



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



Platforma PGEDU+: Rozwój kwalifikacji i kompetencji osób dorosłych

Ogniwa paliwowe niskotemperaturowe

dr inż. Łukasz Gawęł
Katedra Korozji i Elektrochemii

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego
Plus

w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021 - 2027



Rodzaje ogniw

Zasada działania ogniwa

Budowa ogniwa

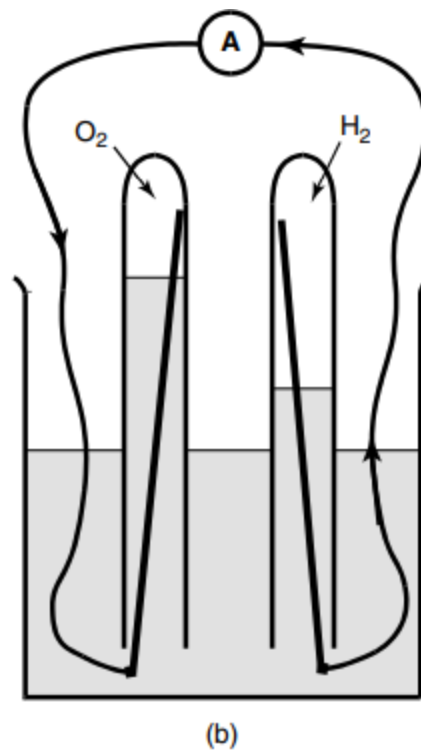
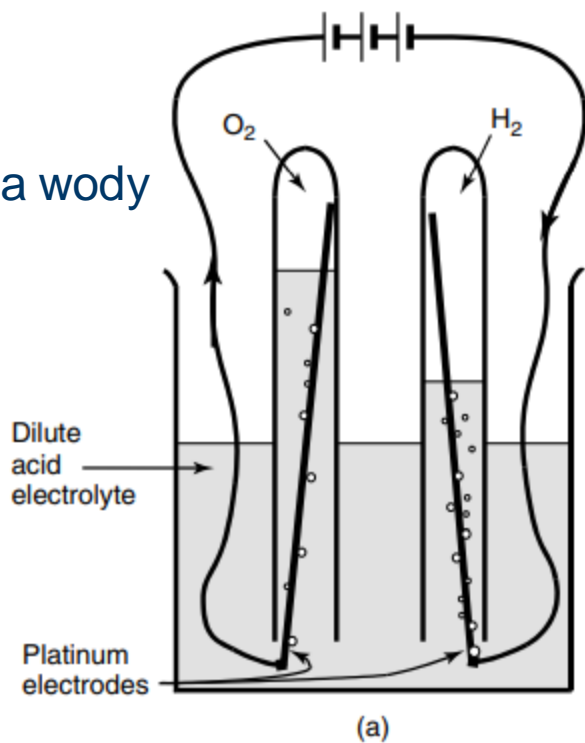
Wpływ parametrów pracy ogniwa

Straty w ogniwach

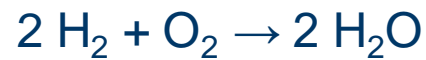


Ogniwo Grove'a – 1893 r.

Elektroliza wody



Ogniwo wodorowo-
tlenowe Grove'a



Ogniwo alkaliczne F. Bacon'a - lata 50 te XX wieku



Reakcje w ogniwie paliwowym
z elektrolitem zasadowym:

- Reakcja anodowa:



- Reakcja katodowa:

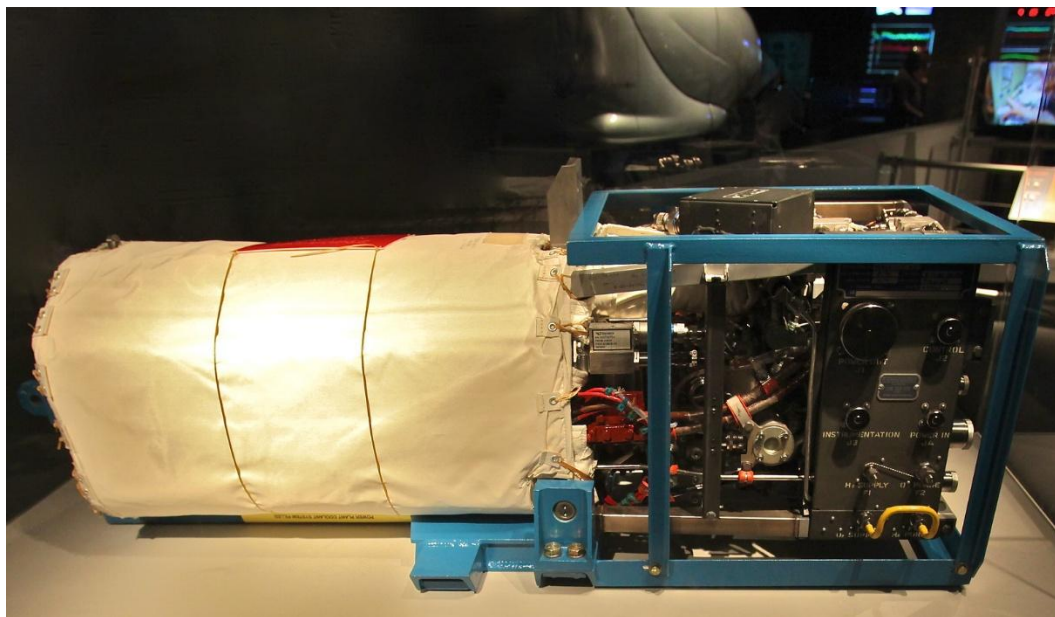


- Reakcja ogólna:





Ogniwo alkaliczne NASA wahadłowca Space Shuttle Orbiter – 1981 r.



Moc: 12 kW

Waga: 98 kg

Objętość: 154 dm³

Napięcie pojedynczego ogniwa:
0.875 V

Reakcja dwutlenku węgla
z elektrolitem w postaci
wodorotlenku potasu:





Lata późniejsze



DaimlerChrysler
NECAR 5 – lata
90-te



Elektrownia kogeneracyjna
rozproszona o mocy 250
kW lata 90-te



Przydomowa elektrownia
kogeneracyjna
rozproszona o mocy 250
kW lata 90-te





Ogniwo paliwowe

Ogniwo paliwowe to urządzenie elektrochemiczne przetwarzające energię chemiczną paliwa (np. H_2 , CH_3OH) i utleniacza (O_2 , powietrze) bezpośrednio na energię elektryczną w stałej temperaturze pracy.

- W odróżnieniu od silników cieplnych, nie ma pośredniego etapu konwersji na ciepło, co pozwala na uzyskanie wyższej sprawności teoretycznej oraz niskiej emisji zanieczyszczeń spalinowych.
- Napięcie pojedynczego ogniwa: rzędu 0.4- 0.8V pod obciążeniem
- Możliwość łączenia ogniw w stosy (stacki) w celu uzyskania żądanego napięcia i mocy.
- Klasyfikacja wg rodzaju elektrolitu i temperatury pracy (ogniwa nisko- i wysokotemperaturowe).



Podział na typy ogniw paliwowych

Podstawowe typy ogniw paliwowych:

- PEMFC – polimerowe ogniwa z membraną protonowymienną.
- DMFC – ogniwa bezpośredniego utleniania metanolu.
- AFC – ogniwa alkaliczne z ciekłym elektrolitem KOH.
- PAFC – ogniwa z elektrolitem na bazie kwasu fosforowego.
- MCFC, SOFC – ogniwa wysokotemperaturowe



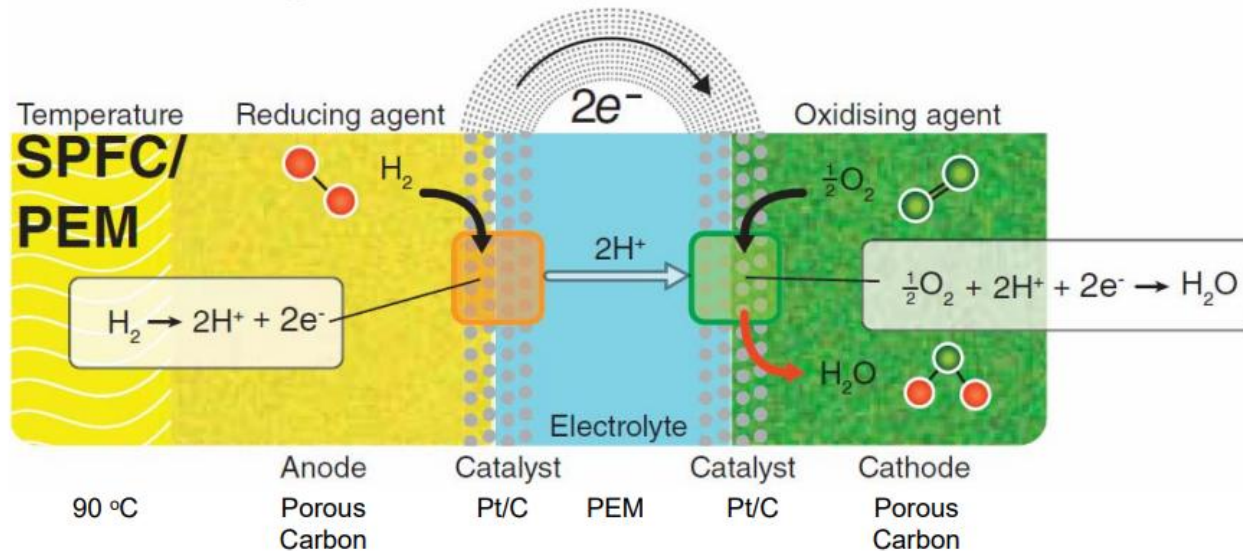
Podział na typy ogniw paliwowych

Podstawowe typy ogniw paliwowych:

- PEMFC – polimerowe ogniwa z membraną protonowymienną.
- DMFC – ogniwa bezpośredniego utleniania metanolu.
- AFC – ogniwa alkaliczne z ciekłym elektrolitem KOH.
- PAFC – ogniwa z elektrolitem na bazie kwasu fosforowego.
- MCFC, SOFC – ogniwa wysokotemperaturowe



Ogniwo z membraną protonowymienną (PEM- Proton Exchange Membrane) zasilane wodorem



Zalety:

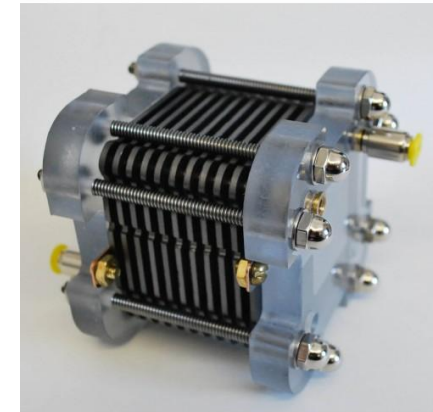
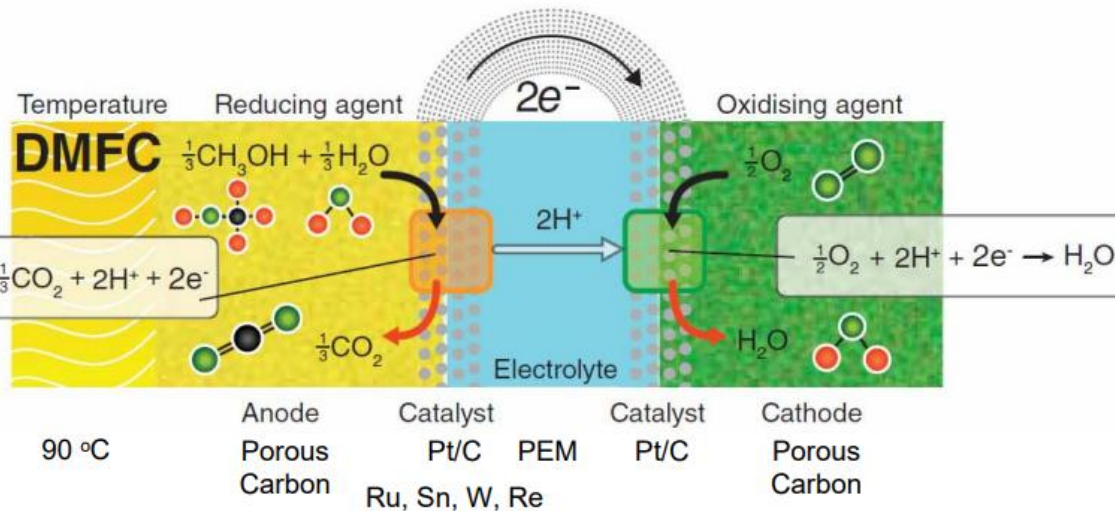
- Najwyższa gęstość mocy w zakresie od 500 do 2500 mW/cm².
- grubość 20~200 μm/ celka.
- Szybkie uruchamianie i zatrzymywanie, niska temperatura pracy.

Wady:

- Katalizator platynowy.
- Aktywne zarządzanie wodą.
- Słaba tolerancja na CO (tlenek węgla) i S (siarkę)



Ogniwo metanolowe (DMFC- Direct Methanol Fuel Cell)



Zalety:

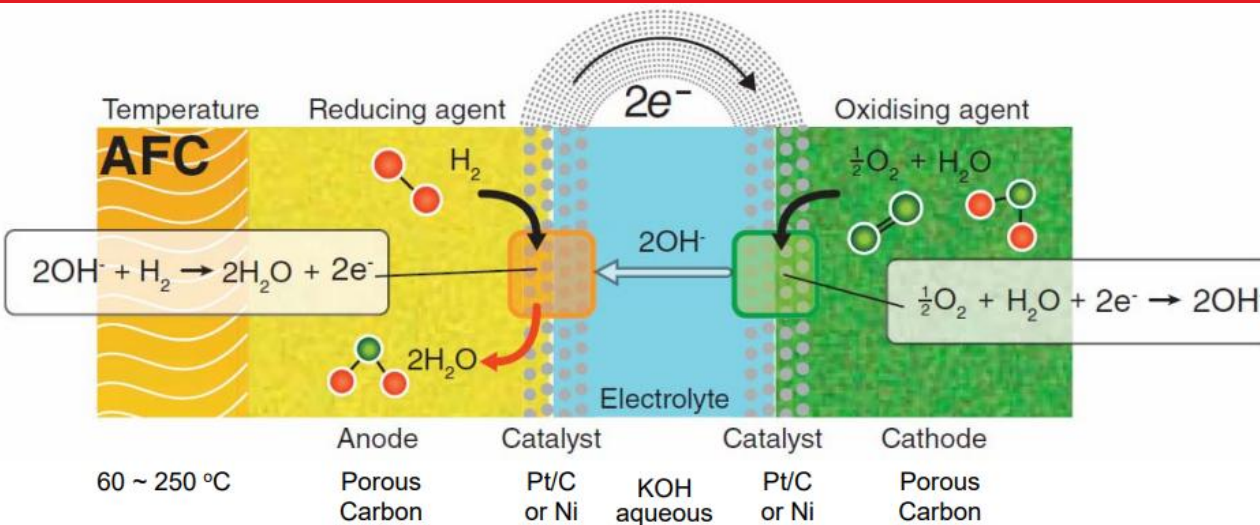
- Bezpośrednie wykorzystanie paliwa ciekłego.
- Do reakcji można wykorzystać wodę pitną

Wady:

- Niska gęstość mocy wynosząca 30 ~ 100 mW/cm²
- Tworzenie się niepożądanych związków pośrednich, takich jak CO
- Przenikanie metanolu przez PEM



Ogniwo alkaliczne (AFC- Alkalic Fuel Cell)



Zalety:

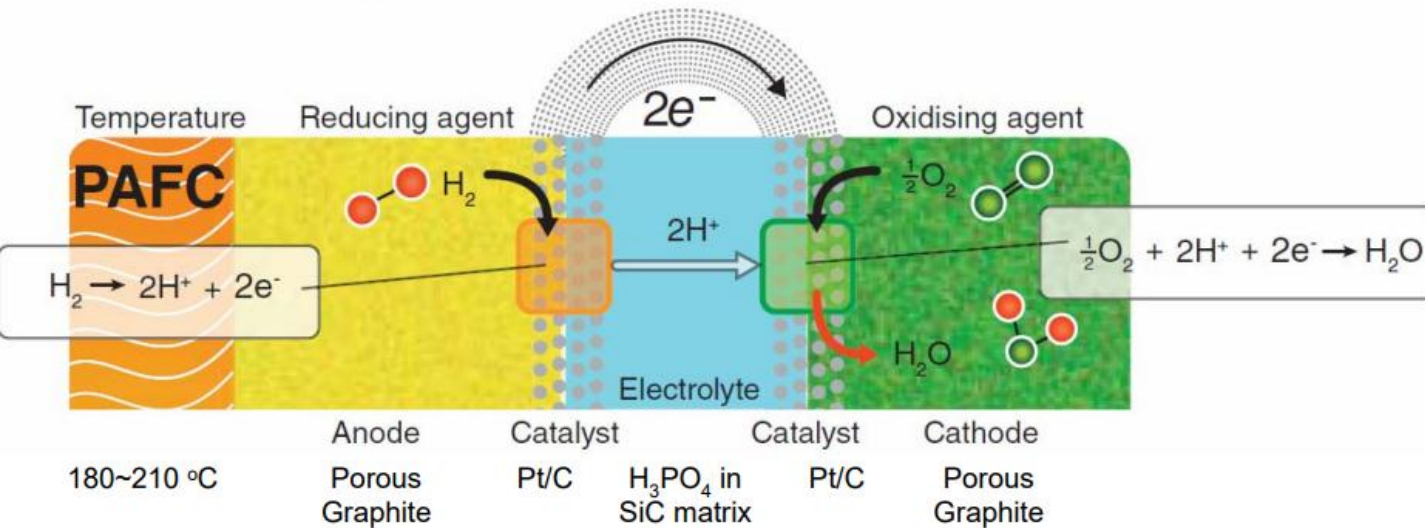
- Możliwość wykorzystania tańszych katalizatorów nie będących metalami szlachetnymi
- Tani elektrolit

Wady:

- Możliwość reakcji z dwutlenkiem węgla:
 $2 OH^- + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$ i K_2CO_3
- Okazjonalne uzupełnienie elektrolitu KOH
- Usuwanie wody z anody ma kluczowe znaczenie



Ogniwo alkaliczne (AFC- Alkalic Fuel Cell)



Zalety:

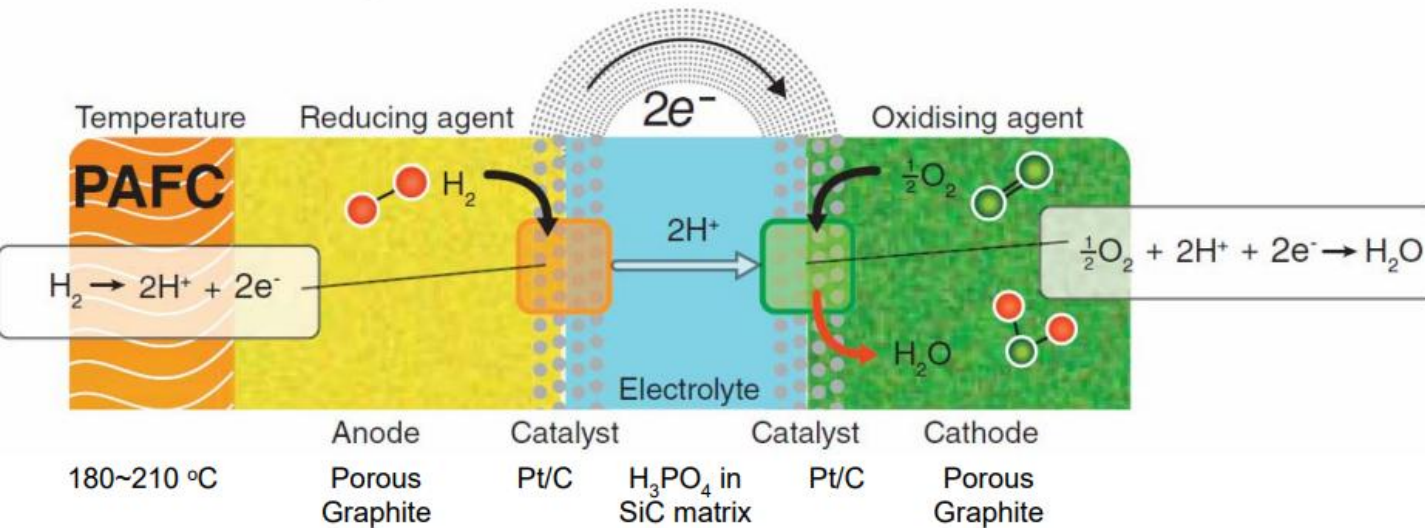
- większa tolerancja na zanieczyszczenia paliwa,
- tani elektrolit.

Wady:

- Wyższa temperatura pracy
- zatrucie CO i S,
- uzupełnienie żrącego elektrolitu
- Wysoka korozyjność



Ogniwo alkaliczne (AFC- Alkalic Fuel Cell)



Zalety:

- większa tolerancja na zanieczyszczenia paliwa,
- tani elektrolit.

Wady:

- Wyższa temperatura pracy
- zatrucie CO i S,
- uzupełnienie żrącego elektrolitu
- Wysoka korozyjność

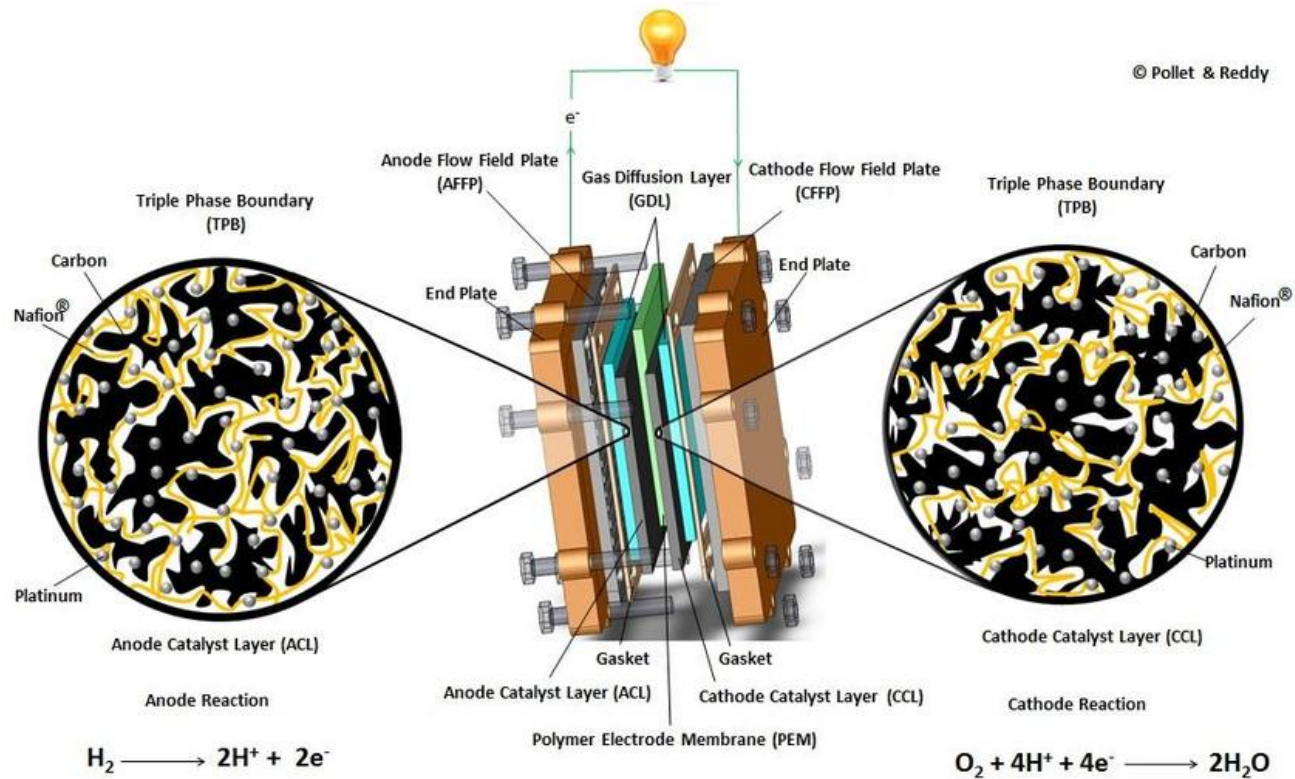


Podsumowanie

Właściwości / Typ Ogniwa	PAFC	AFC	DMFC	PEMFC	SOFC	MCFC
Elektrolit (najczęściej)	Kwas fosforowy	Alkaliczny roztwór	Ciekły metanol	Membrana protonowymienna	Tlenkowy elektrolit ceramiczny	Stopione węglany
Temperatura pracy	Średnia do wysoka	Niska do średnia	Niska (60~130 °C)	Niska (20~200 °C)	Wysoka (500~1000 °C)	Wysoka (600~700 °C)
Gęstość mocy (mW/cm ²)	100 ~ 500	50 ~ 150	50 ~ 300	500 ~ 2500	100 ~ 500	100 ~ 300
Wydajność (%)	40 ~ 50	50 ~ 60	30 ~ 40	50 ~ 60	0 ~ 60	50 ~ 60
Tolerancja na CO	Wysoka	Wysoka	Zazwyczaj niska	Niska	Wysoka	Wysoka
Tolerancja na S	Wysoka	Wysoka	Zazwyczaj niska	Niska	Wysoka	Wysoka
Start-stop szybkość uruchomienia	Wymaga czasu na rozgrzanie	Zazwyczaj szybki	Szybki	Szybki	Wymaga czasu na rozgrzanie	Wymaga czasu na rozgrzanie
Przykładowe zastosowanie	Elektrownie kogeneracyjne	Militaria, Eksploracja kosmosu	Elektronika przenośna	Elektrownie, pojazdy, eksploracja kosmosu	Elektrownie kogeneracyjne, pojazdy, eksploracja kosmosu	Elektrownie kogeneracyjne, pojazdy

