

Laboratoryjny generator energii elektrycznej o mocy 360W zawierający niskotemperaturowy stos ogniw paliwowych PEMFC chłodzony za pomocą medium ciekłego

Streszczenie W pracy scharakteryzowano właściwości i stan rozwoju technologii wodorowo-tlenowych niskotemperaturowych ogniw paliwowych (ang. polymer membrane fuel cell, PEMFC). Zbudowano laboratoryjny generator energii elektrycznej zawierający komercyjny stos ogniw paliwowych PEMFC FC-42 (Shunk, Niemcy) o mocy 360W chłodzony za pomocą medium ciekłego. Zbadano właściwości tego generatora w różnych warunkach eksploatacyjnych. Zaproponowano metodykę działań zmierzających do uproszczenia konstrukcji i masy tego generatora

Abstract. In this paper the properties and current state of development of low-temperature hydrogen-oxygen fuel cells (polymer membrane fuel cells, or PEMFCs) are characterised. A 360W laboratory electric power generator was constructed, incorporating a commercial FC-42 PEMFC fuel stack (Shunk, Germany) and cooled with a liquid medium. The properties of this generator were studied in different operating conditions. A method of operation was proposed, aimed at simplification of the construction and weight of this generator. A 360W laboratory electric power generator incorporating a low-temperature PEMFC fuel cell stack cooled using a liquid medium

Keywords: fuel cell, PEM (Polimer Electrolyte Membrane), power energy, application.

Słowa kluczowe: ogniwo paliwowe, membrana polimerowa, energia elektryczna, aplikacje

Wstęp

W ostatnich latach można zaobserwować znaczny wzrost zainteresowania energetyką rozproszoną jak również technologią ogniw paliwowych w celu ich praktycznego wykorzystania jako generatorów energii elektrycznej w różnych dziedzinach techniki [1-3]. Ogniwa paliwowe (OP) to urządzenia elektrochemiczne, w których zachodzi bezpośrednia konwersja energii chemicznej paliwa na energię elektryczną i ciepło. Cechą charakterystyczną OP jest to, że substancje elektroaktywne: utleniacz i paliwo dostarczane są do niego z zewnątrz, zaś produkty reakcji odprowadzane są poza ogniwo. Podstawą klasyfikacji ogniw paliwowych są zazwyczaj dwa kryteria: rodzaj stosowanego elektrolitu i temperatura pracy. Można wyróżnić 5 podstawowych typów ogniw paliwowych: z membraną polimerową (ang. Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC, temperatura pracy 30-80°C), alkaliczne (ang. alkaline fuel cell, AFC, temperatura pracy 50-200°C), zawierające jako elektrolit kwas fosforowy (ang. phosphoric acid fuel cell, PAFC, temp. pracy ~220°C), węglanowe (ang. Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC, temp. pracy ~ 650°C) i stałotlenkowe (ang. solid oxide fuel cells, SOFCs, temp. pracy 800-900°C). Podstawowym paliwem dla OP jest wodór. Jednak urządzenia te mogą być też bezpośrednio zasilane gazowymi paliwami węglowodorowymi, gazem syntezowym, paliwami ciekłymi (np. metanolem, etanolem, amoniakiem, kwasem mrówkowym) czy nawet stałym sproszkowanym węglem [4,5]. Obecnie, najszybszy rozwój technologiczny obserwowany jest dla wodorowo-tlenowych OP z elektrolitem stałym tj. dla ogniw PEMFC lub SOFC. Ogniwa paliwowe PEMFC mogą pracować jako generatory energii elektrycznej w szerokim zakresie mocy elektrycznej wynoszącym od kilku watów do kilkuset kWe. Membrana protonowymienna w ogniwie typu PEMFC wykonana jest najczęściej ze spolimeryzowanego fluorowanego kwasu sulfonowego. Elektrody mają porowatą strukturę warstwową: są to zazwyczaj warstwy włóknin węglowych lub porowatego, grafitowanego papieru, teflonowane na zewnątrz i pokryte katalizatorem na styku elektroda - membrana (najczęściej zdyspergowaną platyną). Zespół anoda-elektrolit-katoda, sprasowany w podwyższonej temperaturze, na grubość ok. 0.5-1 mm i w nomenklaturze

angielskiej określane jest skrótem MEA (ang. Membrane Electrode Assembly). W układzie ogniwa paliwowego, elektrody wraz z warstwą porowatych materiałów węglowych (nazywane elektrodami dyfuzyjnymi), znajdują się w kontakcie elektrycznym i gazowym z metalicznymi kolektorami prądu, których budowa zapewnia równomierne dostarczanie gazów zasilających do elektrod dyfuzyjnych, odprowadzenie produktu reakcji - wody oraz odprowadzenie prądu do obciążenia zewnętrznego [6,7]. W celu uzyskania większej mocy pojedyncze ogniwa paliwowe o średnim napięciu pracy pod obciążeniem 0.5–0.8 V łączą się w zespół ogniw nazywany stosami ogniw paliwowych. Stos OP stanowi zwarty układ gazowo-elektryczny, w którym łącznikiem między poszczególnymi ogniwami jest kolektor prądu w formie płytki bipolarnej (w polskiej literaturze również nazywaną płytką dwubiegunową). Oprócz połączenia elektrycznego, zadaniem płytek bipolarnych jest równomierne rozprządzenie paliwa i utleniacza po całej powierzchni każdej z elektrod. Stosy OP mogą być złożone z kilku, kilkudziesięciu czy nawet kilkuset pojedynczych ogniw PEMFC. Docelowe generatory energii elektrycznej oparte na stosach ogniw paliwowych PEMFC, są wyposażone w szereg dodatkowych urządzeń pomocniczych, które usprawniają i zabezpieczają ich właściwe działanie. Należą do nich układy monitorujące nawilżanie i dozowanie gazowych reagentów, układy chłodzenia i kontroli temperatury, czujniki wycieku wodoru, akcesoria startowe, czy przemiennik (inwerter) prądu stałego na prąd zmienny [8,9]. OP PEMFC znajdują zastosowania praktyczne w generatorach stacjonarnych o mocy kilkuset kilowatów, pomocniczych urządzeniach zasilających (ang. Auxiliary Power Units), domowych generatorach elektryczności i ciepła (nazwanych przez firmę Villant grzewczymi ogniwami paliwowymi), zasilaczach urządzeń przenośnych. Opracowanie efektywnego układu zasilania elektrycznego ogniwami paliwowymi sprzętu wojskowego było i jest jednym z głównych celów strategicznych w wielu krajach świata. Przykładem są układy zasilania dla sprzętu raketowego, okrętów podwodnych i transportu kołowego, w tym pomocnicze źródła energii dla czołgów, transporterów opancerzonych i samolotów. Ponadto w tej dziedzinie duże nakłady finansowe kierowane są na rozwój ogniw paliwowych dla

