POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA – INŻYNIERIA CHEMICZNA DZIEDZINA NAUK – INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE

Rozprawa doktorska

mgr inż. Monika Jałowiecka

Intensyfikacja transportu reagentów

w ogniwach DFAFC – modelowanie numeryczne oraz badania

doświadczalne

Promotor

prof. dr hab. inż. Łukasz Makowski

WARSZAWA 2025

Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi, **Panu prof. dr. hab. inż. Łukaszowi Makowskiemu**, za nieocenione wsparcie merytoryczne, życzliwość i zaangażowanie, które towarzyszyły mi na każdym etapie naszej wspólnej drogi – od pierwszych kroków na studiach inżynierskich, aż po doktorat. Liczne spotkania, inspirujące dyskusje i czas, który mi Pan poświęcił, były dla mnie nie tylko pomocą w pokonywaniu kolejnych wyzwań i źródłem inspiracji naukowej, ale także okazją do rozmów w atmosferze pełnej zrozumienia i empatii. Dziękuję za wszystkie cenne wskazówki, które pomogły mi

Serdecznie dziękuję również pozostałym **Pracownikom Zakładu Intensyfikacji Procesów Przemysłowych oraz moim Koleżankom i Kolegom** za codzienną życzliwość, wsparcie i inspirujące rozmowy, które tworzyły przyjemną atmosferę i sprawiały, że praca w tym miejscu była źródłem wielu pozytywnych doświadczeń.

Z całego serca dziękuję także **moim Najbliższym** za to, że przez cały ten czas mogłam liczyć na Waszą obecność i wsparcie. Wasza wiara we mnie, ciepłe słowa i nieoceniona pomoc sprawiły, że nawet najtrudniejsze momenty były łatwiejsze do pokonania.

Streszczenie

W obliczu zachodzących zmian klimatycznych i wyczerpujących się złóż paliw kopalnych technologia ogniw paliwowych stała się atrakcyjną metodą pozyskiwania energii elektrycznej i ciepła. Jednoetapowa konwersja energii chemicznej paliwa w ogniwach charakteryzuje się wyższą sprawnością od procesów spalania przy jednoczesnym ograniczeniu emisji dwutlenku węgla i szkodliwych gazów do atmosfery. Technologia ta stanowi kluczowy element transformacji energetycznej, łącząc efektywność z uniwersalnością paliwową, co umożliwia wykorzystanie różnych magazynów energii, od paliw gazowych, np. wodoru lub metanu, po paliwa ciekłe, np. metanol czy kwas mrówkowy.

Obecna infrastruktura paliwowa nie jest przystosowana do wodoru, dlatego też ciekawą alternatywą, skracającą horyzonty czasowe szerszego wdrożenia technologii ogniw paliwowych, jest zaadaptowanie jej do syntetycznych paliw ciekłych, które mogą być magazynem energii odnawialnej i nośnikiem dwutlenku węgla wychwytywanego z atmosfery. Szczególnie interesującym paliwem jest ciekły kwas mrówkowy, bezpieczniejszy dla środowiska i użytkownika od metanolu, który również używany jest jako paliwo w tej technologii. W stanie czystym, kwas mrówkowy magazynuje o 26% więcej energii od wodoru sprężonego do ciśnienia 700 bar i ma wyższą temperaturę zapłonu od benzyny, co otwiera możliwość adaptacji obecnej infrastruktury paliwowej do jego dystrybucji.

Transport masy w ogniwach paliwowych odbywa się głównie mechanizmem dyfuzyjnym ze względu na laminarny reżim przepływu reagentów w kanałach interkonektorów. W przypadku ogniw zasilanych ciekłymi paliwami problem ten jest uwydatniony ze względu na znacznie niższe współczynniki dyfuzji reagentów w fazie ciekłej w porównaniu z fazą gazową, co przekłada się na wyższe straty napięcia związane z transportem masy i w konsekwencji niższą wydajność ogniwa.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest intensyfikacja transportu masy i zapewnienie równomiernej dystrybucji reagentów w ogniwie paliwowym zasilanym ciekłym kwasem mrówkowym (DFAFC z ang. *direct formic acid fuel cell*) poprzez zaprojektowanie nowych geometrii układów dystrybucji reagentów oraz opracowanie modelu teoretycznego ogniwa DFAFC, który umożliwi analizę wrażliwości charakterystyki prądowo-napięciowej na poszczególne parametry procesowe takie jak stężenie paliwa i temperatura układu oraz materiałowe takie jak równowagowa gęstość prądu i opór zastępczy ogniwa. Realizacja niniejszych celów wymaga kompleksowego podejścia do przedstawionych zagadnień poprzez połączenie metod modelowania numerycznego CFD (z ang. *computational fluid dynamics*) w procesie projektowania nowych układów dystrybucji z weryfikacją eksperymentalną pracy ogniw DFAFC w układach demonstracyjnych i późniejszą kalibracją modelu teoretycznego.

Efekty badań z zakresu niniejszej rozprawy doktorskiej przyczyniają się do rozwoju wiedzy w zakresie projektowania efektywnych układów dystrybucji reagentów w ogniwach paliwowych, w szczególności zasilanych ciekłymi paliwami na przykładzie ogniwa DFAFC. Szczególne znaczenie naukowe ma określenie wpływu lokalnej turbulizacji przepływu oraz równomierności dystrybucji paliwa w układzie na wydajność pracy ogniwa DFAFC. Wartość naukową do pracy wnosi również wykazanie użyteczności analizy rozkładu czasu przebywania do oceny warunków mieszania w ogniwach paliwowych. Elementem nowości pracy jest ilościowa i jakościowa analiza przepływu dwufazowego po stronie anody w autorskim, transparentnym ogniwie paliwowym, przeprowadzona na podstawie badań obrazowych, a opracowany model teoretyczny ogniwa DFAFC umożliwia lepsze zrozumienie wpływu warunków procesowych i parametrów materiałowych na straty napięcia w ogniwie DFAFC.

Uzyskane wyniki przyczyniają się do poprawy wydajności ogniw DFAFC, co ma znaczenie zarówno poznawcze, jak i aplikacyjne w kontekście upowszechniania alternatywnych źródeł energii, a zaproponowane rozwiązania geometryczne charakteryzują się uniwersalnością i dają możliwość zastosowania w innych technologiach elektrochemicznych, wykorzystujących mikroreaktory przepływowe takie jak elektrolizery czy baterie przepływowe.

Słowa kluczowe: ogniwo paliwowe DFAFC, kwas mrówkowy, transport masy, układy dystrybucji reagentów, interkonektor, modelowanie CFD, model teoretyczny, przepływ dwufazowy

6

Abstract

In the face of ongoing climate change and the depletion of fossil fuel reserves, fuel cell technology has emerged as an attractive method for generating electricity and heat. The singlestep conversion of the fuel chemical energy in fuel cells offers higher efficiency compared to combustion processes while simultaneously reducing carbon dioxide and harmful gas emissions into the atmosphere. This technology plays a crucial role in the energy transition, combining high efficiency with exceptional fuel flexibility. It can utilize a wide range of energy carriers, including gaseous fuels like hydrogen and methane, as well as liquid fuels such as methanol and formic acid.

The current fuel infrastructure is not designed to accommodate hydrogen, making synthetic liquid fuels an appealing alternative for accelerating the widespread adoption of fuel cell technology. These fuels can serve as storage for renewable energy and as carriers for carbon dioxide captured from the atmosphere. Among them, liquid formic acid stands out as a particularly promising option. Compared to methanol, another commonly used fuel in this field, formic acid is safer for both the environment and users. Moreover, in its pure form, formic acid stores 26% more energy than hydrogen compressed to 700 bar and has a higher flash point than gasoline. These properties make it a viable candidate for integration with the adapted existing fuel infrastructure to enable its distribution.

Mass transport in fuel cells primarily occurs through diffusion due to the laminar flow regime of reactants in the interconnector channels. In fuel cells powered by liquid fuels, this challenge is further pronounced by the significantly lower diffusion coefficients of reactants in the liquid phase compared to the gas phase. As a result, higher voltage losses associated with mass transport occur, leading to reduced overall fuel cell performance.

The aim of this doctoral dissertation is to enhance mass transport and ensure uniform reactant distribution in a direct formic acid fuel cell (DFAFC) by designing novel geometries for reactant distribution systems and developing a theoretical model of the DFAFC to analyse the sensitivity of the current-voltage characteristics to specific process conditions such as fuel concentration and system temperature and material parameters such as exchange current density and equivalent resistance of the cell. Achieving these objectives requires a comprehensive approach that combines numerical modeling methods (CFD – computational fluid dynamics) in the

design of new distribution systems with experimental validation of DFAFC performance using demonstration setups, followed by the calibration of the theoretical model.

The research outcomes of this doctoral dissertation contribute to advancing knowledge in the design of efficient reactant distribution systems for fuel cells, particularly those powered by liquid fuels, such as DFAFC. A particularly important scientific aspect is determining the impact of local flow turbulisation and uniform fuel distribution on DFAFC performance. The scientific value of the work is further enhanced by demonstrating the applicability of residence time distribution analysis in evaluating mixing conditions within fuel cells. A novel aspect of the study includes the quantitative and qualitative analysis of two-phase flow on the anode side in an original transparent fuel cell, conducted through imaging studies. Additionally, the theoretical DFAFC model developed in this study provides a better understanding of the influence of process conditions and material parameters on voltage loss in a DFAFC.

The results obtained contribute to improving the efficiency of DFAFCs, which is of both cognitive and practical significance in the context of promoting alternative energy sources. The proposed geometric solutions are characterized by their universality and potential applicability to other electrochemical technologies utilizing flow microreactors, such as electrolyzers and flow batteries.

Keywords: DFAFC, formic acid, mass transport, reagent distribution systems, interconnector, CFD modelling, theoretical model, two-phase flow

Spis treści

Streszczenie		5
Abstract		7
Nomenklatura		13
Spis symbo	li	13
Spis skrótóv	w	16
1. Wstęp		17
2. Cel i zakr	es pracy	23
Hipotezy ba	ndawcze	23
Zakres prac	у	24
3. Rozwój te	echnologii ogniw paliwowych	25
3.1. Ogn	iwa DFAFC na tle pozostałych technologii ogniw paliwowych	30
3.2. Bud	owa i elektrochemiczne podstawy działania	33
3.3. Pod	sumowanie rozdziału 3	44
4. Charakter	ystyka pracy ogniwa DFAFC ze standardowym układem serpentynowym.	45
4.1. Mod	lelowanie pracy ogniwa DFAFC z wykorzystaniem CFD	47
4.1.1.	Założenia i równania konstytutywne w modelu CFD	49
4.1.2.	Siatka numeryczna i niezależność wyników od liczby komórek	
obliczenio	owych	52
4.1.3.	Wyniki symulacji CFD dla standardowego kanału serpentynowego	53
4.2. Eksj	perymentalna charakterystyka pracy ogniwa DFAFC ze standardowym uk	ladem
serpentynov	vym	58
4.2.1.	Metodyka doświadczalna	58
4.2.1.	Materiały	58
4.2.2.	Odczynniki	58
4.2.3.	Przygotowanie elektrod	59
4.2.4.	Kondycjonowanie membran	59
4.2.5.	Montaż ogniwa paliwowego	60
4.2.6.	Wyniki badań doświadczalnych na ogniwie DFAFC ze standardowym	
układem s	serpentynowym	62
4.3. Pod	sumowanie rozdziału 4	64
5. Intensyfik	acja transportu masy	65

	5.1.	Lokalna turbulizacja przepływu w kanałach dystrybuujących reagenty	. 65
	5.2.	Symulacje CFD transportu masy w ogniwie DFAFC z kanałem serpentynowym	
	zawier	rającym przegrody	. 67
	5.2.1	1. Test niezależności wyników od siatki obliczeniowej	. 68
	5.2.2	2. Wyniki symulacji CFD	. 69
	5.2.3	3. Skale czasowe konwekcji i dyfuzji	. 74
	5.2.4	4. Walidacja obliczeń CFD	. 78
	5.2.5	5. Analiza rozkładu czasu przebywania	. 79
	5.3.	Analiza wpływu przegród na pracę ogniwa DFAFC	. 83
	5.4.	Podsumowanie rozdziału 5	. 86
6	. Wpł	yw orientacji przestrzennej ogniwa DFAFC na jego pracę	. 88
	6.1.	Metodyka doświadczalna	. 91
	6.2.	Opracowanie przezroczystego ogniwa	93
	6.3.	Weryfikacja wpływu komponentów ogniwa paliwowego na charakterystykę	
	prądov	wo-napięciową	. 96
	6.4.	Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa DFAFC w różnych orientacjach	
	przesti	rzennych	. 98
	6.5.	Analiza obrazowa przepływu dwufazowego w transparentnym ogniwie DFAFC	100
	6.6.	Analiza ilościowa zmian ułamka objętościowego CO2 i objętościowej gęstości	
	rozkła	du rozmiarów formacji gazu na anodzie ogniwa DFAFC	103
	6.7.	Podsumowanie rozdziału 6	115
7	. Opty	ymalizacja dystrybucji reagentów w interkonektorze ogniwa paliwowego	118
	7.1.	Zjawisko regeneracji ciśnienia	119
	7.2.	Optymalizacja dystrybutora dla układu typu mesh	121
	7.3.	Opracowanie trójwymiarowego modelu CFD układu dystrybucji typu mesh	125
	7.4.	Analiza porównawcza rozkładu czasu przebywania	127
	7.5.	Wpływ geometrii przegród na efektywność transportu masy	129
	7.6.	Charakterystyka prądowo-napięciowa opracowanych układów	133
	7.7.	Podsumowanie rozdziału 7	134
8	. Opra	acowanie modelu teoretycznego ogniwa DFAFC	137
	8.1.	Termodynamika ogniwa paliwowego	138
	8.2.	Kinetyka reakcji elektrochemicznych	140
	8.3.	Rezystancyjne straty napięcia	142

	8.4.	Polaryzacja stężeniowa	142
	8.5.	Pozostałe straty napięcia	143
	8.6.	Parametryczna analiza wrażliwości modelu	144
	8.7.	Kalibracja modelu teoretycznego	151
	8.8.	Podsumowanie rozdziału 8	153
9.	Wnic	oski	155
Bi	3ibliografia16		160
Sţ	Spis rysunków		
Sŗ	Spis tabel		
Za	ałączniki		

Nomenklatura

Spis symboli

Alfabet łaciński

$A[(dm^3)^{n-1}/(mol)^{n-1}/s]$	czynnik przedeksponencjalny w równaniu Arrheniusa, jednostka
	zależna od rzędu reakcji n
$ASR \left[\Omega \cdot cm^2\right]$	powierzchniowy opór właściwy
$a_i [-]$	aktywność ułamkowa
Bo [-]	liczba Bonda
$C_0 \left[mol/dm^3 \right]$	początkowe stężenie kwasu mrówkowego
$C_2[-]$	współczynnik oporu bezwładnościowego
$c_{mem}[mol/dm^3]$	stężenie paliwa przy membranie
$c_R^0 \ [mol/dm^3]$	stężenie reagenta na wlocie do układu i w głębi kanału
$c_R^*[mol/dm^3]$	stężenie reagenta na powierzchni reakcji
$D^{eff}[m^2/s]$	efektywny współczynnik dyfuzji
$D_{FA,H_2O} [m^2/s]$	binarny współczynnik dyfuzji dla układu kwas mrówkowy-woda
$d_h[m]$	średnica hydrauliczna
$D_{ij} \left[m^2 / s \right]$	binarny współczynnik dyfuzji
$E_0[V]$	napięcie ogniwa w warunkach standardowych
$E_T[V]$	napięcie teoretyczne w warunkach niestandardowych
$E_a[J/mol]$	energia aktywacji reakcji
$E(t)[s^{-1}]$	funkcja gęstości rozkładu czasu przebywania
F [C/mol]	stała Faradaya równa 96485,33
F(t)[-]	dystrybuanta rozkładu czasu przebywania
Fr [-]	liczba Froude'a
f [-]	wylotowy ułamek masowy trasera
$\vec{g} [m/s^2]$	pole grawitacyjne
H[-]	parametr zatrzymania (hold-back)
h [m]	głębokość kanału
I [A]	prąd
$J_{ij} \left[mol/(m^2 s) \right]$	gęstość molowego strumienia substancji dyfundującej

$j \left[A/m^2 \right]$	gęstość prądu					
$j_0 \left[A/m^2 \right]$	równowagowa gęstość prądu					
$j_L \left[A/m^2\right]$	graniczna gęstość prądu					
$j_{ref}[A/m^2]$	równowagowa gęstość prądu wyznaczona w warunkach					
	referencyjnych					
$K[m^2]$	przepuszczalność tkaniny węglowej					
$k \left[(dm^3)^{n-1}/(mol)^{n-1}/s \right]$	stała szybkości reakcji, jednostka zależna od rzędu reakcji n					
<i>L</i> [<i>m</i>]	wymiar charakterystyczny					
$L_0 \ [mm]$	początkowa szerokość dystrybutora					
$L_k[mm]$	końcowa szerokość dystrybutora					
$M_{FA}\left[g/mol ight]$	masa molowa kwasu mrówkowego					
$m_i \left[kg/s \right]$	strumień masowy					
$m_{n_i}[-]$	znormalizowany strumień masowy					
N [-]	liczba wlotów/wylotów w dystrybutorze/kolektorze					
n [-]	liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrochemicznej					
$P\left[mW/mg_{Pd} ight]$	grawimetryczna gęstość mocy (na masę palladu)					
$\Delta P_{cell} [mW]$	moc generowana przez ogniwo paliwowe					
$P_{max,sd} \left[mW/mg_{Pd} \right]$	maksymalna gęstość mocy w standardowym układzie					
$P_{max,nd} \left[mW/mg_{Pd} \right]$	$g_{x,nd} [mW/mg_{Pd}]$ maksymalna gęstość mocy w zmodyfikowanym ukła					
	z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego					
$P_{pump} [mW]$	moc pompowania					
$R[J/(mol \cdot K)]$	uniwersalna stała gazowa równa 8,31446 lub opór R [Ω]					
Re [-]	liczba Reynoldsa					
Q [ml/min]	objętościowe natężenie przepływu					
$q_{diff} \left[kg/m^2 s \right]$	gęstość strumienia dyfuzyjnego					
$q_{conv} \left[kg/m^2 s \right]$	gęstość strumienia konwekcyjnego					
S [-]	segregacja					
$S_{FA} \left[kg/m^3 s \right]$	człon źródłowy w reakcji utleniania kwasu mrówkowego					
<i>T</i> [<i>s</i>]	czas przebywania, punkt, w którym krzywe F(t) dla mieszania					
	idealnego i rzeczywistego przecinają się					
<i>T</i> ₀ [<i>K</i>]	temperatura standardowa					
T[K]	temperatura procesowa					

$T_{ref}[K]$	temperatura referencyjna				
t [s]	czas				
U [V]	napięcie				
$V_{CO_2}[m^3]$	objętość dwutlenku węgla				
We [-]	liczba Webera				
w [m]	szerokość kanału				
<i>V</i> [<i>m</i> ³]	całkowita objętość dostępna dla przepływu płynu				
$V_{ch} \left[m^3\right]$	objętość kanału				
$V_{CL} [m^3]$	objętość warstwy katalitycznej				
$V_e [m^3]$	objętość anody – ośrodka porowatego				
$V_{kan}[m^3]$	objętość kanału serpentynowego				
v [m/s]	prędkość				
<i>v_c</i> [<i>m</i> / <i>s</i>]	uśredniona prędkość równoległa do długości charakterystycznej				
$x_{FA}[-]$	ułamek molowy kwasu mrówkowego				
у _{тет} [-]	ułamek molowy kwasu mrówkowego przy membranie				
<i>y</i> _{out} [-]	ułamek molowy kwasu mrówkowego na wylocie				
Alfabet grecki					
α [-]	współczynnik przenoszenia ładunku lub termodynamiczny				
	współczynnik poprawkowy				
$\beta \left[m^2 / s \right]$	przepuszczalność membrany wzaledem kwasu prówkowago				

$\beta [m^2/s]$	
$\Gamma \left[kg/(m \cdot s) \right]$	
$\Delta \hat{g}_{rxn}^0 \left[k J/mol ight]$	

 $\Delta \hat{h}_{rxn}^0 \left[kJ/mol \right]$ $\Delta \hat{s}_{rxn^0} \left[J/(mol \cdot K) \right]$ $\Delta P [Pa]$ δ [m] ε[-] 3 $\eta [V]$ $\eta_{steż}[V]$

przepuszczalność membrany względem kwasu mrówkowego dyfuzyjność masowa molowa zmiana energii swobodnej Gibbsa w reakcji w warunkach standardowych molowa zmiana entalpii w reakcji w warunkach standardowych molowa zmiana entropii w warunkach standardowych spadek ciśnienia grubość warstwy dyfuzyjnej porowatość nadpotencjał, straty napięcia stężeniowe straty napięcia $\eta_{akt}[V]$ nadpotencjał aktywacyjny

$\eta_{ohm} \left[V \right]$	nadpotencjał omowy
η_{cross}	nadpotencjał z crossoveru paliwa
Θ[-]	bezwymiarowy czas przebywania
$\mu \left[Pa \cdot s \right]$	lepkość
$ ho [kg/m^3]$	gęstość
$\sigma[S/m]$	przewodność membrany
$\bar{\bar{ au}}$ [Pa]	tensor naprężeń
$\tau_{c_{an}}\left[s\right]$	skala czasowa konwekcji dla strumienia przez porowatą anodę
$(\tau_c)_L[s]$	skala czasowa konwekcji na długości charakterystycznej L
$(\tau_D)_L[s]$	skala czasowa dyfuzji na długości charakterystycznej L
$\tau_{D_{ch1-2}}\left[s\right]$	skala czasowa dyfuzji na długości charakterystycznej pomiędzy
	1. a 2. kanałem
$\tau_{RTD} [s]$	średni czas przebywania obliczony na podstawie rozkładu czasu
	przebywania
$\tau_{V}[s]$	średni czas przebywania obliczony na podstawie wartości
	makroskopowych
ω [-]	ułamek masowy

Spis skrótów

CFD	obliczeniowa mechanika płynów
C-V	charakterystyka prądowo-napięciowa
DFAFC	ogniwo paliwowe zasilane ciekłym kwasem mrówkowym
DMFC	ogniwo paliwowe zasilane ciekłym metanolem
FA	kwas mrówkowy
HPLC	wysokosprawna chromatografia cieczowa
mesh	układ sieci kanałów
nd	zmodyfikowany kanał z przegrodami o przekroju trapezu
	prostokątnego
PEMFC	ogniwo paliwowe z membraną polimerową/protonoprzewodzącą
RTD	rozkład czasu przebywania
sd	układ standardowy/referencyjny

1. Wstęp

Rosnąca świadomość ekologiczna oraz perspektywa wyczerpywania się złóż paliw kopalnych skłaniają do podejmowania coraz liczniejszych działań ukierunkowanych na zwiekszenie sprawności energetycznej procesów, wykorzystanie odnawialnych źródeł energii do produkcji wodoru i paliw syntetycznych oraz redukcję emisji gazów cieplarnianych. Działania te mają uzasadnienie zarówno środowiskowe, jak i ekonomiczne. Wpływają one na pozycję państw na arenie międzynarodowej, umożliwiając uniezależnianie się energetyczne od krajów dystrybuujących paliwa i energię. Dywersyfikacja i decentralizacja systemu energetycznego opiera się na integracji odnawialnych źródeł energii z systemem energetycznym. Stabilizacja fluktuacji energii odnawialnej odbywa się zaś poprzez wykorzystanie innych rodzajów paliw w generatorach energii elektrycznej, zlokalizowanych w miejscu jej wykorzystania. Strategia ta kształtuje perspektywę stabilnej, niezależnej i zrównoważonej gospodarki energetycznej. Urządzeniami spełniającymi wymagania takiego systemu są ogniwa paliwowe, które mogą być zasilane różnorodnymi paliwami, działać niezależnie od dostępności sieci elektrycznej, zapewniać awaryjne źródło zasilania i kompensować wahania energii z elektrowni wiatrowych czy fotowoltaicznych, a także eliminować straty związane z transmisją energii elektrycznej.

Polska Strategia Wodorowa zakłada kompleksowy plan wdrożenia wodoru i paliw syntetycznych otrzymywanych w procesach elektrolizy z wykorzystaniem energii odnawialnej do polskiego przemysłu i mobilności jako dwóch rynków wiodących do 2030 roku [1]. Ogniwa paliwowe umożliwiają wykorzystanie różnych paliw w dowolnej lokalizacji, wspierając elektryfikację przemysłu oraz instalację mniejszych systemów energetycznych u prywatnych użytkowników. Technologia ta stanowi kluczowy element transformacji energetycznej, łącząc efektywność z uniwersalnością paliwową.

Jedną z najważniejszych zalet ogniw paliwowych jest ich wysoka sprawność działania. Niskotemperaturowe ogniwa paliwowe z polimerową membraną osiągają sprawność elektryczną 40-60% [2], podczas gdy wysokotemperaturowe ogniwa z elektrolitem stałotlenkowym osiągają sprawność elektryczną 45-50% [3] i mogą zapewnić sprawność całej instalacji na poziomie 60-80% w kogeneracyjnych systemach hybrydowych [4]. Ta wyjątkowa efektywność pracy istotnie przewyższa możliwości mikroturbin gazowych i silników spalinowych, których sprawność zwykle nie przekracza 35% [5]. W przeciwieństwie do silników spalinowych, gdzie energia chemiczna paliwa jest najpierw przetwarzana na energię cieplną, następnie mechaniczną, a dopiero później na elektryczną, ogniwa paliwowe charakteryzują się prostszym, jednoetapowym procesem konwersji energii chemicznej w prąd elektryczny i ciepło. Skutkuje to nie tylko mniejszymi stratami energii, ale także niższą emisją gazów cieplarnianych i brakiem emisji szkodliwych substancji organicznych takich jak pireny, naftalen, nitrowane węglowodory poliaromatyczne czy nieorganicznych takich jak tlenki azotu i siarki [6]. Przy zasilaniu wodorem i powietrzem, jedynym produktem reakcji jest woda. W przypadku wykorzystania bardziej złożonych paliw gazowych i ciekłych np. kwasu mrówkowego, powstaje dodatkowo dwutlenek węgla, który można ponownie zwaloryzować poprzez konwersję do paliw syntetycznych.

Sprawność procesów elektroredukcji dwutlenku węgla do kwasu mrówkowego utrzymuje się głównie w zakresie 80-100% [7,8]. Inne metody otrzymywania paliw z dwutlenku węgla obejmują procesy fotokatalityczne [9–12], termokatalityczne [13–15], elektrochemiczne [16-18] i fotoelektrokatalityczne [19,20], których sprawność Faradaya niejednokrotnie jest większa od 90% [7,8,15,16,18,19]. Działania te wpisują się w strategie sekwestracji dwutlenku węgla, jego transportu, magazynowania i późniejszej konwersji w ramach technologii określanych z ang. jako Carbon Capture and Storage (CCS) oraz Carbon Capture and Utilization (CCU) [21]. Wykorzystanie energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych do produkcji wodoru lub konwersji dwutlenku węgla w wartościowe paliwa syntetyczne nazywane jest technologia Power-to-X [22]. Ogniwa paliwowe ze względu na możliwość stosowania w nich szerokiej gamy paliw gazowych i ciekłych, stanowią atrakcyjne rozwiązanie technologiczne do skojarzenia z systemami Power-to-X i CCUS. Ponadto oferują elastyczne dopasowanie do zapotrzebowania energetycznego poprzez proste skalowanie mocy urządzenia, osiągane przez zwielokrotnienie liczby ogniw połączonych szeregowo lub równolegle, zwiększając amperaż lub woltaż, co w efekcie prowadzi do zwielokrotnienia mocy wyjściowej.

Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej koncentruje się na intensyfikacji transportu masy oraz zwiększeniu równomierności dystrybucji reagentów w układach przepływowych interkonektorów ogniw paliwowych w celu uzyskania wyższej wydajności pracy oraz lepszego wykorzystania powierzchni katalitycznej. Projektowanie geometrii układów dystrybuujących reagenty było wspomagane modelowaniem numerycznym procesów transportowych i reakcyjnych z wykorzystaniem obliczeniowej mechaniki płynów (CFD z ang. *computational fluid dynamics*) do selekcji obiecujących rozwiązań i ich dalszej optymalizacji. Modelowanie numeryczne jako narzędzie w projektowaniu układów dystrybuujących reagenty pozwala zmniejszyć koszty inwestycyjne, poprzedzając etap konstrukcji demonstratora i frezowania interkonektorów. Selekcja rozwiązań jest możliwa w oparciu o analizę parametrów procesowych takich jak stężenie reagenta na powierzchni reakcji czy spadek ciśnienia w układzie. Ilościowe porównanie tych parametrów w projektowanych układach staje się możliwe w dowolnym obszarze geometrii bez konieczności stosowania zaawansowanych technik pomiarowych. Po wybraniu obiecującej geometrii, jej wykonaniu oraz złożeniu ogniwa paliwowego z nowo opracowanymi komponentami, możliwe staje się przeprowadzenie eksperymentalnej weryfikacji wybranych parametrów procesowych. Pozwala to na sprawdzenie zgodności wyników eksperymentalnych z przewidywaniami modelu obliczeniowego, w tym na przykład stężenia paliwa opuszczającego ogniwo.

W niniejszej rozprawie doktorskiej modelowanie i weryfikacja doświadczalna zostały przeprowadzone z wykorzystaniem ogniwa paliwowego zasilanego ciekłym kwasem mrówkowym. Wybór ten wynikał z licznych zalet kwasu mrówkowego, który w postaci czystego paliwa ciekłego charakteryzuje się o 26,4 % większą objętościową gęstością energii (1,77 kWh/l) od wodoru sprężonego do 700 bar (1,4 kWh/l), co znacznie ułatwia magazynowanie energii [23]. Ponadto, kwas mrówkowy jest możliwy do wdrożenia do obecnej infrastruktury paliwowej, przystosowanej do benzyny o znacznie niższej temperaturze zapłonu [24]. Czysty kwas mrówkowy klasyfikowany jest jako ciecz łatwopalna klasy IIIA i substancja żrąca [25], jednak po rozcieńczeniu do stężeń stosowanych w ogniwach paliwowych (nieprzekraczających 12 mol/dm³ tj. 50% mas., a wynoszących zwykle 3 mol/dm³) warunki pracy z kwasem mrówkowym stają się bezpieczniejsze dla użytkownika i środowiska. Kwas mrówkowy jest również bezpieczniejszy od metanolu, który znacznie częściej używany jest jako reagent do ogniw paliwowych. Pomimo tego, że kwas mrówkowy ma istotnie mniejszą objętościową gęstość energii od metanolu (4,4 kWh/l [26]), wykazuje on o dwa rzędy wielkości mniejsze przenikanie paliwa przez membranę polimerową (tzw. crossover) na stronę katodową ogniwa, dzięki czemu straty napięcia wynikające z tego zjawiska są znacznie mniejsze [27]. Mniejszy crossover kwasu mrówkowego wynika z odpychającego odziaływania elektrostatycznego grup sulfonianowych (-SO3⁻) z powierzchni membrany nafionowej na aniony mrówczanowe HCOO⁻ pochodzace z dysocjacji kwasu mrówkowego [28]. Umożliwia to stosowanie szerszego zakresu stężeń kwasu mrówkowego w stosunku do metanolu. Co więcej utlenianie kwasu mrówkowego jest prostsze pod względem kinetyki i możliwych ścieżek reakcji, ze względu na trzykrotnie mniejszą liczbę moli wydzielanych elektronów podczas utlenienia jednej cząsteczki kwasu mrówkowego w porównaniu do reakcji utleniania jednej cząsteczki metanolu (Równania 1-2).

$$HCOOH \to CO_2 + 2H^+ + 2e^- \tag{1}$$

$$CH_3OH + H_2O \to CO_2 + 6H^+ + 6e^-$$
 (2)

Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej wzbogaca obszar sukcesywnie rozwijającej się dziedziny badań nad ogniwami paliwowymi, zasilanymi ciekłym kwasem mrówkowym. Obecnie najwięcej uwagi poświęca się ogniwom paliwowym zasilanym wodorem, metanolem i metanem, co prezentuje analiza liczby publikacji z lat 2020-2024, przedstawiona na Rysunku 1. Wykres kołowy prezentuje rozkład procentowy artykułów naukowych według rodzaju stosowanego paliwa w ogniwach. Biorąc pod uwagę istotne zalety kwasu mrówkowego względem metanolu można go rozważać jako wartościową alternatywę dla tego paliwa, co podkreśla użyteczność dalszych badań nad ogniwami zasilanymi ciekłym kwasem mrówkowym, określanymi w skrócie DFAFC (z ang. *direct formic acid fuel cell*).



Rysunek 1. Rozkład procentowy publikacji dotyczących ogniw paliwowych według stosowanego paliwa w latach 2020-2024

Poza zaletami kwasu mrówkowego, które zostały omówione wcześniej, autorka pragnie również zwrócić uwagę na występujące problemy z szerszym wdrożeniem technologii ogniw DFAFC, takie jak stopniowe zatruwanie powierzchni katalitycznej tlenkiem węgla, powstającym w pośredniej ścieżce utleniania - dehydratacji kwasu mrówkowego. W ramach projektów badawczych podejmowanych w niniejszej tematyce prowadzone są prace nad zwiększeniem stabilności stosowanych katalizatorów. Odkąd platyna została zastąpiona palladem w reakcji utleniania kwasu mrówkowego, zwiększającym selektywność reakcji w kierunku bezpośredniego mechanizmu dehydrogenacji, opracowywane są stopy Pd z pierwiastkami takimi jak Au, Ru, Ni, Co [29] wzmacniającymi ten efekt. Innym kierunkiem działania jest zwiększenie odporności na zatruwanie poprzez zmniejszenie adsorpcji CO [30] oraz zapewnienie wakancji tlenowych promujących jego utlenianie poprzez zastosowanie tlenków metali przejściowych takich jak TiO₂, ZrO₂, CeO₂ lub MoO₂ [29,31–33].

Oprócz zagadnień materiałowych równie istotna jest problematyka związana z efektywnością transportu masy. W przypadku ogniw zasilanych ciekłymi paliwami konieczna jest intensyfikacja tego procesu ze względu na znacznie niższe współczynniki dyfuzji reagentów w fazie ciekłej w porównaniu z fazą gazową, co przekłada się na wyższe straty napięcia i w konsekwencji niższą wydajność ogniwa. Z tego względu opracowanie nowych układów dystrybucji reagentów, zapewniających efektywny transport masy i równomierną dystrybucję, przyczyni się do poprawy wydajności ogniw paliwowych, w szczególności zasilanych ciekłymi paliwami.

Obecnie prowadzone badania nad usprawnieniem transportu masy w ogniwie paliwowym obejmują dwa kierunki w modyfikacji geometrii interkonektorów: wprowadzanie zmian w zakresie geometrii pojedynczego kanału, jego przekroju i występowania elementów turbulizujących oraz w zakresie geometrii układu kanałów przepływowych, określającego ich wzajemne położenie. Zdecydowana większość badań opisanych w literaturze dotyczy warunków hydrodynamicznych w ogniwach wodorowych. Badania prowadzone w ramach niniejszego doktoratu wypełniają lukę badawczą w zakresie opracowywania nowych układów dystrybucji paliwa w ogniwach DFAFC. W modyfikacji geometrii interkonektorów uwzględnione zostaną dwa wcześniej wspomniane kierunki, biorąc pod uwagę zarówno wzrost mocy ogniwa w wyniku usprawnionego transportu reagentów, jak również spadek ciśnienia towarzyszący wprowadzanym modyfikacjom, który zwiększa energię pompowania. Wyniki badań eksperymentalnych posłużą do weryfikacji proponowanych rozwiązań, opracowanych przy pomocy modelowania CFD. W ramach pracy zostanie również opracowany model teoretyczny ogniwa DFAFC, który umożliwi analizę wrażliwości charakterystyki prądowonapięciowej na zmianę parametrów procesowych oraz określenie wartości poszczególnych strat napięcia ponoszonych podczas pracy.

W niniejszej pracy skoncentrowano się na intensyfikacji transportu masy oraz optymalizacji dystrybucji regentów pod względem jej równomierności i lepszego

wykorzystania powierzchni katalitycznej. Zaproponowane rozwiązania geometryczne charakteryzują się uniwersalnością i dają możliwość zastosowania w innych technologiach elektrochemicznych, wykorzystujących mikroreaktory przepływowe takie jak elektrolizery czy baterie przepływowe. Ciekawym jest, że zgłębiając literaturę poświęconą tym trzem elektrochemicznym technologiom, można zaobserwować różną dynamikę ich rozwoju pomimo niezwykle zbliżonej budowy reaktorów, wykorzystujących te same komponenty. Transfer wiedzy między nimi jest jednak płynny i przyczynia się do ich wzajemnego postępu, co dodatkowo podkreśla wartość prowadzonych badań dla szerszego spektrum zastosowań w zrównoważonej energetyce.

Rozdział 2

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest intensyfikacja transportu masy i zapewnienie równomiernej dystrybucji reagentów w ogniwie paliwowym zasilanym ciekłym kwasem mrówkowym (DFAFC) poprzez zaprojektowanie nowych geometrii interkonektorów oraz opracowanie modelu teoretycznego tego ogniwa, który umożliwi pogłębioną analizę charakterystyki pradowo-napięciowej. W ogniwach zasilanych ciekłymi paliwami problem związany z ograniczonym dyfuzyjnie transportem masy w przepływie laminarnym jest szczególnie uwydatniony. Kompleksowe podejście do tego zagadnienia wymaga połączenia metod modelowania numerycznego CFD w procesie projektowania nowych układów dystrybucji z weryfikacją eksperymentalną pracy ogniw DFAFC W układach demonstracyjnych. Analiza pracy ogniw DFAFC zostanie również pogłębiona o analizę wrażliwości charakterystyki prądowo-napięciowej na parametry procesowe, takie jak stężenie reagentów i temperatura pracy układu oraz materiałowe, takie jak równowagowa gęstość prądu i przewodność membrany.

Hipotezy badawcze

Drogą do realizacji celu głównego pracy jest zweryfikowanie czterech następujących hipotez badawczych:

- 1. Lokalna turbulizacja przepływu w układzie serpentynowym zwiększa efektywność transportu masy prowadząc do wzrostu maksimum gęstości mocy ogniwa DFAFC.
- 2. Sprawność pracy ogniwa zasilanego ciekłym paliwem istotnie zależy od charakterystyki przepływu dwufazowego i orientacji przestrzennej ogniwa.
- 3. Równomierność dystrybucji reagentów w układzie o zwiększonej powierzchni kontaktu płynu z elektrodą znacznie poszerza operacyjny zakres gęstości prądów.
- 4. Rozdzielenie analizy procesów transportowych w symulacjach CFD od procesów elektrochemicznych zmniejsza istotnie koszt obliczeniowy i przyspiesza wdrożenie projektowania nowych układów dystrybucji przy zachowaniu etapu satysfakcjonującej zgodności modelu teoretycznego ogniwa DFAFC z doświadczeniami.

Zakres pracy

Zakres niniejszej dysertacji obejmuje:

- Aktualny opis rozwoju technologii ogniw paliwowych, jej podstaw elektrochemicznych oraz dalszych strategii rozwoju ze szczególnym uwzględnieniem ogniw DFAFC
- Opis metodyki wykorzystanej w trakcie realizacji badań obejmujący:
 - Matematyczne podstawy modelowania CFD wykorzystywane do symulacji procesów transportowych i reakcyjnych zachodzących w ogniwie paliwowym,
 - Analizę rozkładu czasu przebywania (RTD) w układach dystrybucji ogniwa DFAFC jako narzędzia do oceny warunków mieszania,
 - o Doświadczalne badania charakterystyk prądowo-napięciowych ogniwa,
- Numeryczną i doświadczalną analizę pracy ogniwa DFAFC z referencyjnym, serpentynowym układem przepływowym,
- Lokalną turbulizację przepływu w referencyjnym układzie dystrybucji poprzez wprowadzenie przegród w kanałach w celu intensyfikacji transportu masy wraz z jej analizą CFD i RTD oraz weryfikacją doświadczalną,
- Badania doświadczalne, obrazujące przepływ dwufazowy w autorskim, przezroczystym ogniwie DFAFC z serpentynowym układem dystrybucji (bez i z przegrodami) wraz z analizą wpływu orientacji ogniwa na charakterystykę prądowo-napięciową i przepływ dwufazowy HCOOH – CO₂
- Opracowanie i analizę numeryczną nowego układu dystrybucji *mesh*, składającego się z sieci wzajemnie przecinających się kanałów,
- Optymalizację dystrybutora i kolektora dla układu *mesh* pod względem równomierności dystrybucji strumieni paliwa,
- Analizę numeryczną wpływu geometrii przegród w układzie *mesh* na efektywność transportu masy do powierzchni reakcji wraz z weryfikacją doświadczalną,
- Opracowanie modelu teoretycznego ogniwa DFAFC i jego kalibrację na podstawie wyników doświadczalnych
- Analizę wrażliwości charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa DFAFC na parametry procesowe i materiałowe
- Porównanie wpływu zastosowanych geometrii kanałów i układów dystrybucji w interkonektorach ogniwa DFAFC na wydajność pracy urządzenia.

