



**UNIVERSITATEA MARITIMĂ DIN CONSTANȚA
ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE MECANICĂ ȘI MECATRONICĂ**

TEZĂ DE DOCTORAT

**STUDII DE OPTIMIZARE A CÂMPURILOR DE
CURGERE REACTANȚI DIN CADRUL PILELOR DE
COMBUSTIE CU MEMBRANĂ SCHIMBĂTOARE
DE PROTONI (PEMFC)**

**OPTIMISATION STUDIES OF THE REACTANT FLOW
FIELDS FROM PROTON EXCHANGE MEMBRANE
FUEL CELLS (PEMFC)**

REZUMAT

Autor: Ing. Viorel IONESCU

Conducător de doctorat: Prof.Dr.Ing. Nicolae BUZBUCHI

CONSTANȚA

2019

CUPRINSUL REZUMATULUI TEZEI DE DOCTORAT

CUVÂNT ÎNAINTE	2
CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT	3
CAPITOLUL 1. INTRODUCERE.....	5
<i>PREZENTAREA SINTETICĂ A CAPITOLELOR TEZEI DE DOCTORAT</i>	
CAPITOLUL 2. CERCETĂRI ACTUALE CU PRIVIRE LA OPTIMIZAREA PLĂCILOR BIPOLARE DIN CADRUL PILELOR DE COMBUSTIE CU MEMBRANĂ SCHIMBĂTOARE DE PROTONI (PEMFC).....	8
CAPITOLUL 3. UTILIZAREA CONCEPTULUI DE ENERGIE ȘI EXERGIE ÎN PRECIZAREA EFICIENȚEI UNEI PILE DE COMBUSTIE PEMFC.....	12
CAPITOLUL 4. DESCRIEREA MODELELOR MATEMATICE FOLOSITE PENTRU EVALUAREA PERFORMANȚELOR CÂMPURILOR DE CURGERE ÎN CADRUL PEMFC.....	15
CAPITOLUL 5. ELEMENTE DE MODELARE NUMERICĂ A PILEI DE COMBUSTIE CU MEMBRANĂ SCHIMBĂTOARE DE PROTONI.....	22
CAPITOLUL 6. ANALIZA ENERGETICĂ, EXERGETICĂ ȘI A STABILITĂȚII ELECTRICE CURENT-TENSIUNE PENTRU PEMFC CU TREI CÂMPURI DIFERITE DE CURGERE A GAZELOR DE REACȚIE.....	33
CAPITOLUL 7. VALIDAREA EXPERIMENTALĂ A MODELULUI SEMI-EMPIRIC ȘI A MODELULUI NUMERIC FEM.....	42
CAPITOLUL 8. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DEE CERCETARE.....	43
ANEXA 1: DISEMINAREA REZULTATELOR – LUCRĂRI ELABORATE DE AUTOR.....	49
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	50

Lucrarea se extinde pe 183 pagini și cuprinde 115 figuri, 25 tabele, 3 anexe și 170 referințe bibliografice. În rezumatul de față, numerotarea titlurilor, formulelor, tabelelor, figurilor și referințelor corespunde cu cea folosită în teza de doctorat.

CUVÂNT ÎNAINTE

Domeniile de studiu de bază care se îmbină și se completează în prezenta teză de doctorat sunt *Termotehnica* prin subdomeniul *Termodinamica*, aplicat modelării pilei de combustie PEMFC pentru evaluarea pierderilor de tensiune și a eficienței energetice și exergetice, *Mecanica Fluidelor* pentru studiul fenomenelor de transport a reactanților prin canalele câmpului de curgere și prin stratul de difuzie a gazelor, respectiv *Electrochimia* pentru evaluarea cineticii reacțiilor electrochimice la electrozii de cataliză și a transportului protonilor și apei prin membrana schimbătoare de protoni.

În cadrul tezei de față mi-am propus să proiectez, să implementez practic și să testez în cadrul unei celule PEMFC o serie de trei câmpuri de curgere cu canale singulare în formă de serpentină, diferențiate în principal prin dimensiunile geometrice ale canalelor și distanța dintre acestea. Câmpul de curgere optimizat, stabilit în cadrul tezei de față poate oferi premisele dezvoltării unei baterii de combustie PEMFC care, pentru o putere electrică netă de ieșire, cerută într-o aplicație industrială specifică din domeniul energetic, poate fi realizată cu un număr mai mic de celule, reducând astfel costurile sistemului energetic integrat.

Această teză de doctorat este rodul unei munci de 4 ani, a cărei elaborare a putut fi posibilă cu sprijinul total și coordonarea profesorilor, respectiv colaboratorilor mei.

Îi mulțumesc în primul rând domnului profesor **Nicolae BUZBUCHI**, coordonatorul meu dealungul acestei perioade a studiilor doctorale pentru modul în care m-a îndrumat, sfătuit și disponibilitatea totală pe care a avut-o pentru a mă sprijini în finalizarea tuturor etapelor premergătoare susținerii tezei. Îi mulțumesc și pentru încrederea absolută pe care mi-a acordat-o atunci când m-a acceptat ca doctorand al domniei sale.

Îi mulțumesc domnului profesor **Ioan STAMATIN** pentru șansa extraordinară de dezvoltare profesională pe care mi-a oferit-o prin punerea la dispoziție a echipamentelor de cercetare necesare derulării testelor experimentale din cadrul tezei, pentru încurajările și îndrumările prețioase pe care mi le-a oferit.

Aș dori să îi mulțumesc doamnei **Adriana BĂLAN** pentru disponibilitatea și implicarea totală dealungul derulării testelor experimentale. Recunoștința mea se îndreaptă în mod special către domnul **Valentin GIRLENU**, fără ajutorul căruia nu aș fi fost în stare să duc la bun sfârșit ideile de proiectare și optimizarea pilei de combustie.

Nu în ultimul rând, aș dori să mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare a tezei de doctorat: **Remus ZĂGAN**, **Liviu STAN** și **Adrian SABĂU** pentru sfaturile prețioase și indicațiile științifice oferite, care mi-au permis să aduc la o formă îmbunătățită lucrarea de față.

Recunoștința mea se îndreaptă de asemenea și către conf.dr.ing. **Ion OMOCEA**, prof.dr.ing. **Eugen RUSU**, prof.dr.ing. **Dumitru DINU** și conf.dr.ing. **Anca CONSTANTIN**, care m-au onorat, în calitate de președinte, respectiv referenți științifici, în cadrul comisiei de doctorat.

Constanța, Aprilie 2019

Ing. **Viorel IONESCU**

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

Listă de notații.....	3
Index figuri.....	7
Index tabele.....	13
Mulțumiri.....	15
Capitolul 1. Introducere	
Obiectivele tezei de doctorat.....	16
Structura tezei de doctorat.....	17
Capitolul 2. Cercetări actuale cu privire la optimizarea plăcilor bipolare din cadrul pilelor de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC)	
2.1. Aspecte fundamentale ale PEMFC.....	19
2.1.1. Pile de combustie. Scurt istoric.....	19
2.1.2. Prezentare generală a tehnologiei și funcționării PEMFC.....	22
2.1.3. Managementul apei în celula PEMFC.....	27
2.1.4. Aplicații industriale ale PEMFC.....	29
2.2. Studii experimentale și modelări ale câmpurilor de curgere în PEMFC.....	39
2.2.1. Scurt review al modelelor numerice PEMFC.....	39
2.2.2. Studii actuale în legătură cu influența geometriei canalelor de curgere gaze de reacție asupra performanțelor PEMFC.....	41
2.2.3. Analize numerice preliminare cu ajutorul unor modele 2D și 3D implementate prin metoda elementului finit (FEM) în scopul optimizării canalelor de curgere reactanți.....	44
Capitolul 3. Utilizarea conceptului de energie și exergie în precizarea eficienței unei pile de combustie PEMFC	
3.1. Analiza energetică a pilei de combustie.....	58
3.2. Analiza exergetică a pilei de combustie.....	61
Capitolul 4. Descrierea modelelor matematice folosite pentru evaluarea performanțelor câmpurilor de curgere în cadrul PEMFC	
4.1. Model matematic semi-empiric pentru evaluarea pierderilor de tensiune în funcție de parametrii de operare.....	65
4.1.1. Controlul presiunii gazelor în sistemul PEMFC.....	65
4.1.2. Evaluarea tensiunii nete de ieșire în celula de combustie.....	67
4.1.3. Efectul presiunii asupra tensiunii de circuit deschis (OCV) și asupra rezistenței membranei protonice în PEMFC.....	69
4.2. Elemente de mecanica fluidelor în analiza matematică a câmpurilor de curgere reactanți cu canale în formă de serpentine.....	73
4.2.1. Analiza canalelor de curgere reactanți.....	73
4.2.2. Proiectarea celor trei câmpuri de curgere reactanți pentru celula PEMFC.....	79
4.2.3. Influența relativă a convecției în cadrul câmpurilor de curgere.....	84
4.3. Ecuațiile modelului numeric 3D pentru analiza CFD a fenomenelor de transport în PEMFC.....	93
Capitolul 5. Elemente de modelare numerică a pilei de combustie cu membrană schimbătoare de protoni	
5.1. Analiza numerică FEM a celulei unitate PEMFC.....	97
5.1.1. Elemente de modelare 3D în Comsol Multiphysics.....	97
5.1.2. Ecuații de guvernare.....	100
5.1.3. Analiza numerică a distribuției reactanților pentru PEMFC cu trei câmpuri diferite de curgere.....	107

5.2. Studiul fenomenelor locale de transport pentru un sistem PEMFC cu două canale în formă de serpentină.....	109
5.2.1. Elemente de calcul a parametrilor specifici convecției inter-canale.....	109
5.2.2. Model numeric 3D pentru studiul transportului masei de reacție în urma modificării dimensiunilor geometrice ale canalului de curgere.....	115
5.3. Influența presiunii în sistemul PEMFC asupra pierderilor de tensiune ale pilei conform modelului semi-empiric.....	121
5.3.1. Efectul presiunii de ieșire asupra presiunii parțiale a gazelor de reacție.....	121
5.3.2. Calcularea diverselor pierderi de tensiune la presiuni de ieșire diferite.....	122
Capitolul 6. Analiza energetică, exergetică și a stabilității electrice curent-tensiune pentru PEMFC cu trei câmpuri diferite de curgere a gazelor de reacție	
6.1. Descrierea sistemului experimental de testare PEMFC.....	125
6.1.1. Prezentare a sistemului de control din cadrul stației de măsură PEMFC.....	125
6.1.2. Ansamblul experimental de testare.....	129
6.2. Studiul variațiilor tensiunii de ieșire și a stabilității tensiunii la sarcină constantă.....	136
6.2.1. Investigarea performanțelor celor trei câmpuri de curgere la două presiuni diferite de ieșire.....	136
6.2.2. Efectul ansamblului MEA asupra stabilității pilei de combustie la densități mari de curent.....	140
6.3. Evaluarea eficienței energetice și exergetice sub influența presiunii de ieșire.....	143
6.3.1. Studiul eficienței energetice.....	143
6.3.2. Studiul eficienței exergetice.....	144
6.4. Influența Ansamblului Membrană Electrode (MEA) asupra eficienței PEMFC.....	147
6.4.1. Analiza comparativă a curbelor de polarizare și a eficienței energetice.....	147
6.4.2. Studiu comparativ al eficienței exergetice pentru celula de combustie cu MEA diferite..	149
Capitolul 7. Validarea experimentală a modelului semi-empiric și a modelului numeric FEM	
7.1. Validarea modelului semi-empiric pe baza caracteristicii experimentale curent-tensiune a PEMFC având câmpul de curgere optimizat.....	152
7.2. Validarea modelului numeric 3D cu ajutorul curbelor experimentale curent-tensiune ale PEMFC.....	153
Capitolul 8. Contribuții personale, concluzii și direcții viitoare de cercetare	
8.1. Concluzii.....	158
8.2. Contribuții personale.....	162
8.3. Direcții viitoare de cercetare.....	163
Anexe	
Anexa 1: Diseminarea rezultatelor – lucrări elaborate de autor.....	164
Anexa 2: Test de stabilitate în baie de apă a sistemului BEKKTECH de măsurare a temperaturii cu termocuplu.....	165
Anexa 3: Date de catalog – componente sistem experimental de testare PEMFC.....	167
Bibliografie	177

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE

1.1. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Plăcile bipolare ce conțin aceste câmpuri de curgere reprezintă una din cele mai scumpe componente ale celulei PEMFC (circa 40% din costul total al pilei de combustie) și au un rol fundamental în cadrul operării acesteia: oferă o cale pentru distribuția uniformă a gazelor de reacție (hidrogen și aer) dealungul canalelor de curgere, permite disiparea căldurii din cadrul reacțiilor electrochimice, împiedică scurgerea gazelor din celulă și realizează conexiunea electrică între multiple celule în cadrul bateriei de combustie.

Pentru a putea înțelege relația dintre lungimea canalelor (a) și distanța între-canale (w) în cadrul câmpurilor de curgere (prin raportul a/w), optimizată pentru o eficiență maximă a distribuției gazelor reactante dealungul canalelor (pierderi minime de presiune) și pentru un consum cât mai eficient al H_2/O_2 la electrozii de cataliză (CL) în cadrul reacțiilor electrochimice, am efectuat în prima parte a studiilor doctorale o serie de modelări numerice 2D/3D ale celulei unitate din cadrul celor trei câmpuri de curgere, formată dintr-un singur canal de curgere, alături de stratul de difuzie a gazelor și ansamblu MEA pentru partea anodică și catodică a celulei. Un alt model numeric 3D al părții catodice a celulei, format din două canale și o serpentină, alături de GDL și de CL/MEA a permis evaluarea ponderii mecanismului de transport tip convecție by-pass inter-canale (importantă la densități mari de curent) în raport cu difuzia binară dominantă a oxigenului pentru cele trei modele de câmp curgere.

Pornind de la rezultatele simulărilor numerice și de la cele oferite de un model matematic semi-empiric (ce a permis evaluarea pierderilor de tensiune în celulă pentru diverse presiuni de lucru) am implementat și testat cele trei câmpuri de curgere în cadrul unui sistem PEMFC experimental și am stabilit câmpul optim de curgere conform caracteristicilor curent-tensiune, eficienței energetice, eficienței exergetice și ireversibilității termodinamice. Acest câmp optimizat s-a dovedit a fi identic cu cel modelat numeric prin celula unitate PEMFC, care a prezentat curbe de polarizare apropiate cu cele experimentale la două presiuni diferite de ieșire anod/catod, cel mai eficient consum al reactanților la interfața CL și cea mai mare pondere a convecției inter-canale pentru oxigen.

1.2. STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT

În prima parte a subcapitolului 2.1 am prezentat o serie de aspecte fundamentale cu privire la pilele de combustie de diverse tipuri constructive, cum ar fi gradul de degradare, costurile de producție și mentenanță, precum și anumite aspecte de mediu prin diversele niveluri de emisii poluante. Este apoi prezentat aici mecanismul de funcționare al PEMFC, cu definirea rolului fiecărei componente în cadrul celulei de combustie precum și mecanismele de transfer ale apei ca produs de reacție/umidificator reactanți în cadrul celulei. Au fost prezentate apoi o serie de aplicații industriale ale PEMFC, evidențiindu-se aici cele în domeniul sistemelor energetice hibride și aplicații portabile ale PEMFC de mică putere (maxim 30W).

În cadrul subcapitolului 2.1 au fost prezentate pe scurt rezultatele unor studii de modelare numerică și testare experimentală ale câmpurilor de curgere reactanți din cadrul PEMFC, preluate din literatura de specialitate. Pentru început am făcut aici o trecere în revistă a tipurilor de modele numerice (semi-empirice, unidimensionale, bidimensionale, tridimensionale). Studiile de modelare și investigările experimentale au scos în evidență anumite rații optime lățime

canal/distanțe inter-canal a/w în cadrul câmpurilor de curgere ale plăcilor bipolare, care au oferit performanțe îmbunătățite ale celulei de combustie, simulată sau testată. La finalul acestui subcapitol am prezentat rezultatele unor modelări numerice 2D și 3D proprii, efectuate pentru celula unitate PEMFC cu ajutorul soft-ului Comsol Multiphysics, bazat pe metoda elementelor finite(FEM).

În cadrul capitolului 3 am prezentat o serie de aspect teoretice cu privire la analiza energetică și exergetică a pilei de combustie, prezentând aici toate relațiile matematice pe baza cărora s-a evaluat eficiența energetică, eficiența exergetică și ireversibilitatea termodinamică a celulei PEMFC cu trei câmpuri de curgere diferite în cadrul plăcilor bipolare anodice/catodice.

La subcapitolul 4.1. am prezentat un model semi-empiric pentru evaluarea pierderilor de tensiune (la activare, ohmice și de concentrație) ale celulei PEMFC, precum și pentru estimarea efectului produs de cele două presiuni de ieșire diferite ale sistemului de testare (considerate în cadrul celor două experimente) asupra tensiunii de circuit deschis (OCV) și asupra rezistenței membranei protonice.

La începutul subcapitolului 4.2 au fost prezentate o serie de elemente de mecanica fluidelor folosite în cadrul proiectării câmpurilor de curgere reactanți, fiind aici stabilite aria activă a câmpului de curgere, distanța dintre fiecare canal și dimensiunile geometrice ale canalelor, pentru care s-au evaluat o serie de parametri de curgere fluidică. În finalul acestui subcapitol a fost prezentat pe larg modelul matematic al convecției “by-pass” inter-canal în celula PEMFC, adaptat în cadrul acestei teze pentru cele trei câmpuri de curgere proiectate. În cadrul subcapitolului 4.3 au fost prezentate ecuațiile matematice ce au fost folosite în cadrul modelului numeric 3D al celulei PEMFC, și anume ecuațiile de continuitate, ecuațiile momentului, ecuațiile de transfer a masei de reactant și ecuațiile de transfer pentru protoni și electroni în cadrul celulei de combustie.

În prima parte a capitolului 5.1 am prezentat o serie de elemente de modelare 3D în Comsol Multiphysics, începând cu prezentarea geometriei domeniului computațional, al rețelei de discretizare cu diverse subsecțiuni și continuând cu setările specifice și ecuațiile de guvernare pentru cele două interfețe ale programului de simulare numerică. Ultima parte a acestui subcapitol a fost rezervată analizei numerice a distribuțiilor fracției masice pentru hidrogen și oxigen dealungul canalelor de curgere, prin stratul de difuzie a gazelor (GDL) și consumul acestora la electrodul de cataliză (CL) pentru cele trei câmpuri de curgere evidențiate aici prin modelele celulei unitate PEMFC.

În prima parte a subcapitolului 5.2 a fost implementat modelul convecției inter-canal pentru câmpurile de curgere ale plăcilor bipolare și a fost evaluată ponderea globală a convecției prin intermediul unor parametri specifici, precum și cu ajutorul numărului lui Peclet. La finalul subcapitolului au fost prezentate rezultatele simulării modelului numeric 3D cu două canale și o serpentină, ce au arătat influența relativă a convecției inter-canal în cadrul transportului masei de reactant asupra distribuției densității de curent la interfața GDL/CL și a evoluției câmpului vitezei prin stratul GDL.

În cadrul subcapitolului 5.3 au fost evaluate pierderile de tensiune în celula de combustie în conformitate cu modelul matematic semi-empiric la cele două presiuni de ieșire anod/catod pentru celula cu modelul optim al câmpului de curgere reactanți.

În prima parte a subcapitolului 6.1 a fost prezentat sistemul de control al stației de testare PEMFC, cu descrierea subsistemelor de control reactanți, a subsistemului de umidificare și a subsistemelor de temperatură, respectiv sarcină. Este apoi descris ansamblul experimental de testare cu valorile de referință ale parametrilor de operare și plăcile bipolare din grafit cu dimensiuni specifice ale câmpurilor de curgere proprii.

Viorel Ionescu - Studii de optimizare a câmpurilor de curgere reactanți din cadrul PEMFC

În cadrul subcapitolului 6.2 a fost studiată experimental stabilitatea tensiunii de ieșire a pilei la densitate constantă de curent pentru cele trei câmpuri de curgere la două presiuni de lucru folosind un ansamblu membrană-electrod (MEA) cu membrană Nafion 212 (Experimentul nr. 1), precum și influența unui al doilea tip de ansamblu MEA, cu membrană Nafion 117 asupra variațiilor tensiunii celulei având câmpul optim de curgere (Experimentul nr. 2).

La subcapitolul 6.3 a fost evaluate eficiența energetică, exergetică și ireversibilitatea termodinamică (în cadrul Experimentului nr 1) pentru celula de combustie cu cele trei câmpuri de curgere la presiunile de ieșire anodice/catodice de 30kPa, respectiv 70kPa.

La subcapitolul 6.4, în cadrul Experimentului nr. 2 au fost efectuate aceleași teste energetice și exergetice pentru un studiu comparativ al celulei având câmp de curgere optimizat cu cele două ansambluri MEA la presiuni diferite de lucru, respectiv rate diferite de curgere volumică reactanți.

În cadrul subcapitolului 7 a fost mai întâi validat modelul semi-empiric al celulei PEMFC, apoi modelul numeric 3D dezvoltat pe baza celulei unitate pentru toate cele trei câmpuri de curgere la ambele presiuni de ieșire.

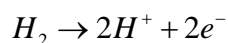
Prima parte a capitolului 8 a fost rezervată prezentării în detaliu a concluziilor elaborate pe baza tuturor rezultatelor obținute din analize numerice și măsurători experimentale. În final, au fost evidențiate contribuțiile personale aduse în cadrul tezei și câteva direcții viitoare de cercetare.

PREZENTAREA SINTETICĂ A CAPITOLELOR TEZEI DE DOCTORAT

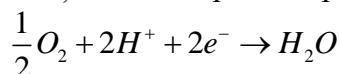
CAPITOLUL 2. CERCETĂRI ACTUALE CU PRIVIRE LA OPTIMIZAREA PLĂCILOR BIPOLARE DIN CADRUL PILELOR DE COMBUSTIE CU MEMBRANĂ SCHIMBĂTOARE DE PROTONI (PEMFC)

O pilă de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) transformă energia chimică eliberată dealungul reacției electrochimice a hidrogenului și oxigenului în energie electrică, fenomen opus combustiei directe a gazelor de H_2 și O_2 ce produc energie termică.

Modul său de operare este bazat pe următoarele două reacții ce se produc simultan. La anod, are loc oxidarea hidrogenului conform reacției:



La catod, ionii de oxigen rezultați în urma disocierii electrochimice a moleculelor de O_2 reacționează cu protonii pentru a forma apă:



Aceste procese electrochimice sunt prezentate sub forma diagramei din fig. 2.5.

Notațiile (1) – (4) din fig. 2.5 se referă la următoarele caracteristici ale PEMFC: (1) – Strat din material poros pentru distribuția gazelor (gas diffusion layer - GDL) cu grosimi de ordinul a sute de μm , (2) - Transportul H^+ prin ansamblul membrană-electrod MEA, (3) - Electrozi din grafit/platină pentru susținerea reacțiilor electrocatalitice (2-10 nm grosime), (4) - Curgerea gazelor de reacție prin distribuitorii de gaz (din grafit sau metal).