bezzałogowych aparatów latających a także źródeł zasilania wyposażenia indywidualnego żołnierza (naktowizory, sprzęt telekomunikacyjny, GPSy, kamery, układy identyfikacji, komputery) [10,11]. Duże nadzieje wiąże się z wykorzystaniem OP do zasilania środków transportu takich jak samochody elektryczne, okręty a ostatnio samoloty. Powodem podejmowania prób aplikacyjnych z OP są ich zalety w stosunku do silników spalinowych w tych specyficznych zastosowaniach: ogniwa paliwowe pracują cicho, w szczególności predysponuje to ich użycie w bezzałogowych samolotach rozpoznawczych; nie emitują spalin, a przez to dymu i zapachów; emisja ciepła jest niewielka. Z powodu braku części ruchomych zmniejszone zostają wibracje a także uproszczona obsługa i zwiększona niezawodność; dzięki wysokiej sprawności OP oszczędzane jest paliwo. W stosunku do konkurencyjnego zasilania elektrycznego z akumulatorów elektrochemicznych, system ogniwi paliwowych waży ponad 3,5 razy mniej niż bateria ogniwi litowo-jonowych, 8 razy mniej niż bateria ogniwi niklowo-wodorkowych oraz 16 razy mniej niż zespół akumulatorów kwasowo-ołowiowych [12,13]. Generatory energii z ogniwami paliwowymi PEMFC o mocy ok. kilku watów do ok. 100-200 kWe są już dostępne komercyjnie a liczba producentów komponentów ogniwi paliwowych czy generatorów energii elektrycznej z ogniwami paliwowymi PEMFC na świecie stale wzrasta [14,15]. Poniżej wymieniono spektakularne przykłady dostępnych komercyjnie takich urządzeń:

i) przenośna mini-ladowarka o nazwie handlowej „MiniPack” firmy Horizon, Singapur, która zasilana jest paliwem wodorowym zmagazynowanym w zbiornikach „Hydro-Stick” opartych na technologii wodorków metali odwracalnych. Urządzenie to dedykowane jest do zasilania przenośnych urządzeń takich jak: telefony komórkowe, tablety, systemy nawigacji satelitarnej GPS, itp.[16]

(ii) popularną w Japonii i sprzedawaną przez firmę Panasonic trzecią już generację systemu ogniwi paliwowych „Ene-Farm” czyli małych przydomowych elektrociepłowni CHP zbudowanych na bazie OP typu PEM zasilanych wodorem pochodzącym z reformingu gaz miejskiego dostarczającym energii elektrycznej oraz ciepłej wody użytkowej wpisując się dobrze w tendencję sieci energetycznych z rozproszonymi źródłami energii tzw. Smart Grid [17];

(iii) oraz sprzedawana od końca 2014 roku Toyota Mirai – pierwszy seryjnie produkowany samochód na wodór – wyposażona w system ogniwi paliwowych (TFCS – Toyota Fuel Cell System) o mocy 114kW zasilanych wodorem pochodzącym z kompozytowych zbiorników wodoru o ciśnieniu 700 bar. Stos ogniwi paliwowych dedykowany dla zastosowań w samochodach po zakupie specjalnej przystawki przetwornicy może być podłączony do instalacji elektrycznej domu i stanowić przez tydzień źródło rezerwowej mocy (APU) w przypadku zaniku energii w sieci elektroenergetycznej [18].

Pomimo ogromnego zainteresowania ogniwami paliwowymi PEMFC i szeregu wykonanych prac badawczo-rozwojowych jak dotąd nie udało się w pełni wyeliminować wielu wad tej technologii utrudniających ich powszechne wykorzystanie. Wysoka cena OP oraz ich stosunkowo duża awaryjność to obecnie najważniejsze problemy tej technologii. Jednym z możliwych kierunków poprawy efektywności działania ogniwi paliwowych typu PEMFC jest opracowanie nowych katalizatorów, których użycie do budowy stosów ogniwi pozwoli na zastąpienie dotychczasowych katalizatorów zawierających metale szlachetne a także na wyeliminowanie części dodatkowego wyposażenia (chłodnice, nawilzacze), co ma szczególnie duże znaczenie w przypadkach gdy wymagana jest

redukcja masy. Osiągnięcia firmy BASF dotyczące opracowania składu chemicznego przewodzących protonowo membran, trwałych termicznie w temperaturach 120-180°C wskazują na realne szanse przełamania barier technologicznych dotyczących wytwarzania komponentów dla ogniwi PEMFC pracujących w temperaturach powyżej 100°C. Zastosowanie polimerowych elektrolitów (pracujących powyżej 100°C) w ogniwach PEMFC pozwoli nie tylko na polepszenie parametrów pracy tych ogniwi (zwiększenie szybkości reakcji elektrodowych wraz z podwyższeniem temperatury) ale też na obniżenie kosztów ich wytwarzania (ograniczenie konieczności stosowania drogich katalizatorów zawierających nanocząstki platyny) [19,20]. Na podstawie przeprowadzonych analiz ekonomicznych koszt Pt stanowi nawet powyżej 40 % całkowitego stosu ogniwi paliwowych PEMFC, przy czym katalizatory te posiadają również ograniczoną trwałość chemiczną. Stąd konieczność używania do zasilania wodoru o wysokiej czystości. Wysoka cena oraz rzadkie występowanie metali szlachetnych ograniczają obecnie zastosowanie ogniwi PEMFC w przetwarzaniu energii na dużą skalę [21,22].

Dla wodorowo-tlenowych ogniwi PEMFC największym źródłem strat energetycznych jest proces redukcji tlenu zachodzący na katodzie. Podjęcie świadomych działań zmierzających do poznania mechanizmu i kinetyki redukcji tlenu a także opracowania nowych materiałów katalitycznych może być z jednym z możliwych kierunków prac podejmowanych w tym zakresie [23,24]. Dalsze działania prowadzące do komercjalizacji ogniwi paliwowych PEMFC powinny obejmować opracowanie wiarygodnych procedur dotyczących metodyki testowania stosów ogniwi paliwowych tak aby można było łatwo porównać parametry eksploatacyjne urządzeń produkowanych przez różnych wytwórców i łatwiej wskazać obszary koniecznych dalszych prac rozwojowych [25].

Pomimo zawansowanych interdyscyplinarnych prac badawczo-rozwojowych dotyczących opracowania różnorodnych konstrukcji generatorów energii z ogniwami paliwowymi PEMFC, zagadnienia eksploatacji a w tym możliwości i bariery ich stosowania w zintegrowanych układach elektrycznych jednostka zasilająca-odbiornik nie są w pełni poznane i wyjaśnione nawet dla dostępnych komercyjnie stosów PEMFC [26]. Określenie wpływu temperatury pracy, wilgotności i ciśnienia podawanych reagentów do stosu ogniwi paliwowych PEMFC a także zagadnień przepływu reagentów, jest niezbędną czynnością przy projektowaniu układów sterowania i monitoringu umożliwiających optymalizację pracy zespołu stos ogniwi paliwowych – odbiornik [27].

Stosy ogniwi paliwowych PEMFC o mocy 100-500 W mogą być chłodzone powietrzem lub za pomocą medium ciekłego. W literaturze istnieje szereg doniesień dotyczących charakterystyki parametrów pracy, możliwości eksploatacyjnych stosów ogniwi paliwowych PEMFC chłodzonych powietrzem i pracujących w układzie otwartej katody. Przykładem są prace [28,29] w których autorzy scharakteryzowali parametry elektrochemiczne oraz eksploatacyjne komercyjnej jednostki hybrydowej Aeropack (Horizon, Singapur) o mocy 200 W oraz jej nowszego rozwiązania dedykowanego do zasilania bezpilotowych aparatów latających. Z kolei w przypadku komercyjnych stosów ogniwi paliwowych o zbliżonej wielkości mocy elektrycznej chłodzonych za pomocą cieczy trudno jest znaleźć stosowne doniesienia.