3. Rozwój technologii ogniw paliwowych

O ogniwach paliwowych mówi się coraz więcej ze względu na istotną rolę jaką odgrywają w transformacji energetycznej, umożliwiając wysokosprawną konwersję energii chemicznej do energii elektrycznej, redukcję emisji dwutlenku węgla do atmosfery oraz implementację w różnych sektorach gospodarki m.in. energetycznym, przemysłowym i transportowym. Początki wynalezienia technologii ogniw paliwowych sięgają pierwszej połowy XIX w. Na Rysunku 2 przedstawiono na osi czasu najważniejsze osiagniecia zwiazane z jej rozwojem. Zanim technologia ta przyjęła dzisiaj nam znaną nazwę ogniw paliwowych, pierwsza koncepcja ogniwa została zaproponowana przez Humphry Davy'ego w 1801 r., zaś pierwsze eksperymentalne podejście do jej weryfikacji zostało podjęte przez Christiana Friedricha Schönbeina w 1838 r., który zanurzył dwa platynowe druty w kwasie siarkowym, zapewniając dopływ wodoru i tlenu do wykorzystanych elektrod [34]. W wyniku niezależnej pracy rok później w 1839 r. Sir William Grove, walijski prawnik, późniejszy sędzia brytyjskiego Sądu Najwyższego (od 1880 r.) i fizyk z zamiłowania, skonstruował gazową baterię woltaiczną [35]. Ze względu na większy stopień zaawansowania projektu Grove'a, składającego się z pięciu szeregowo połączonych ogniw, uznaje się go za głównego wynalazce ogniw paliwowych [34]. Skąd natomiast pochodzi nazwa "ogniwo paliwowe"? Dokładnie 50 lat później w 1889 r. Ludwig Mond i jego asystent Car Langer skonstruowali ogniwo, które zasilili gazem pochodzącym z procesu zgazowania węgla i w ten sposób otworzyli nowy kierunek poszukiwania paliw alternatywnych do czystego wodoru, nazywając skonstruowane urządzenie ogniwem paliwowym. Ponadto dokonali oni istotnego postępu w konstrukcji ogniw poprzez zastosowanie perforowanych elektrod 0 zwiększonej powierzchni reakcji [36]. Technologia ogniw paliwowych rozwijała się ze zmienną dynamiką, zależną od otoczenia technologicznego w kontekście sprawności procesów konwersji energii, dostępności paliw kopalnych i kosztu komponentów ogniwa. Już w 1894 roku przyszły laureat Nagrody Nobla, Wilhelm Ostwald, wyraził nadzieję na zastąpienie procesów spalania technologiami elektrochemicznymi oraz odejście od nieefektywnych silników parowych. Niemiecki chemik wykazywał się również niezwykle wczesną świadomością ekologiczną w kontekście procesów konwersji energii i podkreślał konieczność redukcji emisji spalin [37].



Rysunek 2. Kamienie milowe w rozwoju technologii ogniw paliwowych - od odkrycia do komercjalizacji, zaadaptowano z pracy Qasem i Abdulrahman [38] na licencji CC BY 4.0

Z jednej strony trudności w dystrybucji energii elektrycznej na większe odległości i niska sprawność termodynamiczna tłokowych silników parowych (13-14%) oraz turbin parowych tamtych czasów (poniżej 20%) były silną motywacją dla rozwoju technologii ogniw paliwowych [39]. Z drugiej strony konkurencyjnym wynalazkiem był czterotaktowy benzynowy silnik Nikolausa Otto, który odniósł niezwykły sukces technologiczny, znajdując szerokie zastosowanie w transporcie i przemyśle [40]. Ponadto we wczesnych latach 90. XIX wieku nastąpił przełom w technologii transmisji energii za pomocą prądu zmiennego za sprawą odkryć George'a Westinghouse'a i Nikola Tesli, co doprowadziło do powstania elektrowni wodnej na wodospadzie Niagara w 1896 r. i umożliwiło przesył energii na odległość 26 mil [39]. Niniejszy postęp technologiczny opóźnił rozwój ogniw paliwowych o kilkadziesiąt lat. W 1921 r. Emil Baur opracował pierwsze ogniwo z elektrolitem ze stopionych węglanów (MCFC z ang. molten carbonate fuel cell) [41]. Następnie Thomas Francis Bacon wynalazł w 1933 r. nowy rodzaj ogniw paliwowych z elektrolitem alkalicznym (AFC z ang. alkaline fuel cell). Od tego momentu możemy odnotować znaczne przyspieszenie rozwoju technologii ogniw paliwowych. Podczas II wojny światowej ogniwa AFC zostały udoskonalone przez Bacona pod kątem zastosowań w Królewskiej Marynarce Wojennej. W latach 50. XX w. rozpoczął się wyścig kosmiczny pomiędzy USA a ZSRR, który napędzał dalszy rozwój ogniw paliwowych pomimo wysokich kosztów produkcji ze względu na ich kompaktowość, lekkość i wysoką sprawność energetyczną [39] oraz możliwość otrzymywania wody pitnej dla astronautów NASA [42]. W 1946 r. na rynek został wprowadzony teflon (politetrafluoroetylen) [43], co zainspirowało Thomasa Grubba, pracownika General Electrics (GE) do wykorzystania membrany sulfonowanego polistyrenu jako elektrolitu w ogniwie paliwowym [36]. W ten sposób powstało pierwsze ogniwo z polimerowym elektrolitem, PEMFC (z ang. polymer electrolyte membrane fuel cell), które zostało zastosowane od 1962 r. w programach kosmicznych Gemini jako główny system zasilania. Następnie ogniwa AFC zostały wdrożone do wszystkich misji Apollo, Apollo/Soyuz i misji Skylab [42]. W latach 60. powstały również pierwsze ogniwa z elektrolitem z kwasu fosforowego (V) (PAFC z ang. phosphoric acid fuel cell), ogniwa z ceramicznym elektrolitem stałotlenkowym [44] oraz pionierskie ogniwa zasilane ciekłym metanolem z elektrolitem z kwasu siarkowego (DMFC z ang. direct methanol fuel cell), rozwijane przez firmy takie jak Shell i Exxon-Alsthom [45]. W tym samym czasie firma DuPont wynalazła elektrolit polimerowy, nafion (polimer kwasu perfluorosulfonowego), zwiększając potencjał ogniw PEMFC [46]. W latach 70. świat doświadczył ogromnego kryzysu naftowego, zapoczątkowanego przez członków Organizacji

Arabskich Krajów Eksportujących Ropę Naftową (OAPEC), którzy wprowadzili embargo na dostawy ropy do krajów wspierających Izrael w wojnie, rozpoczętej w 1973 r. Ceny ropy podskoczyły o ponad 500% w 7 miesięcy w czerwcu 1974 r. [47]. Historia ta pokazała jak ważna, nie tylko pod wzgledem klimatycznym, ale również ekonomicznym, jest niezależność od ograniczonych i rozproszonych zasobów paliw kopalnych. Wspomniany kryzys naftowy przyczynił się do intensyfikacji badań nad ogniwami paliwowymi jako alternatywnymi źródłami energii dla sektora energetycznego i transportowego [40]. W latach 80. rozpoczęto prace nad wykorzystaniem ogniw paliwowych w wysokoenergetycznych systemach okrętów podwodnych [38,48]. Lata 90. przyniosły kolejne przełomowe osiągnięcia. Przy udziale kilku instytucji: Laboratorium Napędu Odrzutowego (JPL z ang. Jet Propulsion Laboratory), NASA (ang. National Aeronautics and Space Administration) i Uniwersytetu Południowego Kalifornii opracowano znaną dzisiaj technologię ogniw DMFC z elektrolitem polimerowym [49]. W 1991 r. Billings i in. zaprezentowali pierwszy prototypowy samochód napędzany energią elektryczną z ogniw PEMFC zasilanych wodorem o nazwie LaserCell [50]. Pierwsza dekada XXI w. przyniosła kolejne liczne osiągnięcia w zastosowaniu ogniw paliwowych w transporcie zarówno lądowym jak i lotniczym. Pokonano pierwsze bariery w lotach statków bezzałogowych, integrując systemy ogniw paliwowych z kondensatorami i ogniwami fotowoltaicznymi, jednocześnie uznając technologię ogniw paliwowych za kluczową w zwiększaniu dystansów przelotowych [51]. W 2002 r. Rice i in. opublikowali pierwszy artykuł o zastosowaniu kwasu mrówkowego do zasilania ogniw PEMFC [52]. W kolejnych latach (2008, 2014) powstały ulepszone generacje samochodów wodorowych, Hondy FX Clarity i Toyoty Mirai [38]. W tym samym okresie opracowano stos ogniw DMFC, który pomyślnie przeszedł testy jako główne źródło zasilania małego bezzałogowego statku powietrznego [53]. W 2016 r. w Stuttgarcie odbył się pierwszy, trwający 10 minut, lot czteromiejscowego samolotu pasażerskiego HY4, napędzanego układem hybrydowym składającym się ze stosu ogniw PEMFC o mocy 45 kW oraz systemu baterii o mocy 45 kW [54]. Zastosowanie takiego rozwiązania pokazało, że integracja ogniw paliwowych z bateriami jest niezbędna do pokrycia szczytowego zapotrzebowania na energię oraz zwiększenia żywotności hybrydowego systemu zasilania. [55]. Obecnie rozwój ogniw paliwowych jest coraz szybszy. Prowadzone są liczne badania wdrożeniowe jak również podstawowe nad nowymi, stabilniejszymi i tańszymi katalizatorami. Równolegle trwają prace nad bardziej trwałymi i lżejszymi materiałami konstrukcyjnymi oraz efektywniejszymi układami dystrybucji reagentów.

Ogniwa paliwowe możemy podzielić ze względu na temperaturę w jakiej pracują, rodzaj dostarczanego paliwa, jak również rodzaj zastosowanego elektrolitu. Na Rysunku 3 zróżnicowano wspomniane wcześniej typy ogniw paliwowych pod względem tych parametrów. Wysokotemperaturowe ogniwa, do których możemy zaliczyć MCFC i SOFC pozwalają na zastosowanie tańszych katalizatorów niklowych i zapewniają wyższe sprawności w układach kogeneracyjnych, zaś ogniwa PEMFC, PAFC, AFC, DMFC i DFAFC charakteryzują się średnią (powyżej 100°C) i niską temperaturą działania, której zaletą jest szybszy rozruch i stabilizacja pracy pomiędzy zmianami obciążenia elektrycznego.



Rysunek 3. Podział ogniw paliwowych ze względu na rodzaj paliwa, elektrolitu i temperaturę pracy, zaadaptowano z pracy Samsudina, Bodnera i Hackera [56] na licencji CC BY 4.0 i uzupełniono o dane sprawności elektrycznej [3,38,57,58]

Według raportu Departamentu Energii Stanów Zjednoczonych z 2023 roku [59], technologia ogniw paliwowych osiągnęła znaczące postępy w trzech kluczowych obszarach zastosowań. W sektorze ciężkiego transportu ogniwa paliwowe wykazują trwałość działania przekraczającą 10 000 godzin przy szczytowej sprawności 64%. W przypadku jednostek rozproszonego zasilania stacjonarnego osiągnięto trwałość na poziomie 40 000-80 000 godzin przy sprawności operacyjnej 40-60%. Z kolei w odwracalnych ogniwach paliwowych, które naprzemiennie pracują w trybie generacji prądu oraz w trybie elektrolizy, uzyskano trwałość pracy wynoszącą 10 000 godzin przy sprawności 37%. Dla lepszego zrozumienia tych wartości w zastosowaniach transportowych, warto zauważyć, że 5 000 godzin pracy ogniwa odpowiada przejechanemu dystansowi równemu około 150 000 mil (241 400 km) [60].

Ogniwa DFAFC na tle pozostałych technologii ogniw paliwowych 3.1.

Spośród omawianych ogniw paliwowych, DFAFC jest jednym z najmłodszych rodzajów ogniw pod względem stosowanego paliwa. Zostało po raz pierwszy opracowane w 2002 r. przez zespół naukowców z Uniwersytetu w Illinois, z udziałem dwóch polskich badaczy Piotra Waszczuka i Andrzeja Więckowskiego [52]. Ze względu na to, że już wtedy intensywnie rozwijały się ogniwa PEMFC zasilane wodorem oraz ogniwa DMFC, różnica w zaawansowaniu technologicznym ogniw DFAFC pozostaje wciąż znacząca. W literaturze naukowej pojawia się coraz więcej publikacji poświęconych zarówno ogniwom DFAFC, jak i badaniom nad katalizą reakcji utleniania kwasu mrówkowego oraz poprawą stabilności katalizatorów w obecności tlenku wegla. Do jednych z najważniejszych osiągnięć wdrożeniowych należą: opracowanie stosów ogniw DFAFC o mocy 30 W, zdolnych zasilać laptopa nieprzerwanie przez okres 240 godzin [61] lub z przerwami przez okres co najmniej 3 miesięcy [62] oraz skonstruowanie 300-watowego stosu 35 ogniw DFAFC z katalizatorem bizmutowo-platynowym, zwiększającym selektywność reakcji utleniania kwasu mrówkowego w kierunku pożądanego mechanizmu dehydrogenacji [63]. Należy tutaj zaznaczyć, że kwas mrówkowy utlenia się według dwóch głównych ścieżek reakcji: korzystnej dehydrogenacji i niekorzystnej dehydratacji (Równania 3 i 4) [23]. W przypadku dehydratacji powstający tlenek węgla adsorbuje się na powierzchni katalizatora, co prowadzi do stopniowego zmniejszania aktywnej elektrochemicznie powierzchni.

dehydrogenacja:
$$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (3)

dehydratacja:

$$HCOOH \to CO_{ads} + H_2O \tag{4}$$

(4)

 $CO_{ads} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

Rzetelne porównanie parametrów pracy poszczególnych ogniw i stosów ogniw DFAFC wymaga analizy gęstości mocy wyrażonej w W/cm², z uwzględnieniem stężenia metalu w wykorzystanych katalizatorach oraz ich rodzaju. Wpływ ilości i stężenia użytego katalizatora można ocenić poprzez porównanie grawimetrycznej gęstości mocy ogniwa, wyrażonej w W/mg metalu aktywnego w kompozycie katalitycznym. W ogniwach paliwowych powszechnie stosuje się katalizatory kompozytowe, w których nanocząstki metali szlachetnych osadzane są na dobrze przewodzących materiałach węglowych o dużej powierzchni właściwej, co zapewnia zwiększenie powierzchni aktywnej elektrochemicznie [64]. Dostępne w literaturze parametry pracy opracowanych stosów ogniw DFAFC zostały przedstawione w Tabeli 1 [7]. Niezwykle istotna dla sprawności pracy ogniwa i jego wynikowej gęstości mocy jest efektywność transportu masy reagentów do powierzchni reakcji. Z tego względu w Tabeli 1 rozróżniono sposób zasilania powietrzem badanego urządzenia. Zasilanie pasywne polega na dyfuzyjnym transporcie tlenu z powietrza atmosferycznego przez porowatą elektrodę, której powierzchnia jest wyeksponowana na działanie atmosfery. Natomiast w przypadku zasilania czynnego, powietrze jest pompowane przez układ przepływowy w interkonektorze, przylegającym do elektrody. Można przewidywać, że gęstości mocy przedstawione w Tabeli 1 dla stosów zasilanych pasywnie osiągnęłyby wyższe wartości przy zastosowaniu czynnego zasilania powietrzem, które intensyfikuje transport masy po stronie katody. Wzrost gęstości mocy zaobserwujemy również przy wzroście temperatury.

liczba ogniw [-]	moc [W]	maksymalna gęstość mocy [mW/cm ²]	temperatura [°C]	katalizator anodowy	katalizator katodowy	zasilanie katody	źródło
15	30	60	60	Pt-Ru/C, brak inf. o stęż.	Pt black, brak inf. o stęż.	czynne	[62]
10	30	130	20	60% Pt/C+60%Pd/ C	60% mas. Pt/C	bierne	[61]
35	300	191	60	40% Bi-Pt/C	40% Pt/C	bierne	[63]

Tabela 1. Zestawienie parametrów pracy stosów DFAFC opisanych w literaturze

Transport masy, zachodzący głównie mechanizmem dyfuzyjnym w laminarnym przepływie reagentów w interkonektorach ogniwa, jest znacznie bardziej ograniczony w ogniwach DFAFC i DMFC niż w ogniwach PEMFC zasilanych wodorem. Współczynniki

dyfuzji reagentów w fazie ciekłej są o 4-5 rzędów wielkości mniejsze niż w fazie gazowej. Zatem kluczowa dla zwiększenia wydajności energetycznej ogniwa jest intensyfikacja transportu masy poprzez opracowanie nowych, efektywnych układów dystrybucji reagentów. Niemniej jednak ogniwo DFAFC posiada szereg zalet względem pozostałych ogniw paliwowych. Oprócz zalet kwasu mrówkowego, które zostały omówione w rozdziale 1. niniejszej rozprawy, należy zaznaczyć, że ogniwo DFAFC wykazuje najwyższe teoretyczne, równowagowe napięcie ogniwa spośród wszystkich rodzajów ogniw, które wynosi 1,48 V [7]. Ogniwa DMFC i PEMFC, w tych samych warunkach mogą teoretycznie, maksymalnie osiągnać odpowiednio: 1,18 V i 1,23 V [7]. Ponadto, kwas mrówkowy wykazuje o dwa rzędy wielkości mniejsze przenikanie przez nafionową membranę (tzw. crossover paliwa), co istotnie zmniejsza ponoszone straty napięcia [27] i efektywniej utlenia się w pokojowej temperaturze [65]. W praktyce, napięcia generowane przez wymienione ogniwa paliwowe są często zbliżone i wynoszą około 0,9 V bez obciążenia prądowego, w tzw. warunkach OCV (ang. open circuit voltage). Wynika to głównie ze strat napięcia spowodowanych aktywacją reakcji elektrochemicznej oraz przenikaniem paliwa przez membranę (fuel crossover). Jednakże wysoka wartość teoretycznego napięcia ogniwa DFAFC stanowi dobry punkt wyjścia do dalszego doskonalenia jego parametrów pracy.

Obecnie ogniwa DFAFC znajdują zastosowanie głównie jako przenośne źródła prądu oraz jednostki awaryjnego zasilania. Dalszy rozwój technologii DFAFC może pozwolić na rozszerzenie ich zastosowań w obszarach, gdzie obecnie dominują ogniwa DMFC, wykorzystując liczne zalety kwasu mrówkowego. Potencjalne zastosowania obejmują przydomowe generatory prądu, transport lądowy i morski [66], bezzałogowe statki powietrzne oraz zasilanie serwerowni [67]. W porównaniu z ogniwami PEMFC zasilanymi wodorem, ogniwa DFAFC stanowią mniej rozwiniętą technologię, która wymaga udoskonalenia pod względem stabilności działania. Z drugiej strony, dystrybucja kwasu mrówkowego w ramach istniejącej infrastruktury paliwowej byłaby znacznie tańsza i łatwiejsza do wdrożenia niż budowa nowej, zaawansowanej i wymagającej infrastruktury wodorowej, która musi uwzględniać zagrożenie wybuchem oraz przenikanie cząsteczek wodoru przez ścianki zbiorników. Do końca 2023 roku na świecie powstało 1200 stacji wodorowych, z czego łącznie 800 znajduje się w Chinach, Korei Południowej i Japonii. Tyle stacji przypada na 88 025 pojazdów zasilanych ogniwami paliwowymi, z czego 39% znajduje się w Korei Południowej, a 23% w Chinach [68]. Dane te wskazują na istotne działania podejmowane w celu rozwoju infrastruktury wodorowej, a jednocześnie podkreślają, jak długotrwałym procesem jest stworzenie infrastruktury dostępnej dla codziennych użytkowników, co zostało zilustrowane na przykładzie pojazdów motoryzacyjnych. Przykład ten miał na celu uwypuklenie wspierającej roli ogniw paliwowych zasilanych ciekłymi paliwami, takich jak ogniwa DFAFC, w transformacji energetycznej oraz w procesie kształtowania niezwykle przyszłościowej i strategicznej infrastruktury wodorowej.

3.2. Budowa i elektrochemiczne podstawy działania

Ogniwa paliwowe to urządzenia elektrochemiczne, które przekształcają energię chemiczną paliwa bezpośrednio w energię elektryczną i ciepło na drodze reakcji utleniania i redukcji. Dzięki przestrzennej separacji tych dwóch reakcji wydłużona zostaje droga transportu elektronów pomiędzy paliwem a utleniaczem, co wymusza przepływ elektronów przez zewnętrzny obwód – od anody do katody. Wytworzony w ten sposób prąd elektryczny może zostać wykorzystany do zasilania dowolnego urządzenia elektrycznego, zanim dotrze do katody. Funkcjonowanie ogniwa wymaga transportu jednego z reagentów w postaci jonowej pomiędzy elektrodami. Proces ten jest możliwy dzięki selektywnie jonoprzewodzącemu elektrolitowi, który jednocześnie zapobiega skracaniu drogi przepływu elektronów wewnątrz ogniwa. Takim elektrolitem separującym obie elektrody w ogniwach paliwowych może być elektrolit stały w postaci polimerowej membrany (w ogniwach PEMFC), ceramicznego spieku (w ogniwach SOFC), w postaci stopionych soli węglanowych metali alkalicznych (w ogniwach MCFC) lub w postaci ciekłego elektrolitu zawieszonego w porowatej matrycy (w ogniwach PAFC i AFC).

Kluczowe dla zrozumienia zasady działania ogniw paliwowych jest szczegółowe przeanalizowanie reakcji elektrochemicznych, zachodzących na poszczególnych elektrodach. Na katodzie zawsze zachodzi reakcja redukcji utleniacza (zazwyczaj tlenu), podczas gdy na anodzie odbywa się proces utleniania paliwa, któremu towarzyszy uwolnienie elektronów. W wyniku reakcji redoks, w ogniwie zasilanym wodorem produktem końcowym jest wyłącznie woda, prąd i ciepło. Lokalizacja powstawania wody – po stronie anody lub katody – zależy od rodzaju elektrolitu, a dokładnie od tego, jakie jony są transportowane pomiędzy elektrodami. Przykładowo, w ogniwach PEMFC (z ang. *polymer electrolyte membrane fuel cell* lub *proton exchange membrane fuel cell*) stosuje się polimerowy elektrolit przewodzący protony powstałe na anodzie (Równanie 5), które po stronie katody rekombinują z elektronami oraz tlenem, tworząc cząsteczki wody (Równanie 6). Natomiast w ogniwach z elektrolitem stałotlenkowym,

takich jak SOFC, przewodzone są aniony tlenowe powstałe w reakcji redukcji na katodzie (Równanie 7). W tym przypadku aniony tlenowe, reagując z wodorem na anodzie (Równanie 8), przekształcane są w wodę z jednoczesnym uwolnieniem elektronów. Niezależnie jednak od rodzaju ogniwa, podstawowe zasady dotyczące działania elektrod pozostają niezmienne: anoda pełni rolę elektrody ujemnej, na której zachodzi proces utleniania i uwolnienia elektronów, natomiast katoda jest elektrodą dodatnią, gdzie odbywa się proces redukcji przy udziale elektronów.

$$H_2 \to 2H^+ + 2e^- \tag{5}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \to H_2O \tag{6}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \to O^{2-} \tag{7}$$

$$H_2 + 0^{2-} \to H_2 0 + 2e^-$$
 (8)

Przedmiotem dalszych rozważań jest szczegółowe omówienie budowy ogniw paliwowych oraz mechanizmów reakcji elektrochemicznych charakterystycznych dla ogniw DFAFC. Konstrukcja takiego ogniwa została szczegółowo przedstawiona na Rysunku 4. Najbardziej zewnętrznym komponentem tego urządzenia są stalowe, kwasoodporne płyty obudowy, tzw. **plyty końcowe**, oznaczone symbolem (1) na Rysunku 4, w których znajdują się otwory na izolowane śruby montażowe. W przedstawionym przykładzie konstrukcji ogniwa DFAFC, będącego przedmiotem analizy niniejszej rozprawy doktorskiej, płyty te pełnią również funkcję kolektorów prądu. W narożach płyt znajdują się gwintowane otwory na śruby, do których podłącza się urządzenie pozwalające na dyssypację określonej ilości prądu i umożliwiające dalszą charakteryzację prądowo-napięciową ogniwa. Do tego celu w niniejszej pracy wykorzystano programowalne, elektroniczne obciążenie prądowe *BK Precision 8510B*. W środkowej części płyt końcowych znajdują się gwintowane otwory do późniejszego montażu króćców wlotowych i wylotowych.

W następnej kolejności w złożeniu ogniwa znajdują się **interkonektory** (2) z wyfrezowanym **układem dystrybucji reagentów** (3). Interkonektory nazywane są również kolektorami prądu ze względu na odbieranie ładunku elektrycznego ze strefy reakcji. Płyty te nazywane są też płytami unipolarnymi (w pojedynczym ogniwie) lub bipolarnymi (w stosie). Nazewnictwo związane z polarnością płyt wynika z warstwowego ułożenia ogniw, które sąsiadując ze sobą uwspólniają interkonektory. Jeśli ogniwa połączone są szeregowo w stosie (zwiększane jest napięcie), to interkonektor z jednej strony ma wyfrezowany układ dystrybucji

paliwa (anoda (-)), zaś z drugiej strony – układ dystrybucji utleniacza (katoda (+)). Z tego względu interkonektor naładowany jest różnoimiennie po obu stronach, stąd nazwa – płyta bipolarna.



Rysunek 4. Schemat rozłożonych komponentów ogniwa paliwowego z polimerową membraną: 1) płyta końcowa (kolektor prądu), 2) interkonektor (płyta unipolarna), 3) układ dystrybucji reagentów, 4) uszczelka, 5) elektroda (anoda), 6) polimerowa membrana przewodząca (nafionowa), wraz z reakcjami elektrochemicznymi zachodzącymi w ogniwie DFAFC.

Kolejną składową ogniwa jest **uszczelka**, oznaczona na Rysunku 4 nr. (4), której grubość musi być skompensowana przez umieszczenie jej we frezie, w płycie interkonektora.

Następnym w kolejności komponentem jest **elektroda** (5), składająca się z warstwy katalitycznej, na której zachodzi reakcja elektrochemiczna, naniesionej na porowaty materiał przewodzący elektronowo. Najczęściej wybieranym materiałem będącym podłożem dla warstwy katalitycznej są tkaniny lub papiery węglowe ze względu na swoją wysoką porowatość i przewodność elektronową [69]. W celu zapewnienia przewodności jonowej warstwy katalitycznej, dodaje się do niej jonomer.

Ostatnim komponentem jest elektrolit, który w niniejszej pracy stanowi **polimerowa membrana protonoprzewodząca** (6). Jednymi z najczęściej stosowanych polimerowych elektrolitów są membrany nafionowe [70].

Przechodząc do analizy energetycznej reakcji elektrochemicznych zachodzących w ogniwie DFAFC, należy rozważyć dwie możliwe ścieżki utleniania kwasu mrówkowego: poprzez mechanizm bezpośredni (dehydrogenację, Równanie 3) oraz pośredni (dehydratację, Równanie 4). W ogniwie DFAFC korzystniejszy jest mechanizm bezpośredni, ponieważ pozwala uniknąć produkcji tlenku węgla, który adsorbując się na katalizatorze zmniejsza powierzchnię aktywną elektrochemicznie, prowadząc do jego zatrucia. Spontaniczność tych reakcji chemicznych można ocenić na podstawie wartości zmiany energii swobodnej Gibbsa $\Delta \hat{g}_{rxn}$, której wartość ujemna wskazuje na samorzutność przemiany. W Tabeli 2 przedstawiono dane termodynamiczne charakteryzujące wspomniane reakcje utleniania kwasu mrówkowego, a także reakcję sumaryczną zachodzącą w ogniwie DFAFC oraz dla porównania, reakcję sumaryczną w ogniwie PEMFC zasilanym wodorem. Dane obejmują zmianę entalpii, entropii i energii swobodnej Gibbsa.

Tabela 2. Wartości zmian termodynamicznych funkcji stanu w reakcjach w ogniwach DFAFC i H₂-PEMFC w warunkach standardowych [71–73]

Reakcje	Równania	$\Delta \hat{h}^0_{ m rxn}$ [kJ/mol]	$\frac{\Delta \hat{s}^{0}_{rxn}}{[J/(mol \cdot K)]}$	$\Delta \hat{g}^{0}_{rxn}$ [kJ/mol]
reakcja sumaryczna H ₂ -PEMFC	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-285,83	-163,23	-237,16
dehydrogenacja	$HCOOH \rightarrow 2H^+ + 2e^- + CO_2$	32,00	224,72	-35,00
dehydratacja	$HCOOH \to CO + H_2O$	29,14	147,71	-14,90
reakcja sumaryczna DFAFC	$HCOOH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-270,30	50,98	-285,50

Z Tabeli 2 wynika, że utlenianie kwasu mrówkowego poprzez dehydrogenację jest mechanizmem preferowanym również termodynamicznie ze względu na niższą wartość $\Delta \hat{g}_{rxn}$. Ze zmiany wartości energii swobodnej Gibbsa można bezpośrednio wyznaczyć standardowe teoretyczne napięcie ogniwa E^0 według Równania 9, z którego wynika, że niższa wartość bezwględna $\Delta \hat{g}_{rxn}$ reakcji pośredniej (dehydratacji) będzie wiązać się z niższym napięciem ogniwa. Obie ścieżki reakcji utleniania kwasu mrówkowego są endotermiczne, ze względu na dodatnie wartości zmiany entalpii $\Delta \hat{h}_{rxn}$. Sumaryczna reakcja w ogniwie DFAFC jest
egzotermiczna. Warto zauważyć, że dodatnia wartość zmiany entropii $\Delta \hat{s}_{rxn}$ implikuje wzrost napięcia teoretycznego ogniwa DFAFC wraz ze wzrostem temperatury według Równania 10. Dla większości reakcji zachodzących w ogniwach paliwowych tendencja ta jest odwrotna – wraz ze wzrostem temperatury napięcie teoretyczne maleje, co obserwuje się na przykładzie ogniwa PEMFC zasilanego wodorem.

$$\mathbf{E}^{0} = -\frac{\Delta \hat{g}^{0}_{\ rxn}}{nF} \tag{9}$$

$$E_T = E^0 + \frac{\Delta \hat{s}^0_{rxn}}{nF} (T - T_0)$$
(10)

Pojedyncze ogniwo paliwowe, niezależnie od swego rodzaju, generuje energię elektryczną o maksymalnym napięciu nieznacznie przekraczającym 1 wolt. Przy wzroście obciażenia prądowego napięcie ogniwa maleje, dlatego też dla zapewnienia wystarczająco wysokiej mocy użytkowej, ogniwa łączy się szeregowo lub równolegle w stosy, aby odpowiednio zwiększyć napięcie lub natężenie prądu. Spadek napięcia ogniwa paliwowego wraz ze wzrostem generowanego prądu wynika z kosztów energetycznych związanych z aktywacją reakcji elektrochemicznych zachodzących w ogniwie. Reakcje te odróżniają się od innych reakcji chemicznych tym, że wiążą się z uwalnianiem lub zużywaniem elektronów [74]. Heterogeniczny charakter tych reakcji wymaga obecności powierzchni umożliwiającej kontakt trzech faz biorących udział w procesie: płynnego reagenta, jonów w elektrolicie oraz elektronów w przewodniku elektronowym. Ze względu na to, że elektrony są uwalniane lub zużywane w reakcji zgodnie z jej stechiometrią to generowany prąd elektryczny jest bezpośrednią miarą szybkości zachodzącej reakcji. Podwyższenie wartości generowanego prądu wymaga zwiększenia szybkości reakcji elektrochemicznej, co wiąże się z wyższymi kosztami energetycznymi ponoszonymi przez układ. Straty te manifestują się w ogniwie w postaci spadku napięcia, określanego mianem nadnapięcia η . Nadnapięcie to różnica między napięciem pracy a napięciem teoretycznym ogniwa. Na Rysunku 5 przedstawiono typowy przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej, na którym zaznaczono trzy obszary, w których dominują kolejno:

 Straty napięcia związane z aktywacją reakcji redoks, rozpatrywane oddzielnie dla katody i anody, opisywane za pomocą równania Butlera – Volmera (B-V). W tym obszarze dominuje nadpotencjał katodowy ze względu na wolniejszą równowagową szybkość reakcji redukcji tlenu od pozostałych reakcji anodowych [75];

- 2) Straty wynikające z oporu transportu jonów i elektronów. Dominuje tutaj opór omowy przewodnika jonowego i transportu ładunku przez powierzchnię międzyfazową. Opór przewodnika elektronowego, tj. interkonektorów stalowych lub grafitowych, jest znacznie mniejszy od oporu membrany. Liniowość krzywej napięciowej wynika z zależności od prawa Ohma, a reprezentacją oporu jest właściwa rezystancja powierzchniowa ogniwa $ASR_{ohm} = R \cdot A [\Omega \cdot cm^2];$
- 3) Straty napięcia związane z ograniczonym transportem masy wynikają z tego, że reakcje elektrochemiczne mogą zachodzić z maksymalną szybkością (tj. gęstością prądu), prowadzącą do całkowitego wykorzystania reagentów przy powierzchni reakcji. Gdy stężenie paliwa lub utleniacza spadnie do zera ze względu na niewystarczający transport masy, osiągana jest wartość prądu granicznego (z ang. *limiting current density*), dla którego napięcie gwałtownie spadnie do zera.

Na Rysunku 5 przedstawiono skrótowo zależności matematyczne opisujące straty napięcia dominujące w danych obszarach. Należy jednak zaznaczyć, że całkowity nadpotencjał (odległość krzywej napięciowej od napięcia teoretycznego E_T) jest sumą wszystkich rodzajów strat napięciowych dla danej gęstości prądu. Poszczególne rodzaje strat napięcia zobrazowano za pomocą krzywych kropkowanych na Rysunku 5.





Rysunek 5. Podział strat napięcia w ogniwie paliwowym na typowym przebiegu charakterystyki prądowo-napięciowej

Różnica pomiędzy teoretycznym napięciem E_T a rzeczywistym napięciem ogniwa bez obciążenia prądowego w tzw. warunkach otwartego ogniwa (OCV z ang. *open circuit voltage*) wynika z własności katalizatora np. z utlenienia jego powierzchni aktywnej, crossoveru i stężenia reagentów, które przy powierzchni reakcji w zaplanowanych warunkach procesowych mogą być mniejsze niż założone w równaniu Nernsta (Równanie 11), z którego korzystamy, aby wyznaczyć teoretyczne napięcie ogniwa dla stężeń reagentów innych niż w stanie standardowym [75].

$$E = E^{0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{produktów}^{\nu_{i}}}{\prod a_{substratów}^{\nu_{i}}}$$
(11)

Równanie 11 dla ogniwa DFAFC przyjmuje postać Równania 12.

$$E = 1.48 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{CO_2} a_{H_2O}}{a_{HCOOH} a_{O_2}^{1/2}}$$
(12)

Gdzie aktywność wody jako czystego składnika równa się 1, aktywność dwutlenku węgla, który powstaje w czystej postaci na anodzie można przybliżyć 1, zaś aktywność tlenu może zostać przybliżona bezwymiarowym ciśnieniem parcjalnym p_i/p_0 , ze względu na ciśnienie bliskie 1 bar. Wykorzystanie powietrza atmosferycznego jako źródła tlenu wymaga zastosowania wartości $a_{o_2} = 0.21$, odpowiadającej jego zawartości w powietrzu.

Pozostanie (Równanie 13):

$$E = 1.48 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{HCOOH} a_{O_2}^{1/2}}$$
(13)

Kinetykę reakcji chemicznych $aA + bB \rightarrow cC + dD$ opisuje się równaniem kinetycznym postaci: $v = k[A]^x[B]^y$, gdzie wykładniki x i y, często przybierają wartości współczynników stechiometrycznych. Występująca w równaniu stała szybkości reakcji nie zależy od stężenia reagentów, zależy natomiast od temperatury. Korzystając z równania Arrheniusa (Równanie 14) [76], które wiąże stałą szybkości reakcji z energią aktywacji reakcji E_a i temperaturą, możemy zapisać Równanie 15 w postaci analogicznej dla reakcji elektrochemicznej, w której energia aktywacji ma postać nadnapięcia η .

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{14}$$

$$j = j_0 \cdot \exp\left(-\frac{\eta}{b}\right) \tag{15}$$

Gdzie stała b określona jest Równaniem 16.

$$b = \frac{\alpha nF}{RT} \tag{16}$$

Uwzględniając, że wypadkowy prąd jest różnicą prądów składowych z reakcji odwracalnych (Równanie 17) i podstawiając parametr *b* do równania Arrheniusa otrzymamy Równanie 18, opisujące uwikłaną zależność gęstości prądu od nadpotencjału (bariery aktywacyjnej).

$$j = j_1 - j_2$$
 (17)

Równanie 18 uwzględnia również parametr asymetryczności bariery energetycznej dla reakcji elektrodowych poprzez współczynnik przeniesienia ładunku α (z ang. *charge transfer coefficient*), liczbę moli wymienianych w reakcji elektronów *n* oraz stałą Faradaya, pozwalającą przeliczyć liczbę moli elektronów na ładunek, który ze sobą niosą [74]. Współczynnik α został po raz pierwszy wprowadzony przez Butlera [77] oraz Erdey-Gruza i Volmera [78] w latach 20. XX w. Równanie 18 nazywamy równaniem Butlera – Volmera.

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right]$$
(18)

Należy zwrócić uwagę, że stała szybkości reakcji elektrochemicznej jest stała dla odpowiadającej jej gęstości prądu. Uwzględniając na danej elektrodzie znormalizowane stężenie substratów względem stężenia w głębi roztworu, w reakcji skierowanej w stronę powstawania produktów i znormalizowane stężenie produktów w reakcji skierowanej w stronę substratów otrzymamy Równanie 19 – zmodyfikowane równanie Butlera-Volmera. Równanie to częściowo bierze pod uwagę wpływ transportu masy na wartości nadpotencjałów. Znormalizowane stężenia reagentów wykorzystane są tutaj jednak do korelacji stałej szybkości reakcji (gęstości prądu) z nadpotencjałem. Jeśli będziemy prowadzić eksperyment przy stałym napięciu (zatem przy stałym nadnapięciu z założeniem niezmienności stabilności katalizatora i pracy w obszarze strat aktywacyjnych), zmieniać się będzie gęstość prądu uzyskiwana z ogniwa paliwowego, zależna od stężenia reagentów poprzez Równanie 19, co upodabnia je częściowo do równania kinetycznego. Oryginalne równanie Butlera-Volmera powstało jednak dla założenia prostych jednocząsteczkowych reakcji elektrochemicznych z udziałem jednego elektronu w warunkach nielimitowanych transportem masy [79].

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \cdot \frac{c_R^*}{c_R^0} - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \frac{c_P^*}{c_P^0} \right]$$
(19)

W obszarze omowym charakterystyki prądowo-napięciowej nadpotencjał wyrażony jest równaniem Ohma według Równania 20:

$$\eta_{ohm}[V] = j \left[\frac{mA}{cm^2}\right] \cdot ASR_{ohm} \left[\Omega \cdot cm^2\right]$$
⁽²⁰⁾

Straty napięcia związane z ograniczonym transportem masy na danej elektrodzie wyznacza się z równania Nernsta (Równanie 11), formułując je dla stężenia wlotowego

i stężenia przy powierzchni reakcji, a następnie wyznaczając różnicę w przewidywanych napięciach (Równanie 21).

$$\eta_{steż} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{c_R^0}\right) - \left(E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{c_R^*}\right)\right) = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_R^0}{c_R^*}\right)$$
(21)

Mając na uwadze przedstawione zależności, zasadnym jest wprowadzenie pojęcia granicznej gęstości prądu, stanowiącej kluczowy parametr w analizie wyników eksperymentalnych. Definiuje się ją jako maksymalną gęstość prądu możliwą do wygenerowania przez ogniwo paliwowe w określonych warunkach transportu masy, przy założeniu całkowitego zużycia jednego z reagentów przy membranie.