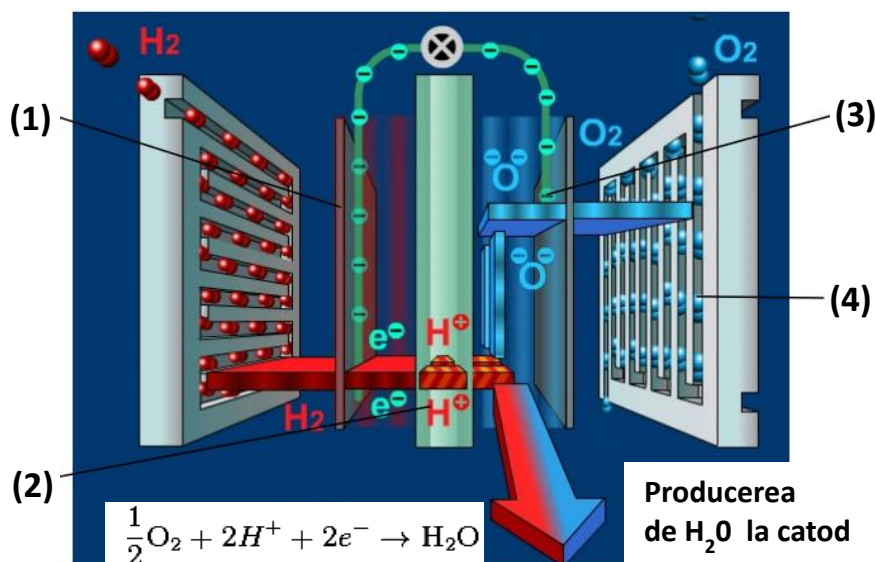


Fig. 2.5. Vedere a proceselor interne într-o pilă de combustie PEMFC

Privind figura 2.5, se poate vedea că hidrogenul pătrunde în pilă și este circulat prin canalele distribuitorului anodic de gaz, apoi străbate stratul de difuzie anodic al gazelor (GDL) ajungând în final la electrodul de cataliză anodic. Aici, în prezența catalizatorului de platină, hidrogenul suferă procesul de oxidare, transformându-se în protoni și electroni. Protonii H^+ vor străbate membrana cu electrolit lichid PEM, ajungând astfel la la electrodul de cataliză catodic. Electronii

vor fi dirijați dealungul unui circuit extern (sarcină) astfel încât să ajungă la rândul lor la catod. Moleculele de oxigen din aerul circulat prin distribuitorul catodic de gaz strabat de asemeni un strat de difuzie catodic GDL și în prezența electrodului de cataliză catodic se vor separa în atomi individuali de oxigen ce vor reacționa aici cu protonii și electronii dirijați dinspre anod pentru a forma moleculele de apă ca singur produs de reacție.

O baterie de combustie completă PEMFC formată dintr-o singură celulă are componentele de bază așa cum se vede în fig. 2.6 de mai jos. Nu apare aici prezentat stratul de difuzie al gazelor GDL care asigură puntea de conexiune între ansamblul membrană-electrod (MEA) și distribuitorul de gaz din grafit (graphite flow channel); acest strat este adesea parte integrantă a ansamblului membrană-electrod pentru a permite o asamblare mai facilă a unei baterii de combustie formată din mai multe celule. Stratul GDL cu conductivitate electrică și termică ridicată, rezistent la coroziune controlează curgerea potrivită a gazelor reactante (hidrogen și aer) și asigură managementul transportului apei/căldurii din ansamblul MEA. Stratul GDL trebuie să aibă compresibilitate controlată pentru a putea suporta forțele exterioare ale întregului sistem și să nu se deformeze între cele două distribuitoare de gaz într-o măsură în care să restricționeze curgerea gazului.

Garniturile din Teflon introduse între distribuitorii de gaz și ansamblul MEA au rolul de a oferi compresia corectă necesară în baterie și acționează ca o barieră pentru scurgeri potențiale de lichid.

Plăcile metalice colectoare de curent (current collector) au rol de colectare a curentului produs în celulă și conectează pila de combustie la diverse sarcini externe.

Plăcile de capăt sau de prindere (end plates) sunt necesare la fiecare extremitate a bateriei de combustie pentru a aplica o presiune în celulă în scopul menținerii structurii, precum și pentru a preveni scurgerea gazelor dintre plăcile distribuitoare de gaz.

Fiting-urile tubulare și bolțurile montate pe plăcile de prindere ale bateriei pot asigura transportul gazelor de reacție de la/către pila de combustie sau pot fi folosite pentru circulația aerului de răcire al interiorului bateriei.

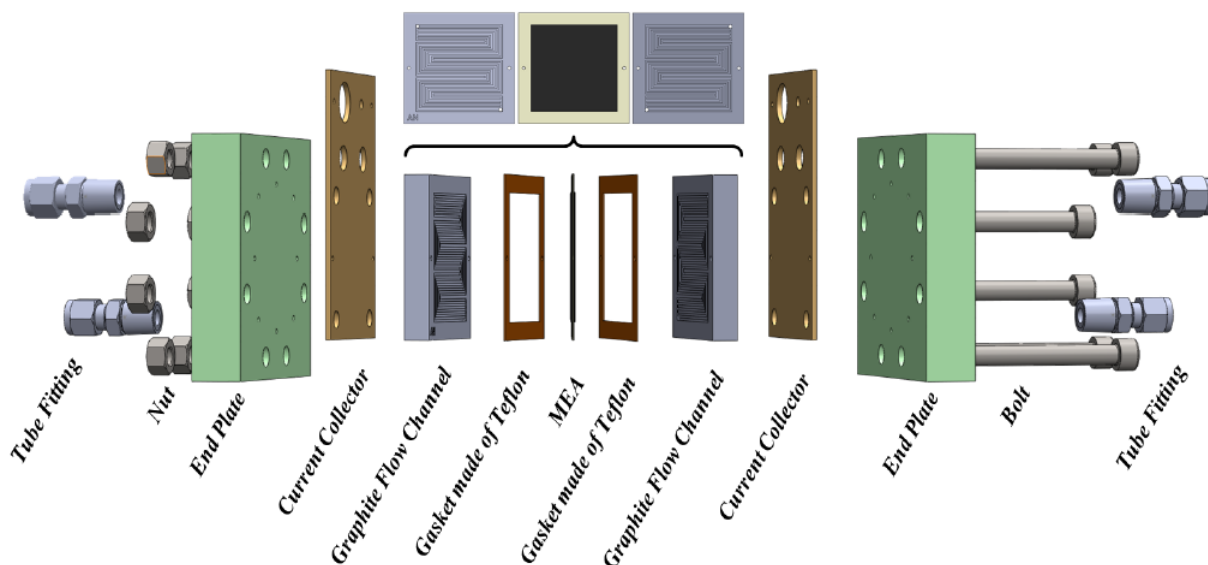


Fig. 2.6. Prezentarea componentelor unui sistem PEMFC format dintr-o singură celulă [17]

Un sistem energetic hibrid pe bază de PEMFC pentru producerea și stocarea energiei este prezentat sub forma unei diagrame generale în fig. 2.13. Acesta include subsisteme energetice

geotermale, eoliene, fotovoltaice, electrolizor pentru producerea de H_2 și O_2 din apă, grup de baterii curent continuu Li-ion cu capacitatea de stocare de 85 Ah și tensiunea de 12 V, sistem stocare H_2 și o baterie PEMFC ce constă din 10 celule, cu puterea maximă de 45 W și o rată de generare a puterii de ieșire de 14.4 W (2.92A/4.93V) la o temperatură de operare de $36^\circ C$ și o presiune de lucru a H_2 de 5 bari.

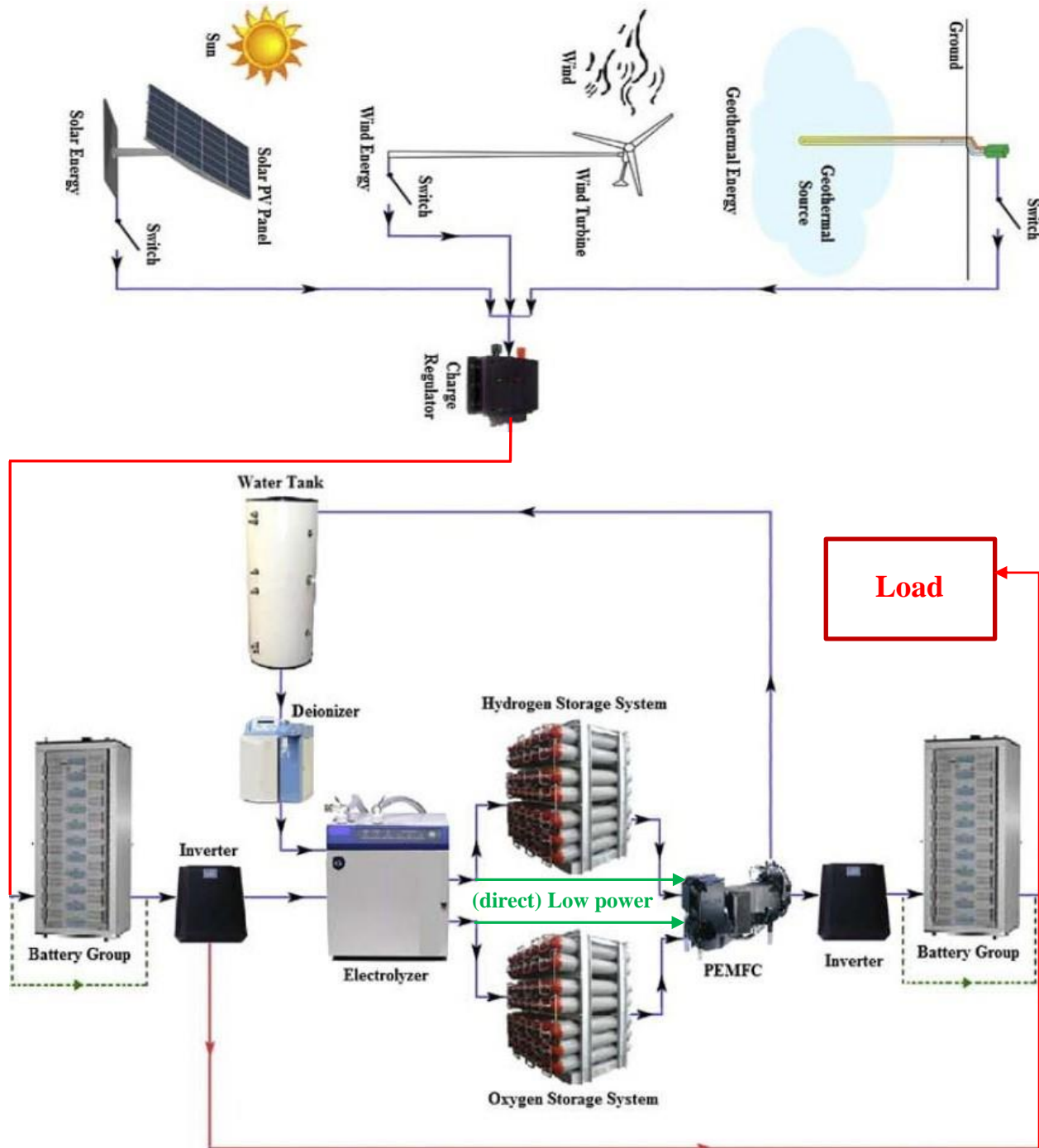


Fig. 2.13. Diagramă generală a sistemului energetic hibrid complet cu PEMFC[32].

Acest sistem energetic hibrid din fig.2.13 produce electricitate ce poate fi stocată în grupul de baterii, iar o parte din aceasta poate fi oferită electrolizorului pentru a genera gazele de reacție

(H_2 și O_2) necesare funcționării bateriei PEMFC. Bateria PEMFC poate fi alimentată și cu aer atmosferic în locul O_2 , oferind însă în acest caz o eficiență energetică mai redusă. Apa ca produs de reacție din PEMFC este trimisă în rezervorul de apă pentru a fi reutilizată în circuitul de alimentare al electrolizorului. Subsistemele energetice geotermale și PEMFC sunt activate doar în zilele în care sistemul energetic principal oferit de turbina eloliană și panourile PV nu se pot folosi la eficiența nominală prevăzută.

În figura 2.27 sunt prezentate exemplele de modele computaționale PEMFC 2D și 3D (sub forma geometriilor de model) implementate cu ajutorul soft-ului Comsol Multiphysics (versiunea 4.2) bazat pe Metoda Elementelor Finite (FEM).

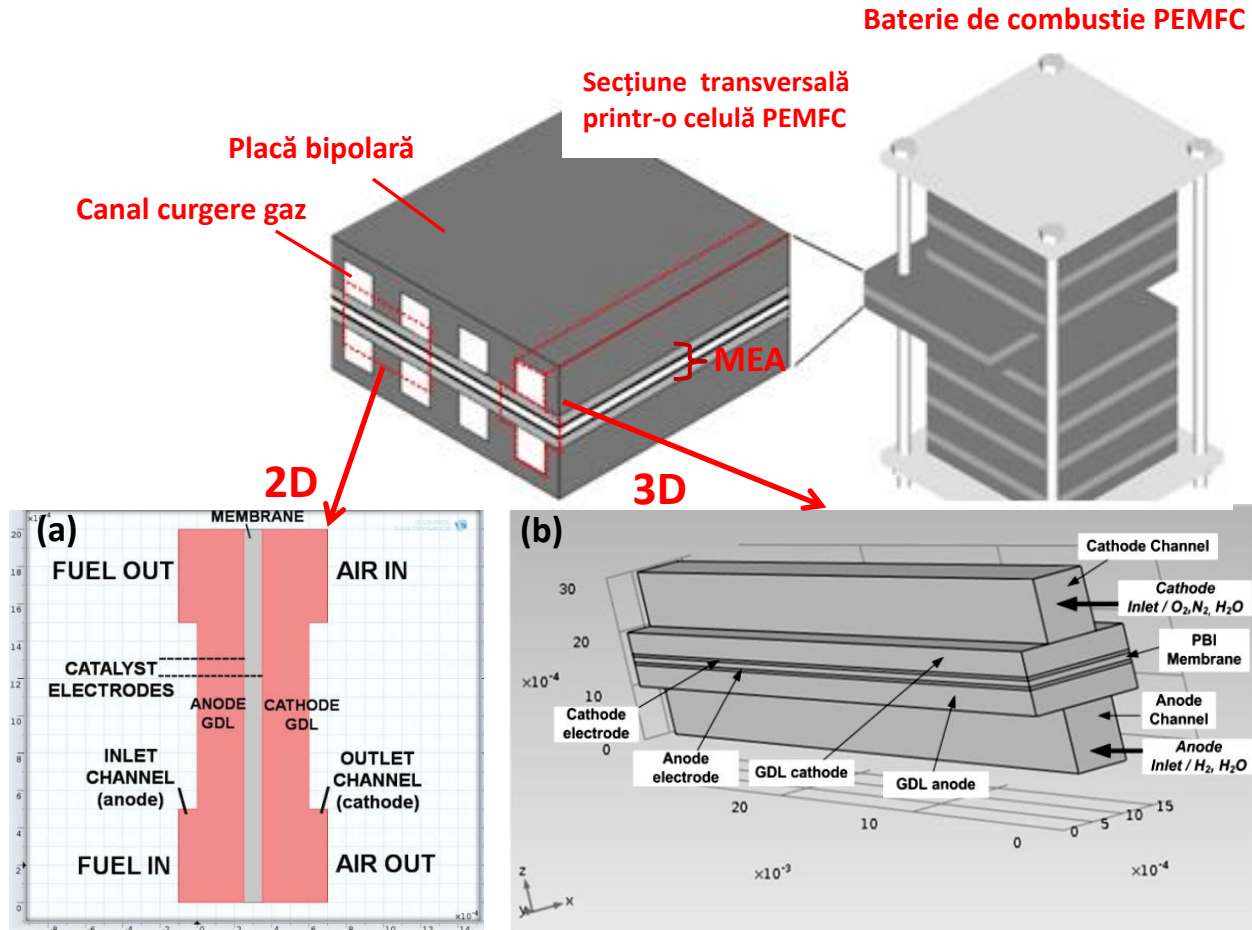


Fig. 2.27. Geometrii de modele computaționale: a) model 2D pentru PEMFC [58] și b) model 3D pentru PEMFC [59].

Ca o concluzie generală derivată din fig. 2.33 prezentată mai jos, am putut afirma că ansamblul PEMFC caracterizat de o lățime a canalelor $a = 1.4$ mm și o distanță inter-canale $w = 1.5$ mm (deci cu o rație $a/w = 0.93$, echivalentă $L_{ch}/L_{rib} = 0.7/1.5$) a prezentat cele mai ridicate valori ale densității de curent la interfața GDL/CL adiacentă canalului de curgere ca urmare a celui mai eficient transfer al oxigenului prin GDL către stratul de cataliză prin mecanismul de difuzie binară (mecanismul dominant de transfer al reactanților dealungul canalelor). De asemenea, acest model cu $a/w = 0.93$ a prezentat și cele mai reduse pierderi ohmice datorate GDL.

Cea mai intensă distribuție a fracției molare pentru vaporii de apă în regiunea GDL adiacentă canalelor de curgere (inlet), ca produs de reacție la catod, a fost înregistrată pentru

modelul numeric 2D cu $L_{ch}/L_{rib} = 0.75/1.5$, echivalentă unei rații $a/w = 1$ (vezi fig.2.35.c), indicând cel mai eficient (intens) consum al oxigenului în cadrul reacției electrochimice la catod pentru acest model.

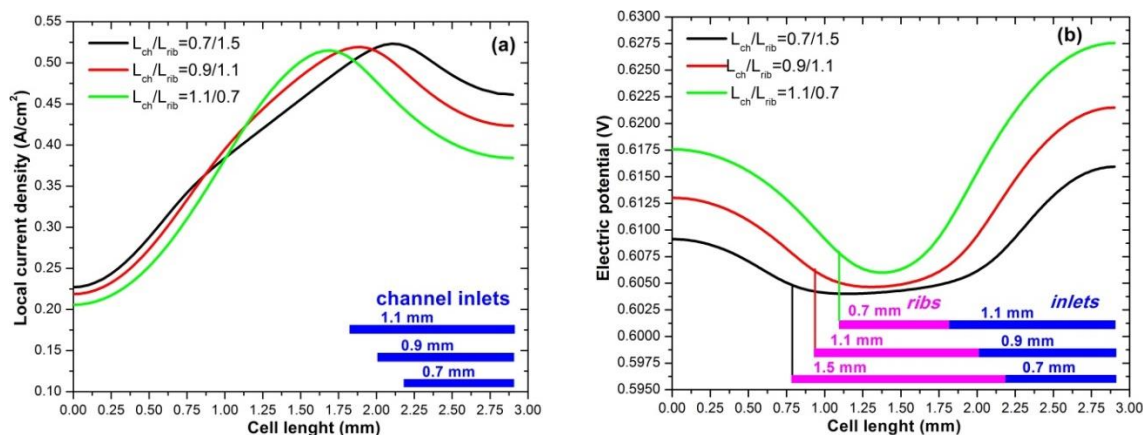


Fig. 2.33. Variația profilului densității locale de curent(a) și a potențialului electric(b) la interfața catodică GDL/CL dealungul lungimii celei[60].

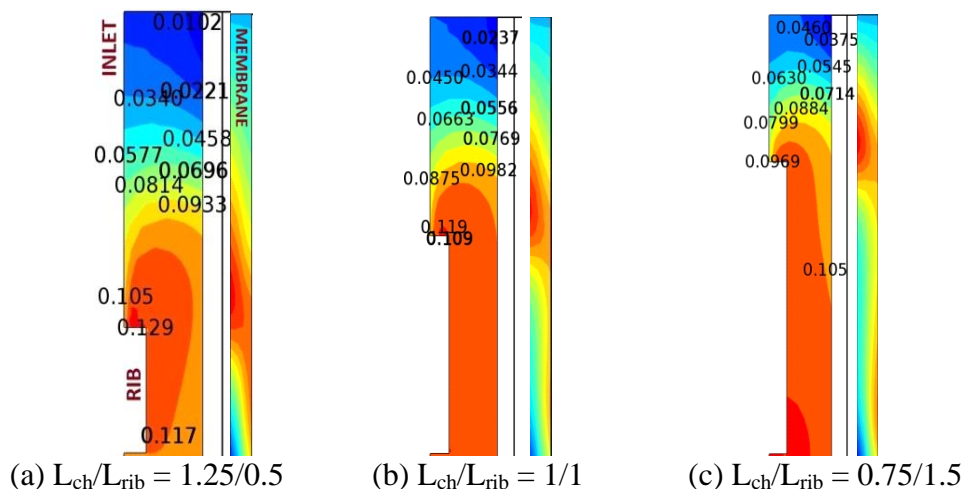


Fig. 2.35. Distribuția fracției molare a apei la GDL catodic și prin membrana protonică dealungul lungimii canalelor și colectorului de curent [62].

CAPITOLUL 3. UTILIZAREA CONCEPTULUI DE ENERGIE ȘI EXERGIE ÎN PRECIZAREA EFICIENȚEI UNEI PILE DE COMBUSTIE PEMFC

Eficiența energetică a unei pile de combustie η_{FC} poate fi determinată deci ca raportul între puterea netă de ieșire W_{net} și rata de utilizare a hidrogenului în conformitate cu următoarea relație[68]:

$$\eta_{FC} = \frac{W_{net}}{m_{H_2} \cdot LHV_{H_2}} \quad (3.12)$$

unde puterea $W_{net} = V_{cell} \cdot I$ (W) este deteminata pentru un curent de sarcina I dat.

Curentul de ieșire este corelat cu rata de utilizare a hidrogenului m_{H_2} în conformitate cu relatia[68]:

$$m_{H_2} = \frac{I}{2F} \times M_{H_2} \text{ (Kg / s)} \quad (3.13)$$

unde M_{H_2} reprezintă masa molară a hidrogenului, având valoarea de 2.016×10^{-3} Kg/mol.

Corelând relațiile (3.12) și (3.13) obținem o expresie simplificată pentru eficiența energetică:

$$\eta_{FC} = \frac{2V_{cell} F}{M_{H_2} \cdot LHV_{H_2}} \quad (3.14)$$

F este constanta lui Faraday, având valoarea de 96485.33 A·s/mol.

O evaluare completă a performanței termodinamice a sistemului PEMFC se realizează utilizând a doua lege a termodinamicii prin intermediul eficienței exergetice, pentru a constata dacă resursele energetice consumate de sistem sunt utilizate eficient.

Unele ipoteze generale sunt luate în considerare aici pentru analiza exergetică: apa este produsă numai în fază gazoasă la catod; cantitatea teoretică de hidrogen utilizată în reacțiile electrochimice se bazează pe curentul electric produs; fluxurile de hidrogen și de aer sunt considerate incompresibile și laminare, iar gazele sunt ideale.

Eficiența exergetică a sistemului este exprimată aici ca rația dintre puterea electrică generată $W_{net} = I_{cell} V_{cell}$ și diferența dintre exergiile reactanților și a produșilor de reacție [77]:

$$\eta_{exergy} = \frac{W_{net}}{(Ex_{air,R} + Ex_{H_2,R}) - (Ex_{air,P} + Ex_{H_2O,P})} \quad (3.15)$$

unde $Ex(kJ)$ reprezintă exergia totală a speciilor iar indicii R și P reprezintă reactanții și produșii de reacție, respectiv.

Transferul total al exergiei fluxurilor de aer și hidrogen în celula de combustie este înregistrat ca sumă a exergiilor fizice specifice (ex^{ph}) și chimice (ex^{ch}), exergiile cinetice și potențiale fiind neglijate aici [71]:

$$Ex = \dot{m}(ex^{ph} + ex^{ch}) \quad (3.16)$$

cu \dot{m} - ratele de curgere masice (Kg/s) pentru reactanți și produși de reacție.

Exergia chimică este egală cu cantitatea maximă de lucru care poate fi obținută atunci când o substanță este adusă din starea de referință-mediul ambiant la starea „moartă” – de echilibru cu mediul printr-un proces care include transferul de căldură și schimbul de substanțe numai cu mediul de referință, iar lucrul maxim este atins atunci când procesul este reversibil [77]. Alternativ, exergia chimică poate fi privită și ca exergia unei substanțe care se află în starea de referință.

Exergia fizică este lucrul maxim util obținut prin trecerea unității de masă a unei substanțe de la starea generică (T, P) la starea restrictivă „moartă” (T₀, P₀) prin procese pur fizice [78].

Pentru un gaz ideal, exergia fizică poate fi exprimată ca o funcție a căldurii specifice la o presiune constantă C_p și o rație a căldurii specifice la presiune constantă k [71,79]:

$$ex^{ph} = c_p T_0 \left[\frac{T}{T_0} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\left(\frac{k-1}{k} \right)} \right] \quad (3.17)$$

cu $P_0 = 1 \text{ atm}$ și $T_0 = 298 \text{ K}$.

Aici, presiunea P a gazelor umidificate care traversează celula de combustie (de la intrare la ieșire) a fost considerată constantă în timpul perioadei de testare și estimată sub forma unei valori medii cunoscând presiunea de saturație a vaporilor de apă și presiunea de intrare la anod și catod.

