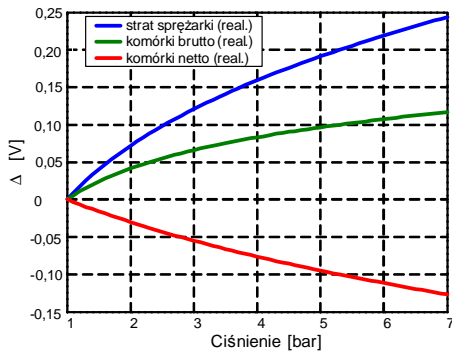


Rys. 5.1. Przyrost napięcia komórki w funkcji zwiększenia ciśnienia

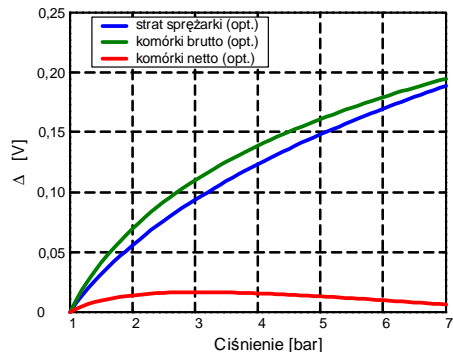


Rys. 5.2. Zmiana napięcia sprężarki w funkcji zwiększenia ciśnienia

W wyniku odejmowania opisanego w równaniu 5.13 powstały wykresy (rysunek 5.3 i rysunek 5.4) przedstawiające zależność zmiany napięcia netto komórki ogniwa w funkcji ciśnienia po stronie katodowej.



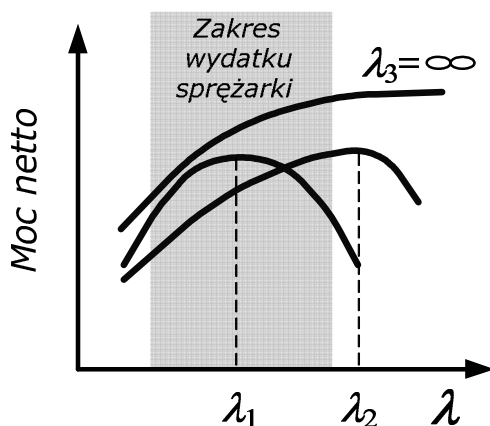
Rys. 5.3. Zmiana napięcia komórki i strat sprężarki w funkcji ciśnienia dla wariantu realistycznego



Rys. 5.4. Zmiana napięcia komórki i strat sprężarki w funkcji ciśnienia dla wariantu optymistycznego

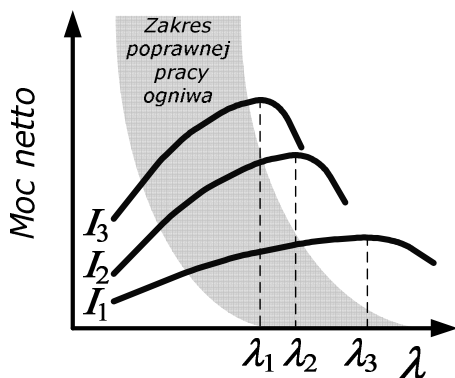
Dla wariantu realistycznego (rysunek 5.3) optimum nie istnieje, co oznacza, że napęd sprężarki pozostaje cały czas stratą bierną dla systemu. Strata ta jest wprost proporcjonalna do uzyskiwanego ciśnienia. Z wykresu (rysunek 5.4) wynika możliwość wystąpienia optimum mocy netto w systemie ogniów wysokociśnieniowych. Należy podkreślić, że uzyskanie optimum mocy netto wymagało zastosowania optymistycznego wariantu wartości parametrów układu zasilania powietrznego. Oznacza to dobór zarówno samej sprężarki, jak i napędzającego ją silnika elektrycznego, charakteryzujących się dużą sprawnością. Zdaniem autora, w miarę upływu czasu coraz więcej systemów będzie mogło pracować z optimum mocy netto ze względu na ciągły rozwój technologii sprężarek i systemów sterowania silnikami elektrycznymi.

Jednym z celów niniejszej pracy jest sprawdzenie obecności optimum mocy netto dla niskociśnieniowego systemu ogniów paliwowych. Na podstawie analizy literatury stwierdzono brak jakichkolwiek badań dotyczących wpływu współczynnika nadmiaru powietrza na osiągi ogniów niskociśnieniowych, na podstawie których możliwe byłoby określenie dla nich odpowiednika równania 5.5. Analiza literatury skłania do stwierdzenia, że punkt optymalnej mocy netto w ogóle nie istnieje ($\lambda_3 = \infty$ na rysunku 5.5) ze względu na brak wrażliwości napięcia ogniów niskociśnieniowych na zmianę współczynnika nadmiaru powietrza. Ciągły rozwój technologii silników bezszczotkowych charakteryzujących się coraz większymi sprawnościami przemawia za tym, że straty na napęd sprężarki można zmniejszyć do nieosiągalnego jeszcze kilka lat temu poziomu. Jednak mimo tego osiągnięcia może okazać się, że optymalny punkt mocy będzie znajdował się poza zakresem pracy sprężarki (λ_2 na rysunku 5.5).

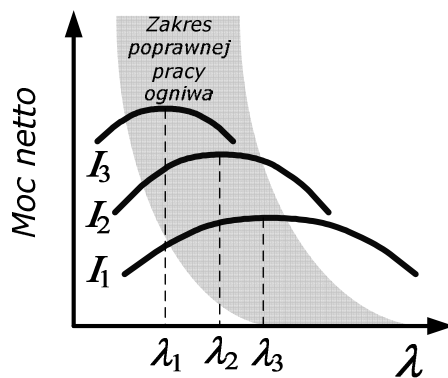


Rys. 5.5. Potencjalne położenie optimum mocy netto względem obszaru pracy sprężarki

Nawet jeżeli punkt optymalnej mocy netto istnieje (λ_1 na rysunku 5.5), nie można stwierdzić, że można go wykorzystać do sterowania. Synteza sterowania przepływem powietrza w systemie ogni paliwowych uwzględniać bowiem musi ograniczenia nierównościowe ze względu na dozwolony zakres poprawnej pracy ogni paliwowych (rysunki 5.6 i 5.7).



Rys. 5.6. Potencjalne położenie optimum mocy netto poza zakresem poprawnej pracy ogniwa



Rys. 5.7. Potencjalne położenie optimum mocy netto w zakresie poprawnej pracy ogniwa

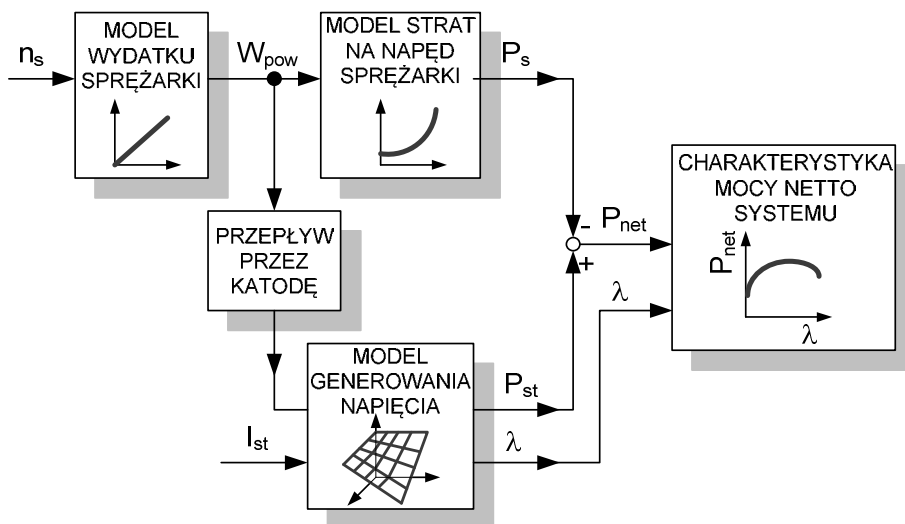
5.2. WPŁYW WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU POWIETRZA

W tej części rozprawy dokonano identyfikacji najważniejszych podmodeli systemu ogni paliwowych, mających bezpośredni wpływ na realizację celu rozprawy. Autor nie ingerował w oryginalny układ nawilżania zasilającego powietrza i chłodzenia stosu ogni paliwowych.

Model zbudowano, aby znaleźć odpowiedź na pytania:

- Jak zwiększa się moc stosu (brutto) ogni paliwowych wskutek zwiększenia strumienia przepływu powietrza?
- Jak zwiększa się moc potrzebna do napędu dmuchawy wskutek zwiększenia strumienia przepływu powietrza?

Na podstawie takich odpowiedzi możliwe będzie uzyskanie charakterystyki zależności mocy netto niskociśnieniowego ogniwa paliwowego typu PEM od współczynnika nadmiaru powietrza dla różnych obciążeń prądowych (rysunek 5.8).



Rys. 5.8. Schemat blokowy modelu ogniwa paliwowego

5.2.1. Wpływ warunków pracy

Nieznany jest wpływ strumienia powietrza na wartość generowanego napięcia. Zaobserwowano, że użycie modelu generowania napięcia prof. Anny Stefanopoulou [50, 47,] daje niewielki wzrost generowanego napięcia w przypadku odwzorowania ciśnień panujących w rzeczywistym układzie systemu Nexa. Badania eksperymentalne wykazały kilkakrotnie wyższe wartości przyrostów napięcia. Zdaniem autora jest to wynikiem nieobecności w modelu składnika uzależniającego wartość napięcia od strumienia przepływającego powietrza. Zarówno wzór Nernsta jak i dostępne w literaturze bardziej lub mniej zaawansowane modele całkowicie pomijają jego znaczenie. Istnieją analogiczne dziedziny nauki, w których ten wpływ uwzględniono. Analogią może być proces wymiany ciepła gazu roboczego ze ściankami cylindra w silnikach spalinowych. Globalny współczynnik wymiany ciepła jest obliczany na podstawie jednej z licznych korelacji empirycznych lub półempirycznych, uwzględniających zarówno wpływ ciśnienia jak i wartości przepływu czynnika zależnej od prędkości tłoka. Wzór ten był później wielokrotnie modyfikowany i przystosowywany do konkretnych silników, np.: wolno i szybkoobrotowych, z zapłonem iskrowym i samoczynnym oraz dla różnych rodzajów komór spalania [54].

Badania doświadczalne zrealizowano metodą badań kompletnych, która jest skuteczną metodą identyfikacji funkcji obiektu badań dla jednej lub dwóch zmiennych wejściowych. Graficzna interpretacja tej metody została przedstawiona na rysunku 5.9. Autor zrezygnował z metody badań

monoselekcyjnych, gdyż ograniczenie liczby punktów pomiarowych zmniejsza możliwość dokładnego wyznaczenia funkcji obiektu badań. Przedstawiony plan spełnia kryterium informatywności z racji odpowiedniego doboru liczby układów planu i liczby poziomów każdej wielkości wejściowej ze względu na założony stopień wielomianu aproksymującego. Podczas badań odrzucono plany niemożliwe do realizacji. Przykładem jest pominięcie wpływu strumienia powietrza o wartości 20 dm³/min ze uwagi na możliwość uszkodzenia komórek ogniw paliwowych w wyniku zbytniego zubożenia w tlen – kryterium realizowalności. Dla wyznaczenia wartości parametrów zmiennej losowej wartości wyjściowej przeprowadzono dodatkowe powtórzenia pomiarów w celu uzyskania próby z populacji generalnej.

Na podstawie badań eksperymentalnych wykonano charakterystykę wrażliwości generowanego przez ogniwo paliwowe napięcia od wartości strumienia przepływającego powietrza – rysunek 5.10.

Wyniki regresji opisano równaniem:

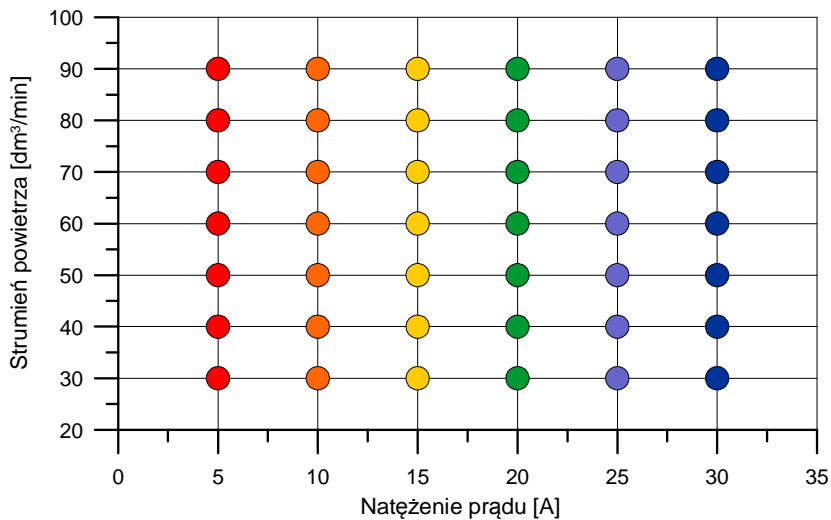
$$\Delta v_{op} = b_0 + b_1 \cdot I_{st} + b_2 \cdot W_s + b_3 \cdot I_{st}^2 + b_4 \cdot I_{st} \cdot W_s + b_5 \cdot W_s^2 + b_6 \cdot I_{st}^3 + b_7 \cdot I_{st}^2 \cdot W_s + b_8 \cdot I_{st} \cdot W_s^2 + b_9 \cdot W_s^3 \quad (5.14)$$

gdzie:

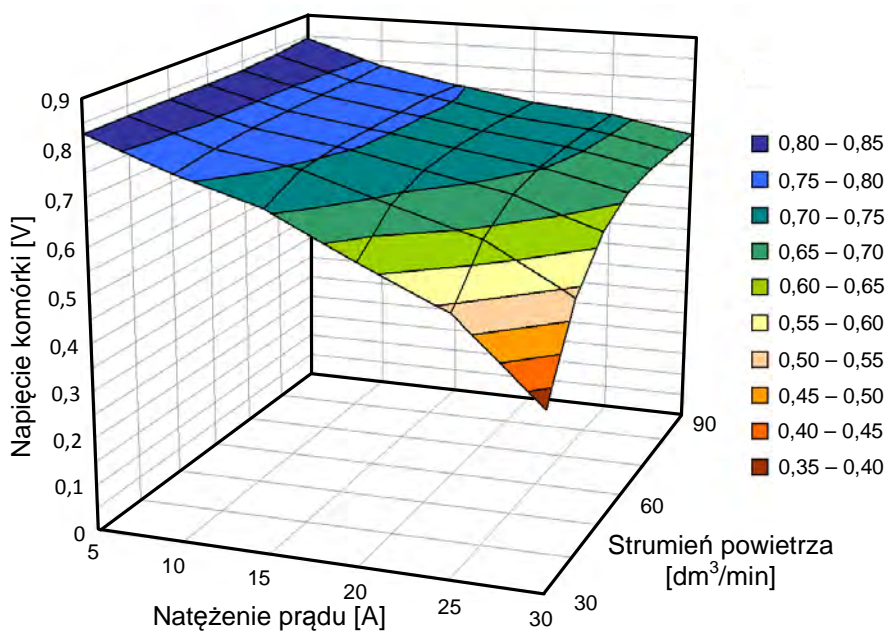
b ₀	7,792 · 10 ⁻¹
b ₁	- 2,962 · 10 ⁻²
b ₂	8,849 · 10 ⁻³
b ₃	2,096 · 10 ⁻⁴
b ₄	6,028 · 10 ⁻⁴
b ₅	- 2,029 · 10 ⁻⁴
b ₆	- 1,546 · 10 ⁻⁵
b ₇	8,814 · 10 ⁻⁶
b ₈	- 6,242 · 10 ⁻⁶
b ₉	1,416 · 10 ⁻⁶

Dla powyższego modelu współczynnik korelacji wynosi 0,9978, a średni błąd aproksymacji 1,041 %.