Ogniwa paliwowe, zaliczane do grupy mikroreaktorów, charakteryzują się średnicą hydrauliczną kanałów nieprzekraczającą kilku milimetrów. Występujące w nich wartości liczby Reynoldsa mieszczą się zwykle w przedziale 50-500 [80], co potwierdza występowanie przepływu laminarnego (przy kryterium Re<2300 dla przepływu w rurze [81]). W przepływie laminarnym dominuje dyfuzyjny transport masy, opisywany I prawem Ficka dla warunków ustalonej dyfuzji równomolowej i przeciwkierunkowej [82] (Równanie 22).

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc}{dx}$$
(22)

Po założeniu warunków brzegowych dla stężeń reagenta R, c_R^* - przy powierzchni reakcji i c_R^0 w głębi kanału oraz grubości warstwy dyfuzyjnej δ , otrzymuje się Równanie 23, gdzie $D^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{ij}$ określa efektywny współczynnik dyfuzji, uwzględniający wpływ porowatości i krętości porów.

$$J_R = -D^{eff} \frac{c_R^* - c_R^0}{\delta}$$
(23)

Na podstawie II prawa Faradaya można wyprowadzić zależność przedstawioną w Równaniu 24.

$$j = -nFD^{eff} \frac{c_R^* - c_R^0}{\delta}$$
(24)

Dalsze przekształcenie prowadzi do Równania 25.

$$j\delta = nFD^{eff}(c_R^0 - c_R^*) \tag{25}$$

Na podstawie powyższego można sformułować zależność (Równanie 26), opisującą stężenie reagenta przy powierzchni reakcji c_R^* :

$$c_R^* = c_R^0 - \frac{j\delta}{nFD^{eff}} \tag{26}$$

Przy założeniu całkowitego zużycia reagenta R w warstwie katalitycznej, $c_R^* = 0$, otrzymuje się definicję granicznej gęstości prądu j_L wyrażoną Równaniem 27.

$$j_L = nFD^{eff}c_R^0/\delta \tag{27}$$

Zatem stężenie reagenta R w głębi kanału wyrazić można za pomocą Równania 28.

$$c_R^0 = \frac{j_L \delta}{n F D^{eff}} \tag{28}$$

Podstawienie wyprowadzonych zależności, opisujących warunki brzegowe, do Równania 21 prowadzi do otrzymania Równania 29 i wyznaczenia strat napięcia wynikających z ograniczonego transportu dyfuzyjnego (Równanie 30).

$$\frac{c_R^0}{c_R^*} = \frac{j_L}{j_L - j}$$
(29)

$$\eta_{stęż} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \tag{30}$$

3.3. Podsumowanie rozdziału **3**.

W niniejszym rozdziale opisano dotychczasowy rozwój technologii ogniw paliwowych oraz przedstawiono obecny stan tej technologii. Następnie scharakteryzowano poszczególne komponenty ogniwa paliwowego z polimerową membraną przewodzącą na przykładzie ogniwa DFAFC oraz opisano własności reakcji elektrochemicznych zachodzących w tym ogniwie na podstawie zmian wartości termodynamicznych funkcji stanu $\Delta \hat{h}_{rxn}$, $\Delta \hat{s}_{rxn}$ i $\Delta \hat{g}_{rxn}$. Kolejno omówiono poszczególne rodzaje strat napięcia występujących w ogniwie, ich źródła oraz matematyczny opis. Zdefiniowano również graniczną gęstość prądu reprezentującą maksymalne zużycie reagenta w warunkach transportowych przepływu laminarnego.

Projektowanie nowych układów dystrybucji reagentów w ogniwach paliwowych odgrywa kluczową rolę w intensyfikacji transportu masy reagentów do powierzchni reakcji oraz w usuwaniu produktów reakcji, takich jak woda (po stronie katody) czy dwutlenek węgla (po stronie anody). Adhezja pęcherzyków CO₂ oraz kropli wody do powierzchni elektrod znacząco utrudnia transport reagentów do warstwy katalitycznej. Celem badań numerycznych i doświadczalnych przedstawionych w rozdziałach 4 i 5 jest udoskonalenie standardowego serpentynowego układu dystrybucji reagentów po identyfikacji czynników ograniczających maksymalną gęstość mocy ogniwa DFAFC.

Intensyfikacja transportu masy pozwoli na zmniejszenie nadpotencjałów (strat napięcia) w obszarze aktywacyjnym, zgodnie ze zmodyfikowanym równaniem Butlera-Volmera (Równanie 19), lepsze wykorzystanie potencjału katalitycznego stosowanych katalizatorów oraz redukcję nadpotencjałów wynikających z ograniczeń transportu dyfuzyjnego, zgodnie z równaniem Nernsta (Równanie 11 i 30). Efektem tych działań będzie weryfikacja pierwszej hipotezy badawczej, która brzmi: *Lokalna turbulizacja przepływu w układzie serpentynowym zwiększa efektywność transportu masy, prowadząc do wzrostu maksymalnej gęstości mocy ogniwa DFAFC*.

4. Charakterystyka pracy ogniwa DFAFC ze standardowym układem serpentynowym

W niniejszym rozdziale przedstawiono szczegółową analizę warunków hydrodynamicznych w standardowym kanale serpentynowym o przekroju prostokątnym, pełniącym funkcję układu dystrybucji reagentów. Zaprezentowano również wyniki badań eksperymentalnych, mających na celu określenie charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa DFAFC wykorzystującego ten układ. W celu uzasadnienia wyboru geometrii kanału serpentynowego jako układu referencyjnego (standardowego) poddano analizie dotychczasowe badania naukowe dotyczące różnych konfiguracji geometrycznych stosowanych w systemach dystrybucji reagentów.

Dobór geometrii przekroju poprzecznego kanału odgrywa kluczową rolę w procesie projektowania kanałów, ponieważ ma istotny wpływ na warunki transportu masy i sprawność działania ogniwa paliwowego. Najczęściej stosowane przekroje kanałów mają geometrie prostokątne, trójkątne, półokrągłe oraz trapezoidalne. Wpływ geometrii przekroju kanału staje się szczególnie widoczny w zakresie dużych gęstości prądów, w którym głównym ograniczeniem jest efektywność transportu masy. Badania sugerują, że najlepsze parametry pracy ogniwa paliwowego osiągane są dla kanałów o przekroju trójkątnym, następnie półokragłym i prostokątnym [83]. Mohammedi i in. przeprowadzili obszerną analizę numeryczna, obejmująca 30 różnych przekrojów poprzecznych, w której oceniono ich wpływ na gęstość mocy ogniwa, spadki ciśnienia oraz warunki transportu masy [84]. Wyniki tych badań wykazały, że kanały trójkątne charakteryzują się największym spadkiem ciśnienia. Jako przekrój rekomendowany wybrano przekrój trapezowy lub odwrócony trapezowy. Kanały o przekroju trapezowym oraz schodkowe okazały się skuteczniejsze w usuwaniu wody, co pomogło ograniczyć zalewanie kanałów po stronie katody i sprzyjało transportowi gazowych reagentów do warstwy katalitycznej, poprawiając w ten sposób wydajność pracy ogniw w dłuższej perspektywie czasowej. Z kolei kanały o przekroju prostokątnym zapewniają wyższą gestość mocy w krótkookresowym działaniu i pozostają najpopularniejszym rozwiązaniem projektowym [85,86]. Dalsze badania dotyczące kanałów prostokątnych o różnych wymiarach wykazały, że zmniejszenie szerokości kanału oraz zwiększenie szerokości żeber serpentyny zwiększa konwekcję pod żebrami i poprawia wydajność pracy ogniwa paliwowego [87,88].

Zmiana nie tylko przekroju kanałów, ale również ich wzajemnego położenia wpływa istotnie na charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa. Alternatywne układy dystrybucji takie jak układy równoległe, naprzemienne (z ang. interdigitated) oraz spiralne, zostały przeanalizowane przez Wilberforce'a oraz Olabiego [89]. Liu i in. rozszerzyli analize, włączając do niej konfiguracje z pinami oraz kanały serpentynowe, aby ocenić wpływ tych układów na działanie ogniw PEMFC [90]. Spośród licznych geometrii układów szczególnie wyróżnia się układ serpentynowy, który jest powszechnie rekomendowany pod względem spadku ciśnienia, efektywnego usuwania wody oraz stosunkowo równomiernej dystrybucji reagentów wzdłuż ścieżki przepływu [90,91]. We wspomnianych badaniach porównywano układy z pojedynczą serpentyną oraz ich wielokrotnymi wystąpieniami [90,91]. Przepływ w konfiguracji z pojedynczą serpentyną charakteryzuje się większym spadkiem ciśnienia oraz większymi strumieniami konwekcyjnymi w strefie porowatej pomiędzy sąsiadującymi kanałami pod żebrami [91]. Sachin i in. przeprowadzili zarówno symulacje numeryczne, jak i badania eksperymentalne, porównujące układ z pojedynczą serpentyną z układem w formie plastra miodu w ogniwie DMFC [92]. Wyniki badań wykazały, że struktura plastra miodu jest korzystniejszym rozwiązaniem. Yang oraz Zhao pokazali, że układ równoległych kanałów blokowany jest przez pęcherze CO₂ na anodzie ogniwa DMFC, czego nie zaobserwowano dotychczas w przypadku zastosowania konfiguracji serpentynowej [93]. W ramach badań numerycznych dotyczących bezmembranowego ogniwa paliwowego na kwas mrówkowy (z przepływającym elektrolitem zamiast membrany) za najbardziej korzystne rozwiązanie uznano serpentynowy kanał o stopniowo poszerzającym się przekroju [94]. Ponadto wykazano, że kanały serpentynowe skutecznie wspomagają usuwanie pęcherzy gazu po stronie anody ogniwa DMFC [95].

Powyższy przegląd literatury ukazuje dużą różnorodność stosowanych konfiguracji geometrycznych, porównywanych z układem serpentynowym, którego zalety są często podkreślane i który nadal cieszy się największą popularnością. W związku z tym zdecydowano się przyjąć układ z pojedynczą serpentyną jako układ referencyjny dla dalszych modyfikacji geometrii.

4.1. Modelowanie pracy ogniwa DFAFC z wykorzystaniem CFD

Obliczeniowa mechanika płynów, w skrócie CFD (z ang. *Computational Fluid Dynamics*) jako narzędzie w projektowaniu inżynierskim pozwala weryfikować nowe koncepcje technologiczne oraz analizować je w sposób niezwykle drobiazgowy i sparametryzowany w wirtualnych eksperymentach. Wykorzystanie posiadanych zasobów obliczeniowych do badań podstawowych czy optymalizacji procesów pozwala obniżyć koszty eksperymentalnych poszukiwań efektywniejszych rozwiązań technologicznych.

Analiza CFD znalazła szczególne zastosowanie w badaniach ogniw paliwowych, umożliwiając symulację procesów transportu masy, wymiany ciepła oraz przepływów wielofazowych. Ze względu na wieloskalowy charakter procesów determinujących pracę ogniw paliwowych, ich pełna wirtualna analiza z uwzględnieniem przepływów dwufazowych wiąże się z wysokimi kosztami obliczeniowymi. W prezentowanej pracy wykorzystano oprogramowanie ANSYS Fluent, które oferuje trzy wbudowane modele dedykowane do symulacji procesów w ogniwach PEMFC, SOFC i elektrolizerach. Modele te charakteryzują się złożoną implementacją dodatkowych równań wpływających na transport pasywnych skalarów (UDS z ang. user defined scalars), takich jak potencjał elektronowy i protonowy, ciśnienie kapilarne czy zawartość wody w fazie gazowej i ciekłej, oraz licznych funkcji użytkownika (UDF z ang. user defined functions) opisujących zjawiska kondensacji, transportu kapilarnego, przewodności membrany czy dostępności powierzchni elektrody [96]. Istotna właściwością skalarów pasywnych jest ich jednokierunkowe oddziaływanie z modelem – parametry te wykorzystują rozkład pola prędkości, temperatury i ciśnienia, nie modyfikując go bezpośrednio. Modele te są dedykowane ogniwom paliwowym zasilanym gazowymi reagentami. Ze względu na brak możliwości zmiany wodoru na inne paliwo w bibliotece pemfc.h wykorzystanie tych modeli do ogniw zasilanych ciekłymi paliwami jest obecnie niemożliwe. Przykład implementacji modelu PEMFC w oprogramowaniu ANSYS Fluent przy wykorzystaniu UDSów i UDFów ukazuje możliwość separacji procesów elektrochemicznych od transportowych. W publikacji Arifa, Cheunga i Andrewsa [97] przedstawiono usystematyzowaną procedurę kalibracji współczynników w równaniach typu UDF w niniejszym modelu PEMFC we Fluencie. Po pogłębionej analizie tej pracy można zauważyć, że odpowiednie dopasowanie wartości parametrów teoretycznych w równaniach (o ile nie posiadano parametrów doświadczalnych) wymagało przeprowadzenia co najmniej 9 symulacji (odpowiadającym 9 punktom na krzywej prądowo-napięciowej) dla każdej testowanej wartości ustalanego parametru. W każdym z tych przypadków pola ciśnienia, prędkości i temperatury pozostawały takie same. Ukazuje to problem czasochłonności i istotnego kosztu obliczeniowego. Niemniej jednak zastosowanie pewnych uproszczeń i zogniskowanie analizy na konkretnym procesie pozwala zmniejszyć ten koszt obliczeniowy.

W niniejszej rozprawie doktorskiej skoncentrowano się na analizie wpływu geometrii układu dystrybucji na transport masy kwasu mrówkowego do powierzchni reakcji po stronie anody oraz na koszcie energetycznym związanym ze spadkiem ciśnienia w kanale. W pierwszej kolejności poddano analizie standardowy układ serpentynowy, który odzwierciedlał układ eksperymentalny. W celu oceny warunków hydrodynamicznych przepływu oraz rozkładu stężenia kwasu mrówkowego w anodzie ogniwa DFAFC przeprowadzono trójwymiarowe symulacje CFD. Domenę obliczeniową, przedstawioną na Rysunku 6, stanowią: kanał przepływowy, warstwa porowatej tkaniny węglowej oraz cienka warstwa katalizatora przylegająca do membrany. Szczegółowe wymiary układu zostały zaprezentowane w Załączniku 1. Właściwości fizyczne komponentów oraz kwasu mrówkowego zestawiono w Tabeli 3. Porowatość tkaniny węglowej przyjęto na podstawie danych z pracy Jayakumar i in. [98], a całkowitą grubość warstwy dyfuzyjnej określono w oparciu o zmierzoną grubość warstwy katalizatora oraz dane techniczne czystej tkaniny węglowej [99]. Grubość warstwy katalizatora określono na podstawie pomiarów na obrazach SEM przekroju anody (Rysunek 7).



Rysunek 6. Geometria domeny obliczeniowej reprezentująca objętość płynu w standardowym kanale serpentynowym wraz z wymiarami [mm] [100]



Rysunek 7. Obraz SEM przekroju anody.

Tabela 3. Właściwości fizyczne porowatej anody i kwasu mrówkowego	[100]
---	-------

Porowatość anody, ε [–]	0,6
Przepuszczalność tkaniny węglowej, <i>K</i> [m ²][101]	$6,94 \times 10^{-11}$
Grubość warstwy dyfuzyjnej δ [m]	$4,6 imes 10^{-4}$
Grubość warstwy katalizatora [m]	$9,6 \times 10^{-5}$
$D_{FA,H_2O} [\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}] [102]$	$1,37 \times 10^{-9}$
$\rho_{30^{\circ}C} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] [103]$	1027
μ [Pa · s] [103]	$8,86 \times 10^{-4}$
$C_0 [\mathrm{mol} \cdot \mathrm{dm}^{-3}]$	3,0

4.1.1. Założenia i równania konstytutywne w modelu CFD

Ruch płynu w mechanice płynów opisywany jest układem fundamentalnych równań różniczkowych cząstkowych: równaniem ciągłości (Równanie 31) oraz wektorowym równaniem Naviera-Stokesa (Równanie 32), opisującym zasadę zachowania pędu, rozszerzonym o człon źródłowy \vec{F} , uwzględniający opór przepływu przez ośrodek porowaty w badanym przypadku. Równanie 33, opisujące człon \vec{F} , z lewej strony zawiera człon opisany prawem Darcy'ego, a z prawej człon inercyjny, reprezentujący wpływ energii kinetycznej wprowadzony przez Forchheimera [104]. Człon Forchheimera, w rozważanych symulacjach przepływu w kanałach interkonektora ogniwa DFAFC, został pominięty ze względu na przepływ prostopadły do ośrodka porowatego, charakteryzujący się wartością liczby Reynoldsa

(Równanie 34) mniejszą od 10 [105]. W analizowanym przypadku dominuje laminarny przepływ w kanałach, równoległy do porowatej elektrody, co potwierdza wartość liczby Reynoldsa wynosząca 19 przy strumieniu wlotowym Q = 1 ml/min. Transport kwasu mrówkowego opisuje dodatkowe równanie konwekcji-dyfuzji, uwzględniające jego ułamek masowy ω i człon źródłowy S_{FA} związany z reakcją chemiczną (Równanie 35). Zużywanie kwasu mrówkowego w reakcji utleniania zostało zaimplementowane za pomocą funkcji własnej użytkownika (UDF) w postaci Równania 36. Zmiany stężenia kwasu mrówkowego w płynie monitorowano poprzez implementację ułamka masowego jako skalara zdefiniowanego przez użytkownika (UDS), zakładając, że dla analizowanych warunków prądowych zużycie kwasu nie wpłynie istotnie na zmianę gęstości płynu.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) = 0 \tag{31}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{v}) + \nabla(\rho\vec{v}\vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\bar{\bar{\tau}}) + \rho\vec{g} + \vec{F}$$
(32)

$$\vec{F} = -\left(\frac{\mu}{K}\vec{v} + C_2\frac{1}{2}\rho|\vec{v}|\vec{v}\right)$$
(33)

$$Re = \frac{v \cdot d_h \cdot \rho}{\mu} \tag{34}$$

$$\frac{\partial \rho \omega}{\partial t} + \nabla (\rho \vec{v} \omega - \rho D \nabla \omega) = S_{FA}$$
(35)

$$S_{FA} = \frac{I}{nFV_{CL}} \cdot M_{FA} \left[\frac{kg}{m^3 s}\right]$$
(36)

Równania 31,32 i 35 mają postać nieliniowych równań różniczkowych cząstkowych, których rozwiązanie analityczne jest możliwe jedynie dla uproszczonych przypadków geometrycznych i warunków brzegowych. W rzeczywistych zastosowaniach inżynierskich konieczne jest wykorzystanie metod numerycznych. W obliczeniowej mechanice płynów (CFD) domeną obliczeniową jest przestrzeń wypełniona płynem. W niniejszym przypadku jest to objętość kanałów przepływowych w interkonektorze wraz z porowatą elektrodą. Objętość ta jest dyskretyzowana za pomocą siatki numerycznej na mniejsze objętości kontrolne zawierające węzły obliczeniowe. Dzięki dyskretyzacji możliwe jest przybliżenie pochodnych

cząstkowych różnicami skończonymi i przekształcenie ich w układ równań algebraicznych. Dyskretyzacja przestrzeni może być realizowana różnymi metodami: metodą różnic skończonych (FDM), metodą objętości skończonych (FVM) oraz metodą elementów skończonych (FEM). W metodzie objętości skończonych, dominującej w komercyjnych kodach CFD (np. w ANSYS Fluent), równania całkowane są po objętościach kontrolnych. Wartości zmiennych (np. prędkości, ciśnienia) oraz ich strumienie wyznaczane są na ścianach objętości poprzez interpolację między węzłami siatki z wykorzystaniem schematów interpolacji. W niniejszej pracy zastosowano interpolacje: Least Squares Cell based dla gradientu i second-order upwind dla pozostałych zmiennych. Otrzymany układ równań algebraicznych rozwiązywany jest metodami iteracyjnymi. W symulacjach niniejszej pracy zastosowano segregowany algorytm SIMPLE (z ang. *semi-implicit method for pressure-linked equations*), który stanowi iteracyjną procedurę sprzężenia ciśnienia i prędkości, w każdej iteracji algorytm oblicza poprawkę ciśnienia na podstawie równania ciągłości, a następnie koryguje pola prędkości i ciśnienia, wymuszając ich zgodność z zasadą zachowania masy.

Poniżej podsumowano założenia przyjęte w symulacjach obliczeniowych:

- Stan ustalony przepływu
- Siła grawitacji działająca wzdłuż długości kanału
- Warunki izotermiczne
- Przepływ laminarny (Re = 19 dla Q = 1 ml/min)
- Izotropowy ośrodek porowaty
- Warstwa katalizatora stanowiąca część tkaniny węglowej o takich samych właściwościach fizycznych
- Przepływ jednofazowy
- Pominięcie transportu wody w membranie oraz przenikania paliwa, z koncentracją głównie na warunkach hydrodynamicznych przepływu po stronie anody

Założenie o przepływie jednofazowym przyjęto w celu redukcji kosztu obliczeniowego dla trójwymiarowego modelu całego układu serpentynowego, który już wymaga zapewnienia siatki obliczeniowej o znacznej liczbie komórek, umożliwiającej odwzorowanie parabolicznego profilu prędkości w przepływie laminarnym. Taka konstrukcja siatki pozwala

na wiarygodną symulację dyfuzji fizycznej przy jednoczesnym uniknięciu zaburzeń wyników przez dyfuzję numeryczną.

Założenie o izotermiczności układu wynika z kilku czynników. W układzie eksperymentalnym, którego model ma być odwzorowaniem, zastosowano duży nadmiar powietrza po stronie katody (1240 ml/min), który odbiera ciepło powstające w egzotermicznej reakcji katodowej, ograniczając tym samym strumień cieplny w kierunku anody. Dodatkowo, reakcja zachodząca na anodzie ma charakter endotermiczny, a cały układ podczas badań eksperymentalnych jest utrzymywany w temperaturze 30°C.

Warunki brzegowe dla symulacji zostały zaimplementowane w postaci zadania prędkości wlotowej (*velocity-inlet*) dla określonego strumienia wlotowego Q i ciśnienia atmosferycznego na wylocie (*pressure-outlet*). Zaś ośrodek porowaty został zdefiniowany w *Cell zone conditions* z parametrem porowatości i oporu lepkościowego, równemu odwrotności przepuszczalności. Reakcja chemiczna została zaimplementowana w formie UDFa jako człon źródłowy (*source-term*) w objętości warstwy katalitycznej z uwzględnieniem warunku nieujemnych wartości stężenia.

4.1.2. Siatka numeryczna i niezależność wyników od liczby komórek obliczeniowych

W celu zapewnienia wysokiej dokładności obliczeń, siatka numeryczna dla analizowanej geometrii została odpowiednio zagęszczona w rejonie warstwy katalizatora. Wynikało to z konieczności precyzyjnego odwzorowania znacznych gradientów stężenia reagenta w ośrodku porowatym. Ze względu na paraboliczny profil prędkości w przepływie laminarnym, siatka została równomiernie rozłożona na wysokości i szerokości kanału. W domenie obliczeniowej zastosowano siatkę ortogonalną.

Analizę niezależności wyników od zastosowanej siatki przeprowadzono, porównując wyniki uzyskane dla trzech różnych wariantów siatki w przypadku przepływu kwasu wynoszącego 1,0 ml/min przy stałym obciążeniu prądowym 0,2 A. Różnice procentowe otrzymanych wyników zestawiono w Tabeli 4. Zwiększenie liczby komórek obliczeniowych z 3 222 000 do 3 708 000 (wzrost o 15%) oraz do 11 283 000 (wzrost o 204%) nie wpłynęło znacząco na uzyskiwane wyniki, a zaobserwowane różnice nie przekraczały 1,15%. W związku z tym do dalszych symulacji wybrano siatkę zawierającą 3 708 000 komórek, która zapewniała odpowiedni kompromis pomiędzy precyzją a efektywnością obliczeniową. Szczegółowe parametry jakościowe wybranej siatki zostały przedstawione w Tabeli 5.

 Tabela 4. Różnice procentowe wyników uzyskanych dla różnych siatek w standardowym

 kanale serpentynowym [100]

Standardowy układ serpentynowy				
	procentowa różnica w wynikach [%]			
Liczba komórek	ΔP	ν	Yout	Утет
3 222 000	-	-	-	-
3 708 000	0,02	0,43	0,07	0,80
11 283 000	0,92	1,14	0,00	0,04

Tabela 5. Parametry jakości zastosowanej siatki w standardowym kanale serpentynowym [100]

Parametry jakości siatki				
Liczba	Maksymalna	Maksymalny współczynnik	Minimalna jakość	
komórek	skośność [-]	proporcjonalności (aspect ratio) [-]	ortogonalna [-]	
3708000	0,35	7,39	0,76	

4.1.3. Wyniki symulacji CFD dla standardowego kanału serpentynowego

Proces elektrochemicznego utleniania kwasu mrówkowego jest reakcją heterogeniczną, która zachodzi w cienkiej warstwie katalitycznej znajdującej się bezpośrednio przy membranie. Skuteczny transport masy do tej warstwy jest zatem kluczowym czynnikiem determinującym wydajność procesu. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie, przedstawiony na Rysunku 8 ilustruje, że transport masy w porowatej elektrodzie jest zdominowany przez proces dyfuzji. W konsekwencji, w znacznej części powierzchni membrany stężenie paliwa osiąga wartość równą połowie stężenia włotowego. Pogłębiona analiza Rysunku 8 pozwala zidentyfikować dwie charakterystyczne strefy niedoboru paliwa, zlokalizowane na końcach przekątnej łączącej lewy górny róg geometrii z prawym dolnym. Jest to szczególnie widoczne między pierwszym a drugim kanałem w górnej części ogniwa, co świadczy o tym, że czas potrzebny na transport masy drogą dyfuzyjną znacznie przewyższa czas przebywania elementów płynu w odcinkach serpentyny, w których występuje niedobór paliwa. W dalszych segmentach serpentyny odległość między sąsiednimi kanałami jest mniejsza (0,80 mm), co zapewnia dopływ świeżego paliwa i zwiększa gradient stężenia pomiędzy elektrodą a kanałem. W efekcie transport dyfuzyjny staje się efektywniejszy.



Rysunek 8. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego [mol·dm⁻³] przy membranie dla natężenia przepływu Q = 0,1 ml/min oraz prądu I = 0,2 A [100]

Można także zaobserwować lokalne maksima stężenia kwasu pomiędzy sąsiednimi kanałami, wynikające z transportu konwekcyjnego, spowodowanego gradientem ciśnienia pomiędzy kanałami oraz intensyfikacją przepływu konwekcyjnego w obszarach zagięć serpentyny. W tych miejscach płyn zderza się ze ściankami kanałów, a następnie przepływa pod żebrem serpentyny przez porowatą tkaninę węglową, co zostało zilustrowane na Rysunku 9. Efekt ten jest szczególnie wyraźny w górnej części ogniwa DFAFC, gdzie ciecz przemieszcza się najkrótszą drogą do wylotu, kierując się zgodnie z najwyższym gradientem ciśnienia występującym wzdłuż tej ścieżki. Wraz ze wzrostem długości drogi przepływu płynu lokalne maksymalne wartości stężenia kwasu stają się coraz mniej wyraźne w środkowych segmentach serpentyny (Rysunek 8). Ponadto lokalizacje tych maksimów przesuwają się w kierunku górnej części DFAFC. W rezultacie powierzchnia przy membranie, znajdująca się poniżej przekątnej łączącej wlot z wylotem, charakteryzuje się niższym stężeniem paliwa w porównaniu z pozostałym obszarem.



Rysunek 9. (a) Rozkład stężenia kwasu mrówkowego w kanałach oraz w porowatej anodzie, (b) wektory prędkości nałożone na rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie dla Q = 0,1 ml/min oraz I = 0,2 A [100]

Rysunek 10a przedstawia molowe stężenie kwasu mrówkowego wzdłuż całej drogi przepływu, wzdłuż osi kanałów, na powierzchni międzyfazowej kanał–elektroda dla różnych strumieni wlotowych paliwa. Przerywane linie oddzielają sąsiadujące ze sobą kanały. Stężenie kwasu na powierzchni międzyfazowej wpływa na transport dyfuzyjny poprzez gradient stężenia między kanałem a ośrodkiem porowatym, zgodnie z I prawem Ficka (Równanie 37). Zwiększenie objętościowego strumienia paliwa prowadzi do wzrostu stężenia kwasu wzdłuż ścieżki przepływu oraz do nasilenia strumienia dyfuzyjnego. Maksymalne stężenia paliwa zlokalizowane są na końcach każdego załamania serpentyny dla przepływu wynoszącego Q = 1,0 ml/min. W przypadku Q = 0,35 ml/min zaobserwowano podobny trend, z wyjątkiem obszaru łączącego drugi i trzeci kanał. Dla przepływu 0,1 ml/min maksima stężeń znajdują się powyżej przekątnej, która łączy włot z wylotem, co zostało wcześniej opisane podczas omawiania Rysunku 8. Objętościowy strumień włotowy odgrywa kluczową rolę w procesach konwekcji-dyfuzji, poprzez oddziaływanie na prędkość w ośrodku porowatym. W celu oszacowania tego wpływu, gęstość strumienia konwekcyjnego obliczono zgodnie z Równaniem 38 na powierzchni międzyfazowej kanał–elektroda wzdłuż drogi przepływu

w osi kanału. Dodatnie wartości gęstości strumienia konwekcyjnego oznaczają, że kierunek strumienia skierowany jest w głąb ośrodka porowatego. Wyniki dla różnych strumieni wlotowych kwasu przedstawiono na Rysunku 10b. Największe wartości bezwzględne gęstości strumienia konwekcyjnego zaobserwowano przy każdym załamaniu serpentyny. Wzdłuż osi kanału kierunek strumienia konwekcyjnego zmienia się w przybliżeniu w połowie długości kanału, w wyniku oddziaływania napływającego strumienia kwasu mrówkowego z sąsiadującego kanału, jak pokazano na Rysunku 9b. Wzrost natężenia objętościowego strumienia wlotowego paliwa zwiększa udział transportu konwekcyjnego, co skutkuje poprawą transportu masy.

$$q_{diff} = -\rho D_{FA,H_2O} \frac{d\omega}{dz}$$
(37)

$$q_{conv} = \rho \cdot (-v_z) \cdot \omega \tag{38}$$



Rysunek 10. (a) Molowe stężenie kwasu mrówkowego wzdłuż drogi przepływu w osi kanału, na powierzchni międzyfazowej kanał–anoda, dla różnych natężeń przepływu kwasu mrówkowego pod obciążeniem I = 0,2 A; (b) Gęstość strumienia konwekcyjnego wzdłuż drogi przepływu w osi kanału, na powierzchni międzyfazowej kanał–anoda, dla różnych natężeń przepływu kwasu mrówkowego pod obciążeniem I = 0,2 A [100]

4.2. Eksperymentalna charakterystyka pracy ogniwa DFAFC ze standardowym układem serpentynowym

4.2.1. Metodyka doświadczalna

W celu przeprowadzenia badań doświadczalnych nad ogniwem DFAFC z układem dystrybucji o geometrii standardowego kanału serpentynowego konieczne było wcześniejsze przygotowanie elektrod, kondycjonowanie membran, montaż ogniwa i przygotowanie stanowiska badawczego. W dalszej części tego rozdziału zostanie również opisana procedura przeprowadzania doświadczeń i wyznaczania charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa paliwowego.

4.2.1. Materiały

Elektrodę katodową przygotowano z tkaniny węglowej *Carbon Cloth CC4 Wet Proofed*, hydrofobizowanej teflonem (30% PTFE) (Fuel Cell Store, USA). Do przygotowania tuszu katalitycznego wykorzystano komercyjny katalizator o stężeniu 40% wag. platyny na nośniku węglowym *Vulcan XC-72R* (Premetek, USA). Elektroda anodowa została przygotowana z tkaniny *Carbon Cloth CC6 Plain* (Fuel Cell Store, USA). Do przygotowania tuszu anodowego wykorzystano komercyjny katalizator zawierający 20% wag. palladu na nośniku węglowym *Vulcan XC-72R* (Premetek, USA). Do badań wykorzystano nafionową membranę przewodzącą protony *Nafion 117* (Ion Power, Niemcy). Uszczelnienie ogniwa DFAFC zapewniały uszczelki wykonane z Vitonu.

4.2.2. Odczynniki

Do wszystkich procedur używano ultra czystej wody (0,05 μ S). Roztwory kwasu mrówkowego przygotowano z 85% kwasu mrówkowego (Avantor, czystość cz.d.a., Polska). Do kondycjonowania membrany używano dwóch roztworów: 5% wodnego roztworu nadtlenku wodoru (H₂O₂) oraz 0,5 M roztworu kwasu siarkowego (VI) (H₂SO₄). Roztwory te przygotowano z roztworów 30% H₂O₂ i 99,7% H₂SO₄, dostarczonych przez firmę Chempur (cz.d.a., Polska). Jako fazę przewodzącą jony oraz lepiszcze do przygotowania tuszu katalitycznego wykorzystano dyspersję nafionową 5% wag., *D521CS* (The Chemours Company, dystrybuowaną przez Ion Power, Niemcy).

4.2.3. Przygotowanie elektrod

Tusze katalityczne przygotowywano oddzielnie dla anody i katody, stosując następujący protokół. W pierwszym etapie 25 mg katalizatora Pd/Vulcan oraz 70,2 mg katalizatora Pt/Vulcan dyspergowano w wodzie oczyszczonej metodą odwróconej osmozy za pomocą płuczki ultradźwiękowej przez 15 minut. Następnie do uzyskanych zawiesin dodano dyspersję nafionową (120 µL dla anody i 440 µL dla katody). Proces traktowania ultradźwiękami kontynuowano przez kolejne 30 minut w celu uzyskania jednorodnych tuszy. Gotowe tusze katalityczne nanoszono na tkaniny węglowe za pomocą małego pędzla, przy czym każdą kolejną warstwę nanoszono po wysuszeniu poprzedniej nagrzewnicą. Po zakończeniu aplikacji tuszu elektrody poddano końcowemu procesowi suszenia w temperaturze 130 °C pod ciśnieniem 0,3 MPa na płycie grzejnej. Proces ten zapewnił trwałość warstw katalitycznych oraz odpowiednią strukturę materiału elektrodowego. Końcowa zawartość nafionu w warstwach katalitycznych anody i katody wynosiła odpowiednio 18,3% oraz 22,6%. Masy odważonych katalizatorów zostały dobrane tak, aby na koniec uzyskać masową gęstość pokrycia metalem odpowiednio 0,5 mg/cm² dla anody (pallad) oraz 3 mg/cm² dla katody (platyna), uwzględniając maksymalnie 30% strat tuszu w procesie nanoszenia.

4.2.4. Kondycjonowanie membran

Równocześnie z przygotowaniem elektrod, przeprowadzono kondycjonowanie membrany nafionowej zgodnie z następującą procedurą. W pierwszym etapie membranę nawilżano w wodzie w temperaturze 100 °C przez 15 minut. Następnie traktowano ją 5% roztworem nadtlenku wodoru w temperaturze 100 °C przez 45 minut. Etap ten pozwolił na oczyszczenie membraną z zanieczyszczeń organicznych, co znalazło odzwierciedlenie w jej wyglądzie – membrana, wcześniej cechująca się brązowym zabarwieniem, stała się całkowicie przezroczysta. Po etapie oczyszczania membranę przepłukiwano w wodzie w temperaturze 100 °C przez 30 minut, aby usunąć pozostałości nadtlenku wodoru i ewentualnych zanieczyszczeń. W kolejnym kroku membranę wygrzewano w 0,5 M roztworze kwasu siarkowego (VI) w temperaturze 100 °C przez 45 minut w celu poprawy przewodnictwa protonowego. Ostatecznie membranę ponownie przepłukiwano w wodzie, tym razem w temperaturze 80 °C przez 45 minut, w celu usunięcia resztek kwasu i przygotowania membrany do dalszego wykorzystania w ogniwie paliwowym. Wszystkie etapy kondycjonowania przeprowadzono w krystalizatorach o pojemności 250 cm³, pod przykryciem, na płycie grzejnej, umieszczonej w dygestorium.

4.2.5. Montaż ogniwa paliwowego

Ogniwo DFAFC zostało zmontowane z wykorzystaniem grafitowych interkonektorów z wyfrezowanymi kanałami przepływowymi o standardowym układzie serpentynowym, przedstawionymi na Rysunku 11a. Na Rysunku 11b przedstawiono zdjęcie komponentów ogniwa podczas montażu. Jeden z interkonektorów zawierał otwór na elektrodę referencyjną, którą stosuje się do oddzielnego pomiaru nadpotencjału na wybranej elektrodzie ogniwa. W eksperymentach postanowiono wykorzystać taki układ ze względu na częste stosowanie elektrodę referencyjną znajduje się w narożu najbardziej oddalonym od wylotu i zachodzi na pierwszy kanał oddalony od pozostałej części serpentyny, aby zminimalizować wpływ otworu na pracę ogniwa. Niemniej jednak w dalszej części badań zostanie również przebadane ogniwo DFAFC z grafitowymi interkonektorami o takim samym układzie dystrybucji, ale bez otworu referencyjnego, aby zweryfikować rzeczywisty wpływ otworu na pracę ogniwa.

Aktywna powierzchnia elektrod ogniwa DFAFC, ograniczona przez powierzchnię serpentynowego układu dystrybucji, wynosiła 5,66 cm². Ze względu na fakt, że siła docisku płyt grafitowych wpływa na rezystancję wewnętrzną ogniwa oraz jego wydajność, wszystkie śruby montażowe dokręcano wkrętakiem dynamometrycznym z momentem siły wynoszącym 50 cN·m. Schemat stanowiska badawczego został przedstawiony na Rysunku 12. Podczas eksperymentów kwas mrówkowy był dostarczany do anody ogniwa DFAFC za pomocą pompy strzykawkowej KD Scientific Legato 270, co zapewniało stabilny, pozbawiony pulsacji przepływ paliwa. Z kolei powietrze zasilające katodę podawano przy użyciu pompy membranowej, utrzymując stałe natężenie przepływu wynoszące 1240 ml/min. Wartość ta pozostawała stała, podczas gdy natężenie przepływu kwasu było zmieniane dla poszczególnych eksperymentów. Reagenty podawano do ogniwa przeciwprądowo. Podczas eksperymentów ogniwo DFAFC było podgrzewane do temperatury 30 °C na płycie grzejnej. Temperatura układu monitorowana była za pomocą pirometru. Ze względu na zbliżoną temperaturę otoczenia do temperatury prowadzenia eksperymentu nie obserwowano znacznych strat ciepła do otoczenia. Ogniwo DFAFC zostało podłaczone do programowalnego obciażenia pradowego oraz systemu akwizycji danych firmy Agilent 34970A, który umożliwiał precyzyjny pomiar napięcia ogniwa pod zadanym obciążeniem prądowym. Charakterystyki prądowo-napięciowe (C-V) uzyskiwano poprzez skanowanie odpowiedzi napięciowej ogniwa DFAFC w zakresie prądowym od 0 do 1 A lub do momentu, w którym napięcie gwałtownie spadało w wyniku

niewystarczającego transportu masy reagentów. Rejestrację charakterystyk C–V rozpoczynano po stabilizacji napięcia w obwodzie otwartym (OCV) dla badanego natężenia przepływu kwasu. Każdy punkt na krzywej C–V odpowiadał uśrednionej wartości napięcia na podstawie pięciu pomiarów, wykonywanych w odstępach 2-sekundowych.