Należy podkreślić, że rynek stosów ogniwi paliwowych w krajach UE rozwija się prężnie a produkty mogą być łatwo zakupione i dostarczone do docelowych odbiorców. Ponadto zwiększenie wykorzystania technologii ogniwi

paliwowych w kraju wymaga również zdobycia niezbędnej wiedzy dotyczącej elektrochemicznych źródeł energii (ogniwi paliwowych, baterii i akumulatorów, superkondensatorów) ich zalet, możliwości eksploatacji oraz zastosowań. W tym celu kształcenie kadry specjalistycznej powinno obejmować interdyscyplinarne działania pozwalające na zdobycie wiedzy z zakresu budowy i zasady działania ogniwi paliwowych, możliwości konstrukcji generatorów energii elektrycznej z OP, metodyki ich badań, a także określenia szans i barier ich aplikacji w konkretnych zastosowaniach technicznych.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wybranych aspektów dotyczących budowy i metodyki badań generatora energii elektrycznej zawierającego komercyjny stos ogniwi paliwowych o mocy 360W chłodzony za pomocą medium ciekłego

Zakres pracy obejmował opracowanie założeń projektowych budowy laboratoryjnego generatora energii elektrycznej ze stosem ogniwi paliwowych o mocy 360 W, wykonanie badań dotyczących charakterystyki parametrów elektrycznych i elektrochemicznych zbudowanego urządzenia a także określenia możliwości rozwoju konstrukcji tych urządzeń w tym redukcji masy i gabarytów.

Część eksperymentalna

Ogniwo paliwowe

Przedmiotem badań był komercyjny stos OP PEMFC o mocy 360W (Schunk, Niemcy). Na Rys. 1-2 przedstawiono fotografię tego stosu. Stos Schunk FC-42 zbudowany z 42 ogniwi paliwowych połączonych elektrycznie w sposób szeregowy. W tabeli 1 zebrano dane techniczne badanego stosu oraz zalecane warunki pracy. Przy przestrzeganiu zaleceń producenta co do warunków użytkowania stosu parametry elektryczne mogą ulegać zmianie o +/- 15%. [30].



Rys.1. Stos ogniwi paliwowych Schunk FC-42

Układ chłodzenia stosu PEMFC o mocy 360W

W trakcie pracy elektrycznej stos PEMFC będzie wydzieliał ciepło (ok. 400W), które to należy odprowadzić ze stosu na zewnątrz układu.

Ponadto temperatura pracy stosu ogniwi paliwowych PEMFC nie powinna przekroczyć 65°C, gdyż może to doprowadzić do utraty wody z membrany polimerowej (Nafion) a co z kolei powoduje wzrost rezystancji elektrycznej ogniwi paliwowych. Układ chłodzenia zbudowano w oparciu o elementy dostępne na rynku do chłodzenia podzespołów komputerowych. Do budowy tego układu zakupiono komponenty rozprowadzane przez firmę Cooling. Pl, W-wa. Do najważniejszych elementów budowanego układu należą: dwie chłodnice (CoolStream RAD XT 360), pompa wymuszająca obieg czynnika chłodzącego (Pompa Switech MCP 655), rezerwuár

(Phoyba Balancer 250). Do chłodzenia użyto płynu komercyjnego EK-Ekoolant.

Tabela 1 Dane techniczne stosu ogniwi paliwowych Schunk FC-42 [10]

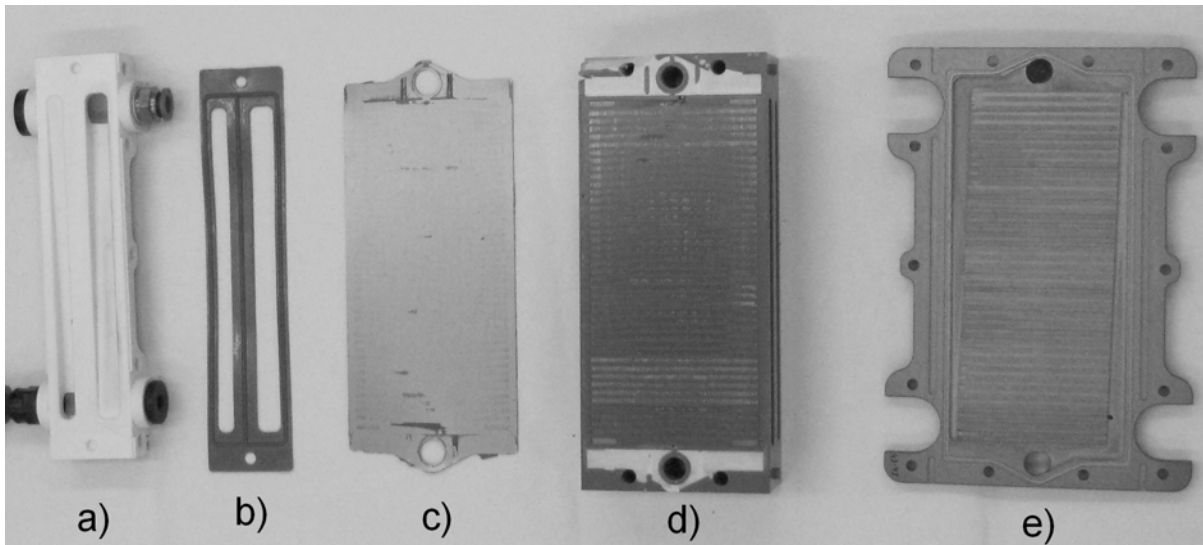
Dane ogólne	
Stos ogniwi paliwowych PEM	42 ogniwa
Chłodzenie	Woda/glikol
Reagenty	Wodór/powietrze
Konstrukcja	Zamknięta katoda
Wymiary: długość x szerokość x wysokość	130 x 61 x 190 mm
Waga	2100 g
Właściwości elektryczne	
Moc znamionowa	360 W
Napięcie znamionowe	24 V
Prąd znamionowy	15 A
Maksymalne napięcie (obwód otwarty)	36-42 V
Maksymalne natężenie prądu (<1s)	30 A
Właściwości termiczne	
Temperatura pracy	5 do 55°C (przy braku nawilzacza) <75°C (z nawilżaczem zewnętrznym)
Temperatura otoczenia	5 do 70°C
Temperatura przechowywania	10 do 50°C (suche pomieszczenie)
Właściwości użytkowe	
Czystość wodoru	99,99% (bez śladów CO)
Zużycie wodoru	3,93 l/min w warunkach standardowych, przy obciążeniu nominalnym
Maksymalny spadek ciśnienia na anodzie	15 mbar
Maksymalne ciśnienie na wlocie przy anodzie	300 mbar
Minimalne ciśnienie na wlocie przy anodzie (również podczas jej oczyszczania)	50 mbar
Powietrze	25 l/min przy obciążeniu nominalnym
Zawartość tlenu w powietrzu	20-30%
Maksymalne ciśnienie powietrza	300 mbar
Maksymalny spadek ciśnienia na katodzie	35 mbar
Maksymalna temperatura gazów na wlocie	65°C
Minimalna temperatura gazów na wlocie	5°C
Maksymalna temperatura gazów na wylocie	75°C
Chłodziwo (woda/glikol)	3,1 l/min przy obciążeniu nominalnym
Maksymalny spadek ciśnienia chłodziwa	150 mbar
Zalecane ciśnienie chłodziwa	320 mbar
Maksymalne ciśnienie chłodziwa	650 mbar

Układy dozowania utleniacza i paliwa wodorowego.