W załączniku 3 przedstawiono rozwój modelowania ogniw paliwowych typu PEM oraz przykładowy model generowania napięcia w ogniwie paliwowym.



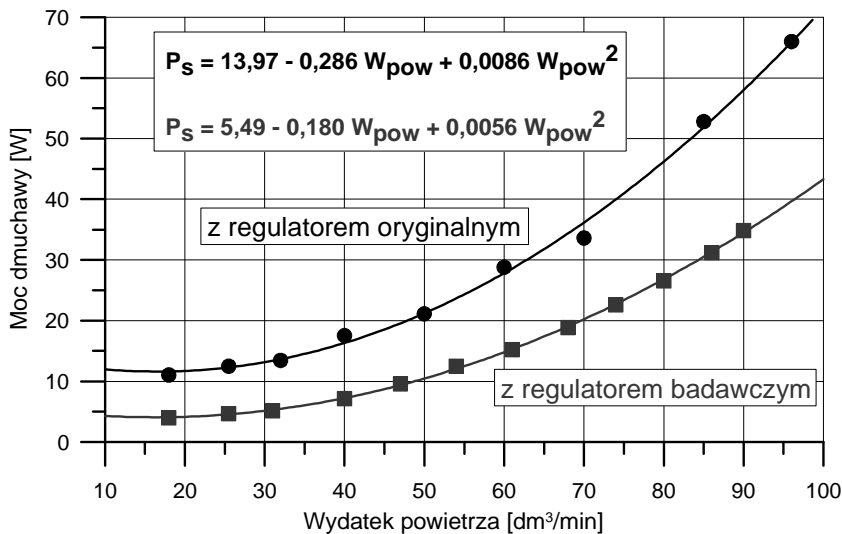
Rys. 5.9. Graficzny schemat planu badań



Rys. 5.10. Zależność napięcia komórki od wartości strumienia przepływającego powietrza i obciążenia ogniwa

5.2.2. Wpływ strat napędu dmuchawy

Nieznany również pozostaje model strat na napęd dmuchawy (silnika elektrycznego jak i samej dmuchawy), zwłaszcza w kontekście metod zasilania takiego silnika. Wykonanie sterownika badawczego współpracującego z regulatorem prędkości obrotowej silnika bezszczotkowego dmuchawy powietrza umożliwiło wykonanie charakterystyki poboru mocy przez ten silnik w zależności od wydatku (rysunek 5.11).

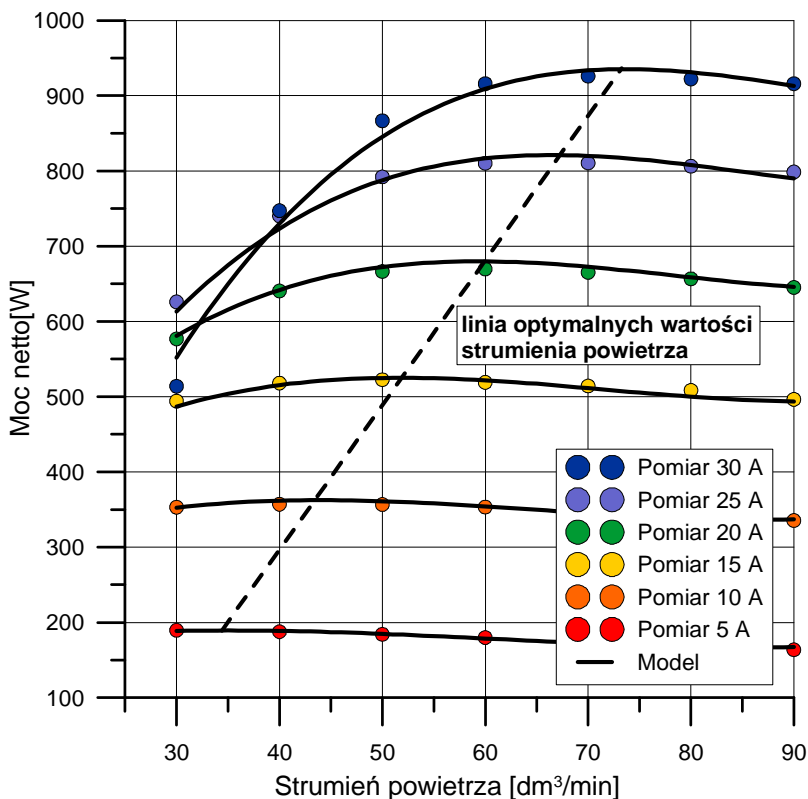


Rys. 5.11. Zależność mocy pobieranej przez silnik pompy powietrza od objętościowego wydatku powietrza

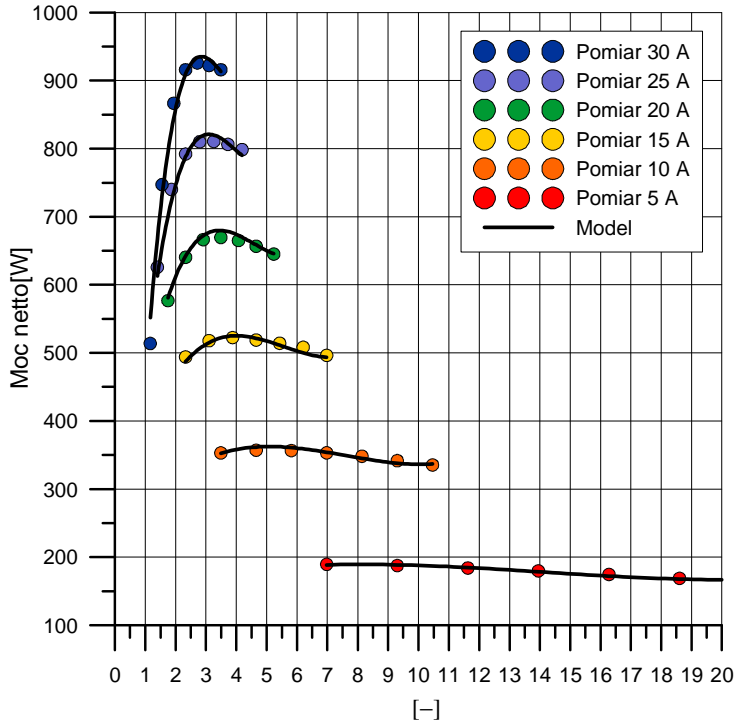
Przedstawione na rysunku 5.11 wyniki porównania poboru mocy przez silnik bezszczotkowy pracujący z dwoma różnymi regulatorami uświadamiają rezerwy tkwiące w efektywnym sterowaniu różnymi urządzeniami. Pobór mocy uwzględnia również zasilanie regulatora. Regulator Jeti jest powszechnie używany w modelarstwie i został zoptymalizowany pod kątem osiągniętej mocy i zużycia energii. W tym celu zastosowano w nim technikę PWM (zmiennego wypełnienia cyklu) w sterowaniu sekwencjami silnika bezszczotkowego. Regulator oryginalny systemu Nexa nie wykorzystuje takiej techniki.

Badania eksperymentalne potwierdziły, że zwiększenie strumienia zasilającego ogniwo powietrza, a co za tym idzie większa wartość współczynnika λ , zwiększa moc stosu ogniw P_{st} i moc netto P_{netto} . Jednak po przekroczeniu optymalnej wartości następuje zmniejszenie mocy P_{netto} , spowodowane zwiększonym zapotrzebowaniem mocy na napęd sprężarki (rysunek 5.12).

Dla poszczególnych poziomów obciążenia prądowego stosu ogniwi istnieje optymalna wartość strumienia powietrza, której odpowiada maksimum mocy netto (rysunki 5.12 i 5.13). Z rysunku 5.13 wynika, że do reakcji zachodzących w ogniu paliwowym konieczne jest dostarczenie kilkakrotnie więcej powietrza, niż wynika to z teoretycznego zapotrzebowania (analizowanego w podrozdziale 3.1.1).

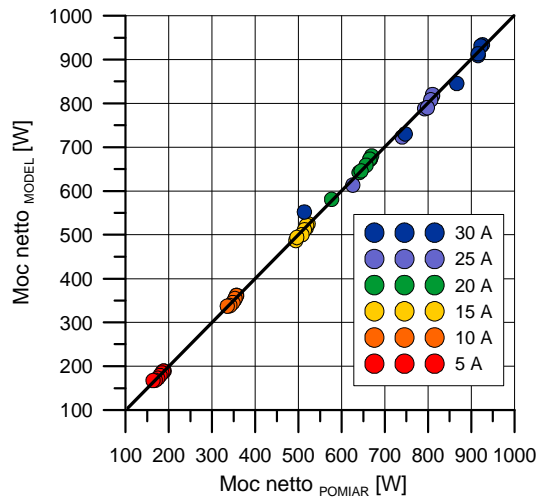


Rys. 5.12. Zależność mocy netto systemu ogniwi paliwowych od wartości strumienia zasilającego powietrza dla różnych obciążeń



Rys. 5.13. Zależność mocy netto systemu ogniw paliwowych od współczynnika nadmiaru powietrza λ dla różnych obciążeń

Uzyskana korelacja mocy netto zmierzonej i modelowanej wynosząca 0,9993 potwierdza możliwość użycia modelu do celów naukowych (rysunek 5.14).



Rys. 5.14. Korelacja mocy netto zmierzonej i modelowanej

5.2.3. Dozwolone i zabronione obszary pracy ogniw paliwowych

Sprawdzenie ograniczeń nierównościowych sterowania ekstremalnego ma na celu sprawdzenie, czy sterowanie optymalne znajduje się w zbiorze rozwiązań dopuszczalnych.

Komórki ogniw paliwowych są delikatne i praca w niewłaściwych warunkach może doprowadzić do bardzo szybkiego ich uszkodzenia. Oznacza to, że zarówno temperatura, ciśnienie, jak i wilgotność zasilającego stronę katodową powietrza powinny przyjmować wartości w ściśle określonych granicach. Długotrwała praca systemu poza obszarem bezpiecznej pracy może doprowadzić do zniszczenia lub trwałego uszkodzenia jednej lub wielu komórek. Z opisu obiektu sterowania wynika, że sterownik oryginalny modułu Nexa posiada rozbudowany system bezpieczeństwa. Zapewnia on bezpieczną pracę dla personelu pracującego w tym samym pomieszczeniu, a także zabezpieczenie przed uszkodzeniem lub samodestrukcją na wypadek nieprawidłowego działania któregoś z komponentów. Jest to system analogiczny do systemu diagnostyki pokładowej OBD w pojazdach samochodowych. W sytuacjach awaryjnych generowane jest ostrzeżenie widoczne na panelu sterowania, w sytuacjach niebezpiecznych zaś następuje samoczynne wyłączenie systemu. W pamięci sterownika oryginalnego zostaje także zapisany kod błędu, który można odczytać z poziomu panelu sterowania. Podczas badań eksperymentalnych zadanie ochrony systemu przed zniszczeniem pozostawione zostało sterownikowi oryginalnemu. Obszary niebezpiecznej i zabronionej pracy systemu posłużyły do określenia ograniczeń nierównościowych, które stanowią ważną część analizy właściwości obiektu sterowania. W celu określenia tych obszarów wykonano eksperyment.

Punktem wyjścia był punkt pracy odpowiadający nominalnemu wydatkowi powietrza dla danego poziomu obciążenia prądowego. Następnie zmniejszono stopniowo wydatek powietrza. Przejściu w obszar pracy niebezpiecznej towarzyszyło pojawienie się ostrzeżenia na panelu sterowania. Przejście w obszar pracy zabronionej objawiało się natychmiastowym wyłączeniem systemu. Analogiczna sytuacja miała miejsce podczas zwiększania wydatku powietrza. Badania przeprowadzono dla różnych obciążeń prądowych systemu. Na podstawie badań zdefiniowano pięć obszarów pracy systemu.

Obszar dozwolony oznacza pracę w takich warunkach obciążenia, ciśnienia, temperatury i wilgotności, które gwarantują (gwarancja producenta) bezpieczną i długotrwałą pracę systemu. Strumień powietrza zasilającego jest na tyle duży, że zapewnia dostęp świeżego tlenu do rejonów reakcji na elektrodach, oraz odpowiednie nawilżenie membrany i jest w stanie unieść całą wodę (zarówno w stanie gazowym, jak i ciekłym) powstałą w wyniku reakcji.