Rysunek 11. (a) Grafitowe interkonektory ze standardowym układem dystrybucji; wloty i wyloty poprowadzone z tyłu płyty, prostopadle do serpentyny, (b) zdjęcie komponentów ogniwa



Rysunek 12. Widok stanowiska badawczego: system akwizycji danych Agilent (1), rezystor referencyjny (2), ogniwo DFAFC (3), programowalne obciążenie prądowe (4), pompa membranowa (5), płyta grzewcza (6) oraz pompa strzykawkowa (7)

4.2.6. Wyniki badań doświadczalnych na ogniwie DFAFC ze standardowym układem serpentynowym

W celu oceny parametrów pracy ogniwa DFAFC ze standardowym, serpentynowym układem dystrybucji reagentów wyznaczono doświadczalnie charakterystyki prądowonapieciowe w różnych warunkach procesowych. Zakres badań obejmował analizę wpływu natężenia przepływu kwasu mrówkowego o stężeniach 3,0 M oraz 9,0 M w przedziale 0,1-9,0 ml/min, co zaprezentowano na Rysunkach 13a i 13b. W celu zapewnienia powtarzalności wyników wszystkie pomiary przeprowadzono z zastosowaniem tej samej pary elektrod, zachowując niezmienne parametry fizykochemiczne warstw katalitycznych, a wszystkie wartości gęstości prądu i mocy odniesiono do masy nałożonego palladu na elektrodę. Na wszystkich wykresach uwzględniono słupki błędów dla uśrednionych wartości napięcia i mocy, jednak ich wysokość jest zbliżona do rozmiarów znaczników, co może ograniczać ich widoczność. Metodyka doświadczalna zakładała rozpoczęcie pomiarów od najniższego stężenia kwasu i od najmniejszego przepływu w kierunku wzrostu tych parametrów, zaczynając od strumienia przepływu. Zaobserwowano, że dla 3-molowego roztworu kwasu wzrost natężenia przepływu w zakresie 0,1-3,0 ml/min skutkował poprawą wydajności pracy ogniwa, natomiast dalsze zwiększenie przepływu do 9,0 ml/min prowadziło do obniżenia maksimum gęstości mocy układu. W przypadku zastosowania 9-molowego roztworu kwasu odnotowano systematyczny spadek gęstości mocy wraz ze wzrostem natężenia przepływu, co można przypisać intensyfikacji zjawiska przenikania paliwa przez membranę tzw. crossoveru. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że natężenie przepływu kwasu Q=1,0 ml/min zapewnia stabilne parametry pracy ogniwa, zapewniając drugą najwyższą co do wartości maksymalną gęstość mocy dla obu badanych stężeń. Z tego względu natężenie Q=1,0 ml/min wybrano do dalszych badań, których celem było określenie wpływu stężenia kwasu mrówkowego w szerszym zakresie stężeń od 0,3 do 9,0 M (Rysunek 13c). Analiza wyników wykazała, że najwyższą gęstość mocy ogniwa DFAFC uzyskano dla stężenia 3,0 M przy ustalonym natężeniu przepływu Q=1,0 ml/min. Interesującą obserwacją było wystąpienie zbliżonych wartości maksymalnych gęstości mocy dla skrajnych stężeń kwasu, 0,3 M i 9,0 M, przy czym roztwór o wyższym stężeniu charakteryzował się szerszym zakresem osiąganych gęstości prądu. W przypadku najniższego badanego stężenia (0,3 M FA) zaobserwowano wczesne wystąpienie zjawiska polaryzacji stężeniowej (gwałtownych stężeniowych strat napięcia), co można wytłumaczyć zbyt niskim stężeniem reagenta oraz ograniczeniami w transporcie masy do powierzchni reakcyjnej.



Rysunek 13. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz gęstości mocy ogniwa DFAFC wyposażonego w standardowy serpentynowy układ dystrybucji: (a) dla 3 M roztworu kwasu mrówkowego (FA) przy zmiennym natężeniu przepływu; (b) dla 9,0 M FA przy zmiennym natężeniu przepływu; (c) dla roztworów FA o różnych stężeniach i Q=1,0 ml/min [100]

4.3. Podsumowanie rozdziału 4.

W niniejszym rozdziale przeprowadzono badania numeryczne i doświadczalne, których celem była charakterystyka pracy ogniwa DFAFC ze standardowym serpentynowym układem dystrybucji paliwa, będącym układem referencyjnym w wielu analizach porównawczych w literaturze. Analiza CFD wykazała nieefektywność transportu masy w ogniwie, w tym strefy niedoboru paliwa zlokalizowane w narożach geometrii oddalonych od wlotu i wylotu. Zaobserwowano lokalne maksima stężenia kwasu mrówkowego, wynikające z transportu konwekcyjnego pod żebrami sąsiadujących segmentów serpentyny, zarówno w ich środkowych częściach, jak i w obszarach zagięć. Wskazano, że dla małych przepływów, np. Q=0,1 ml/min, transport masy jest silnie zdominowany przez dyfuzję, co może prowadzić do strat napięcia wynikających z polaryzacji stężeniowej. Wyniki CFD uwypukliły potrzebę intensyfikacji transportu masy w układzie serpentynowym.

Badania eksperymentalne potwierdziły ograniczoną wydajność ogniwa DFAFC ze standardowym serpentynowym układem dystrybucji. Maksymalna gęstość mocy ogniwa nie przekraczała 25 mW/mg_{Pd}.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że wydajność ogniwa DFAFC nie może być efektywnie usprawniona poprzez samo zwiększanie stężenia i przepływu paliwa, ponieważ ich wpływ jest różny w zależności od konfiguracji tych parametrów. Dla niższych stężeń wzrost przepływu poprawia transport masy, zaś dla wyższych zwiększa negatywne efekty związane z crossoverem. Wyniki te wskazują, że zależność między stężeniem, przepływem i wydajnością ogniwa jest złożona i niemonotoniczna, co potwierdza ograniczenia niniejszej strategii w zwiększaniu wydajności pracy ogniwa DFAFC. Podkreśla się zatem konieczność poszukiwania alternatywnych metod jej poprawy, takich jak modyfikacja geometrii kanału w serpentynowym układzie dystrybucji reagentów w celu dalszej intensyfikacji transportu masy.

5. Intensyfikacja transportu masy

5.1. Lokalna turbulizacja przepływu w kanałach dystrybuujących reagenty

Wprowadzenie elementów turbulizujących w postaci przegród do przestrzeni kanałów interkonektorów ogniw paliwowych istotnie zwiększa udział konwekcyjnego mechanizmu w całkowitym transporcie masy przez porowate elektrody. Jest to szczególnie ważne w reżimie przepływu laminarnego, gdzie transport dyfuzyjny okazuje się niewystarczający. Rozwiązanie to wymaga jedynie zmiany projektu geometrii, bez ponoszenia dodatkowych kosztów inwestycyjnych przy frezowaniu interkonektorów

Obliczeniowa mechanika płynów (CFD) stanowi ekonomiczne i efektywne czasowo narzędzie, umożliwiające optymalizację geometrii przegród oraz ich rozmieszczenia w kanale przepływowym. Metody CFD pomagają w selekcji rozwiązań do dalszego prototypowania i badań eksperymentalnych.

Do tej pory analizowano kanały z przegrodami o różnych geometriach przekrojów poprzecznych: prostokąta [109,110], trapezu równoramiennego [111,112], trapezu prostokątnego [113], trójkąta [109] czy półkola [109]. Przeprowadzono również badania nad kanałami o falowanej strukturze w układzie serpentynowym [114]. Wykorzystywano przy tym zarówno metody numeryczne, jak i eksperymentalne. Symulacje numeryczne, aby były wiarygodne, muszą zostać zweryfikowane doświadczalnie. Guo i in. [109,113] przeprowadzili walidację dwuwymiarowych symulacji CFD dla prostego kanału, opierając się na wynikach uzyskanych z eksperymentów wykonanych na niezmodyfikowanym układzie serpentynowym. Następnie, z wykorzystaniem CFD, wspomniani autorzy przeanalizowali różne warianty geometrii przegród.

W innych badaniach symulacje 3D zostały zweryfikowane na podstawie eksperymentalnych charakterystyk prądowo-napięciowych, uzyskanych zarówno dla kanałów niezmodyfikowanych [110], jak i kanałów wyposażonych w przegrody [111]. Mimo tego, że wspomniane prace koncentrowały się na najkorzystniejszym rozmieszczeniu przegród, nie uwzględniono wpływu przepływu poprzecznego pomiędzy sąsiadującymi kanałami

serpentyny. Warto zauważyć, że w takich układach wzdłuż ścieżki przepływu stopniowo maleje zarówno stężenie reagentów, jak i ciśnienie, co wymaga uwzględnienia trójwymiarowego pola przepływu w objętości kanałów interkonektora. Kompleksowe podejście zastosowali Li i in., którzy przeprowadzili zarówno symulacje, jak i eksperymentalną walidację pełnego trójwymiarowego układu serpentynowego z falowanymi kanałami [114].

Kontynuując ten kierunek badań, w niniejszej rozprawie doktorskiej przeprowadzono szczegółową analizę CFD warunków hydrodynamicznych po anodowej stronie ogniwa DFAFC z wprowadzonymi elementami turbulizującymi. Modyfikacja geometrii kanałów w celu intensyfikacji transportu masy była dotychczas zagadnieniem badawczym analizowanym głównie w kontekście ogniw zasilanych wodorem. W Tabeli 6 przedstawiono procentowe maksymalne przyrosty mocy osiągnięte dotychczas w ogniwach PEMFC poprzez wprowadzenie elementów turbulizujących. Zauważalna jest luka badawcza w zakresie zastosowania tego typu modyfikacji w ogniwach zasilanych ciekłymi paliwami takich jak ogniwa DFAFC. Podjęcie tego problemu badawczego jest szczególnie istotne ze względu na to, że współczynniki dyfuzji paliw ciekłych, takich jak kwas mrówkowy, są o pięć rzędów wielkości mniejsze od dyfuzyjności paliw gazowych, w szczególności wodoru. W związku z powyższym, intensyfikacja transportu masy w ogniwach DFAFC stanowi ważne i wymagające szczegółowej analizy zagadnienie badawcze.

Przegląd literatury wskazuje, że najwyższy procentowy przyrost maksymalnej gęstości mocy uzyskano dla przegród o przekroju trapezu prostokątnego i równoramiennego (Tabela 6). W związku z tym te dwie geometrie przegród wybrano do dalszej analizy CFD.

Tabela 6. Wpływ przegród na maksymalną gęstość mocy w odniesieniu do układuniezmodyfikowanego na podstawie charakterystyk mocy dostępnych w literaturze [100]

Przekrój poprzeczny przegrody	maksymalny przyrost gęstości mocy [%]
Trapezu prostokątnego [113]	27,4
Prostokątny [109]	20,1
Prostokątny (płyta) [110]	9,5
Trójkątny [109]	15,9
Półokrągły [109]	19,0
Falisty [114]	17,8
Trapezu równoramiennego [111]	90,0

5.2. Symulacje CFD transportu masy w ogniwie DFAFC z kanałem serpentynowym zawierającym przegrody

Geometrie układu serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego i równoramiennego przedstawiono odpowiednio na Rysunkach 14 i 15. Wymiary przegrody zostały dobrane na podstawie przeglądu literaturowego oraz dotychczasowej współpracy z przemysłem. Przyjęto, że wysokość przegrody będzie stanowić 2/3 długości krótszej podstawy, która odpowiada głębokości kanału. Geometria układu z przegrodą o przekroju trapezu prostokątnego została objęta zgłoszeniem patentowym nr. 440498.



Rysunek 14. Geometria domeny obliczeniowej dla układu serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego, wymiary w mm [100]



Rysunek 15. Geometria domeny obliczeniowej dla układu serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu równoramiennego; wymiary ramion trapezu oraz jego krótszej podstawy są takie same jak przegród przedstawionych na Rysunku 14.

5.2.1. Test niezależności wyników od siatki obliczeniowej

W celu weryfikacji niezależności rozwiązania od gęstości siatki, dla układu z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego przeprowadzono analizę parametrów przepływu i stężenia kwasu mrówkowego na wylocie i przy membranie dla trzech siatek numerycznych o różnej liczbie elementów. Wyniki porównania przedstawiono w Tabeli 7. Zagęszczenie siatki z początkowych 2 454 980 do 4 220 710 elementów (wzrost o 72%), a następnie do 11 689 610 elementów (wzrost o 177%) nie spowodowało istotnych zmian w otrzymanych wynikach - różnice nie przekraczały 2%. Na podstawie tej analizy, do dalszych obliczeń wybrano siatkę pośrednią, zawierającą 4 220 710 elementów, co dodatkowo pozwoliło zachować podobną liczbę elementów jak w przypadku domeny obliczeniowej standardowego kanału. Analogicznie zwymiarowano siatkę dla układu z przegrodami o przekroju trapezu równoramiennego. Szczegółowe parametry jakościowe zastosowanych siatek obliczeniowych przedstawiono w Tabeli 8. Kryterium zbieżności ustalono na poziomie residuów rzędu 10⁻¹⁴ dla równania ciągłości, 10⁻¹⁵ dla składowych prędkości oraz 10⁻¹⁶ dla równań transportu UDS. Do obliczeń wykorzystano *double precision solver*.

Tabela 7. Procentowe różnice w wynikach dla różnych siatek obliczeniowych w układzieserpentynowym z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego [100]

Układ serpentynowy z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego				
	procentowa różnica w wynikach [%]			
Liczba komórek	ΔP	ν	y_{out}	Утет
2 454 980	-	-	-	-
4 220 710	0,22	0,08	0,00	0,02
11 689 610	1,72	1,05	0,00	0,11

Parametry jakości siatki				
Przekrój przegrody	Liczba komórek	Maksymalna skośność [-]	Maksymalny współczynnik proporcji [-]	Minimalna jakość ortogonalna [-]
trapez prostokątny	4 220 710	0,84	20,1	0,29
trapez równoramienny	5 139 422	0,85	17,5	0,36

Tabela 8. Parametry jakościowe wybranych siatek obliczeniowych dla układówserpentynowych z przegrodami

5.2.2. Wyniki symulacji CFD

Rozkłady stężenia kwasu mrówkowego przy powierzchni membrany dla przepływu 0,1 ml/min dla nowych geometrii kanału serpentynowego, zostały przedstawione na Rysunku 16. Wprowadzone przegrody znacząco usprawniły transport masy do strefy reakcji, co przełożyło się na bardziej jednorodny rozkład stężenia paliwa. Zastosowane przegrody skutecznie wymuszają ruch konwekcyjny w stronę porowatej anody, intensyfikując wymianę masy między sąsiednimi kanałami. Zestawiając rozkłady stężeń dla konstrukcji standardowej (Rysunek 8) i zmodyfikowanych (Rysunek 16), można jednoznacznie stwierdzić, że przepływ konwekcyjny, wywołany obecnością przegród, efektywnie zapobiega powstawaniu stref niedoboru paliwa, zwłaszcza w przestrzeni między kanałem pierwszym i drugim. Minimalne stężenia kwasu mrówkowego przy membranie wynoszą odpowiednio: dla kanału standardowego 0 M oraz 0,64 M dla układu z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego i 0,58 M dla układu z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego.



Rysunek 16. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie dla przepływu Q=0,1 ml/min, dla obu zmodyfikowanych geometrii; stężenie wlotowe kwasu 3,0 M, prąd 0,2 A

Na Rysunku 17 przedstawiono wykres wektorowy prędkości w dolnym zakresie jej wartości 0,0-0,01 m/s, aby uwidocznić przepływ w ośrodku porowatym i zawirowanie przepływu za przegrodą o przekroju trapezu prostokątnego. W przypadku przegrody o przekroju trapezu równoramiennego zaobserwowano lokalnie intensywniejszy przepływ w elektrodzie. Przewiduje się jednak, że zawirowanie za przegrodą o przekroju trapezu prostokątnego będzie bardziej korzystne pod względem usuwania przylegających do powierzchni elektrody pęcherzyków dwutlenku węgla, które będą porywane przez strumień skierowany ku górze za pionową ścianą przegrody. Z tego względu dalszą część analizy CFD poświęcono porównaniu układu standardowego z układem zawierającym przegrody o przekroju trapezu prostokątnego.



Rysunek 17. Wektory prędkości dla zakresu 0,0 - 0,01 m/s na tle wykresu konturowego modułu prędkości dla przepływu Q= 0,1 ml/min

W kolejnej części niniejszej analizy CFD na Rysunku 18 przedstawiono wartości stężenia kwasu mrówkowego wzdłuż drogi przepływu na granicy międzyfazowej kanał-elektroda w układzie z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego. Zmiany stężenia kwasu mrówkowego wzdłuż ścieżki przepływu dla Q=0,1 ml/min (Rysunek 18a) wykazują zbliżone tendencje do układu referencyjnego, szczególnie w aspekcie umiejscowienia minimum stężenia poniżej przekątnej łączącej wlot z wylotem. Należy jednak podkreślić, że w przypadku proponowanej geometrii kanału zaobserwowano podwyższone wartości stężenia paliwa na całej długości ścieżki przepływu, przy czym charakterystyczne maksima stężenia są wyraźnie widoczne w miejscach występowania przegród. Porównanie profili stężenia kwasu dla obu geometrii kanału przy zwiększonym natężeniu przepływu Q=1,0 ml/min zilustrowano na Rysunku 18b. Wynika z niego, że zaproponowana konstrukcja kanału wyróżnia się większą efektywnością w intensyfikacji transportu masy kwasu mrówkowego przy niższych wartościach natężenia przepływu. Tego rodzaju rozwiązanie pozwala zmniejszyć koszty energetyczne związane z pompowaniem paliwa, wydłużyć czas przebywania reagenta w układzie oraz zwiększyć jego stopień wykorzystania, co ostatecznie prowadzi do poprawy całkowitej sprawności układu.



Rysunek 18. Profile stężenia kwasu wzdłuż osi kanału na granicy międzyfazowej kanał-elektroda dla obu geometrii kanału przy natężeniu prądu I=0,2 A: (a) dla Q=0,1 ml/min; (b) dla Q=1,0 ml/min [100]
Rysunek 19 przedstawia porównanie gęstości strumienia konwekcyjnego wzdłuż drogi przepływu dla standardowej i zmodyfikowanej geometrii kanału dla natężenia przepływu Q=1,0 ml/min. Dodatnie wartości gęstości strumienia konwekcyjnego wskazują, że strumień jest skierowany w stronę membrany, w głąb elektrody. Zaobserwowano, że w układzie z przegrodami gęstość strumienia konwekcyjnego skierowanego w głąb elektrody w połowie długości kanału jest mniejsza niż gęstość strumienia konwekcyjnego odprowadzanego z membrany w kierunku kanału za przegrodą. Zjawisko to wynika z obecności wiru znajdującego się za przegrodą w strefie obniżonego ciśnienia i może być korzystne pod względem usuwania pęcherzyków gazu przyległych do elektrody w pracującym ogniwie DFAFC.



Rysunek 19. Gęstość strumienia konwekcyjnego na granicy międzyfazowej kanał-elektroda dla natężeniu przepływu Q=1,0 ml/min, dla standardowej i nowej konstrukcji kanału i natężenia prądu I=0,2 A [100]

Chen i in. przeprowadzili analizę CFD wpływu przegród na efektywność transportu masy w dwuwymiarowym modelu wyprostowanego kanału serpentynowego, wykorzystując przegrody o przekroju trapezu prostokątnego, ale o odmiennych wymiarach [113]. Autorzy wykazali, że w ogniwie PEMFC zasilanym wodorem strumień dyfuzyjny znacząco przewyższał strumień konwekcyjny. W przeprowadzonych symulacjach również zaobserwowali występowanie charakterystycznych maksimów strumienia konwekcyjnego w pobliżu przegród, jednak nie wykazali pików strumieni konwekcyjnych przy zagięciach serpentyny. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzili, że intensyfikacja transportu reagenta powinna opierać się przede wszystkim na usprawnieniu procesu dyfuzji, co bezpośrednio przekłada się na zwiększenie całkowitego transportu masy. Należy jednak zaznaczyć, że współczynnik dyfuzji wodoru jest o pięć rzędów wielkości większy od dyfuzyjności kwasu mrówkowego, co skutkuje znacznymi strumieniami dyfuzyjnymi dla wodoru w porównaniu do strumieni konwekcyjnych. W pracy Chena i in. nie uwzględniono jednak zjawiska konwekcji pomiędzy sąsiadującymi kanałami, co wynikało z przyjętego modelu dwuwymiarowego reprezentującego wyprostowany kanał serpentynowy [113]. Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy symulacje trójwymiarowe wskazują natomiast, że konwekcja między sąsiednimi kanałami stanowi istotny element całkowitego procesu transportu masy ze względu na znacznie mniejszą skalę czasową mechanizmu konwekcyjnego. Analiza wpływu przegród na wartość skali czasowych dla transportu konwekcyjnego została przeprowadzona w następnej sekcji.

5.2.3. Skale czasowe konwekcji i dyfuzji

Analizując transport masy w układzie można wyprowadzić skale czasowe konwekcji i dyfuzji, które reprezentują czas potrzebny na przemieszczenie się reagenta na odległość *L* w określonym kierunku *i* w wyniku określonego mechanizmu transportu. Skala czasowa konwekcji może zostać wyznaczona na podstawie równania różniczkowego (Równanie 39) dla konwekcyjnego transportu masy w kierunku *i*, gdzie ω jest ułamkiem masowym kwasu mrówkowego [115].

$$\frac{\partial\omega}{\partial t} + v_i \frac{\partial\omega}{\partial x_i} = 0 \tag{39}$$

Przyjmując skalę czasową konwekcji $(\tau_c)_L$ jako Δt , drogę transportu L jako Δx_i oraz v_c jako v_i , otrzymuje się zależność przedstawioną poniżej (Zależność 40.)

$$(\tau_c)_L \sim \frac{L}{\nu_c} \tag{40}$$

Skalę czasową dyfuzji można wyprowadzić z drugiego prawa dyfuzji Ficka (Równanie 41).

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \rho D_{FA, H_2 O} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x_i^2} \tag{41}$$

Zakładając, że $(\tau_D)_L \sim \Delta t$ oraz $L \sim \Delta x_i$, skala czasowa dyfuzji kwasu mrówkowego na długości L może być opisana Zależnością 42.

$$(\tau_D)_L \sim \frac{L^2}{D_{FA, H_2O}} \tag{42}$$

Skale czasowe konwekcji zostały wyznaczone dla obu geometrii i czterech przekrojów poprzecznych zaznaczonych na Rysunku 20, przedstawiającym układ z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego. Skale czasowe dyfuzji zostały wyznaczone dla następujących konfiguracji: transportu masy pomiędzy pierwszym a drugim kanałem (oznaczonego czerwonymi strzałkami na Rysunku 20), transportu masy między sąsiadującymi kanałami (oznaczonego białymi strzałkami) oraz transportu masy w kierunku membrany przez porowatą anodę (oznaczonego pomarańczowymi strzałkami). Skale czasowe oraz charakterystyczne długości zastosowane w Zależnościach 40 i 42 przedstawiono poniżej.

Skala czasowa konwekcji pomiędzy sąsiadującymi kanałami została wyznaczona za pomocą Równania 43.

$$\tau_c = \frac{L_c}{\nu_c} \tag{43}$$

gdzie: $L_c = 0,80$ mm to odległość między sąsiadującymi kanałami, a v_c to średnia prędkość kwasu mrówkowego w kierunku równoległym do danej długości charakterystycznej L.

Skalę czasową dla konwekcji w głąb elektrody określono Równaniem 44, a skalę czasową dyfuzji w głąb elektrody wyznaczono za pomoca Równania 45.



Rysunek 20. Przekroje poprzeczne wykorzystane do obliczeń skali czasowych wraz z uwzględnionymi kierunkami strumieni konwekcyjnych i dyfuzyjnych; wymiary w mm [100]

$$\tau_{c_{an}} = \frac{L_{an}}{v_c} \tag{44}$$

$$\tau_{D_{an}} = \frac{L_{an}^2}{D_{FA, H_2 O}}$$
(45)

gdzie: $L_{an} = 0,46$ mm odpowiada grubości warstwy dyfuzyjnej (grubość tkaniny węglowej i warstwy katalitycznej).

Skala czasowa dyfuzji pomiędzy sąsiadującymi kanałami została wyznaczona z Równania 46.

$$\tau_{D_{ch}} = \frac{L_D^2}{D_{FA, H_2O}}$$
(46)

gdzie: $L_D = \frac{0.77+0.80}{2} = 0,785$ mm odpowiada odległości od osi kanału do środka żebra pomiędzy sąsiadującymi segmentami serpentyny.

Skala czasowa dyfuzji pomiędzy 1. a 2. kanałem została wyznaczona z Równania 47.

$$\tau_{D_{ch\,1-2}} = \frac{L_{1-2}^2}{D_{FA,\,H_2O}} \tag{47}$$

gdzie: $L_{1-2} = \frac{4.21+0.77}{2} = 2,49$ mm odpowiada połowie odległości pomiędzy osią 1. kanału a osią 2. kanału

Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 9 stwierdzono, że skale czasowe konwekcji dla przekrojów y1, y2 i y3 uległy zmniejszeniu o 24,4–25,6% dzięki zastosowaniu przegród. Dla przepływu konwekcyjnego skierowanego w stronę anody czas charakterystyczny τ_{can} skrócił się o 52–58,7%. Wartości skal czasowych dla dyfuzji pozostały niezmienne w obu układach, co wynika z niezmienności współczynnika dyfuzji. Jak zaprezentowano w Tabeli 10 dyfuzja jest najwolniejszym mechanizmem transportu masy w ogniwie DFAFC. W związku z tym strategia intensyfikacji transportu masy powinna być ukierunkowana na zwiększenie udziału mechanizmu konwekcyjnego w całkowitym transporcie masy, tak aby zapewnić skuteczniejsze dostarczanie reagentów do powierzchni reakcji.

Tabela 9. Skale czasowe konwekcji w przekrojach zaznaczonych na Rysunku 20 dla standardowego kanału serpentynowego (sd) i zmodyfikowanego obecnością przegród (nd) [100]

	τ_c [s] at y_1		τ_c [s] at y_2	
Q [ml·min ⁻¹]	sd	nd	sd	nd
0,10	8,80	6,55	17,61	13,32
0,15	5,86	4,37	11,74	8,88
0,20	4,40	3,27	8,80	6,66
0,35	2,51	1,87	5,02	3,80
0,65	1,35	1,00	2,70	2,04
1,00	0,87	0,65	1,74	1,32
	τ_c [s] at y_3		$\tau_{c_{an}}$ [s] at y_b	
Q [ml·min ⁻¹]	sd	nd	sd	nd
0,10	9,20	6,89	65,53	29,00
0,15	6,13	4,60	43,68	19,20
0,20	4,60	3,45	32,75	14,30
0,35	2,63	1,97	18,70	8,01
0,65	1,41	1,06	10,06	4,15
1,00	0,91	0,68	6,52	3,13

Tabela 10. Skale czasowe transportu dyfuzyjnego pomiędzy sąsiadującymi kanałami $\tau_{D_{ch}1-2}$, $\tau_{D_{ch}}$ oraz w głąb ośrodka porowatego elektrody $\tau_{D_{an}}$ [100]

$\tau_{D_{ch1-2}}\left[s\right]$	$\tau_{D_{ch}}[s]$	$\tau_{Dan}[s]$
4525,62	449,80	154,45

5.2.4. Walidacja obliczeń CFD

Przeprowadzone symulacje CFD zostały zweryfikowane na podstawie porównania stężeń kwasu mrówkowego w próbkach pobranych z ogniwa DFAFC w badaniach eksperymentalnych ze stężeniami wylotowymi uzyskanymi w symulacjach CFD dla przepływów: 0,10; 0,15; 0,20; 0,35; 0,65; 1,0 ml/min. Każde doświadczenie przeprowadzono dla stałego obciążenia pradowego I=0,2 A. Próbki pobierano po odczekaniu 10-krotności średniego czasu przebywania, aby osiągnąć warunki stacjonarne. Następnie pobierano z wylotu układu dwie próbki. Stężenia kwasu mrówkowego zostały wyznaczone za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Rysunek 21 przedstawia porównanie wylotowych stężeń kwasu mrówkowego uzyskanych z eksperymentów i symulacji CFD, dla obu analizowanych układów: standardowego (sd) oraz z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego (nd). Trend zmian stężenia paliwa wraz ze wzrostem średniego czasu przebywania w układnie (zgodnie ze zmniejszeniem natężenia przepływu paliwa) jest zbliżony dla symulacji CFD oraz danych eksperymentalnych. Stężenia kwasu mrówkowego wyznaczone w symulacjach CFD były wyższe od tych uzyskanych w eksperymentach, co można przypisać różnicom pomiędzy założonymi a rzeczywistymi wartościami porowatości i przepuszczalności elektrod, a także pominięciu w metodzie numerycznej przepływu dwufazowego po stronie anody. Graficzne przedstawienie zależności stężenia kwasu na wylocie od średniego czasu przebywania (przy uwzględnieniu różnych objętości płynu w układach) nie zaś od strumienia (Rysunek 21) pozwala uniezależnić wyniki od wpływu objętości przegród. Dla mniejszych przepływów na wlocie, a co za tym idzie, dłuższego czasu przebywania (τ), stężenia kwasu na wylocie z układu z przegrodami są wyższe niż w przypadku układu z kanałem serpentynowym. W celu zbadania przyczyny takiej obserwacji przeprowadzono w dalszej części pracy analize rozkładu czasu przebywania w obu układach.



Rysunek 21. Stężenia kwasu mrówkowego na wylocie z ogniwa DFAFC w zależności od czasu przebywania, uzyskane z symulacji CFD i pomiarów HPLC dla obu analizowanych geometrii przy stałym prądzie wynoszącym 0,2 A oraz początkowym stężeniu kwasu mrówkowego 3,0M; *sd* oznacza kanał standardowy, *nd* oznacza kanał z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego [100]

5.2.5. Analiza rozkładu czasu przebywania

Analizę rozkładu czasu przebywania przeprowadzono w celu zbadania przyczyny występowania wyższego wylotowego stężenia kwasu mrówkowego z ogniwa DFAFC w układzie z przegrodami w stosunku do układu standardowego dla tego samego średniego czasu przebywania i obciążenia prądowego.

Elementy płynu mogą przepływać przez układ różnymi drogami, spędzając w nim różną ilość czasu. Z tego względu analiza rozkładu czasu przebywania (RTD z ang. residence time distribution) w reaktorze dostarcza cennych informacji m.in. na temat warunków mieszania, występowania obszarów stagnacji płynu czy bocznikowania strumienia [116]. Dystrybuanty rozkładów czasu przebywania F(t) wyznaczono za pomocą nieustalonych symulacji CFD przepływu trasera (UDS) przez układ o ustalonym polu prędkości w tzw. "zamrożonym" przepływie płynu. Jak wspomniano wcześniej, UDS jest skalarem pasywnym dla pola

przepływu, zatem nie wpływa on na zmianę pola prędkości. Symulacje nieustalone przeprowadzono dla takich strumieni wlotowych, które gwarantowały uzyskanie takich samych średnich czasów przebywania τ_V w każdej geometrii, co pozwoliło porównać oba te układy niezależnie od ich objętości, która różni się ze względu na obecność przegród. W tym celu obliczono natężenia przepływu na wlocie, odpowiadające średniemu czasowi przebywania oszacowanemu na podstawie Równania 48, z wykorzystaniem makroskopowych parametrów danego układu i przepływu.

$$\tau_V = \frac{V_{ch} + V_e \cdot \varepsilon}{Q} \tag{48}$$

gdzie: $Q = 0,1 \text{ ml/min}, V_{ch} = 2,82 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ dla układu z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego, zaś $Q = 0,1047 \text{ ml·min}^{-1}, V_{ch} = 3,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ dla układu standardowego, $V_e = 2,61 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ dla obu układów

Wyniki z symulacji nieustalonych w postaci bezwymiarowego stężenia trasera f na wylocie z układu w funkcji czasu bezpośrednio odpowiadają dystrybuancie rozkładu czasu przebywania F(t) (Równanie 49) w przypadku skokowego wymuszenia – wzrostu stężenia f od 0 do 1 na wlocie w chwili t = 0 [117]. Wartość $F(t_i)$ można interpretować jako ułamek strumienia wypływającego z układu, którego "wiek" jest krótszy od t_i , gdzie wiek odnosi się do czasu spędzonego przez element płynu w reaktorze. Dokładny średni czas przebywania można wyznaczyć na podstawie analizy RTD oraz funkcji F(t), korzystając z Równania 50. Przybliżony średni czas przebywania τ_V , zastosowany do określenia warunków brzegowych ze w symulacjach CFD (prędkości wlotowej), był zgodny średnim czasem przebywania τ_{RTD} wyznaczonym na podstawie analizy RTD dla obu analizowanych geometrii. Potwierdza to prawidłowy dobór warunków brzegowych w przeprowadzonych symulacjach.

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \tag{49}$$

$$\tau_{RTD} = \int_0^1 t df \tag{50}$$

W dalszej części analizy wyznaczono współczynnik zatrzymania H (z ang. *hold-back*), który określa ułamek wylotowego strumienia, który pozostawał w układzie dłużej niż średni czas przebywania τ_{RTD} , zatem dopełnia informacje z analizy dystrybuanty F. Parametr zatrzymania *H* zdefiniowany jest za pomocą Równania 51 i został zaproponowany przez Danckwertsa [118]. Współczynnik zatrzymania stanowi istotną miarę charakterystyki przepływu, umożliwiając ocenę odchylenia od idealnego przepływu tłokowego. Dla warunków idealnego wymieszania parametr zatrzymania przyjmuje wartość $1/e \approx 0.37$ [118].

$$H = \frac{1}{\tau_{RTD}} \cdot \int_0^{\tau_{RTD}} F(t) dt$$
⁽⁵¹⁾

Analiza RTD wykazała, że warunki mieszania w układzie z przegrodami zbliżają się do warunków idealnego wymieszania ze względu na zwiększenie parametru H od wartości 0,111 w układzie standardowym do wartości 0,123 (w stronę wartości 0,37) w układzie zmodyfikowanym. Ponadto, wzrost wylotowego stężenia w układzie z przegrodami w stosunku do układu standardowego dla tego samego średniego czasu przebywania τ_{RTD} i obciążenia prądowego został powiązany ze wzrostem parametru zatrzymania H. Wzrost stężenia kwasu mrówkowego na wylocie z układu dla przepływu Q = 0,1 ml/min wyniósł 10,42% według wyników z symulacji CFD oraz 7,74% według wyników eksperymentalnych, co koresponduje ze wzrostem parametru zatrzymania o 10,81%. Gdy współczynnik zatrzymania (hold-back) jest wyższy, objętość dostępna dla strumienia, który spędza w układzie krótszy czas niż średni czas prowadzi do wcześniejszego przebywania, jest mniejsza, co pojawienia się nieprzereagowanego paliwa na wylocie. Zwiększenie współczynnika zatrzymania jest zbliżone do wzrostu stężenia kwasu mrówkowego na wylocie z ogniwa w eksperymentach i symulacjach CFD dla najmniejszego natężenia przepływu 0,1 ml/min. Tym samym analiza numeryczna warunków hydrodynamicznych dla standardowego zmodyfikowanego i kanału w trójwymiarowym układzie serpentynowym może zostać uznana za wiarygodną.

Przebieg dystrybuanty *F* w funkcji bezwymiarowego czasu przebywania $\Theta = t/\tau_V$ dla obu analizowanych układów został porównany z przebiegiem dystrybuanty dla warunków idealnego wymieszania i przedstawiony na Rysunku 22.



Rysunek 22. Dystrybuanta rozkładu czasu przebywania dla układu standardowego i układu z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego w porównaniu z dystrybuantą dla warunków idealnego wymieszania

Następnie obliczono parametr segregacji *S*, który jest miarą odchylenia warunków mieszania od warunków idealnego wymieszania a jego graficzną reprezentacją jest pole zawarte pomiędzy krzywą dystrybuanty F dla układu badanego i układu z idealnym wymieszaniem do punktu przecięcia się krzywych *T* [118] – oznaczone żółtym obszarem na Rysunku 22. Parametr segregacji można wyznaczyć przy użyciu Równania 52.

$$S = \int_0^T \left(1 - e^{-\frac{Qt}{V}}\right) dt / \tau_{RTD} - \int_0^T F\left(\frac{t}{\tau_{RTD}}\right) dt / \tau_{RTD}$$
(52)

Wprowadzenie przegród o przekroju trapezu prostokątnego do kanału serpentynowego spowodowało zmniejszenie wartości parametru segregacji przepływu z 0,217 (*sd*) do 0,205 (*nd*) i przyczyniło się do poprawy warunków mieszania.

5.3. Analiza wpływu przegród na pracę ogniwa DFAFC

W niniejszym podrozdziale wpływ opracowanych geometrii kanałów serpentynowych na pracę ogniwa DFAFC zostanie zweryfikowany doświadczalnie. W badaniach wzięto również pod uwagę układ z przegrodami o przekroju trapezu równoramiennego, aby wykazać, czy został on słusznie wstępnie odrzucony z pogłębionej analizy CFD. Metodyka doświadczalna, materiały i odczynniki pozostały takie same jak opisano w podrozdziale 4.2.

W badaniach potencjometrycznych wyznaczono charakterystyki prądowo-napięciowe dla trzech zmontowanych układów ogniw DFAFC różniących się geometrią kanału serpentynowego i przedstawiono je na Rysunku 23 dla stężenia 3,0 M kwasu i przepływu Q=0,1 ml/min. Przepływ po stronie katody pozostawał niezmienny, równy 1240 ml/min. Na podstawie przedstawionych charakterystyk prądowo-napięciowych można stwierdzić, że układ z przegrodami o przekroju trapezu równoramiennego wykazuje znacznie lepsze parametry pracy w porównaniu do układu ze standardowym kanałem serpentynowym. Jednakże, jego wydajność pozostaje niższa w porównaniu do układu z przegrodą o przekroju trapezu prostokątnego. Zatem można domniemywać, że występowanie zawirowania przepływu za pionową ścianą przegrody usprawnia usuwanie pęcherzyków dwutlenku węgla z powierzchni elektrody.



Rysunek 23. Przebieg charakterystyk prądowo-napięciowych dla ogniw DFAFC z trzema geometriami kanału serpentynowego dla przepływu Q= 0,1 ml/min 3 M kwasu mrówkowego

Na Rysunku 24a i 24b przedstawiono analizę wpływu warunków procesowych na pracę ogniwa DFAFC z układem serpentynowym zawierającym przegrody o przekroju trapezu prostokątnego, zaś na Rysunku 23c porównano układ referencyjny (sd) z układem zawierającym przegrody (nd).



Rysunek 24. Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz gęstości mocy dla kanału z przegrodami, nd: (a) dla różnych stężeń kwasu i Q=1,0 ml/min; (b) dla różnych strumieni 9,0 M kwasu; (c) dla 9,0 M kwasu i Q=1,0 ml/min dla geometrii referencyjnej - sd i zmodyfikowanej – nd [100]

Na podstawie analizy Rysunku 24a można stwierdzić, że najwyższe gęstości mocy ogniwa DFAFC przy przepływie Q=1,0 ml/min uzyskiwane są dla 9-molowego stężenia kwasu mrówkowego. Wybrano zatem to stężenie do badań wpływu natężenia przepływu paliwa na przebieg charakterystyk prądowo-napięciowych. Następnie określono, że przepływ Q=1,0 ml/min jest najbardziej korzystny pod względem gęstości mocy DFAFC oraz największej wartości prądu granicznego. Przy zwiększeniu prędkości przepływu powyżej 1 ml/min wydajność DFAFC ulegała pogorszeniu. Wszystkie wartości prądu i mocy w przedstawionych charakterystykach zostały przeliczone w odniesieniu do ilości katalizatora naniesionego na powierzchnię elektrody, aby wyniki były niezależne od różnic w ilości nałożonego katalizatora we wszystkich eksperymentach. Użyty katalizator pochodził z tej samej partii i nie różnił się aktywnością katalityczną. Zgodnie z wynikami eksperymentalnymi, przedstawionymi w Tabeli 11, dla wyselekcjonowanych najlepszych warunków: 9,0 M kwasu o strumieniu 1 ml/min, maksymalna gęstość mocy ogniwa DFAFC wzrosła o 711,11%. Uwzględniając zwiększone zapotrzebowanie na moc pompowania (Równanie 53) w kanale z przegrodami, wynikające z wyższego spadku ciśnienia ΔP , obliczono stosunki wzrostu mocy ogniwa do wzrostu mocy pompowania, które podsumowano w Tabeli 12. Wartości spadków ciśnienia po stronie katody zostały zmierzone eksperymentalnie bez obciążenia prądowego, zaś po stronie anody zostały obliczone na podstawie symulacji CFD. Wyniki wykazały, że wzrost mocy ogniwa przewyższał stratę mocy spowodowaną wyższym spadkiem ciśnienia wynikającym z obecności przegród.

$$P_{pump} = Q\Delta P \tag{53}$$

Q	Co	P _{max,nd}	P _{max,sd}	$P_{max,nd} - P_{max,sd}$ [96]
$[ml \cdot min^{-1}]$	$[mol \cdot dm^{-3}]$	$[mW \cdot mg_{Pd}^{-1}]$	$[mW \cdot mg_{Pd}^{-1}]$	$P_{max,sd}$
0,1	3,0	71,82	21,05	241,23
1,0	3,0	90,89	23,36	289,15
3,0	3,0	91,86	22,87	301,67
9,0	3,0	87,73	21,75	303,37
0,1	9,0	140,78	21,94	541,72
1,0	9,0	144,95	17,87	711,11
3,0	9,0	130,38	16,02	713,72
9,0	9,0	112,71	12,67	789,29

Tabela 11. Maksymalne gęstości mocy uzyskane dla obu geometrii kanałów w różnych warunkach procesowych; sd – kanał referencyjny, nd – kanał z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego.