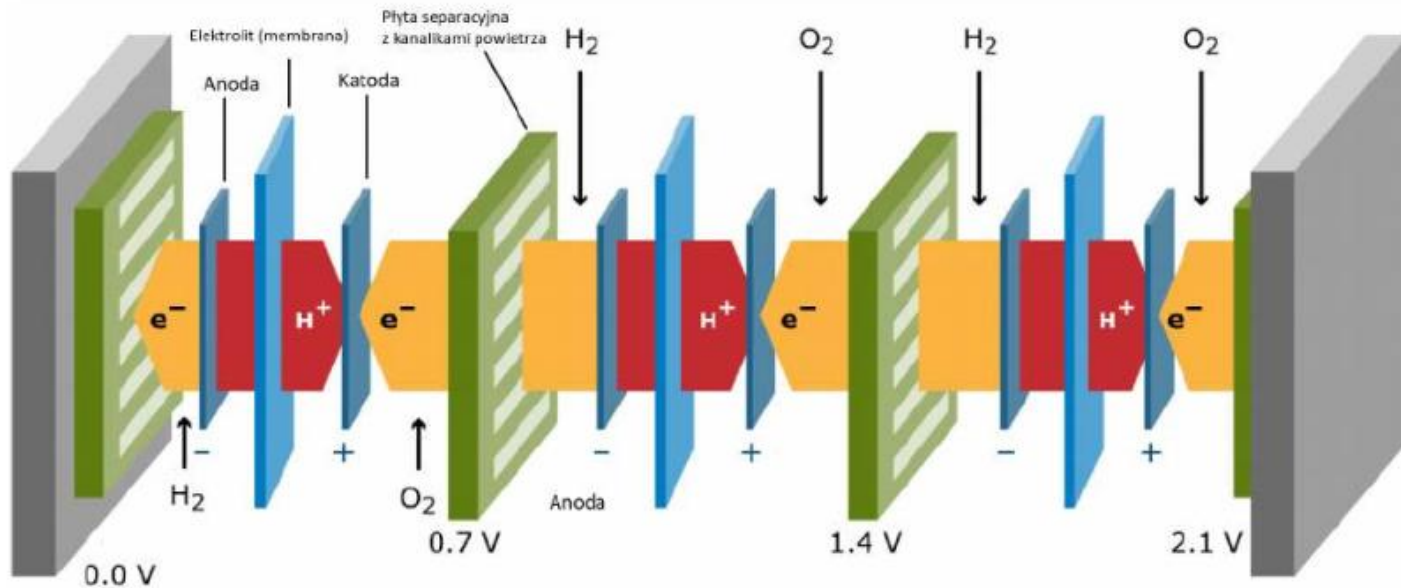


Budowa ogniwa typu PEM



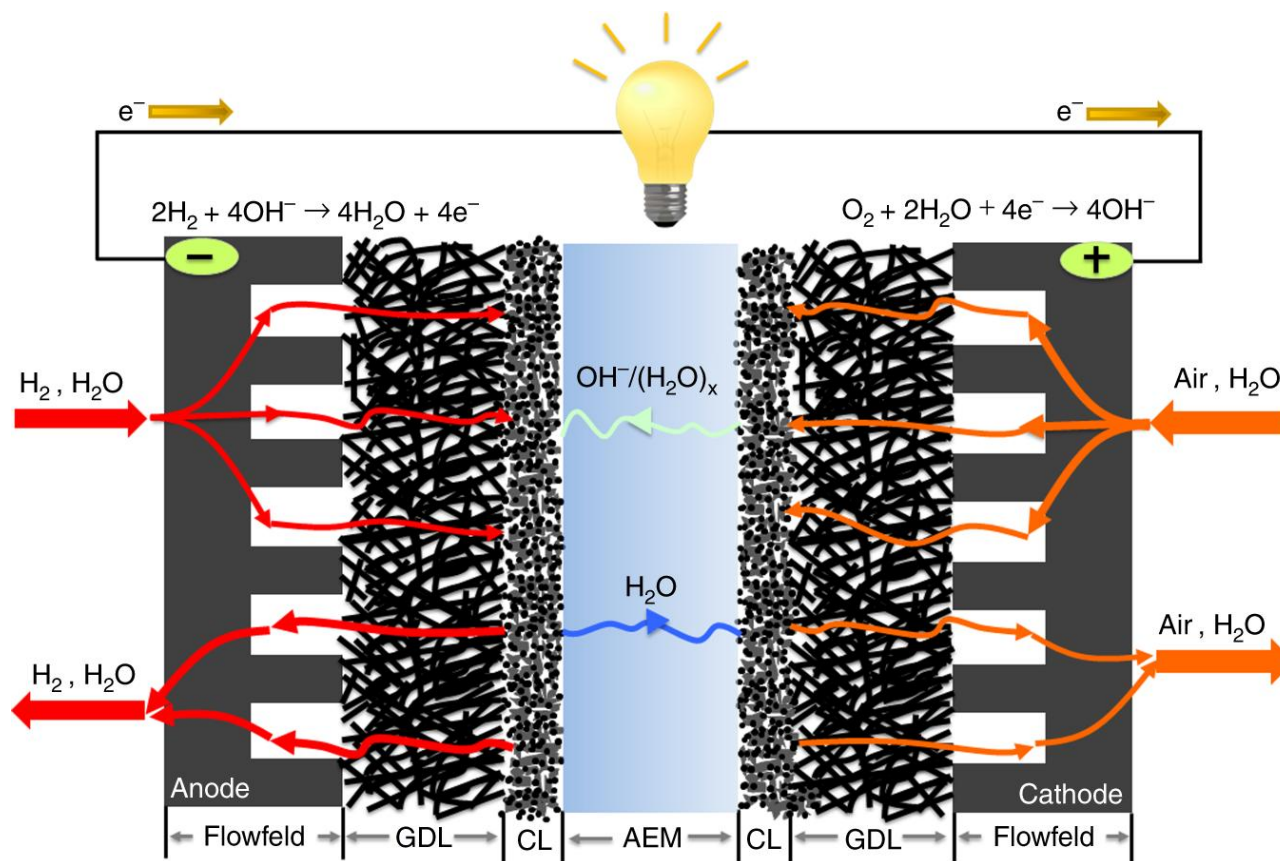


Budowa stosu ogniw PEM





Budowa ogniwa alkalicznego





Membrana protonowymienna

- Zapewnia kanały dla migracji i transmisji protonów, oddziela reagenty gazowe oraz izoluje transfer elektronów.
- Jonomer odgrywa istotną rolę w dystrybucji protonów w całej warstwie katalizatora.
- Określają temperaturę pracy, opór ohmowy, żywotność i kompleksową wydajność ogniw paliwowych PEM.
- Według US DOE, membrana zajmuje odpowiednio 17%, 12% i 9% całkowitych kosztów, jeśli liczba ogniw paliwowych osiągnie 1000, 10 000 i 50 000 rocznie.

Podstawowe wymagania dot. membrany:

- Wysoka przewodność jonowa,
- niska przepuszczalność powietrza,
- dobra stabilność termiczna i elektrochemiczna,
- dobre właściwości mechaniczne w stanie suchym i nawilżonym,
- umiarkowana zdolność do absorpcji wody
- umiarkowany współczynnik pęcznienia



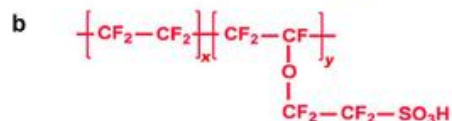
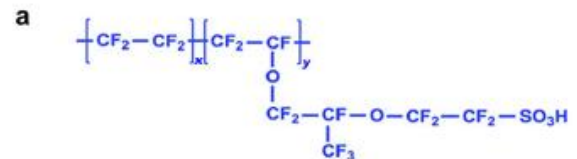
Membrana protonowymienna

- Wspólną cechą większości produkowanych membran jest użycie nasyconego fluoropolimeru, głównie fluoroetylenu.
- Materiał Nafion® firmy Dupont, opracowany od lat 60. ubiegłego wieku, jest standardem przemysłowym. Inne elektrolity działają na podobnej zasadzie.
- Baza, czyli polietylen jest modyfikowany poprzez fluorowanie. Powstały tetrafluoroetylen tworzy politetrafluoroetylen (PTFE), znany jako Teflon. PTFE jest twardszy i bardziej odporny chemicznie dzięki stabilnemu szkieletowi fluorowęglowemu. Następnie następuje nasiarczanie PTFE. Proces dodaje boczny łańcuch z kwasem siarkowym (HSO_3), tworząc jonomer. Jony H^+ i SO_3^- powodują wzajemne przyciąganie, tworząc skupiska w strukturze.
- Skupiska absorbują dużo wody, zwiększając masę polimeru. Nawilżony elektrolit zawiera ok. 20 cząsteczek wody na jedną molekułę SO_3^- , co daje przewodność ok. 0,1 S/cm.

a) Membrany długiego łańcucha (LSC) - Nafion.

b) Membrany krótkiego łańcucha (SSC)

oferują wyższą przewodność jonową i większe wchłanianie wody.





Warstwa katalityczna (CL)

Katalizatory Pt i Alternatywy:

- Pt i jego stopy pozostają głównymi katalizatorami w ogniwach paliwowych PEM.
- Platyna jest najczęściej stosowanym katalizatorem w ogniwach PEM, choć zużycie jej zmniejszyło się z około 28 mg/cm² do poniżej 0,2 mg/cm², przy jednoczesnym wzroście mocy generowanej z jednostki powierzchni.
- Skupienie się na katalizatorach ORR wynika z dużego zużycia Pt w katodzie.
- Konieczność zmniejszenia ilości Pt dla obniżenia kosztów wiąże się z utratą aktywnych miejsc i spadkiem wydajności.
- Katalizatory bez metali szlachetnych, takie jak katalizatory Fe-N-C, pokazują obiecujące właściwości, ale ich początkowa aktywność jest niższa niż Pt

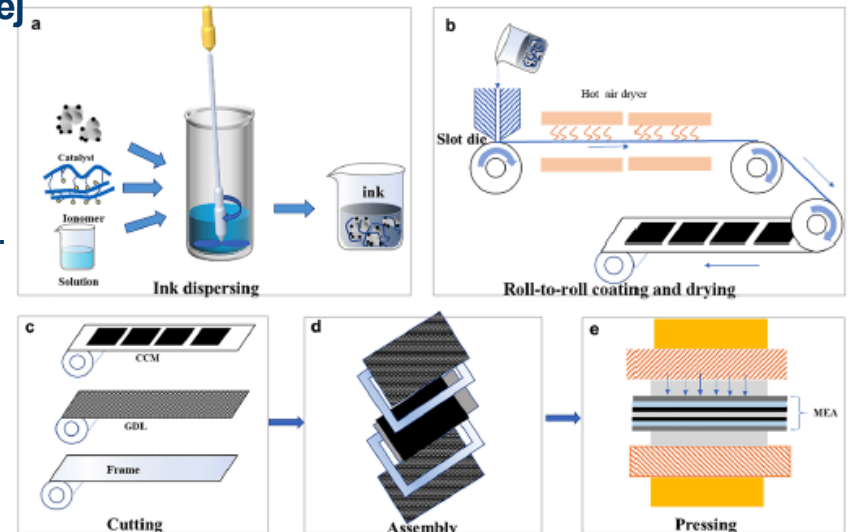




Warstwa katalityczna (CL)

Przykładowy proces wytwarzania warstwy katalitycznej można podzielić na:

- **Rozpraszanie tuszu:** Proces wytwarzania MEA zazwyczaj zaczyna się od rozpraszania tuszu, co polega na równomiernym rozprowadzaniu tuszu zawierającego katalizator na odpowiednich podłożach.
- **Nakładanie elektrody:** Następnym krokiem jest nałożenie elektrody na podłoże za pomocą odpowiedniej techniki nakładania, która może obejmować metodę pędzla, drukowania lub natrysku.
- **Suszenie elektrody:** Po nałożeniu elektrody następuje suszenie, aby usunąć nadmiar rozpuszczalnika lub wody i utrwalić warstwę elektrody.