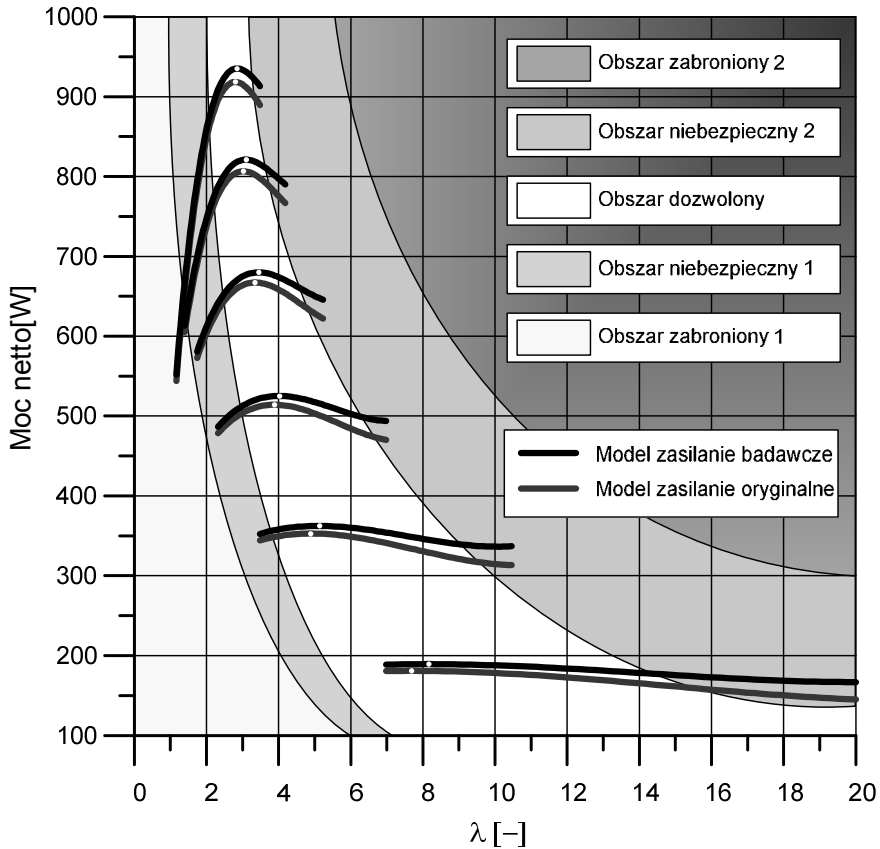
Praca systemu w *obszarze niebezpiecznym 1* jest niewskazana ze względu na niedostateczną wartość strumienia powietrza. Może ona prowadzić do przerwania reakcji zachodzących w ogniwie. Zjawisko to jest związane

z blokowaniem przez krople wody kanału przepływowego w płycie. Moduł Nexa wymaga pewnej minimalnej prędkości powietrza, aby usunąć wspomniane krople z kanału. W obszarze tym tylko nieliczne kanały (wynika to z uwarunkowań konstrukcyjnych) zostają chwilowo wypełnione wodą. Napięcie na wszystkich komórkach stosu pozostaje nadal dodatnie. Jednak, jeśli strumień powietrza nie jest wystarczający do otrzymania prądu stosu, może wystąpić tam prąd elektrolityczny, który sprawia, że napięcie w zubożonych komórkach spada do wartości ujemnych. Oznacza to pracę w *obszarze zabronionym 1*. Stan ten jest natychmiast wykrywany przez system monitoringu napięcia na poszczególnych komórkach stosu i prowadzi do wyłączenia systemu.

W obszarze *niebezpiecznym 2* wraz ze wzrostem współczynnika nadmiaru powietrza rośnie ciśnienie cząstkowe powietrza i w ten sposób zostają zredukowane straty aktywacji. Z drugiej strony duża wartość współczynnika nadmiaru powietrza ułatwia usuwanie wody, co wpływa na wysuszenie membrany i powoduje wzrost strat omowych (rezystancyjnych).

Długotrwała praca w *obszarze zabronionym 2* spowoduje wysuszenie membrany i utratę właściwości związanych z przewodzeniem protonów.

Zbadane wcześniej charakterystyki zużycia mocy przez dmuchawę umożliwiły wykonanie badań symulacyjnych położenia punktów optymalnej mocy netto dla różnych poziomów obciążeń. Badania wykonano dla dwóch rodzajów zasilania silnika elektrycznego dmuchawy skutkujących różnym poborem mocy elektrycznej (patrz rysunek 5.11). Jak można zauważyć na rysunku 5.15, zasilanie oryginalne modułu Nexa (oznaczone kolorem czerwonym) powodowało większe straty mocy niż sterowanie autorskie (oznaczone kolorem czarnym). Punkty mocy optymalnej dla sterowania oryginalnego są dlatego przesunięte w kierunku mniejszych wartości współczynnika nadmiaru powietrza (mniejszych wydatków powietrza dla poszczególnych obciążeń). Efektywne sterowanie autorskie umożliwiło przesunięcie punktów optymalnych mocy netto w kierunku większych współczynników nadmiaru powietrza, co umożliwiło także zwiększenie samej wartości maksymalnej mocy netto dla wszystkich poziomów obciążeń.



Rys. 5.15. Położenie punktów optymalnych mocy netto na tle obszarów pracy ogniwa

5.3. POSZUKIWANIE OPTYMALNEJ MOCY OGNIWA PEM

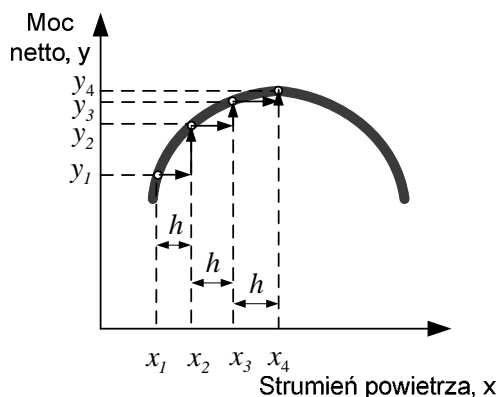
Celem sterowania było odnalezienie i utrzymanie optymalnej wartości mocy netto produkowanej przez stos ogniw paliwowych w różnych warunkach pracy. Do spełnienia celu sterowania wykorzystano sterowanie ekstremalne. Termin ten oznacza zastosowanie odpowiedniego algorytmu szukania ekstremum (minimum lub maksimum) wskaźnika jakości, który charakteryzuje pracę systemu [5, 34]. W opisywanym przypadku jako wskaźnik jakości została obrana moc netto generowana przez system ogniw paliwowych. Zadaniem algorytmu sterowania było odnalezienie i utrzymanie pracy systemu z możliwą do uzyskania lokalną maksymalną mocą netto bez względu na zmieniające się właściwości obiektu sterowania i jego otoczenia.

Różne opisywane i zrealizowane idee adaptacji sprowadzają się najczęściej do jednej z dwóch podstawowych koncepcji [5]:

- adaptacja poprzez strojenie (przykład algorytmu gradientowego),
- adaptacja poprzez identyfikację.

Najprostszym przykładem sterowania ekstremalnego jest algorytm gradientowy. Wykorzystuje on technikę nazywaną „wspinaczką na szczyt” (*ang. hill-climbing*), by wyruszyć z pozycji wyjściowej i krok po kroku dojść do punktu optymalnego (rysunek 5.16). Tego typu algorytmy są odpowiednie do wprowadzenia do samodostrajającego się sterowania ekstremalnego [66]. Ten bardzo prosty algorytm nie używa informacji o kształcie krzywej regulacyjnej. W niniejszym rozdziale zmienna zależna y oznacza moc netto, natomiast zmienna niezależna x wydatek powietrza. Z pozycji wyjściowej x_1 jest wykonywany ruch próbny do x_1+h . Następnie są porównywane wartości y_1 i y_2 . Jeżeli y_2 jest większa niż y_1 , wówczas $x_2=x_1+h$ jest przyjmowany jako wartość $x(t)$, w przeciwnym razie wykonywany jest ruch $x_2=x_1-h$. Proces wykonywania kroków próbnych jest kontynuowany. Jego szybkość zależy od wartości h , a wartość $x(t)$ jest regulowana w ten sposób, że algorytm wykonuje kroki do przodu i do tyłu w otoczeniu punktu optymalnego. Najważniejszą zaletą algorytmu gradientowego jest jego niezawodność w sytuacji braku kilku lokalnych ekstremum. Algorytm gradientowy posiada kilka wad:

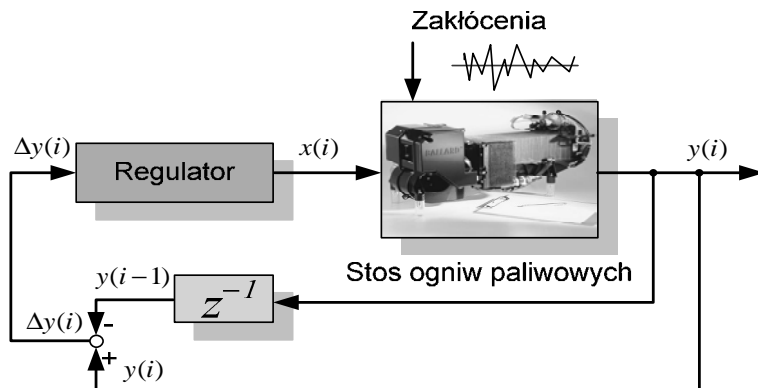
1. Osiągnięcie optimum może być zbyt powolne w przypadku, gdy długość skoku h jest mała.
2. Z drugiej strony, jeżeli h jest duże, spowoduje to znaczne wahania wokół wartości punktu optymalnego.
3. Algorytm może wykonywać kroki w złym kierunku, jeśli wskaźnik jakości nie jest dobrze odfiltrowany z szumu $e(t)$.



Rys. 5.16. Schemat zależności mocy netto od strumienia powietrza oraz algorytmu poszukiwań

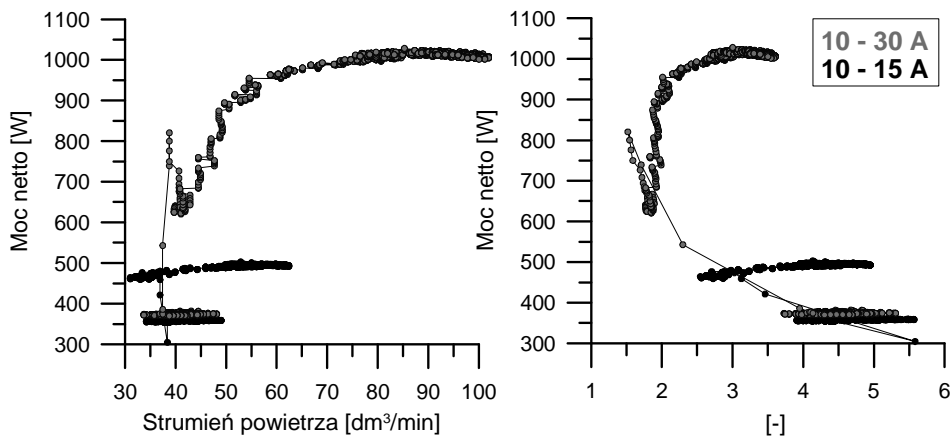
Idea wykorzystania algorytmu gradientowego do sterowania przepływem powietrza w ogniwie paliwowym została przedstawiona na rysunku 5.17 i może zostać opisana wzorem:

$$x(i) = x(i - 1) + \Delta x \cdot \text{sign}[\Delta y(i)] \quad (5.15)$$



Rys. 5.17. Schemat sterowania przepływem powietrza w ogniwie z wykorzystaniem algorytmu gradientowego

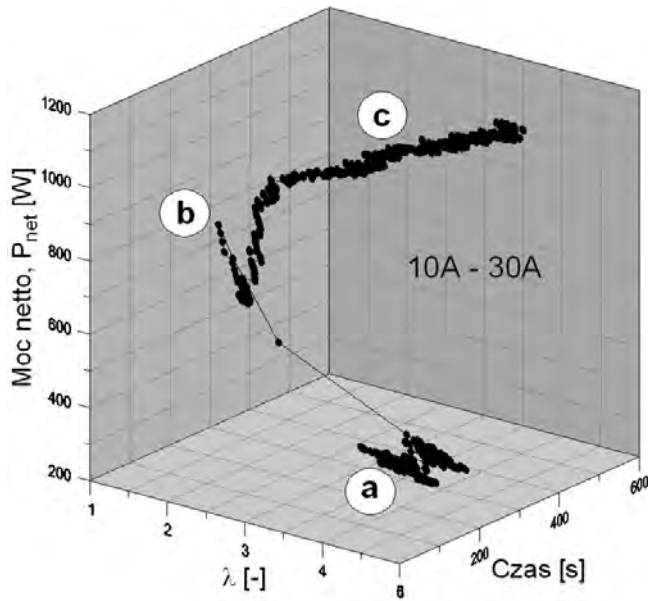
Na rysunku 5.18 przedstawiono odpowiedź układu na wymuszenie w postaci wzrostu obciążenia z 10 A do 15 A i z 10 A do 30 A. Algorytm, wykonując kroki próbne (zwiększając lub zmniejszając wydatek dmuchawy), poszukuje punktów pracy z lokalną maksymalną mocą netto.



Rys. 5.18. Odpowiedź układu na wymuszenie w postaci wzrostu obciążenia z 10 A do 15 A i z 10 A do 30 A

Ze względu na występujące w układzie zakłócenia, algorytm niejednokrotnie wadliwie obiera kierunek zmian strumienia powietrza. Należy jednak podkreślić, że algorytm zawsze odnajduje bliskie otoczenie właściwego współczynnika

nadmiaru powietrza odpowiadającego maksymalnej mocy netto. Jest to bardzo wyraźnie widoczne na wykresie 3D po wprowadzeniu osi czasu (rysunek 5.19).



Rys. 5.19. Odpowiedź układu na wymuszenie w postaci skokowego wzrostu obciążenia z 10 A do 30 A

6. ZASTOSOWANIE OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM

6.1. AWARYJNE ŹRÓDŁA ZASILANIA W ENERGIE

Ogniwa PEM dzięki niskiej temperaturze pracy, dużej trwałości i elastyczności w przystosowaniu się do zmiennego obciążenia i cichej pracy, są bardzo obiecujące z punktu widzenia zastosowań w gospodarstwach domowych jako zastępcze źródła prądu. Niektóre odbiorniki jednak charakteryzują się cyklami pracy, które mogą mieć negatywny wpływ na trwałość systemu ogniw paliwowych.