Ratele de curgere masică (în Kg/s) pentru toate speciile de gaze implicate în cadrul reacțiilor electrochimice sunt evaluate prin următoarele expresii [80]:

$$\dot{m}_{air,R} = 3.57 \times 10^{-7} \left(\frac{\lambda W_{net}}{V_{cell}} \right) \quad (3.18)$$

$$\dot{m}_{H_2,R} = 1.05 \times 10^{-8} \left(\frac{W_{net}}{V_{cell}} \right) \quad (3.19)$$

$$\dot{m}_{air,P} = 3.57 \times 10^{-7} \left(\frac{\lambda W_{net}}{V_{cell}} \right) - 8.29 \times 10^{-8} \left(\frac{W_{net}}{V_{cell}} \right) \quad (3.20)$$

$$\dot{m}_{H_2O,P} = 8.29 \times 10^{-8} \left(\frac{W_{net}}{V_{cell}} \right) \quad (3.21)$$

unde λ este rația stoichiometrică medie a aerului, monitorizată experimental pentru fiecare treaptă a curentului de sacină în cazul tezei de față.

În consecință, exergia totală a reactanților și a produșilor de reacție (exprimată în kW) se obține cu relațiile[71]:

$$Ex_{air,R} = \dot{m}_{air,R} ex_{air,R} = \dot{m}_{air,R} (ex^{ph} + ex^{ch})_{air,R} \quad (3.22)$$

$$Ex_{H_2,R} = \dot{m}_{H_2,R} ex_{H_2,R} = \dot{m}_{H_2,R} (ex^{ph} + ex^{ch})_{H_2,R} \quad (3.23)$$

$$Ex_{air,P} = \dot{m}_{air,P} ex_{air,P} = \dot{m}_{air,P} (ex^{ph} + ex^{ch})_{air,P} \quad (3.24)$$

$$Ex_{H_2O,P} = \dot{m}_{H_2O,P} ex_{H_2O,P} = \dot{m}_{H_2O,P} (ex^{ph} + ex^{ch})_{H_2O,P} \quad (3.25)$$

Ireversibilitatea termodinamică a proceselor electrochimice din celula de combustie I_{IR} se exprimă ca diferența dintre lucrul reversibil și lucrul util. Lucrul reversibil reprezintă cantitatea maximă de muncă obținută dintr-un proces. Ireversibilitatea reprezintă cantitatea de exergie care

Viorel Ionescu - Studii de optimizare a câmpurilor de curgere reactanți din cadrul PEMFC

este "distrusă", "oportunitatea pierdută" de a efectua un lucru mecanic și când $I_{IR} = 0$, nu se generează entropie în cadrul sistemului termodinamic.

Ireversibilitatea termodinamică în PEMFC poate fi exprimată prin relația [74]:

$$IT_{FC} = \sum Ex_{heat} + \sum Ex_{mass,in} - \sum Ex_{mass,out} - \sum Ex_{work} \quad (3.26)$$

unde exergia datorată pierderilor de căldură este dată de expresia[74]:

$$\sum Ex_{loss} = r_{HL} \times \left(\frac{\Delta H_{g,T}}{2F} - V_{cell} \right) \times I_{cell} \quad (3.27)$$

cu rația de pierderi termice $r_{HL} = 0.2$ [74], pe baza observației conform căreia 20% din căldura totală generată din PEMFC se realizează prin convecție și radiație.

Entalpia de formare a apei în fază gazoasă $\Delta H_{g,T}$ este calculată cu relația[74]:

$$\Delta H_{g,T} = \Delta H_l^f - \Delta H_T^{vap} \quad (3.28)$$

unde entalpia de formare a apei în fază lichidă $\Delta H_l^f = 285830 J$ și căldura de vaporizare a apei ΔH_T^{vap} este evaluată cu ajutorul ecuației[74]:

$$\Delta H_T^{vap} = 3.6985 \times 10^{-4} T_{FC}^3 - 0.4834 T_{FC}^2 - 152.4258 T_{FC} + 68260.5789 \quad (3.29)$$

cu temperatura de operare a pilei de combustie $T_{FC} = 353 K$.

Valorile totale ale exergiilor speciilor gazoase la intrarea și ieșirea din celulă vor fi scrise sub forma:

$$\sum Ex_{mass,in} = Ex_{H_2,R} + Ex_{air,R} \quad (3.30)$$

$$\sum Ex_{mass,out} = Ex_{H_2,O,P} + Ex_{air,P} \quad (3.31)$$

iar exergia datorată lucrului efectuat de celulă va fi:

$$\sum Ex_{work} = W_{net} \quad (3.32)$$

CAPITOLUL 4. DESCRIEREA MODELELOR MATEMATICE FOLOSITE PENTRU EVALUAREA PERFORMANTELOR CÂMPURILOR DE CURGERE ÎN CADRUL PEMFC

Este implementat aici model matematic semi-empiric ce poate fi folosit pentru a cuantifica performanțele pilei de combustie PEMFC în funcție de parametrii de operare de tip densitate de curent, presiune și temperatură.

Următoarele presupuneri sunt considerate pentru dezvoltarea modelului predictiv: a) utilizare incompletă a gazelor de reacție (combustibil și oxidant) dealungul proceselor electrochimice și b)

Viorel Ionescu - Studii de optimizare a câmpurilor de curgere reactanți din cadrul PEMFC

pierderile de tensiune sunt datorate potențialului de activare, polarizării ohmice și reducerii concentrației oxidantului la densități mari de curent.

Tensiunea de ieșire actuală (netă) a unei pile de combustie, V_{cell} , ca funcție de curent, temperatură, presiunea parțială a reactantului și umiditatea membranei poate fi exprimată prin relația:

$$V_{cell} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (4.9)$$

unde E_{Nernst} reprezintă potențialul de echilibru termodinamic sau tensiunea de circuit deschis, și η_{act} , η_{ohmic} , η_{conc} sunt supratensiunile de activare, ohmice și de concentrație, respectiv. Alte denumiri pentru aceste supratensiuni ar fi polarizări sau pierderi, reprezentând de fapt căderi de tensiune.

Potențialul de echilibru termodinamic reprezintă tensiunea maximă obținută la bornele unei pile de combustie la echilibru termodinamic, obținut prin aplicarea ecuației Nernst după cum urmează[83,84]:

$$E_{Nernst} = E_0 - 0.85 \times 10^{-3} (T_{fc} - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T_{fc} \cdot [\ln(p_{H_2an}) + \ln(p_{O_2ca}) / 2] \quad (4.10)$$

unde p_{H_2an} și p_{O_2ca} sunt presiunile parțiale ale hidrogenului și oxigenului, iar $T_{fc} = 80^\circ\text{C}$ este temperatura de operare a celulei(K), iar $E_0 = 1.18$ V dacă apa este produsă în stare de vapori la catod.

O ecuație pentru estimarea supratensiunii de activare, dependentă de densitatea de curent la ieșirea celulei de combustie i este prezentată mai jos[83,84]:

$$\begin{aligned} \eta_{act} &= v_0 + v_a (1 - e^{-c_1 i}), \\ v_0 &= 0.279 - 8.5 \times 10^{-4} (T_{fc} - 298.15) + 4.308 \times 10^{-5} T_{fc} \cdot [\ln((p_{ca} - p_{sat}(T_{fc})) / 1.01325) + \\ &+ \ln(0.1173(p_{ca} - p_{sat}(T_{fc})) / 1.01325) / 2] \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} v_a &= (-1.618 \times 10^{-5} T_{fc} + 1.618 \times 10^{-2}) \cdot (p_{O_2ca} / 0.1173 + p_{sat}(T_{fc}))^2 + (1.8 \times 10^{-4} T_{fc} - 0.166) \cdot \\ &\cdot (p_{O_2ca} / 0.1173 + p_{sat}(T_{fc})) + (-5.8 \times 10^{-4} T_{fc} + 0.5736) \end{aligned}$$

unde p_{ca} este presiunea la catod, iar $p_{sat}(T_{fc})$ este presiunea de saturație a vaporilor de apă la 80°C , iar $c_1 = 10$ [84].

Pentru a calcula presiunea la saturație a vaporilor de apă, corespunzătoare temperaturii de 80°C se poate folosi ecuația August-Roche-Magnus [85]:

$$P_{sat} = 0.61094 \cdot e^{\left(\frac{17.625 \cdot T_{fc}}{T_{fc} + 243.04}\right)} = 47.37 \text{ kPa} \quad (4.12)$$

Pierderile de tensiune ca urmare a rezistenței interpușe de pereții canalelor de curgere în fața fluxului de reactanți și a diverselor interconexiuni între elementele pilei, respectiv rezistența la transportul ionilor de hidrogen prin electrolitul membranei sunt cunoscute sub numele de supratensiuni ohmice (η_{ohm}) și pot fi exprimate prin relațiile [83,84]:

$$\begin{aligned}
 \eta_{ohm} &= i \cdot R_{ohm} \\
 R_{ohm} &= l_m / \sigma_m \\
 \sigma_m &= b_1 \exp(b_2(1/303 - 1/T_{fc})) \\
 b_1 &= (b_{11}\lambda_m - b_{12})
 \end{aligned}
 \tag{4.13}$$

unde R_{ohm} este rezistența electrică internă a celulei, σ_m este conductivitatea membranei, l_m este grosimea membranei iar λ_m este conținutul de apă al membranei.

În mod particular, conductivitatea membranei variază cu conținutul de apă și cu temperatura de operare a celulei, și această dependență a fost determinată empiric pentru membrana Nafion 117 cu grosimea $t_m = 175 \mu m$ în termeni de constante ale modelului, cu valori raportate de Pukrushpan și alții[86]: $c_1 = 10$, $b_2 = 350$, $b_{11} = 0.005139$, $b_{12} = 0.00326$. În condiții standard de umiditate (80% RH) și la o temperatură de $80^\circ C$ conținutul de apă în membrana Nafion 117 a fost raportat a fi $\lambda_m = 8$ [87].

Au fost efectuate teste experimentale ale conductivității membranei Nafion 212 având grosimea $t_m = 51 \mu m$ la diverse temperaturi și umidități relative cu ajutorul unei stații de lucru tip Bekktech BT 512 specializată pentru măsurarea conductivității în patru puncte a membranelor, iar la $80^\circ C$ și $RH = 80\%$ s-a raportat $\sigma_m = 70 \text{ mS/cm}$ [88].

Pierderile de concentrație depind de temperatură și presiunea parțială a O_2 , și folosesc doi coeficienți c_2 și c_3 supuși unor condiții de presiune așa cum se poate vedea mai jos [83, 84]:

$$\eta_{conc} = i(c_2 i / i_{max})^{c_3}
 \tag{4.14}$$

$$c_2 = \begin{cases} (7.16 \times 10^{-4} T_{fc} - 0.622)(p_{O_2ca} / 0.1173 + p_{sat}(T_{fc})) & p_{O_2ca} / 0.1173 + p_{sat}(T_{fc}) < 2atm \\ -1.45 \times 10^{-3} T_{fc} + 1.68 & \\ (8.66 \times 10^{-5} T_{fc} - 0.068)(p_{O_2ca} / 0.1173 + p_{sat}(T_{fc})) & p_{O_2ca} / 0.1173 + p_{sat}(T_{fc}) \geq 2atm \\ -1.6 \times 10^{-4} T_{fc} + 0.54 & \end{cases}
 \tag{4.15}$$

În relația (4.14) constanta c_3 , specifică limitării tensiunii prin reducerea concentrației de reactant are valori tipice între 2 și 4 [86], iar i_{max} reprezintă densitatea maximă de curent de limitare, fiind curentul maxim la care potențialul celulei ar ajunge la zero ca urmare a limitării drastice a concentrației masei de reactant.

Pentru fluxuri interne cum ar fi cele specifice canalelor plăcii bipolare a PEMFC, numărul lui Reynolds este definit ca[99]:

$$R_{eD_h} = \frac{\rho \bar{V} D_h}{\mu}
 \tag{4.27}$$

scala de lungime caracteristică fiind exprimată în funcție de diametrul hidraulic al canalului D_h .

În relația (4.27) ρ este densitatea gazului, μ este vâscozitatea gazului de reacție, \bar{V} este viteza medie de curgere a gazului prin canal.

O altă formă a a numărului lui Reynolds, scrisă în funcție de rata de curgere masică \dot{m} este[99]:

$$Re_{D_h} = \frac{\dot{m}_{cat} \cdot D_h}{\mu A_c} \quad (4.28)$$

Pentru canalul rectangular prezentat în fig. 4.4, D_h este definit ca[99]:

$$D_h = \frac{4A_c}{P_{canal}} \quad (4.29)$$

unde aria secțiunii transversale A_c este:

$$A_c = ab \quad (4.30)$$

iar perimetrul suprafeței “udate” a canalului este:

$$P_{canal} = 2(a+b) \quad (4.31)$$

Pentru a garanta menținerea curgerii în regim laminar, valoarea maximă a Re trebuie menținută în jurul valorii de 2000[104]. Pe de altă parte, pentru a păstra o convecție suficientă a fluxului, valoarea minimă a lui Re trebuie să fie 100.

În mecanica fluidelor, căderea de presiune pentru flux de fluid într-un canal de lungime L este convențional exprimat prin următoarea relație:

$$\Delta p = f \frac{L}{D_h} \cdot \frac{\rho \bar{V}^2}{2} \quad (4.32)$$

unde coeficientul de fricțiune f pentru curgere laminară stabilă a fluxurilor de reactanți într-un canal cu secțiune transversală de formă pătrată este dat de[99]:

$$f = \frac{56.91}{Re} \quad (4.33)$$

Înlocuind ecuația de mai sus în expresia căderii de presiune (4.32) și considerând relația (4.28), căderea de presiune poate fi rescrisă astfel(pentru $a = b$):

$$\Delta p = 28.455 \left(\frac{\mu \dot{m}}{\rho} \right) \left(\frac{L}{a^4} \right) \quad (4.34)$$

Lungimea canalului de curgere poate fi apoi determinată pentru canale cu secțiune transversală de formă pătrată, prin derivarea legii Hagen – Poiseuille, astfel [99]:

$$L = \frac{\Delta p \cdot \rho \cdot a^4}{28.455 \mu \dot{m}} \quad (4.35)$$

Similar, lungimea canalului de curgere cu secțiune transversală de formă dreptunghiulară se calculează ca[99]:

$$L = \frac{8\Delta p \cdot \rho \cdot (ab)^3}{C \mu \dot{m} (a+b)^2} \quad (4.36)$$

unde $C = fRe_{D_h}$ este numărul lui Poiseuille, o constantă dependentă de raportul a/b pentru canale de curgere de formă rectangulară.

A fost derivată o formă analitică a numărului lui Poiseuille pentru micro-canale de formă rectangulară, validată de măsurători experimentale ale variației Re în funcție de coeficientul de fricțiune f astfel [105,106]:

$$f Re_{D_h} = \frac{D_h}{\sqrt{A_c}} \cdot \frac{12}{\left[1 - \frac{192}{\pi^5} \alpha \tanh\left(\frac{\pi}{2c}\right)\right] (1+\alpha) \sqrt{\alpha}} \quad (4.37)$$

unde $\alpha = b/a$ este coeficientul de aspect al canalului.

A fost demonstrat faptul că lungimea regiunii de dezvoltare hidrodinamică L_D în micro-canalele de formă rectangulară depinde doar de coeficientul de aspect al canalului α , conform relației[106]:

$$L_D = \frac{4c}{(1+\alpha)^2} \cdot \frac{\rho \cdot q}{\mu} \quad (4.38)$$

unde q (Kg/m^3) este rata volumică de curgere a fluidului prin canal.

Se va evalua aici și pierderile de presiune ca urmare a modificării cu 90° a direcției de curgere prin prezența serpentinei în cadrul câmpului de curgere cu canale paralele, o formă a acestor căderi de presiune pentru o serpentină fiind data de relația[106]:

$$\Delta P_b = \frac{\rho \cdot q^2}{2A_c} \cdot K_b \left(\frac{A}{A_t}\right)^2 \quad (4.39)$$

unde A și A_t sunt ariile secțiunilor transversale ale canalelor, respectiv ale conductei de conectare, iar K_b este coeficientul de pierderi datorita îndoirii canalului (la serpentine), recomandat a se considera 1.2 pentru îndoiri de 90° [106]. Se va considera aici $A = A_t$, ca și în alte studii de evaluare a unor asemenea pierderi [106,107].

S-au ales pentru proiectarea celor trei câmpuri de curgere reactanți două ansambluri MEA având aceleași dimensiuni ale suprafeței active, de 23 x 23 mm (vezi fig.4.6.a) cu membrană protonică tip Nafion 117 și Nafion 212 (producător DuPont™) încadrată de straturile GDL și CL la anod și catod (conținute în cadrul MEA) așa cum se poate vedea în fig. 4.6.b. Electrocul de cataliză CL conține nanoparticule de Pt dispersate pe suport grafitic tip *carbon black* (Pt/C),

iar GDL este de tip Sigracet™ 10 BC, constând dintr-un material suport macro-poros (hârtie pe bază de fibră de carbon) și un strat de acoperire micro-poros, pe bază de carbon (MPL).

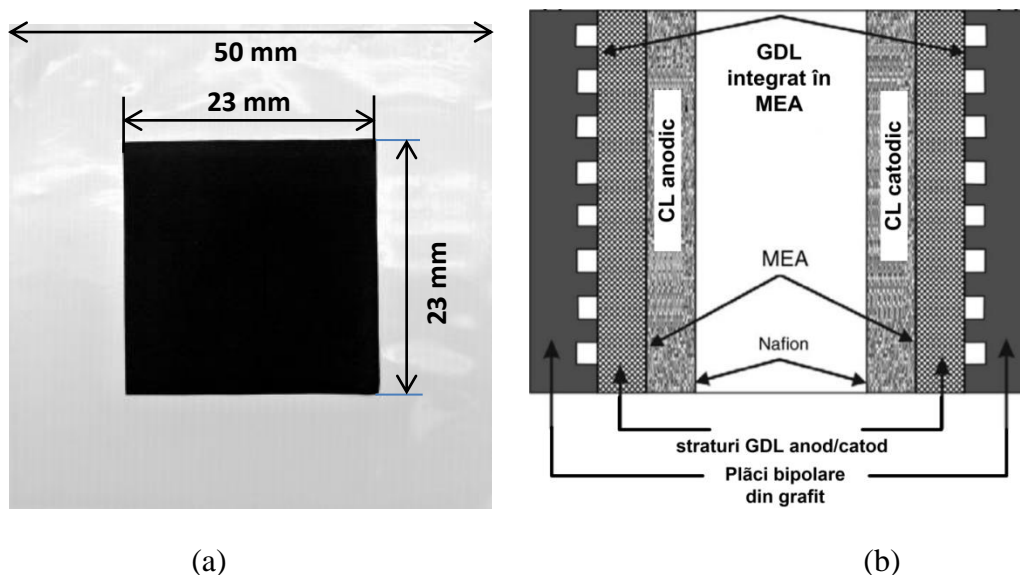


Fig. 4.6. Imagine a ansablului MEA comercial, tip Nafion 117(212) și b) reprezentare a ansamblului MEA integrat în celula PEMFC

Pentru început, am considerat un prim model de curgere pentru care am ales un număr de canale $n_{ch} = 15$ în forma de serpentină, cu dimensiunile a (lățimea canalului) și w (distanța intercanale) egale cu 0.9 mm.

Având în vedere dimensiunea ariei active MEA, am ales lățimea acestui prim câmp de curgere (identic ca forma cu cel din fig. 4.5.) ca fiind $H_2 = 21$ cm, asigurând astfel de-o parte și de alta a câmpului o distanță de 1 mm până la extremitățile MEA. Lungimea câmpului de curgere $H_1 = 26.1$ mm pentru modelul M1 a fost apoi calculată pe baza relației:

$$H_1 = a \cdot n_{ch} + w \cdot (n_{ch} - 1) \quad (4.43)$$

Modelul de câmp M1 astfel proiectat este prezentat în fig. 4.7. a. Se poate observa aici existența unui ansamblu format de 2 canale (aflate la o distanță s unul de celalalt) și o serpentină în zona de admisie gaz ce nu se află în interiorul ariei active a MEA, considerat astfel în scopul stabilizării curgerii la un câmp al vitezei periodic repetitiv și asigurării unor căderi de presiune mai reduse și mai uniforme dealungul următoarelor serpentine ale câmpului de curgere aflate în contact cu ansamblul MEA. Acest obiectiv cu privire la regularizarea căderii de presiune a fost de asemeni raportat în cadrul proiectării unor câmpuri de curgere tip serpentină cu suprafața activă de 25 cm^2 și $a = w = 1 \text{ mm}$, implementate în baterii PEMFC de către compania Fuel Cells Technologies Incorporated (FCT) USA[114].

Pentru următoarele două modele de câmpuri de curgere am considerat aceleași dimensiuni H_1 și H_2 , respectiv același număr de canale ca și la modelul M1. Lungimea câmpurilor de curgere H_1 pentru modelele M2 și M3 este dimensionată conform expresiei:

$$H_1 = a \cdot n_{ch} + w \cdot (n_{ch} - 2) + s \quad (4.44)$$

Pentru modelul M2 am redus lățimea canalelor la 0.75 mm și menținut $w = 0.9$ mm, canalele fiind grupate paralel la această distanță w începând cu zona de evacuare a gazului de reacție.

Ultimul canal direct legat la orificiul de admisie gaz a ajuns astfel depărtat la o distanță $s = 3.15$ mm de următoarele canale, fiind singurul în afara ariei active a MEA. Astfel, acest model M2 de curgere gaz va avea 14 canale în interiorul suprafeței active a MEA, față de 13 canale în cazul modelului M1 (vezi fig. 4.7. b).

Ultimul model de câmp de curgere M3, asemănător modelului M2 și prezentat în fig. 4.7. c este caracterizat printr-o valoare mai apropiată între lățimea canalelor și distanța intercanale.

Lungimea totală a canalelor L1 – L3 pentru modelele de câmp M1 – M3 a fost calculată pe baza relațiilor:

$$L_1 = H_2 \cdot n_{ch} + (w+a) \cdot (n_{ch} - 1) \quad (4.45)$$

$$L_{2,3} = H_2 \cdot n_{ch} + (w+a) \cdot (n_{ch} - 2) + s \quad (4.46)$$

Am calculat în continuare căderea de presiune dealungul întregului sistem de canale în formă de serpentină având lungimea L (vezi tabelul 4.2) pentru fiecare din modelele M1-M3, pe baza relației:

$$\Delta p = \frac{L \cdot f \operatorname{Re}_{Dh} \cdot \mu \cdot \dot{m} \cdot (a+b)^2}{8 \cdot \rho \cdot (ab)^3} \quad (4.47)$$

unde $f \operatorname{Re}_{Dh}$ reprezintă numărul lui Poiseuille calculat cu ajutorul expresiei (4.37).