	Q	moc ogniwa	moc pompowania	moc pompowania	ΔΡ 11/ΔΡ
	[ml/min]	P _{cell}	na anodzie	na katodzie	
		[mW]	[mW]	[mW]	[-]
sd	0,1	72,20	1,97· 10 ^{−5}	134,49	-
	1,0	76,20	1,99· 10 ^{−3}	134,49	-
	3,0	80,00	$1,87 \cdot 10^{-2}$	134,49	-
	9,0	67,40	$1,91 \cdot 10^{-1}$	134,49	-
nd	0,1	125,00	$2,69 \cdot 10^{-5}$	137,67	16,59
	1,0	130,20	$2,73 \cdot 10^{-3}$	137,67	16,96
	3,0	128,80	$2,58 \cdot 10^{-2}$	137,67	15,30
	9.0	128.00	$2.65 \cdot 10^{-1}$	137.67	18.61

Tabela 12. Porównanie mocy ogniwa DFAFC z przegrodami, pod obciążeniem I=0,2A zasilanym 3 M kwasem mrówkowym z mocą pompowania dla różnych natężeń przepływu paliwa [100]

5.4. Podsumowanie rozdziału 5.

W rozdziale 5. przedstawiono strategię intensyfikacji transportu masy poprzez implementację elementów turbulizujących w przestrzeni kanałów przepływowych. Podsumowano dotychczasowe prace badawcze w tym zakresie. Następnie zaproponowano dwie geometrie przegród: o przekroju trapezu prostokątnego i równoramiennego.

Analiza CFD obejmowała wyznaczenie rozkładów stężeń kwasu mrówkowego przy membranie, profili stężeń paliwa wzdłuż drogi przepływu w serpentynie i gęstości strumieni konwekcyjnych. W kolejnym etapie porównano skale czasowe dyfuzji i konwekcji w układzie referencyjnym i z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego. Przeprowadzono walidację symulacji numerycznych w oparciu o badania chromatograficzne stężenia paliwa na wylocie z ogniwa DFAFC dla szeregu strumieni przepływu. Wyniki uniezależniono od objętości układu przedstawiając je w funkcji średniego czasu przebywania i porównano z wartościami wylotowego stężenia kwasu mrówkowego z symulacji CFD. Trendy zmian stężenia paliwa w eksperymentach i symulacjach były do siebie zbliżone. Zauważono jednak, że pomimo tego samego obciążenia prądowego I=0,2A dla najdłuższych średnich czasów przebywania wylotowe stężenia kwasu mrówkowego są wyższe w układzie z przegrodami. W celu znalezienia przyczyny dla tej obserwacji przeprowadzono analizę rozkładu czasu przebywania (RTD) w obu analizowanych układach. Analiza RTD wykazała korelację wzrostu stężenia ze wzrostem parametru zatrzymania elementów płynu w układzie. Parametr segregacji przepływu wskazał natomiast polepszenie warunków mieszania w układzie z przegrodami.

Ostatnim etapem badań z tego zakresu była eksperymentalna weryfikacja wpływu przegród trapezowych na pracę ogniwa DFAFC, która wykazała, że zawirowanie przepływu za przegrodą o przekroju trapezu prostokątnego istotnie wpływa na poprawę wydajności pracy ogniwa DFAFC i może być to związane z usprawnieniem usuwania pęcherzy dwutlenku węgla, który powstaje jako produkt uboczny w reakcji anodowej. Dalsze badania eksperymentalne wykazały, że wzrost maksymalnej gęstości mocy w ogniwie DFAFC z przegrodami jest większy niż wzrost mocy pompowania wynikający ze zwiększonego spadku ciśnienia.

Podsumowując, strategia intensyfikacji transportu masy poprzez implementację elementów turbulizujących okazała się bardzo efektywna, znacząco poprawiając wydajność ogniwa DFAFC, dlatego też zastosowana geometria przegród została zgłoszona do postępowania patentowego nr. 440498. Ponadto, analiza CFD, uwzględniająca pełną trójwymiarową geometrię układu dystrybucji w interkonektorze, wykazała istotną rolę konwekcji pomiędzy sąsiadującymi kanałami, która nie powinna być pomijana w układach zasilanych ciekłymi paliwami. Wyniki eksperymentalne i numeryczne pozwoliły pozytywnie zweryfikować pierwszą hipotezę badawczą, potwierdzając, że lokalna turbulizacja przepływu w układzie serpentynowym zwiększa efektywność transportu masy, prowadząc do wzrostu maksymalnej gęstości mocy ogniwa DFAFC.

6. Wpływ orientacji przestrzennej ogniwa DFAFC na jego pracę

Na wstępie do niniejszego rozdziału pozwólmy sobie przytoczyć drugą hipotezę badawczą sformułowaną na początku pracy, która brzmi: Sprawność pracy ogniwa zasilanego ciekłym paliwem istotnie zależy od charakterystyki przepływu dwufazowego i orientacji przestrzennej ogniwa. Badania przedstawione w tej części rozprawy doktorskiej mają na celu weryfikację tej hipotezy. Analizowany problem badawczy dotyczy wpływu geometrii układu dystrybucji oraz działania sił grawitacyjnych na funkcjonowanie ogniwa DFAFC. Szczególna uwagę należy zwrócić na przepływ dwufazowy, zwłaszcza po stronie anody, gdzie objętość generowanych pęcherzy dwutlenku węgla przewyższa objętość kropli wody powstających po stronie katody. Ma to znaczący wpływ na efektywność transportu masy z kanałów przepływowych anody do warstwy katalitycznej, co w konsekwencji może ograniczać wydajność pracy ogniwa. Przepływ dwufazowy dwutlenku węgla w ciekłym paliwie może występować w różnych reżimach, zależnie od udziału objętościowego CO₂, rozkładu rozmiarów pęcherzy, wartości liczb bezwymiarowych, takich jak liczby Froude'a (Równanie 54) [119], Bonda (Równanie 55) czy Webera (Równanie 56) [120], określających stosunki sił bezwładności, ciężkości i napięcia powierzchniowego, a także od prędkości pozornej faz. Wiele prac zawiera opracowane mapy reżimów przepływu dwufazowego w mikrokanałach, które reprezentują układy zbliżone do tych stosowanych w ogniwach paliwowych [121-125].

$$Fr = \frac{v^2}{\sqrt{gL}} = \frac{sily \ bezwładności}{sily \ ciężkości}$$
(54)

$$Bo = \frac{\Delta \rho g L^2}{\sigma} = \frac{sily \, ciężkości}{sily \, napięcia \, powierzchniowego}$$
(55)

$$We = \frac{\rho v^2 L}{\sigma} = \frac{sily \ bezwładności}{sily \ napięcia \ powierzchniowego}$$
(56)

W literaturze można odnaleźć badania z wykorzystaniem transparentnych ogniw paliwowych, które przeprowadzono w celu zbadania cech przepływu dwufazowego w ogniwach zasilanych ciekłymi paliwami DLFCs (z ang. direct liquid fuel cells). Pierwszym przykładem jest praca autorstwa Yang, Zhao i Ye [126], w której autorzy zaprojektowali przezroczyste ogniwo i rejestrowali kamerą przepływ dwufazowy po stronie anody w zależności od orientacji ogniwa oraz warunków procesowych. Wyniki badań wykazały, że pionowe ustawienie ogniwa DMFC z poziomo zorientowanymi kanałami serpentynowymi jest korzystniejsze niż poziome usytuowanie ogniwa, zarówno w przypadku, gdy anoda znajduje się na górze, jak i na dole. Badania omówione w niniejszym rozdziale rozszerzają analizowane wcześniej przypadki o orientację pionową z pionowo usytuowanym kanałem serpentynowym, która dotychczas nie była omówiona w literaturze. Przepływ dwufazowy kropli wody w strumieniu tlenu po stronie katody oraz przepływ dwutlenku węgla w metanolu po stronie anody został zwizualizowany w badaniach eksperymentalnych Yuana i in. przy użyciu przezroczystego ogniwa DMFC [95]. Eksperymenty te uwzględniały różne układy dystrybucji, takie jak kanały serpentynowe, kanały równoległe czy metalowa, nieuporządkowana siatkę w roli dystrybutora. Istotne wyniki przedstawiono również w pracy Su i in. [127], w której wykazano, że falisty kształt serpentyny korzystnie wpływa na odrywanie pęcherzyków dwutlenku węgla, co jest wynikiem zawirowań przepływu wymuszonych przez geometrię kanałów. Dodatkowo zaobserwowano, że prowadzi to do poprawy równomierności dystrybucji paliwa. W kolejnych badaniach prowadzonych przez Yuan i in. w trzech różnych układach serpentynowych, autorzy stwierdzili, że przepływające wydłużone objętości dwutlenku węgla w przepływie typu slug powodują mniejszy spadek ciśnienia od rozproszonych pęcherzyków [128]. W badaniach prowadzonych przez Liao i in. zaobserwowano zaś, że nukleacja pęcherzyków zachodzi w miejscach skrzyżowania włókien tkaniny węglowej w pionowo zorientowanym ogniwie DMFC z poziomo zorientowanymi segmentami serpentyny [129]. W innych badaniach Burgmann i in., wykorzystując mikroskopową laserową anemometrię obrazową (µPIV z ang. micro particle image velocimetry), zbadali profile prędkości w prostym prostopadłościennym mikrokanale ogniwa DMFC. Autorzy wykazali ich związek z fluktuacjami napięcia podczas przepływu dwufazowego [130]. W literaturze można również znaleźć informacje na temat obrazowania przepływu dwufazowego w układach nieprzezroczystych mikrotomografii zsynchronizowanej szybką za pomocą Z i wysokorozdzielczą rejestracją obrazu. Po raz pierwszy w 2014 r. wykorzystano radiografie rentgenowska o niskiej energii promieniowania do wizualizacji przepływu dwufazowego

w ogniwach paliwowych zasilanych hydrazyną [131]. Zaś w 2020 r. wykorzystano tomografię komputerową do zobrazowania przepływu wewnątrz porowatej struktury tkanin i papierów węglowych wykorzystywanych w ogniwach DFAFC [132].

W dotychczasowej literaturze brakuje jednak analiz dotyczących ewolucji przepływu dwufazowego podczas pracy ogniw DLFC w określonych warunkach procesowych. Większość badań skupia się natomiast na obrazowaniu wybranych momentów czasowych. Badania przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej uzupełniają tę lukę badawczą o ilościową analizę przepływu dwufazowego w czasie na podstawie objętościowej gęstości rozkładu rozmiarów pęcherzy. Co więcej autorka rozprawy rozszerza niniejsze rozważania o analizę wpływu orientacji przestrzennej ogniwa DFAFC oraz implementacji przegród w układzie serpentynowym na charakterystykę przepływu dwufazowego.

Jak opisano we wcześniejszej części rozprawy, implementacja przegród do układu dystrybucji reagentów stanowi strategię intensyfikacji transportu masy podejmowaną w wielu pracach badawczych [109–111,113]. Istotnym zagadnieniem jest określenie wpływu obecności przegród na stopień zatrzymania dwutlenku wegla w układzie. Badanie charakterystyki przepływu dwufazowego w transparentnym ogniwie DFAFC pozwoli zidentyfikować potencjalne problemy związane z usuwaniem CO₂ w warunkach wyższych gęstości prądu, w zakresie, w którym obserwuje się spadek gęstości mocy po osiągnięciu jej maksymalnej wartości. Badania te wskażą również kierunek działań mających na celu maksymalizację korzyści wynikających z intensyfikacji strumieni konwekcyjnych w kierunku anody oraz dostarczą cennych informacji przydatnych w projektowaniu układów do skutecznego usuwania dwutlenku węgla z przestrzeni kanałów paliwowych. Obecnie można zaobserwować rosnące zainteresowanie naukowe konstrukcją takich układów w ogniwach DMFC i DFAFC, których celem jest zmniejszenie negatywnego wpływu zjawiska blokowania kanałów przez CO₂ oraz ograniczenie całkowitego spadku ciśnienia w układzie [133–140]. Wyniki niniejszej pracy mogą w istotny sposób przyczynić się do opracowania bardziej efektywnych systemów usuwania gazu z kanałów paliwowych ogniw DLFC.

6.1. Metodyka doświadczalna

Ze względu na zużycie materiałów podczas badań doświadczalnych konieczny był zakup kolejnych partii tkanin węglowych, katalizatorów, membran oraz kwasu mrówkowego. Szczegółowa specyfikacja wykorzystanych materiałów i odczynników została przedstawiona w kolejnych sekcjach.

Materiały

Do przygotowania elektrody katodowej wykorzystano hydrofobizowaną tkaninę węglową z zawartością 30% PTFE (Fuel Cell Store, USA), katalizator platynowy o stężeniu 40% wag. Pt osadzony na podłożu węglowym *Vulcan XC-72R* (Fuel Cell Store, USA). Elektrodę anodową przygotowano z tkaniny węglowej niehydrofobizowanej *AvCarb 1071 HCB* (Fuel Cell Store, USA) i pokryto katalizatorem palladowym o stężeniu 20% wag. *Pd/Vulcan XC-72R* (Fuel Cell Store, USA). Jako membranę przewodzącą jony zastosowano membranę nafionową *N117* (Ion Power, Niemcy). Do uszczelnienia ogniwa paliwowego DFAFC wykorzystano te same vitonowe uszczelki, co w poprzednich doświadczeniach. W metodyce wykorzystano ten sam rodzaj komercyjnych katalizatorów, tkanin węglowych i membran, co w doświadczeniach przedstawionych w rozdziałach 4 i 5. W niektórych przypadkach zmienili się dostawcy. Do wydruku transparentnej obudowy ogniwa DFAFC wykorzystano żywicę fotoutwardzalną *Clear V4* firmy Formlabs.

Odczynniki

Wszystkie eksperymenty przeprowadzono z użyciem ultraczystej wody o przewodności 0,05 μS. W ogniwie DFAFC zastosowano roztwór kwasu mrówkowego o stężeniu 3 mol/dm³, który sporządzono przez rozcieńczenie 85% kwasu mrówkowego (cz.d.a., Chempur, Polska). Proces kondycjonowania membrany wymagał przygotowania roztworu nadtlenku wodoru o stężeniu 5% wagowych z 30% roztworu H₂O₂ (cz.d.a., Chempur, Polska) oraz roztworu kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,5 M, przygotowanego z 99,7% kwasu siarkowego (VI) (cz.d.a., Chempur, Polska). Do przygotowania tuszu katalitycznego wykorzystano dyspersję nafionową D521CS o stężeniu 5% wagowych polimeru (The Chemours Company, Ion Power, Niemcy).

Metodyka przygotowania tuszy katalitycznych została udoskonalona poprzez wprowadzenie etapu wytrząsania zawiesin katalizatora w wodzie i dyspersji nafionowej przed procesem dyspergowania ultradźwiękowego. Dzięki temu uzyskano tusze o większej stabilności i bardziej jednorodnej konsystencji, co dodatkowo pozwoliło zredukować straty katalizatora podczas nanoszenia tuszy na tkaniny węglowe do 15,5% na anodzie i 6,5% na katodzie. Końcowa grawimetryczna gęstość pokrycia metalem z kompozytu katalitycznego wyniosła odpowiednio 0,8 mgPd/cm² dla anody i 4,5 mgPt/cm² dla katody.

Metodyka kondycjonowania membran i przygotowania elektrod pozostała niezmieniona względem opisanej w rozdziale 4. Stanowisko doświadczalne unowocześniono o nowe programowalne obciążenie prądowe *BK Precision 8510B* do pomiarów napięcia ogniwa paliwowego pracującego w szerszym zakresie prądów: 0-1,5A. W celu umożliwienia porównania wyników z danymi literaturowymi zdecydowano się przeprowadzić eksperymenty z wykorzystaniem jednej pary elektrod oraz znormalizować wyniki względem powierzchni elektrody, wynoszącej 5,66 cm². Normalizacja względem powierzchni jest bardziej uniwersalna, gdyż w literaturze przedmiotu znacznie częściej przedstawiane są gęstości powierzchniowe prądu i mocy w porównaniu do gęstości grawimetrycznych. W trakcie kolejnych montażów ogniwa moduł MEA (z ang. *membrane electrode assembly*) anodamembrana-katoda był przenoszony do następnego układu bez odklejania elektrod od membrany.

Charakterystyki prądowo-napięciowe rejestrowano w następujących warunkach. 3-molowy roztwór kwasu mrówkowego pompowano do anody ogniwa DFAFC z natężeniem 1,0 ml/min, wykorzystując pompę strzykawkową *KD Scientific Legato 270*. Katoda była zasilana powietrzem o natężeniu przepływu 1000 ml/min, dostarczanym z butli ze sprężonym powietrzem z przepływem regulowanym za pomocą rotametru. Każda wartość obciążenia prądowego była utrzymywana przez 20 sekund, a następnie zwiększana o 50 mA. Temperatura ogniwa DFAFC oraz pojemnika z kwasem mrówkowym była utrzymywana na poziomie 30°C za pomocą płyty grzejnej. Temperaturę kwasu mrówkowego monitorowano przy użyciu laboratoryjnego termometru cieczowego.

6.2. Opracowanie przezroczystego ogniwa

W celu przeprowadzenia badań obrazowych przepływu dwufazowego po stronie anody ogniwa DFAFC opracowano nowe interkonektory wykonane ze stali AISI 304. W stalowych płytach wyfrezowano na wylot układ serpentynowy w dwóch konfiguracjach: z przegrodami oraz bez przegród (Rysunek 25). Grubość stalowej płyty wynosiła 1,2 mm, co odpowiadało w przybliżeniu głębokości kanału w płytach grafitowych (1,16 mm), pozwalając zachować wymiary zbliżone do stosowanych wcześniej w klasycznych grafitowych interkonektorach. Szczegółowe wymiary układu serpentynowego oraz zastosowanych przegród przedstawiono na Rysunku 26.

Zewnętrzne płyty końcowe zostały wydrukowane na drukarce 3D *Formlabs Form 3B*+ z wykorzystaniem żywicy Clear V4. Konstrukcja tych płyt uwzględniała zintegrowane kanały wlotowe i wylotowe, co wyeliminowało konieczność stosowania dodatkowych króćców wkręcanych do układu. Średnice kanałów doprowadzających i odprowadzających reagenty z ogniwa wynosiły w najszerszym miejscu 3 mm i zwężały się do średnicy 0,8 mm w miejscu wlotu do kanału serpentynowego. Komponenty zostały wydrukowane przy zastosowaniu warstw o grubości 25 µm, następnie zostały utwardzone i poddane dalszej obróbce mechanicznej.

W celu uzyskania gładkiej i transparentnej powierzchni płyty końcowe zostały spolerowane za pomocą papierów ściernych oraz past polerskich o gradacjach od P150 do P5000. Obróbka była przeprowadzana z obu stron płyt, co zapewniło odpowiednią transparentność powierzchni do obserwacji przepływu. Zmodyfikowana konstrukcja ogniwa umożliwiła bezpośrednią obserwację przepływu z zewnątrz oraz analizę obrazową wpływu orientacji ogniwa i zastosowania przegród na charakterystykę przepływu dwufazowego. Porównanie klasycznego ogniwa DFAFC z przezroczystym ogniwem przedstawiono na Rysunku 27.

93



Rysunek 25. Stalowe, kwasoodporne interkonektory przeznaczone do przezroczystego ogniwa DFAFC, wyposażone w wyfrezowane na wylot kanały dystrybucji reagentów. Po lewej stronie przedstawiono układ standardowy, natomiast po prawej – układ z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego.



Rysunek 26. Wymiary analizowanego układu serpentynowego oraz zaimplementowanych przegród trapezowych, podane w mm



Rysunek 27. Porównanie klasycznego ogniwa DFAFC (z lewej) ze stalowymi płytami końcowymi i grafitowymi interkonektorami z przezroczystym ogniwem DFAFC (z prawej) wyposażonym w stalowe interkonektory oraz obudowę wykonaną metodą druku 3D (stereolitografii)

Rozważane orientacje przestrzenne ogniwa DFAFC zaprezentowano schematycznie na Rysunku 28: pionową z pionowo usytuowanym kanałem serpentynowym (Rysunek 28a), pionową z poziomo zorientowanym kanałem serpentynowym (Rysunek 28b) oraz poziomą (Rysunek 28c). Stanowisko doświadczalne przedstawiono na Rysunku 29.



Rysunek 28. Schemat analizowanych orientacji przestrzennych ogniwa DFAFC wraz z serpentynowym układem dystrybucji: a) orientacja pionowo-pionowa, b) pionowo-pozioma, c) pozioma



Rysunek 29. Stanowisko eksperymentalne składające się z 1. laptopa, 2. programowalnego elektronicznego obciążenia prądowego, 3. pompy strzykawkowej (ze strzykawkami dodatkowo izolowanymi folią aluminiową), 4. DFAFC, 5. pojemnika z kwasem mrówkowym, 6. płyty grzejnej

6.3. Weryfikacja wpływu komponentów ogniwa paliwowego na charakterystykę prądowo-napięciową

Zgodnie z zapowiedzią w Rozdziale 4, postanowiono zweryfikować, czy obecność otworu na elektrodę referencyjną w układzie pomiarowym wpływa na przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej. W dostępnej literaturze autorka nie znalazła porównań układów z elektrodą odniesienia i bez niej, które pozwalałyby ocenić wrażliwość ogniwa na implementację otworu w interkonektorze. Zakres analizy rozszerzono również o walidację przezroczystego ogniwa DFAFC. Na Rysunku 30 przedstawiono zestawienie wyników dla ogniwa DFAFC z grafitowymi interkonektorami i ogniwa transparentnego oraz porównano układ z i bez otworu na elektrodę referencyjną, stosując nowy komplet interkonektorów.



Rysunek 30. a) Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz b) charakterystyka gęstości mocy dla klasycznego ogniwa DFAFC z otworem i bez otworu na elektrodę referencyjną, a także dla przezroczystego ogniwa DFAFC ze standardowym kanałem serpentynowym dla orientacji pionowo-pionowej i przepływu 3 M kwasu mrówkowego o natężeniu 1 ml/min

Analiza porównawcza parametrów pracy badanych układów (Rysunek 30) wykazała, że nawet niewielkie modyfikacje geometryczne wywierają znaczący wpływ na przebieg charakterystyk prądowo-napięciowych. Obecność otworu na elektrodę referencyjną o średnicy 5 mm w obszarze pierwszego, odsuniętego kanału spowodowała obniżenie maksymalnej gęstości mocy o 43%. W związku z tym korzyści wynikające z zastosowania układu zmodyfikowanego, omawianego w rozdziale 5, należy częściowo przypisać eliminacji otworu na elektrodę referencyjną, jednak nie wynikały one wyłącznie z jego braku, biorąc pod uwagę skalę poprawy wydajności pracy ogniwa DFAFC. W konsekwencji we wszystkich kolejnych eksperymentach wykorzystano zestawy interkonektorów bez otworu na elektrodę referencyjną.

Dalsza analiza danych przedstawionych na Rysunku 30 wykazała, że wyfrezowanie kanałów serpentynowych w całej grubości interkonektora stalowego oraz zastosowanie wydrukowanej, polimerowej obudowy (niezbędnej do umożliwienia zewnętrznej obserwacji przepływu) również znacząco obniżyło maksymalną gęstość mocy. Spadek ten może być częściowo spowodowany niższym przewodnictwem cieplnym obudowy wytworzonej technologią druku 3D w porównaniu ze stalowymi odpowiednikami z układu klasycznego, co

utrudniało utrzymanie tej samej temperatury wewnątrz ogniwa. Badania literaturowe wskazują, że podwyższenie temperatury pracy ogniwa DFAFC do 60°C prowadzi do zwiększenia jego wydajności [141]. Zatem można wnioskować, że gorsze przewodnictwo cieplne przy znacznych strumieniach ciepła odbieranych przez przepływające przez katodę powietrze mogło zniwelować pozytywny efekt związany z ogrzewaniem ogniwa.

Pomimo wprowadzonych modyfikacji, system zachował odpowiednią szczelność – podczas badań nie zaobserwowano zewnętrznych nieszczelności. Obniżenie maksymalnej mocy przezroczystego ogniwa DFAFC może również wynikać z migracji kwasu między żebrami wyfrezowanej na wylot serpentyny w postaci cienkiego filmu cieczy. Warto podkreślić, że w dotychczasowej literaturze nie przeprowadzono porównania charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw transparentnych z ogniwami klasycznymi. Można jednak przypuszczać, że makroskopowe wzorce przepływu dwufazowego pozostaną analogiczne w obu typach ogniw paliwowych w analizowanych orientacjach przestrzennych.

6.4. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa DFAFC w różnych orientacjach przestrzennych

W niniejszym podrozdziale przeprowadzona zostanie analiza wpływu orientacji ogniwa DFAFC na jego pracę. Na Rysunkach 31 i 32 przedstawiono charakterystyki prądowonapięciowe klasycznych układów z grafitowymi interkonektorami w trzech orientacjach przestrzennych (jak na Rysunku 28), odpowiednio dla układu bez przegród i z przegrodami. Na przedstawionych wykresach zaznaczono słupki błędów dla wartości średnich, wyznaczonych w 20-sekundowych przedziałach czasowych. Słupki te są lepiej widoczne dla najwyższych gęstości prądu, co wynika z większych oscylacji napięcia spowodowanych intensywną produkcją dwutlenku węgla.



Rysunek 31. a) Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz b) charakterystyka gęstości mocy ogniwa DFAFC z grafitowymi interkonektorami o standardowym układzie serpentynowym (bez przegród) dla różnych orientacji przestrzennych



Rysunek 32. a) Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz b) charakterystyka gęstości mocy ogniwa DFAFC z grafitowymi interkonektorami o zmodyfikowanym układzie serpentynowym (z przegrodami) dla różnych orientacji przestrzennych

przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych dla Analiza obu konfiguracji geometrycznych wykazała, że orientacja pionowo-pozioma zapewnia najlepsze parametry pracy ogniwa DFAFC, charakteryzując się najszerszym zakresem prądowym i najwyższymi wartościami maksymalnymi gęstości mocy. Korzystny wpływ tej orientacji jest wyraźniejszy w układzie bez przegród. Ogniwo DFAFC z przegrodami w układzie serpentynowym charakteryzowało się wyższą maksymalną gęstością mocy, przy czym wzrost ten wynosił od 8% w orientacji pionowo-poziomej do 28% w orientacji poziomej. Układ z przegrodami wykazywał natomiast węższy operacyjny zakres prądowy od konfiguracji bez przegród. Efekt ten może wynikać ze zwiększonego oporu przepływu w obecności przegród w warunkach intensywnego powstawania pęcherzy dla gęstości prądów za maksimum gęstości mocy. Jednakże do precyzyjnego określenia przyczyny gwałtownych strat transportowych za maksimum gęstości mocy posłuży analiza obrazowa przepływu dwufazowego po stronie anody w transparentnym ogniwie DFAFC.

6.5. Analiza obrazowa przepływu dwufazowego w transparentnym ogniwie DFAFC

Przepływ dwufazowy po stronie anody ogniwa DFAFC rejestrowano za pomocą szybkiej, wysokorozdzielczej kamery *CCD FlowSense 4M MkII* firmy Dantec Dynamics. W układzie optycznym zastosowano obiektyw makro 60 mm z pierścieniami dystansowymi. W celu zwiększenia ostrości obrazu wykorzystano dodatkowe źródło światła LED. Schemat układu eksperymentalnego przedstawiono na Rysunku 33. Rejestrację zdjęć przepływu prowadzono z częstotliwością 14,8 Hz. Eksperymenty przeprowadzono pod obciążeniem prądowym wynoszącym 400 mA przy przepływie 3 M kwasu mrówkowego o natężeniach 1,0-3,0 ml/min. Przepływ powietrza na katodzie pozostawał stały i wynosił 1000 ml/min.

Zarejestrowane obrazy przepływu dwufazowego na anodzie ogniwa DFAFC przedstawiono na Rysunku 34, porównując trzy różne orientacje oraz dwie geometrie interkonektorów. W układzie z przegrodami zastosowano zwiększone natężenie przepływu kwasu mrówkowego, wynoszące 3,0 ml/min, które zapewniło odpowiednią energię kinetyczną do przemieszczania podłużnych formacji gazu wzdłuż kanału serpentynowego o większym oporze przepływu, a także umożliwiło szczegółową analizę wpływu orientacji ogniwa na charakterystykę przepływu.



Rysunek 33. Układ eksperymentalny do analizy obrazowej przepływu dwufazowego z ogniwem DFAFC przymocowanym do pionowego regulowanego uchwytu

orientacja: bez przegród, Q = 1 ml/min z przegrodami, Q = 3 ml/min a) pionowo-pionowa b) pionowo-pozioma c) pozioma d) pionowo-pionowa e) pionowo-pozioma f) pozioma



Rysunek 34. Zdjęcia przepływu dwufazowego w kanałach 2-6 w chwili t = 10 s na anodzie ogniwa DFAFC w różnych orientacjach: pionowo-pionowej (a i d), pionowo-poziomej (b i e) oraz poziomej (c i f). Warunki pracy: obciążenie prądowe 400 mA, natężenie przepływu kwasu mrówkowego 1 ml/min dla układu bez przegród oraz 3 ml/min dla układu z przegrodami

Analiza zdjęć wykazała znaczące różnice w charakterystyce przepływu dwufazowego dla poszczególnych orientacji w układzie serpentynowym bez przegród. W orientacji pionowopionowej (Rysunek 34a) zaobserwowano kilka długich pęcherzy (ang. *slugs*) wypełniających całą serpentynę. Ich granice są rozmyte ze względu na przyspieszenie przepływu gazu w tych segmentach serpentyny, w których siła wyporu działa zgodnie z kierunkiem przepływu. W identyfikacji wydłużonych pęcherzy kierowano się obserwacją cienkiego filmu cieczy przy ściankach układu, który wskazywał na obecność fazy gazowej w kanale. Granice faz stają się bardziej wyraźne w przypadku przepływu pęcherzykowego, charakterystycznego dla orientacji pionowo-poziomej (Rysunek 34b) i poziomej (Rysunek 34c).

Szczegółowa analiza zarejestrowanych obrazów wykazała, że w pozycji poziomej występuje większa liczba pęcherzyków o mniejszych rozmiarach w porównaniu z orientacją pionowo-poziomą. W orientacji poziomej zaobserwowano również mniejszą liczbę wydłużonych pęcherzy gazu (slugów) o mniejszej długości (Rysunek 34c). Zaobserwowane cechy przepływu dwufazowego w badanym ogniwie DFAFC (z kanałem o szerokości 0,8 mm) w orientacji pionowo-poziomej wykazują znaczną zbieżność z wynikami przedstawionymi przez Yang, Zhao i Ye dla ogniwa DMFC [126] z szerszym kanałem serpentynowym (2 mm). Zgodność obserwacji, pomimo różnic w wymiarach kanałów, świadczy o podobieństwie dynamiki przepływu dwufazowego w ogniwach DFAFC i DMFC w orientacji pionowo-poziomej. Przeprowadzone badania dostarczają również nowych informacji o przepływie dwufazowym w orientacji pionowo-pionowej, która nie była wcześniej analizowana w literaturze.

Ze względu na trudności w interpretacji charakterystyki przepływu dwufazowego w orientacji pionowo-pionowej (Rysunek 34a) oraz w układzie z przegrodami, gdzie dominuje przepływ korkowy (typu slug) i pierścieniowy (Rysunki 34d-f), zaproponowano ilościową metodę charakterystyki przepływu dwufazowego, opartą na analizie rozkładu rozmiarów objętości gazu. W przedstawionych badaniach zastosowano nowatorskie podejście, w którym skoncentrowano się na dwóch aspektach: analizie ilościowej rozmiarów i objętości formacji gazowych oraz badaniu ewolucji przepływu dwufazowego w czasie. W przeciwieństwie do wcześniejszych badań, które skupiały się głównie na wpływie gęstości prądu na przepływ dwufazowy, utrzymywano stałe obciążenie prądowe wynoszące 400 mA (około 70 mA/cm² dla powierzchni aktywnej 5,66 cm²). Wartość ta została dobrana w celu zminimalizowania zakłóceń związanych ze zmianami stabilności katalitycznej elektrod, które nasilają się przy wyższych wartościach prądu. Stabilność ogniwa była kluczowym parametrem w kontekście

długotrwałych eksperymentów. Ponadto, wybrana gęstość prądu pozwoliła uniknąć trudności w rejestracji nakładających się etapów koalescencji pęcherzyków i procesu usuwania wydłużonych pęcherzy gazu. Częstotliwość tych etapów byłaby znacznie większa przy wyższych wartościach prądu.

6.6. Analiza ilościowa zmian ułamka objętościowego CO₂ i objętościowej gęstości rozkładu rozmiarów formacji gazu na anodzie ogniwa DFAFC

Ilościowa analiza zarejestrowanych obrazów została przeprowadzona przy pomocy oprogramowania ImageJ. Wszystkie pęcherzyki i wydłużone pęcherze (ang. slugs) zostały zmierzone na zdjęciach odpowiadających każdej sekundzie 30-sekundowego okresu trwania eksperymentu. Choć cały eksperyment trwał dłużej, analiza została zawężona do pierwszych 30 sekund w celu ograniczenia liczby danych. Metoda pomiaru oraz procedura obliczania objętości formacji gazu została szczegółowo przedstawiona na Rysunku 35 oraz opisana Równaniami 57 i 58.



Rysunek 35. Metoda pomiaru rozmiaru pęcherzyków i wydłużonych pęcherzy gazu, L – zmierzony rozmiar

Dla pęcherzyków, dla których $L_i \leq 0.8$ mm:

$$V_{CO_2} = L_i^3 \pi / 6 \tag{57}$$

Dla wydłużonych pęcherzy gazu (*slugów*) o rozmiarze $L_i > 0,8$ mm:

$$V_{CO_2} = (L_i - 0.8) \cdot h \cdot w + 0.8^3 \pi/6$$
(58)

gdzie: wydłużony pęcherz gazu traktowany jest jako prostopadłościan z dwoma półkulami na obu końcach, h jest głębokością kanału równą 1,16 mm, a w jest szerokością kanału równą 0,8 mm.

Analiza wymiarów wszystkich pęcherzy CO₂ w serpentynie dla każdej sekundy analizowanego 30-sekundowego okresu umożliwiła precyzyjne określenie rozkładu objętości gazu w funkcji rozmiarów formacji CO₂. Funkcję gęstości objętościowego rozkładu rozmiarów, oznaczoną jako $g_V [m^{-1}]$ można matematycznie przedstawić za pomocą Równania 59.

$$g_V = \frac{f_V(L)}{\int_0^\infty f_V(L)dL}$$
(59)

Funkcja rozkładu objętości $f_V(L)$ w całej populacji pęcherzy jest wyrażona Równaniem 60, które uwzględnia liczbowy rozkład rozmiarów pęcherzy $f_L(L)$.

$$f_V(L) = k_V L^3 f_L(L) \tag{60}$$

Przepływ dwufazowy w kanale serpentynowym zawiera dwa rodzaje objętości gazu (pęcherzyki i wydłużone pęcherze – slugi), z których każdy wymaga oddzielnego sformułowania wzoru na objętość v_i , zatem możemy wyrazić ogólną zależność za pomocą Równania 61.

$$f_V(L) = v_i f_L(L) \tag{61}$$

Liczba objętości gazu, oznaczona jako n_i , zawierająca formacje CO₂ w przedziale rozmiarów $[L_i, L_i + \Delta L]$, wyrażona jest Równaniem 62.

$$n_i = f_L(L)\Delta L \tag{62}$$

Zatem objętościowy rozkład rozmiarów $f_V(L)$ można opisać Równaniem 63.

$$f_V(L) = v_i n_i / \Delta L \tag{63}$$

Podstawiając Równanie 63 do Równania 59 oraz zakładając skończoną szerokość przedziału klasowego ΔL , wykorzystaną do klasyfikacji pęcherzy do *m* klas otrzymuje się Równanie 64.

$$g_V = \frac{v_i n_i}{\sum_{i=1}^m v_i n_i \Delta L} \tag{64}$$

Równanie 64 opisuje gęstość rozkładu objętościowego, znormalizowaną szerokością klasy ΔL i całkowitą objętością CO₂ w kanale serpentynowym. Dla wszystkich pomiarów eksperymentalnych, w różnych orientacjach ogniwa DFAFC i przedziałach czasowych, ΔL wynosiło 0,08 mm, co odpowiada 1/10 szerokości kanału.

Ułamek objętościowy dwutlenku węgla V_{fr} w kanale serpentynowym (nad ośrodkiem porowatym) obliczono poprzez zsumowanie wszystkich objętości pęcherzy gazu dla każdej sekundy eksperymentu (zgodnie z Równaniami 57-58), a następnie podzielenie jej przez objętość kanału serpentynowego $V_{kanału}$. Objętość kanału serpentynowego uwzględnia rzeczywistą jego objętość, pomniejszoną o objętość przegród w przypadku układu zmodyfikowanego. Zależność ta wyrażona jest Równaniem 65.

$$V_{fr} = \sum_{i=1}^{m} v_i n_i / V_{channel}$$
(65)

Rozpoczynając analizę zmian ułamka objętościowego dwutlenku węgla w czasie, warto podkreślić odmienny charakter przepływu dwufazowego w orientacji pionowo-pionowej w kanale standardowym w porównaniu z pozostałymi przypadkami (Rysunek 36). Pierwsze różnice widać już w stanie początkowym układu. Na wstępie należy zaznaczyć, że przed rozpoczęciem każdego eksperymentu we wszystkich przypadkach stwierdzono obecność dwutlenku węgla, powstałego w wyniku reakcji równowagowej w warunkach napięcia obwodu otwartego (OCV) oraz pozostałości gazu po poprzednich eksperymentach. W celu zapewnienia powtarzalnych i zgodnych warunków początkowych we wszystkich eksperymentach, zastosowano standardową, trzyminutową procedurę przepłukiwania ogniwa DFAFC kwasem mrówkowym w warunkach OCV. Procedura ta pozwalała skutecznie usunąć pozostałości gazu w orientacji pionowo-poziomej i poziomej. Okazała się jednak mniej efektywna w konfiguracji pionowo-pionowej, gdzie zaobserwowano utrzymujący się początkowy ułamek objętościowy CO₂ na poziomie wartości 0,75 (Rysunek 36). Zjawisko to sugeruje obecność obszarów stagnacji płynu, w których dochodzi do zatrzymywania dwutlenku węgla w układzie, w tej orientacji.



Rysunek 36. Ułamek objętościowy CO₂ w funkcji czasu dla przezroczystego ogniwa DFAFC bez przegród pod obciążeniem 400 mA: a) wpływ orientacji ogniwa na uł. obj. CO₂ przy przepływie Q=1 ml/min, b) wpływ natężenia przepływu paliwa na uł. obj. CO₂ w orientacji poziomej; równania aproksymacji liniowej przedstawiono pod wykresami, dla akumulacji gazu (po lewej) i usuwania gazu (po prawej)

W trakcie procedury płukania zaobserwowano, iż wydłużone pęcherze gazu pozostawały nieruchome w serpentynie. Zaczynały się przesuwać wzdłuż kanału dopiero po przyłożeniu obciążenia prądowego i zwiększeniu szybkości reakcji elektrochemicznej. Nowopowstające pęcherzyki CO₂ intensyfikowały mieszanie oraz usprawniały transport zatrzymanego gazu. Obserwacja ta ma istotne znaczenie z punktu widzenia projektowania układów dystrybucji w ogniwach zasilanych ciekłymi paliwami, ponieważ objętości CO₂ wykazują zróżnicowane działanie: z jednej strony utrudniają dostarczanie paliwa do warstwy katalizatora, z drugiej zaś intensyfikują mieszanie oraz transport zatrzymanego gazu w układzie. Może mieć to kluczowe znaczenie przy projektowaniu efektywnych systemów odprowadzania gazu.