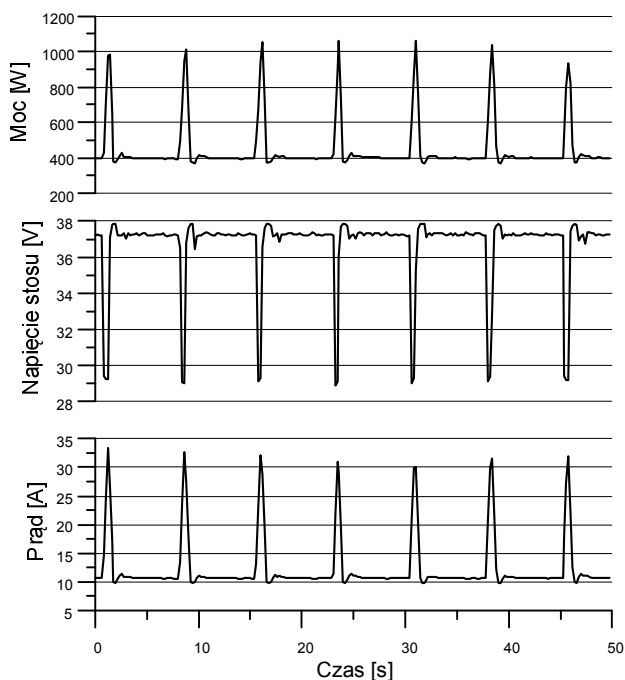
Oprócz samego systemu ogniw paliwowych w skład takiego agregatu prądotwórczego powinien wchodzić również przetwornik prądu stałego na prąd zmienny (DC/AC). Po wyjściu z takiego urządzenia napięcie i częstotliwość prądu zmiennego powinny odpowiadać wymogom odbiornika – rysunek 6.1.



Rys. 6.1. Zasilanie ekspresu do kawy z modułu ogniw paliwowych NEXA

Na rysunku 6.2 został przedstawiony przebieg obciążenia stosu ogniw w wyniku podłączenia do niego ekspresu do kawy. Nagłe zmiany poboru prądu są spowodowane włączeniem grzałki, które jest sterowane przez termostat w celu utrzymywania stałej temperatury wody. Od ogniwa paliwowego

wymagana jest wówczas praca w stanach dynamicznych, aby pokryć zapotrzebowanie na moc odbiornika.



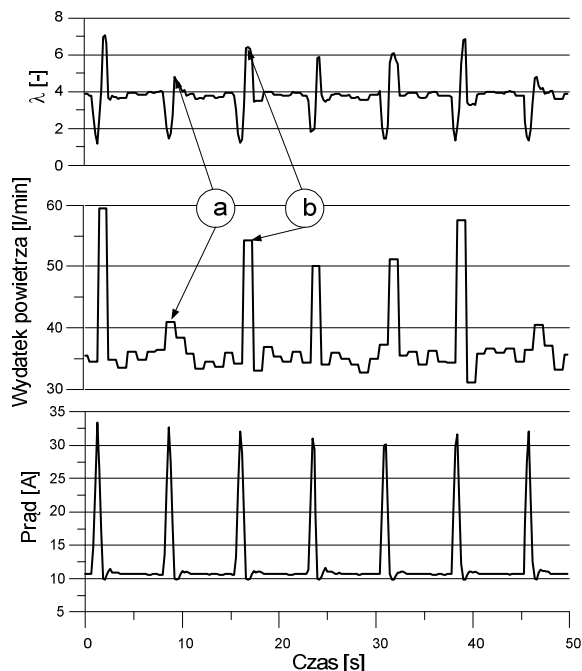
Rys. 6.2. Przebieg obciążenia stosu ogniw paliwowych przez odbiornik w postaci ekspresu do kawy

Przebieg prądu obciążającego stos ogniw paliwowych charakteryzuje się dużą niepowtarzalnością. Wyniki analizy statystycznej pików prądowych przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Wyniki analizy statystycznej prądu obciążającego

Ilość cykli	46
Wartość minimalna	29,44 A
Wartość maksymalna	35,17 A
Wartość średnia	32,514 A
Odchylenie standardowe	1,5525 A

Zasilanie w tlen katody ogniwa paliwowego jest jednym z kluczy do sukcesu w sterowaniu ogniwem paliwowym. Kiedy prąd jest pobierany z ogniwa, konieczne jest, aby system zasilania w powietrze szybko uzupełniał zużyty tlen. W przeciwnym razie katoda ogniwa może uciec w wyniku nadmiernego zubożenia w tlen, które może przyczynić się do jej uszkodzenia i w ten sposób do ograniczenia mocy wytwarzanej przez ogniwo.



Rys. 6.3. Odpowiedź sprężarki na skokowe zmiany prądu obciążającego

W praktyce nigdy nie dopuszcza się do pracy systemu ze współczynnikiem λ niższym niż 1. Oznacza to, że po stronie katodowej ogniwa nie może być mniej tlenu, niż to wynika z chwilowego zapotrzebowania zależnego od zewnętrznego obciążenia. Podczas eksperymentu z ekspresem do kawy występowały momenty, kiedy współczynnik λ spadał do wartości bliskiej 1 (rysunek 6.3). Algorytm sterowania sprężarką powietrza stara się przeciwdziałać takim sytuacjom, zwiększając natychmiast wydatek powietrza (punkt b na rysunku 6.3). Bardzo szybki przyrost prądu i jego niepowtarzalność utrudniają jednak to zadanie. Na wykresie można zauważyć cykle pracy (punkt a na rysunku 6.3), podczas których sprężarka nie zdążyła zareagować poprawnie na zmianę obciążenia, co skutkowało dłuższą pracą systemu z niskim współczynnikiem λ . Praca taka zaś wpływa negatywnie na trwałość stosu ogniwi.

Wnikliwa analiza współpracy ogniwi paliwowych z różnego rodzaju odbiornikami pozwoli wybrać odpowiednie strategie sterowania w celu zwiększenia osiągnięć, niezawodności i przedłużenia czasu poprawnego działania. Bardzo obiecujące wydaje się zastosowanie sterowania adaptacyjnego umożliwiającego indywidualne podejście do każdego egzemplarza z uwzględnieniem jego niepowtarzalności [37, 38, 39, 67]. Przykładem może być adaptacyjne sterowanie strumieniem powietrza zasilającego stos ogniwi paliwowych w celu zwiększenia szybkości reakcji systemu w stanach dynamicznych [75, 76, 68].

6.2. UKŁADY NAPĘDOWE POJAZDÓW

W ostatnich dziesięcioleciach poszukuje się bardziej przyjaznych środowisku rozwiązań niż silnik spalinowy. Ostre regulacje prawne dotyczące czystości spalin bez wątplenia przyspieszają wdrożenie ogniw paliwowych do napędu samochodów osobowych i autobusów. Przemysł samochodowy jest z pewnością najaktywniejszym inwestorem w obszarze ogniw paliwowych i każdego roku inwestuje miliardy dolarów w ich badania i rozwój. Niemal wszystkie firmy samochodowe są zaangażowane w badania nad ogniwami paliwowymi i posiadają prototyp zasilanego wodorem pojazdu.

Aby mówić o trwałości i niezawodności ogniwa paliwowego jako jednostki napędowej pojazdu, należy stworzyć odpowiedni projekt takiego układu. W historii motoryzacji miały miejsce próby zastosowania wielu rodzajów ogniw paliwowych do napędu samochodu. Nie wszystkie z nich okazały się jednak odpowiednie do tego. Współczesne wymagania stawiane tym źródłom energii są konkretne i zrozumiałe. Powinny być:

- ekologiczne,
- bezpieczne,
- proste w budowie,
- tanie w produkcji,
- charakteryzujące się dużą sprawnością,
- niezawodne,
- jak najmniejszych rozmiarów i lekkie,
- generować prąd o dużym natężeniu,
- reagować elastycznie na zmieniające się warunki poboru mocy,
- łatwo przystosowalne do zasilania różnymi rodzajami paliwa.

Typem ogniwa paliwowego, które w największym stopniu spełnia postawione powyżej postulaty jest ogniwo PEM [40]. Przypuszczenia te potwierdza tendencja u liderów w tej dziedzinie. Ogniwa PEM posłużyły do zbudowania wielu jeżdżących prototypów samochodów przyszłości. Praktycznym przykładem układu zasilania opartego na tym ogniwie jest napęd nowego *Mercedesa klasy B F – Cell* o mocy 100 kW – rysunek 6.4. Fakt umieszczenia całego zespołu napędowego w płycie podłogowej małego samochodu wskazuje, że mamy do czynienia z nowoczesnymi kompaktowymi urządzeniami.



Rys. 6.4. Układ napędowy oparty na ogniwach paliwowych PEM firmy Ballard umieszczony w płycie podłogowej Mercedesa B klasy

Podczas normalnej eksploatacji pojazdu w warunkach drogowych charakterystyczna jest ciągła zmiana obciążenia układu napędowego. Jazda samochodem składa się z szeregu etapów przyspieszania, jazdy ze stałą prędkością, opóźniania czy hamowania. Jeżeli pojazd jest zasilany układem opartym na ogniwie paliwowym, oznacza to, że ogniwo musi generować zmienną w czasie moc, zależną od chwilowego zapotrzebowania. Z punktu widzenia układu sterowania wymaga to ciągłego dopasowywania parametrów pracy stosu ogniw paliwowych do zmieniających się warunków. Jednocześnie konieczna jest ciągła rejestracja wielu sygnałów pomiarowych i wskaźników pracy całego układu w celu wyznaczenia odpowiednich parametrów sterujących. Dokładne poznanie właściwości ogniw paliwowych oraz ich charakterystyk statycznych i dynamicznych pozwoli wybrać optymalną metodę sterowania tym, jeszcze w niewielkim stopniu, zbadanym obiektem. Próba taka została podjęta przez autora w publikacji [75].

7. PODSUMOWANIE

System wytwarzania mocy oparty na ogniwie paliwowym typu PEM, nie uwzględniając już samego ogniwa, wymaga łączenia w całość wielu komponentów w celu uzyskania efektywnej pracy w różnych warunkach. Ów system ten musi być zbudowany w otoczeniu ogniwa paliwowego w celu zasilania go w paliwo i utleniacz, w celu usuwania zużytych substratów i ciepła, które jest generowane w reakcjach zachodzących w ogniwie, a także w celu konwersji wytwarzanej mocy prądu stałego w regulowany prąd stały lub prąd zmienny w zależności od rodzaju odbiornika. W celu utrzymania dużej sprawności i uniknięcia spadku napięcia generowanego przez ogniwo, system sterowania musi utrzymywać właściwą temperaturę pracy, wilgotność membrany i ciśnienie gazów reakcyjnych po obu stronach membrany. Projektowanie i optymalizacja pomocniczych źródeł prądu jest również ważnym zadaniem badawczym.

Nadmiar tlenu po stronie katodowej ogniwa może powodować straty mocy, doprowadzając do zmniejszenia mocy netto systemu. Z drugiej strony ogniwa paliwowe zasilane zbyt małym strumieniem tlenu reagują pogorszeniem pracy systemu.

Uwzględniając nieliniowe i zmienne w czasie charakterystyki ogniw paliwowych PEM, trudnym zadaniem jest utrzymanie współczynnika nadmiaru powietrza w odpowiednim zakresie, szczególnie w stanach dynamicznych.

System zasilania powietrzem, oparty na zespole silnik elektryczny/sprężarka, wnosi duże obciążenie do sprawności całego systemu ogniw paliwowych. Obecnie stosowane zespoły tego typu zużywają aż do 25% energii wytwarzanej na wyjściu z systemu ogniw paliwowych. Taki układ stanowi aż do 80% zużycia energii przez wszystkie układy dodatkowe. A zatem, optymalizacja zużycia paliwa w takim systemie ogniw paliwowych wymaga przebadania i zamodelowania podsystemu zasilania powietrzem.

Sterowaniem przepływem powietrza w niskociśnieniowych systemach ogniw paliwowych typu PEM warto zajmować się także z tego względu, że stanowią one większą część rynku w zakresie przydomowych generatorów energii elektrycznej o mocy do 5 kW. Przykładem jest moduł ogniw paliwowych Nexa

kanadyjskiej firmy Ballard. Analiza literatury wykazała również zalety takich ogniw w zastosowaniach samochodowych.

W przeciwieństwie do bibliografii systemów wysokociśnieniowych, w literaturze brakuje teoretycznych i empirycznych zależności napięcia czy mocy netto systemu niskociśnieniowego od współczynnika nadmiaru powietrza po stronie katodowej. Pomimo świadomości dotyczącej zmienności charakterystyk systemów ogniw paliwowych, w dalszym ciągu bardzo rzadko wykorzystuje się algorytmy i techniki adaptacyjne w celu optymalizacji ich pracy. Doświadczenia związane z rozwojem systemów wysokociśnieniowych podpowiadają, że badania modelowe mogą okazać się niezwykle ważnym etapem nie tylko do zrozumienia zachowania się układu, ale także projektowania bazującej na modelu metodologii sterowania przepływem powietrza. Przegląd literatury wyraźnie wskazuje, że matematyczny model ogniwa paliwowego występuje jako istotny element procesu projektowania sterownika.

W powyższych rozważaniach rozwinięty został model głównych elementów ogniwa paliwowego i zostały zaprezentowane problemy związane ze sterowaniem strumieniem powietrza zasilającym stos ogniw paliwowych. Badania symulacyjne i eksperymentalne wykazały, że dla poszczególnych obciążeń prądowych stosu ogniw istnieje optymalna wartość współczynnika nadmiaru powietrza λ , której odpowiada maksimum mocy netto. Ze względu na dużą niepowtarzalność pracy ogniw paliwowych wartość optymalna współczynnika nadmiaru powietrza λ może się jednak zmieniać w czasie. Jeżeli do systemu sterowania wprowadzi się wskaźnik jakości oparty na maksymalizacji mocy netto produkowanej przez ogniwo a następnie dzięki zastosowaniu algorytmów adaptacyjnych utrzyma się pracę ogniwa w punkcie optymalnym, można zmniejszyć uchyb statyczny i dynamiczny procesu sterowania oraz zwiększyć sprawność ogólną całego systemu.

Tak rozwinięty model może służyć jako narzędzie do testowania algorytmów sterujących rzeczywistym ogniwem paliwowym. Pozwoli to zarówno zmniejszyć czas potrzebny na ich kalibrację, jak i zmniejszyć koszty związane z pracą rzeczywistego stanowiska badawczego. Model stanowi także przydatne narzędzie dydaktyczne, gdyż możliwe są zmiany ustawień pracy systemu, łatwe dodawanie i wyłączanie poszczególnych modułów oraz śledzenie on-line parametrów pracy systemu ogniw paliwowych. Wszystko to ma ułatwić zrozumienie fenomenu zjawisk fizycznych, zachodzących podczas pracy takiego systemu.