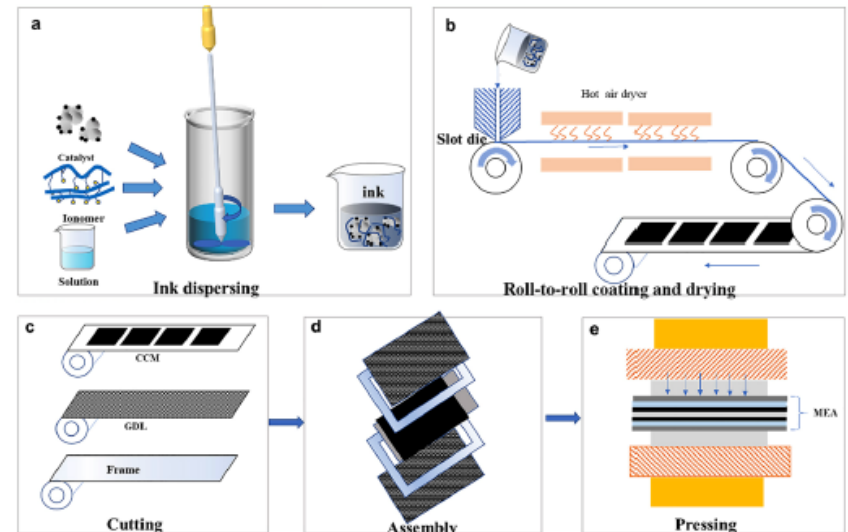




Warstwa katalityczna (CL)

Przykładowy proces wytwarzania warstwy katalitycznej można podzielić na:

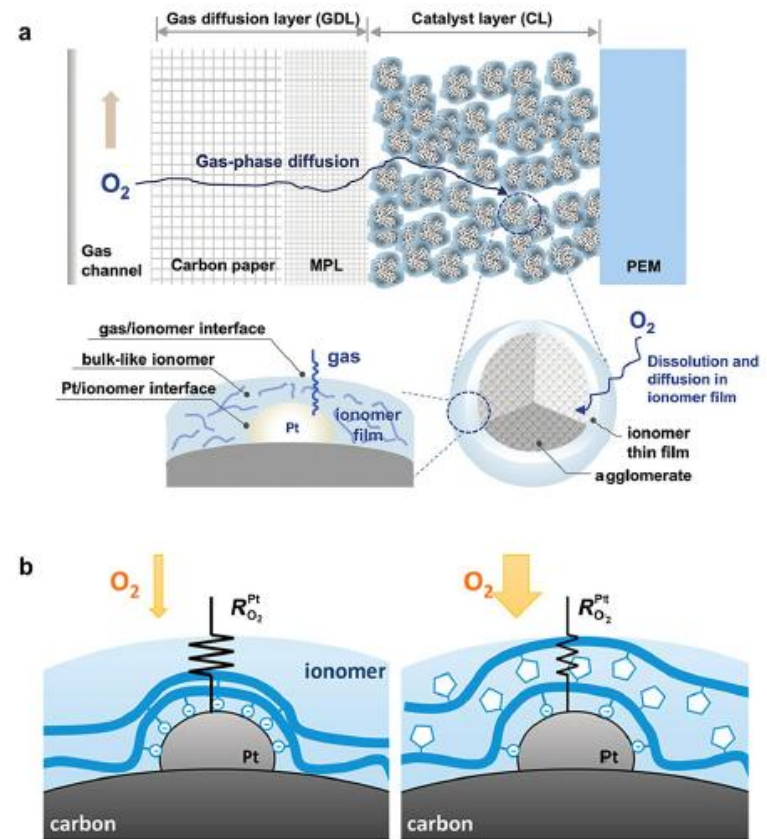
- **Nacięcie i cięcie:** Po wysuszeniu elektrody następuje etap nacięcia i cięcia, gdzie komponenty są krojone na odpowiednie wymiary, przygotowując je do dalszego montażu.
- **Montaż komponentów:** Kolejnym etapem jest montaż wszystkich komponentów MEA, czyli warstw elektrodowych, membrany i warstw gazodifuzyjnych
- **Prasowanie:** Ostatnim etapem jest prasowanie, gdzie wszystkie komponenty MEA są ściśle łączone razem, aby utworzyć kompletną jednostkę MEA.





Warstwa katalityczna- jonomer (CL)

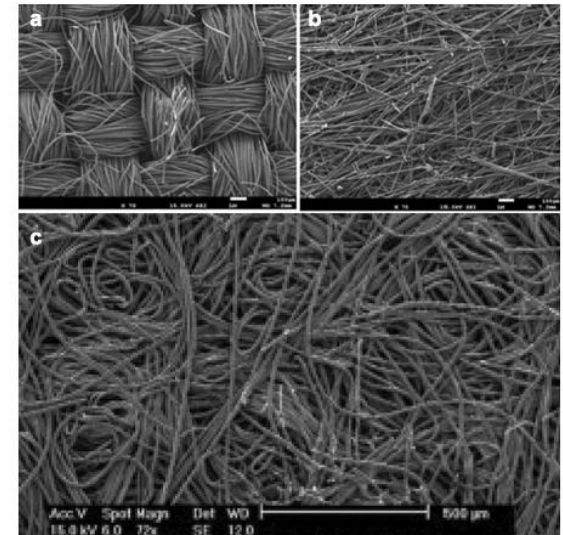
- Główne procesy transportu są kontrolowane przez cienką warstwę jonomeru pokrywającą katalizator Pt.
- Po utworzeniu interfejsu między jonomerem a Pt, grupy sulfonowe na łańcuchu bocznym jonomerów ulegają orientacji w kierunku powierzchni katalizatora, tworząc interfejs z fazowym rozdziałem.
- Struktura interfejsu zależy od właściwości powierzchni katalizatora, takich jak stężenie Pt i krystaliczność nośnika węglowego.
- Zastosowanie jonomerów krótkołańcuchowych o niskiej masie molowej i większej liczbie grup sulfonowych w warstwie katalizatora katody (CCL) może poprawić pokrycie i przewodność protonową jonomerów w porównaniu z jonomerami długiego łańcucha.





Warstwa gazodyfuzyjna (GDL)

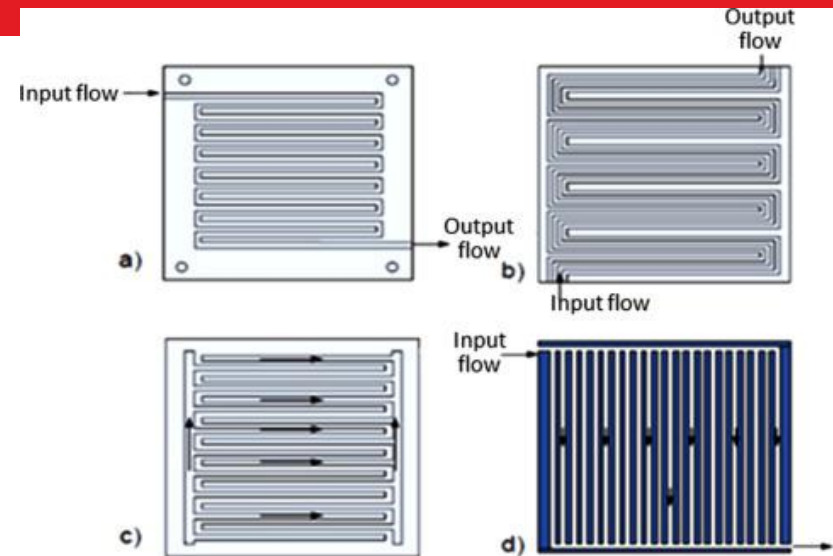
- Warstwa GDL (Gas Diffusion Layer) zazwyczaj składa się z warstwy podłoża (zwykle tkanina węglowa, papier węglowy i filc węglowy) oraz warstwy mikroporowatej (MPL), która jest pokryta na hydrofobowo traktowanej warstwie podłoża. W MEA znajduje się w bezpośrednim kontakcie z warstwą katalizatora, a warstwa podłoża jest w kontakcie z zewnętrzną płytą bipolarną
- GDL zapewnia stabilne wsparcie mechaniczne i odporność na korozję, chroniąc warstwę katalizatora przed uszkodzeniami oraz utrzymując dobry kontakt między warstwą katalizatora a BPP, aby zapewnić płynny przepływ każdego kanału transmisji (np. prądu, ciepła, wody).
- GDL głównie służy do przewodzenia prądu i ciepła oraz transportu gazów reakcyjnych pomiędzy warstwą katalizatora a BPP.
- GDL musi być odpowiednio dostosowany, aby zapewnić odpowiednie zarządzanie wodą po obu stronach MEA. Wymaga to odpowiedniej hydrofilowości i hydrofobowości w zależności od strony (anody lub katody) oraz odpowiedniego rozmiaru porów i struktury porów.





Płytki bipolarne (BPP)

- Materiały wykorzystywane do produkcji płyt bipolarnych w ogniwach paliwowych muszą charakteryzować się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną.
- Wg Ruge'a i Büchi'ego, materiał użyty do płyt bipolarnych powinien spełniać następujące kryteria:
 - Przewodność elektryczna powinna przekraczać 10 S/cm.
 - Przewodność cieplna powinna wynosić ponad 20 W/m·K w przypadku istnienia wewnętrznych kanałów chłodzących i 100 W/m·K, jeśli chłodzenie odbywa się tylko przez powierzchnie boczne płyty.
 - Przepuszczalność gazów powinna być
 - mniejsza niż 10^{-7} mbar·l/s·cm².
 - Materiał powinien być wystarczająco sztywny,
 - z wytrzymałością na zginanie przekraczającą 25 MPa.
 - Koszt materiału powinien być jak najniższy.
- Dodatkowo, materiał powinien być łatwy w przetwarzaniu,
- przy minimalnych wymaganiach dotyczących grubości, wagi
- i czasu produkcji.
- Obecnie płyty bipolarne są często wykonane z grafitu, stali nierdzewnej lub kompozytów polimerowo-węglowych.