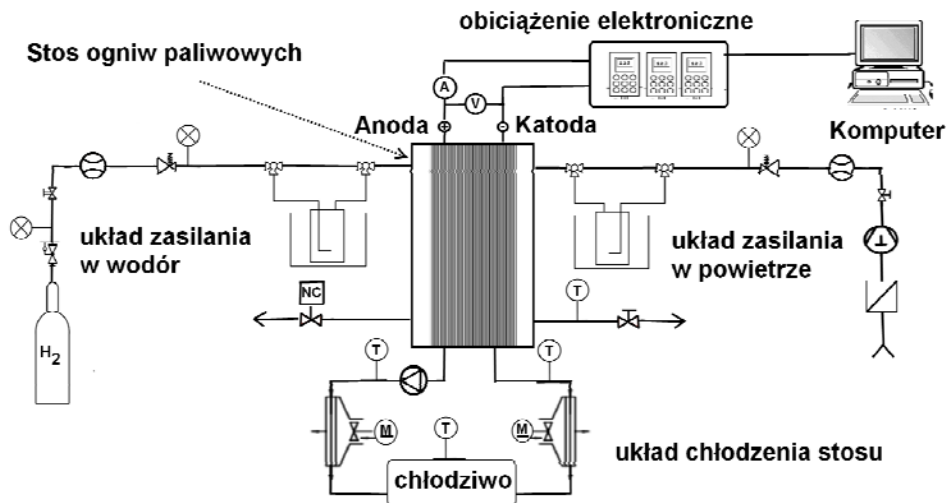
Do przestrzeni anodowych stosu OP PEMFC doprowadzony był wodór o czystości 5N. W trakcie badań opisanych w tej pracy użyto paliwa zmagazynowanego w laboratoryjnej stalowej butli ciśnieniowej (wodór pod ciśnieniem 200 bar). Jednak mając na uwadze mobilną konstrukcję generatora energii elektrycznej można docelowo używać innych zbiorników wodoru o znacznie mniejszych gabarytach. Do takich należą kompozytowe zbiorniki paliwa wodorowego oraz odwracalne wodorki metali. Paliwo wodorowe było doprowadzone do układu przez gazoszczelne przewody. Układ dozowania paliwa

wodorowego doposażony został w reduktory ciśnienia wraz z manometrami kontrolnymi pozwalającymi obniżyć ciśnienie gazu do wartości 0,3 bar. Ilość wodoru dozowana była do stosu OP za pomocą zaworów regulacyjnych oraz monitorowana przez przepływomierze firmy Bronkhorst. Na wyjściu wodoru z komory anodowej OP znajduje się zawór

NC (Normal Close) sterowany elektrycznie, pełniący zarazem funkcję układu oczyszczającego (tzw „purge valve”). Celem takiego zabiegu jest usunięcie pozostałych produktów reakcji w tym zapobieganie nadmiernemu gromadzeniu się wilgoci w materiale anodowym.



Rys.2 Fotografia elementów konstrukcyjnych stosu ogniw paliwowych PEMFC - Schunk FC-42 po rozłożeniu: a) kanały doprowadzające gazy (wodór i tlen) wykonane z tworzywa sztucznego wraz z odpowiednimi króćcami przyłączeniowymi, b) uszczelka gumowa, c) płyta izolacyjna, d) stos 42 ogniw połączonych szeregowo, e) metalowa obudowa wraz z kanałami do przepływu medium chłodzącego.



Rys.3. Schemat stanowiska badawczego do pomiarów stosów ogniw paliwowych PEMFC pod obciążeniem

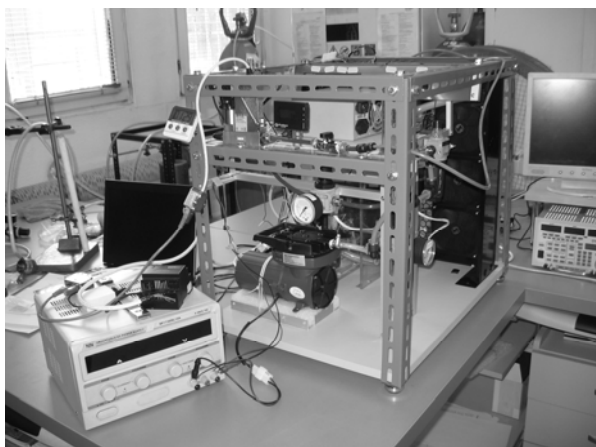
Do katody stosu OP dostarczany jest utleniacz, najczęściej tlen zawarty w powietrzu. W tej konstrukcji generatora energii elektrycznej do przestrzeni katodowej dostarczano powietrze za pomocą sprężarki membranowej. Układ dozowania powietrza zawierał dodatkowo zespół filtrów zatrzymujących zanieczyszczenia, regulatory ciśnienia oraz rotometry do pomiaru przepływu. Postępowano zgodnie z zaleceniami producenta. Do zasilania stosu użyto sprężonego powietrza, którego przepływ wynosił 65l/min, zaś ciśnienie 300mbar. Do układu zamontowano kompresor powietrza model ACO-006 (moc 75 W, wydajność 110l/min). Konstrukcja układu dozowania powietrza zapewnia monitoring temperatury

powietrza wychodzącego z przestrzeni katodowej. Na Rys.3 przedstawiono schemat stanowiska badawczego do testowania generatorów energii elektrycznej z ogniwami paliwowymi.

Aparatura badawcza

Parametry elektryczne: wielkości prądu, napięcia oraz mocy elektrycznej czerpanej ze stosu FC-42 wyznaczono za pomocą elektronicznego obciążenia DYNALOAD XBL 50-150-800 firmy TDI. Urządzenie to bezpośrednio połączone z zestawem elektrochemicznym FC350 Fuel Cell Interface (Gamry USA). Ten zestaw pozwolił nie tylko na zarejestrowanie typowych odpowiedzi prądowo (I) –

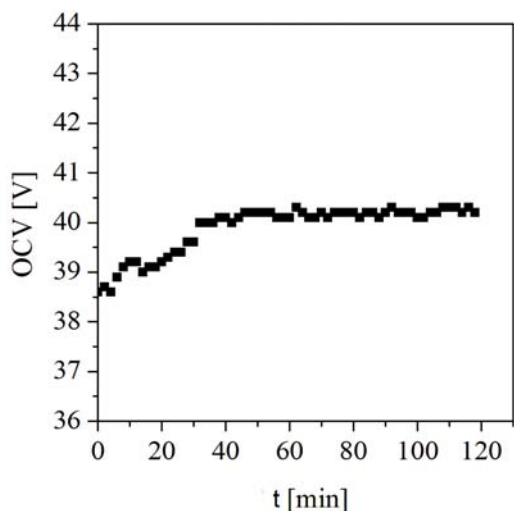
napięciowych (U), zależności prądu (I) lub (U) stosu ogniw PEMFC pracującego pod obciążeniem a także widm impedancyjnych w zakresie częstotliwości od 20kHz do 0,5Hz.