8. LITERATURA

1. Adamiec M.: *Analiza zastosowania energii odnawialnej w systemach napędowych z wykorzystaniem alkalicznego ogniwa paliwowego*, Rozprawa doktorska, Politechnika Lubelska - Wydział Mechaniczny, Lublin 2005.
2. Akbari M. H., Rismanchi B.: *Numerical investigation of flow field configuration and contact resistance for PEM fuel cell performance*, Renewable Energy Nr 33, 2008, str. 1775–1783.
3. Babij M.: *Charakterystyka ogniwa paliwowego jako obiektu sterowania*, Praca magisterska, Politechnika Lubelska - Wydział Mechaniczny, Lublin 2005.
4. Baschuk J., Li X.: *A general formulation for a mathematical PEM fuel cell model*, Journal of Power Sources Nr 142, 2004, str. 134–153.
5. Bubnicki Z.: *Teoria i algorytmy sterowania*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
6. Bujło P.: *Polimerowe, superjonowe membrany dla ogniw paliwowych typu PEMFC*, Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska - Wydział Elektryczny, Wrocław 2006.
7. Corbo P., Migliardini F., Veneri O.: *Experimental analysis of a 20 kW PEM fuel cell system in dynamic conditions representative of automotive applications*, Energy Conversion and Management Nr 49, 2008, str. 2688–2697.
8. Corbo P., Migliardini F., Veneri O.: *Performance investigation of 2.4 kW PEM fuel cell stack in vehicles*, International Journal of Hydrogen Energy Nr 32, 2007, str. 4340 – 4349.
9. Cunningham J. M.: *Air System Management for Fuel Cell Vehicle Applications*, Michigan State University, 1996.
10. Danzer M., Wilhelm J., Aschemann H., Hofer E.: *Model-based control of cathode pressure and oxygen excess ratio of a PEM fuel cell system*, Journal of Power Sources Nr 176, 2008, str. 515–522.
11. DuPont™, Nafion® PFSA Membranes N-112, NE-1135, N-115, N-117, NE-1110 perfluorosulfonic acid polimer, Product information, 2004.

12. Eckl R., Zehntner W., Leu C., Wagner U.: *Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack*, Journal of Power Sources Nr 138, 2004, str. 137-144.
13. El-Enin S., Abdel-Salam O., El-Abd H.: *New electroplated aluminum bipolar plate for PEM fuel cell*, Journal of Power Sources Nr 177, 2008, str. 131–136.
14. El-Sharkh M., Rahman A., Alam M.: *Neural networks-based control of active and reactive power of a stand-alone PEM fuel cell power plant*, Journal of Power Sources Nr 135, 2004, str. 88–94.
15. Feldzensztajn A., Pacuła L., Pusz J.: *Wodór „paliwem” przyszłości*, Instytut Wdrożeń Technicznych, Gdańsk 2003.
16. *Fuel Cell Handbook*, Sixth edition, EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, DOE/NETL- 2002/1179.
17. Gelfi S., Stefanopoulou A., Pukrushpan J., Peng H.: *Dynamics of Low-Pressure and High-Pressure Fuel Cell Air Supply Systems*, Proceedings of the American Control Conference, 2003, str. 2049–2054.
18. Gencoglu M. T., Ural Z.: *Design of a PEM fuel cell system for residential application*, International Journal of Hydrogen Energy Nr 34, 2009, str. 524–548.
19. Grigoriev S., Kalinnikov A., Fateev V., Wragg A.: *Numerical optimization of bipolar plates and gas diffusion layers for PEM fuel cells*, Journal of applied Electrochemistry Nr 36, 2006, str. 991–996.
20. Gruzicic M., Chittajallu K.: *Optimization of the cathode geometry in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells*, Chemical Engineering Science Nr 59, 2004, str. 5883 – 5895.
21. Hauer K.: *Dynamic Interaction Between the Electric Drive Train and Fuel Cell System for the Case of an Indirect Methanol Fuel Cell Vehicle*, Institute of Transportation Studies – UC Davis, 2000, str. 3039.
22. Hwang J.J., Chang W.R., Weng F.B.: *Development of a small vehicular PEM fuel cell system*, International Journal of Hydrogen Energy Nr 33, 2008, str. 3801–3807.
23. Jang J., Yan W., Li H., Tai C.: *Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEM fuel cells with conventional flowfields*, International Journal of Hydrogen Energy Nr 33, 2008, str. 156 – 164.
24. Jeon D. H., Greenway S., Shimpalee S., Van Zee J. W. : *The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance*, International Journal of Hydrogen Energy Nr 33, 2008, str. 1052–1066.
25. Jones D., Grasset F., Marrony M., Rozière J., Glipa X.: *Control of water profile and development of dimensionally stable sulfonated polyaromatic PEMFC membranes*, Fuel Cells Bulletin, August 2005.

26. Karimi G., Baschuk J., Li X.: *Performance analysis and optimization of PEM fuel cell stacks using flow network approach*, Journal of Power Sources Nr 147, 2005, str. 162–177.
27. Kłonica M., Małek A.: *Wpływ wilgotności powietrza zasilającego na pracę ogniwa paliwowego typu PEM*, VII Międzynarodowe Sympozjum Studenckich Kół Naukowych „Inżynierowie Nowej Ery”, Lublin 15-16.05.2006 r., Materiały konferencyjne: *Inżynierowie nowej ery a zagadnienia technologii wytwarzania i materiałów*, str. 73 – 78.
28. Korneszczuk P.: *Analiza przepływu powietrza w układzie zasilania ogniwa paliwowego PEM*, Praca magisterska, Politechnika Lubelska - Wydział Mechaniczny, Lublin 2005.
29. Kulp G.: *A comparison of two air compressors for PEM fuel cell systems*, Blacksburg, Virginia, December 14, 2001.
30. Kuo J., Yen T., Chen C.: *Three-dimensional numerical analysis of PEM fuel cells with straight and wave-like gas flow fields channels*, Journal of Power Sources Nr 177, 2008, str. 96–103.
31. Laramie J., Dicks A.: *Fuel Cell Systems Explained*, Oxford Brookes University, UK, University of Queensland, Australia 2003.
32. Lee J., Lalk T.: *Modeling fuel cell stack systems*, Journal of Power Sources Nr 73, 1998, str. 229–241.
33. Lim T., Oh I., Kima S.: *A study on cathode structure and water transport in air-breathing PEM fuel cells*, Journal of Power Sources Nr 159, 2006, str. 1089–1094.
34. Lumkes J. H.: *Control strategies for dynamic systems. Design and implementation*, Marcel Dekker, Inc, 2002.
35. Małek A., Czarnigowski J., Wendeker M.: *Komputerowe wspomaganie projektowania systemu sterowania ogniwem paliwowym*, Konferencja Informatyka w technice i kształceniu, Lublin 19.05.2006 r., Materiały konferencyjne *Informatyka w technice – Tom 1 - 2006*, LTN 2006, str. 126 – 137.
36. Małek A., Kłonica M.: *Zadania układu zasilającego powietrzem ogniwo paliwowe typu PEM*, VII Międzynarodowe Sympozjum Studenckich Kół Naukowych *Inżynierowie Nowej Ery*, Lublin 15-16.05.2006 r. Materiały konferencyjne: *Inżynierowie nowej ery a zagadnienia konstruowania i badania pojazdów*, str. 119–123.
37. Małek A., Wendeker M., Taccani R.: *Analiza sterowania przepływem powietrza w systemie ogniw paliwowych typu PEM*, PTNSS Kongres – 2007, Kraków 20-23.05.2007. Materiały konferencyjne – specjalne wydanie *Silniki Spalinowe 2007–SC3. 2007–SC3-029(P07-C029)*, str. 319 – 325.
38. Małek A., Wendeker M.: *Sterowanie ekstremalne przepływem powietrza w systemie ogniw paliwowych typu PEM*, „Konferencja KONES 2006”, Nałęczów 10-13.09.2006 r. Materiały konferencyjne: *Journal of KONES, POWERTRAIN AND TRANSPORT*, Vol.13, No. 4 str. 325 –332.

39. Małek A.: *Adaptacyjne sterowanie samochodowym ogniwem paliwowym*, Praca magisterska. Politechnika Lubelska - Wydział Mechaniczny. Lublin 2003.
40. Małek A.: *Sterowanie ogniwem paliwowym jako jednostką napędową pojazdu*, Materiały konferencyjne: *Współczesne technologie w budowie maszyn*, Lublin 3 – 4 czerwiec 2004 r.
41. Maxoulis C., Tsinoglou D., Koltsakis G.: *Modeling of automotive fuel cell operation in driving cycles*, Energy Conversion and Management Nr 45, 2004, str. 559–573.
42. Merkisz J., Pielecha I.: *Alternatywne paliwa i układy napędowe pojazdów*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2004.
43. Mustata R., Valino L., Barreras F., Gil M. I., Lozano A.: *Study of the distribution of air flow in a proton exchange membrane fuel cell stack*, Journal of Power Sources Nr 192, 2009, str. 185–189.
44. Nexa™ *Power Module User's Manual*, June 16, 2003.
45. Pathapati P., Xue X., Tang J.: *A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system*, Renewable Energy Nr 30, 2005, str. 1–22.
46. Philipps S.P., Ziegler C.: *Computationally efficient modeling of the dynamic behavior of a portable PEM fuel cell stack*, Journal of Power Sources Nr 180, 2008, str. 309–321.
47. Pukrushpan J., Peng H., Stefanopoulou A.: *Control – Oriented Modeling and analysis for automotive fuel cell systems*, Mechanical Engineering Department, University of Michigan, Ann Arbor, 2003.
48. Pukrushpan J., Peng H., Stefanopoulou A.: *Control of Fuel Cell Breathing: Initial Results on the Oxygen Starvation Problem*, IEEE Control Systems Magazine, 2004.
49. Pukrushpan J., Peng H., Stefanopoulou A.: *Simulation and analysis of transient fuel cell system based on dynamic reactant flow model*, Proceedings of IMECE'02, 2002 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition, November 17-22, 2002, New Orleans, Louisiana, USA, IMECE2002-DSC-32051.
50. Pukrushpan J., Stefanopoulou A., Peng H.: *Modeling and control for PEM fuel cells stacks systems*, American Control Conference TP09-2, 2002.
51. Pukrushpan J., Stefanopoulou A., Varigonda S.: *Control-oriented model of an integrated fuel cell stack and fuel processor system*, Mechanical Engineering Department, University of Michigan, Ann Arbor, 2003.
52. Rodatz P.: *Dynamice of the polymer electrolyte fuel cell: experiments and model-based analysis*, Rozprawa doktorska, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2003, Diss. ETH Nr 15320.
53. Rowe A., Li X.: „*Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells*”, Journal of Power Sources Nr 102 (2001) 82–96.

54. Sochan A.: *Dobór parametrów pracy silnika spalinowego o zapłonie iskrowym z obiegami Atkinsona w hybrydowym układzie napędowym*, Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska - Wydział Mechaniczny, Kraków 2008.
55. Stühler W., Stenger H., Keim M.: *United States Patent Nr US6,180,271 B1*, Jan.30.2001.
56. Surygąła J.: *Wodór jako paliwo*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2008.
57. Tsourapas V., Sun J., Stefanopoulou A.: *Modeling and Dynamics of a Fuel Cell Combined Heat Power System for Marine Applications*, Department of Naval Architecture and Marine Engineering, University Of Michigan, 2004.
58. Uzunoglu M., Onar O., Alam M.: *Dynamic behavior of PEM FCPPs under various load conditions and voltage stability analysis for stand-alone residential applications*, Journal of Power Sources Nr 168, 2007, str. 240–250.
59. Vahidi A., Stefanopoulou A., Peng H.: *Model Predictive Control for Starvation Prevention in a Hybrid Fuel Cell System*, IEEE Proceedings of 2004 American Control Conference, 2004.
60. Varigonda S., Stefanopoulou A., Pukrushpan J.: *Challenges in fuel cell power plant control: The role of system level dynamic model*, Mechanical Engineering Department, University of Michigan, Ann Arbor, 2003.
61. Wahdamea B., Candusso D., Kauffmann J.: *Study of gas pressure and flow rate influences on a 500W PEM fuel cell, thanks to the experimental design methodology*, Journal of Power Sources Nr 156, 2006, str. 92–99.
62. Wang E., Shi P., Du C.: *Novel self-humidifying MEA with water transfer region for PEM fuel cells*, Fuel Cells Bulletin, January 2008.
63. Wang L., Liu H.: *Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields*, Journal of Power Sources Nr 134, 2004, str. 185–196.
64. Wang Q., Song D., Navessin T., Holdcroft S., Liu Z.: *A mathematical model and optimization of the cathode catalyst layer structure in PEM fuel cells*, Electrochimica Acta Nr 50, 2004, str. 725–730.
65. Wang X., Duanb Y., Yan W., Peng X.: *Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field design*, Journal of Power Sources Nr 175, 2008, str. 397–407.
66. Wellstead P., Scotson P.: *Self-tuning extremum control*, IEE Proceedings, Vol. 137, D, Nr 3, May 1990.
67. Wendeker M., Małek A., Czarnigowski J., Taccani R., Boulet P., Breaban F.: *Adaptive airflow control of the PEM fuel cell system*, SAE 2007-01-2012, 2007.
68. Wendeker M., Taccani R., Małek A., Czarnigowski J.: *Adaptive control of the fuel cell system*, Proceedings of HYPOTHESIS V, 7-10 września 2003 r., Porto Conte, Sardinia, Włochy, str. 717 –726.

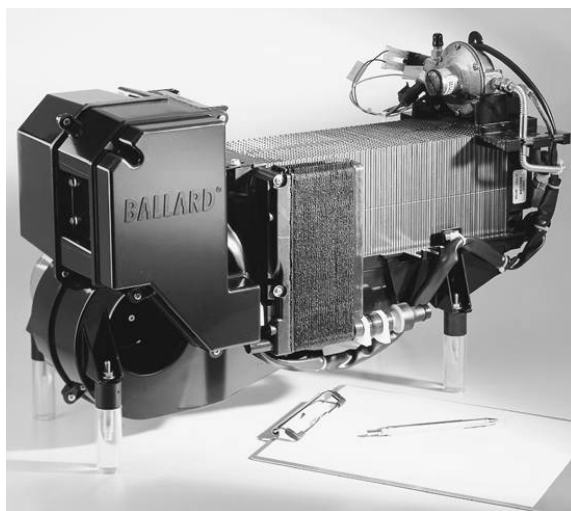
69. Wendeker M.: *Adaptacyjne sterowanie wtryskiem benzyny w silniku samochodowym*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2000.
70. Wendeker M.: *Sterowanie napętnianiem w silniku samochodowym*, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin, 1999.
71. Wu J., Yuan X. Z., Martin J. J.: *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*, Journal of Power Sources Nr 184, 2008, str. 104–119.
72. Zhang J., Liu G., Yu W., Ouyang M.: *Adaptive control of the airflow of a PEM fuel cell system*, Journal of Power Sources Nr 179, 2008, str. 649–659.
73. Zhang Y., Ouyang M., Lu Q., Luo J., Li X.: *A model predicting performance of proton exchange membrane fuel cell stack thermal systems*, Applied Thermal Engineering Nr 24, 2004, str. 501–513.
74. Zhang Y., Pitchumani R.: *Numerical studies on an air-breathing proton Exchange membrane (PEM) fuel cell*, International Journal of Heat and Mass Transfer Nr 50, 2007, str. 4698–4712.
75. Zhou T., Liu H.: *A 3D model for PEM fuel cells operated on reformat*, Journal of Power Sources Nr 138, 2004, str. 101–110.
76. Zoua J., Peng X., Yan W.: *Dynamic analysis of gas transport in cathode side of PEM fuel cell with interdigitated flow field*, Journal of Power Sources Nr 159, 2006, str. 514–523.