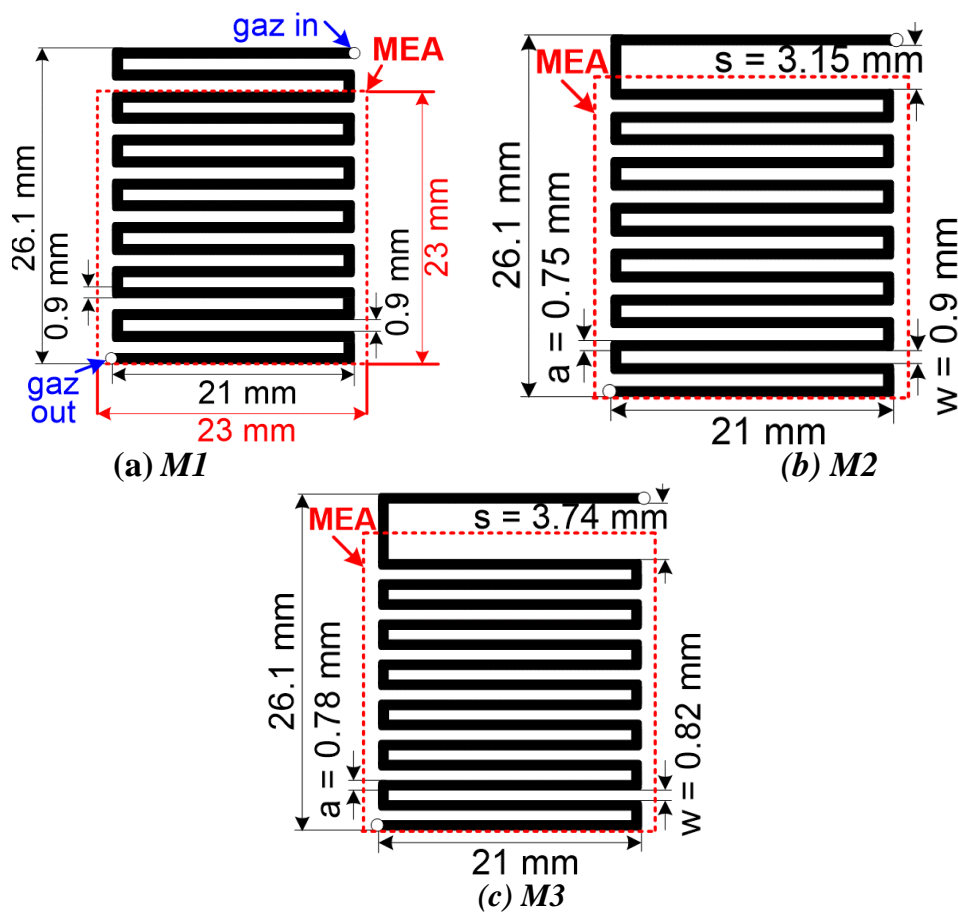


Fig. 4.7. Imagini ale câmpurilor de curgere în forma de serpentină proiectate, cu prezentarea tuturor dimensiunilor geometrice pentru cele trei modele

În relația 4.47 s-a considerat vâscozitatea dinamică și densitatea aerului la temperatura experimentală de lucru de 80°C ca fiind: $\mu = 2.088 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ și $\rho = 1 \text{ Kg/m}^3$.

Caracteristicile geometrice ale celor trei câmpuri de curgere sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabel 4.2. Modele de câmpuri de curgere cu dimensiunea de 26.1 cm x 2.1 cm implementate pe plăci bipolare din grafit, considerând înălțimea canalelor $b = 1 \text{ mm}$

Model	Lațime canale a(mm)	Distanța inter-canale w(mm)	Distanța s(mm)	Lungime L(cm)	Rație w/a
M1	0.9	0.9	0.9	34.02	1
M2	0.75	0.9	3.15	33.96	1.2
M3	0.78	0.82	3.74	33.95	1.05

Toți acești parametri de curgere fluidică calculați au fost introduși în Tabelul 4.3. Se poate observa aici că modelul M3 prezintă cea mai mare valoare a numărului lui Reynolds precum și cele mai ridicate căderi de presiune de-a lungul canalelor de curgere (indicând cea mai mare rezistență la curgere $R_{flow} = \Delta p/q$) și o pondere redusă a pierderilor de presiune de-a lungul serpentinei, de doar 0.28 %, respectiv 0.24 % din căderea de presiune Δp . Lungimile regiunilor de dezvoltare hidrodinamică L_D de-a lungul cărora curgerea este neuniformă au valori neglijabile pentru toate modelele considerate.

Aceste presiuni mai ridicate Δp_1 și Δp_2 obținute pentru modelele M2 și M3 prezintă în mod evident ca principal dezavantaj necesități suplimentare de pompare a reactanților ce afectează negativ costurile sistemului PEMFC și volumul acestuia, dar poate contribui și în mod favorabil, în două moduri la îmbunătățirea performanțelor celulei. În primul rând, o presiune sporită de-a lungul canalelor poate crește abilitatea celulei de a îndepărta blocajele create de apa lichidă condensată pe pereții canalelor de curgere la catod, ceea ce ar conduce la o creștere a abilității pilei de combustie de a opera eficient la densități mari de curent[120].

Tabel 4.3. Parametri de curgere pentru modelele de camp implementate pe plăcile bipolare ale celulei PEMFC

Modele	fRe_{Dh}	$Re_{Dh,1}$	$Re_{Dh,2}$	L_{D1} (mm)	L_{D2} (mm)	Δp_1 (kPa)	Δp_2 (kPa)	ΔP_{b1} (Pa)	ΔP_{b1} (Pa)	$\Delta P_{b1}/$ Δp_1 x100	$\Delta P_{b2}/$ Δp_2 x100
M1	399.31	572.58	916.34	1.72	4.57	26.042	41.67	93.33	124.1	0.35	0.29
M2	433.56	624.63	999.65	1.43	3.81	41.481	66.38	112	148.9	0.27	0.22
M3	426.25	644.15	1030.9	1.49	3.96	37.45	59.93	107.7	143.2	0.28	0.24

CAPITOLUL 5. ELEMENTE DE MODELARE NUMERICĂ A PILEI DE COMBUSTIE CU MEMBRANĂ SCHIMBĂTOARE DE PROTONI

Pentru a studia prin modelare numerică fenomenele de transport într-o pilă PEMFC, au fost realizate o serie de ipoteze simplificatoare pentru implementarea modelului 3D de față. Aceste supoziții considerate aici sunt:

- Amestecul de gaze la catod și hidrogenul la anod se supun legii gazelor ideale
- Fluxurile de gaze sunt incompresibile, curgerea fiind laminară (număr al lui Reynolds sub 2000)

Viorel Ionescu - Studii de optimizare a câmpurilor de curgere reactanți din cadrul PEMFC

- Tensiunea de polarizare în partea catodică a pilei este constantă dealungul canalului de curgere reactanți
- Viteza de curgere a gazelor este constantă dealugul oricărei secțiuni transversale a canalelor
- GDL este realizat din materiale poroase omogene și izotropice
- Proprietățile electrochimice și termodinamice sunt constante dealungul întregii celule
- electrozii GDL și membrana PEM sunt realizate din materiale omogene
- distribuția de temperatură dealungul celulei este uniformă
- apa există doar în fază gazoasă în celula de combustie
- membrana PEM este impermeabilă la gazele reactante
- protonii pot fi transportați doar de către electrolit, iar electronii doar de către componentele solide ale celulei (GDL, plăci de distribuție gaz)
- se neglijează fenomenul de difuzie tip “crossover” prin membrană al oxigenului și hidrogenului.
- în partea catodică se ia în considerare trei specii de gaze reactante: O₂, H₂O și N₂ iar în partea anodică se consideră două specii: H₂ și H₂O

Transportul gazelor de reacție prin canalele de curgere și straturile de difuzie a gazelor corespunzătoare compartimentelor anodic și catodic sunt modelate în cadrul softului Comsol Multiphysics cu ajutorul ecuațiilor Navier- Stokes pentru fluide incompresibile, la curgere laminară [132], exprimate sub forma :

a) ecuația de conservare a momentului:

$$\rho u \cdot \nabla u = \nabla \left\{ -pI + \mu \left[\nabla u + (\nabla u)^T \right] \right\} \quad (5.1)$$

b) ecuația de conservare a masei:

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (5.2)$$

unde u este vectorul viteză al amestecului de gaz (m/s), ρ este densitatea amestecului de gaz (Kg/m³), p este presiunea (N/m²) iar μ este vâscozitatea dinamică a amestecului (kg/m·s). I reprezintă matricea identitate.

Au fost definite de asemeni în ambele interfețe “Reacting flow in porous media” proprietățile asociate straturilor GDL și CL, și anume “*Porous Matrix Properties 1, 2, 3, 4*” pentru domeniile de calcul: $\partial \Omega_{GDL,a}$, Ω_a , $\partial \Omega_{GDL,c}$ și Ω_c (vezi fig.5.4).

Viteza de curgere a gazelor de reacție prin mediile poroase a fost modelată numeric sub forma ecuațiilor de conservare a momentului și masei folosind extensia Brinkmann a legii lui Darcy cu corecția Forchheimer, așa cum se vede în relațiile de mai jos[133]:

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left((u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon_p} \right) = \nabla \cdot \left[-pI + \frac{\mu}{\varepsilon_p} \left(\nabla u + (\nabla u)^T \right) \right] - \left(\frac{\mu}{k} + \beta_F |u| + \frac{Q_{br}}{\varepsilon_p^2} \right) u + F \quad (5.3)$$

$$\nabla(\rho u) = Q_{br} \quad (5.4)$$

În relația 5.3 de mai sus, ε_p reprezintă porozitatea stratului GDL, k este permeabilitatea GDL (m²) iar β_F este coeficientul Fochheimer(kg/m⁴), exprimat prin relația[134]:

$$\beta_F = \frac{\rho \cdot \varepsilon_p \cdot C_f}{\sqrt{k}} \quad (5.5)$$

În relația de mai sus, coeficientul de fricțiune adimensional C_f este dat de relația[134]:

$$C_F = \frac{1.75}{\sqrt{150\varepsilon_p^3}} \quad (5.6)$$

În relația 5.4., Q_{br} reprezintă o sursă de masă ($\text{Kg/m}^3 \cdot \text{s}$), exprimată prin relația:

$$Q_{br} = \sum_m \sum_i r_{i_m} M_i \quad (5.7)$$

unde r_i este rata de reacție a speciei “ i ” iar M este masa moleculară a speciei “ i ”

În ecuațiile predefinite Navier- Stokes și în extensia Brinkmann a legii lui Darcy (vezi fig.5.4), termenii $\frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot ua)I$ și $\frac{2}{3\varepsilon_p}\mu(\nabla \cdot ua)I$ ce corespund curgerii compresibile în compartimentul anodic sunt neglijați. În compartimentul catodic se aplică același principiu de simplificare a ecuațiilor de transport. De asemenea, termenul F (N/m^2), ce este un vector tip forță în volum este neglijat în cadrul modelului.

Conservarea speciilor de reacție a fost rezolvată pentru straturile GDL, respectiv CL folosind modelul de difuzie Maxwell-Stefan predefinit de asemenea în cadrul interfeței “Reacting flow in porous media”, ce include ecuațiile, condițiile de frontieră și termenii de reacție pentru modelarea transportului speciilor chimice în amestec rezolvând ecuația Maxwell – Stefan ca funcție de fracțiile masice.

Fluxul de masă al speciilor N_i este definit pentru fiecare interfață ca:

$$N_i = j_i + \rho u \omega_i \quad (5.8)$$

unde ω_i este fracția masică a speciei i la anod (H_2 sau H_2O).

Vectorul relativ de flux de difuzie j_i este definit ca:

$$j_i = -\rho \omega_i \sum_{k=1}^N \tilde{D}_{ik} d_k - \frac{D_i^T}{T} \nabla T \quad (5.9)$$

unde \tilde{D}_{ik} (m^2/s) sunt difuzivitățile Fick multicomponent, D_i^T este coeficientul termic de difuzie al speciei i iar d_k este forța difuzională de transport, definită ca:

$$d_k = \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - \omega_k) \nabla p] \quad (5.10)$$

unde x_k este fracția molară a speciei k la catod (O_2 , N_2 sau H_2O).

Un al doilea tip de interfață predefinită Comsol Multiphysics, introdusă în cadrul modelului numeric a fost “Secondary Current Distribution” valabilă pentru ambele compartimente ale celulei (anod și catod).

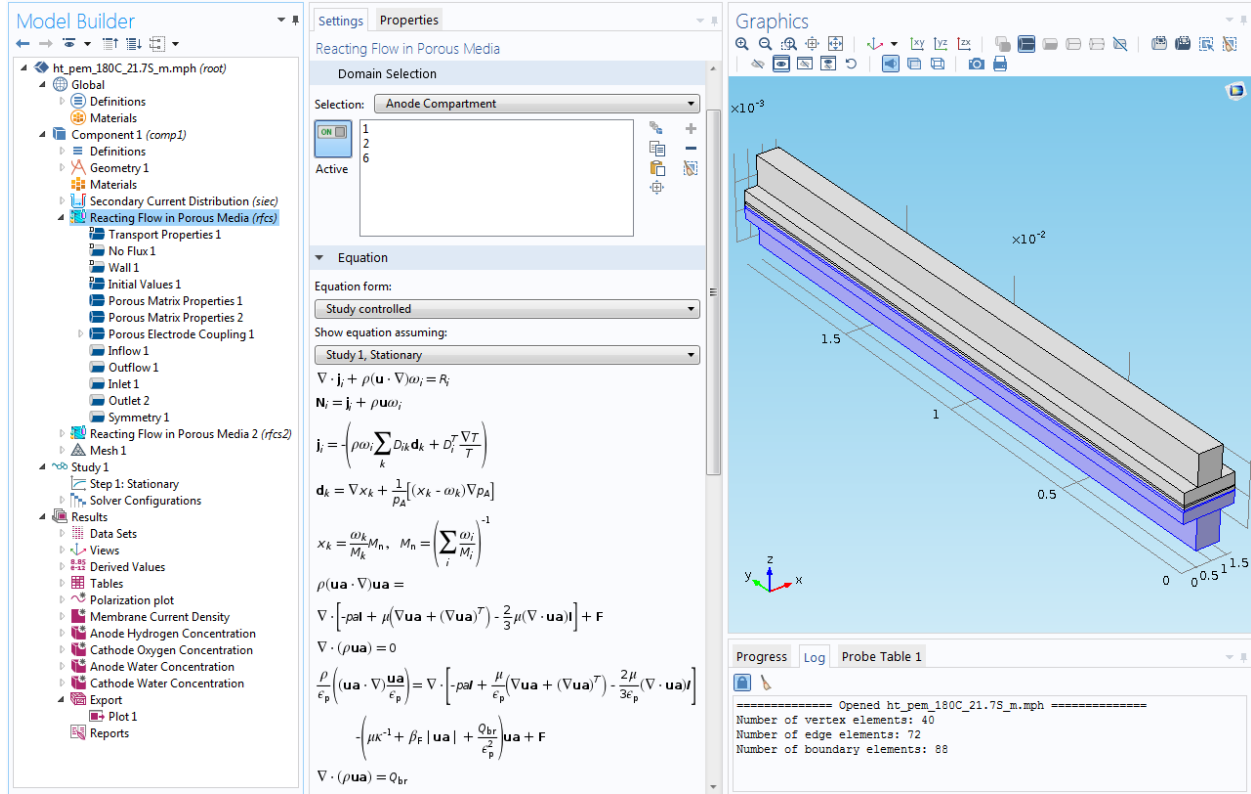


Fig. 5.4. Interfața grafică *Reacting Flow in Porous Media* pentru compartimentul anodic din cadrul modelului 3D al pilei de combustie PEMFC

Conservarea sarcinii electrice este bazată pe doi curenți: un curent ionic format de protonii ce traversează de la anod la catod membrana de electrolit și un curent electronic ce străbate matricea solidă a GDL și CL. Ecuatiile generale de continuitate sunt obținute din legea lui Ohm, sub forma:

$$- \text{La electrod(CL): } i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s, \text{ cu } \nabla i_s = J_s \quad (5.11)$$

$$- \text{La electrolit(PEM): } \sigma_{l,eff} = \varepsilon_l^{1.5} \cdot \sigma_l, \text{ cu } \nabla i_l = J_l \quad (5.12)$$

$$- \text{La interfața electrod-electrolit: } \eta_{act} = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (5.13)$$

unde J_s și J_l sunt termeni de tip sursă de curent (A/m^3), iar ϕ_s și ϕ_l sunt potențialele asociate fazei lichide și solide (V); σ_s și σ_l sunt conductivitățile electrice/ionice corespunzătoare.

Pentru fiecare din componentele GDL, CL și PEM au fost alese o serie de ecuații specifice, așa cum se vede în cele ce urmează:

1. *Electrolyte 1* (Ω_m) pentru care sunt valabile ecuațiile (5.12).

2. *Porous electrode 1* (Ω_a) cu ecuațiile de conservare a sarcinii electrice:

$$\begin{aligned} \nabla i_l &= Q_l + i_{v,total}; \quad i_l = -\sigma_{l,eff} \nabla \phi_l; \quad \sigma_{l,eff} = \varepsilon_l^{1.5} \cdot \sigma_l \\ \nabla i_s &= Q_s - i_{v,total}; \quad i_l = -\sigma_s \nabla \phi_s; \quad i_{v,total} = \sum_m i_{v,m}; \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$i_{v,m} = a_v \cdot i_{loc} \quad (5.15)$$

unde a_v reprezintă aria suprafeței active specifice a CL iar i_{loc} reprezintă densitatea locală de curent la interfața CL/PEM.

În cele ce urmează (vezi fig.5.7) este prezentată evoluția fracției masice a hidrogenului sub forma unui gradient de concentrație 3D de-a lungul canalului de curgere și a stratului GDL la anod, obținută în urma simulării numerice a comportamentului celor trei tipuri de celule PEMFC cu canale de curgere de lățimi diferite (modelele M1, M2 și M3 – vezi tabelul 4.2.). A fost ales aici doar cazul simulării la presiunea de ieșire din sistem $P_{b,a} = P_{b,c} = 70$ kPa și o tensiune de operare de 0.6 V (corespunzătoare unei densități intermediare de curent de circa 0.5 A/cm²).

Din fig. 5.8 se poate observa un gradient mai ridicat la fracției masice a H₂ pentru modelul M3 dealungul întregii lungimi a peretelui stratului GDL din planul zy, asigurând astfel o concentrație mai ridicată de H₂ la interfața GDL – CL de-a lungul direcției de curgere.

În fig. 5.9 de mai jos sunt prezentate evoluțiile fracțiilor masice ale H₂O și O₂ la situl de reacție catodic al celulei de combustie conform analizei numerice, pentru ambele valori ale presiunii de ieșire catodice de 30 kPa, respectiv 70 kPa.

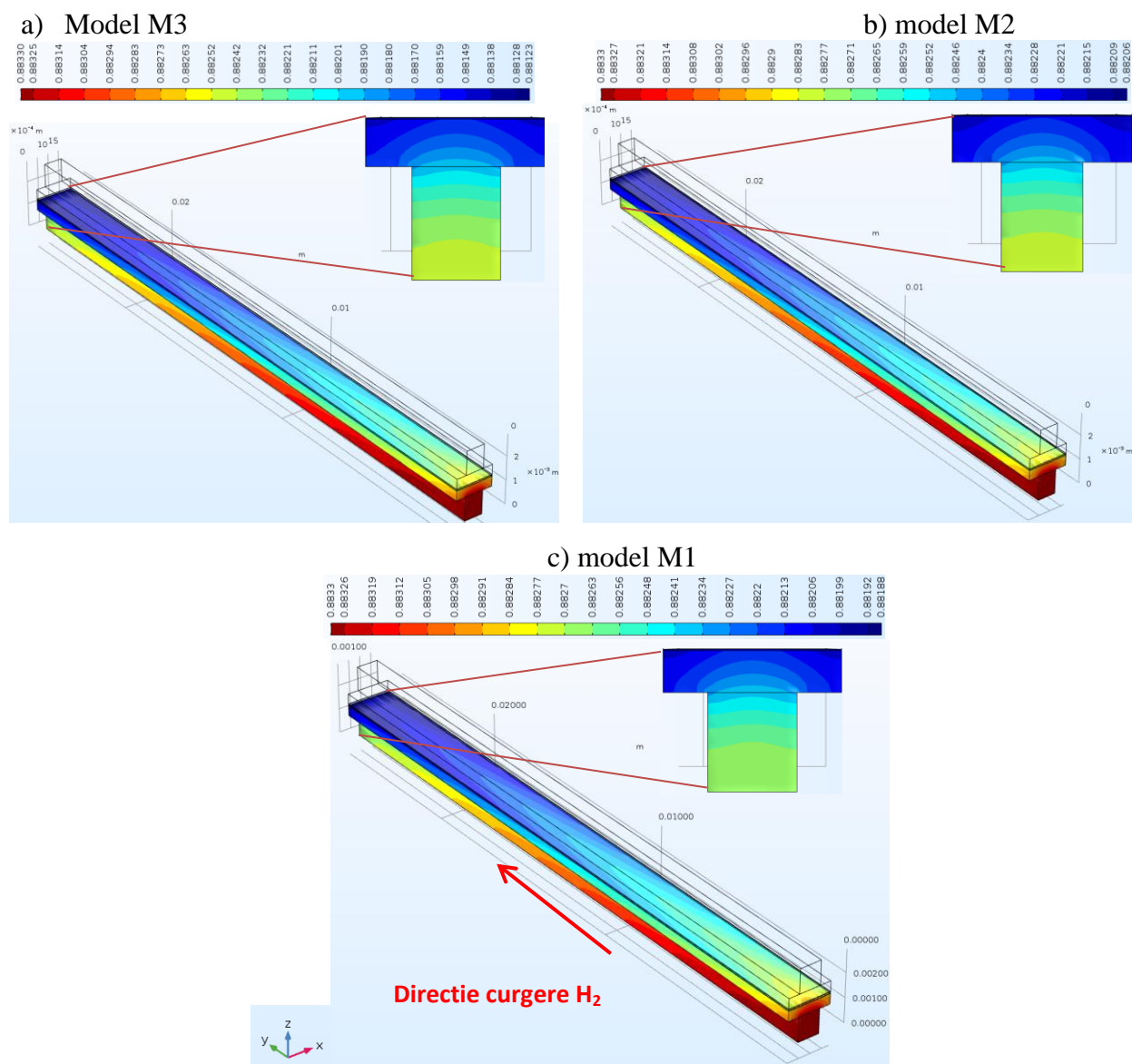


Fig. 5.7. Distribuția fracției masice a H₂ la anod de-a lungul canalului de curgere anodic și dealungul GDL în planul xyz pentru o tensiune de operare a celulei de 0.6 V la $P_{b,a} = P_{b,c} = 70$ kPa

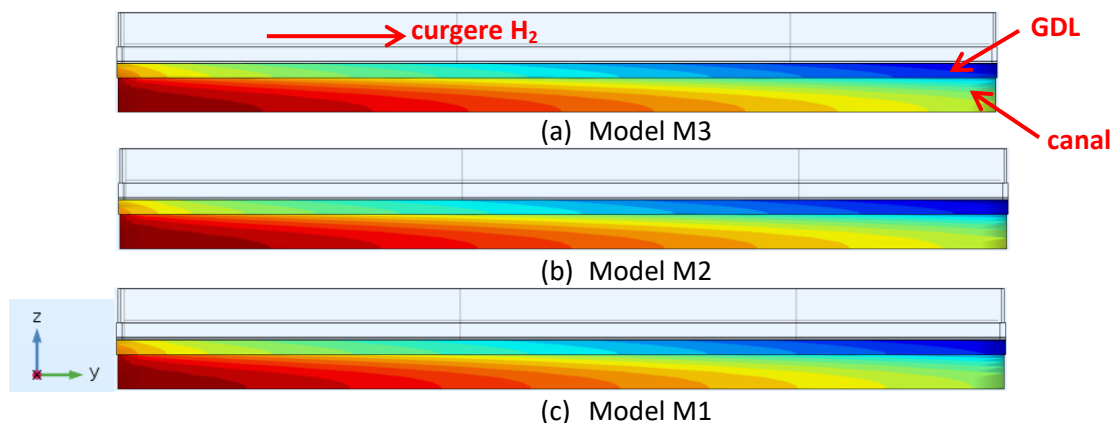


Fig. 5.8. Evoluția fracției masice a H_2 la anod de-a lungul peretelui lateral al canalului de curgere anodic în planul zy , pentru o tensiune de operare a celulei de 0.6 V la $P_{b,a} = P_{b,c} = 70$ kPa

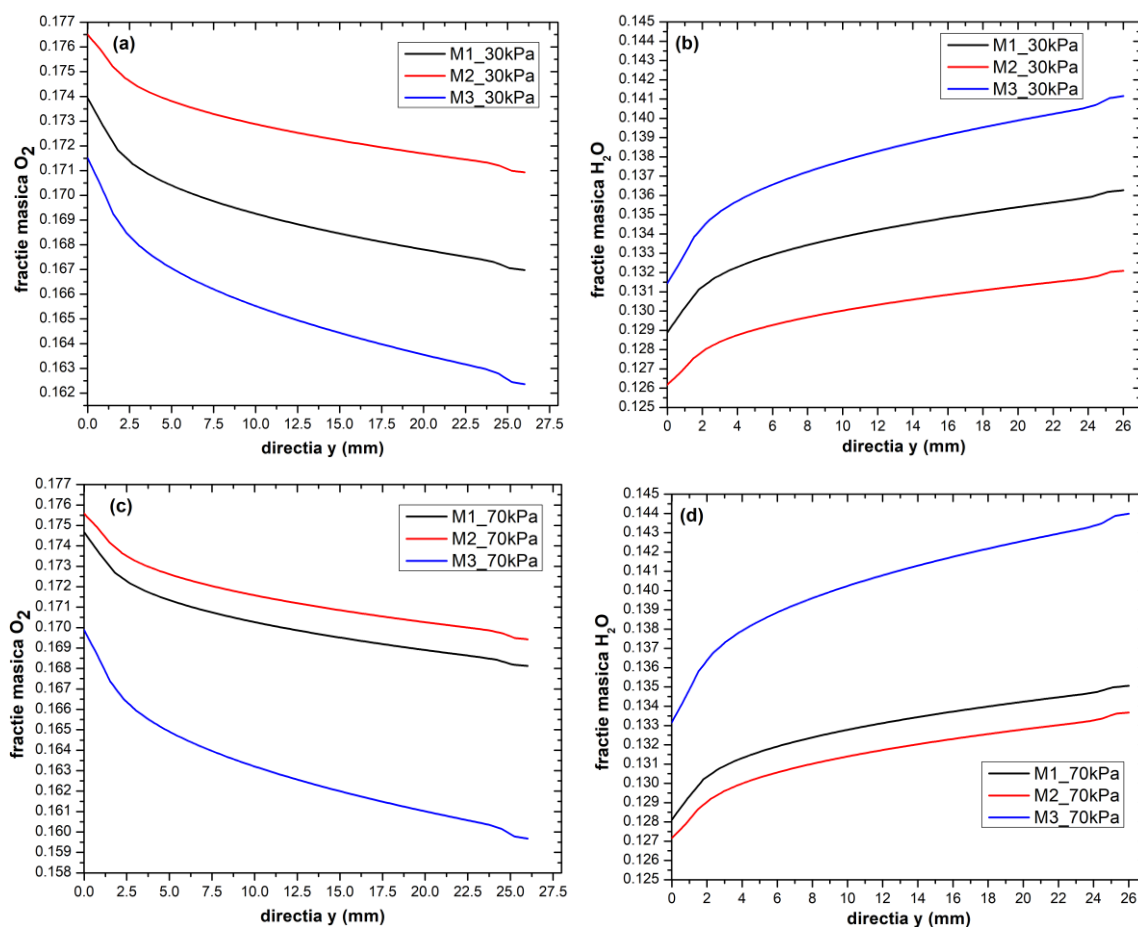


Fig. 5.9. Variația fracției masice a oxigenului, respectiv a vaporilor de apă la catod, la interfața GDL-CL de-a lungul direcției de curgere pentru cele trei modele M1-M3 la 0.6 V

S-a studiat aici influența celor trei tipuri de geometrii ale canalelor de curgere pentru modelele de câmp M1 – M3 (proiectate la subcapitolul 4.2.2) asupra transportului de reactant la catod prin convecție tip “by-pass” de-a lungul stratului GDL în cadrul unui ansamblu format din două canale și o serpentină, prezentat în fig. 5.10. de mai jos.

