

# **Dinamični 1D model vode v membrani in elektrodah gorivne celice s protonsko prevodno membrano**

**Matija Perne**  
**Institut "Jožef Stefan"**  
**matija.perne@ijs.si**

## ***Time-dependent 1D model of water concentration in the MEA of a PEM fuel cell***

From a given amount of available measurement data, one can infer more on the situation in a fuel cell through a better model of its behaviour. Information on the state of a fuel cell stack is necessary for suitable water management, which is in turn important for efficiency and lifetime of the device.

In the membrane-electrode assembly, the flows and gradients are directed approximately perpendicularly to the membrane. For this reason, modelling of one spatial dimension can account for most of the processes. The model will be extended into 2D if necessary. It is based on equations that have been published, while it is dynamic, contrary to the existing models that are static and assume steady state conditions. Control and prognostic health management algorithms will be tested through the use of the model more thoroughly than would be possible with bare experiment.

## ***Kratek pregled prispevka***

Z naprednejšim modelom dogajanja v gorivni celici lahko iz razpoložljivih meritev izluščimo več informacije o stanju sistema. Poznavanje stanja v skladu gorivnih celic je pogoj za kakovostno upravljanje z vodo, od katerega sta odvisni tako učinkovitost delovanja kakor življenjska doba naprave.

Večina dogajanja v sklopu membrane in elektrod se odvija v smeri, pravokotni na membrano, zato smo razvili 1D model, ki ga bomo po potrebi posplošili na 2D. Temelji na že objavljenih osnovnih enačbah, za razliko od obstoječih modelov pa ni stacionaren, ampak dinamičen. Z modelom bomo na enostavnejših modelih zasnovane algoritme vodenja, diagnostike in prognostike preizkušali bolj poglobljeno kakor bi jih lahko zgojili z eksperimentom.

## 1 Uvod

V gorivni celici s protonsko prevodno membrano (PEMFC) se na anodi vodik razgradi na protone in elektrone. Elektroni potujejo izven celice, protoni skozi protonsko prevodno membrano, na anodi pa se oboji spajajo s kisikom iz zraka in nastaja voda [1, 2].

Membrana v PEMFC je iz perfluoro-sulfonske kisline. V tej je voda topna, z vsebnostjo vode pa je njena protonska prevodnost približno sorazmerna [3]. Zato mora membrana biti vlažna, da PEMFC deluje s sprejemljivim izkoristkom. Membrana se ob spremembi vsebnosti vode deformira, kar jo lahko poškoduje, zato padci njene vlažnosti niso zaželeni. Morebitni presežki vode v elektrodah pa ovirajo dostop reaktantov do membrane in pospešujejo korozijo ter transport sestavin PEMFC tja, kamor te ne sodijo [4].

Za dobro delovanje in dolgo življenjsko dobo PEMFC je tako nujno kakovostno upravljanje z vodo v njej. Model vode v membrani in elektrodah razvijamo ravno za ta namen: algoritme vodenja bomo na njem lahko preizkusili bolje kakor s samimi meritvami, saj so nekatere pomembne količine težko merljive. Na osnovi poenostavljenih različic modela bomo lahko tudi zasnovali nove algoritme vodenja.

## 2 Opis modela

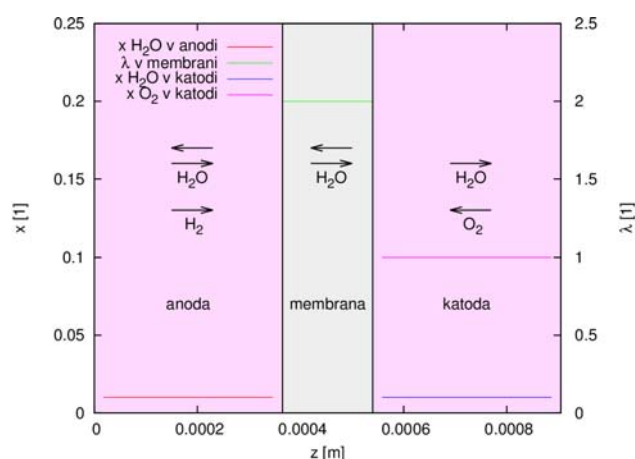
V članku Springer et al. [3] je predstavljen model vode v elektrodah in membrani PEMFC v stacionarnem stanju, po katerem smo se zgledovali. Po fizični plati sta si zelo podobna, oba opisujeta iste procese z istimi enačbami in ju določajo isti parametri. Temeljna razlika med modeloma pa je, da naš model ni stacionaren, ampak dinamičen. Računsko je tako popolnoma drugačen od modela iz članka [3], zato nam omogoča tudi simulacijo prehodnih pojavov in opis celice kadar ta ni v stacionarnem stanju.