Strony internetowe:

77. Ballard Power Systems inc. Annual information form. March 31, 2003 [dostęp 9 marca 2006]. Dostępny w World Wide Web: www.ballard.com
78. Ballard technology “Road map” [dostęp 9 marca 2006]. Dostępny w World Wide Web: www.ballard.com/be_informed/fuel_cell_technology/roadmap,
79. How the Ballard fuel cell works [dostęp 15 czerwca 2006]. Dostępny w World Wide Web: www.ballard.com/be_informed
80. Fuel cell stack [dostęp 2 sierpnia 2010]. Dostępny w World Wide Web: <http://www.comsol.com/showroom/gallery/328/>

9. ZAŁĄCZNIK 1. SYSTEM OGNIW PALIWOWYCH NEXA

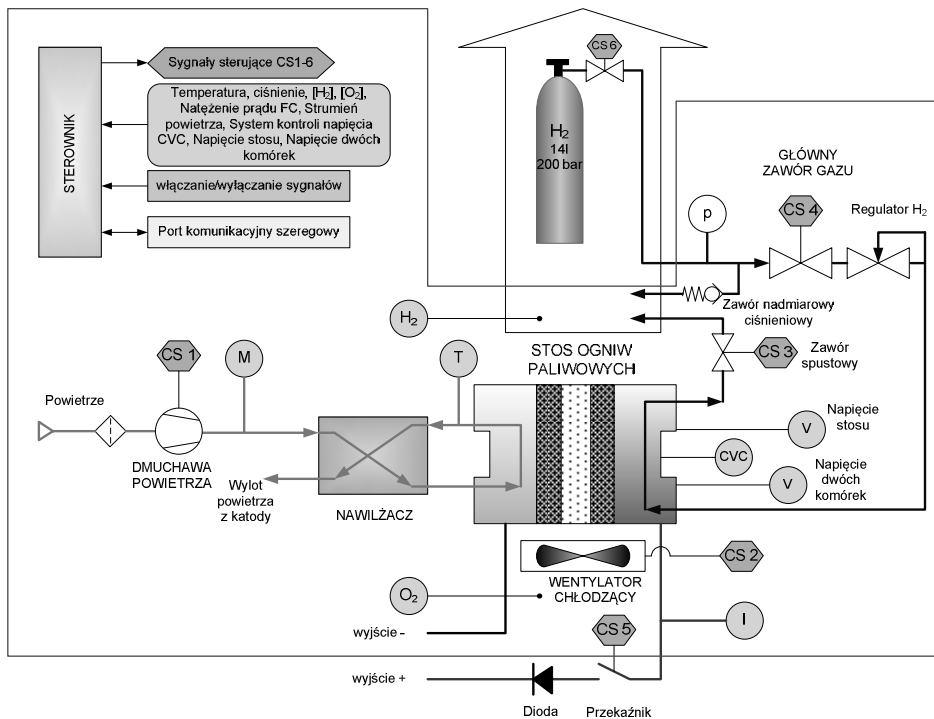
Obiektem badań był moduł ogniw paliwowych o nazwie handlowej Nexa wyprodukowany przez kanadyjską firmę Ballard (rysunek 9.1). Jest to pierwszy komercyjny moduł generowania mocy bazujący na ogniwach paliwowych typu PEM, niewielki (długość x szerokość x wysokość – 56 x 25 x 33 cm, masa 13 kg), łatwy w eksploatacji i w pełni zautomatyzowany. Został zaprojektowany do współpracy z urządzeniami stacjonarnymi jako zasilanie awaryjne. System może być połączony z odbiornikami gospodarstwa domowego. System Nexa nie jest przeznaczony do zastosowań medycznych i do pracy w warunkach ekstremalnych. Po zastosowaniu zewnętrznego układu zasilania w paliwo, praca układu jest ciągła i ograniczona jedynie pojemnością butli z wodorem. Używając wodoru jako paliwa, system Nexa jest cichy (≤ 72 dB) i nie emituje szkodliwych związków do atmosfery, co pozwala na zastosowania wewnątrz pomieszczeń zamkniętych. Cieszy się szczególnym powodzeniem wśród zespołów naukowych, rozpoczynających badania nad ogniwami paliwowymi.



Rys. 9.1. Moduł Nexa firmy Ballard [44]

Dane techniczne:	
- rok produkcji	październik 2001
- model	310-0027-02
- maksymalna moc netto	1200 W
- natężenie prądu	0 – 46 A
- wytwarzane napięcie	46 – 26 V
- typ ogniw paliwowych	PEM
- liczba ogniw paliwowych w stosie	47
- powierzchnia czynna ogniwa	100 cm ²
- temperatura pracy	65 °C

Moduł Nexa zawiera podstawowe układy zasilania (wodoru, powietrza zasilającego i powietrza chłodzącego) potrzebne do prawidłowego działania systemu. Wykorzystując sygnały pomiarowe z czujników pokładowych, sterownik monitoruje parametry pracy systemu. Moduł Nexa zawiera także system zapewniający bezpieczną pracę wewnątrz pomieszczeń zamkniętych. Na rysunku 9.2 przedstawiono schemat modułu Nexa.



Rys. 9.2. Schemat modułu Nexa [44]

9.1. UKŁAD ZASILANIA POWIETRZNEGO

Dmuchała typu Roots dostarcza powietrze do stosu ogniów paliwowych w celu podtrzymania zachodzących w nim reakcji. Filtr zasysanego powietrza chroni dmuchawę i pozostałe elementy układu powietrznego przed cząstkami stałymi znajdującymi się w powietrzu. Prędkość obrotowa dmuchawy jest regulowana w taki sposób, aby zapewnić odpowiednią wartość strumienia powietrza zależnie od aktualnego obciążenia. Większe obciążenie prądowe wymaga dostarczenia większego strumienia powietrza. Znajdujący się przed dmuchawą przepływomierz mierzy strumień przepływającego powietrza.

9.2. UKŁAD ZASILANIA WODOROWEGO

Układ zasilania w paliwo wodorowe, pokazany na rysunku 9.2, reguluje i monitoruje ilość dostarczanego wodoru do komórek stosu ogniwa paliwowego. Podsystem zasilania w wodór składa się z następujących komponentów:

- butli ze sprężonym wodorem (objętość 14 dm³, ciśnienie maksymalne 20 MPa),
- reduktora ciśnienia, który utrzymuje ciśnienie wodoru na wejściu do regulatora w zakresie 200 – 1500 kPa,
- regulatora ciśnienia, który utrzymuje stałe ciśnienie wodoru 160 kPa podczas działania systemu,
- zaworu nadmiarowego ciśnienia, który zabezpiecza wlot do systemu ogniów przed nadmiernym ciśnieniem (ciśnienie otwarcia 2400 kPa),
- zaworu elektromagnetycznego odcinającego dopływ paliwa podczas wyłączania systemu,
- detektora wycieku wodoru, który umieszczony w układzie zasilania ostrzega i wyłącza system Nexa, jeżeli koncentracja wodoru zbliża się do 25 % dolnej granicy palności.

Regulator ciśnienia nieustannie uzupełnia wodór, który jest zużywany podczas reakcji w komórkach ogniwa. Azot i woda zawarte w strumieniu powietrza powoli migrują przez membranę komórki ogniwa i stopniowo gromadzi się w strumieniu wodoru. Akumulacja azotu i wody na anodzie pogarsza parametry pracy ogniwa. System został wyposażony zatem w zawór oczyszczający, który umożliwia wypłukanie nagromadzonych zanieczyszczeń, a przez to przywrócenie pełnych osiągnięć ogniwa. Podczas przepłukiwania anody występuje niepożądany wyciek czystego wodoru. Czysty wodór, który jest wówczas tracony, stanowi jednak mniej niż 1 % całkowitego zużycia tego składnika. Składniki zanieczyszczenia objętości anody wraz z wodorem są odprowadzane do strumienia chłodzącego ogniwo paliwowe. Wodór dyfunduje w strumieniu powietrza i rozcieńcza się do poziomu poniżej granicy

palności. Trójelektrodowy czujnik wycieku wodoru (o zakresie działania 0 – 4 % i czułości 1 – 2,5 nA/ppm), umieszczony przy wylocie powietrza chłodzącego, używany jest do sprawdzenia, czy granica palności nie została przekroczona. Jest to jedna z cech zapewniających bezpieczną pracę modułu Nexa w pomieszczeniach zamkniętych.

9.3. UKŁAD CHŁODZENIA

System ogniw paliwowych Nexa jest chłodzony powietrzem. Wentylator chłodzący jest umieszczony w obudowie jednostki i wytwarza strumień powietrza, który chłodzi ogniwo przepływając przez system pionowych kanałów. Temperatura pracy ogniwa paliwowego jest utrzymywana na poziomie 65 °C przez zmianę prędkości obrotowej wentylatora chłodzącego. Temperatura stosu ogniw paliwowych jest mierzona na wylocie z katody – jak to jest pokazane na rysunku 3.4. Gorące powietrze z układu chłodzenia może być wykorzystane w systemie. Praktycznym przykładem może być użycie gorącego powietrza do uwalniania wodoru zgromadzonego w wodorkach metali. Powietrze to może być także użyte do podgrzewania innych elementów układu. Układ chłodzenia jest używany do rozproszenia zanieczyszczeń nagromadzonych na anodzie. Zanieczyszczenia (w tym niewielkie ilości wodoru) są odprowadzane do chłodzącego powietrza przez zawór elektromagnetyczny (patrz rysunek 9.2).

9.4. ELEKTRONICZNY SYSTEM STEROWANIA

Praca systemu ogniw paliwowych Nexa jest zautomatyzowana dzięki elektronicznemu systemowi sterującemu. Komputer sterujący otrzymuje sygnały wejściowe od czujników pokładowych. Ciągłym pomiarem objęto:

1. temperaturę stosu ogniw paliwowych,
2. napięcie stosu ogniw paliwowych,
3. prąd brutto stosu ogniw paliwowych (zawierający straty bierne związane z napędem urządzeń pomocniczych w module),
4. ciśnienie paliwa wchodzącego do modułu (na wlocie do regulatora ciśnienia),
5. procentową wartość alarmowej ilości wycieku wodoru (gdzie 100% wynosi 10000 ppm lub 25% dolnej granicy palności DGP),
6. zużycie paliwa (względne, od chwili rozpoczęcia pracy),
7. stężenie tlenu w otaczającym ogniwo powietrzu (mierzone w okolicy sterownika),
8. temperaturę powietrza otoczenia (mierzoną w okolicy sterownika),

9. napięcie pracy dmuchawy powietrza,
10. status pracy dmuchawy powietrza,
11. status pracy wentylatora chłodzącego,
12. współczynnik nadmiaru powietrza (obliczany z przepływu powietrza i pobieranego prądu).

Status wejścia do panelu sterującego ma także system sprawdzania napięcia poszczególnych cel ogniwa (CVC). Sygnał kontrolny z tego systemu warunkuje dalszą pracę ogniwa.

Czujnik tlenu znajdującego się w powietrzu otaczającym system jest umieszczony w panelu sterowania. Sygnał z tego czujnika jest przesyłany do sterownika, żeby zapewnić bezpieczną pracę osobie obsługującej system. Jeżeli stężenie tlenu spadnie poniżej granicy, przy której może nastąpić omdlenie, praca systemu zostanie zakończona.

Analogowe i cyfrowe wyjścia sygnałów sterujących są wysyłane z panelu sterującego w celu regulacji pracy systemu. Polecenia sterujące są wysyłane aby zamknąć lub otworzyć zawór elektromagnetyczny regulujący dopływ wodoru i zaworu elektromagnetycznego upustowego dla zanieczyszczeń zgromadzonych w anodzie. Prędkość obrotowa dmuchawy jest regulowana na podstawie prądu obciążającego ogniwo. Prędkość obrotowa wentylatora chłodzącego jest również sterowana w celu regulacji temperatury stosu ogniw. Zewnętrzny przełącznik przeciążeniowy jest otwierany lub zamykany przez sterownik w celu kontroli poboru prądu ze stosu. Układ sterujący także wysyła sygnał do otwarcia lub zamknięcia zewnętrznego zaworu elektromagnetycznego w celu izolacji systemu magazynowania wodoru w zbiornikach, kiedy układ nie pracuje.

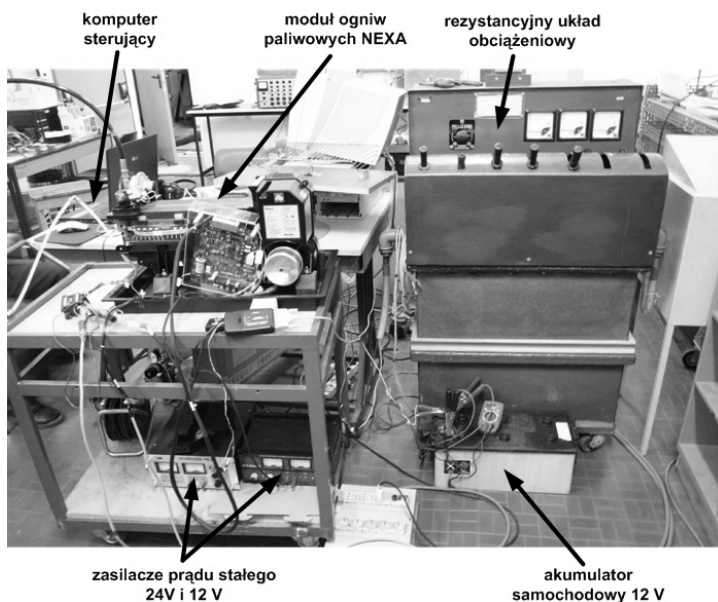
Komunikacja z czujnikami i urządzeniami wykonawczymi modułu przebiega zawsze przez panel sterowania. Sygnały włączające i wyłączające są wysyłane do panelu sterującego w czasie startu i zatrzymania pracy modułu. Sterownik komunikuje się z zewnętrznymi urządzeniami używając łącza RS-485. Dane transmitowane z panelu sterowania zawierają status i informacje wykonawcze. Sterownik w sposób ciągły transmituje dane z częstotliwością około 5 Hz. Transmitowane dane zawierają kody statusu, kody ostrzegawcze i kody alarmowe. Dodatkowo parametry pracy systemu ogniw paliwowych są przekazywane do celów monitoringu i wyświetlania.