Termodynamika ogniwa

Ogniwa paliwowe są układami silnie sprzężonymi, w których napięcie i moc wynikają z superpozycji zjawisk termodynamicznych, kinetyki elektrodowej, transportu ładunku (H^+ , e^-) oraz transportu masy reagentów i wody

Dla typowego PEMFC na H_2/O_2 reakcja całkowita zachodzi wg:



Liczba elektronów na mole reakcji wynosi $n = 2$. Oznacza to, że przejście jednego mola H_2 przez ogniwo odpowiada przepływowi $2F$ ładunku elektrycznego (F – stała Faradaya).

Napięcie równowagowe ogniwa jest powiązane z molową zmianą energii swobodnej Gibbs'a:

$$E_{rów} = -\Delta G / (nF).$$



Termodynamika ogniwa

Napięcie równowagowe (odwracalne) dla reakcji H_2/O_2 zależy od temperatury oraz prężności cząstkowych reagentów i produktu.

Ogólna postać równania Nernsta:

$$E_{\text{rev}}(T, p) = E^0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

E_{rev} – standardowy potencjał reakcji w temperaturze T

R – stała gazowa,

F – stała Faradaya,

p_i – prężności cząstkowe

Przy założeniu aktywności wody ≈ 1 , człon z $p_{\text{H}_2\text{O}}$ często się pomija, a wpływ ciśnienia układu jest zredukowany do zmiany p_{H_2} i p_{O_2} w kanałach.



Termodynamika ogniwa – równanie Nernsta

Napięcie równowagowe (odwracalne) dla reakcji H_2/O_2 zależy od temperatury oraz prężności cząstkowych reagentów i produktu.

Ogólna postać równania Nernsta:

$$E_{\text{rev}}(T, p) = E^0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right)$$

E^0 – standardowy potencjał reakcji w temperaturze T

R – stała gazowa,

F – stała Faradaya,

p_i – prężności cząstkowe

Przy założeniu aktywności wody ≈ 1 , człon z p_{H_2O} często się pomija, a wpływ ciśnienia układu jest zredukowany do zmiany p_{H_2} i p_{O_2} w kanałach.



Termodynamika ogniwa – równanie Nernsta

Fuel cell type	Anode reaction	Cathode reaction
Acid fuel cell (including PEM)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Alkaline fuel cell	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
Oxide fuel cell	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Molten carbonate fuel cell	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

Fuel cell reaction	Nernst equation
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^0 + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2}]$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2$ (cathode) \rightarrow $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (anode)	$E = E^0 + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{CO}_2\text{anode}})] +$ $(RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2} (P_{\text{CO}_2\text{cathode}})]$
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$E = E^0 + (RT/2F) \ln [P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2}]$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^0 + (RT/8F) \ln [P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{CO}_2}] + (RT/8F) \ln [P_{\text{O}_2}^2]$



Krzywa polaryzacyjna

Napięcie ogniwa pod obciążeniem można zapisać jako:

$$U(j) = E_{\text{rev}}(T, p) - \eta_{\text{akt}}(j, T) - \eta_{\text{ohm}}(j, T, \lambda) - \eta_{\text{konc}}(j, T, p, \xi)$$

η_{akt} – strata aktywacyjna (kinetyka elektrodowa),

η_{ohm} – strata omowa (opór membrany i elementów przewodzących),

η_{konc} – strata koncentracyjna (ograniczenia transportu masy),

j – gęstość prądu,

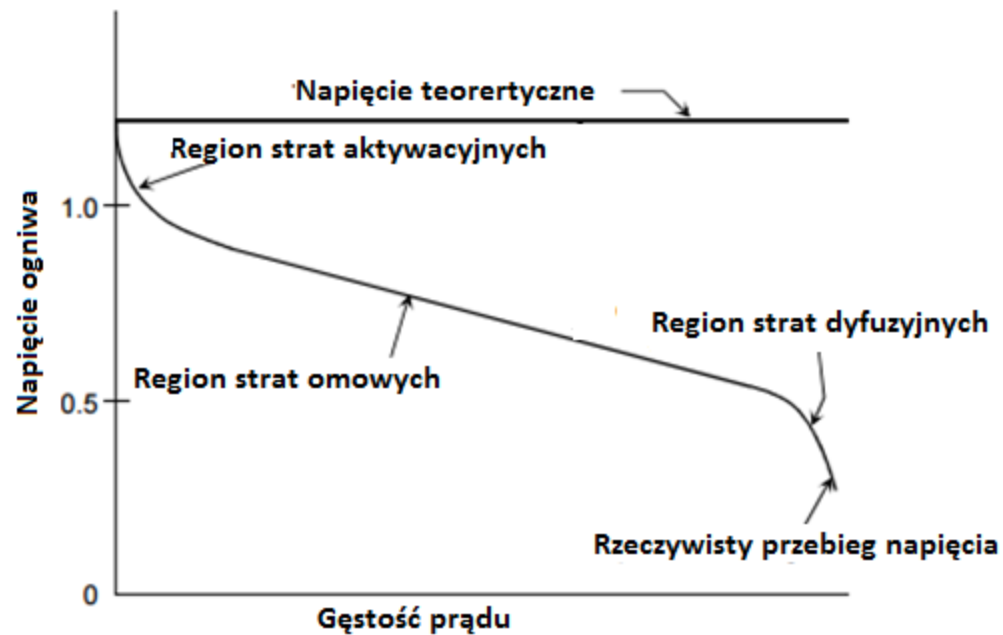
λ – stopień uwodnienia membrany,

ξ – stechiometria reagentów.



Krzywa polaryzacyjna

$$U(j) = E_{\text{rev}}(T, p) - \eta_{\text{akt}}(j, T) - \eta_{\text{ohm}}(j, T, \lambda) - \eta_{\text{konc}}(j, T, p, \xi)$$





Krzywa polaryzacyjna- straty aktywacyjne

Równanie kinetyczne gęstości prądu dla pojedynczej celki ma postać Butlera–Volmera:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) \right]$$

j_0 – gęstość prądu wymiany (miara aktywności katalizatora i kinetyki reakcji),
 α_a i α_c – współczynniki przejścia anody i katody.

Równanie to opisuje sumaryczną gęstość prądu jako różnicę prądów anodowego i katodowego i stanowi punkt wyjścia do definicji przybliżenia Tafela.



Krzywa polaryzacyjna- straty aktywacyjne

Można jednakże to podstawowe równanie Butlera- Volmera nieco rozbudować dla każdej z elektrod:

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c \left(\frac{P_r}{P_r^{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left[- \frac{E_c}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right]$$

i_0 = referencyjna gęstość prądu wymiany (przy temperaturze i ciśnieniu referencyjnym, zazwyczaj 25°C i 101,25 kPa) , A/cm²

a_c - jednostkowa powierzchnia katalizatora, cm²/mg

L_c – ilość katalizatora na elektrodzie, mgPt/ cm²

P_r - ciśnienie cząstkowe reagenta, kPa

P_r^{ref} = ciśnienie referencyjne, zazwyczaj ciśnienie atmosferyczne, kPa

γ = współczynnik ciśnienia (0,5–1,0)

E_c = energia aktywacji (na przykład, $E_c = 66$ kJ mol⁻¹ dla redukcji tlenu na Pt)

R = stała gazowa, 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

T = temperatura, K

T_{ref} = temperatura referencyjna, tj. 298,15 K



Krzywa polaryzacyjna- straty aktywacyjne (przybliżenie Tafelowskie)

Dla dużych nad napięć (typowy zakres pracy katody PEMFC) możemy jednakże przyjąć, że

$$\eta_{\text{akt}} \approx \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right)$$

W PEMFC po stronie anodowej (HOR) gęstość prądu wymiany jest bardzo duża, więc straty aktywacyjne na anodzie zwykle są pomijalne;

Po stronie katodowej (ORR) gęstość prądu wymiany jest kilka rzędów wielkości mniejsza i to $\eta_{\text{akt, kat}}$ dominuje w obszarze małych i średnich gęstości prądu



Krzywa polaryzacyjna- straty omowe

Straty omowe wynikają z przepływu prądu przez materiały o skończonej przewodności (membranę, GDL, płyty bipolarne, połączenia).

W prostym przybliżeniu liniowym przyjmuje się:

$$\eta_{\text{ohm}}(j) = j R_{\text{ohm}}$$

Całkowity opór wewnętrzny można zapisać jako sumę oporu membrany i oporu elementów przewodzących elektrony.



Krzywa polaryzacyjna- straty omowe

Całkowity opór wewnętrzny można zapisać jako sumę oporu membrany i oporu elementów przewodzących elektrony.

$$R_{\text{ohm}} = \frac{l_{\text{mem}}}{\kappa_{\text{H}^+}(\lambda, T) A} + R_{\text{elektr}}$$

l_{mem} – grubość membrany,

A – powierzchnia aktywna,

$\kappa_{\text{H}^+}(\lambda, T)$ – przewodnictwo protonowe zależne od uwodnienia λ i temperatury T ,

R_{elektr} – suma oporów płyt bipolarnych, GDL, styków itp.

Eksperymentalnie przewodnictwo PFSA rośnie niemal wykładniczo z liczbą uwodnienia λ oraz z T , co oznacza, że odpowiednio wysoka temperatura i dobra wilgotność mogą drastycznie zmniejszyć straty omowe, aż do poziomu, gdzie membrana zaczyna wysychać i κ_{H^+} ponownie spada.