Rys.4. Fotografia stanowiska badawczego do pomiarów stosów ogniw paliwowych pod obciążeniem

Wyniki badań eksperymentalnych

Pierwszym etapem prac eksperymentalnych tuż po doprowadzeniu reagentów było tzw. nawilżenie membran stosu ogniw paliwowych PEMFC. W tym celu stos OP FC-42 obciążono prądem o wartości 10 A przez 20 minut. Podczas pracy stosu ogniw paliwowych wydzielana jest woda, która zapewnia nawilżenie membran. W kolejnym etapie dokonano pomiaru napięcia stosu ogniw FC-42 bez obciążenia (ang. open circuit voltage, OCV). Na Rys. 5 przedstawiono zależność OCV w czasie 2h. Pomiaru napięcia dokonywano co 2 minuty.



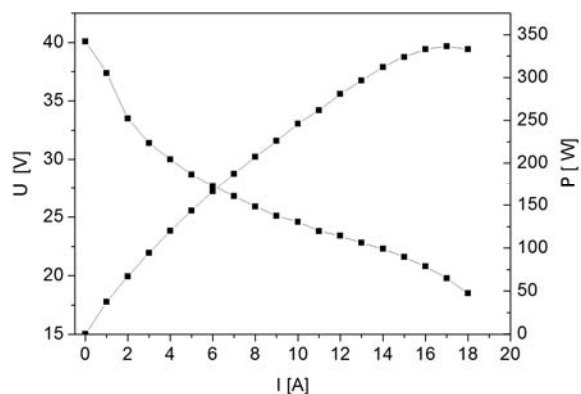
Rys.5 Zależność napięcia maksymalnego OCV od czasu t

Jak wynika z przeprowadzonych badań stos ogniw paliwowych PEMFC charakteryzuje się stabilnymi wielkościami napięcia maksymalnego wynoszącego od 38 do 40 V.

Każde ogniwo galwaniczne, a więc również ogniwo paliwowe, charakteryzuje się punktem maksymalnej mocy, którym odpowiada para parametrów (napięcie-prąd)_{max}. Dla pewnych rodzajów ogniw galwanicznych, punkt ten może nie być widoczny na zależności moc-prąd (często tak się dzieje dla ogniw pierwotnych), ponieważ jego położenie znajduje się poza zasięgiem użytecznych napięć lub prądów. W przypadku generatorów z ogniwami paliwowymi, położenie punktu (napięcie-prąd)_{max} jest najczęściej wyraźnie zaznaczone i grywa ważną rolę w

trakcie pracy generatora. Stopniowe obciążanie stosu ogniw paliwowych powoduje samoregulującą się zmianę warunków jego pracy (spadek napięcia, wzrost prądu, zwiększenie ilości zużywanego paliwa wodorowego), które skutkuje odpowiednim wzrostem czerpanej mocy ze stosu, zgodnie z rosnącym zapotrzebowaniem. Mechanizm ten będzie działał skutecznie aż do momentu osiągnięcia punktu mocy maksymalnej – po jego przekroczeniu nastąpi spadek mocy dostarczanej przez stos ogniw pomimo wzrastającego obciążenia prądowego.

Na Rys. 6 przedstawiono zarejestrowane charakterystyki prądowo (I)-napięciową (U) oraz prąd (I)-moc elektryczna (P) dla stosu ogniw PEMFC FC-42.

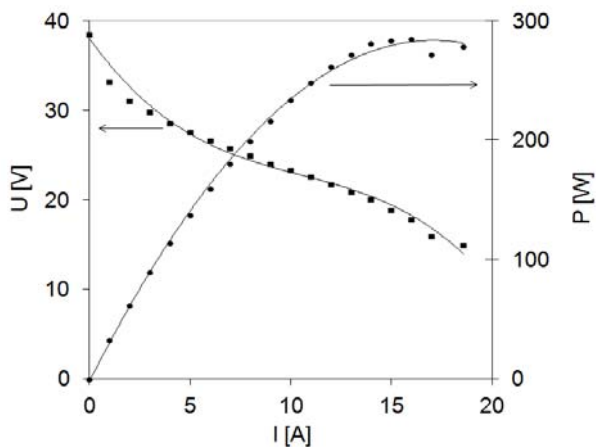


Rys.6. Krzywe napięcie (U)-prąd (I) oraz prąd (I)-moc elektryczna (P) dla stosu PEMFC FC-42

Jak wynika z Rys.6 w wyniku przepływu prądu napięcie U stosu pracującego stopniowo ulega zmniejszeniu w wyniku obciążenia ale także jest ono pomniejszone poprzez straty występujące w ogniwie: straty aktywacyjne, omowe i stężeniowe. Skutkiem tych polaryzacji jest monotoniczne obniżanie się napięcia ogniwa paliwowego wraz z rosnącym prądem obciążenia. Z reguły polaryzacja aktywacyjna dominuje w obszarze niskich prądów, podczas gdy wpływ polaryzacji stężeniowej jest widoczny najwyraźniej dla dużych prądów obciążenia. W strefie środkowej charakterystyki napięciowo-prądowej często występuje obszar zależności liniowej, której pochylenie odpowiada oporności omowej ogniwa [2,3]. Na podstawie zarejestrowanych charakterystyk U-I oraz I-P można stwierdzić, że wyznaczone parametry elektryczne pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi deklarowanymi przez producenta. Wyniki badań doświadczalnych przedstawione na Rys.5-6 jednoznacznie wskazują na prawidłowość przyjętych założeń konstrukcyjnych oraz budowy laboratoryjnego generatora energii elektrycznej zawierającego stos OP FC-42.

Generatory elektryczne z ogniwami paliwowymi dedykowane są do pracy ciągłej, jednak w trakcie ich specyficznych zastosowań mogą się zdarzać przestoje w pracy. Zbyt długi okres bezruchu generatora energii elektrycznej zawierającego stos ogniw paliwowych PEMFC może prowadzić do obniżenia wielkości czerpanych prądów i mocy na skutek utraty wilgotności membran polimerowych prowadzący do wzrostu rezystancji elektrycznej pojedynczych ogniw. To z kolei prowadzi do spadku wielkości czerpanych prądów a także mocy. Ten aspekt również został zbadany w trakcie naszych testów. Pomiar wykonano po czasie przestoju generatora przez okres około 6 miesięcy (luty-lipiec).