Na podstawie analizy Rysunku 36 zaobserwowano wyraźne liniowe trendy w przedziałach wzrostu i spadku wartości ułamka objętościowego, które zostały aproksymowane równaniami zamieszczonymi poniżej wykresów. Równania te opisują wypadkowe szybkości akumulacji i usuwania gazu. Na Rysunku 36 widoczna jest cykliczność występowania tych etapów. Jak wykazano na Rysunku 36, w orientacji pionowo-pionowej ułamek objętościowy CO₂ wzrasta do szóstej sekundy, po czym, w następstwie opuszczania układu przez gaz, powraca do wartości bliskiej początkowej. Zaobserwowano również drugi cykl usuwania gazu w przedziale 15–16 sekundy, skutkujący powrotem ułamka objętościowego CO2 do wartości zbliżonej do wartości początkowej. Dostrzegalne jest zatem cykliczne powracanie wartości ułamka objętościowego CO2 do wartości charakterystycznej dla zatrzymania gazu w tej orientacji. Obserwacja ta wskazuje, że minimalna wartość ułamka na poziomie 0,75 jest determinowana przez obecność obszarów stagnacji płynu. Należy również zauważyć, iż przewiduje się wystąpienie trzeciego cyklu usuwania gazu w orientacji pionowopionowej, w przedziale czasowym 24-25 sekundy. Jednakże, ze względu na szybki proces usuwania wydłużonego pęcherza gazu, nie zdołano zarejestrować dokładnej klatki obrazującej ten etap. W przypadku orientacji pionowo-poziomej stwierdzono, że proces usuwania gazu rozpoczyna się w czasie zbliżonym do drugiego cyklu usuwania gazu obserwowanego w pozycji pionowo-pionowej (około 14. sekundy), przy czym retencja gazu w tej konfiguracji jest znacznie mniejsza. Zgodnie z danymi przedstawionymi na Rysunku 36a, początek każdej z faz usuwania gazu następuje w zbliżonych momentach czasowych, przy zachowaniu identycznych warunków natężenia przepływu. Szczegółowa analiza nachyleń w obszarach liniowych na Rysunku 36a wskazuje, że orientacja pionowo-pozioma charakteryzuje się najwyższą szybkością akumulacji gazu, co znajduje odzwierciedlenie w najwyższej wartości współczynnika kierunkowego (0,135) aproksymacji liniowej dla fazy akumulacji. Z drugiej strony, porównanie krótkich cykli akumulacji gazu w pozycji pionowo-pionowej (7-8s lub 16-17s) z liniową fazą akumulacji w pozycji pionowo-poziomej wykazuje znaczne podobieństwo nachyleń. Zbieżność ta wynika z zastosowania jednakowego obciążenia prądowego we wszystkich eksperymentach, co determinuje taką samą szybkość powstawania CO₂. Obliczona szybkość usuwania gazu, wyrażona współczynnikiem kierunkowym aproksymacji liniowej dla orientacji pionowo-poziomej (|-0,093|), jest mniejsza niż dla orientacji pionowo-pionowej (|-0,203|). Należy jednak zaznaczyć, że różnica w wartościach współczynników nachylenia może wynikać z ograniczeń rozdzielczości czasowej układu do rejestrowania obrazu. Kluczowym parametrem różnicującym nie jest zatem sama szybkość usuwania gazu, lecz wydłużony czas trwania tej fazy w pozycji pionowo-poziomej. Wydłużenie tego okresu skutkuje znaczną redukcją ułamka objętościowego gazu obserwowaną w 21. sekundzie, co wskazuje na niższą całkowitą retencję gazu w tej orientacji. Zjawisko to można przypisać zmniejszonej liczbie obszarów stagnacji płynu.

W orientacji poziomej zaobserwowano największą dysproporcję między wypadkowymi szybkościami akumulacji i usuwania CO₂, z dominującą akumulacją CO₂, co uzasadnia obserwowaną niższą sprawność pracy ogniwa DFAFC. Należy podkreślić, iż wydajność DFAFC jest w większym stopniu determinowana równowagą między wypadkowymi szybkościami akumulacji i odprowadzania gazu niż bezwzględną wartością ułamka objętościowego CO₂ w kanale. Najwyższą efektywność pracy ogniwa DFAFC uzyskano w pozycji pionowo-poziomej, w której wypadkowe szybkości charakteryzują się zbliżonymi wartościami bezwzględnymi, co potwierdzają współczynniki odpowiednich równań liniowych, przy jednoczesnym występowaniu niższej retencji gazu.

Zależność między objętością CO₂ w kanale ogniwa DLFC a jego napięciem została szczegółowo zbadana przez Numaguchiego i in. w ogniwie DMFC o zbliżonych wymiarach przekroju kanału (1 mm × 1 mm w porównaniu do wymiarów zastosowanych w niniejszej pracy, wynoszących 1,2 mm × 0,8 mm) [142]. W przytoczonych badaniach jednoznacznie wykazano występowanie fluktuacji napięcia skorelowanych z cyklami akumulacji i usuwania CO₂ dla gęstości prądu 120 mA/cm², dostarczając bezpośrednich dowodów na wpływ dynamiki przepływu dwufazowego na charakterystykę pracy ogniwa paliwowego. Dzięki jednoczesnym pomiarom ciśnienia i obserwacji wizualnej autorzy zidentyfikowali okresy akumulacji i odprowadzania CO₂ na przebiegach fluktuacji napięcia, co zostało potwierdzone odpowiednimi zdjęciami ilustrującymi procesy akumulacji i usuwania gazu.

Przeprowadzona analiza danych przedstawionych na Rys. 36b wskazuje, że zwiększenie przepływu kwasu mrówkowego w orientacji poziomej z 1ml/min do 2ml/min prowadzi do znaczącego wzrostu wypadkowej szybkości usuwania gazu, co znajduje odzwierciedlenie w redukcji wartości współczynnika kierunkowego aproksymacji liniowej. Warto zauważyć, że cykliczny charakter zmian wartości ułamka objętościowego CO₂ utrzymuje się również w zmodyfikowanych warunkach przepływu.

Obserwowane zmiany w populacji pęcherzyków i wydłużonych pęcherzy gazowych, przedstawione na Rysunku 37, wykazują bezpośrednią korelację zarówno z obserwacjami wizualnymi przedstawionymi na Rysunku 34, jak i z ewolucją ułamka objętościowego CO_2 zaprezentowaną na Rysunku 36. W orientacji poziomej (Rysunek 34c) stwierdzono większą liczbę mniejszych pęcherzyków przy jednoczesnym zmniejszeniu liczby i długości pęcherzy typu slug. Ta obserwacja znajduje odzwierciedlenie w obniżonej wysokości odpowiadających im pików w gęstości rozkładu objętościowego (Rysunek 37c, piki oznaczone kolorem zielonym dla t =10 s, rozmiar > 10 mm) w porównaniu z orientacją pionowo-poziomą (Rysunek 37b).
W przypadku orientacji pionowo-pionowej zaobserwowano wyłącznie przepływ typu slug, przy całkowitym braku populacji pęcherzyków, co wyeliminowało konieczność zastosowania skali logarytmicznej na osi odciętych. Wysoka wartość początkowej gęstości objętościowej rozkładu (t=0 s, Rysunek 37a) jest konsekwencją zatrzymania CO₂ w obszarach stagnacji w postaci wydłużonych pęcherzy gazu, pomimo zastosowania procedury płukania poprzedzającej eksperyment. Należy podkreślić, iż zjawisko to jest charakterystyczne wyłącznie dla tej orientacji w układzie standardowym.

Zaobserwowano systematyczny wzrost długości pęcherzy CO_2 w okresach wzrostu ułamka objętościowego CO_2 (przedziały czasowe 0-4 s, 7-10 s oraz 16-30 s, Rysunek 37a). Z kolei w przedziałach czasowych 4–7 s oraz 10–16 s odnotowano redukcję długości pęcherzy typu slug, wynikającą z ich usuwania z serpentyny. W konfiguracjach pionowo-poziomej oraz poziomej zidentyfikowano występowanie populacji małych pęcherzyków (o wymiarach charakterystycznych < 0,8 mm) w początkowym okresie 5 sekund, po którym następowała ich koalescencja i przekształcenie w wydłużone pęcherze. Następnie obserwowano dalszy wzrost wymiarów wydłużonych pęcherzy aż do osiągnięcia wartości zbliżonych do całkowitej długości serpentyny, wynoszącej 336 mm.



Rysunek 37. Objętościowa gęstość rozkładu rozmiarów pęcherzyków i wydłużonych przestrzeni gazu (slugów) (pęcherzyki ≤ 0.8 mm, wydłużone pęcherze (slugi) > 0.8 mm) dla przezroczystego DFAFC bez przegród pod obciążeniem 400 mA przy natężeniu przepływu 1 ml/min 3 M kwasu: a) orientacja pionowo-pionowa, b) orientacja pionowo-pozioma, c) orientacja pozioma oraz d) orientacja pozioma przy natężeniu przepływu kwasu 2 ml/min

Na podstawie szczegółowej analizy zarejestrowanych zdjęć stwierdzono, że koalescencja pęcherzyków nie zachodzi w przepływie, lecz wyłącznie w warunkach adhezji do powierzchni elektrody. W trakcie tego procesu obserwuje się stopniowy wzrost pojedynczych pęcherzyków oraz ich sukcesywną koalescencję z pęcherzykami znajdującymi się w bezpośrednim sąsiedztwie. W badanej geometrii serpentyny wykazano, że pęcherzyki pozostają nieruchome do momentu utworzenia wydłużonej struktury typu slug. Obserwacja ta sugeruje, że siła adhezji pęcherzyków do powierzchni tkaniny węglowej jest istotnym czynnikiem hamującym proces ich odrywania. W konsekwencji prowadzi to do wydłużenia czasu akumulacji gazu, co skutkuje ograniczeniem dostępności paliwa przy powierzchni elektrody.

Analiza zmian wartości ułamka objętościowego CO₂ w czasie, w układzie z przegrodami (Rysunek 38) wskazuje na początkowe zatrzymanie gazu w serpentynie, analogiczne do obserwowanego w orientacji pionowo-pionowej w kanale bez przegród. Początkowe wartości ułamka objętościowego CO₂ wynikają z powstawania gazu w warunkach OCV oraz jego pozostałości z poprzednich eksperymentów. Zmienność warunków początkowych w różnych orientacjach jest natomiast spowodowana różnicami w efektywności procedury płukania przeprowadzanej przed każdym eksperymentem. Na zróżnicowanie to wpływa orientacja układu, obecność przegród oraz występowanie regionów stagnacji płynu. Czas trwania procedury płukania ogniwa pozostawał stały we wszystkich eksperymentach i wynosił 3 minuty w warunkach OCV.

Zbliżone nachylenia obserwowane w okresach akumulacji gazu dla różnych orientacji potwierdzają takie same szybkości powstawania CO₂ (związane z zadanym jednakowym obciążeniem prądowym). Niewielkie odchylenia można przypisać różnicom w efektywności usuwania gazu z układu. W miarę upływu czasu początkowe różnice w wartościach ułamka objętościowego CO₂ stopniowo się zmniejszają. Ostatecznie wartości ułamka objętościowego CO₂ zbiegają do jedności, niezależnie od wartości początkowych, co jest widoczne na Rysunku 38. Po zapełnieniu kanału dwutlenkiem węgla nie obserwuje się cyklicznego usuwania gazu, w przeciwieństwie do tego, co obserwowano w klasycznym kanale serpentynowym bez przegród. Zamiast tego występuje ciągły przepływ pierścieniowy nad elektrodą, który wymusza przepływ kwasu mrówkowego przez ośrodek porowaty (elektrodę) pod żebrami serpentyny. Przepływ ten jest efektem większego oporu przepływu przez kanał z przegrodami, wypełniony gazem, co prowadzi do wymuszenia przepływu przez elektrodę oraz do wzrostu spadku ciśnienia.



Rysunek 38. Ułamek objętościowy CO₂ w funkcji czasu dla przezroczystego ogniwa DFAFC z serpentyną z przegrodami pod obciążeniem 0,4 A: a) wpływ orientacji ogniwa paliwowego przy natężeniu przepływu 3 ml/min 3 M kwasu mrówkowego, b) wpływ natężenia przepływu kwasu 1 i 3 ml/min w orientacji pionowo-poziomej. Równania aproksymacji liniowej akumulacji gazu zamieszczono pod wykresami.

W trakcie eksperymentów w sposób ciągły dostarczano kwas mrówkowy do układu, a maksymalny ułamek objętościowy CO₂ równy 1 osiągano w wyniku sukcesywnej akumulacji gazu, gdzie jego produkcja znacząco przewyższała szybkość jego odprowadzania. Należy podkreślić, że ułamek objętościowy CO₂ odnosi się wyłącznie do objętości kanału z wyłączeniem elektrody porowatej. Przy maksymalnym ułamku objętościowym CO₂, równym 1, kwas mrówkowy nadal przepływa przez układ, przez elektrodę porowatą, podczas gdy kanał nad elektrodą jest całkowicie wypełniony gazem. W całym okresie trwania eksperymentu obserwowano ciągły wypływ kwasu mrówkowego przez wylot układu.

Zwiększenie natężenia przepływu kwasu mrówkowego z 1 do 3 ml/min poskutkowało początkowym spadkiem wartości ułamka objętościowego CO₂, po którym następuje jego stopniowa akumulacja nad elektrodą, aż do osiągnięcia wartości równej 1. Praca ogniwa DFAFC przy ułamkach objętościowych CO₂ zbliżających się do jedności może prowadzić do

znaczącego wzrostu spadku ciśnienia i polaryzacji stężeniowej, co wskazuje na konieczność zapewnienia efektywnego odprowadzania nadmiaru gazu z serpentyny.

Rysunek 39d ilustruje zasadność zwiększenia natężenia przepływu kwasu mrówkowego z 1 do 3 ml/min w układzie z przegrodami. Przy natężeniu przepływu Q=1 ml/min wydłużone pęcherze gazu w krótkim czasie osiągają długości porównywalne z długością serpentyny, a dalsze zmiany charakterystyki przepływu dwufazowego są nieznaczne. Natomiast przy natężeniu przepływu Q=3 ml/min obserwuje się bardziej dynamiczne zmiany długości pęcherzy charakterystycznych dla przepływu typu slug, co wynika ze zwiększonej energii przepływu, umożliwiającej oddziaływanie na objętość zatrzymanego gazu nad elektrodą (Rysunek 39b).

W orientacji poziomej zaobserwowano wcześniejsze formowanie się wydłużonych pęcherzy gazu o długości zbliżonej do długości serpentyny w porównaniu z orientacjami: pionowo-pionową i pionowo-poziomą, co przedstawiono na Rysunku 39c. Analiza tego zjawiska, w połączeniu z charakterystykami prądowo-napięciowymi dla różnych orientacji (Rysunek 32), sugeruje, że zróżnicowany rozkład rozmiarów wydłużonych pęcherzy CO₂ wpływa korzystnie na wydajność ogniwa DFAFC. Prowadzi to do redukcji całkowitego oporu przepływu, skutkując wyższą graniczną wartością gęstości prądu dzięki zmniejszeniu polaryzacji stężeniowej.



Rysunek 39. Rozkład gęstości objętościowego rozkładu rozmiarów formacji CO_2 (pęcherzyki ≤ 0.8 mm, wydłużone pęcherze gazu > 0.8 mm) dla przezroczystego ogniwa DFAFC z serpentyną z przegrodami pod obciążeniem 400 mA dla natężenia przepływu 3 ml/min 3 M kwasu mrówkowego w orientacjach: a) pionowo-pionowej, b) pionowo-poziomej, c) poziomej i d) poziomej dla przepływu kwasu Q=1 ml/min

6.7. Podsumowanie rozdziału 6.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dotyczących wpływu orientacji ogniwa DFAFC na jego pracę. W badaniach wykorzystano układ klasyczny z grafitowymi interkonektorami wyposażonymi w wyfrezowany kanał serpentynowy, testowany w dwóch konfiguracjach: bez przegród oraz z przegrodami. Przed kontynuacją badań przygotowano dodatkowy komplet interkonektorów grafitowych bez otworu na elektrodę referencyjną. W toku eksperymentów wykazano, że obecność otworu na elektrodę referencyjną znacząco wpływa na obniżenie maksymalnej gęstości mocy - nawet o 43%. Otrzymane wyniki mają istotne znaczenie praktyczne, szczególnie w kontekście dwóch aspektów konstrukcyjnych ogniw paliwowych. Z jednej strony, otwór na elektrodę referencyjną jest często stosowanym rozwiązaniem w badaniach laboratoryjnych, umożliwiającym pomiary in situ nadpotencjałów elektrodowych. Z drugiej strony, lokalizacja otworu w strefie pozornie najmniej krytycznej - narożu najbardziej oddalonym od wlotu i wylotu, gdzie przepływ konwekcyjny jest ograniczony (co potwierdzono obliczeniami numerycznymi przedstawionymi w rozdziałach 4 i 5) - nie zapobiegła jego znaczącemu wpływowi na wydajność ogniwa. Świadczy to o wysokiej czułości ogniwa na wszelkie modyfikacje konstrukcyjne.

Dalsze badania, prowadzone na interkonektorach pozbawionych otworu na elektrodę referencyjną, wykazały, że zastosowanie przegród w kanale serpentynowym nadal skutkuje wzrostem maksymalnej gęstości mocy ogniwa DFAFC. W zależności od orientacji ogniwa, zaobserwowano poprawę wydajności w zakresie od 8% do 28%. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych wykazało, że najkorzystniejsze parametry pracy tj. najwyższa maksymalna gęstość mocy i prąd graniczny osiągane są w orientacji pionowo-poziomej, z nieznacznie niższymi wartościami dla pozycji pionowo-pionowej.

W układzie z przegrodami zaobserwowano niekorzystne zjawisko nagłego spadku napięcia za maksimum gęstości mocy. Jak wykazały późniejsze badania obrazowe, zjawisko to wiąże się z dominującym przepływem gazu w kanale nad elektrodą. Powstające wydłużone pęcherze CO₂ zwiększają opór przepływu kwasu mrówkowego w kanale, co prowadzi do częściowego przekierowania przepływu paliwa przez ośrodek porowaty pod żebrami serpentyny. Efekt ten jest niejednoznaczny dla pracy ogniwa: choć prowadzi do lepszego wykorzystania powierzchni elektrody pod żebrami, to jednocześnie znacząco redukuje powierzchnię wymiany masy pomiędzy kanałem a elektrodą ze względu na jego blokadę przez wydłużone pęcherze gazowe.

Układ z przegrodami charakteryzuje się wyższym spadkiem ciśnienia w porównaniu z układem standardowym, co może niwelować korzyści wynikające z wyższych wartości maksymalnej mocy obserwowanych w charakterystyce prądowo-napięciowej. Pełne wykorzystanie korzyści związanych z intensyfikacją transportu masy poprzez zastosowanie przegród wymaga zatem efektywnego usuwania gazu z kanałów paliwowych. Zagadnienie to stanowi obecnie jeden z najnowszych kierunków badań nad ogniwami DLFC, koncentrujący się na projektowaniu układów odgazowujących kanały anody, co szczegółowo przedstawiono w przeglądzie literatury na początku tego rozdziału.

W niniejszym rozdziale zaproponowano nowe ilościowe podejście do analizy przepływu dwufazowego w transparentnym ogniwie DFAFC, które umożliwia bardziej wnikliwą analizę. W tym celu przeprowadzono pomiary rozmiarów wszystkich formacji gazowych: zarówno pojedynczych pęcherzyków, jak i większych wydłużonych pęcherzy gazowych (z ang. *slugs*). Zmiany ułamka objętościowego CO₂ rejestrowano w jednosekundowych odstępach czasu podczas 30-sekundowych okresów pomiarowych. Obserwacje wizualne wykazały, że pęcherze CO₂ początkowo pozostają nieruchome, przyczepione do powierzchni tkaniny węglowej, następnie rosną i ulegają koalescencji z sąsiadującymi pęcherzykami. Powstałe struktury gazowe są nadal utrzymywane na powierzchni elektrody przez siły adhezji, aż do momentu ich transformacji w wydłużone pęcherze gazowe, które ulegają następnie transportowi wzdłuż kanału serpentynowego.

Przeprowadzona analiza ujawniła wyraźną cykliczność okresów akumulacji i usuwania gazu z układu w standardowym układzie serpentynowym. Uzyskane wyniki sugerują, że wydajność ogniwa DFAFC determinowana jest przede wszystkim równowagą pomiędzy wypadkowymi szybkościami akumulacji i usuwania gazu, nie zaś wartością ułamka objętościowego CO₂. Uzasadnieniem tego stwierdzenia są zbliżone efektywności pracy ogniwa DFAFC w orientacjach pionowo-pionowej i pionowo-poziomej, dla których obserwowane są zbliżone wypadkowe szybkości akumulacji i usuwania gazu, mimo istotnej różnicy w wartościach ułamka objętościowego CO₂. Przewagą orientacji pionowo-poziomej jest mniejsze zatrzymanie gazu w układzie. W orientacji pionowo-pionowej zaobserwowano zaś zatrzymanie gazu na poziomie 0,75 wartości ułamka objętościowego CO₂, co wskazuje na obecność stref stagnacji, w których gaz pozostaje w układzie. W ogniwie DFAFC wyposażonym w przegrody zaobserwowano, że ułamek objętościowy CO₂ zbiega w czasie do wartości 1, co odpowiada całkowitemu wypełnieniu kanału dwutlenkiem węgla. Obserwacja ta wskazuje na konieczność implementacji systemu efektywnego odprowadzania gazu.

Analizę ilościową pogłębiono również o analizę gęstości objętościowego rozkładu rozmiarów formacji gazu, która sugeruje, że zróżnicowany rozkład rozmiarów wydłużonych pęcherzy CO₂ wpływa korzystnie na wydajność ogniwa DFAFC z przegrodami. Prowadzi to do redukcji całkowitego oporu przepływu, skutkując wyższą graniczną wartością gęstości prądu dzięki zmniejszeniu polaryzacji stężeniowej.

Zastosowana metodyka badawcza wykazuje również pewne ograniczenia. Analiza obrazu staje się problematyczna w przypadku niewystarczającej rozdzielczości lub odbić światła od metalicznych interkonektorów (co zaobserwowano w układzie z przegrodami), co może wymagać implementacji złożonych algorytmów identyfikacji i pomiaru rozmiarów formacji gazu. Istotnym wyzwaniem technicznym w konstrukcji ogniw transparentnych pozostaje zapewnienie odpowiedniego uszczelnienia w przypadku interkonektorów wyfrezowanych na wylot oraz niska przewodność cieplna przezroczystej obudowy polimerowej. Przeprowadzone badania porównawcze charakterystyk prądowo-napięciowych klasycznego i transparentnego ogniwa DFAFC wykazały, że czynniki te negatywnie wpływają na parametry pracy układu. Należy zaznaczyć, że w dotychczasowej literaturze przedmiotu brak jest systematycznych porównań charakterystyk prądowo-napięciowych między ogniwami transparentnymi a klasycznymi. Można jednak założyć, że makroskopowe wzorce przepływu dwufazowego zachowują podobny charakter w obu typach ogniw dla analizowanych orientacji przestrzennych.

Kierunki przyszłych badań powinny obejmować modyfikacje materiałów elektrodowych w celu uzyskania gładszych powierzchni hydrofilowych, co pozwoli zredukować adhezję pęcherzy CO₂ przy jednoczesnym zwiększeniu właściwości aerofobowych. Podstawę tej rekomendacji stanowią zależności między powinowactwem wody i powietrza do podłoża stałego, które zostały szczegółowo przedstawione w pracy Yu i in. [143]. Opracowana w ramach niniejszej pracy metodyka konstrukcji transparentnego ogniwa paliwowego stwarza nowe możliwości badawcze, szczególnie w zakresie analizy złożonych geometrii interkonektorów. Uzyskane wyniki i doświadczenia mogą stanowić istotny wkład w rozwój konstrukcji układów dystrybucji reagentów w ogniwach paliwowych.

7. Optymalizacja dystrybucji reagentów w interkonektorze ogniwa paliwowego

Dystrybucja reagentów w kanałach interkonektorów ogniw paliwowych jest najczęściej realizowana w układach serpentynowych. W aktualnej literaturze można jednak zaobserwować nowy trend ukierunkowany na zwiększenie równomierności dystrybucji przy jednoczesnym zmniejszeniu spadku ciśnienia, który bezpośrednio wpływa na wartość energii pompowania. Układ serpentynowy dotychczas zapewniał kompromis między dystrybucją, usuwaniem fazy rozproszonej oraz spadkiem ciśnienia, jednak pojawiają się nowe prace naukowe wprowadzające układy dystrybucji inspirowane strukturami fraktalnymi i biologicznymi. Charakteryzują się one niższymi spadkami ciśnienia (~30%) [144] w porównaniu z układem serpentynowym oraz większą powierzchnią bezpośredniego kontaktu płynu z porowatym ośrodkiem elektrody, co zapewnia lepsze wykorzystanie warstwy katalitycznej, bardziej równomierny rozkład stężeń i temperatury [145]. Proponowane są struktury przypominające drzewa oskrzelowe [146], układy naczyń krwionośnych czy wiązek przewodzących w liściach [147,148]. Geometrie te są częściej proponowane dla ogniw DMFC [144,148,149], co wskazuje na istotne znaczenie problemu redukcji spadku ciśnienia w układach zasilanych ciekłymi paliwami.

Alternatywnym podejściem do ujednolicenia stężenia w układzie przepływowym jest zastosowanie mieszalników statycznych w przestrzeni kanałów lub bezpośrednio zaimplementowanych w prostopadłościennej wnęce wyfrezowanej w interkonektorze na całej powierzchni kontaktu z elektrodą. Według wiedzy autorki tego typu rozwiązania znalazły dotychczas zastosowanie w bateriach przepływowych (z ang. *redox flow batteries*) [150–152]. Inny rodzaj mieszalników statycznych o strukturze sieci wzajemnie połączonych kanałów i komórek został zaproponowany i opatentowany przez Laranjeira i in. pod nazwą NETmix® [153]. Autorzy przeprowadzili szczegółową analizę rozkładu czasu przebywania oraz wpływu umiejscowienia wlotów do układu na rozkłady stężenia reagentów i produktów. Układ ten był dotychczas stosowany w układach do precypitacji kryształów

nanohydroksyapatytu [154], w reaktorach fotokatalitycznych [155] oraz w procesach emulsyfikacji [156]. Uniwersalność tego układu reakcyjnego znalazła również zastosowanie w przepływowym reaktorze elektrochemicznym e-NETmix, przeznaczonym do elektrosyntezy i oczyszczania wody [157].

Kolejnym wariantem układów dystrybucji, zapewniającym lepszą równomierność przepływu i niższy spadek ciśnienia, są układy sieci wzajemnie przecinających się kanałów bez komór mieszających. Mogą to być np. trójwymiarowe siatki metaliczne, jak w interkonektorach zastosowanych w ogniwach paliwowych Toyoty Mirai [158,159]. W literaturze spotykane są również układy w postaci siatek metalicznych implementowanych we wnęce interkonektora [160] lub układy kanałów frezowane w ich strukturze [161]. W geometrii zaproponowanej we wspomnianej pracy [161] kanałem doprowadzającym (dystrybutorem) reagenty do sieci kanałów i odprowadzającym (kolektorem) był prosty prostopadłościenny kanał łączący odpowiednio wszystkie wloty i wyloty.

W tej części rozprawy doktorskiej przedstawiono optymalizację dystrybucji strumieni w układzie sieci kanałów (zwanym dalej układem mesh) poprzez opracowanie geometrii dystrybutora i kolektora strumieni, zapewniających jednakowe warunki ciśnienia na wszystkich wlotach i wylotach sieci kanałów. W dalszej części rozdziału zaprojektowano autorski układ typu mesh z udoskonaloną geometrią przegród przy wykorzystaniu modelowania CFD. Po wyfrezowaniu dwóch układów w grafitowych interkonektorach przeprowadzono serię badań eksperymentalnych mających na celu weryfikację trzeciej hipotezy badawczej: równomierność dystrybucji reagentów w układzie o zwiększonej powierzchni kontaktu płynu z elektrodą znacznie poszerza operacyjny zakres gęstości prądów.

7.1. Zjawisko regeneracji ciśnienia

Układy umożliwiające podział strumieni pomiędzy wiele wylotów nazywane są dystrybutorami, natomiast struktury odbierające strumienie do jednego wylotu - kolektorami. Dystrybutory i kolektory strumieni stanowią nieodłączny komponent wielu aparatów przemysłowych, takich jak wymienniki ciepła czy reaktory, w tym również elektrochemiczne, jak ogniwa paliwowe. W ogniwach paliwowych dystrybucja reagentów odbywa się na dwóch poziomach: w skali stosu, gdzie manifoldy rozprowadzają reagenty do poszczególnych ogniw oraz w obrębie pojedynczego ogniwa, gdzie następuje ich rozdział do kanałów przepływowych. Uwzględnienie zjawiska regeneracji ciśnienia statycznego oraz jego strat wzdłuż dystrybutora

stanowi podstawę do opracowania skutecznych modyfikacji geometrii dystrybutorów i kolektorów dla równomiernej dystrybucji płynów, co znajduje potwierdzenie w literaturze naukowej.

W układzie dystrybucji płynu występuje dynamiczna równowaga pomiędzy dwoma konkurencyjnymi zjawiskami hydraulicznymi. Pierwszym jest progresywny spadek ciśnienia statycznego wzdłuż kanału głównego, spowodowany stratami energetycznymi na skutek tarcia wewnętrznego płynu, lokalnych oporów przepływu oraz chropowatości powierzchni przewodu. Drugim zjawiskiem jest częściowa regeneracja ciśnienia statycznego zachodząca w wyniku wypływu części strumienia przez kanały boczne [162], co prowadzi do redukcji średniej prędkości przepływu w przekroju poprzecznym dystrybutora [163,164]. Mechanizm regeneracyjny wynika bezpośrednio z zasady zachowania energii opisanej równaniem Bernoulliego (Równanie 66). Spadek prędkości przepływu w kanale głównym skutkuje transformacją ciśnienia dynamicznego w ciśnienie statyczne. Podczas odgałęzienia części przepływu do kanału bocznego, w głównym kanale pozostaje płyn o wyższej energii, płynący w osi kanału, co prowadzi do zwiększenia jego średniej energii właściwej. Do kanału bocznego wpływa natomiast płyn o niższej prędkości, co jest spowodowane jego przepływem w obszarze przyściennym przewodu. Efektem ubocznym tego procesu jest retencja płynu o wyższej energii w kanale głównym, skutkująca nierównomiernym rozkładem parametrów przepływu wzdłuż osi dystrybutora. W celu zniwelowania tej dysproporcji proponuje się adaptacyjną modyfikację geometrii dystrybutora poprzez zmianę jego średnicy lub średnic wylotów. Wybór między zwiększeniem a zmniejszeniem średnicy dystrybutora zależy od stosunku strat ciśnienia do jego regeneracji, wynikającej ze specyfiki analizowanego układu. Zmiany ciśnienia statycznego wzdłuż osi dystrybutora przedstawiono na Rysunku 40

$$p_{stat\,1} + \frac{1}{2}\rho v_1^2 + \rho g h_1 = p_{stat\,2} + \frac{1}{2}\rho v_2^2 + \rho g h_2 + \Delta p_{strat}$$
(66)



Rysunek 40. Zjawisko regeneracji ciśnienia statycznego [162]

7.2. Optymalizacja dystrybutora dla układu typu mesh

Na wstępie opracowano dwuwymiarowy układ typu mesh o wymiarach charakterystycznych przedstawionych na Rysunku 41. Kolejnym etapem badań było określenie rozmieszczenia i liczby dystrybutorów potrzebnych do zapewnienia równomiernego rozprowadzenia medium pomiędzy 12 wlotów do układu. Analiza wyników wstępnych eksperymentów numerycznych doprowadziła do wyboru konfiguracji z jednym dystrybutorem i kolektorem strumieni, co zapewni łatwiejszą integrację z układem manifoldów pod kątem potencjalnego wykorzystania w stosach ogniw paliwowych.

Kolejnym etapem była optymalizacja wymiarów dystrybutora, tak aby zapewnić te same warunki ciśnienia na każdym wlocie do układu. W procesie optymalizacji geometrii dystrybutora przyjęto następujące założenia:

- Zachowanie lokalizacji wlotu do dystrybutora w miejscu dotychczasowego wlotu układu serpentynowego, co pozwoli na wykorzystanie istniejących komponentów ogniwa, tj. zewnętrznych płyt końcowych ze stali kwasoodpornej z gwintowanymi otworami na króćce wlotowe i wylotowe,
- Utrzymanie szerokości kanału wlotowego wynoszącej 0,77 mm, co odpowiada średnicy otworu wlotowego w obecnie stosowanych interkonektorach grafitowych,
- Zaprojektowanie geometrii dystrybutora charakteryzującej się niskimi stratami miejscowymi ciśnienia, co wymaga zastosowania zaokrągleń zamiast kątów prostych lub ostrych,
- Przyjęcie początkowej i końcowej szerokości dystrybutora jako parametrów zmiennych.



Rysunek 41. Wymiary charakterystyczne układu typu mesh w mm

Optymalizacja przewidywała minimalizację funkcji celu w postaci odchylenia standardowego (Równanie 67) od średniej wartości znormalizowanego strumienia przypadającego na jeden wlot (Równanie 68), przy założeniu równego podziału strumienia głównego. Minimum odchylenia standardowego poszukiwano dla różnych wymiarów początkowej i końcowej szerokości dystrybutora. Przeanalizowane konfiguracje przedstawiono w Tabeli 13.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(m_{n_i} - \overline{m}_n\right)^2}{N}} \tag{67}$$

gdzie: $m_{n_i} = m_i/m$, $m_i [kg/s]$ – strumień masowy na i-tym włocie

$$\overline{m}_n = \frac{\sum_{i=1}^N m_{n_i}}{N} \tag{68}$$

Do optymalizacji wymiarów wykorzystano analizę parametryczną w oprogramowaniu Ansys Fluent, która pozwala na efektywne czasowo przewidywanie zmienności poszczególnych parametrów, takich jak ciśnienie i natężenie przepływu, na zdefiniowanych powierzchniach geometrycznych (w tym przypadku na wlotach do układu mesh), w zależności od przyjętych wymiarów geometrii. W niniejszej analizie wymiarem sparametryzowanym była początkowa i końcowa szerokość dystrybutora, odpowiednio L_0 i L_k , przedstawione na Rysunku 42.



Rysunek 42. Sparametryzowane wymiary dystrybutora

Zoptymalizowane wymiary dystrybutora odpowiadają konfiguracji 7. i wynoszą: $L_0 = 2,16$ i $L_k = 4$ [mm]. Kolektor strumieni został zaprojektowany jako lustrzane odbicie dystrybutora, co pozwoliło na regenerację ciśnienia w kierunku przeciwnym do wylotu. Dzięki temu rozwiązaniu zwiększono przepływ kwasu mrówkowego w stronę naroża geometrii najbardziej oddalonego od wylotu, poprawiając dystrybucję płynu w układzie. Równomierność dystrybucji strumieni w układzie z dystrybutorem i kolektorem zweryfikowano w kolejnej symulacji i przedstawiono na Rysunku 43. Wartości poszczególnych strumieni wraz z odchyleniami standardowymi przedstawiono w Tabeli 14.

Konfiguracja	<i>L</i> ₀ [mm]	L_k [mm]	σ[-]
1	0,70	0,50	1,396
2	0,70	4,00	0,527
3	0,70	5,00	0,395
4	0,70	6,00	0,303
5	2,16	0,35	0,541
6	2,16	2,16	0,223
7	2,16	4,00	0,200
8	2,16	5,00	0,203
9	2,16	6,00	0,207
10	2,16	7,00	0,211
11	2,16	10,20	0,221

Tabela 13. Obliczone odchylenia standardowe od średniego znormalizowanego strumienia dla rozważanych konfiguracji



Rysunek 43. Dystrybucja strumieni w układzie mesh zobrazowana polem prędkości, wartości maksymalne prędkości zostały odcięte z zakresu dla lepszej widoczności dystrybucji

wloty	$m_i \cdot 10^{-3}$ [kg/s]	<i>m</i> _{<i>n</i>} [-]	wyloty	$m_i \cdot 10^{-3} [{ m kg/s}]$	<i>m</i> _n [-]
1	1,04	0,69	1	1,42	0,88
2	1,70	1,13	2	1,49	0,92
3	1,64	1,09	3	1,52	0,94
4	1,60	1,06	4	1,54	0,95
5	1,59	1,05	5	1,57	0,97
6	1,59	1,05	6	1,60	0,99
7	1,60	1,06	7	1,63	1,01
8	1,62	1,07	8	1,67	1,03
9	1,63	1,08	9	1,71	1,06
10	1,65	1,10	10	1,77	1,09
11	1,67	1,11	11	1,87	1,16
12	0,742	0,49	-	-	-
$\sum m_i$	18,1	-	-	-17,8	-
σ[-]	_	0.20	-	-	0.08

Tabela 14. Wartości strumieni masowych na poszczególnych wlotach i wylotach wraz z odchyleniem standardowym od znormalizowanych wartości strumieni, numeracja wlotów i wylotów od dołu w górę geometrii

7.3. Opracowanie trójwymiarowego modelu CFD układu dystrybucji typu mesh

Kolejnym etapem badań, po optymalizacji dystrybucji w dwuwymiarowym układzie typu mesh, było przeniesienie analizy do przestrzeni trójwymiarowej w celu uwzględnienia konwekcyjnych strumieni pomiędzy kanałami oraz wewnątrz ośrodka porowatego, co pozwoliło na szczegółową analizę efektywności transportu masy. Przygotowaną geometrię zdyskretyzowano za pomocą konformalnej siatki numerycznej, opracowanej z wykorzystaniem nowej technologii Mosaic dostępnej w Ansys Fluent Meshing. Technologia ta umożliwia tworzenie wysokiej jakości siatek w krótszym czasie, co znacząco usprawnia proces przygotowania symulacji. W ramach badań przygotowano cztery siatki numeryczne w celu przeprowadzenia testów niezależności wyników symulacji od liczby elementów w domenie obliczeniowej. Zastosowano siatki typu poly-hexcore, które łączą elementy wielościenne na powierzchniach, zapewniające lepsze odwzorowanie złożonych geometrii, z elementami heksahedralnymi (sześciościennymi) w rdzeniu objętości, charakteryzującymi się wysoką regularnością, sprzyjającymi szybszym obliczeniom numerycznym. W Tabeli 15 przedstawiono wyniki testów niezależności wyników od siatki obliczeniowej. Procentowe różnice w wartościach wybranych parametrów procesowych obliczane są względem siatki o mniejszej liczbie komórek.

układ mesh					
	procento	procentowe różnice w wynikach [%]			
liczba komórek	ΔP	v	Yout	Ymem	
361 370	-	-	-	-	
1 349 278	2,10	0,95	0,17	5,47	
3 116 445	1,40	2,32	0,35	8,73	
6 865 937	1,89	0,47	0,02	1,48	

Tabela 15. Wyniki testów niezależności wyników od siatki obliczeniowej

Ze względu na niewielkie procentowe zmiany wartości parametrów procesowych pomiędzy siatkami 6,8 mln i 3,1 mln do dalszych obliczeń zastosowano siatkę o liczbie 3,1 mln elementów. Jakość ortogonalna siatki osiągnęła wartość minimalną 0,41, skośność maksymalną 0,58, a współczynnik proporcjonalności komórek wartość maksymalną 21,34. Metodyka nie poprzednich symulacji, przeprowadzonych dla zmieniła się względem układów serpentynowych. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie dla strumienia wlotowego Q=1 ml/min i obciażenia pradowego 0,2A przedstawiono na Rysunku 44. Ze względu na obecność dwunastu wlotów w układzie typu mesh w porównaniu do jednego wlotu w układzie serpentynowym, wyniki przedstawiono dla przepływu Q=1 ml/min, aby zachować porównywalną prędkość przepływu w pojedynczym kanale i umożliwić porównanie rozkładów stężeń kwasu mrówkowego pomiędzy układami. Z Rysunku 44. wynika, że rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie (przy powierzchni reakcji) jest znacznie bardziej równomierny niż w przypadku układu z kanałem serpentynowym (Rysunek 16). Strefy niedoboru paliwa na Rysunku 44, wynikają z kontaktu ośrodka porowatego ze ścianą interkonektora i obejmują obszary wykraczające poza obwód układu typu mesh. Stężenia w zakresie 1,5–1,8 M są zauważalne pod przegrodami. Jest to istotna różnica w porównaniu do układu serpentynowego, w którym maksima stężenia występowały pod żebrami oraz w sąsiedztwie przegród. Różnica ta wynika z dużo mniejszych oporów przepływu w układzie typu mesh, gdzie kwas preferencyjnie przepływa kanałami, zamiast pod przegrodami o przekroju rombu.