Krzywa polaryzacyjna- straty dyfuzyjne (stężeniowe)

Straty dyfuzyjne pojawiają się wtedy, gdy transport reagentów (głównie O_2 do katody) nie nadąża za ich zużyciem na elektrodzie.

Zjawisko to jest szczególnie istotne przy dużych gęstościach prądu, niskich stechiometriach reagentów i w sytuacjach flooding-u porów GDL i warstwy katalitycznej.

W prostym modelu dyfuzyjnym dla elektrody otrzymuje się nad napięcie dyfuzyjne zależne od gęstości prądu i prądu granicznego j_L .



Krzywa polaryzacyjna- straty dyfuzyjne (stężeniowe)

Dla elektrody opisanej modelem prądu granicznego nad napięcie stężeniowe ma postać:

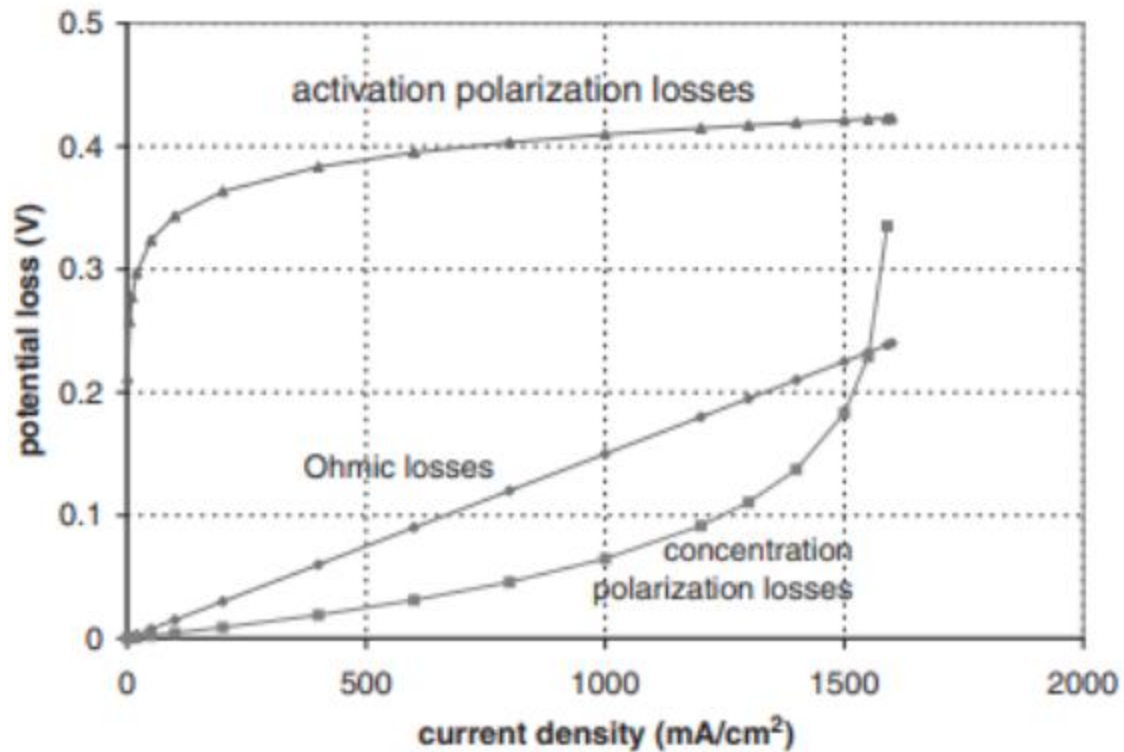
$$\eta_{\text{konc}} = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)$$

j_L – gęstość prądu granicznego zależna od dyfuzyjności, grubości warstwy dyfuzyjnej i stężenia O_2/H_2 przy granicy faz.

W miarę zbliżania się $j \rightarrow j_L$ nad napięcie dąży do nieskończoności, co odpowiada gwałtownemu załamaniu krzywej $U(j)$ w obszarze wysokich obciążeń (tzw. region 3 krzywej polaryzacyjnej).



Krzywa polaryzacyjna- straty





Wpływ temperatury

Z równania Nernsta wynika, że standardowy potencjał ogniwa maleje z temperaturą, ponieważ wyższa temperatura obniża OCV

Jednak w praktyce wpływ T na kinetykę i przewodnictwo zwykle dominuje nad spadkiem potencjału ogniwa, więc napięcie pod obciążeniem może rosnąć z T do pewnej wartości optymalnej.

Z równania Tafelowskiego wynika, że zwiększanie T zwiększa stosunek $RT/\alpha nF$ ale jednocześnie silnie zwiększa j_0 (Arrhenius), a efekt na nadnapięcia aktywacyjnego netto jest zwykle korzystny – napięcie przy zadanej gęstości prądu rośnie.

Eksperymentalne badania pokazują wzrost gęstości prądu przy danym napięciu wraz z temperaturą w zakresie ok. 60–80 °C, do momentu, gdy zaczyna dominować wysychanie membrany



Wpływ temperatury

Wyższa temperatura zwiększa przewodnictwo protonowe membrany κ_{H^+} i tym samym zmniejsza R_{mem} oraz straty omowe η_{ohm} .

Jednocześnie rośnie prężność pary wodnej, co przy nieodpowiedniej wilgotności gazów może prowadzić do wysychania membrany i gwałtownego wzrostu R_{mem} .

W badaniach operacyjnych PEMFC optymalna temperatura dla membran PFSA z zewnętrznym nawilżaniem gazów zwykle mieści się w przedziale 70–80°C; powyżej ~90°C obserwuje się gwałtowny spadek napięcia ze względu na dehydratację.



Wpływ ciśnienia i stechiometrii gazów

Z równania Nernsta można wyprowadzić zależność napięcia równowagowego od ciśnienia układu:

$$\Delta E_{\text{rev}} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{sys},2}}{p_{\text{sys},1}} \right)$$

Wzrost ciśnienia z 1 do kilku atm daje wzrost napięcia równowagowego rzędu kilku–kilkunastu mV, ale istotniejszy jest wpływ na stężenie O_2 i H_2 oraz na prąd graniczny j_L .

Stechiometria definiowana jako stosunek doprowadzanego strumienia molowego reagentu do strumienia wynikającego z prawa Faradaya przy danym prądzie wpływa na lokalne stężenia i również kształtuje j_L .



Wpływ ciśnienia i stechiometrii gazów

Zbyt niska stechiometria (np. $\xi_{\text{air}} \approx 1$) prowadzi do silnego spadku stężenia O_2 w pobliżu elektrody, redukcji j_L i wzrostu η_{konc} już przy umiarkowanych gęstościach prądu.

Zwiększenie ciśnienia oraz stechiometrii na katodzie podnosi stężenie O_2 , zwiększa j_L i zmniejsza straty koncentracyjne, ale kosztem pracy dmuchaw/sprężarek i ryzyka wysuszenia GDL/membrany.

Optymalne wartości p i ξ są wynikiem kompromisu pomiędzy sprawnością ogniwa, mocą i zużyciem energii pomocniczej.



Wpływ wilgotności i liczby uwodnienia

Przewodnictwo protonowe membrany PFSA jest silną funkcją liczby uwodnienia λ (liczba cząsteczek H₂O na grupę SO₃⁻).

Przejście od stanu suchego ($\lambda < 5$) do dobrze uwodnionego ($\lambda > 10$) powoduje wzrost κ_{H^+} o rzędy wielkości, co drastycznie redukuje rezystancję membrany i spadki omowe

Zbyt niska wilgotność gazów (niska RH) powoduje dehydratację membrany, wzrost rezystancji i spadek napięcia, szczególnie przy dużych gęstościach prądu, kiedy elektroosmotyczna migracja wody dodatkowo wysusza elektrodę



Wpływ wilgotności i liczby uwodnienia

Strumień wody w membranie można aproksymować jako sumę dyfuzji i przeciągania elektroosmotycznego.

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = -D_w \nabla c_w + n_{\text{drag}} \frac{i}{F}$$

Przy dużych gęstościach prądu, jeśli gaz na anodzie jest słabo uwodniony, człon elektroosmotyczny dominuje, co prowadzi do wysychania anody i wzrostu nadnapięcia omowego; nadmiar wody po stronie katody może natomiast prowadzić do flooding-u GDL i silnego wzrostu strat dyfuzyjnych



Wpływ gęstości prądu

Gęstość prądu jest parametrem podstawowym, który skaluje wszystkie rodzaje strat w ogniwie.

W obszarze małych j dominują straty aktywacyjne – mała zmiana j powoduje dużą zmianę U , a straty mają charakter logarytmiczny.

W obszarze średnich j dominują straty omowe – spadek napięcia jest w przybliżeniu liniowy

W obszarze dużych j dominują straty koncentracyjne – szybki wzrost strat dyfuzyjnych powoduje gwałtowne załamanie krzywej $U(j)$.