### 2.1 Fizični opis

Temperatura PEMFC je 80 °C. Membrano debeline  $1,75 \times 10^{-4}$  m z obeh strani obdajata elektrodi, ki sta debeli vsaka  $3,65 \times 10^{-4}$  m, glej

sliko 1. Skozi elektrodi snovi od zunanje meje do membrane ali v nasprotno smer prehajajo s tokom in z difuzijo. Poroznost elektrod je 0,5, tlak plinov v njih je 303975 Pa. Produkt tlaka in difuzijskega koeficienta za pline, ki nastopa v Stefan-Maxwellovi enačbi, dobimo po približku za nizke tlake [3]. Za vodo in vodik znaša  $6,704 \times 10^{-5}$  N/s, za vodo in dušik  $1,374 \times 10^{-5}$  N/s, za vodo in kisik  $1,314 \times 10^{-5}$  N/s in za kisik in dušik  $9,979 \times 10^{-6}$  N/s. Gostota električnega toka v PEMFC je  $5000 \text{ A/m}^2$ . Uporabljeni robni pogoji so deleži plinov na zunanjih mejah elektrod, in sicer je na zunanji meji anode delež vode enak 0,01 (ostalo je vodik), na zunanji meji katode pa delež vode enak 0,01 in delež kisika enak 0,2 (ostalo je dušik). V membrani sta mehanizma transporta vode difuzija in elektroosmoza. Iskane količine so delež vode  $x$  v odvisnosti od lege  $z$  v anodi, delež vode in kisika v odvisnosti od lege  $v$  v katodi ter razmerje med številskima gostotama vodnih molekul in sulfonskih skupin  $\lambda$  v odvisnosti od  $z$  v membrani.

Medtem ko v elektrodah pline lahko obravnavamo kot idealne, so v membrani razmere bolj zapletene. Na stiku membrane in elektrode je aktivnost vode v obeh fazah enaka, vendar v membrani ni sorazmerna z  $\lambda$ . Zvezo med aktivnostjo in  $\lambda$  podamo s tabelo, izračunano na podlagi enačb iz članka [3]. Tudi



Slika 1: Membrana, elektrodi in modelirani procesi. Oznaka  $x$  pomeni delež,  $\lambda$  razmerje med številom molekul  $\text{H}_2\text{O}$  in skupin  $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ,  $z$  pa razdaljo. Prikazani deleži in koncentracije so uporabljeni kot začetni pogoj simulacije.

difuzijski koeficient za vodo v membrani je pomembno odvisen od  $\lambda$  in tudi tega podamo s tabelo po zvezah iz istega članka. Membrana v vodi nabrekne; koordinatni sistem je določen tako, da je fiksiran na snov in  $z$  pomeni razdaljo do določenega dela membrane ali elektrode ko je membrana suha. Difuzijski koeficient je definiran oziroma transformiran v skladu s tem dogovorom o  $z$ . Elektroosmotski koeficient je sorazmeren z  $\lambda$  oziroma ni poznan tako natančno, da bi bilo nelinearnosti moč upoštevati.