10. ZAŁĄCZNIK 2. STANOWISKO BADAWCZE SYSTEMU OGNIW PALIWOWYCH

W niniejszym załączniku przedstawiono opis stanowiska badawczego systemu ogniw paliwowych (rysunek 10.1) oraz opracowany pod kierunkiem autorów elektroniczny sterownik i oprogramowanie badawcze.

W skład stanowiska badawczego wchodzi następujące układy:

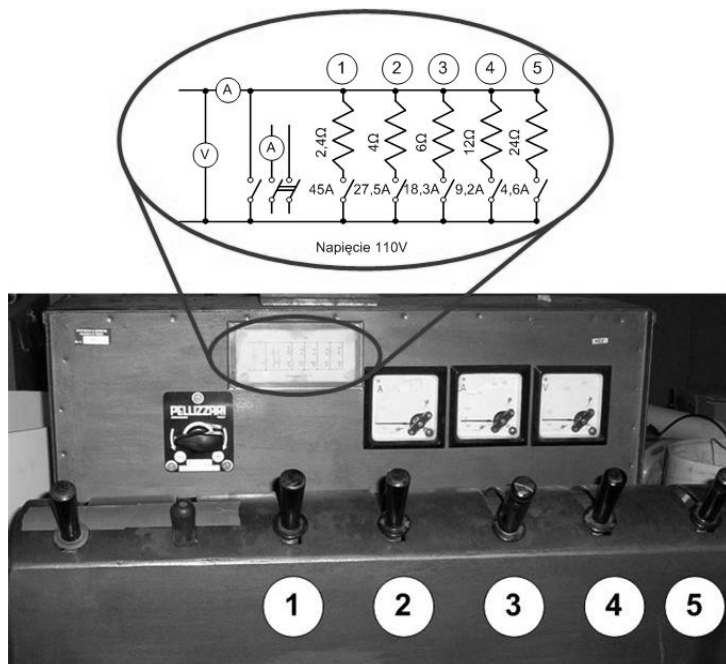
- rezystancyjny układ obciążeniowy,
- moduł ogniw paliwowych Nexa,
- dodatkowe opomiarowanie badawcze,
- dodatkowy sterownik badawczy zarządzający zasilaniem stosu ogniw paliwowych w powietrze,
- komputer rejestrująco – sterujący.



Rys. 10.1. Widok stanowiska do badań ogniw paliwowych znajdującego się na Wydziale Mechanicznym Uniwersytetu w Trieście (Włochy)

10.1. REZYSTANCYJNY UKŁAD OBCIĄŻENIOWY

Do obciążania ogniwa wykorzystano rezystancyjny układ obciążeniowy (rysunek 10.2). W zależności od wymaganego obciążenia dołączano lub odłączało poszczególne rezystory tak, aby uzyskać zakładaną wartość prądu.



Rys. 10.2. Zespół rezystorów obciążających stos ogniw paliwowych (zamieszczono schemat elektryczny)

Kombinacja włączania poszczególnych dźwigni pozwoliła na uzyskanie sześciu stopni obciążenia rezystancyjnego ogniwa, które zostały zamieszczone w tabeli 10.1. Rezystory w szafie są połączone ze sobą równolegle, zatem rezystancję układu przy włączeniu poszczególnych dźwigni można obliczyć ze wzoru:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} \quad (10.1)$$

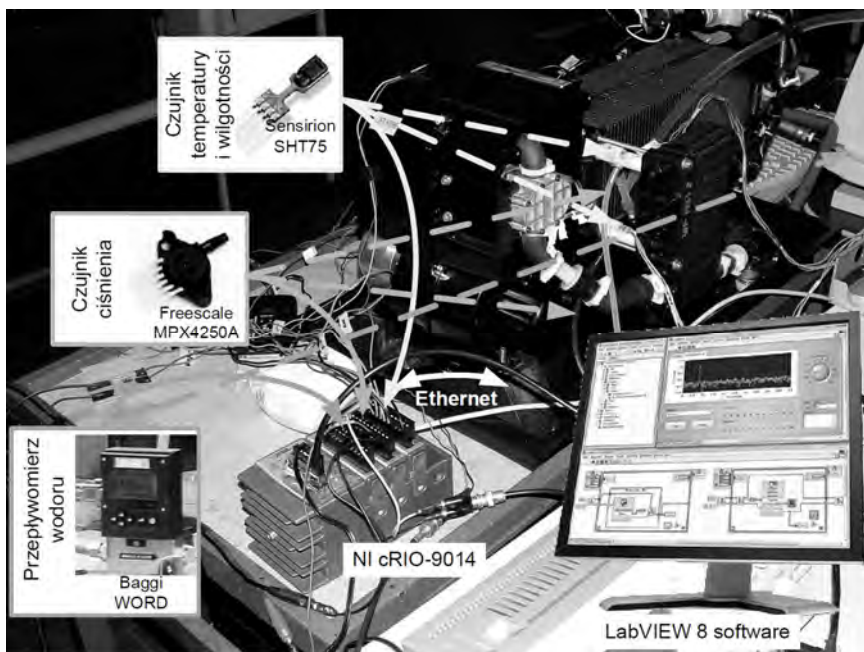
Na rezystancję całkowitą układu obciążeniowego składa się również rezystancja wewnętrzna stosu ogniw paliwowych a także rezystancja przewodów łączących go z układem obciążeniowym, których suma wynosi około 45 Ω , i zmienia się w niewielkim zakresie wraz z temperaturą.

Tabela 10.1. Wartości prądu obciążającego ogniwo paliwowe

Kombinacja dźwigni szafy	Rezystancja szafy [Ω]	Opór wewnętrzny ogniwa [Ω]	Zmierzona rezystancja układu [Ω]	Prąd [A]
4+5	8	≈ 45	6,6	5,8
3+4	4		3,5	10,5
2+4+5	2,6		2,3	15,2
2+3+4+5	1,8		1,6	20,5
1+3+4+5	1,4		1,3	25,2
1+2+3+4+5	1		0,9	32,5

10.2. BADAWCZE SYSTEMY POMIAROWE

Oprócz standardowego wyposażenia pomiarowego system ogniw paliwowych Nexa został wyposażony w dwa cyfrowe czujniki zintegrowanego pomiaru wilgotności względnej i temperatury, dwa czujniki ciśnienia oraz przepływomierz wodoru. Czujniki wilgotności, temperatury i ciśnienia zostały umieszczone w strategicznych miejscach układu w celu kontroli parametrów powietrza zasilającego system ogniw (rysunek 10.3). Membrany polimerowe ogniw paliwowych są bardzo wrażliwe na przegrzanie oraz zbyt wysuszenie. Obie sytuacje mogą doprowadzić do przyspieszonej utraty właściwości, a tym samym do skrócenia czasu życia ogniwa. Ponadto zbyt wysokie ciśnienie może doprowadzić do przerwania membran. Ciągły monitoring, zwłaszcza podczas stanów dynamicznych, pozwolił na dokładne poznanie systemu i unikanie sytuacji niebezpiecznych.



Rys. 10.3. Miejsca umieszczenia czujników pomiarowych i schemat przepływu informacji

Zakres pomiarowy i dokładność użytych czujników został dobrany odpowiednio do wymogów badań. Niektóre parametry elementów systemu pomiarowego zebrano w tabeli 10.2.

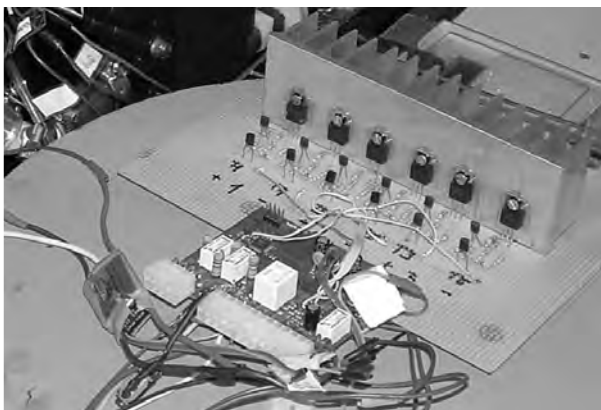
Tabela 10.2. Wybrane parametry czujników pomiarowych

Rodzaj czujnika	Producent	Typ	Zakres pomiarowy	Dokładność	Sygnal na wyjściu
Zintegr. temp. i wilgotności	Sensirion	SHT75	- 40–124 °C	1 %	Cyfrowy
			0–100 RH	3 %	
Ciśnienia	Freescale	MPX4 250A	20–250 kPa	1,5 % dla 0–85 °C	0,2–4,9 V
Przepływomierz	Baggi	Word	0–50 l/min	0,001 l/min	Cyfrowy

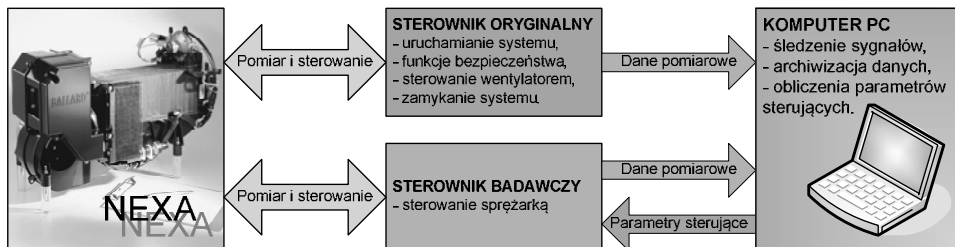
Sygnaly wyjściowe z czujników zostały następnie przetworzone za pomocą kontrolera NI cRIO-9014 i przesłane via Ethernet do komputera PC. Zainstalowane na nim oprogramowanie LabVIEW 8 umożliwiło wyświetlanie w czasie rzeczywistym przebiegu mierzonych sygnałów i ich archiwizację na twardym dysku.

10.3. STEROWNIK BADAWCZY

Pod kierunkiem autora został opracowany i wykonany sterownik badawczy (rysunek 10.4), który, współpracując z regulatorem prędkości obrotowej silnika bezszczotkowego, zmieniał wydatek powietrza [35]. W tym samym czasie do wyjścia sterującego sterownika oryginalnego podłączono inny silnik bezszczotkowy. Takie podejście umożliwiło testowanie wszelkiego rodzaju metod sterowania wydatkiem powietrza bez względu na procedury zapisane na stałe w pamięci sterownika oryginalnego (rysunek 10.5).



Rys. 10.4. Wygląd sterownika badawczego



Rys. 10.5. Schemat przepływu informacji w układzie badawczym

Układ badawczy zbudowany został w konfiguracji umożliwiającej zastosowanie algorytmów sterowania na komputerze PC. Zasada pracy układu opierała się zatem na ciągłej wymianie informacji między sterownikiem a komputerem PC. Komunikacja odbywała się z częstotliwością 5 Hz. Konfiguracja układu sterownik badawczy – komputer PC została opracowana w taki sposób, że algorytm sterowania podzielono na moduł przetwarzający sygnały pomiarowe i realizujący sygnały sterujące (moduł umieszczony w programie sterownika) oraz moduł analizujący sygnały pomiarowe i dokonujący obliczeń sygnałów sterujących (moduł znajdujący się w komputerze PC).

11. ZAŁĄCZNIK 3. MODEL OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM

11.1. ROZWÓJ MODELOWANIA OGNIW PALIWOWYCH PEM

Pierwsze lata XXI wieku charakteryzuje wzrost zainteresowania badaniami modelowymi ogniw paliwowych [75, 4, 64, 73, 53, 41]. Wynikało to z faktu, że ogniwa były jeszcze bardzo drogie i jedynie nieliczne ośrodki badawcze dysponowały systemami o mocy kilkudziesięciu kilowatów, które mogły zostać użyte do napędu prototypowych pojazdów wodorowych. Zazwyczaj badaniom poddawane były stosy ogniw PEM składające się z kilku komórek w celu wyznaczenia charakterystyk statycznych i dynamicznych. Następnie tworzono modele zachowania się poszczególnych komponentów takich systemów. Ze względu na mnogość i różnorodność powstałych w tym czasie modeli ogniw paliwowych, zostaną wymienione i opisane tylko te, które miały kluczowe znaczenie w wyjaśnianiu zjawisk zachodzących w poszczególnych elementach systemu i rozwoju technik sterowania ogniwem paliwowym.

Model opisany w pracy [29] jest przykładem modelu statycznego, który może być wykorzystany podczas projektowania systemu generowania mocy opartego na ogniwach paliwowych. Został sporządzony dla samochodowego ogniwa PEM o mocy 60 kW. Dane modelowe mogą być użyte, aby odpowiednio dobrać rodzaj i wielkość sprężarki, nawilżacza czy chłodnicy. Model został napisany w całości za pomocą równań, opisujących procesy, które zachodzą w poszczególnych komponentach systemu ogniw paliwowych. Można stwierdzić, że niniejsza praca jest podsumowaniem badań nad samochodowym ogniwem paliwowym przeprowadzonych w latach 1998 – 2000 [21, 32]. W pracy [29] autor porównał parametry pracy i osiągi systemu dla dwóch rodzajów sprężarek zasilających w powietrze ogniwo paliwowe typu PEM. Pierwszą z nich była turbosprężarka pracująca ze stosem ogniw paliwowych w układzie hybrydowym, w którym możliwe jest odzyskiwanie energii gazów

wylotowych ze strony katodowej. Drugą była sprężarka dwu-śrubowa firmy Opcon, która jest często stosowana w systemach ogniw paliwowych. Obie sprężarki zapewniają zasilanie strony katodowej ogniwa pod ciśnieniem do 3 bar.