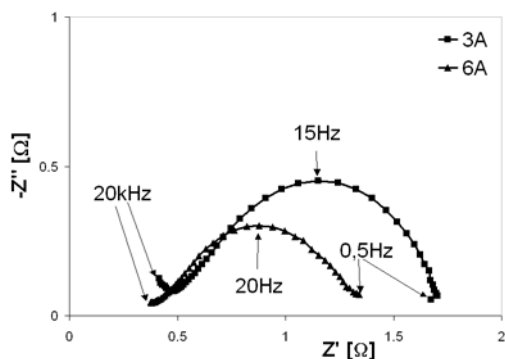
Na Rys.7 przedstawiono charakterystykę pracy tego samego generatora wyznaczoną po czasie postoju przez okres ok. 6 miesięcy, temperatura otoczenia ok. 18°C



Rys.7 Krzywe napięcie (U)-prąd (I) oraz prąd (I)-moc elektryczna (P) dla stosu PEMFC FC-42 po okresie przestoju 6 miesięcy.

Na krzywej zależności napięcie (U)-prąd (I) wyznaczonej dla stosu ogni PEMFC po przestoju przez 6 miesięcy można wyróżnić następujące zakresy (1) pierwszy obszar dominacji start aktywacyjnych gdzie obserwowany jest szybki spadek napięcia wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa dla prądów od 0 do 2A; (2) drugi obszar o liniowym charakterze zmian w zakresie natężenia prądu od 2 do 15 amperów związany jest głównie ze startami omowymi (nachylenie tej części charakterystyki zależy głównie od oporu membrany polimerowej, które zmienia się wraz z jej stanem nawilżenia); (3) trzeci obszar powyżej 15A to obszar gdzie stos ogni paliwowych PEMFC osiągnął moc maksymalną wynoszącą ok. 290 W, dalsze obciążanie tego ogniwa będzie powodować spadek wielkości mocy co jest spowodowane pojawianiem się strat dyfuzyjnych związanych z ograniczeniami transportu gazów reakcyjnych poprzez porowate elektrody węglowe do granicy kontaktu elektrodalektrolit. Na podstawie wykonanych testów można stwierdzić, że po czasie przestoju przez 6 miesięcy generator charakteryzuje się nieco niższymi parametrami pracy.

Kolejną zastosowaną techniką badawczą była elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.



Rys.8. Wykres Nyquista impedancji stosu OP w trakcie pracy pod obciążeniem I= 3 A oraz 6 A.

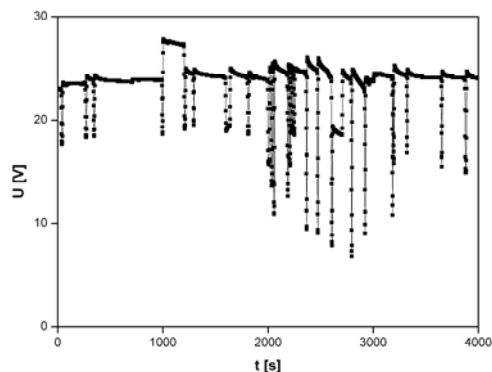
Na rys. 8 przedstawiono wykresy Nyquista z widmami impedancyjnymi zmierzonymi w trakcie pracy stosu OP pod obciążeniem prądowym I= 3 A oraz 6 A.

Na Rys.8 przedstawiono dwie zależności $-Z''$ - Z wyznaczone dla stosu OP FC-42 w zróżnicowanych warunkach pomiarowych. Dane doświadczalne oznaczone kwadratami wyznaczone w początkowym okresie pracy stosu OP pod obciążeniem prądem o wartości 3 A. Z kolei druga seria pomiarowa oznaczona trójkątami wyznaczone

została pod obciążeniem prądem I=6 A po dłuższym czasie pracy stosu OP. Przecięcie krzywych impedancyjnych z osią X w zakresie wysokich częstotliwości odpowiadają tzw. oporowi szeregowemu R_s (na który składa się suma oporów polimerowych membran elektrolitu oraz elektrod i interkonektorów szeregowo połączonych w stos OP) wynosi dla obciążenia prądem 3 A - $R_{S1}=0,5\Omega$, a dla prądu 6 A - $R_{S2}=0,4\Omega$. Natomiast w zakresie niskich częstotliwości przecięcie krzywych impedancyjnych z osią X interpretowane jest jako opór przeniesienia ładunku i wynosi dla prądu 3A i 6A odpowiednio $R_{p1}=1,7\Omega$ $R_{p2}=1,4\Omega$.

Widać że wraz z upływem czasu pracy oraz wzrostem obciążenia stosu OP zmniejszeniu ulega wielkość impedancji szczególnie w zakresie niskich częstotliwości widna co wynika z poprawy parametrów pracy stosu głównie wzrostu temperatury i związanej z tym poprawie szybkości przeniesienia ładunku. Obserwowane zmniejszenie oporu R_s wynika głównie ze zwiększenia przewodnictwa jonowego membrany polimerowej spowodowanej samonawilżeniem się membrany polimerowej wraz ze wzrostem obciążenia stosu OP.

Stosy ogni paliwowych PEMFC są źródłami nie przeciążalnymi i z dodatkowo zabronionymi obszarami pracy. Po przekroczeniu punktu mocy maksymalnej na krzywej P-I obserwuje się już spadek mocy czerpanej ze stosu a praca w tym obszarze jest niestabilna. Kolejne zagrożenie to możliwość trwałego uszkodzenia ogniwa.

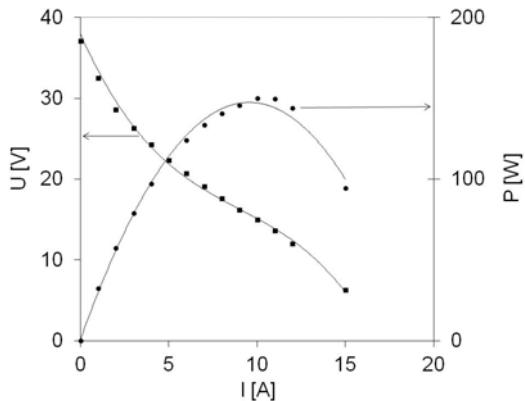


Rys.9. Zależność napięcia (U) stosu ogni paliwowych w trakcie pracy przez okres 4000 s pod obciążeniem.

Na Rys.9 przedstawiono zależność zmian napięcia U w czasie długotrwałego obciążenia stałą wartością prądu I=8 A wyznaczoną dla stosu ogni FC-42. Na podstawie wyznaczonych danych można stwierdzić, że wielkość tego napięcia wynosi ok. 24 V przez cały okres testu. Jednak obserwowane zmiany wartości napięcia wynikają jedynie z chwilowych wymuszanych celowo zmian wartości obciążenia prądowego stosu. W trakcie pracy stos był obciążany krótkotrwałe impulsami prądowymi o natężeniu kilkukrotnie przewyższającym nominalne obciążenie co jest widoczne na wykresie w postaci gwałtownych spadków napięcia. Po powrocie do obciążenia prądem nominalnym napięcie jest trochę wyższe niż przed gwałtownym obciążeniem ale po chwili zmniejsza się ono do pierwotnej wartości. Ten wzrost napięcia jest wywołany poprawą przewodności elektrolitu w wyniku samonawilżenia się membrany polimerowej wodą powstałą w wyniku reakcji elektrochemicznej. Poprzez okresowe krótkotrwałe obciążanie stosu poprawia się jego charakterystyka pracy oraz wydajność co jest wykorzystywane często podczas eksploatacji polimerowych stosów ogni paliwowych poprzez specjalne automatyczne układy wymuszające duże krótkotrwałe obciążenie stos z określoną częstotliwością. Układy te nazywane są skrótem SCU (z ang. Short Circuit Unit) służącym poprawie

wydajności stosu szczególnie po dłuższej przerwie nieużywania go. W takim wypadku aby gwałtowne zmiany napięcia stosu nie przenosiły się na odbiorniki konieczna jest współpraca OP w układzie hybrydowym z magazynem energii elektrycznej takim jak akumulator lub superkondensator stabilizującym napięcie wyjściowe.