## 2.2 Računski opis

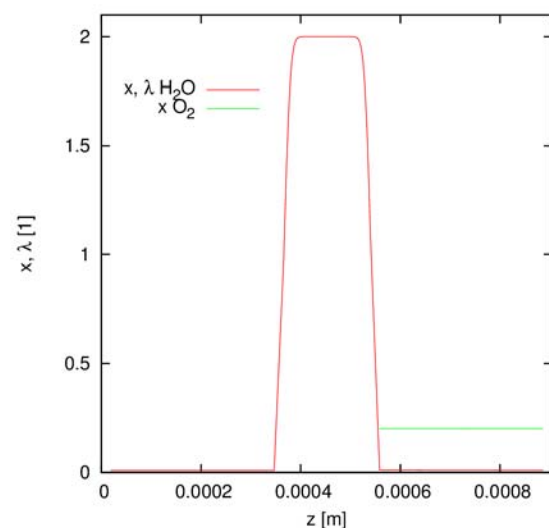
Elektrodi in membrano diskretiziramo po metodi končnih diferenc, za reševanje enačb uporabimo implicitno shemo. V membrani ekvidistantno razporedimo 100 mrežnih točk, v vsaki elektrodi pa 10. Zaradi nelinearnosti je kljub implicitni shemi metoda pogojno stabilna. Po vsakem koraku izračuna difuzije, toka in elektroosmoze namreč matrične koeficiente prilagodimo dobljenim  $x$  in  $\lambda$ , torej ta del izračuna poteka eksplicitno. Uporabimo časovni korak 0,01 s, ki je zadosti majhen za zagotovitev stabilnosti, in simuliramo 10000 časovnih korakov. Matrične enačbe rešujemo po metodi konjugiranih gradientov, implementirani v knjižnici Cusp. Število iteracij je omejeno na 50, dopustna toleranca na  $10^{-6}$ , števila s plavajočo vejico so predstavljena s po štirimi zlogi. Program je napisan v programskem jeziku C++ in preveden s prevajalnikom gcc/g++ verzije 4.6.3. Uporabljamo CUDA v4.2 compiler driver in knjižnice Thrust v1.5.2 ter Cusp v0.3.0. Reševanje enačb poteka na GPU. Uporabljamo Ubuntu 12.10 z jedrom Linux 3.5.0-25-generic, 15,6 GiB pomnilnika, procesor Intel® Core™ i7-3770K z delovnim taktom 3.50 GHz in GPU GeForce GTX 560. Izračun traja približno 100 s.

## 3 Rezultati

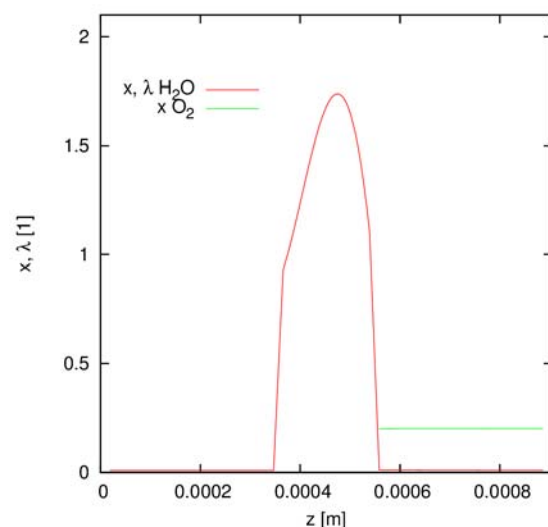
Rezultati izračuna so grafično predstavljeni na slikah 2–6. Prikazana je vrednost iskane spremenljivke kot funkcija  $z$ . Ker iskana spremenljivka v membrani ni ista kakor v elektrodah, sta na obeh mejah membrane

nezveznosti. Skala grafa je prilagojena vrednostim  $\lambda$  v membrani, saj je difuzija v elektrodah hitra, odvisnost  $x$  od  $z$  pa zato relativno nezanimiva.

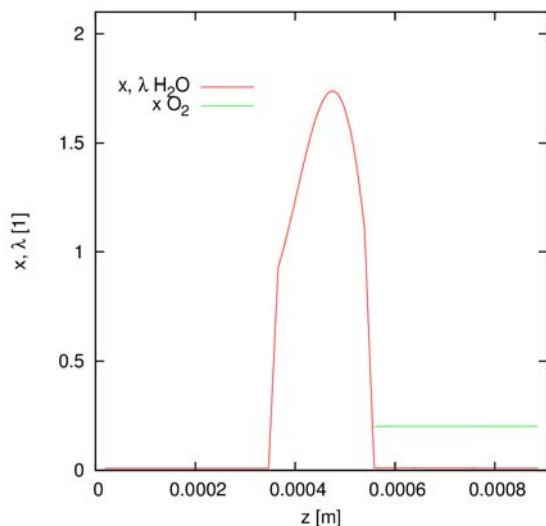
Rezultati se ujemajo s pričakovanji. Ker je na začetku membrana vlažna bolj kakor bi bila v ravnovesnem stanju pri danih pogojih,  $\lambda$  upada, in sicer na robovih membrane hitreje kakor v sredini. Ko se stanje ustali pa  $\lambda$  narašča v smeri proti katodi, kar se ravno tako ujema s pričakovanji: na stiku med membrano in katodo voda nastaja s kemijsko reakcijo, od anode proti katodi pa jo vleče tudi elektroosmoza.