Rysunek 44. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie ogniwa DFAFC w układzie mesh z przegrodami o przekroju rombu dla przepływu 3 M kwasu mrówkowego o natężeniu 1 ml/min pod obciążeniem 0,2 A

7.4. Analiza porównawcza rozkładu czasu przebywania

Dla zachowania spójności w metodyce analizy warunków hydrodynamicznych i efektywności mieszania, przeprowadzono analizę rozkładu czasu przebywania dla układu typu mesh. Porównanie przebiegów dystrybuanty RTD dla wszystkich analizowanych układów dystrybucji przedstawiono na Rysunku 45. Ze względu na złożony charakter wykresu, wynikający z dużej liczby przebiegów dystrybuant, zdecydowano się zaznaczyć na nim charakterystyczne obszary różniące analizowane układy. Pole na Rysunku 45 stanowi graficzną reprezentację segregacji – obszaru pomiędzy dystrybuantą dla warunków idealnego wymieszania a krzywą z modelu CFD, aż do punktu ich przecięcia dla danego układu. Żółte pole na wykresie to część wspólna segregacji dla układu serpentynowego bez przegród i układu mesh. Wartość segregacji, która jest miarą jakości mieszania (im mniejsza, tym lepsze warunki

mieszania płynu), jest niższa dla układu typu mesh. Świadczy o tym nieznacznie mniejszy ciemnozielony obszar (mesh) na Rysunku 45 w porównaniu do jasnozielonego obszaru (sd). Dystrybuanty dla warunków idealnego wymieszania różnią się ze względu na różne objętości badanych układów. W Tabeli 16 podsumowano wartości parametrów analizy RTD: średniego czasu przebywania τ_{RTD} , segregacji *S* oraz parametru zatrzymania *H*. Całkowita objętość kanałów układu mesh jest większa o 76,7% od układu standardowego, co skutkuje prawie dwukrotnym wydłużeniem średniego czasu przebywania. Dłuższy czas przebywania w układzie jest korzystny ze względu na większe wykorzystanie paliwa w reakcji, co przekłada się na wyższą sprawność ogniwa. Ponadto parametry zatrzymania i segregacji zmieniły swoje wartości, zbliżając się do wartości charakterystycznych dla stanu idealnego wymieszania, co wskazuje na korzystną zmianę warunków hydrodynamicznych w układzie mesh. Dla stanu idealnego wymieszania wartości te wynoszą odpowiednio H = 1/e = 0,37 oraz S = 0.



Rysunek 45. Dystrybuanta rozkładu czasu przebywania dla trzech układów: serpentynowego bez przegród (sd), serpentynowego z przegrodami (nd) oraz sieci kanałów (mesh). Natężenie przepływu we wszystkich układach wynosiło Q = 0,1 ml/min

układ	$V_{kan}[ml]$	$ au_{RTD}$ [s]	H [-]	S [-]
sd	0,30	227,08	0,111	0,217
nd	0,28	226,93	0,123	0,205
mesh	0,53	408,5	0,188	0,180

Tabela 16. Parametry analizy RTD oraz objętości kanałów V_{kan} dla trzech rozważanych układów

7.5. Wpływ geometrii przegród na efektywność transportu masy

Celem zintensyfikowania transportu konwekcyjnego w głąb ośrodka porowatego podjęto decyzję o modyfikacji geometrii przegród. Rysunek 46 przedstawia układ mesh z zaproponowanymi przegrodami o geometrii ściętego graniastosłupa prostego. Przegrody te posiadają dwie podstawy: mniejszą o geometrii trapezu o wysokości b, przylegającą do elektrody ogniwa oraz większą o geometrii trójkąta o wysokości 3b i podstawie a. Wymiar a odpowiada głębokości kanału, wynoszącej 1,16 mm, która została zastosowana we wszystkich projektowanych układach dystrybucji. Układ ten jest przedmiotem postępowania patentowego w ramach zgłoszenia, nr. 446919.



Rysunek 46. Wymiary układu mesh ze zmodyfikowanymi przegrodami, będące przedmiotem opublikowanego zgłoszenia patentowego nr. P.446919

Pochylona ściana przegrody, na którą napływa płyn, ma na celu skierowanie strumienia w kierunku elektrody. W celu dalszej analizy numerycznej i zmniejszenia kosztu obliczeniowego zdecydowano się zredukować analizowaną domenę obliczeniową do ¼ objętości. Na Rysunku 47 zaprezentowano rozkład stężeń kwasu mrówkowego przy membranie dla dwóch geometrii przegród. Analiza tego rozkładu wykazała, że modyfikacja geometrii przegrody wpłynęła na eliminację lokalnych minimów stężenia pod przegrodami, a nawet przyczyniła się do powstania pod nimi lokalnych maksimów stężenia na skutek zintensyfikowanego transportu konwekcyjnego w głąb elektrody. Na Rysunku 48 przedstawiono widok poglądowy geometrii 3D analizowanych układów.



Rysunek 47. Rozkład stężenia molowego kwasu mrówkowego przy powierzchni membrany dla przepływu Q=1 ml/min 3 M kwasu, warunki pracy pod obciążeniem 0,2 A, a) układ mesh z przegrodami o przekroju rombu, b) układ mesh z przegrodami ściętymi



Rysunek 48. Poglądowy widok 3D analizowanych geometrii układów mesh: a) z przegrodami o przekroju rombu, b) z przegrodami ściętymi

W Tabeli 17 przedstawiono średnie stężenie kwasu mrówkowego przy membranie c_{mem} oraz średni spadek ciśnienia całkowitego ΔP_{tot} , ważone powierzchnią komórek obliczeniowych (*area-weighted average*). Przedstawione dane porównano również z wartościami uzyskanymi dla układów serpentynowych bez i z przegrodami, dla umożliwienia bezpośredniej analizy porównawczej. Z podsumowanych danych wynika, że układ typu mesh zapewnia ponad dwukrotnie niższy spadek ciśnienia, zapewniając przy tym najwyższe stężenia przy membranie dla układu ze zmodyfikowanymi, ściętymi przegrodami. Do poniższego zestawienia wzięto pod uwagę całą powierzchnię elektrody przy membranie, również pod dystrybutorem i kolektorem.

Tabela 17. Porównanie uśrednionych parametrów procesowych dla rozważanych w niniejszej rozprawie doktorskiej pełnowymiarowych układów: standardowego serpentynowego (sd), serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego (nd), sieci kanałów (mesh)

Typ układu dystrybucji	$c_{mem} [M]$	$\Delta P_{tot}[Pa]$	Q [ml/min]
mesh – przegroda rombowa	1,89	5,50	1,0
mesh – przegroda ścięta	2,31	5,77	1,0
sd	1,78	11,84	0,1
nd	2,21	16,13	0,1

Rozkład stężenia kwasu mrówkowego na całej powierzchni anody przy membranie dla układu mesh ze zmodyfikowanymi przegrodami przedstawiono na Rysunku 49. Analiza niniejszego wykresu konturowego wskazuje na równomierny i efektywny transport kwasu mrówkowego w głąb elektrody. Warto zaznaczyć, że powierzchnia kontaktu płynu z elektrodą w obszarze regularnym analizowanego układu (bez dystrybutora i kolektora) wynosi 85% i jest znacznie większa niż w obszarze regularnym standardowego układu serpentynowego, gdzie wynosi 51%. Zwiększona powierzchnia kontaktu umożliwia lepsze wykorzystanie powierzchni katalitycznej oraz zwiększa powierzchnię wymiany masy.



Rysunek 49. Rozkład stężenia molowego kwasu mrówkowego przy membranie w warunkach przepływu 3 M kwasu z natężeniem Q=1 ml/min pod obciążeniem 0,2 A w układzie mesh ze ściętymi przegrodami

7.6. Charakterystyka prądowo-napięciowa opracowanych układów

Ostatnim etapem badań nad układem mesh było doświadczalne porównanie pracy ogniw DFAFC wykorzystujących dwa rodzaje przegród: o przekroju rombu oraz o geometrii ściętych graniastosłupów prostych. Metodyka badań doświadczalnych pozostała niezmieniona w stosunku do eksperymentów przeprowadzonych dla ogniwa transparentnego, które opisano w podrozdziale 6.1. Charakterystyki prądowo-napięciowe dla układów mesh oraz układu serpentynowego z przegrodami przedstawiono na Rysunku 50.



Rysunek 50. Porównanie charakterystyk prądowo napięciowych dla układów mesh: (1) – przegrody ścięte, (2) – przegrody o przekroju rombu i układu serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego (nd) w warunkach przepływu kwasu mrówkowego 3 ml/min o stężeniu 3 M i przepływu powietrza 1000 ml/min

Wysokie wartości niepewności pomiarowych dla ostatnich dwóch punktów układu serpentynowego wynikają z gwałtownego spadku napięcia podczas 20-sekundowego okresu pomiarowego, przypadającego na każdy uśredniony punkt krzywej. Analiza danych przedstawionych na Rysunku 50 wskazuje, że ogniwo DFAFC z układem mesh charakteryzuje się znacznie większą stabilnością pracy od ogniwa DFAFC z układem serpentynowym, co potwierdzają niewielkie wysokości słupków błędów. Układ serpentynowy z przegrodami niezmiennie wykazuje najwyższą maksymalną gęstość mocy, jednak doświadcza problemów związanych z akumulacją gazu w kanałach, co prowadzi do gwałtownego spadku napięcia za maksimum mocy. Układ mesh ze ściętymi przegrodami wykazał najkorzystniejsze parametry pracy, osiągając o 16% wyższą maksymalną gęstość mocy oraz o 15% większy prąd graniczny w porównaniu z układem mesh z przegrodami rombowymi. Ze względu na niższe opory przepływu i większą powierzchnię kontaktu kanałów z elektrodą, usuwanie wydłużonych pęcherzy dwutlenku węgla (slugów) w układzie mesh może przebiegać efektywniej niż w układzie serpentynowym. Zjawisko to może stanowić przedmiot dalszych badań w ogniwie transparentnym.

7.7. Podsumowanie rozdziału 7.

W rozdziale siódmym niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawiono kierunek projektowania nowych układów dystrybucji reagentów w ogniwach paliwowych, charakteryzujących się niższymi spadkami ciśnienia niż popularne układy serpentynowe, przy jednoczesnym zachowaniu równomiernej dystrybucji reagentów. Na podstawie przeglądu literatury zdecydowano się skoncentrować na optymalizacji dystrybucji w układzie składającym się z sieci wzajemnie przecinających się kanałów, który nazwano układem mesh. Za pomocą symulacji CFD w geometrii dwuwymiarowej zaprojektowano i zoptymalizowano wymiary dystrybutora, dążąc do minimalizacji odchylenia standardowego od średniego znormalizowanego strumienia na każdym wylocie z dystrybutora. Uzyskano minimalne wartości odchylenia standardowego na poziomie 0,20 i 0,08, odpowiednio dla dystrybutora i kolektora strumieni w układzie mesh. Wymiary dobrane w analizie parametrycznej w oprogramowaniu Fluent umożliwiły opracowanie układu o równomiernej dystrybucji reagentów. Analizę dwuwymiarową następnie przeniesiono do przestrzeni trójwymiarowej, aby uwzględnić strumienie konwekcyjne pod przegrodami o przekrojach rombu w pierwotnie zaproponowanym układzie. Interpretację symulacji poprzedzono testem niezależności wyników od siatki numerycznej. Następnie wykazano, że rozkład stężenia kwasu mrówkowego po stronie anody ogniwa DFAFC jest znacznie bardziej równomierny niż w układzie serpentynowym.

W niniejszej rozprawie wprowadzono analizę rozkładu czasu przebywania (RTD) jako praktyczne narzędzie do oceny warunków mieszania w układach dystrybucji ogniw paliwowych. Dotychczasową analizę RTD uzupełniono zatem o funkcję dystrybuanty dla układu mesh. Wyznaczono średni czas przebywania oraz parametry segregacji i zatrzymania, wykazując zmianę ich wartości w kierunku odpowiadającym warunkom idealnego wymieszania. Zmiany te, choć niewielkie, wskazują na korzyści i słuszność przyjętego podejścia do poprawy warunków mieszania i dystrybucji w układzie.

W celu dalszej intensyfikacji transportu masy zaproponowano modyfikacje przegród rombowych. W podstawowym układzie mesh, ze względu na niższe opory przepływu obok przegród, transport masy był zdominowany przez dyfuzję, a poprawiona dystrybucja reagentów wynikała ze znacznie zwiększonej powierzchni kontaktu płynu z elektrodą, przekładającej się na większą powierzchnię wymiany masy. Wprowadzenie przegród o geometrii ściętych graniastosłupów prostych o podstawie trójkąta umożliwiło ukierunkowanie przepływu cieczy w głąb elektrody poprzez zderzenie strumienia z pochyloną ścianą przegrody, zamykającą miejscowo pole przepływu. Lokalne zamknięcie pola przepływu jest również konieczne dla zachowania kontaktu elektrycznego z elektrodą i odprowadzania uwolnionego ładunku elektrycznego przez grafitowy interkonektor do zewnętrznej obudowy pełniącej rolę kolektora przedmiotem pradu. Układ ten jest postępowania patentowego W ramach zgłoszenia nr. 446919.

Przeprowadzenie symulacji CFD w domenie 3D dla dwóch wariantów przegród w układzie mesh pozwoliło przewidzieć, że układ ze ściętymi przegrodami powinien zapewnić lepsze parametry pracy ogniwa DFAFC, dzięki eliminacji lokalnych minimów stężenia kwasu mrówkowego pod przegrodami. Miejsca te przekształciły się w lokalne maksima stężenia dzięki zintensyfikowanemu transportowi masy poprzez konwekcję pod przegrodami.

Ostatnim etapem badań zaprezentowanych w tym rozdziale była weryfikacja doświadczalna parametrów pracy ogniw DFAFC z zastosowaniem rozważanych układów mesh oraz układu serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego. Analiza wyników doświadczalnych wykazała, że układ mesh zapewnia stabilną pracę ogniwa DFAFC. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa DFAFC z układem mesh o zmodyfikowanych

przegrodach wykazała nieznacznie niższą maksymalną gęstość mocy niż układ serpentynowy, zapewniając jednak znacznie szerszy zakres prądów. Wniosek ten pozytywnie weryfikuje trzecią hipotezę postawioną na początku pracy: *równomierność dystrybucji reagentów w układzie o zwiększonej powierzchni kontaktu płynu z elektrodą znacznie poszerza operacyjny zakres gęstości prądów*. Należy podkreślić, że powierzchnia kontaktu płynu z elektrodą w regularnej części geometrii układu mesh wynosi 85%, podczas gdy w układzie serpentynowym - 51%. Zwiększenie tej powierzchni okazało się korzystnym kierunkiem w projektowaniu układów dystrybucji w ogniwie DFAFC, pozwalającym dodatkowo zmniejszyć całkowity spadek ciśnienia w układzie.

8. Opracowanie modelu teoretycznego ogniwa DFAFC

Ostatnia z hipotez badawczych, jakie postawiono na początku niniejszej rozprawy doktorskiej, brzmi: rozdzielenie analizy procesów transportowych w symulacjach CFD od procesów elektrochemicznych zmniejsza istotnie koszt obliczeniowy i przyspiesza wdrożenie etapu projektowania nowych układów dystrybucji przy zachowaniu satysfakcjonującej zgodności modelu teoretycznego ogniwa DFAFC z doświadczeniami.

Rozdział 8 będzie poświęcony przedstawieniu teoretycznego modelu ogniwa DFAFC, skalibrowanego pod kątem katalizatorów i komponentów zastosowanych w niniejszej pracy. Model ten łączy dotychczas stosowane podejścia z różnych źródeł naukowych, nadając mu charakter integrujący dostępną wiedzę. Celem opracowanego modelu jest stworzenie praktycznego narzędzia do oceny wrażliwości pracy ogniwa DFAFC, a tym samym analizy przebiegu jego charakterystyki prądowo-napięciowej w zależności od zmiany parametrów procesowych i materiałowych.

Autorka stawia sobie pytanie, czy możliwe jest uzyskanie satysfakcjonującego odwzorowania charakterystyk prądowo-napięciowych uzyskanych doświadczalnie za pomocą opracowanego modelu, bez dostępności szczegółowych rozkładów stężenia z symulacji CFD. Modelowanie CFD było bowiem ukierunkowane na intensyfikację transportu masy w układach dystrybucji i miało stanowić efektywne czasowo narzędzie do projektowania nowych geometrii interkonektorów, a rozdzielenie modelu teoretycznego od modelu CFD miało usprawnić ten proces.

8.1. Termodynamika ogniwa paliwowego

Termodynamika to dziedzina nauki, w ramach której definiowane są teoretyczne granice fizyczne zachodzenia przemian i reakcji. To termodynamika pozwala określić spontaniczność reakcji i teoretyczne przemiany energii zachodzące w ich wyniku. W ogniwie paliwowym zagadnienia termodynamiczne dotyczą spontaniczności reakcji oraz oceny czy dana para utleniacza i reduktora może zostać wykorzystana w ogniwie paliwowym. W rozdziale 3 wprowadzono podstawy tych zagadnień. W niniejszej części rozprawy opracowanie modelu teoretycznego ogniwa DFAFC wymaga pogłębienia wcześniej przedstawionych zależności. Na wstępie zdefiniujmy ogólny wzór na napięcie ogniwa paliwowego, uwzględniający wszystkie omówione dotychczas rodzaje strat napięć (tzw. nadnapięć) rozszerzone o człon związany z przenikaniem paliwa przez membranę η_{cross} , określony Równaniem 69.

$$U = E_T - \eta_{akt_{an}} - \eta_{akt_{kat}} - \eta_{ohm} - \eta_{stez} - \eta_{cross}$$
(69)

Teoretyczne napięcie ogniwa E_T wyznacza się uwzględniając trzy zależności: wpływ entalpii swobodnej Gibbsa (Równanie 9), wpływ temperatury układu (Równanie 10) oraz wpływ aktywności substratów i produktów opisany równaniem Nernsta (Równanie 12). Połączenie tych zależności termodynamicznych pozwala opisać napięcie teoretyczne za pomocą Równania 70 dla ogniwa DFAFC, w którym zachodzi sumaryczna reakcja postaci:

$$HCOOH + \frac{1}{2}O_2 \to CO_2 + H_2O$$

$$E_T = -\frac{\Delta \hat{g}_{rxn}^0}{nF} + \frac{\Delta \hat{s}_{rxn}^0}{nF}(T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{CO_2}a_{H_2O}}{a_{HCOOH}a_{O_2}^{1/2}}$$
(70)

Po podstawieniu danych z Tabeli 2, gdzie $\Delta \hat{g}_{rxn}^0 = -285,50 \ kJ/mol$ oraz przyjętych wartości stałej Faradaya $F = 96485 \ C/mol$ oraz liczby moli elektronów n = 2, biorących udział w reakcji utleniania 1 mola kwasu mrówkowego: $HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ i uproszczeniu aktywności czystych składników powstających w fazie rozproszonej do jedności $(CO_2 - w \text{ przybliżeniu gaz doskonały w warunkach 1 atm oraz <math>H_2O$ – składnik czysty w fazie ciekłej) otrzymano uproszczone Równanie 71.

$$E_T = 1,48 + \frac{\Delta \hat{s}_{rxn}^0}{nF} (T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{HCOOH} a_{O_2}^{1/2}}$$
(71)

Równaniem 71 można określić teoretyczne napięcie ogniwa DFAFC w określonych warunkach procesowych.

Wyznaczenie aktywności

Aktywność ciśnieniową tlenu w powietrzu można przybliżyć bezwymiarowym ciśnieniem parcjalnym $p_i/p^0 = 0,21$ dla warunków ciśnienia odpowiadającym stanowi standardowemu (1 bar) i potraktować gaz jako doskonały.

Aktywność kwasu mrówkowego o znacznych stężeniach można wyznaczyć na podstawie danych dla układu równowagi ciecz-para z wykorzystaniem równania UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical), które umożliwia uwzględnienie udziału poszczególnych grup funkcyjnych w obliczeniach współczynnika aktywności [165]. Na potrzeby obliczeń aktywności kwasu mrówkowego postanowiono skorzystać z rozwiązania równania UNIQUAC dla szerokiego zakresu ułamków molowych kwasu mrówkowego z artykułu Lue i in. [166] dla zakresu temperatur 30-80°C, które przedstawiono na Rysunku 51.



Rysunek 51. Wykres zależności logarytmu naturalnego aktywności kwasu mrówkowego od logarytmu ułamka molowego rozpatrywanego roztworu w zakresie temperatur 30-80°C [166]

Z Rysunku 51 wynika, że wpływ temperatury na wartość aktywności w warunkach operacyjnych ogniwa DFAFC jest nieznaczny. Definiując termodynamiczny współczynnik poprawkowy α Równaniem 72 [167]:

$$\alpha = \left(\frac{\partial lna_{FA}}{\partial lnax_{FA}}\right)_{T,P} \tag{72}$$

Aktywność kwasu mrówkowego można wyznaczyć na podstawie danych podanych w pracy Lue i in. [166] za pomocą Równania 73.

$$a_{FA} = \exp\left(\alpha \cdot \ln x_{FA}\right) \tag{73}$$

8.2. Kinetyka reakcji elektrochemicznych

Kinetykę reakcji elektrochemicznych opisuje się równaniem Butlera-Volmera (B-V) (Równanie 18), rozszerzając jego zastosowanie do reakcji więcej niż jednoelektronowych zgodnie z praktyką stosowaną w literaturze [79]. Wadą praktyczną równania B-V jest uwikłanie nadnapięcia w potędze funkcji ekspotencjalnej, co komplikuje obliczenia. Jednak możliwe jest uproszczenie równania B-V dla dwóch następujących założeń:

 Małych wartości gęstości prądu j ≪ j₀, dla których η_{akt} jest mniejsze od ~15mV [74] lub j/j₀ < 1 jak podano w pracy Norena i Hoffmana [168]

Dla wygody rozważań przytoczmy jeszcze raz Równanie 18:

Reakcja w prawo Reakcja w lewo
$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_{akt}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta_{akt}}{RT}\right) \right]$$

Wiedząc, że funkcję exp (x) można przybliżyć szeregiem Taylora według Równania 74

$$exp(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$$
(74)

Następnie rozpatrując warunki gęstości prądu, dla których η_{akt} jest na tyle małe, że można założyć, że iloczyn $\alpha nF\eta_{akt}/RT$, reprezentujący x w szeregu Taylora jest dużo mniejszy od 1, można zaniedbać wyrazy szeregu dla k > 1 i przybliżyć równanie B-V Równaniem 75.

$$j = j_0 \left[1 + \frac{\alpha n F \eta_{akt}}{RT} - \left(1 + \frac{-(1-\alpha)n F \eta_{akt}}{RT} \right) \right]$$
(75)

Gdzie po skróceniu wyrazów podobnych, otrzymuje się Równanie 76.

$$j = j_0 \frac{nF\eta_{akt}}{RT}$$
(76)

Rozważmy kolejny przypadek, gdy wartości gęstości prądu j ≫ j₀, a w praktyce j >50-100mV [74] lub j/j₀ > 4 według [168], wtedy równowaga reakcji elektrochemicznej przesuwa się znacznie w prawo i drugi człon w równaniu B-V (odpowiadający reakcji w lewo) można zaniedbać, ponieważ wykładnik funkcji eksponencjalnej zbiega w kierunku coraz mniejszych wartości, mniejszych od 0. Otrzymuje się wtedy Równanie 77.

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_{akt}}{RT}\right) \tag{77}$$

Logarytmując obustronnie otrzymuje się Równanie 78.

$$lnj = lnj_0 + \frac{\alpha n F \eta_{akt}}{RT}$$
(78)

Rozwiązując Równanie 76 względem η_{akt} otrzymuje się równanie Tafela (Równanie 79).

$$\eta_{akt} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \tag{79}$$

Z Równania 79 należy wyznaczyć straty zarówno dla katody jak i anody. Współczynniki przeniesienia ładunku dla reakcji anodowej i katodowej zaczerpnięto z literatury: $\alpha_{an} = 0,4$ [169], $\alpha_{kat} = 0,175$ [170]

Równowagowa gęstość prądu j_0 wykazuje zależność od temperatury według Równania 80 wywodzącego się ze stosunku j_0/j_{ref} wyznaczonych z równań Arrheniusa (Równanie 81).

$$j_0 = j_{ref} \left[\exp\left(\frac{-E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \right]$$
(80)

gdzie: energie aktywacji reakcji wynoszą odpowiednio dla anody i katody: $E_{a_{an}} = 24900 J/mol [171], E_{a_{kat}} = 73200 J/mol [170],$ zaś równowagowe gęstości prądu w warunkach referencyjnych wynoszą odpowiednio: $j_{ref_{an}} = 14 A/m^2$ [169], $j_{ref_{kat}} = 0,04222 A/m^2$ [170], temperatura referencyjna odpowiednio dla anody i katody według danych literaturowych: $T_{ref_{an}} = 293,15 K$ [169], $T_{ref_{kat}} = 353,15 K$ [170].

$$\frac{j_0}{j_{ref}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_{ref}}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT} + \frac{E_a}{RT_{ref}}\right) = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$
(81)

8.3. Rezystancyjne straty napięcia

Omowe straty napięcia wynikają z oporu transferu jonów przez membranę oraz elektronów przez obwód zewnętrzny i komponenty ogniwa, przy czym transport jonów przez membranę jest zjawiskiem limitującym i często przybliża się opór zastępczy ogniwa oporem membrany według Równania 82.

$$\eta_{ohm} = I \cdot R_{ohm} = I(R_{elek} + R_{mem}) \approx I \cdot R_{mem} = \frac{IL}{\sigma A}$$
(82)

gdzie: L – grubość membrany [m], σ – przewodność membrany [S/m]

Opór jest tym większy im większa jest powierzchnia aktywna elektrod i membrany, dlatego w celu normalizacji oporu wprowadzono zależność na powierzchniowy właściwy opór ogniwa *ASR* określony Równaniem 83.

$$ASR = A_{cell} \cdot R_{ohm} = L/\sigma \tag{83}$$

Straty omowe w ogniwie DFAFC mogą być zatem określone Równaniem 84.

$$\eta_{ohm} = j \cdot ASR \tag{84}$$

8.4. Polaryzacja stężeniowa

Polaryzacją stężeniową określany jest spadek napięcia związany z ograniczonym transportem reagentów do powierzchni reakcji i wynika z równania Nernsta (Równania 21 i 30). Korzystając z definicji granicznej gęstości prądu (Równanie 27) i przekształcając Równanie 30 do wygodniejszej formy strat napięcia związanych z polaryzacją stężeniową otrzymuje się Równanie 85.

$$\eta_{steż} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) = -\frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_L}\right)$$
(85)

Do obliczenia wartości granicznych gęstości prądu uwzględniono porowatość ośrodka $\varepsilon = 0,6$ (w D_{eff}) oraz współczynniki dyfuzji dla kwasu mrówkowego w wodzie i tlenu w powietrzu odpowiednio: $D_{FA-H_2O} = 1,37 \cdot 10^{-9} m^2/s$, $D_{ox} = 0,22 \cdot 10^{-4} m^2/s$.

8.5. Pozostałe straty napięcia

W kategorii pozostałych rodzajów strat napięcia uwzględniono straty napięcia wynikające z przenikania paliwa przez membranę i reakcji niepożądanych. Po stronie anody uwzględniono nadpotencjał określony Równaniem 86 przez Li, Robertsa i Holmesa [172] jako straty związane z niewykorzystanym strumieniem paliwa, które jest przyczyną crossoveru.

$$\eta_{cross_{an}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(1 + \mu\right) \tag{86}$$

gdzie Równaniem 87 określono bezwymiarowy parametr μ , wiążący przepuszczalność β membrany nafionowej N117 o grubości *L* względem kwasu mrówkowego, efektywny współczynnik dyfuzji kwasu mrówkowego $D_{eff_{FA-H_2O}}$ w roztworze wodnym oraz grubość warstwy dyfuzyjnej – grubość elektrody δ .

$$\mu = \frac{\beta}{L} \cdot \frac{\delta}{D_{eff_{FA-H_2O}}}$$
(87)

(88)

Nadpotencjał katodowy związany z przenikaniem paliwa przez membranę może zostać określony analogicznie do wpływu potencjalnych innych nieszczelności [172], które powodują przesunięcie całej charakterystyki prądowo-napięciowej w lewą stronę o wartość j_{leak} według Równania 88 i Rysunku 52. Gęstość prądu j_{leak} jest tracona w ogniwie w reakcjach pobocznych lub nielektrochemicznych [173] również wywołanych crossoverem.



Rysunek 52. Wpływ nieszczelności i przenikania paliwa przez membranę na przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej (C-V) ogniwa paliwowego [173].

Zatem równanie Nernsta do obliczenia strat związanych z polaryzacją stężeniową powinno zostać rozszerzone do postaci Równania 89.

$$\eta_{stęż} = -\frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_L} - \frac{j_{leak(cross)}}{j_L}\right)$$
(89)

Li, Roberts i Holmes zaproponowali wyznaczenie traconej gęstości prądu katodowego na crossoverze paliwa za pomocą Równania 90 [172].

$$j_{leak(cross)} = j_{L_{an}} \left(\frac{\mu}{1+\mu}\right) \left(1 - \frac{j}{j_{L_{an}}}\right)$$
(90)

gdzie: $j_{L_{an}}$ – oznacza graniczną gęstość prądu anodowego

Dodatkowo ogniwo może doświadczać strat napięcia wynikających z wewnętrznych nieszczelności układu i innych reakcji niepożądanych, wtedy należy uwzględnić przesunięcie charakterystyki prądowo-napięciowej o założoną wartość j_{leak} w równaniach na nadpotencjały aktywacyjne. Typową wartością j_{leak} dla ogniw wodorowych jest ~10 mA/cm² [173].

8.6. Parametryczna analiza wrażliwości modelu

W niniejszym podrozdziale zostanie przeanalizowana wrażliwość charakterystyki prądowo-napięciowej na zmiany parametrów procesowych i materiałowych, wykorzystując równania przedstawione w rozdziale 8 do obliczenia poszczególnych nadpotencjałów oraz ich odjęcia od teoretycznie przewidywanego napięcia ogniwa DFAFC. Opracowany kod obliczeniowy w Matlabie zamieszczono w Załączniku 2.

Analiza wrażliwości na zmianę parametrów procesowych

Na Rysunkach 53,54 i 55 przedstawiono analizę wrażliwości modelu teoretycznego ogniw DFAFC na parametry procesowe takie jak temperatura, stężenie kwasu mrówkowego i aktywność ciśnieniowa tlenu.


Rysunek 53. Wpływ zmiany temperatury na napięcie ogniwa DFAFC zasilanego powietrzem (a_{ox}=0,21) i 3 M kwasem mrówkowym

Do analizy wpływu temperatury wykorzystano dwie zależności opisujące zmianę współczynników dyfuzji w funkcji temperatury, wyrażone równaniami 91 i 92, odpowiednio dla gazów i cieczy [82]. Dla fazy ciekłej uwzględniono zmianę lepkości dynamicznej wraz z temperaturą w oparciu o dane stabelaryzowane dla wody [174].

$$D_{T2} = D_{T1} \cdot \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(91)

$$D_{T2} = \frac{D_{T1}T_2\mu_{T1}}{T_1\mu_{T2}} \tag{92}$$

Analiza Rysunku 53 wskazuje, że wzrost temperatury w ogniwie DFAFC prowadzi do obniżenia strat aktywacyjnych napięcia oraz zwiększenia wartości OCV. Zjawisko to jest termodynamicznie uzasadnione ze względu na dodatnią zmianę entropii w reakcji sumarycznej, co stanowi rzadko spotykaną cechę wśród różnych typów ogniw paliwowych.

Do określenia wpływu stężenia kwasu mrówkowego wykorzystano dane o aktywności kwasu mrówkowego w roztworach wodnych z pracy Lue i in. [166] dla stężeń z zakresu 1-5 M. Uwzględniono również jak zmienia się przepuszczalność membrany względem kwasu mrówkowego dla stężeń z tego zakresu.



Rysunek 54. Wpływ zmiany stężenia kwasu mrówkowego na przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa DFAFC



Rysunek 55. Wpływ zmiany aktywności tlenu na pracę ogniwa DFAFC

W analizie wpływu stężenia tlenu w mieszaninie gazu zasilającego katodę ogniwa DFAFC uwzględniono aktywności odpowiadające bezwymiarowym ciśnieniom parcjalnym dla warunków 1 atm. Minimalne stężenie tlenu odpowiada zawartości tlenu w powietrzu (0,21), a stężenie maksymalne (1) odnosi się do zasilania czystym tlenem pod ciśnieniem atmosferycznym. Z porównania Rysunków 54 i 55 można odczytać, że ze względu na znacznie wyższy współczynnik dyfuzji tlenu i zależność a_{Ox} w potędze 0,5 w równaniu Nernsta wzrost stężenia tego gazu nie wpływa tak znacznie na przebieg krzywej prądowo-napięciowej jak ma to miejsce w przypadku zmiany stężenia kwasu mrówkowego. W obu przypadkach założono stałość referencyjnej równowagowej gęstości prądu w zakresie rozważanych stężeń ze względu na ograniczone dane literaturowe. Niemniej jednak zależność pracy ogniwa od stężenia tlenu może być silniejsza, jak w doświadczeniach Søndergaarda i in. [175] ze względu na wpływ stężenia tlenu na kinetykę redukcji, a zatem i na równowagową gęstość prądu $j_{0,c}$.

Analiza wrażliwości na zmianę parametrów materiałowych

Na Rysunkach 56 i 57 przedstawiono zależność charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa DFAFC od wartości równowagowych gęstości prądu, które zależą od rodzaju wykorzystywanych katalizatorów i stężenia fazy metalicznej. Uwzględniono taką samą szerokość zakresu analizowanego parametru dla reakcji anodowej i katodowej, celem określenia czy wpłynie on w różnym stopniu na przebieg charakterystyki, gdyż reakcja anodowa i katodowa różnią się między sobą energią aktywacji. Energia ta jest znacznie wyższa dla reakcji katodowej, co zwykle znajduje odzwierciedlenie w niższych wartościach równowagowych gęstości prądu. Analizowany zakres wartości równowagowych gęstości prądu ma charakter hipotetyczny, aby uwydatnić kierunek i czułość napięcia na zmiany tego parametru. Gdy zmieniał się parametr j_{0_c} , drugi j_{0_a} pozostawał stały o wartości fizycznej, obliczonej na podstawie danych referencyjnych podanych w literaturze: $j_{refan} = 14 A/m^2$ [169] lub $j_{ref_{kat}} = 0,04222 A/m^2$ [170].



Rysunek 56. Wpływ zmian równowagowej gęstości prądu dla reakcji redukcji tlenu na przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa DFAFC



Rysunek 57. Wpływ zmian równowagowej gęstości prądu dla reakcji utleniania kwasu mrówkowego na przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa DFAFC

Analiza porównawcza Rysunków 56 i 57 wykazała bardzo zbliżony wpływ wartości równowagowych gęstości prądu na przebieg charakterystyki pomimo różnych wartości energii aktywacji. Widoczne różnice w uzyskanych napięciach wynikają z przyjętej fizycznej wartości drugiej równowagowej gęstości prądu. Zatem zmieniając parametr dla anody, równowagowa gęstość prądu na katodzie pozostawała niższa jak wskazywały dane literaturowe, co przyczyniło się do niższych wypadkowych napięć ogniwa DFAFC.

Na Rysunkach 58 i 59 przedstawiono wrażliwość pracy ogniwa DFAFC na zmiany przewodności membrany, która zależy w znacznym stopniu od temperatury, stopnia nawilżenia oraz jej grubości. Wszystkie te parametry wpływają na wartość ASR ogniwa.



Rysunek 58. Wpływ zmiany przewodności membrany na pracę ogniwa DFAFC

Analiza wpływu przewodności membrany na napięcie ogniwa podkreśla kluczowe znaczenie nawilżenia membrany. Z Rysunku 58 wynika, że wraz z sukcesywnym wzrostem przewodności zysk energetyczny jest coraz mniejszy. Najważniejsze staje się zatem utrzymanie odpowiedniej przewodności minimalnej, silnie zależnej od stopnia nawilżenia membrany.

Porównanie Rysunków 58 i 59 wskazuje, że przewodność membrany, zależna od jej nawilżenia, odgrywa znacznie większą rolę niż jej grubość. Należy jednak pamiętać, że grubość membrany jest ściśle powiązana z jej zdolnością do utrzymania odpowiedniego poziomu nawilżenia. Cieńsze membrany są bardziej podatne na odwodnienie oraz zjawisko crossoveru paliwa.





Ostatnim analizowanym parametrem materiałowym jest grubość warstwy dyfuzyjnej, odpowiadającej grubości elektrody. Wrażliwość napięcia na ten parametr została zilustrowana na Rysunku 60, na którym widać wyraźne zmniejszenie granicznej gęstości prądu wraz ze wzrostem grubości elektrod, wynikające z ograniczającego wpływu tego parametru na efektywność transportu masy po obu stronach ogniwa DFAFC. Wpływ tego parametru ma charakter liniowy.



Rysunek 60. Wpływ grubości warstwy dyfuzyjnej na napięcie ogniwa DFAFC.

8.7. Kalibracja modelu teoretycznego

Kolejnym etapem badań było dobranie odpowiednich parametrów kinetycznych i materiałowych dla układu ogniwa DFAFC badanego w ramach niniejszej rozprawy. W procesie kalibracji modelu założono, że parametry charakteryzujące kinetykę reakcji takie jak równowagowe gęstości prądu powinny być stałe niezależnie od układu geometrycznego. Czynnikiem zmiennym może być natomiast graniczna gęstość prądu j_L , która silnie zależy od efektywności transportu masy w układzie i objętości zakumulowanego CO₂. Ponadto utrzymano stały właściwy powierzchniowy opór ogniwa ASR ze względu na wykorzystanie tych samych materiałów (elektrod, membrany i grafitowych interkonektorów) w obu układach DFAFC. Na Rysunkach 61 i 62 zestawiono modelowe i doświadczalne krzywe prądowonapięciowe, odpowiednio dla układu serpentynowego bez przegród i z przegrodami.



Rysunek 61. Charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane doświadczalnie (punkty) i za pomocą modelu teoretycznego (linia ciągła) dla ogniwa DFAFC ze standardowym układem serpentynowym dla warunków przepływu 1 ml/min 3 M kwasu mrówkowego oraz 1000 ml/min przepływu powietrza w temperaturze 30°C i orientacji pionowo-poziomej

Dopasowanie modelu teoretycznego do wyników doświadczalnych jest satysfakcjonujące. Różnice na końcu zakresu omowego i w obszarze polaryzacji stężeniowej

najpewniej wynikają z obecności różnej zawartości gazu w kanałach, co wpłynęło zarówno na zwiększony opór omowy jak i opór transportu masy. Niemniej jednak model ten charakteryzuje się dużą zgodnością z doświadczeniami w obszarze strat aktywacyjnych i w większości przedziału strat omowych. Ze względu na zmiany zawartości dwutlenku węgla w kanałach paliwowych w czasie trudno jest określić bezpośrednią zależność oporu ogniwa od ułamka objętościowego CO₂.

Przebieg krzywej napięciowej dla układu serpentynowego z przegrodami został odpowiednio odwzorowany w obszarze aktywacyjnym i omowym, zaś w obszarze związanym z efektywnością transportu masy również wykazuje niedoszacowanie strat napięcia (Rysunek 62). Wskazuje to na konieczność uwzględnienia w rozważaniach teoretycznych wpływu objętości gazu w obszarze polaryzacji stężeniowej i może to stanowić początek kolejnej pracy badawczej.