În figura 5.10, lungimea L_{ch} de-a lungul căreia se va considera transportul aerului la catod în cadrul modelului analitic al convecției inter-canale pe placa bipolară a PEMFC variază de la un model de camp la altul conform expresiei $L_{ch} = H_2 - 2a$. Valorile dimensiunilor geometrice ale canalelor pentru modelele de camp de curgere M1-M3 sunt prezentate în tabelul 5.1.

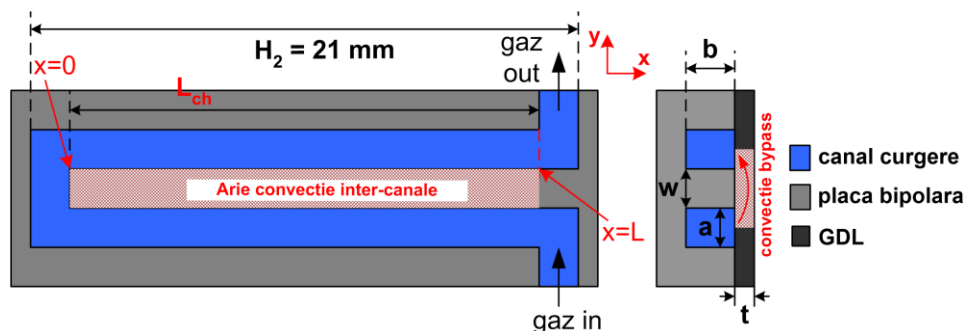


Fig. 5.10. Modelul de camp curgere format din două canale și o serpentină, pentru studiul convecției inter-canale

Tabel 5.1. Modele de campuri de curgere cu dimensiunea de 26.1 cm x 2.1 cm și înălțimea canalelor $b = 1$ mm, considerate în cadrul analizei convecției inter-canale

Model	a(mm)	w(mm)	L(mm)
M1	0.9	0.9	19.2
M2	0.75	0.9	19.5
M3	0.78	0.82	19.44

Parametrul adimensional m definit în cadrul subcapitolului 4.2.3, este exprimat aici prin relația:

$$m = \frac{2L_{ch}}{A_c} \sqrt{\frac{t_{GDL} \cdot k_{GDL}}{b \cdot f_{ch}}} \quad (5.26)$$

reprezentând un parametru cheie pentru evaluarea creșterii/reducerii fluxului de gaz ce circulă de-a lungul stratului GDL prin convecție “bypass” inter-canale în zona de contact placă bipolară/GDL. În relația (5.26), t_{GDL} reprezintă grosimea stratului GDL, având valoarea de 0.42 mm, iar permeabilitatea GDL este $k_{GDL} = 2.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ [139].

Coeficientul adimensional f_{ch} ce apare în expresia lui m , dependent de caracteristicile geometrice ale canalului are valoarea 0.035, ca urmare a unui raport b/a de circa 1 pentru toate cele trei modele [120].

Cantitatea de flux de reactant ce străbate canalul dealungul extremității fiecărei serpentine, raportata la fluxul total este evaluată prin relația[120]:

$$\frac{j_{corner}}{j_{total}} = \frac{2}{m \cdot \tanh(m/2) + 2} \quad (5.27)$$

Variația numărului lui Peclet de-a lungul porțiunii L_{ch} a canalului (pe direcția x) va scoate în evidență ponderea convecției “bypass” de-a lungul lungimii celor două canale, fiind calculat pentru fiecare model prin relația[120]:

$$P_{e/}(x) = \frac{2}{\varepsilon} \cdot \frac{k_{GDL}}{f_{ch} A_c} \cdot \frac{L_{ch}}{N_c a} \cdot \frac{\tanh(m/2)}{m} \left(1 - \frac{\sinh(m(x/L - 1/2))}{\sinh(m/2)} \right) Sc Re \quad (5.28)$$

Aici, numărul lui Peclet este definit astfel încât să sublinieze importanța relativă a convecției dezvoltată în planul canalelor, dealungul porțiunii GDL ce delimitează cele două canale.

În relația (5.28), porozitatea GDL este $\varepsilon = 0.82$ [139], iar numărul lui Schmidt este dat de relația: $Sc = \mu_{aer}/\rho_{aer} \cdot D_{O_2-H_2O}$, unde vâscozitatea dinamică a aerului și densitatea la 80°C sunt: $\mu_{aer} = 20.88 \times 10^{-6}$ Pa·s, $\rho_{aer} = 1$ Kg/m³, iar coeficientul de difuzie binar $D_{O_2-H_2O} = 3.065 \cdot 10^{-5}$ m²/s.

Numărul lui Reynolds Re pentru pila de combustie PEMFC, ce a fost testată experimental la o densitate de current $i = 0.8$ A/cm², înregistrată la o rație stoichiometrică a aerului $\lambda = 2.2$ pentru modelele M1 și M3 și $\lambda = 1.8$ pentru modelul M2(vezi tabelul 6.2 în cadrul capitolului 6), este evaluat aici cu ajutorul relației[120]:

$$Re_{cell} = \frac{i \lambda M_{aer}}{4 F x_{O_2} \mu} \cdot \frac{N_c L_{ch} (w + a) a}{A_c} \cdot \left(\frac{2}{m \tanh(m/2) + 2} \right) \quad (5.29)$$

În relația de mai sus am considerat numărul de serpentine $N_c = 14$, $M_{air} = 0.078$ Kg/mol este masa molară a aerului, $F = 96485.33$ C/mol este constanta Faraday, iar $x_{O_2} = 0.21$ este fracția molară de oxigen în aer.

În tabelul 5.2 sunt prezentați parametrii fundamentali pentru evaluarea convecției în cadrul transportului masei de reactant pentru toate modelele studiate, calculați folosind formulele (5.26) – (5.29). Din acest tabel se poate observa că modelul M3, cu cea mai mare valoare a coeficientului de convecție m (foarte apropiată însă de cea a modelului M2) a prezentat cea mai ridicată valoare procentuală a fluxului de aer ce străbate stratul GDL la extremitățile serpentinelor, contribuind astfel în cel mai înalt grad la convecția “by-pass” inter-canale.

Tabel 5.2: Parametri calculați în cadrul modelului de curgere prin convecție inter-canale pentru modelele de camp M1 – M3

Parametri	Modele câmpuri de curgere		
	M1	M2	M3
m	0.731	0.890	0.894
j_{corner}/j_{total}	0.8866	0.8433	0.8422
% flux curgere GDL	11.34	15.67	15.78
Re_{cell}	347.9	252.1	287.5

Pornind de la relația (5.28), am calculat variația numărului lui Peclet de-a lungul lungimii canalului L pentru modele M1-M3, așa cum se poate vede în fig. 5.12. a. Modelul M3 a prezentat cele mai ridicate valori ale Pe de-a lungul L , fiind de exemplu 0.665 la 0 mm și 0.323 la 10 mm.

A fost studiat în continuare efectul modificării grosimii GDL t (mm) asupra numărului Pe pentru modelul M3 cu cea mai ridicată convecție inter-canale, așa cum se poate vedea în fig.5.12.b.Creșterea cu doar câteva procente a numărului lui Peclet la o scădere a grosimii GDL de la 0.42 la 0.1 mm, care arată că fenomenul de convecție inter-canale este practic insensibil la modificarea grosimii GDL in domeniul uzual de valori poate avea importante implicații în

exploatarea comercială a PEMFC deoarece reducerea grosimii GDL poate reduce costul materialelor, volumul bateriei de combustie și supra-potențialul ohmic. Trebuie însă menționat faptul că pentru un strat GDL subțire folosit în PEMFC în condiții de transport reactanți prin difuzie, în principal, așa cum este cazul câmpurilor de curgere proiectate în cazul de față, distribuțiile concentrației reactanților și a produșilor de reacție pot fi destul de neuniforme datorita distanțelor de difuzie variabile și acest lucru ar afecta în mod negativ performanțele celulei[120].

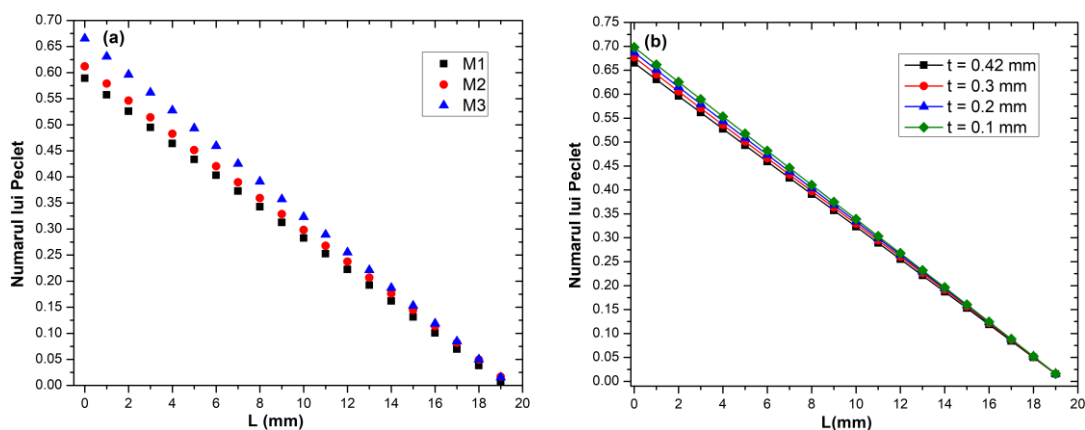


Fig. 5.12. (a) Variația Pe dealungul lungimii active a canalului pentru modelele M1-M3 ($t = 0.42$ mm) și (b) evoluția Pe ca urmare a modificării grosimii GDL pentru modelul M3

Pentru a studia influența relativă a convecției în cadrul transportului masei de reacție ca urmare a modificării dimensiunilor geometrice ale canalului de curgere, s-a folosit programul de modelare numerică Comsol Multiphysics 4.2, bazat pe metoda elementului finit (FEM).

Geometria modelului numeric considerat în cadrul studiului de față este prezentată în fig.5.14. Modelul constă dintr-un domeniu asociat unei serpentine ce închide două canale de curgere sub care se găsește domeniul specific stratului GDL. La frontiera inferioară a GDL este evaluată densitatea locală de curent din cadrul întregii celule PEMFC, fiind aici definit un cuplaj specific intefetei electrod – electrolit, frontieră ce va fi numită aici *frontiera catodului*.

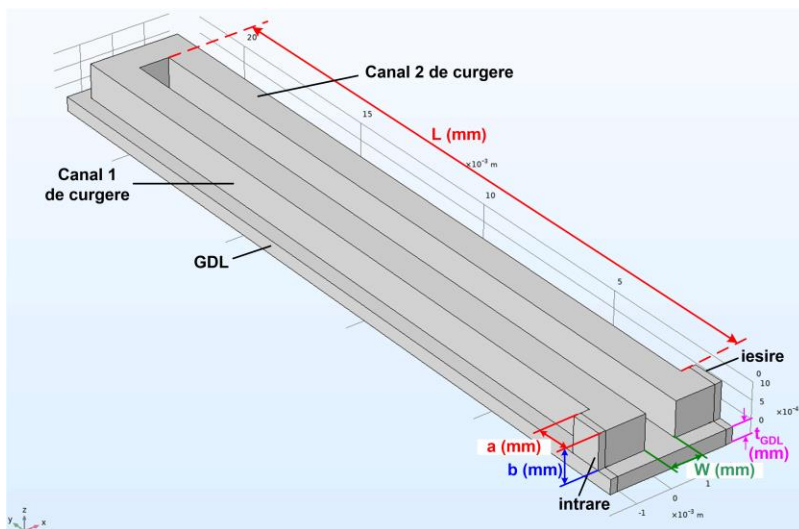


Fig. 5.14. Prezentarea domeniului computațional pentru modelul cu două canale de curgere și o serpentină, cu evidențierea parametrilor geometrice considerați pentru studiu[142]

Fluxul convectiv normal ($\text{g/m}^2\text{s}$) reprezintă cantitatea de masă ce străbate aria suprafeței unitate, transportată la o viteză medie de referință prin stratul GDL. Acest tip de flux a fost evaluat numeric aici pentru oxigen, așa cum se poate vedea în fig.5.19.a, dealungul frontierei catodului, asociată canalului 2 de curgere. În fig.5.19 b se poate remarca faptul că modelul M3 a prezentat cele mai ridicate valori ale densității de curent dealungul porțiunii frontierei catodului adiacentă serpentinei (pe distanța 16 – 20 mm), respectiv adiacentă regiunii de ieșire a gazului de reactive (pe distanța 1-4 mm).

Fluxul difuziv pentru oxigen la interfața canale de curgere – GDL, reprezintă, conform legii lui Fick, produsul dintre coeficientul de difuzie binar $D_{O_2-H_2O}$ și gradientul de concentrație al O_2 delungul direcției de curgere. Acest flux difuziv a fost calculat numeric în cadrul modelării FEM și evoluția sa de-a lungul interfeței interioare a canalului de curgere 1 cu stratul GDL este prezentată în fig 5.20.a pentru toate cele trei modele de curgere M1-M3.

În figura 5.20. b a fost reprezentată căderea de presiune la interfața interioară a canalului 2 de curgere cu GDL. Așa cum era de așteptat, pe măsură ce lățimea canalelor se reduce, presiunea localizată de-a lungul pereților este din ce în ce mai ridicată. Modelul M2 cu o lățime minimă a canalelor de 0.75 mm a prezentat astfel cea mai ridicată cădere de presiune.

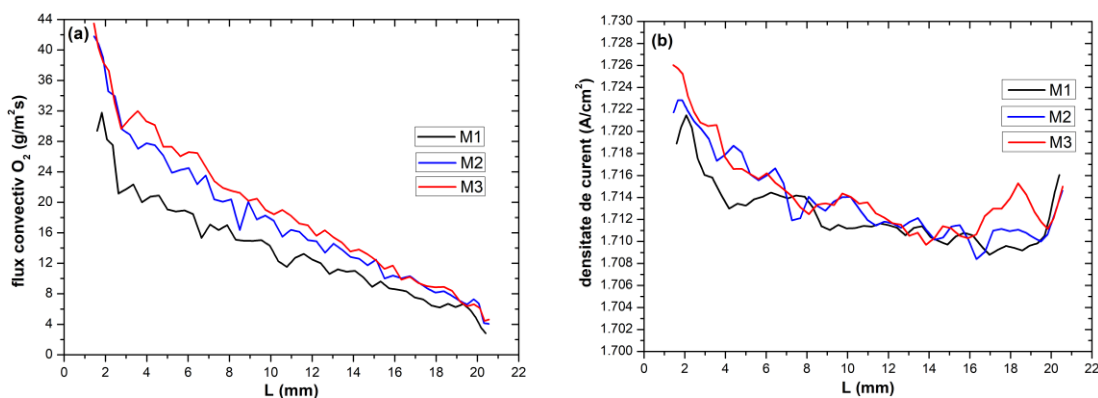


Fig. 5.19. Variația fluxului convectiv normal al oxigenului (a) și a densității de curent (b) de-a lungul lungimii frontierei catodului adicentă canalului 2 de curgere

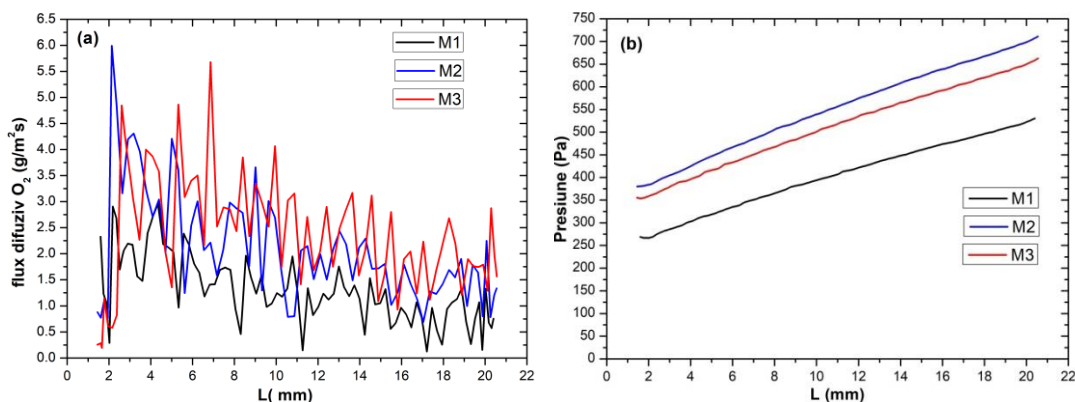


Fig. 5.20. (a)Variația fluxului difuziv de oxigen de-a lungul interfeței interioare canal curgere 1/GDL și (b) variația căderii de presiune de-a lungul interfeței interioare canal curgere 2/GDL

Evaluarea pierderilor de tensiune la activare, a pierderilor ohmice și a pierderilor de concentrație ca urmare a reducerii masei de reactant la CL, care sunt identificate grafic pe curba de polarizare a PEMFC conform figurii 5.21, a fost realizată doar pentru modelul optimizat de curgere M3 în cadrul Experimentului nr. 1 și al Experimentului nr. 2. În fig. 5.22 și 5.23 de mai

jos sunt reprezentate grafic variațiile acestor tensiuni de pierderi în funcție de valorile considerate experimental pentru densitățile de curent, pentru ambele experimente.

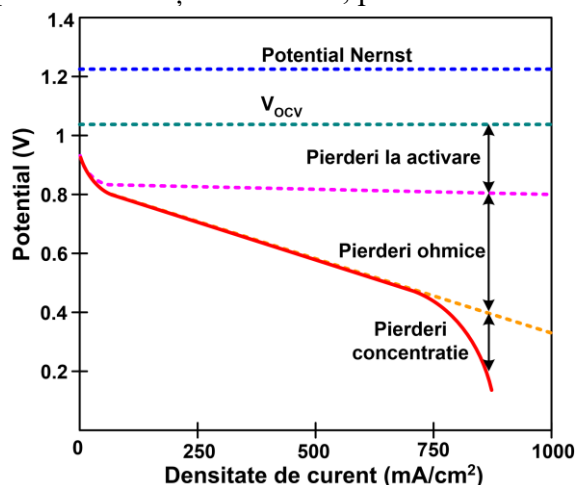


Fig. 5.21 Identificarea diverselor tipuri de pierderi presiune de-a lungul curgei de polarizare a celulei PEMFC

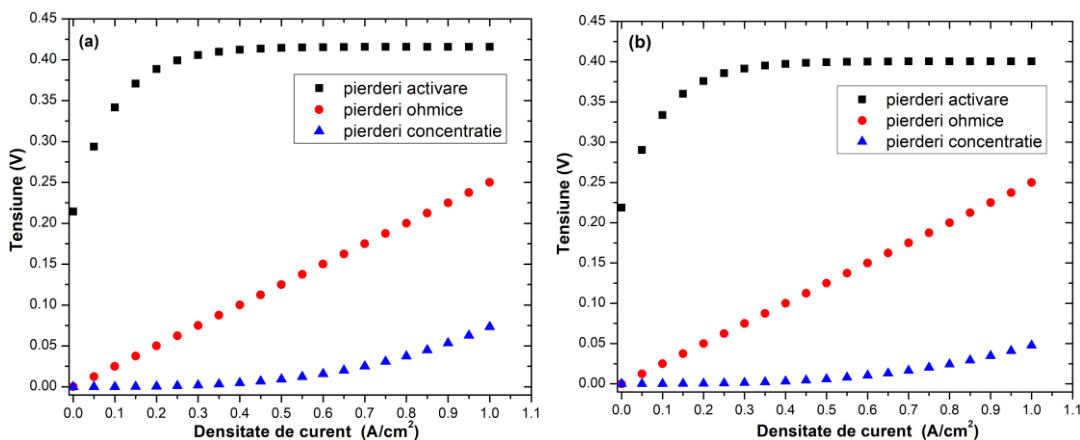


Fig. 5.22. Variațiile tensiunilor de pierderi în celula PEMFC conform modelului matematic semi-empiric pentru Experimentul nr. 1, efectuat la $P_{b,a}/P_{b,c}$ (kPa) de: a) 30/30 și b) 70/70

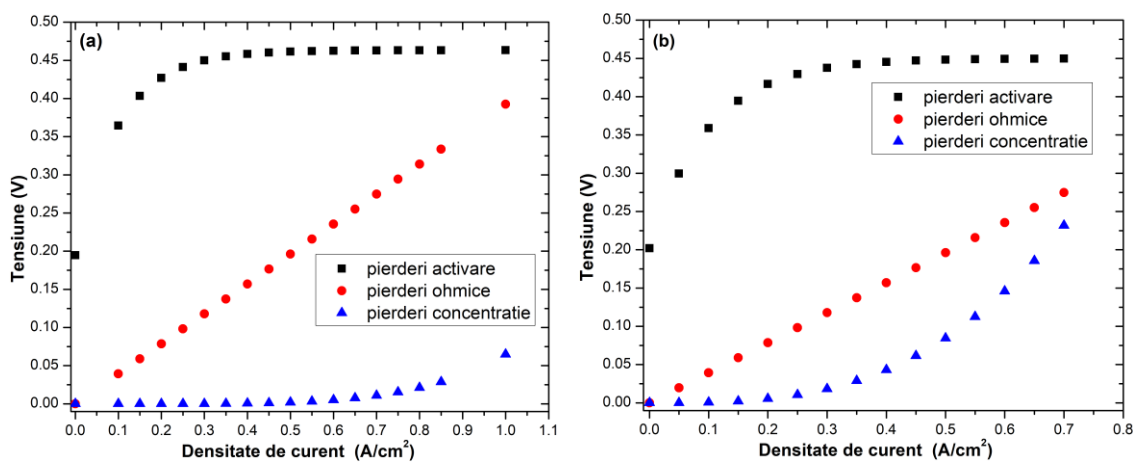


Fig. 5.23. Variațiile tensiunilor de pierderi în celula PEMFC conform modelului matematic semi-empiric pentru Experimentul nr. 2, efectuat la $P_{b,a}/P_{b,c}$ (kPa) de: a) 30/20 și b) 70/50 [166]

CAPITOLUL 6. ANALIZA ENERGETICĂ, EXERGETICĂ ȘI A STABILITĂȚII ELECTRICE CURENT-TENSIUNE PENTRU PEMFC CU TREI CÂMPURI DIFERITE DE CURGERE A GAZELOR DE REACȚIE

Au fost efectuate două tipuri de măsurători experimentale cu ajutorul unui sistem de testare PEMFC: primul set de măsurători a avut ca scop stabilirea unui model optim de câmpuri de curgere reactanți din cadrul plăcilor bipolare, pornind de la trei dimensiuni diferite ale canalelor de curgere tip serpentină, și al doilea set de măsurători și-a propus să evidențieze influența ansamblului MEA asupra performanțelor pilei de combustie având modelul optimizat de câmp curgere. Pentru ambele tipuri de măsurători s-au considerat două presiuni de ieșire diferite la ieșirea anodului și catodului celulei de combustie, așa cum se poate vedea în tabelul 6.2, unde mai sunt prezentate presiunile de referință ale gazelor de reacție la intrarea în sistem ($P_{ref,a}$, $P_{ref,c}$) precum și debitul volumic de curgere anodic și catodic ($q_{ref,a}$ și $q_{ref,c}$).