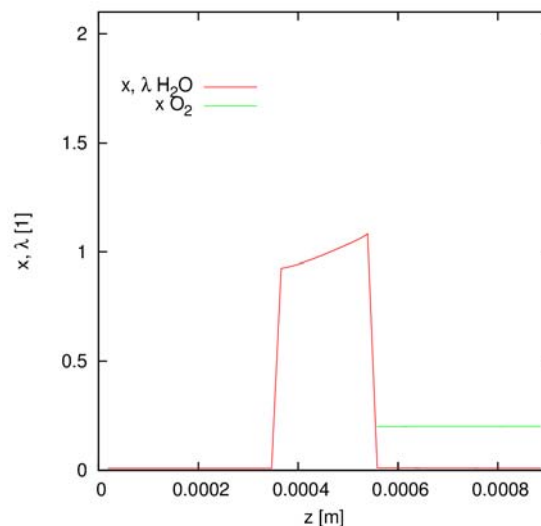
Slika 2: Iskane količine po 100 ciklih (1 s).



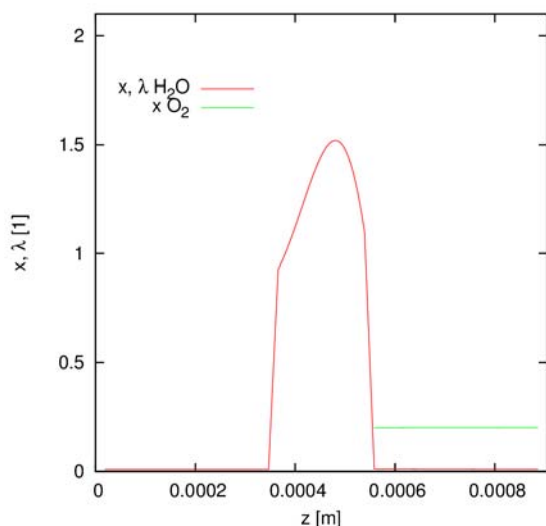
Slika 3: Iskane količine po 1000 ciklih (10 s).



Slika 4: Iskane količine po 2000 ciklih (20 s).



Slika 6: Iskane količine po 10000 ciklih (100 s).



Slika 5: Iskane količine po 3000 ciklih (30 s).

V stacionarnem stanju je zaradi ohranitvenega zakona odvod gostote toka vode po  $z$  enak gostoti izvirov vode. Po daljšem času s konstantnimi robnimi pogoji in tokom naj bi se stanje približalo stacionarnemu. Že po 100 s (slika 6) je gostota toka v membrani, kjer voda niti ne nastaja niti se ne porablja, le šibko odvisna od  $z$ . Ugotovili smo, da se po daljšem

času odvisnost gostote toka od  $z$  še zmanjša, medtem ko načrtujemo obsežnejše preverjanje ujemanja rezultatov z ohranitvenimi zakoni v stacionarnih in nestacionarnih stanjih. Svoje rezultate bomo za validacijo (benchmarking) modela primerjali tudi z razpoložljivimi objavljenimi rezultati, ali bomo model nato primerjali in preverjali z meritvami ali ga bomo najprej razširili na 2D [5] pa še ni določeno.

#### 4 Literatura

- [1] F. Barbir. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. Elsevier, 2005.
- [2] M. Perne. Upravljanje z vodo v skladu gorivnih celic s protonsko prevodno membrano – pomen in izvedba. Institut "Jožef Stefan", Ljubljana 2012.
- [3] T. E. Springer. Polymer electrolyte fuel cell model. Journal of the Electrochemical Society, 138(8):2334–2342, 1991.
- [4] W. Schmittinger in A. Vahidi. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 180(1):1–14, 2008.
- [5] M. Perne, D. Vrečko, V. Jovan. Osnove dinamičnega 1D modela vode v membrani in elektrodah gorivne celice s protonsko prevodno membrano. Institut "Jožef Stefan", Ljubljana 2012.