Ogniwa paliwowe podobnie jak inne urządzenia podlegają procesowi starzenia, na który wpływ mają warunki ich eksploatacji. Na Rys.10 przedstawiono zależności napięcie (U)-prąd (I) wyznaczone dla stosu FC-42 po długotrwałych testach.



Rys.10 Zależności napięcie (U) –prąd (I) oraz moc (P)- prąd dla stosu FC-42 po testach

Na Rys. 10 przedstawiono zależności prądowo (I) – napięciowe (U) oraz charakterystyki prąd (I) –moc stosu (P) wyznaczone dla 42 ogniw paliwowych po intensywnych długotrwałych testach często z pracą w tzw. obszarach zabronionych. W porównaniu do krzywej dla stosu FC-42 z Rys.6 zależność napięcia (U) od prądu obciążenia (I) ogniwa z Rys. 10 ma bardziej stromy charakter co może wynikać ze zwiększenia strat omowych związanych ze zmniejszeniem przewodnictwa jonowego membrany polimerowej, zanieczyszczenia elektrod oraz dezaktywacji katalizatora. Ponadto bezpośrednie porównanie wielkości mocy (P) z Rys. 6 oraz z Rys.10 wskazuje na znaczne zmniejszenie wielkości mocy. Maksymalny punkt mocy wynosi ok 150 W jest wartością dwukrotnie mniejszą w stosunku do mocy maksymalnej nowego stosu ($P_{max} = 320$ W) OP z Rys. 6.

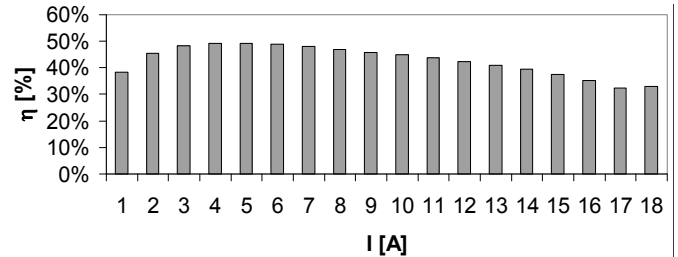
Praca poza obszarami dozwolonymi i w wysokich temperaturach oraz akumulacja zanieczyszczeń na elektrodach OP powoduje przyspieszoną degradację ogniwa oraz drastyczne ograniczenie mocy elektrycznej możliwej do uzyskania z OP i skraca czas życia OP.

Sprawność energetyczną ogniwa paliwowego obliczano ze wzoru (2):

$$(2) \quad \eta = E_{el} / E_{H_2}$$

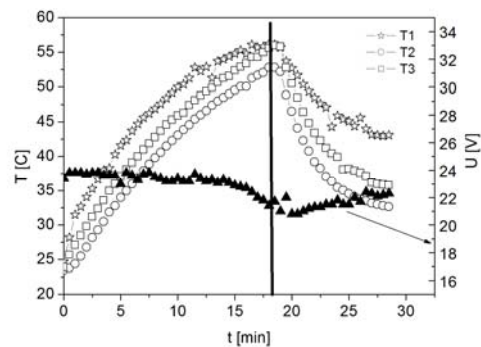
jako stosunek energii elektrycznej uzyskanej na zaciskach stosu ogniw paliwowych do energii chemicznej wodoru zużywanego w trakcie pracy OP (przyjmując wartość opałową $1m^3$ wodoru w temperaturze $20^\circ C$ równą $H_{oH_2}=11,92$ [MJ/ m^3]).

Na Rys. 11 przedstawiono zależność sprawności energetycznej stosu OP w zależności od wartości natężenia prądu pobieranego ze stosu ogniw paliwowych. Najwyższą sprawność stos OP osiąga dla natężenia prądu wynoszącej 4 A. Po przekroczeniu tej wartości obserwujemy spadek sprawności energetycznej co oznacza że wzrastają straty w stosie OP wydzielane w postaci ciepła i powodujące wzrost jego temperatury. Wymusza to konieczność intensyfikacji chłodzenia stosu OP tak aby nie dopuścić do przekroczenia maksymalnej dopuszczalnej temperatury pracy.



Rys.11. Sprawność energetyczna stosu ogniw paliwowych w zależności od prądu obciążenia.

Na Rys.12 przedstawiono analizę zmian temperatury w trakcie pracy generatora energii elektrycznej. Pomiaru temperatury dokonano w różnych miejscach stosu ogniw paliwowych PEMFC Shunk FC-42 tj. tuż przed stosem ogniwa paliwowego (T_2), tuż za stosem ogniw paliwowych (T_3). Ponadto zmierzono temperaturę gazu wylotowego opuszczającego przestrzeń katodową (T_1). Stos pracował pod obciążeniem $I = 5$ A, w czasie ok. 30 minut. Należy podkreślić, że w przypadku budowy tego stosu (Rys.1) nie można było dokonać bezpośrednio pomiaru temperatury poszczególnych ogniw jak w przypadku stosów PEMFC z otwartą katodą chłodzonych za pomocą powietrza.



Rys. 12 Zależność zmian temperatur pracy stosu ogniw paliwowych FC-42 w czasie. Pomiaru dokonano tuż przed wlotem powietrza do przestrzeni katodowej stosu (T_2), na drugim krańcu stosu (T_3) oraz dla gazu wylotowego (T_1) z przestrzeni katodowej.

W początkowym okresie badań dokonano pomiaru temperatury T_1 - T_3 w czasie pracy stosu OP bez włączonego chłodzenia. Jak wynika z Rys.12 temperatury T_1 - T_3 wzrastają w czasie na skutek wydzielanego ciepła podczas pracy stosu OP. Pomiar ten bez włączonego układu chłodzenia prowadzono do temp. ok. $56^\circ C$, przez ok.18 minut. Zgodnie z zaleceniami producenta temperaturę tę uznano za bezpieczną dla stosu OP. Po tym czasie włączono zbudowany układ chłodzenia. Po 18 minutach od początku włączenia układu zaobserwowano spadek temperatury do ok. $33^\circ C$. Jak wynika z pomiarów napięcia włączenie układu doprowadziło do nieznacznego spadku wielkości napięcia ze względu na chwilowe obniżenie temperatury pracy stosu. Z kolei po czasie 5 minut napięcie stosu ogniw FC-42 wraca do wielkości początkowych.