Tabel 6.1. Valorile de referință tip temperatură și temperatura “dew point”(pentru 80% RH) folosite în experimente

Parameter	Value
$T_{ref,cell}$ (°C)	80
$T_{ref,a}$ (°C)	95
$T_{ref,c}$ (°C)	95
$T_{ref,dp,a}$ (°C)	74.6
$T_{ref,dp,c}$ (°C)	74.6

Performanțele pilei de combustie la presiunile anodice și catodice de ieșire din tabelul 6.2 au fost investigate cu ajutorul unei stații de măsură PEMFC integrată model BEKKTECH BT-552, produsă de BEKKTECH LLC(USA), existentă în cadrul laboratorului 3NANO-SAE Research Center București[146] și prezentată în fig.6.5 de mai jos.

Tabel 6.2. Valori de referință tip presiuni și debite de curgere pentru cele două tipuri de măsurători experimentale

Testări experimentale	$q_{ref,a}$ (sccm)	$q_{ref,c}$ (sccm)	$P_{ref,a}$ (kPa)	$P_{ref,c}$ (kPa)	$P_{b,a}$ (kPa)	$P_{b,c}$ (kPa)
Optimizare câmpuri curgere	150	600	300	200	30;70	30;70
Imfluență MEA – model optimizat	200	800	400	150	20;50	30;70

Ansamblul membrană-electrod(MEA) plasat în interiorul pilei a constat la primul tip de măsurători experimentale (optimizare model câmp curgere) dintr-o membrană polimerică tip Nafion 212 și un strat de cataliză(CL) caracterizat de o încărcare cu Pt la anod de 0.3 mg/cm^2 și o încărcare cu Pt la catod de 0.6 mg/cm^2 . In cazul celui de-al doilea set de teste, efectuat pentru a studia influența ansamblului MEA asupra performanțelor celulei optimizate s-a folosit o membrană schimbătoare de protoni tip Nafion 117 si un strat de cataliză având un grad de încărcare cu Pt de 1 mg/cm^2 la anod și catod. Ambele ansambluri MEA au folosit drept strat de difuzie a gazelor modelul GDL 10 BC, produs de Sigracet Group. Diverse proprietăți ale celor două membrane tip Nafion sunt prezentate în tabelul 6.3.

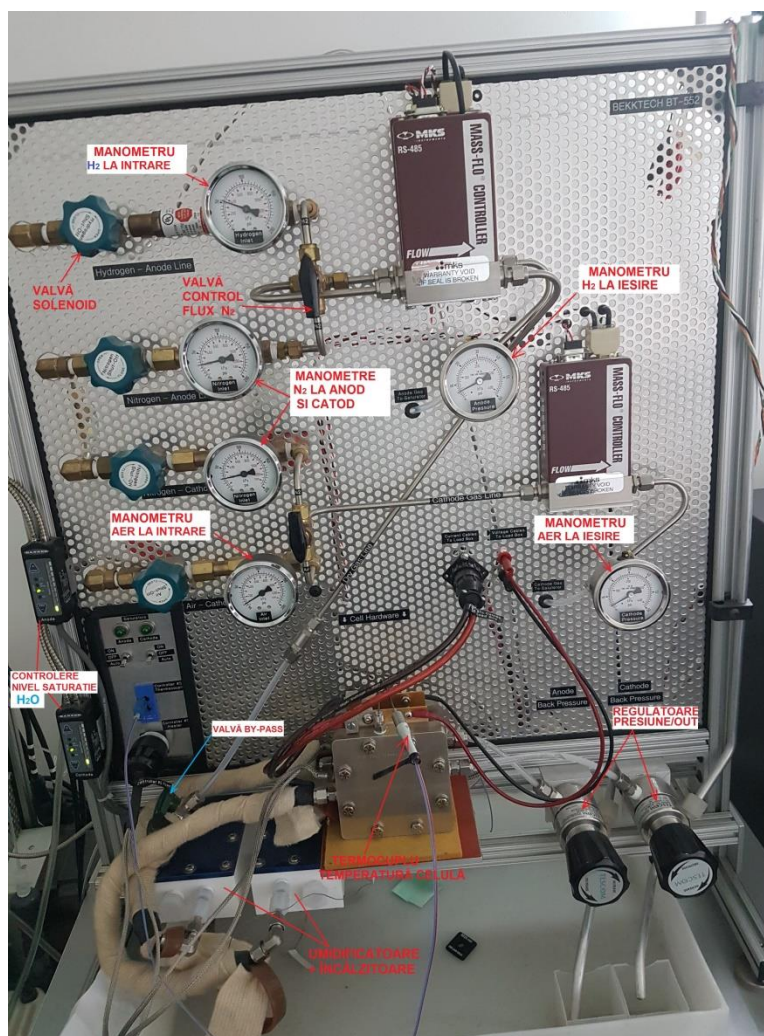


Fig. 6.5. Stația de măsură PEMFC model BEKKTECH BT-552

Tabel 6.3 Proprietăți ale membranelor PEM tip Nafion produse de DuPont™, folosite în cadrul testelor[147-150]

Membrană	Grosime (μm)	Absorbție H ₂ O ^a (±5 %)	Conținut H ₂ O ^b (±3 %)	“crossover” H ₂ ^c (mA/cm ²)	Rezistența ariei active (Ω·cm ²)
Nafion 212	50.8	50	5	3	70
Nafion 117	183	38	5	1.5	135

^a după menținere membrană uscată în apă la 10⁰⁰C, timp de 1 oră, ^b testat la 23°C și 50% RH, ^c test la 80°C, 100% RH și presiune anodică de 2.5 bar

În figura 6.6 este prezentată și diagrama schematică a sistemului PEMFC folosit, cu prezentarea conexiunilor între diversele componente de sistem.

În fig. 6.9 sunt prezentate plăcile bipolare de grafit folosite în cadrul ansamblului celulei de combustie, cu un câmp de curgere specific bazat pe canale singulare dispuse în formă de serpentină. Câmpurile de curgere au fost create pe placile de grafit prin frezare folosind o mașină cu Control Numeric Computerizat (CNC) existentă în cadrul laboratorului de cercetare 3NANO-SAE Research Center București. Au fost alese plăci bipolare din grafit DURA-slate ST100 produse de firma Sainergy Tech USA cu porozitate sub 1, densitate volumică grafit de 2g/cm³, permeabilitate gaz nulă și conductivitate electrică de peste 300 S/cm.

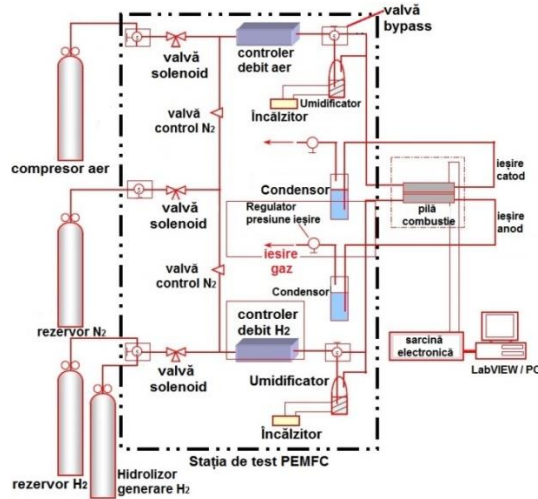


Fig. 6.6. Configurația schematică a sistemului de testare PEMFC folosit

Dimensiunile celor trei modele de campuri testate experimental apar în tabelul 6.4.

Tabel 6.4. Modele de campuri de curgere implementate pe plăci bipolare

Model	Lațime canal $a(\text{mm})$	Distanța inter-canale $w(\text{mm})$	Distanța $s(\text{mm})$	Rație w/a
M1	0.9	0.9	0.9	1
M2	0.75	0.9	3.15	1.2
M3	0.78	0.82	3.74	1.05

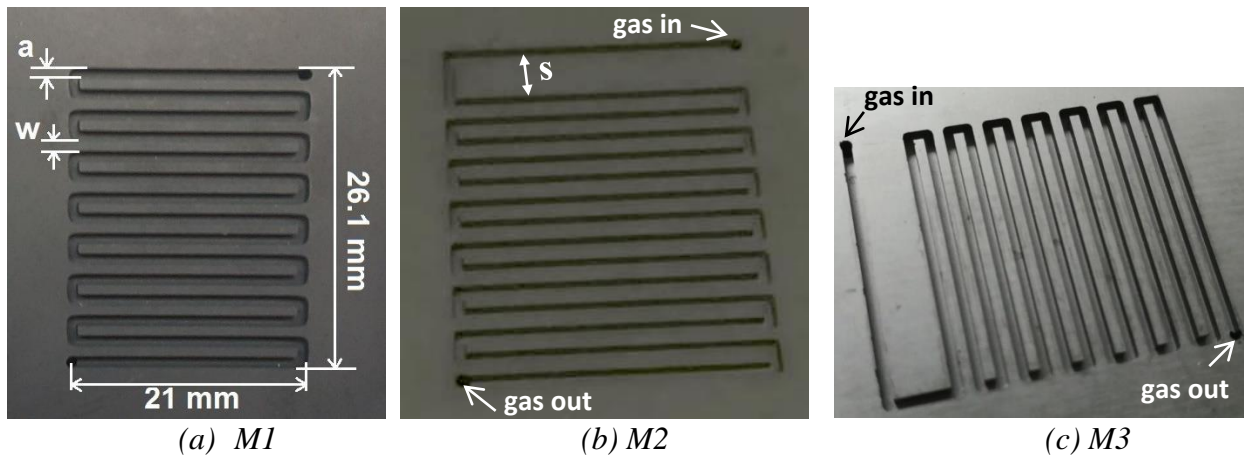


Fig. 6.9 (a)-(c) Imagini ale placilor bipolare din grafit, folosite la anod, cu identificarea parametrilor geometrici ai câmpurilor de curgere cu canale în forma de serpentină pentru cele 3 modele M1, M2 și M3

Pentru acest set de măsurători practice derulate sub forma Experimentului nr. 1 a fost folosit un ansamblu membrană-electrod (MEA) bazat pe o membrană polimerică tip Nafion 212, cu proprietățile prezentate în tabelul 6.3 (vezi subcapitolul 6.1.2).

În conformitate cu protocolul de testare adoptat aici [151], pentru fiecare set de valori ale potențialului celulei U_i considerat la fiecare pas al densității constante de curent, stabilit între 0 și 1 A/cm^2 și diferit de la un model de câmp la altul, a fost înregistrată fiecare valoare medie a rației stoichiometrice a aerului. La începutul acestui studiu am prezentat variația tensiunii celulei împreună cu rația stoichiometrică a aerului pe intervalul de timp considerat pentru derularea

treptelor de curenți de sarcină (vezi Fig.6.15, Fig.6.16 și Fig.6.17). Parametrul modificat de la o investigație la alta a fost presiunea de ieșire la anod și a catod.

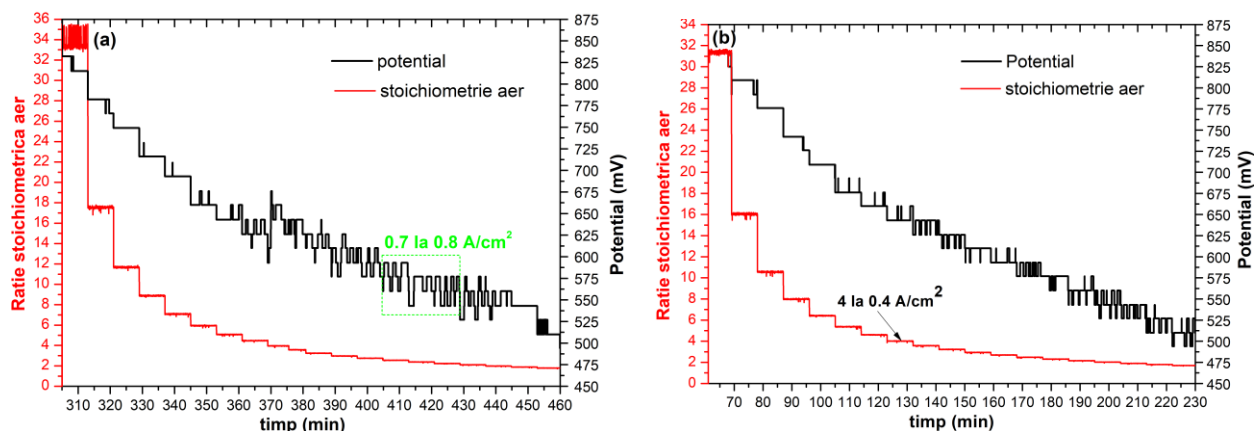


Fig. 6.15. Variația tensiunii celulei și a rației stoichiometrice a aerului de-a lungul timpului de testare pentru o presiune de ieșire de: a) 70 kPa și b) 30 kPa în cazul modelului de camp de curgere M3

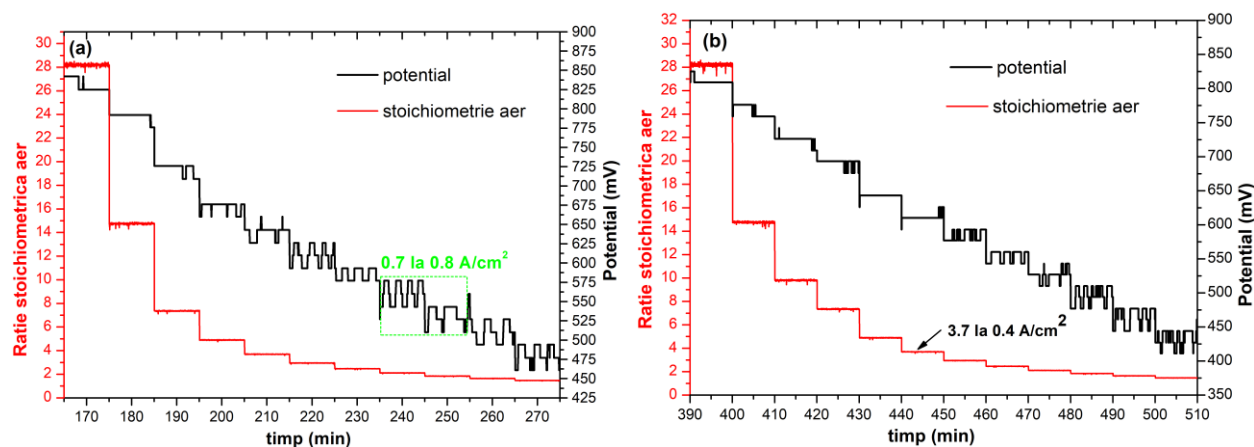


Fig. 6.16. Variația tensiunii celulei și a rației stoichiometrice a aerului de-a lungul timpului de testare pentru presiunea de ieșire de: a) 70 kPa și b) 30 kPa în cazul modelului de camp de curgere M2

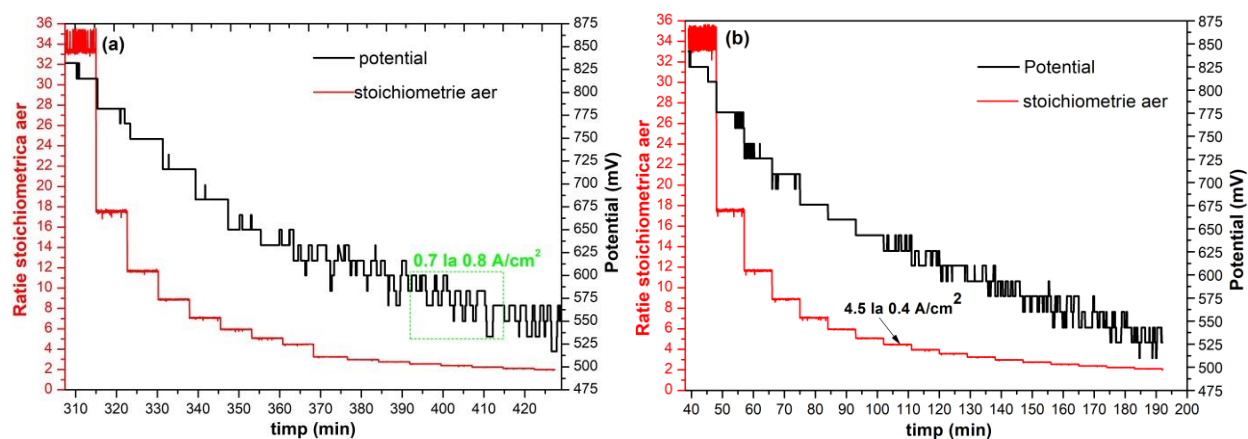


Fig. 6.17. Variația tensiunii celulei și a rației stoichiometrice a aerului de-a lungul timpului de testare pentru presiunea de ieșire de: a) 70 kPa și b) 30 kPa în cazul modelului M1

A fost efectuat în final un test de stabilitate statică al pilei de combustie în condiții de menținere constantă a sarcinii (treaptă constantă a densității de curent de 500 mA/cm^2 și 800 mA/cm^2) și a rației stoichiometrice a aerului dealungul unui interval de timp de 20 minute, pentru cele trei modele de camp de curgere M1 – M3, așa cum se poate vedea în fig.6.18- 6.20.

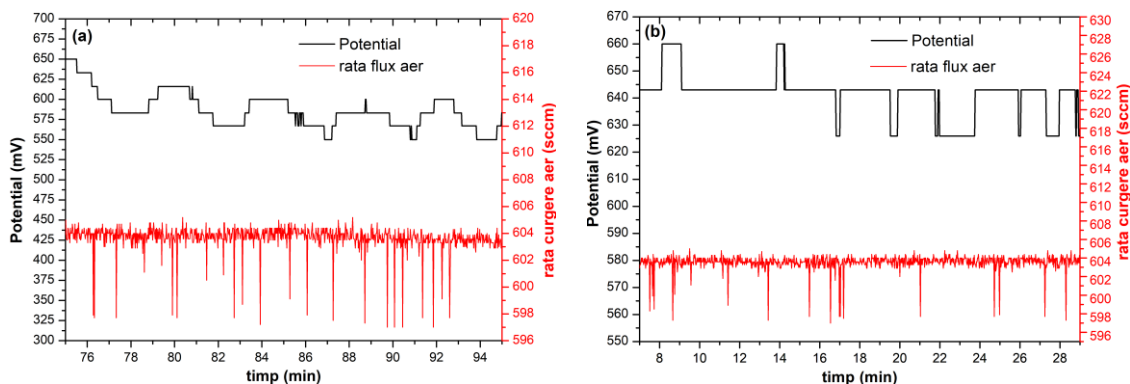


Fig. 6.18. Variațiile potențialului pilei de combustie alături de variația ratei fluxului de aer la un curent de sarcină constant de 500 mA/cm^2 și o rație stoichiometrică aer de 3.65 și 3.2 pentru modelul M3 la: a) presiune de ieșire catodică de 70 kPa și b) presiune de ieșire catodică de 30 kPa

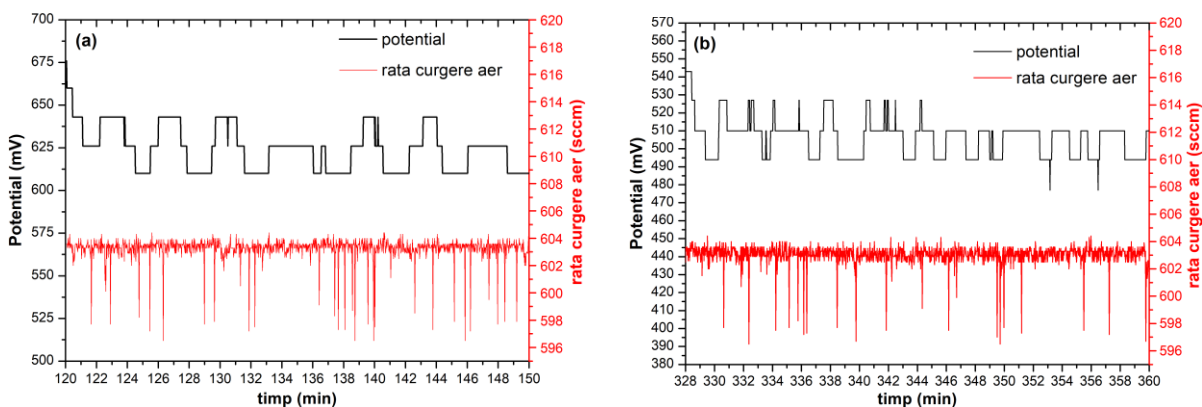


Fig. 6.19. Variațiile potențialului pilei de combustie alături de variația ratei fluxului de aer la o rație stoichiometrică aer de 2.95 pentru modelul M2 la: a) 70 kPa și 500 mA/cm^2 și b) 30 kPa și 800 mA/cm^2

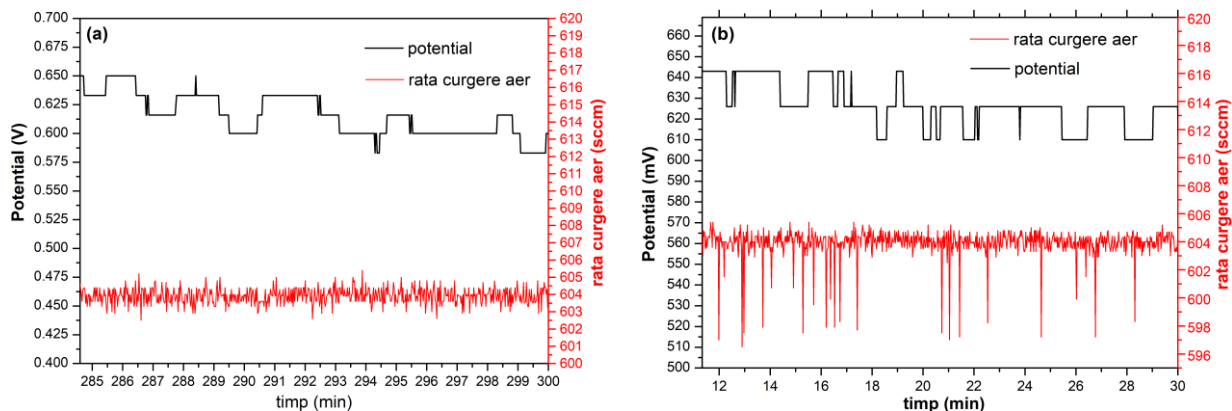


Fig. 6.20. Variațiile potențialului pilei de combustie alături de variația ratei fluxului de aer la un curent de sarcină constant de 500 mA/cm^2 și o rație stoichiometrică aer de 3.65 pentru modelul M1 la: a) 70 kPa și b) 30 kPa

A doua serie de măsurători, efectuate sub denumirea de *Experiment nr. 2* a fost orientată către studiul influenței unui al doilea tip de ansamblu MEA asupra stabilității curent-tensiune a celulei PEMFC, și anume cel bazat pe o membrană polimerică tip Nafion 117, cu proprietățile prezentate în tabelul 6.3 (vezi subcapitolul 6.1.2). S-a testat aici doar modelul optimizat de câmp de curgere reactanți M3, cu caracteristicile geometrice ale canalelor prezentate în tabelul 6.4.