Dobór punktu pracy

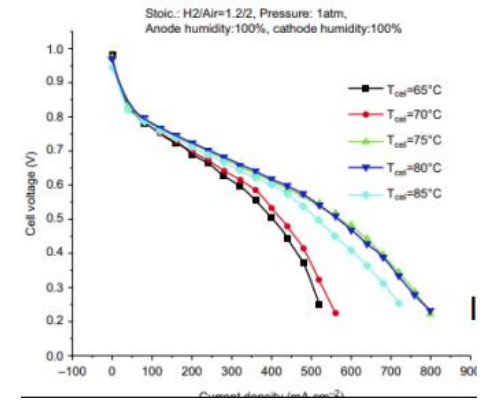
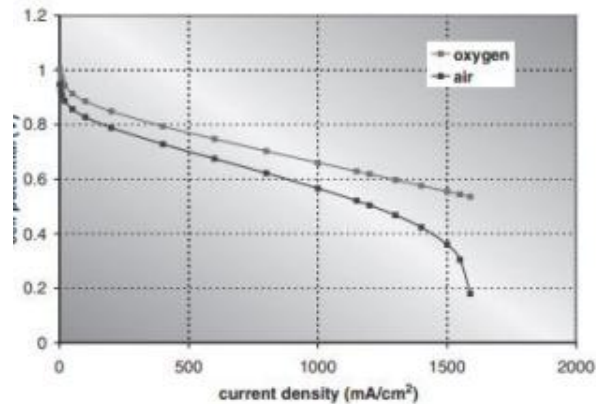
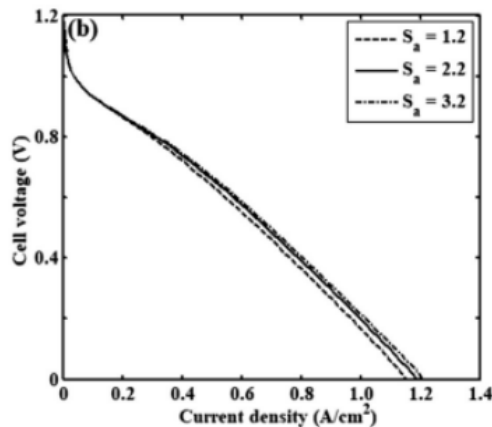
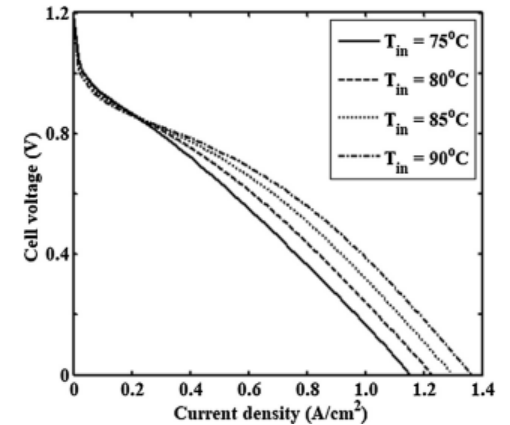
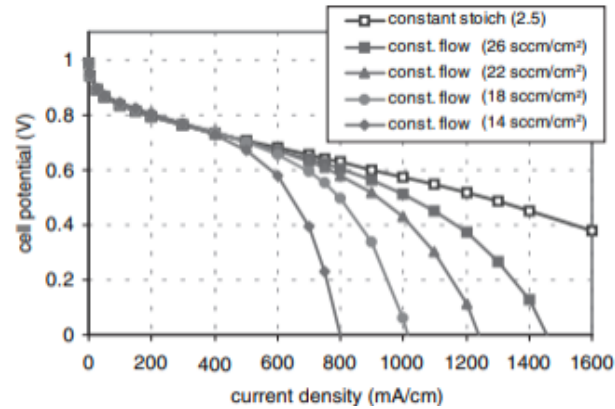
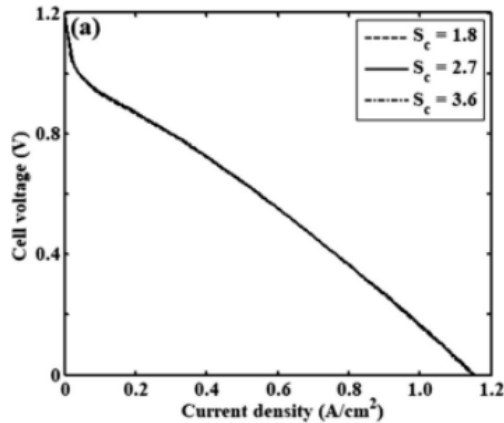
Dobór punktu pracy PEMFC (np. w punkcie maksymalnej mocy) polega na wyborze gęstości prądu, przy której suma $\eta_{akt} + \eta_{ohm} + \eta_{konc}$ jest akceptowalna przy zadanym obciążeniu i dostępnych parametrach systemowych (T , p , RH , ξ).

Na wartości poszczególnych strat wpływają nie tylko parametry pracy, ale również parametry konstrukcyjne: grubość membrany, struktura GDL i MPL (porowatość, hydrofobowość, grubość), geometria kanałów przepływowych (serpentyna, równoległe, interdigitated).

W modelach makroskopowych wpływ konstrukcji jest reprezentowany poprzez efektywne współczynniki dyfuzji, przewodnictwa i wartości prądów granicznych, które wchodzi do równań η_{ohm} i η_{konc} . Zarówno projekt ogniwa, jak i dobór parametrów pracy muszą być analizowane łącznie.

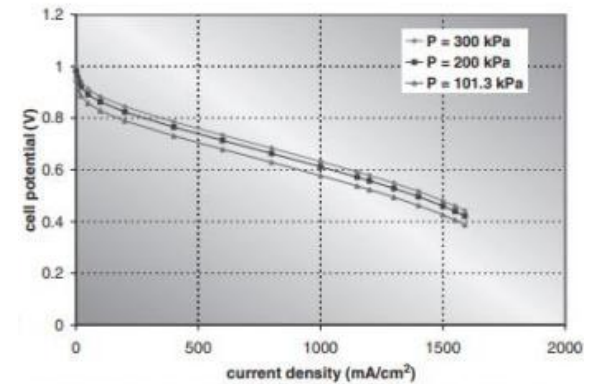
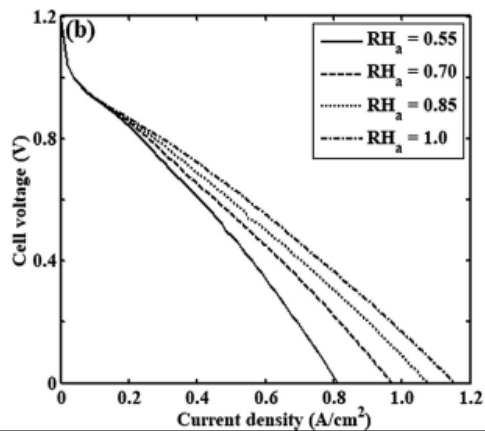
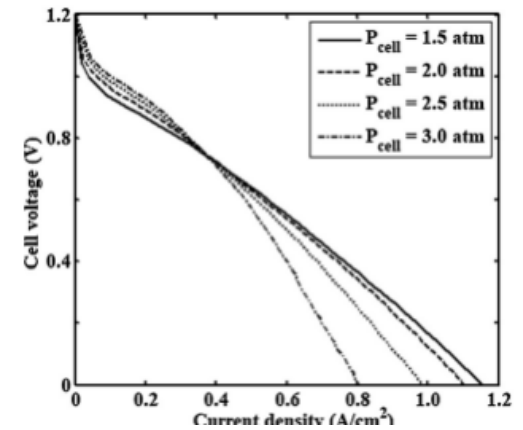
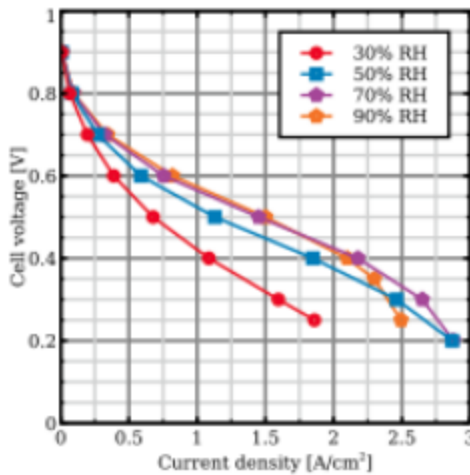
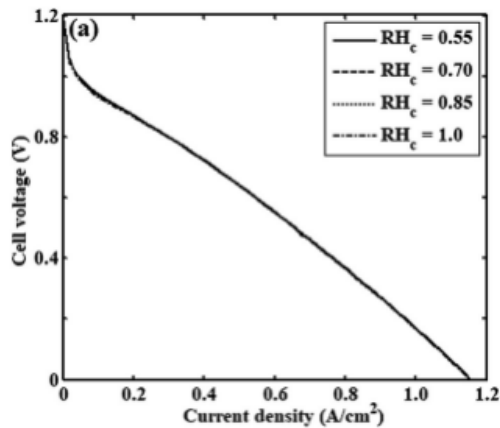


Dobór punktu pracy





Dobór punktu pracy





- O'Hayre R., Cha S.-W., Colella W., Prinz F.B., *Fuel Cell Fundamentals*, 3rd ed., Wiley, 2016.
- Larminie J., Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2003.
- Barbir F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, 2nd ed., Academic Press/Elsevier, 2013.
- Bhatti M. et al., „Effects of Operation Temperature and Reactant Gas Humidity Levels on Performance of PEM Fuel Cells”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59 (2016) 1298–1306.
- Esfahani S. et al., „Optimization of a PEM fuel cell operating conditions”, *International Journal of Hydrogen Energy* (2016).
- Zhang Y. et al., „A review of water management in proton exchange membrane fuel cell systems”, *Sustainable Energy & Fuels* (2025).
- „Thermodynamics of Fuel Cells”, materiały wykładowe (PWr, PDF).
- „Water Management For PEM Fuel Cells”, Fuel Cell Store Blog, 2017/2024.
- „Polarization Curves”, Fuel Cell Store Blog, 2017.
- „How to Predict Fuel Cell Performance”, Fuel Cell Store Blog, 2019/2024.
- Analytical modeling of PEM fuel cell i–V curve, *Renewable Energy* 36 (2011) 1734–1740.



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



HISTORIA MĄDROŚCIĄ
PRZYSZŁOŚĆ WYZWANIEM

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu
Społecznego Plus
w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021 - 2027