Podstawową niedogodnością zbudowanego laboratoryjnego generatora energii elektrycznej zawierającego stos ogniw paliwowych FC-42 jest stosunkowo duża masa. W celu uproszczenia konstrukcji tego generatora wykorzystano elementy inżynierii odwrotnej. Elementy konstrukcyjne stosu ogniw paliwowych PEMFC FC-42 zostały zeskanowane za pomocą ramienia pomiarowego i następnie przy użyciu odpowiedniego oprogramowania zostały wykonane nowe projekty uproszczenia konstrukcji a przede wszystkim obniżenia ich wagi. Jedną z możliwości może być zastąpienie metalicznych tworzyw materiałami kompozytowymi.

Podsumowanie

Ogniwa paliwowe częściej są stosowane jako generatory energii elektrycznej w szerokim zakresie stosowanych mocy w różnych dziedzinach techniki. Obecnie najintensywniejszy rozwój komercyjny, dotyczy ogniw PEMFC i SOFC a związane jest to z ich modułową konstrukcją umożliwiającą skonstruowanie generatorów o mocy rzędu pojedynczych watów dla przenośnej elektroniki do stacjonarnych generatorów dla energetyki osiągających moc rzędu MW.

Jednak przed szerszym rozpowszechnieniem się ogniw paliwowych pozostają do rozwiązania następujące problemy: obniżenie kosztów wytwarzania i eksploatacji ogniw paliwowych, problemy z magazynowaniem wodoru o także, niezawodność i długotrwałość działania ogniw. Temu zagadnieniu powinny służyć interdyscyplinarne prace badawczo-rozwojowe prowadzone w dziedzinach nauk ścisłych i technicznych a także kształcenie kadry inżynierskiej na uczelniach wyższych. Zaprojektowany i zbudowany generator energii elektrycznej zawierający stos PEMFC o mocy 360W chłodzony cieczą oraz zaproponowana metodyka mogą być w pełni wykorzystywane do zajęć dydaktycznych czy specjalistycznych szkoleń kadry inżynierskiej.

Praca została wykonana w ramach projektu rozwojowego NCBIR program sektorowy Innolot Hybrydrive „Technologies of hybrid power drive for lightweight or unmanned aerial vehicles” finansowanego w latach 2014-2017

Autorzy: dr hab. inż. Magdalena Dudek AGH-Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, E-mail: potoczek@agh.edu.pl; mgr inż. Piotr Celowski AGH-Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; mgr inż. Bartłomiej Lis, AGH-Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, E-mail: blis@agh.edu.pl; dr inż. Andrzej Raźniak AGH-Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, E-mail: razniak@agh.edu.pl; dr inż. Piotr Dudek AGH-Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, E-mail: pdudek@agh.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Olkusi T., Ciesielka E., Szurlej A., Programy zarządzania popytem odbiorcy energii elektrycznej, *Rynek Energii*, 117 (2015), nr.2, 3-9
- [2] Sammes N., *Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization*, Springer 2006.
- [3] Garce J., *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier 2009
- [4] Friedl J., Stimming U., Model of catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cell, *Electrochimica Acta*, 101 (2013), 41-51
- [5] Lam A., Wilkinson W., Zhang J., A novel single electrode supported direct methanol fuel cell, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), n.7, 1530-1534
- [6] Wu H., A review of recent development: Transport and performance modelling of PEM fuel cells, *Applied Energy*, 165 (2016), 81-106
- [7] Jayakumar K., Pandiyan S., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K. Cost benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC *Journal of Power Sources*, 161 (2006), n.1, 454-459
- [8] Cho E.A., Jeon U.S., Hong S.A., Oh I., Kang S.G., Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates, *Journal of Power Sources*, 142 (2005), n.1, 177-183
- [9] Piela P., Mitzel J., Polymer electrolyte membrane fuel cell efficiency at the stack level, *Journal of Power Sources*, 292 (2015), 95-103
- [10] Sharaf O.Z., Orhan M.F., An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 (2014), 810-853
- [11] Barbir F., Yazici S., Status and development of PEM fuel cell technology, *International of Energy Research*, 32 (2008), n.5, 369-378
- [12] Broussely M., Pistoia G., *Industrial Application of Batteries. From Cars to Aerospace and Energy Storage*, Elsevier, Amsterdam, 2007
- [13] Gokce K., Ozdemir A., A Rule Based Power Split Strategy for Battery/Ultracapacitor Energy Storage Systems in Hybrid Electric Vehicles, *International Journal of Electrochemical Science*, 11 (2016), n.2, 1228-1246
- [14] Smit M., Towards 40000 hours of operation for Nedstack's FCS XXL PEM fuel cell stacks, *Fuel Cells Bulletin*, 8 (2014), 12-15
- [15] Frost & Sullivan, Are fuel cell companies ready for the challenge? *Fuel Cell Bulletin*, 3 (2000), n.20, 6-10
- [16] <http://www.horizonfuelcell.com/>
- [17] Panasonic, Tokyo Gas update Ene-Farm product, *Fuel Cells Bulletin*, 11 (2013), 14
- [18] Toyota claims fuel-cell breakthrough, *Focus on Catalysis*, 7 (2015), 3
- [19] Lin Hsiu-Li, Wu Tung-Ju, Lin Yu-Tsum, Wu Hsiao-Chein, Effect of polyvinylidene difluoride in the catalyst layer on high-temperature PEMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015), n.30, 9400-9409
- [20] Kamal R., Rasheed M., Chan S., Experimental investigation of open circuit voltage during start-up process of HT-PEMFC, *Electrochimica Acta*, 186 (2015), 353-358
- [21] Christ J.M., Neyerlin K.C., Wang H. Richards R., Din H.N., Impact of polymer electrolyte membrane degradation products on oxygen reduction reaction activity for platinum electrocatalysts, *Journal of the Electrochemical Science*, 161 (2014), n.14, 1481-1488
- [22] Doe Fuel Cell Technologies Office, Fuel Cell System Cost-2013, September 18, 2013
- [23] Tomczyk P., MCFC versus other fuel cells-Characteristics, technologies and prospects, *Journal of Power Sources*, 160 (2006) n.2, 858-866
- [24] Tomczyk P., Żurek S., Investigation of the oxygen reduction at the Platinum|Nafion® Interface, *Polish Journal of Chemistry*, 82 (2008), n.10, 1891-1904
- [25] Harms C., Köhrmann F., Dyck A., Study of the influence of key test parameters on the performance of PEMFC stack, *Solid State Ionics*, 275 (2015), 75-79
- [26] Swornowski P.J., Realne perspektywy zastosowań ogniw paliwowych typu PEMFC, *Przegląd Elektrotechniczny*, 88 (2012), nr.4a, 176-179
- [27] Adamiec M., Metodyka badań ogniw paliwowych, *Przegląd Elektrotechniczny*, 86 (2010), nr.11a, 334-337
- [28] Verstraete D., Lehmukuehler K., Gong A., Harvey J.R., Brian G., Palmer J.L., Characterisation of hybrid fuel cell-based propulsion system, *International Journal of Power Sources*, 250 (2014), 204-211
- [29] Dudek M., Tomczyk P., Wygonik P., Korkosz M., Bogusz P., Lis B., Hybridfuel cell - battery system as a main power unit for small unmanned aerial vehicles (UAV), *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013), 8442-8463.
- [30] Instrukcja producenta: Manual for Schunk Fuel Cell Stacks FC-42 (Rev 4.0 [eng] 03/2011) Schunk Bahn- und Industrietechnik GmbH