La începutul acestui studiu am prezentat variația tensiunii celulei alături de rația stoichiometrică a aerului de-a lungul intervalului de timp considerat pentru a completa toate treptele de curent de sarcină (vezi fig. 6.21).

Efectele unei posibile variații ale fluxului volumic de curgere a aerului, induse de o presiune catodică diferită la ieșirea din sistem asupra fluctuațiilor tensiunii celulei remarcate în fig. 6.21.b, au fost investigate așa cum se poate observa în fig. 6.22.

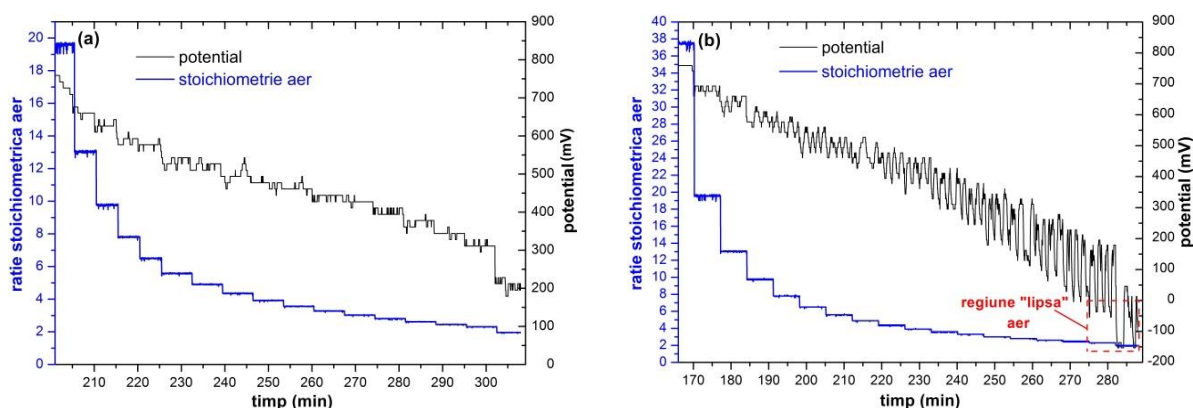


Fig. 6.21. Variația tensiunii celulei și a rației stoichiometrice a aerului de-a lungul timpului de testare pentru: a) $P_{c,a1} = 20$ kPa și b) $P_{c,a2} = 50$ kPa la curenți de sarcină între $0.05 - 1$ A/cm²[167]

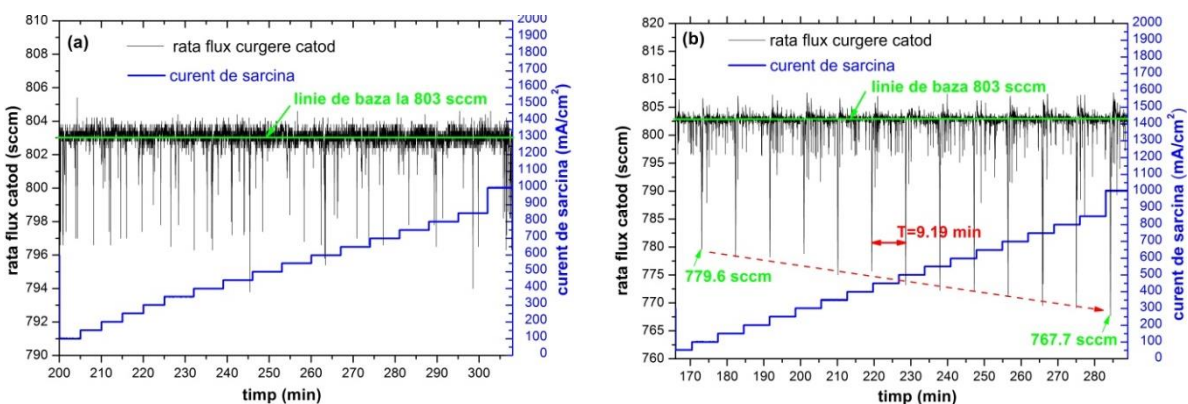


Fig. 6.22. Variația fluxului volumic de aer la catod în sistemul PEMFC la: a) $P_{c,a1} = 20$ kPa și b) $P_{c,a2} = 50$ kPa dealungul intervalului de timp corespunzător derulării treptelor de curent de sarcină[167]

O investigație suplimentară a oscilațiilor de tensiune induse în celulă fost derulată considerând sistemul PEMFC la o densitate constantă de curent de sarcină de 500 mA/cm² și o stoichiometrie constantă a fluxului de aer de 3.9 de-a lungul unui timp de testare de 53 minute, pentru ambele presiuni de ieșire catodice. Rezultatele acestui studiu sunt prezentate în fig. 6.23.

Viorel Ionescu - Studii de optimizare a câmpurilor de curgere reactanți din cadrul PEMFC

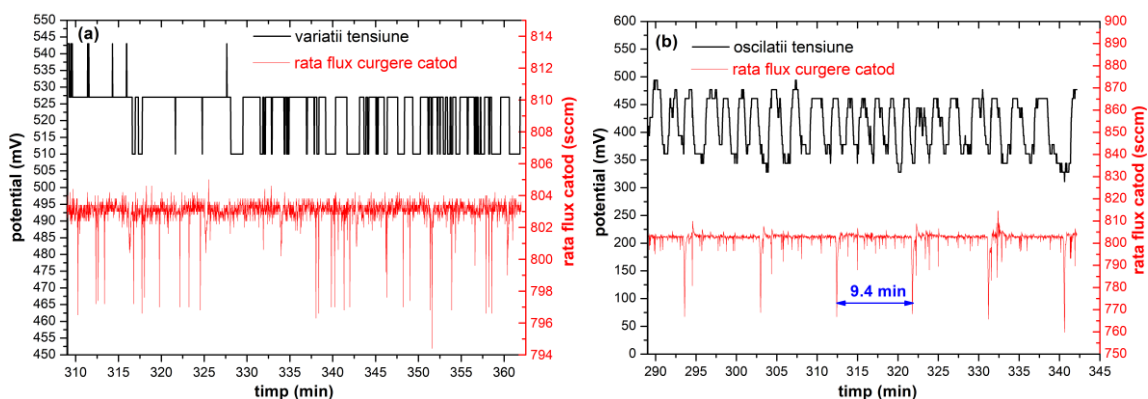


Fig. 6.23. Variațiile potențialului pilei de combustie alături de variația ratei fluxului de aer la un curent de sarcină constant de 500 mA/cm^2 pentru: a) $P_{c,a1} = 20 \text{ kPa}$ și b) $P_{c,a2} = 50 \text{ kPa}$ [167]

În fig. 6.25 și 6.26 de mai jos sunt prezentate grafic densitatea de putere evaluată pornind de la datele experimentale curent-tensiune din tabelul 7.3 și eficiența energetică pentru cele doua teste experimentale ale sistemului PEMFC având trei ansamble de placi bipolare cu câmpuri de curgere diferite.

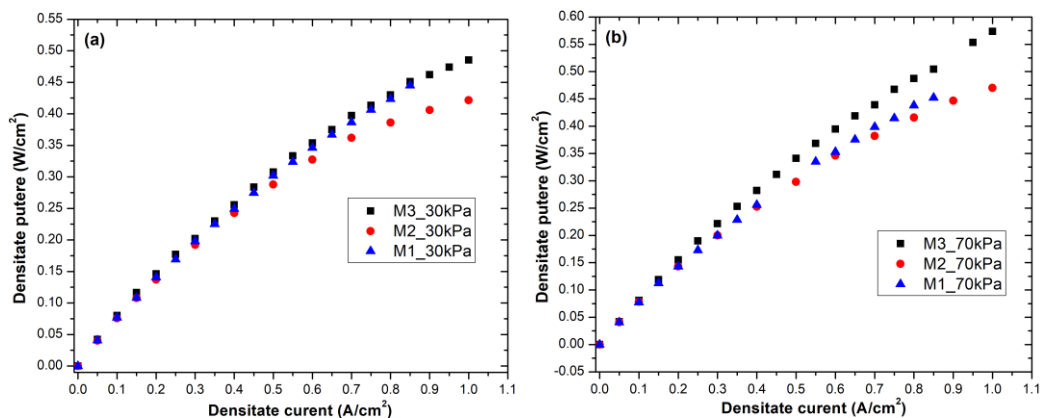


Fig. 6.25 Prezentarea variației experimentale a densității de putere pentru pila PEMFC cu canale de curgere reactanți de dimensiuni diferite (modelele M1-M3)[168]

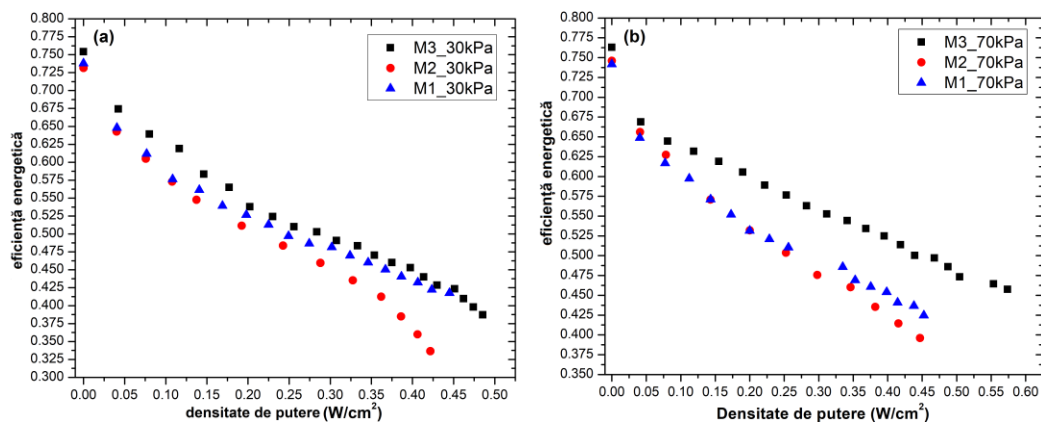


Fig. 6.26 Prezentarea variației experimentale a eficienței energetice pentru pila PEMFC cu canale de curgere reactanți de dimensiuni diferite (modelele M1-M3)[168]

O evaluare completă a performanțelor termodinamice ale sistemului PEMFC este realizată aici pornind de la principiul al doilea al termodinamicii prin intermediul eficienței exergice, pentru a verifica care dintre modelele de câmp de curgere implementate în celula PEMFC oferă un consum mai eficient al resurselor energetice.

Fig.6.27 prezintă eficiența exergetică și puterea electrică generată de sistemul PEMFC cu cele trei campuri diferite de curgere M1-M3 la cele două presiuni de lucru.

Așa cum putea vedea în fig. 6.28, ireversibilitatea termodinamică a sistemului PEMFC a crescut prin creșterea densității de current datorită unei descreșteri a rației dintre lucrul efectuat și energia de intrare a celulei.

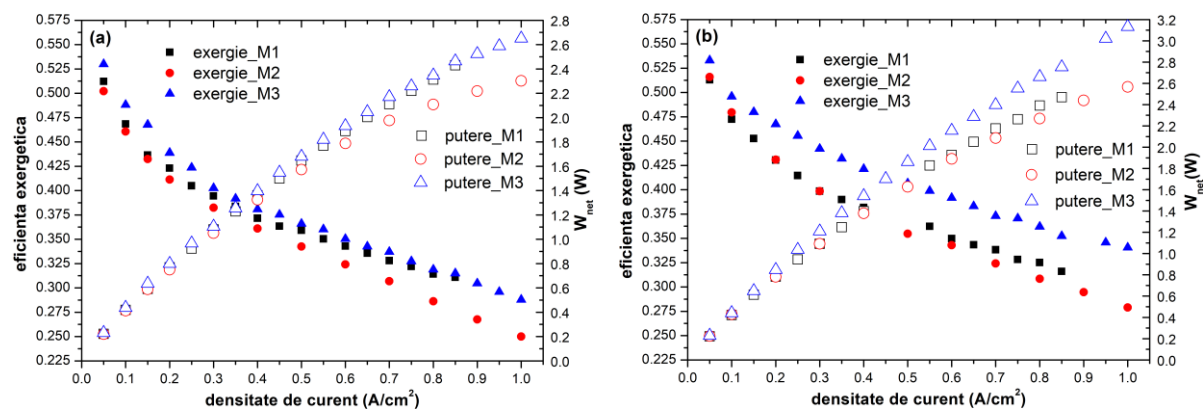


Fig. 6.27. Variația eficienței exergice și a puterii electrice generate pentru celula PEMFC având câmpurile de curgere M1-M3 la cele două presiuni de ieșire: a) 30kPa și b) 70kPa

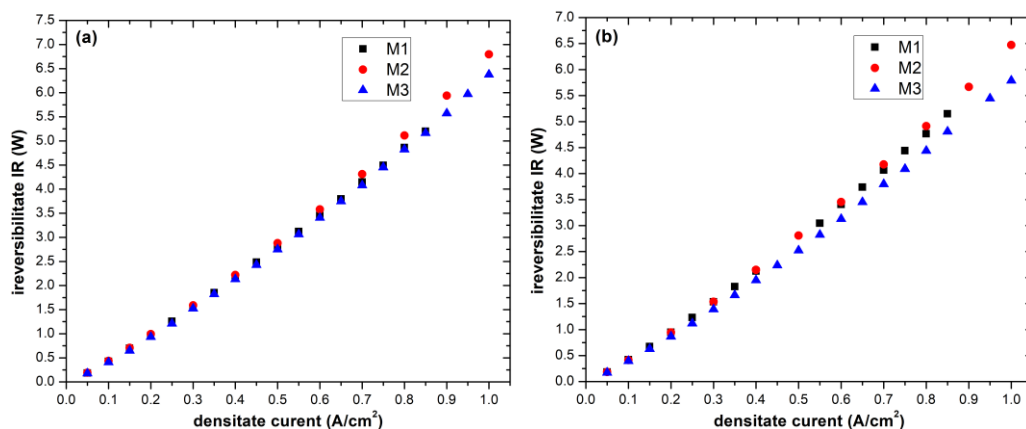


Fig. 6.28. Evoluția ireversibilității termodinamice la diverse trepte de current pentru celula PEMFC avand campurile de curgere M1-M3 la cele două presiuni de ieșire: a) 30kPa și b) 70kPa

Pentru al doilea set de măsurători practice derulate sub forma Experimentului nr. 2 a fost folosit un ansamblu membrană-electrod (MEA) bazat pe o membrană polimerică tip Nafion 117, cu proprietățile prezentate în tabelul 6.3 (vezi subcapitolul 6.1.2) și s-a testat doar câmpul de curgere optimizat M3 al plăcilor bipolare.

Curbele de polarizare pentru celula PEMFC, trasate pe baza datelor current-tensiune din tabelul 6.10 sunt prezentate în fig.6.29.a. Variația densității de putere pentru fiecare test efectuat asupra pilei PEMFC este prezentată în fig. 6.29.b. de mai jos. In fig. 6.30 de mai jos este reprezentată grafic eficiența energetică completă pentru cele două Experimente ale sistemului PEMFC conținând câmpul de curgere optimizat M3, integrat pe plăcile sale bipolare.

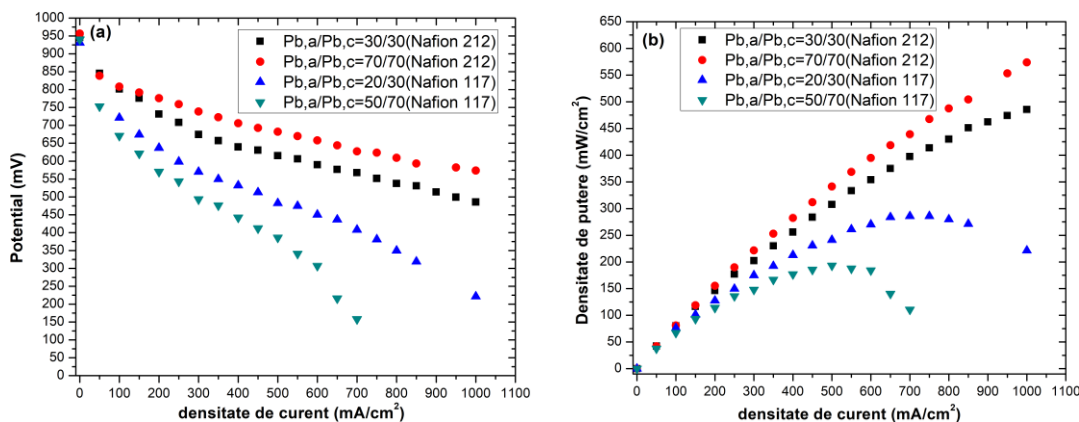


Fig. 6.29. a) Curbele experimentale de polarizare și b) evoluția densității de putere la diverse valori ale densității de curent pentru celula PEMFC având modelul de curgere M3 la cele două presiuni de ieșire anod/catod

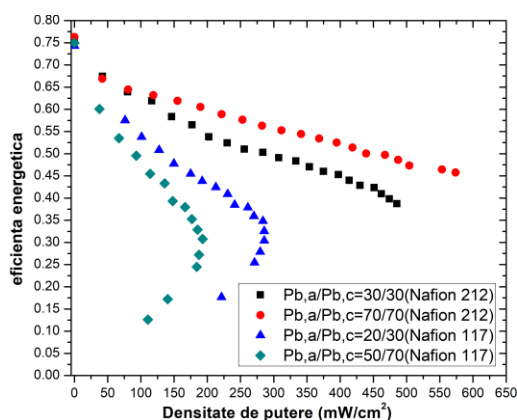


Fig. 6.30. Variația eficienței energetice pentru celula PEMFC avand modelul de curgere M3 la cele două presiuni de ieșire anod/catod în cadrul Experimentului nr. 1 ($P_{b,a}/P_{b,c} = 30/30$ kPa și $70/70$ kPa), respectiv Experimentului nr. 2 ($P_{b,a}/P_{b,c} = 20/30$ kPa și $50/70$ kPa).

A fost evaluată eficiența exergetică și ireversibilitatea termodinamică a celulei PEMFC conținând MEA cu membrană Nafion 117 și am comparat valorile astfel calculate cu cele evaluate în cadrul experimentului nr. 1 (MEA tip Nafion 212). Aceste rezultate comparative sunt prezentate în fig. 6.31.

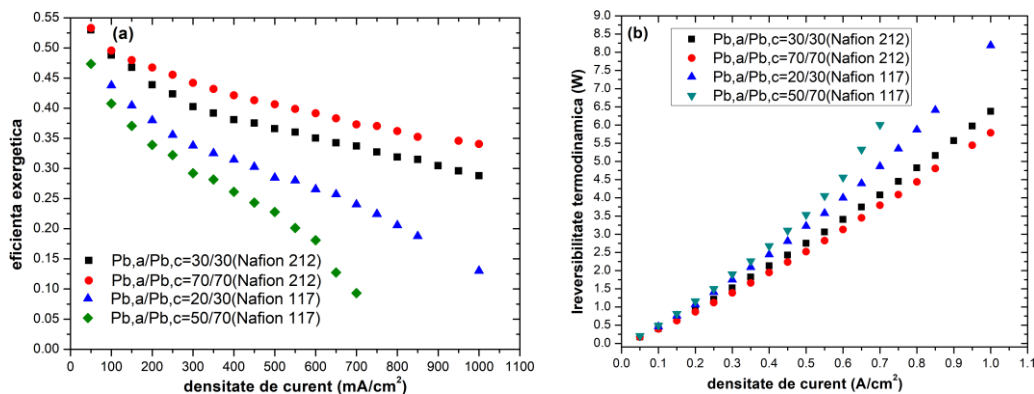


Fig. 6.31. (a) Variația eficienței exergice și (b) a ireversibilității termodinamice pentru celula PEMFC avand modelul de curgere M3 la cele două presiuni de ieșire anod/catod în cadrul Experimentului nr. 1 ($P_{b,a}/P_{b,c} = 30/30$ kPa și $70/70$ kPa), respectiv Experimentului nr. 2 ($P_{b,a}/P_{b,c} = 20/30$ kPa și $50/70$ kPa).

CAPITOLUL 7. VALIDAREA EXPERIMENTALĂ A MODELULUI SEMI-EMPIRIC ȘI A MODELULUI NUMERIC FEM

Pentru validarea experimentală a modelului matematic semi-empiric descris pe larg la subcapitolul 4.1 s-au considerat datele experimentale curent-tensiune culese în cadrul Experimentului nr. 2 pentru pila PEMFC ce a folosit câmpul de curgere optimizat M3, și prezentate în tabelul 6.10 (vezi subcapitolul 6.4.1).

Potențialul efectiv al pilei de combustie cu luarea în considerare a tuturor pierderilor de tensiune tip activare, ohmice și de limitare a concentrației de reactant a fost evaluat pornind de la relația generală (4.9) și relațiile (4.10), (4.11), (4.13) și (4.14). În fig. 7.1 de mai jos sunt prezentate curbele experimentale de polarizare, alături de curbele curent-tensiune deduse din modelul semi-empiric la două presiuni de lucru.

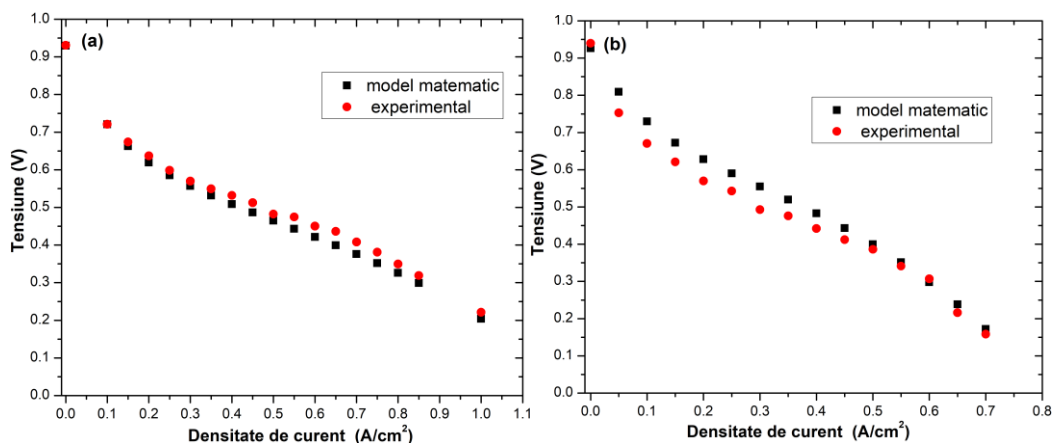


Fig. 7.1. Prezentare grafică comparativă a curbelor de polarizare pentru modelul matematic și pentru testele experimentale ale sistemului PEMFC, testat pentru modelul de câmp M3 în cadrul Experimentul nr. 2 la $P_{b,a}/P_{b,c}$ (kPa) de: a) 30/20 și b) 70/50 [166]

În fig. 7.2. sunt prezentate curbele de polarizare experimentale, trasate pe baza valorilor din tabelul 7.3 suprapuse peste curbele rezultate din modelarea numerică, în conformitate cu tabelul 7.1, pentru modelul de câmp de curgere M3 ale pilei de combustie.