Wspomniana już wcześniej grupa badawcza z Uniwersytetu w Michigan pod kierownictwem prof. Anny Stefanopoulou stworzyła pierwszy dynamiczny model samochodowego ogniwa paliwowego typu PEM. Autorzy zerwali z podejściem, na jakim były oparte modele statyczne, które miały typowe zastosowanie do określonej grupy komponentów. Modele te reprezentowały każdy element taki jak sprężarka, wymiennik ciepła, nawilżacz czy wentylator chłodzący, w postaci zależności statycznych lub map sprawności. Nowe modele dynamiczne opisane w publikacjach [50, 49, 47, 48, 60] były już modelami ukierunkowanymi na sterowanie (*od ang. control – oriented models*), które pomogły zrozumieć zachowanie się układu w stanach nieustalonych. Dzięki takim cechom możliwy był rozwój, bazującej na modelu, metodologii sterowania ogniwem paliwowym. Autorzy przebadali na rzeczywistym stanowisku badawczym oraz na stanowisku symulacyjnym wiele zarówno klasycznych, jak i nowatorskich technik sterowania. Celem sterowania było utrzymanie stałej wartości współczynnika nadmiaru tlenu po stronie katodowej [50]. Jest to odpowiednie podejście w przypadku wysokociśnieniowych ogniw typu PEM. Aby zrealizować ten cel, autorzy wykorzystali statyczne sterowanie ze sprzężeniem zwrotnym i dynamiczne sterowanie predykcyjne [49], sterowanie predykcyjne z wykorzystaniem statycznych map [47] oraz połączenie wszystkich wcześniej wymienionych technik [48]. We wspomnianych artykułach badano wysokociśnieniowy system ogniw paliwowych nie zawierający pomocniczych baterii i kondensatorów.

W artykule [68] przedstawiono ciekawe podejście do dynamicznego modelowania systemów ogniw paliwowych. Zamiast przedstawiania pewnych zależności występujących w takich układach za pomocą map i potrzebujących dużej mocy obliczeniowej aproksymatorów, autorzy wykorzystali do tego sieci neuronowe [14]. Okazały się one bardzo przydatne do modelowania charakterystyki sprężarki, wymagającego zastosowania sieci o dwóch wejściach i jednym wyjściu. Dzięki modułowej budowie modelu istnieje również możliwość szybkiego dodawania i odłączania poszczególnych modułów, które zazwyczaj odpowiadają jednemu elementowi systemu. Model ten charakteryzuje się ponadto możliwością łatwego dopasowywania do mocy badanego układu. Autorzy zastosowali klasyczne sterowanie PID i jednoparametryczne sterowanie adaptacyjne do zapewnienia stałej wartości współczynnika nadmiaru tlenu po stronie katodowej.

Aby zapobiec nadmiernemu zubożeniu w tlen i możliwości jednoczesnego szybkiego dopasowywania się do dowolnego poziomu obciążenia, zaproponowano użycie pomocniczego źródła małej mocy, które mogłoby szybko reagować na nagłe zmiany prądu obciążającego ogniwo. Takimi źródłami mocy

są akumulator lub ultrakondensator. Mogą być one użyte w układzie równoległym z ogniwem paliwowym w sytuacji dużego zapotrzebowania na prąd, w warunkach małego obciążenia zaś mogą być ładowane poprzez ogniwo. W artykule [59] zostało opisane użycie sterowania predykcyjnego opartego na modelu MPC w celu zarządzania przepływem powietrza w układzie hybrydowym, składającym się z ogniwa paliwowego i ultra-kondensatora. Model MPC znajduje punkt równowagi pomiędzy użyciem energii z ogniwa i z kondensatora w czasie trwania stanów dynamicznych, i ułatwia znalezienie sytuacji, kiedy kondensator powinien być doładowywany. W przeciwieństwie do metodologii takiej jak dynamiczne programowanie, MPC nie potrzebuje informacji o cyklu obciążenia. Predykcyjna natura MPC [45] zapewnia wygładzenie przejścia pomiędzy kondensatorem i ogniwem paliwowym, pomimo nieznajomości cyklu obciążenia.

11.2. MODEL NAPIĘCIA STOSU OGNIW PALIWOWYCH

Model napięcia stosu ogniw paliwowych zawiera równania, na podstawie których możemy obliczyć napięcie stosu ogniw, z uwzględnieniem wielu zmiennych charakteryzujących jego pracę. Są to między innymi ciśnienie, temperatura, ciśnienia cząstkowe substratów reakcji chemicznych oraz wilgotność membrany. Model został całkowicie zaczerpnięty z literatury [50, 49, 47, 48, 60], a jego przepisanie w znanym języku programowania wraz z późniejszą analizą powinny stanowić wstęp do każdej poważnej analizy zjawisk zachodzących w ogniwach paliwowych.

Gęstość prądu ogniwa paliwowego i jest definiowana jako ilość prądu wytwarzana z jednostki powierzchni czynnej ogniwa.

$$i = \frac{I_{st}}{A_{op}} \quad (11.1)$$

Jeżeli ogniwa paliwowe połączą się w stos, wówczas można zapisać:

$$v_{st} = n \cdot v_{op} \quad (11.2)$$

$$P_{st} = v_{st} \cdot I_{st} \quad (11.3)$$

Część mocy stosu ogniw jest przeznaczona do napędu silnika elektrycznego dmuchawy powietrza, dlatego moc netto wytwarzaną przez stos należy zapisać jako:

$$P_{net} = P_{st} - P_{ss} \quad (11.4)$$

Krzywa polaryzacji ogniwa paliwowego jest funkcją ciśnienia na katodzie, ciśnień cząstkowych substratów, temperatury ogniwa i wilgotności membrany. Napięcie ogniwa paliwowego obliczano z użyciem wielu zależności fizycznych i empirycznych. Napięcie ogniwa paliwowego wyznaczono odejmując wszelkie straty od napięcia obwodu otwartego:

$$v_{op} = E - v_{akt} - v_{ohm} - v_{konc} \quad [V] \quad (11.5)$$

Napięcie obwodu otwartego E jest napięciem chemicznym ogniwa i można go obliczyć ze wzoru:

$$E = 1,18 - 0,85 \cdot 10^{-3} (T_{op} - 298,15) + 4,3085 \cdot 10^{-5} T_{op} \left[\ln(p_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(p_{O_2}) \right] \quad (11.6)$$

gdzie: T_{op} jest temperaturą stosu ogniw wyrażoną w $[K]$, natomiast p_{H_2} i p_{O_2} są ciśnieniami cząstkowymi wodoru i tlenu wyrażonymi w $[bar]$.

Ciśnienie cząstkowe tlenu p_{O_2} jest obliczane z następującego wzoru:

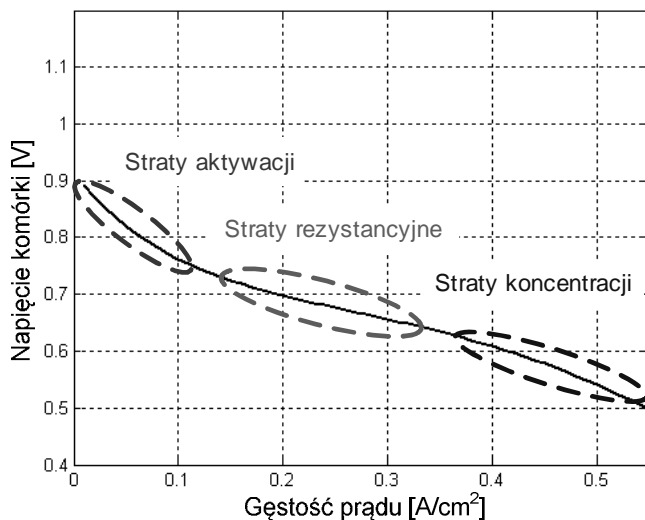
$$p_{O_2} = (p_{ka} - \Phi_{ka} \cdot p_{nas,ka}) \cdot 0,21 \quad (11.7)$$

gdzie: Φ_{ka} - wilgotność względna panująca w zbiorniku katodowym zaś $p_{nas,ka}$ jest ciśnieniem nasycenia.

W modelu założono, że powietrze po przejściu przez nawilżacz ma odpowiednią wilgotność względną Φ_{ka} , która jest wymagana na wejściu do stosu ogniw paliwowych. Z kolei ciśnienie pary nasyconej w zbiorniku katodowym $p_{nas,ka}$ było obliczane z następującego wzoru:

$$p_{nas,ka} = 10^{2,95 \cdot 10^{-2} (T_{op} - 273) - 9,18 \cdot 10^{-5} (T_{op} - 273)^2 + 1,44 \cdot 10^{-7} (T_{op} - 273)^3 - 2,18} \quad (11.8)$$

Nadnapięcie aktywacji v_{akt} , nadnapięcie strat Ohma (rezystancyjnych) v_{ohm} i nadnapięcie koncentracji v_{konc} występują w różnych regionach krzywej polaryzacji, co zostało przedstawione na rysunku 11.1.



Rys. 11.1. Krzywa polaryzacji modelu ogniwa paliwowego Nexa dla temperatury 65 °C i ciśnienia na katodzie 1 bar

Nadnapięcie aktywacji v_{akt} jest skutkiem przepływu elektronów, które podczas przepływu przez anodę i katodę powodują rozbijanie istniejących i formowanie nowych wiązań chemicznych. Związek pomiędzy nadnapięciem

aktywacji i gęstością prądu jest opisany równaniem Tafela, które dla małych napięć zostało aproksymowane następującym wzorem:

$$v_{akt} = v_0 + v_a \left(1 - e^{-c_1 i}\right) \quad (11.9)$$

Nadnapięcie aktywacji jest silnie zależne od temperatury i ciśnienia cząstkowego tlenu zasilającego katodę. Wielkości v_0 , v_a i c_1 występujące w powyższym wzorze są danymi eksperymentalnymi.

Nadnapięcie strat Ohma v_{ohm} jest zależne od rezystancji polimeru, z jakiego została wykonana membrana i rezystancji elektrod oraz połączeń przewodów elektrycznych odprowadzających energię elektryczną ze stosu ogniw. Spadek napięcia powodowany stratami rezystancyjnymi jest proporcjonalny do gęstości prądu, jak wynika to z równania:

$$v_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (11.10)$$

Jak wykazują niektóre źródła, opór R_{ohm} jest silnie zależny od wilgotności membrany, i jest funkcją przewodności membrany $\sigma_m(\lambda_m T)$:

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{m} \quad (11.11)$$

gdzie t_m jest grubością membrany.

Wartość współczynnika λ_m charakteryzującego odporność membrany na przepuszczanie wody zawiera się w granicy od 0 do 14 w zależności od wilgotności względnej powietrza od 0 do 100 %. Równanie na przewodność membrany σ_m , która jest funkcją wilgotności membrany, a temperatury ogniwa paliwowego T_{op} ma postać:

$$\sigma_m = b_{11} - b_{12} \exp\left(b_2 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right) \quad (11.12)$$

gdzie: b_{11} i b_{12} są zmiennymi silnie zależnymi od wilgotności membrany. Współczynniki w wyrażeniach 11.11 i 11.12 są funkcjami zależnymi od temperatury, ciśnienia oraz cząstkowego ciśnienia tlenu. Ich wyniki zostały zmierzone przy pracy ogniwa w stanie ustalonym, $\lambda_{O_2} = 2$ i 100 % wilgotności względnej gazu omywającego katodę. Wartości ciśnień są zatem przeliczane na ciśnienie cząstkowe p_{O_2} i ciśnienie nasycenia pary p_{nas} , które jest funkcją temperatury ogniwa T_{op} .

Nadnapięcie koncentracji v_{konc} jest wynikiem zmniejszenia koncentracji stężenia substratów reakcji w pobliżu elektrod. W miarę postępowania reakcji chemicznej następuje naturalnie zużywanie substratów. Spadek napięcia powodowany tym zjawiskiem można opisać wzorem:

$$v_{konc} = i \cdot \left(c_2 \frac{i}{i_{max}}\right)^{c_3} \quad (11.13)$$

gdzie c_2 , c_3 oraz i_{max} są stałymi określonymi na podstawie badań.

Odpowiednie wartości krzywej polaryzacji zostały przedstawione na rysunku 11.2. Wyniki regresji są następujące:

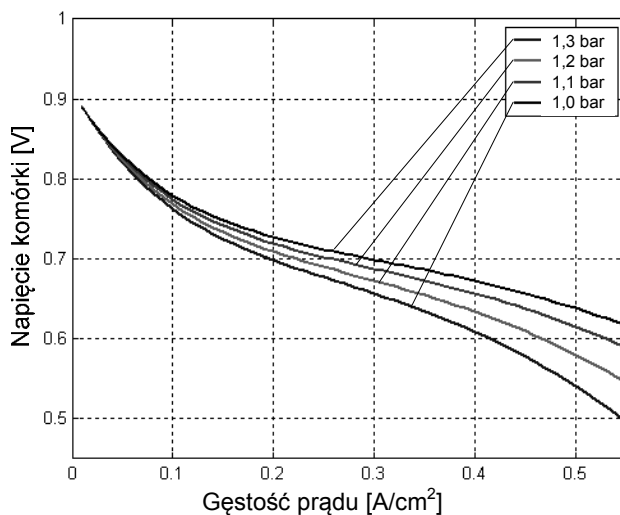
$$v_0 = 0,279 - 8,5 \cdot 10^{-4}(T_{op} - 298,15) + 4,308 \cdot 10^{-5} T_{op} \left[\ln \left(\frac{p_{ka} - p_{nas}}{1,01325} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{0,12(p_{ka} - p_{nas})}{1,01325} \right) \right] \quad (10.14)$$

$$v_a = (-1,62 \cdot 10^{-5} T_{op} + 1,62 \cdot 10^{-2}) p_x^2 + (1,8 \cdot 10^{-4} T_{op} - 0,17) p_x + (-5,8 \cdot 10^{-4} T_{op} + 0,57) \quad (11.15)$$

$$c_2 = (7,16 \cdot 10^{-4} T_{op} - 0,62) p_x + (-1,45 \cdot 10^{-3} T_{op} + 1,68) \quad (11.16)$$

gdzie: $p_x = \left(\frac{p_{O_2}}{0,12} + p_{nas} \right)$ i T_{op} jest wyrażona w [K] zaś p_{ka} i p_{nas} są wyrażone

w [bar].



Rys. 11.2. Przebieg krzywej polaryzacji ogniwa paliwowego dla różnych wartości ciśnień i temperatury 65 °C