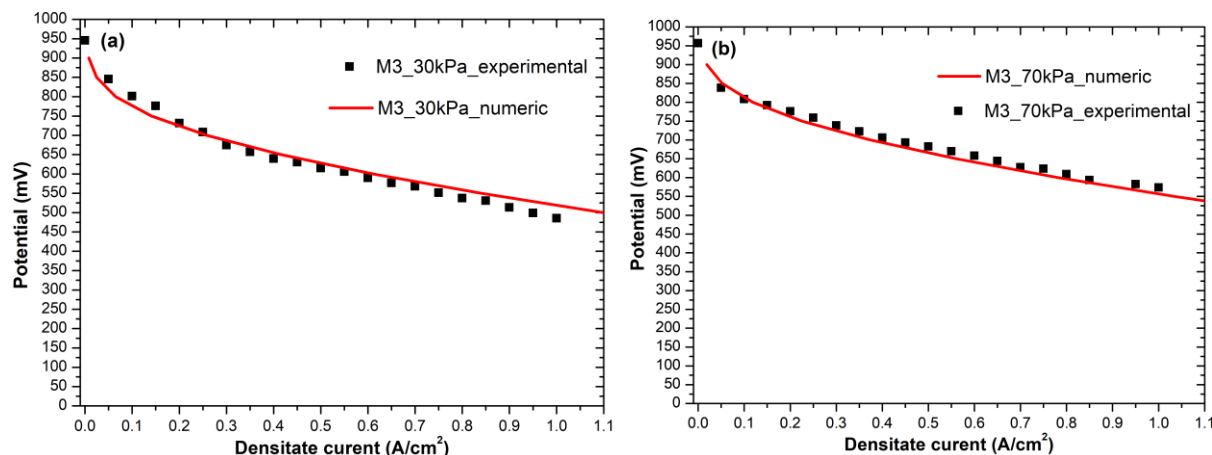


Fig. 7.2. Validarea modelului numeric 3D pentru pila de combustie PEMFC având canale de dimensiuni diferite în cadrul câmpului de curgere al placilor bipolare, în condiții de analiză la presiuni de ieșire de 30 kPa și 70 kPa (Experimentul nr. 1)

CAPITOLUL 8. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

8.1. CONCLUZII GENERALE

Studii preliminare de modelare numerică 2D și 3D folosind softul Comsol Multiphysics bazat pe Metoda Elementelor Finite(FEM) au arătat performanțele superioare ale celulei unitate PEMFC având o rație a lățimii canalului/distanței inter-canale a/w apropiată de 1 din punct de vedere al consumului hidrogenului la electrodul de cataliză(CL) anodic(evaluat sub forma fracției masice), al constanței consumului de O_2 dealungul lungimii canalului la CL catodic, precum și al transferului optim al fluxului de oxigen din canal prin stratul de difuzie al gazelor (GDL) către CL catodic.

Plecând de la rezultatele acestor simulări numerice legate de stabilirea unui domeniu optim de valori a rației a/w pentru canalele câmpului de curgere din cadrul plăcilor bipolare ale PEMFC, am proiectat trei câmpuri de curgere cu canale singulare în formă de serpentină, definite sub forma modelelor M1 ($a = 0.9$ mm și $w = 0.9$ mm), M2 ($a = 0.75$ mm și $w = 0.9$ mm) și M3 ($a = 0.78$ mm și $w = 0.82$ mm).

Am efectuat apoi o serie de simulări numerice 3D ale celulei unitate pentru modelele M1, M2 și M3, evidențiind pentru modelul M3 un transfer superior, optim al fluxului de hidrogen prin GDL anodic către CL și cel mai ridicat consum al hidrogenului la ieșirea din celulă, respectiv cel mai eficient consum al oxigenului la CL de-a lungul canalului de curgere al celulei unitate, în conformitate cu valorile fracțiilor masice respective.

Am evaluat în continuare printr-un model matematic al unei porțiuni a câmpului de curgere formată din două canale și o serpentină ponderea convecției inter-canale de tip “by-pass” pentru modelele de câmp M1, M2 și M3, benefică pentru îndepărtarea eficientă a apei din celula de combustie. Modelul de câmp de curgere M3 a prezentat în cadrul acestor analize cea mai ridicată pondere a fluxului convectiv inter-canale. Simulările numerice 3D bazate pe acest model matematic au arătat faptul că modelul de câmp M3 a prezentat cea mai ridicată și constantă distribuție a densității curentului electric la interfața GDL/CL.

Primele analize experimentale ale celulei PEMFC cu ansamblu membrană –electrod (MEA) tip Nafion 212 și având plăci bipolare bazate pe câmpurile de curgere M1-M3 (derulate în cadrul Experimentului nr.1) s-au bazat pe evaluarea stabilității tensiunii de ieșire la valori constante ale rației stoichiometrice a aerului și a densității de curent, la două presiuni diferite de ieșire la anod și catod $P_{b,a}/P_{b,c}$ (30 kPa și 70 kPa). Celula PEMFC cu modelul de câmp M3 a prezentat cele mai mici variații ale tensiunii de ieșire dealungul timpului de testare la presiunea de ieșire de 30 kPa.

Din evoluțiile experimentale ale densității de putere pentru celula PEMFC bazată pe modelele M1-M3 (Experimentul nr. 1) s-a constatat o creștere a valorilor acesteia cu circa 10-11 % la densități de curent de peste 0.7 A/cm² în cazul modelului M3 (la $P_{b,a}=P_{b,c} = 70$ kPa), care a prezentat și cea mai ridicată eficiență enegetică, cu valori în domeniul $0.76 - 0.57$ la $P_{b,a}=P_{b,c} = 70$ kPa.

În cadrul analizei exergetice a sistemului PEMFC bazat pe modelele de câmp M1-M3 derulată pe bază măsurătorilor de la Experimentul nr. 1 s-a constatat o creștere a eficienței exergetice și o reducere a ireversibilității termodinamice în urma creșterii presiunii de ieșire de la 30 kPa la 70 kPa. Pila de combustie caracterizată prin câmpul de curgere optimizat M3(cu rația $w/a = 1.05$) a prezentat la presiunea de lucru de 70 kPa o evoluție a eficienței exergetice între valorile $0.53 - 0.34$, cu o creștere de 11.4% comparativ cu modelul M1, respectiv de 17.5%

comparativ cu modelul M2 la o densitate de curent de 0.85 A/cm^2 , și cu o reducere a ireversibilității termodinamice de 7.1 %, respectiv 10% la densitatea de curent de 0.7 A/cm^2 .

Celula PEMFC având câmpul de curgere optimizat M3 a fost testată din nou în cadrul Experimentului nr. 2 prin folosirea unui alt tip de ansamblu membrană electrod, bazat pe o membrană protonică tip Nafion 117 având caracteristici tip conductivitate ionică și grad de absorbție apă, de exemplu, inferioare membranei Nafion 212 folosită în cadrul Experimentului nr. 1. Presiunile de ieșire anodice/catodice în cadrul celor două teste au fost $P_{b,a}/P_{b,c} = 20/30 \text{ kPa}$, respectiv $P_{b,a}/P_{b,c} = 50/70 \text{ kPa}$, la o creștere a ratei de curgere a H_2 cu 50 sccm, respectiv a ratei de curgere a O_2 cu 200 sccm față de Experimentul nr. 1. În aceste condiții de lucru, eficiența energetică a prezentat regiuni de limitare către valoarea de 0.3 la o densitate maximă de putere de doar $0.2 - 0.3 \text{ W/cm}^2$.

Studiul exergetic comparativ al celulei de combustie testată cu modelul M3 la cele două diferite ansambluri MEA a arătat o creștere a eficienței exergetice cu 40 % - 220 % și o reducere a ireversibilității termodinamice cu 19 % - 28 % la densități de curent între 0.7 și 1 A/cm^2 înregistrate în cadrul Experimentului nr. 2 ca urmare, în primul rând, a unui management optim al apei în cadrul celulei PEMFC asigurat de presiuni medii parțiale ale O_2 și H_2 superioare comparativ cu Experimentul nr. 2.

Minimizarea ratei ireversibilității termodinamice și creșterea eficienței exergetice a pilei de combustie PEMFC ce folosește câmpul de curgere reactanți bazat pe modelul M3 oferă posibilitatea reducerii costurilor pentru sistemul energetic prin reducerea numărului de celule în cadrul bateriei de combustie, și astfel optimizarea câmpului de curgere reactanți al plăcilor bipolare poate reprezenta un factor important pentru comercializarea pe scară largă a bateriilor PEMFC.

8.2. CONTRIBUȚII PERSONALE

Cu ajutorul unui model numeric 3D format din două canale și o serpentină a câmpului de curgere din cadrul plăcilor bipolare ale celulei PEMFC am pus în evidență în cadrul acestei teze ponderea convecției “by-pass” inter-canale pentru trei câmpuri diferite de curgere reactanți, formate din canale singulare în formă de serpentină, ce au fost în prealabil proiectate parcurgând o metodologie specifică, adaptată pentru tipul de pilă de combustie testată experimental. Acest model numeric, completat cu un model matematic bazat pe o serie de parametri specifici de tip convecție a permis evidențierea performanțelor convective superioare a unuia dintre câmpurile de curgere studiate, acest mecanism de transport (convecție inter-canale a hidrogenului/aerului dealungul stratului de difuzie gaze GDL) influențând performanțele celulei de combustie la densități mari de curenți.

Folosind un model numeric 3D al celulei unitate PEMFC, validat prin măsurători experimentale, am evidențiat performanțele superioare ale unuia dintre modelele de câmp curgere (caracterizat de valori specifice ale lățimii canalelor și distanței inter-canale) în raport cu celelalte două din punct de vedere al distribuției și consumului de reactanți în condiții specifice de operare.

Cu ajutorul unui model specific 2D al celulei unitate PEMFC am evidențiat influența grosimii membranei PEM din cadrul celulei de combustie asupra umidității relative, pierderilor ohmice și pierderilor la activarea reacției oxigenului la catod.

Prin intermediul unui model matematic semi-empiric al celulei PEMFC, validat de asemenea prin măsurători experimentale am putut evalua pierderile de tensiune la activare, pierderile ohmice și pierderile la limitarea concentrației de reactant pentru pila de combustie conținând

modelul optimizat al câmpului de curgere, stabilit prin analizele numerice 3D anterioare, în două condiții diferite de testare, evidențiate de folosirea a două ansambluri MEA diferite.

Cele trei câmpuri de curgere reactanți, supuse diverselor analize prin modele matematice și modele numerice au fost transferate prin frezare folosind o mașină CNC pe plăci bipolare din grafit și supuse unor teste experimentale cu ajutorul unui sistem special de test PEMFC model BEKKTECH BT-552 în diverse condiții de operare (rate de curgere volumică hidrogen/aer și presiuni de intrare/ieșire sistem diferite).

Testele de stabilitate statică la sarcină constantă pentru celula PEMFC ce a folosit cele trei seturi de plăci bipolare cu câmpuri diferite de curgere reactanți (în principiu, diferite din punct de vedere al lățimii canalelor și distanței inter-canale) au arătat faptul că celula cu modelul optimizat de câmp, așa cum a rezultat din modelările matematice și numerice a prezentat cele mai mici variații ale tensiunii de ieșire dealungul timpului de testare.

Curbele de polarizare curent-tensiune, măsurate experimental pentru celula PEMFC cu modelul optim de curgere reactanți au indicat cele mai mici pierderi la activare, respectiv cele mai mici pierderi ohmice, în concordanță cu rezultatele simulărilor numerice.

Analiza eficienței energetice și exergetice, efectuată pentru fiecare din testele experimentale ale sistemului PEMFC a indicat performanțe net superioare ale celulei atunci când a folosit modelul optim de curgere reactanți în cadrul plăcilor sale bipolare.

Prin folosirea în cadrul testelor experimentale a unui al doilea ansamblu MEA, cu membrană protonică având proprietăți diferite față de primul ansamblu testat (grosime, conductivitate ionică, grad absorbție apă, rezistență a ariei active) am pus în evidență performanțele energetice/exergetice total diferite, inferioare în acest caz, ale celulei PEMFC cu câmp optim de curgere.

8.3. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

O primă direcție viitoare de cercetare ar fi o analiză completă a sustenabilității și impactului asupra mediului în cazul unei baterii de combustie PEMFC formată din 10 celule de tipul celei studiate experimental în cadrul acestei teze, care să ofere o rată de generare a energiei de circa 15-20W. Pornind de la analiza exergetică prezentată aici, ce implică calcularea eficienței exergetice și a ireversibilității termodinamice, ar fi evaluați în plus o serie de parametri specifici, cum ar fi: rata exergie neutilizabilă/reutilizabilă, indice sustenabilitate exergetică, factor stabilitate exergetică, indice de distrugere al mediului. Variația tuturor acestor indicatori ar fi studiată în funcție de diverși parametri de operare ai sistemului: presiuni de ieșire, temperatură de lucru, rate de curgere reactanți.

O analiză exergo-economică a bateriei de combustie PEMFC cu puterea de ieșire de 15-20W ar reprezenta o altă direcție de dezvoltare ulterioară a cercetărilor din cadrul tezei. Acest studiu ar implica o evaluare a costului exergetic al bateriei: diferența între rata costului exergetic (cost pe unitatea de timp) al fluxurilor de reactanți ce intră și ies din pila de combustie plus costurile de capital investit, mentenanță și operare, și totul raportat la puterea electrică de ieșire a bateriei. Acest cost exergetic, exprimat în \$/GJ ar fi evaluat la diverse temperaturi de operare, presiuni de lucru și rații stoichiometrice ale aerului, considerate pentru bateria PEMFC.

Analiza energetică, exergetică și a sustenabilității unui model conceptual de sistem integrat pentru generarea și stocarea energiei electrice, care să conțină subsisteme hibride tip panouri solare/turbină eoliană, electrolizor, subsistem stocare hidrogen, baterie PEMFC, grup de baterii stocare energie/curent continuu s-ar putea de asemeni baza pe studiile energetice/exergetice ale celulei PEMFC din cadrul tezei de față. Bateria PEMFC, caracterizată de o putere electrică netă de ieșire de 14-16 W ar conține 10 celule de tipul celei studiate în cadrul tezei, și ar fi

Viorel Ionescu - Studii de optimizare a câmpurilor de curgere reactanți din cadrul PEMFC

caracterizată la diverse temperaturi de operare prin rata exergetică de intrare/ieșire, eficiență exergetică, ireversibilitate termodinamică, indice sustenabilitate.

ANEXA 1: DISEMINAREA REZULTATELOR – LUCRĂRI ELABORATE DE AUTOR

1. **Ionescu V.**, Finite element method modelling of a High Temperature PEM Fuel Cell, Romanian Journal of Physics, 59 (3-4), 2014, p. 285-294,(IF = 0.924).(indexat Web of Science)
2. **Ionescu V.**, “Gas diffusion layer and reactant gas channel influence on the performance of a HT-PEM fuel cell, Romanian Journal of Physics 61 (7-8) 2016, p. 1235-1244 (IF = 1.758) (indexat Web of Science).
3. **Ionescu V.**, *Buzbuchi N.*, A Study of the Influence of Gas Channel Parameters on HT-PEM Fuel Cell Performance Using FEM Analysis, MATEC Web of Conferences 77, 12001 (2016), p.1-4 (indexat Web of Science).
4. **Ionescu V.**, Simulating the Effect of Gas Channel Geometry on PEM Fuel Cell Performance by Finite Element Method , Procedia Technology, 22(2016), 713-719. (indexat Web of Science).
5. **Ionescu V.**, *Buzbuchi N.*, PEMFC Two-dimensional FEM Model to Study the Effects of Gas Flow Channels Geometry on Reactant Species Transport , Energy Procedia 112, p.390-397, 2017. (indexat Web of Science)
6. **Ionescu V.**, PEMFC two-dimensional modelling of reactant species transport through membrane-GDL system, Procedia Engineering, 181, p. 596-603, 2017. (indexat Web of Science)
7. **Ionescu V.**, Evaluation of sub-rib convection in PEM fuel cell flow fields with different geometrical characteristics, Procedia Manufacturing 22, pp. 642-650, 2018(indexat Web of Science).
8. **Andronie A.** , **Stamatin I.** , **Girleanu V.** , **Ionescu V.**, **Buzbuchi N.**, Simplified Mathematical Model for Polarization Curve Validation and Experimental Performance Evaluation of a PEM Fuel Cell System, Procedia Manufacturing 32 (2019), 810 - 819.
9. **Andronie A.** , **Stamatin I.** , **Girleanu V.** , **Ionescu V.**, Experimental Investigation of Cathode Backpressure Effect on Voltage Oscillations in a PEM Fuel Cell System, Proc. SPIE 10977, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IX, 1097713 (2018); doi: 10.1117/12.2323345 (indexat Web of Science)
10. **Andronie A.** , **Stamatin I.** , **Girleanu V.** , **Ionescu V.**, **Buzbuchi N.**, Experimental Study of a PEMFC System with Different Dimensions of the Serpentine Type Channels from Bipolar Plate Flow Fields, ISSN 1392–1207, MECHANIKA, 2019, 25(1), p.11-16 (IF = 0.529) (indexat Web of Science).

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [17] *Choi K.-S.*, The flow-field pattern Optimization of the Bipolar Plate for PEMFC Considering the Nonlinear Material, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 2564 – 2579
- [32] *Caliskan H., Dincer I., Hepbasli A.*, Energy, Exergy and sustainability analyses of hybrid renewable energy based hydrogen and electricity production and storage systems: Modeling and Case study, *Applied Thermal Engineering*, 61(2013), 784-798.
- [58] *Ionescu V.*, Finite element method modelling of a high temperature PEM fuel cell, *Rom. Journ. Phys.*, Vol. 59, Nos. 3–4, P. 285–294, 2014
- [59] *Ionescu V.*, “Gas diffusion layer and reactant gas channel influence on the performance of a HT-PEM fuel cell, *Romanian Journal of Physics* 61 (7-8) 2016, p. 1235-1244
- [60] *Ionescu V., N. Buzbuchi*, PEMFC Two-dimensional FEM Model to Study the Effects of Gas Flow Channels Geometry on Reactant Species Transport , *Energy Procedia* 112, p.390-397, 2017.
- [62] *Ionescu V.*, PEMFC two-dimensional modelling of reactant species transport through membrane-GDL system, *Procedia Engineering*, 181, p. 596-603, 2017.
- [68] *Cownden R., Nahon M., Rosen M.A.*, Modelling and analysis of a solid polymer fuel cell system for transportation applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 615–623.
- [71] *Ozgur T., Yakaryilmaz A.C.*, Thermodynamic analysis of a Proton Exchange Membrane fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, pp. 18007 – 18013, 2018.
- [74] *Haghighi M., Sharifhassan F.*, Exergy analysis and optimization of a high temperature proton exchange membrane fuel cell using genetic algorithm, *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 8, pp. 207–217, 2016.
- [77] *Dincer I., Rosen M.A.*, Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development, 2nd Ed., Elsevier Science, UK, 2013.
- [78] *Valero A.*, Exergy accounting: capabilities and drawbacks. *Energy* 31:164–180, 2006.
- [79] *Barelli L., Bidini G., Gallorini F., Ottaviano A.*, An energetic–exergetic analysis of a residential CHP system based on PEM fuel cell, *Applied Energy* 88 (2011) 4334–4342.
- [80] *Larminie J., Dicks A.*, Fuel Cell Systems Explained, 2nd Ed, John Wiley & Sons, UK, 2003.
- [83] *Rojas A.C., Lopez G.L., Gomez-Aguilar J.F., Alvarado V.M., Luz Sandoval Torres C.*, Control of the Air Supply Subsystem in a PEMFC with Balance of Plant Simulation, *Sustainability*, 2017, 9, 73; doi:10.3390/su9010073, p.1-23
- [84] *Feroldi D., Basualdo M.S.* , PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems, 49 *Green Energy and Technology*, DOI: 10.1007/978-1-84996-184-4_2, Springer-Verlag London Limited 2012, p.66
- [85] *Alduchov O.A., Eskridge R.E.*, Improved Magnus form approximation of saturation vapor pressure, *J. Applied Metrology*, 35(4), p.601-608, 1996.
- [86] *Pukrushpan J.T., Stefanopoulou A.G., Peng H.*, Control of Fuel Cell Power Systems: Principles, Modeling, Analysis and Feedback Design; Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2004.
- [87] *Bagotsky V.S.*, Fuel cells: Problems and solutions, 2nd ed., Wiley ECS, 2012.
- [88] *Cooper K.R.*, Progress toward accurate through-plane membrane resistance and conductivity measurement, *ECS Transactions*, 25(1) 995-1007 (2009).
- [99] *Park J., Li X.*, An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel *J. Power Sources* 163(2007) 853-863.
- [105] *Akbari A., Sinton D., Bahrami M.*, Viscous flow in variable cross section microchannels of arbitrary shapes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(2011) 3970-3978.
- [106] *Akbari A., Sinton D., Bahrami M.*, Pressure Drop in Rectangular Microchannels as Compared With Theory Based on Arbitrary Cross Section, *Journal of Fluids Engineering*, 131, 041202-1 - 041202-8, 2009.
- [107] *Kays W.M., London A.L.*, Compact Heat Exchangers, Mc Graw – Hill, New York, 1984.
- [114] *Florida Solar Energy Center*, Procedure for Performing PEM Single Cell Testing, High Temperature Membrane Working Group Meeting, 18 May 2009, Arlington, Virginia.
- [120] *Feser J.P., Prasad A.K., Advani S.G.*, On the relative influence of convection in serpentine flow fields of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 404–412.

- [132] *Batchelor G.K.*, An introduction to Fluid Dynamics, Cambridge University Press, UK, 2000.
- [133] *Nield D.A., Bejan A.*, Convection in Porous Media, 2nd Ed., Springer-Verlag New York, 1999.
- [134] *Amiri A., Vafai K.*, Transient analysis of incompressible flow through a packed bed, Int. J. Heat and Mass Transfer, 41, 1998, 4259-4279.
- [142] **Ionescu V.**, Evaluation of sub-rib convection in PEM fuel cell flow fields with different geometrical characteristics, Procedia Manufacturing 22, pp. 642-650, 2018.
- [146] <http://www.3nanosae.org/fuel-cells-and-hydrogen-storage/>, accesat 2.06.2016
- [147] <https://www.fuelcellsetc.com/store/DS/N211-N212-properties.pdf>, accesat 5.08.2018
- [148] <https://www.fuelcellsetc.com/store/DS/n115-n117-properties.pdf>, accesat 5.08.2018
- [149] https://www.sintef.no/globalassets/project/novel/pdf/presentations/01-1_psi_gubler_public.pdf, accesat 5.08.2018
- [150] *Slade S., Campbell S.A., Ralph T.R., Walsh F.C.*, Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, Journal of The Electrochemical Society, 149(12) 1556-1564, 2002.
- [151] *Tsotridis G., Pilenga A., De Marco G., Malkow T.*, EU Harmonized test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications, JRC Science for Policy report, 2015; EUR 27632 EN; doi 10.2790/54653.
- [166] *Andronie A., Stamatina I., Girleanu V., Ionescu V., Buzbuchi N.*, Simplified Mathematical Model for Polarization Curve Validation and Experimental Performance Evaluation of a PEM Fuel Cell System, Procedia Manufacturing 32 (2019), 810 - 819.
- [167] *Andronie A., Stamatina I., Girleanu V., Ionescu V.*, Experimental Investigation of Cathode Backpressure Effect on Voltage Oscillations in a PEM Fuel Cell System, Proc. SPIE 10977, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IX, 1097713 (2018); doi: 10.1117/12.2323345 (indexat Web of Science)
- [168] *Andronie A., Stamatina I., Girleanu V., Ionescu V., Buzbuchi N.*, Experimental Study of a PEMFC System with Different Dimensions of the Serpentine Type Channels from Bipolar Plate Flow Fields, ISSN 1392–1207, MECHANIKA, 2019, 25(1), p.11-16