Rysunek 62. Charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane doświadczalnie (punkty) i za pomocą modelu teoretycznego (linia ciągła) dla ogniwa DFAFC z układem serpentynowym z przegrodami dla warunków przepływu 1 ml/min 3 M kwasu mrówkowego oraz 1000 ml/min przepływu powietrza w temperaturze 30°C i orientacji pionowo-poziomej

W Tabeli 18 podsumowano skalibrowane współczynniki kinetyczne, parametry materiałowe oraz opór zastępczy ogniwa R_{Ω} dla obu analizowanych układów.

parametr	sd	nd
$j_{0a} [A/m^2]$	90	90
$j_{0c} [A/m^2]$	0,1	0,1
$j_{La} \left[A/m^2 \right]$	$2,55 \cdot 10^3 \mid 1,65 \cdot 10^3 \mid 2,60 \cdot 10^3$	$1,42 \cdot 10^3 \mid 1,85 \cdot 10^3 \mid 1,88 \cdot 10^3$
$j_{Lc} \left[A/m^2 \right]$	$1,5.10^{5}$	$1,6.10^{5}$
$R \ [\Omega]$	0,28	0,28
j _{leak} [mA/cm ²]	8	8

Tabela 18. Wartości skalibrowanych parametrów modelu teoretycznego ogniwa DFAFC

Dopasowane wartości równowagowych gęstości prądu zostały porównane z wartościami dla ogniwa zasilanego ciekłym metanolem z pracy Z.H Wanga i C.Y. Wanga [170], aby zweryfikować zasadność rzędu wielkości dobranych wartości. Dla przykładu j_{0a} w przytoczonej publikacji wynosi 94 A/m² dla ogniwa DMFC.

8.8. Podsumowanie rozdziału 8

W rozdziale 8 zweryfikowano ostatnią, czwartą hipotezę badawczą: Rozdzielenie analizy procesów transportowych w symulacjach CFD od procesów elektrochemicznych zmniejsza istotnie koszt obliczeniowy i przyspiesza wdrożenie etapu projektowania nowych układów dystrybucji przy zachowaniu satysfakcjonującej zgodności modelu teoretycznego ogniwa DFAFC z doświadczeniami.

Opracowany model teoretyczny wykazał satysfakcjonującą zgodność z danymi eksperymentalnymi dla skalibrowanych stałych parametrów kinetycznych i rezystancyjnych. Odchylenia od przewidywań modelu obserwuje się w końcowym zakresie gęstości prądu w obszarze związanym z efektywnością transportu masy. Nachylenie krzywej napięciowej w tym obszarze rośnie, co najprawdopodobniej spowodowane jest akumulacją gazu w kanałach paliwowych co sprzyja zwiększeniu oporu omowego i ogranicza powierzchnię wymiany masy pomiędzy kanałem a elektrodą. Postawioną hipotezę można zweryfikować pozytywnie i uznać opracowany model teoretyczny za odpowiedni w szczególności do predykcji napięcia w obszarze aktywacyjnym i omowym w zakresie obejmującym maksimum mocy ogniwa DFAFC, które przypada w pobliżu 125 mA/cm². W kontekście przyspieszenia projektowania układów dystrybucji z wykorzystaniem CFD, rozdzielenie modelu elektrochemicznego od

modelu CFD okazało się zasadne. Model teoretyczny odtwarza dane eksperymentalne z zadowalającą dokładnością nawet bez uwzględniania danych ciśnieniowo-stężeniowych z CFD, umożliwiając analizę wpływu parametrów materiałowych np. grubości membrany lub elektrod oraz warunków procesowych takich jak temperatura i stężenie reagentów. Integracja modelu teoretycznego z CFD jest jak najbardziej możliwa, lecz zwiększa koszt obliczeniowy i czasochłonność wdrażania nowych rozwiązań geometrycznych. Ponadto, modelowanie CFD stanowiłoby bardzo nieefektywne narzędzie do analizy wrażliwości pracy ogniwa DFAFC na parametry procesowe i materiałowe w szerokim zakresie wartości. W symulacjach CFD wyznaczenie jednego punktu na krzywej prądowo-napięciowej wymaga przeprowadzenia jednej symulacji. Rozdzielenie modelu CFD od modelu teoretycznego pozwoliło na natychmiastową weryfikację wpływu poszczególnych parametrów na przebieg krzywej napięciowej i umożliwiło jego efektywną kalibrację.

9. Wnioski

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była intensyfikacja transportu reagentów w ogniwach paliwowych zasilanych ciekłym kwasem mrówkowym (DFAFC) oraz opracowanie modelu teoretycznego ogniwa DFAFC, który umożliwi pogłębioną analizę wrażliwości pracy ogniwa na warunki procesowe i parametry materiałowe. Realizacja celu głównego wymagała zintegrowanego podejścia – projektowania nowych układów dystrybucji wspomaganego modelowaniem CFD i późniejszej weryfikacji doświadczalnej w jakim stopniu wyselekcjonowane układy dystrybucji przyczyniają się do poprawy wydajności ogniw DFAFC, a w perspektywie dalszych zastosowań – stosów DFAFC.

Pierwszym etapem pracy była szczegółowa analiza warunków hydrodynamicznych i rozkładu stężeń kwasu mrówkowego przy membranie w strefie zużywania się paliwa (utleniania kwasu mrówkowego) w standardowym serpentynowym układzie dystrybucji, który często traktowany jest w literaturze jako układ referencyjny, do którego odnoszą się proponowane modyfikacje. Analiza CFD procesów transportowych w niniejszym układzie wykazała występowanie dwóch stref niedoboru paliwa w najbardziej oddalonych od wlotu i wylotu narożach serpentyny. Transport masy charakteryzował się dominującym udziałem dyfuzji z przepływem konwekcyjnym pod żebrami serpentyny w obszarach zagięć kanału. Warunki te wymagały intensyfikacji transportu masy, ponieważ na większości powierzchni przy membranie stężenie paliwa spadło o połowę w stosunku do wartości wlotowej. Badania doświadczalne wykazały natomiast, że zwiększenie stężenia i strumienia przepływu paliwa w ogniwie DFAFC nie jest skuteczną strategią zwiększenia jego mocy, ponieważ wpływ tych parametrów na wydajność pracy ogniwa DFAFC jest złożony i niemonotoniczny oraz zwiększa straty energii na skutek zwiększonych spadków ciśnienia. Zwiększenie stężenia paliwa jak i jego przepływu może prowadzić do zintensyfikowania crossoveru paliwa i w rezultacie do pogorszenia pracy ogniwa pomimo zwiększenia strumieni dyfuzyjnych z kanałów do strefy reakcji w katalitycznej warstwie elektrody.

W kolejnym rozdziale przedstawiono strategię intensyfikacji transportu masy poprzez implementację elementów turbulizujących przepływ w postaci przegród w kanale serpentynowym. Zaproponowano dwie geometrie przegród, o przekroju trapezu prostokatnego i równoramiennego. Oba układy poddano szczegółowej analizie CFD pola prędkości i rozkładu stężeń, w wyniku której wyselekcjonowano układ z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego jako rekomendowany do dalszego zastosowania ze względu na zawirowanie przepływu za przegroda. Zawirowanie to może pomagać w odrywaniu pęcherzyków dwutlenku węgla od elektrody i wspomagać wymianę masy pomiędzy elektrodą a kanałem. W następnym kroku porównano skale czasowe konwekcji i dyfuzji oraz wykazano, że wprowadzenie przegród skróciło skale czasowe konwekcji o 24,4-58,7%, zależnie od analizowanego przekroju i kierunku przepływu. Skala czasowa dyfuzji pozostała niezmienna, gdyż zależy jedynie od współczynnika i drogi dyfuzji. Obliczenia CFD zostały zweryfikowane eksperymentalnie poprzez porównanie wylotowych stężeń z ogniwa pracującego pod obciążeniem 0,2A dla różnych strumieni wlotowych kwasu mrówkowego. Wartości zmierzonych stężeń kwasu były zbliżone do uzyskanych w symulacjach CFD, wykazując trend spadkowy wraz z wydłużeniem się średniego czasu przebywania paliwa w ogniwie. Zarówno w doświadczeniach jak i symulacjach CFD zaobserwowano wyższe wylotowe stężenia kwasu mrówkowego dla najdłuższych czasów przebywania w układzie z przegrodami. W celu identyfikacji przyczyny tej obserwacji przeprowadzono analizę rozkładu czasu przebywania (RTD), w ramach której wyznaczono parametr segregacji (określający efektywność mieszania) oraz parametr zatrzymania, którego wzrost o 10,81% korelował ze wzrostem stężenia wylotowego w układzie doświadczalnym z przegrodami o 7,74% w stosunku do układu bez przegród. W ramach analizy RTD wykazano również, że warunki mieszania w układzie zmodyfikowanym uległy poprawie, o czym świadczył spadek wartości parametru segregacji.

W dalszej części pracy porównano doświadczalnie trzy serpentynowe układy dystrybucji: bez przegród oraz z dwoma rodzajami przegród trapezowych. Wyznaczone doświadczalnie charakterystyki prądowo-napięciowe potwierdziły najkorzystniejszy efekt intensyfikacji transportu reagentów w układzie z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego. Zwiększenie maksymalnej gęstości mocy przewyższało znacznie wzrost kosztu pompowania wynikający ze wzrostu spadku ciśnienia na przegrodach. W późniejszych eksperymentach wykazano również, że zastosowanie interkonektorów z układem standardowym, zawierających otwór na elektrodę referencyjną, który jest często stosowany w badaniach in-situ, zaniżało maksymalną gęstość mocy ogniwa nawet o 43%. Porównano również wydajność pracy ogniwa DFAFC z układem z przegrodami i bez z nich stosując komplety interkonektorów nie zawierające otworu na elektrodę referencyjną, w wyniku którego

dowiedziono, że efekt wprowadzenia przegród jest nadal korzystny, lecz prowadzi do wzrostu mocy o 8–28%, zależnie od orientacji ogniwa. Opis niniejszego układu został opublikowany w zgłoszeniu patentowym nr. 440498.

Analiza wpływu orientacji ogniwa i obecności przegród na charakterystykę przepływu dwufazowego w przezroczystym ogniwie DFAFC, przygotowanym z wykorzystaniem druku 3D i frezowania CNC, wykazała, że najlepsze parametry pracy ogniwo osiąga w orientacji pionowo-poziomej. Zaobserwowano również istotne różnice w cechach przepływu dwufazowego zależnie od orientacji ogniwa. Porównano charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa transparentnego z ogniwem klasycznym i stwierdzono, że ogniwo DFAFC jest bardzo czułe na drobne zmiany w geometrii np. wyfrezowanie otworu na wylot i obudowę o gorszym przewodnictwie cieplnym. Niemniej jednak uznano, że makroskopowe cechy przepływu dwufazowego w różnych orientacjach powinny pozostać analogiczne jak w układzie klasycznym. W układzie zorientowanym poziomo powstawało bardzo dużo pęcherzyków CO₂, które później ulegały koalescencji w przemieszczające się wydłużone pęcherze gazu, charakterystyczne dla przepływu typu slug, podobnie jak w orientacji pionowo-poziomej. W celu umożliwienia porównania cech przepływu dwufazowego w układzie pionowopionowym oraz w układzie z przegrodami zaproponowano ilościową analizę formacji gazu powstałych w trakcie pracy ogniwa DFAFC pod obciążeniem 0,4 A na podstawie zarejestrowanych zdjęć przepływu. Analiza ewolucji ułamka objętościowego CO₂ w kanale serpentynowym wykazała cykliczność faz akumulacji i usuwania gazu. Analiza niniejszych wyników w połączeniu z charakterystykami prądowo-napięciowymi pozwoliła stwierdzić, że ogniwo DFAFC pracowało lepiej w orientacjach, w których szybkości akumulacji i usuwania gazu były zbliżone (orientacja pionowo-pionowa i pionowo-pozioma), z przewaga układu o mniejszym zatrzymaniu gazu (układ pionowo-poziomy). Analiza gęstości objętościowego rozkładu rozmiarów formacji gazu wykazała korzystny wpływ zróżnicowania populacji pęcherzyków i wydłużonych pęcherzy gazowych na pracę ogniwa. Z obserwacji wizualnych przepływu dwufazowego wywnioskowano, że czynnikiem zwiększającym akumulację gazu jest adhezja pęcherzyków CO₂ do powierzchni elektrody i pozostawanie ich nieruchomych do momentu ukształtowania wydłużonego pęcherza gazu. Celem dalszego usprawnienia pracy ogniwa rekomenduje się stosowanie elektrod hydrofilowych (aerofobowych), które zmniejszą adhezję pęcherzyków i przyspieszą ich usuwanie z powierzchni elektrody.

W dalszej części rozprawy zaproponowano zastosowanie układu dystrybucji składającego się z sieci wzajemnie przecinających się kanałów. Układ ten charakteryzował się

równomierną dystrybucją strumieni dzięki zoptymalizowanym wymiarom dystrybutora i kolektora, zapewniającym odchylenie standardowe od średniego strumienia (dla idealnej równomiernej dystrybucji) odpowiednio na poziomie 20% i 8%. Przy czym skrajne wartości strumieni występowały jedynie w pierwszym i ostatnim kanale. Następnie przeprowadzono analizę CFD w domenie trójwymiarowej i porównano dwa rodzaje przegród w układzie mesh: o przekroju rombu i o geometrii ściętego graniastosłupa prostego o podstawie trójkąta. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie w obu przypadkach był znacznie bardziej równomierny niż w układzie serpentynowym, a zastosowanie przegród ściętych zintensyfikowało przepływ konwekcyjny pod przegrodami. Analizę RTD uzupełniono o wyniki dla pierwszego układu mesh z przegrodami rombowymi, która wykazała korzystną zmianę parametrów segregacji i zatrzymania w kierunku wartości charakterystycznych dla idealnego wymieszania. Badania doświadczalne efektywności układów dystrybucji mesh w ogniwie DFAFC pozwoliły stwierdzić, że układy te zapewniają stabilniejszą pracę ogniwa z niewiele mniejszą mocą maksymalną i znacznie szerszy operacyjny zakres prądowy, co świadczy o skuteczności zwiększenia powierzchni kontaktu płynu z elektroda z 51% dla układu serpentynowego do 85% dla układu mesh. Układ mesh ze ściętymi przegrodami jest przedmiotem postępowania patentowego w ramach zgłoszenia nr. 446919, opublikowanym na stronie Urzędu Patentowego RP.

W rozdziale 8 przedstawiono podstawy opracowanego modelu teoretycznego ogniwa DFAFC, który umożliwił analizę wrażliwości charakterystyki prądowo-napięciowej na parametry materiałowe i warunki procesowe. Wykazano, że największy wpływ na pracę ogniwa ma stężenie kwasu mrówkowego, równowagowa gęstość prądu dla reakcji redoks i przewodność membrany. Następnie opracowany model skalibrowano w oparciu o wyniki doświadczalne dla układów serpentynowych bez i z przegrodami. Przy zachowaniu stałych parametrów kinetycznych i materiałowych wykazano satysfakcjonującą zgodność modelu teoretycznego z wynikami doświadczalnymi w obszarze aktywacyjnym i omowym, zawierającym maksimum gęstości mocy ogniwa. W obszarze polaryzacji stężeniowej model zaniżał straty napięcia, co było najprawdopodobniej spowodowane zmianą oporu układu ze względu na zakumulowany gaz w kanałach paliwowych i jego limitujący wpływ na wymianę masy pomiędzy kanałem a elektrodą. Opracowanie modelu teoretycznego odseparowanego od modelu CFD pozwoliło na efektywną czasowo analizę wrażliwości i kalibrację modelu. Implementacja niniejszego modelu w oprogramowaniu CFD jest możliwa, jednak wyznaczenie

jednego punktu na krzywej napięciowej wymaga przeprowadzenia jednej symulacji, o ile model posiada odpowiednio zweryfikowane lub skalibrowane parametry fizykochemiczne.

Podsumowując w wyniku badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej zweryfikowano pozytywnie cztery hipotezy postawione na początku badań. Stwierdzono korzystny wpływ implementacji przegród na pracę ogniwa poprzez podwyższenie jego mocy, jednak zidentyfikowano problemy takiego układu z akumulacją CO₂. Rekomenduje się zatem opracowanie dedykowanego układu do usuwania gazu z kanałów paliwowych. W toku badań wykazano również istotny wpływ orientacji przestrzennej na charakterystykę przepływu dwufazowego i pracę ogniwa. Następnie potwierdzono poszerzenie prądowego zakresu pracy ogniwa, dzięki zastosowaniu układu mesh o zwiększonej powierzchni kontaktu płynu z elektrodą (z 51% do 85%). Na koniec wykazano efektywność czasową rozdzielenia modelu elektrochemicznego od modelu CFD, zachowując zgodność predykcji charakterystyki prądowo-napięciowej z doświadczeniami.

Bibliografia

- [1] Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 z perspektywą do roku 2040, (2021) 50. https://www.gov.pl/web/klimat/polska-strategiawodorowa-do-roku-2030 (udostępniono 7 styczeń 2025).
- [2] N.A.A. Qasem, G.A.Q. Abdulrahman, A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications, Int. J. Energy Res. 2024 (2024) 7271748. https://doi.org/10.1155/2024/7271748.
- [3] O. Corigliano, L. Pagnotta, P. Fragiacomo, On the Technology of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Energy Systems for Stationary Power Generation: A Review, Sustain.
 2022, Vol. 14, Page 15276 14 (2022) 15276. https://doi.org/10.3390/su142215276.
- M. Pérez-Fortes, A. Mian, S. Srikanth, L. Wang, S. Diethelm, E. Varkaraki, I.
 Mirabelli, R. Makkus, R. Schoon, F. Maréchal, J. Van herle, Design of a Pilot SOFC System for the Combined Production of Hydrogen and Electricity under Refueling Station Requirements, Fuel Cells 19 (2019) 389–407. https://doi.org/10.1002/fuce.201800200.
- [5] J. Kupecki, K. Badyda, SOFC-based micro-CHP system as an example of efficient power generation unit, Arch. Thermodyn. 32 (2011) 33–43. https://doi.org/10.2478/v10173-011-0011-7.
- [6] S. Steiner, C. Bisig, A. Petri-Fink, B. Rothen-Rutishauser, Diesel exhaust: current knowledge of adverse effects and underlying cellular mechanisms, Arch. Toxicol. 90 (2016) 1541. https://doi.org/10.1007/s00204-016-1736-5.
- Z. Ma, U. Legrand, E. Pahija, J.R. Tavares, D.C. Boffito, From CO2to Formic Acid Fuel Cells, Ind. Eng. Chem. Res. 60 (2021) 803–815. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04711.
- [8] Z.M. Ghazi, D. Ewis, H. Qiblawey, M.H. El-Naas, CO2 electrochemical reduction to formic acid: An overview of process sustainability, Carbon Capture Sci. Technol. 13 (2024) 100308. https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100308.
- [9] T. Wang, X. Meng, P. Li, S. Ouyang, K. Chang, G. Liu, Z. Mei, J. Ye, Photoreduction of CO2 over the well-crystallized ordered mesoporous TiO2 with the confined space effect, Nano Energy 9 (2014) 50–60. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.027.

- K. Li, B. Peng, T. Peng, Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO2 Conversion to Solar Fuels, ACS Catal. 6 (2016) 7485–7527. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02089.
- [11] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, TiO 2 -MnO x -Pt Hybrid Multiheterojunction
 Film Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic CO 2 -Reduction Activity, ACS
 Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 5581–5589. https://doi.org/10.1021/acsami.8b02552.
- J. Ran, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic
 CO2 Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities, Adv. Mater. 30 (2018)
 1704649. https://doi.org/10.1002/adma.201704649.
- [13] E.L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, M. Behrens, Hydrogenation of CO2 to methanol and CO on Cu/ZnO/Al2O3: Is there a common intermediate or not?, J. Catal. 328 (2015) 43–48. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.016.
- [14] X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song, J.G. Chen, Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis, Chem. Rev. 120 (2020) 7984–8034. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723.
- [15] R. Currie, S. Mottaghi-Tabar, Y. Zhuang, D.S.A. Simakov, Design of an Air-Cooled Sabatier Reactor for Thermocatalytic Hydrogenation of CO2: Experimental Proof-of-Concept and Model-Based Feasibility Analysis, Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 12964–12980. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01426.
- [16] S. Gao, Y. Lin, X. Jiao, Y. Sun, Q. Luo, W. Zhang, D. Li, J. Yang, Y. Xie, Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel, Nat. 2016 5297584 529 (2016) 68–71. https://doi.org/10.1038/nature16455.
- [17] J. Huang, R. Buonsanti, Colloidal Nanocrystals as Heterogeneous Catalysts for Electrochemical CO 2 Conversion †, Chem. Mater. 31 (2019) 13–25. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04155.
- J. Wang, Y. Ji, Q. Shao, R. Yin, J. Guo, Y. Li, X. Huang, Phase and structure modulating of bimetallic CuSn nanowires boosts electrocatalytic conversion of CO2, Nano Energy 59 (2019) 138–145. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.037.
- [19] J. Chen, J. Yin, X. Zheng, H. Ait Ahsaine, Y. Zhou, C. Dong, O.F. Mohammed, K. Takanabe, O.M. Bakr, Compositionally Screened Eutectic Catalytic Coatings on Halide Perovskite Photocathodes for Photoassisted Selective CO2 Reduction, ACS Energy Lett. 4 (2019) 1279–1286. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00751.

- [20] E. Kalamaras, M. Belekoukia, J.Z.Y. Tan, J. Xuan, M.M. Maroto-Valer, J.M. Andresen, A microfluidic photoelectrochemical cell for solar-driven CO2 conversion into liquid fuels with CuO-based photocathodes, Faraday Discuss. 215 (2019) 329–344. https://doi.org/10.1039/c8fd00192h.
- [21] E. Hanson, C. Nwakile, V.O. Hammed, Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies: Evaluating the effectiveness of advanced CCUS solutions for reducing CO2 emissions, Results in Surfaces and Interfaces 18 (2025) 100381. https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100381.
- [22] M.J. Palys, P. Daoutidis, Power-to-X: A review and perspective, Comput. Chem. Eng. 165 (2022) 107948. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107948.
- [23] J. Eppinger, K.W. Huang, Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier, ACS Energy Lett. 2 (2017) 188–195. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574.
- [24] R. van Putten, T. Wissink, T. Swinkels, E.A. Pidko, Fuelling the hydrogen economy: Scale-up of an integrated formic acid-to-power system, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 28533–28541. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.153.
- [25] Carl Roth GmbH & Co, Karta charakterystyki kwasu mrówkowego > 98%, 2006
 (2021) 1–18. www.carlroth.com (udostępniono 11 styczeń 2025).
- P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, N.P. Brandon, Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, Energy Policy 36 (2008) 4356–4362. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.036.
- [27] Y.W. Rhee, S.Y. Ha, R.I. Masel, Crossover of formic acid through Nafion® membranes, J. Power Sources 117 (2003) 35–38. https://doi.org/10.1016/s0378-7753(03)00352-5.
- [28] N.M. Aslam, M.S. Masdar, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an Energy Sources, APCBEE Procedia 3 (2012) 33–39. https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.06.042.
- [29] H. Meng, D. Zeng, F. Xie, Recent Development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Catal. 2015, Vol. 5, Pages 1221-1274 5 (2015) 1221–1274. https://doi.org/10.3390/catal5031221.
- [30] Z. Zhonghua, G. Junjie, M. Liang, L. Jianhui, L. Tianhong, X. Wei, Highly Active Carbon-supported PdSn Catalysts for Formic Acid Electrooxidation, Fuel Cells 9 (2009) 114–120. https://doi.org/10.1002/fuce.200800074.

- [31] L. Ye, A.H. Mahadi, C. Saengruengrit, J. Qu, F. Xu, S.M. Fairclough, N. Young, P.L. Ho, J. Shan, L. Nguyen, F.F. Tao, K. Tedsree, S.C.E. Tsang, Ceria Nanocrystals Supporting Pd for Formic Acid Electrocatalytic Oxidation: Prominent Polar Surface Metal Support Interactions, ACS Catal. 9 (2019) 5171–5177. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00421.
- [32] A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, L. Stobinski, B. Lesiak-Orłowska, B. Mierzwa, L. Kövér, J. Tóth, Y.C. Chang, Influence of TiO2 coverage on activity and stability of Pd-TiO2/MWCNT-supported catalysts used in direct formic acid fuel cells, J. Mater. Sci. 59 (2024) 6894–6915. https://doi.org/10.1007/s10853-024-09586-5.
- [33] B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, L. Stobinski, L. Kövér, J. Tóth,
 B. Mierzwa, G. Trykowski, A high stability AuPd-ZrO2-multiwall carbon nanotubes supported-catalyst in a formic acid electro-oxidation reaction, Appl. Surf. Sci. 451 (2018) 289–297. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.233.
- [34] E. Katz, Electrochemical contributions: Christian Friedrich Schönbein (1799–1868),
 Electrochem. Sci. Adv. 2 (2022) e2160007. https://doi.org/10.1002/ELSA.202160007.
- [35] T.E. of Encyclopaedia, Sir William Robert Grove. Encyclopedia Britannica, Britannica (2024). https://www.britannica.com/biography/William-Robert-Grove (udostępniono 16 styczeń 2025).
- [36] J.M. Andújar, F. Segura, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, Renew. Sustain. Energy Rev. 13 (2009) 2309–2322.
 https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.015.
- [37] Ostwald, Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie. Die Wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die Technische der Zukunft, Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie 1 (1894) 122–125. https://doi.org/10.1002/bbpc.18940010403.
- [38] N.A.A. Qasem, G.A.Q. Abdulrahman, A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications, Int. J. Energy Res. 2024 (2024) 7271748. https://doi.org/10.1155/2024/7271748.
- [39] M.L. Perry, T.F. Fuller, A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) S59. https://doi.org/10.1149/1.1488651.
- [40] W. Ciechanowicz, Z. Uhrynowski, Ogniwa paliwowe paliwa alternatywne metanol, Warszawa, 2001. https://rcin.org.pl/Content/139376/PDF/RB-2001-87.pdf.

- [41] C. Stone, A.E. Morrison, From curiosity to "power to change the world®", Solid State Ionics 152–153 (2002) 1–13. https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00315-6.
- [42] K.A. Burke, Fuel cells for space science applications, 1st Int. Energy Convers. Eng. Conf. IECEC (2003). https://doi.org/10.2514/6.2003-5938.
- [43] The History of TeflonTM Fluoropolymers, (b.d.). https://www.teflon.com/en/newsevents/history (udostępniono 16 styczeń 2025).
- [44] J. Weissbart, R. Ruka, A Solid Electrolyte Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 723. https://doi.org/10.1149/1.2425537.
- [45] M.P. Hogarth, G.A. Hards, Direct methanol fuel cells: Technological advances and further requirements, Platin. Met. Rev. 40 (1996) 150–159.
- [46] Nafion Research | Nafion Store, (b.d.). https://ion-power.com/nafion-research/ (udostępniono 16 styczeń 2025).
- [47] P. Ditté, P. Roell, Past Oil Price Shocks: Political Background and Economic Impact Evidence from Three Cases, Inst. für Strateg. Polit. Sicherheits- und Wirtschaftsberatung (2006).
- [48] P.L. Mart, J. Margeridis, Fuel Cell Air Independent Propulsion of Submarines, Dep. Def. Def. Science Technol. Organisation 09 (1995) 4–54.
- [49] NASA/Jet Propulsion Laboratory, JPL-Developed Clean Energy Technology Moves Forward, (2011). https://www.jpl.nasa.gov/news/jpl-developed-clean-energytechnology-moves-forward/ (udostępniono 16 styczeń 2025).
- [50] R.E. Billings, M. Sanchez, P. Cherry, D.B. Eyre, LaserCell prototype vehicle, Int. J.
 Hydrogen Energy 16 (1991) 829–837. https://doi.org/10.1016/0360-3199(91)90124-2.
- [51] A. Gong, D. Verstraete, Fuel cell propulsion in small fixed-wing unmanned aerial vehicles: Current status and research needs, Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 21311–21333. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.148.
- [52] C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard, Direct formic acid fuel cells, J. Power Sources 111 (2002) 83–89. https://doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00271-9.
- K. Kang, S. Park, S.O. Cho, K. Choi, H. Ju, Development of Lightweight 200-W
 Direct Methanol Fuel Cell System for Unmanned Aerial Vehicle Applications and
 Flight Demonstration, Fuel Cells 14 (2014) 694–700.
 https://doi.org/10.1002/fuce.201300244.

- [54] S. Kazula, S. de Graaf, L. Enghardt, Review of fuel cell technologies and evaluation of their potential and challenges for electrified propulsion systems in commercial aviation, J. Glob. Power Propuls. Soc. 7 (2023) 43–57. https://doi.org/10.33737/jgpps/158036.
- [55] W. Sun, M. Li, G. Su, G. Li, H. Cheng, K. Sun, S. Bai, Effects of Fuel Cell Size and Dynamic Limitations on the Durability and Efficiency of Fuel Cell Hybrid Electric Vehicles under Driving Conditions, Appl. Sci. 2024, Vol. 14, Page 2459 14 (2024) 2459. https://doi.org/10.3390/app14062459.
- [56] A.M. Samsudin, M. Bodner, V. Hacker, A Brief Review of Poly(Vinyl Alcohol)-Based Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells, Polym. 2022, Vol. 14, Page 3565 14 (2022) 3565. https://doi.org/10.3390/polym14173565.
- [57] T.R. Ralph, M.P. Hogarth, Catalysis for low temperature fuel cells, Platin. Met. Rev. 46 (2002) 117–135. https://doi.org/10.1595/003214002x463117135.
- [58] H.K. Seo, W.S. Park, H.C. Lim, The efficiencies of internal reforming molten carbonate fuel cell fueled by natural gas and synthetic natural gas from coal, J. Electrochem. Energy Convers. Storage 13 (2016). https://doi.org/10.1115/1.4033255/371871.
- [59] S. Satyapal, U.S. DOE Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Program Plan, (2024).
- [60] J. Wang, System integration, durability and reliability of fuel cells: Challenges and solutions, Appl. Energy 189 (2017) 460–479. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.083.
- [61] W. Cai, L. Yan, C. Li, L. Liang, W. Xing, C. Liu, Development of a 30 W class direct formic acid fuel cell stack with high stability and durability, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 3425–3432. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.120.
- [62] C.M. Miesse, W.S. Jung, K.J. Jeong, J.K. Lee, J. Lee, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.H. Lim, S.A. Hong, Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer, J. Power Sources 162 (2006) 532–540. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.013.
- [63] M. Choi, C.Y. Ahn, H. Lee, J.K. Kim, S.H. Oh, W. Hwang, S. Yang, J. Kim, O.H. Kim, I. Choi, Y.E. Sung, Y.H. Cho, C.K. Rhee, W. Shin, Bi-modified Pt supported on carbon black as electro-oxidation catalyst for 300 W formic acid fuel cell stack, Appl. Catal. B Environ. 253 (2019) 187–195. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.059.

- [64] M. Mazurkiewicz-Pawlicka, A. Malolepszy, A. Mikolajczuk-Zychora, B. Mierzwa, A. Borodzinski, L. Stobinski, A simple method for enhancing the catalytic activity of Pd deposited on carbon nanotubes used in direct formic acid fuel cells, Appl. Surf. Sci. 476 (2019) 806–814. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.114.
- [65] I. Bieloshapka, P. Jiricek, Y. Yakovlev, K. Hruska, E. Tomsik, J. Houdkova, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, Y. Lobko, B. Lesiak, Thermal and chemical activation methods applied to DFAFC anodes prepared by magnetron sputtering, Int. J. Hydrogen Energy 45 (2020) 14133–14144. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.116.
- [66] J. Han, J.-F. Charpentier, J.F. Charpentier, T. Tang, State of the Art of Fuel Cells for Ship Applications, IEEE Int. Symp. Ind. Electron. (2012) 1456–1461. https://doi.org/10.1109/isie.2012.6237306.
- [67] Stationary Fuel Cell Markets 2025-2035: Technologies, Players & Forecasts: IDTechEx, (b.d.). https://www.idtechex.com/en/research-report/stationary-fuel-cellmarkets/1037 (udostępniono 19 styczeń 2025).
- [68] T. Grube, M. Rex, Deployment of fuel cell vehicles in road transport and the expansion of the hydrogen refueling station network: 2023 update, 2023.
- [69] S. Park, J.W. Lee, B.N. Popov, A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 5850–5865. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.148.
- S. Ahmad, T. Nawaz, A. Ali, M.F. Orhan, A. Samreen, A.M. Kannan, An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing, Int. J. Hydrogen Energy 47 (2022) 19086–19131.
 https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.099.
- [71] L. Di, J. Zhang, M. Craven, Y. Wang, H. Wang, X. Zhang, X. Tu, Dehydrogenation of formic acid over Pd/C catalysts: insight into the cold plasma treatment, Catal. Sci. Technol. 10 (2020) 6129–6138. https://doi.org/10.1039/d0cy00055h.
- [72] Chapter 2: Fuel Cell Thermodynamics, w: Fuel Cell Fundam., 2016: ss. 25–76. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119191766.ch2.
- [73] X. Li, Principles of Fuel Cells, Princ. Fuel Cells (2005).
 https://doi.org/10.1201/9780203942338.
- [74] C.S.-W.C.W.G.P.F.B. O'hayre Ryan, 3. Fuel Cell Reaction Kinetics, Fuel Cell Fundam. (3rd Ed. (2016).

- [75] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, Chapter 3: Fuel Cell Reaction Kinetics, Fuel Cell Fundam. (2016) 77–116. https://doi.org/10.1002/9781119191766.ch3.
- [76] S. Arrhenius, Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte, Zeitschrift für Phys. Chemie 4U (1889) 96–116. https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0408.
- [77] J.A.V. Butler, Studies in heterogeneous equilibria. Part III. A kinetic theory of reversible oxidation potentials at inert electrodes, Trans. Faraday Soc. 19 (1924) 734– 739. https://doi.org/10.1039/tf9241900734.
- [78] T. Erdey-Grúz, M. Volmer, Zur Theorie der Wasserstoff Überspannung, Zeitschrift für Phys. Chemie 150A (1930) 203–213. https://doi.org/10.1515/ZPCH-1930-15020.
- [79] E.J.F. Dickinson, A.J. Wain, The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application, J. Electroanal. Chem. 872 (2020) 114145. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114145.
- [80] A. Iranzo, A. Salva, F. Ros, Fluid Flow in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells,
 w: Fluid Dyn. Comput. Model. Appl., InTech, 2012. https://doi.org/10.5772/26628.
- [81] O. Vigna Suria, E. Testa, G. Repici, P. Peraudo, P. Maggiore, A PEM fuel cell laminar and turbulent models comparison, aiming at identifying small-scale plate channel phenomena: A mesh independent configuration, SAE 2011 World Congr. Exhib. (2011). https://doi.org/10.4271/2011-01-1177.
- [82] R. Pohorecki, S. Wroński, Kinetyka i termodynamika procesów inzynierii chemicznej, 1979.
- [83] X.D. Wang, G. Lu, Y.Y. Duan, D.J. Lee, Numerical analysis on performances of polymer electrolyte membrane fuel cells with various cathode flow channel geometries, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 15778–15786. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.028.
- [84] A. Mohammedi, Y. Sahli, H. Ben Moussa, 3D investigation of the channel crosssection configuration effect on the power delivered by PEMFCs with straight channels, Fuel 263 (2020) 116713. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116713.
- [85] A.L.R. Paulino, E.F. Cunha, E. Robalinho, M. Linardi, I. Korkischko, E.I. Santiago, CFD Analysis of PEMFC Flow Channel Cross Sections, Fuel Cells 17 (2017) 27–36. https://doi.org/10.1002/fuce.201600141.

- [86] L.S. Freire, E. Antolini, M. Linardi, E.I. Santiago, R.R. Passos, Influence of operational parameters on the performance of PEMFCs with serpentine flow field channels having different (rectangular and trapezoidal) cross-section shape, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 12052–12060. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.041.
- [87] Y. Kerkoub, A. Benzaoui, F. Haddad, Y.K. Ziari, Channel to rib width ratio influence with various flow field designs on performance of PEM fuel cell, Energy Convers.
 Manag. 174 (2018) 260–275. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.041.
- [88] S. Shimpalee, J.W. Van Zee, Numerical studies on rib & channel dimension of flowfield on PEMFC performance, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 842–856. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.032.
- [89] T. Wilberforce, A.G. Olabi, Design of experiment (DOE) analysis of 5-cell stack fuel cell using three bipolar plate geometry designs, Sustain. 12 (2020). https://doi.org/10.3390/su12114488.
- [90] H. Liu, P. Li, D. Juarez-Robles, K. Wang, A. Hernandez-Guerrero, Experimental study and comparison of various designs of gas flow fields to PEM fuel cells and cell stack performance, Front. Energy Res. 2 (2014) 1–8. https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00002.
- [91] F. Mojica, M.A. Rahman, J.M. Mora, J.D. Ocon, P.Y.A. Chuang, Experimental Study of Three Channel Designs with Model Comparison in a PEM Fuel Cell, Fuel Cells 20 (2020) 547–557. https://doi.org/10.1002/fuce.202000002.
- [92] P. V. Sachin, A. Sathish, T.S. Boopathi, The performance of flow field channel in direct methanol fuel cell, J. Phys. Conf. Ser. 2070 (2021). https://doi.org/10.1088/1742-6596/2070/1/012081.
- [93] H. Yang, T.S. Zhao, Effect of anode flow field design on the performance of liquid feed direct methanol fuel cells, Electrochim. Acta 50 (2005) 3243–3252. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.11.060.
- [94] J.C. Shyu, S.H. Hung, Flow field effect on the performance of direct formic acid membraneless fuel cells: A numerical study, Processes 9 (2021). https://doi.org/10.3390/pr9050746.
- [95] W. Yuan, A. Wang, Z. Yan, Z. Tan, Y. Tang, H. Xia, Visualization of two-phase flow and temperature characteristics of an active liquid-feed direct methanol fuel cell with diverse flow fields, Appl. Energy 179 (2016) 85–98. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.127.

- [96] ANSYS®, ANSYS Fluent User's Guide, 2023.
- [97] M. Arif, S.C.P. Cheung, J. Andrews, A systematic approach for matching simulated and experimental polarization curves for a PEM fuel cell, Int. J. Hydrogen Energy 45 (2019) 2206–2223. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.057.
- [98] A. Jayakumar, S.P. Sethu, M. Ramos, J. Robertson, A. Al-Jumaily, A technical review on gas diffusion, mechanism and medium of PEM fuel cell, Ionics (Kiel). 21 (2015) 1–18. https://doi.org/10.1007/s11581-014-1322-x.
- [99] Plain Carbon Cloth 1071 HCB, (2021). http://www.fuelcellstore.com/fuel-cellcomponents/gas-diffusion-layers/carbon-cloth/avcarb-1071-hcb (udostępniono 15 maj 2021).
- [100] M. Jałowiecka, Z. Bojarska, A. Małolepszy, Ł. Makowski, Mass transport enhancement in direct formic acid fuel cell with a novel channel design, Chem. Eng. J. 451 (2022). https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138474.
- [101] X.L. Zhou, T.S. Zhao, Y.K. Zeng, L. An, L. Wei, A highly permeable and enhanced surface area carbon-cloth electrode for vanadium redox flow batteries, J. Power Sources 329 (2016) 247–254. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.085.
- [102] J.H. Arnold, Studies in diffusion. II. A kinetic theory of diffusion in liquid systems, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 3937–3955. https://doi.org/10.1021/ja01373a025.
- [103] D.W. Green, R.H. Perry, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition, 8th ed. /, McGraw-Hill Education, New York, 2008.
- [104] W. Sobieski, A. Trykozko, Darcy 'S and Forchheimer 'S Laws in Practice . Part 1 . the Experiment, Tech. Sci. 17 (2014) 321–335.
- [105] S.M. Hassanizadeh, W.G. Gray, High velocity flow in porous media, Transp. Porous Media 2 (1987) 521–531. https://doi.org/10.1007/bf00192152.
- [106] A.A. Kulikovsky, P. Berg, Positioning of a Reference Electrode in a PEM Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) F843–F848. https://doi.org/10.1149/2.0231508jes.
- [107] W. He, T. Van Nguyen, Edge Effects on Reference Electrode Measurements in PEM Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A185. https://doi.org/10.1149/1.1634272.
- [108] S. Kaserer, C. Rakousky, J. Melke, C. Roth, Design of a reference electrode for hightemperature PEM fuel cells, J. Appl. Electrochem. 43 (2013) 1069–1078. https://doi.org/10.1007/S10800-013-0567-9.

- [109] H. Guo, H. Chen, F. Ye, C.F. Ma, Baffle shape effects on mass transfer and power loss of proton exchange membrane fuel cells with different baffled flow channels, Int. J. Energy Res. 43 (2019) 2737–2755. https://doi.org/10.1002/er.4328.
- [110] Y. Yin, X. Wang, X. Shangguan, J. Zhang, Y. Qin, Numerical investigation on the characteristics of mass transport and performance of PEMFC with baffle plates installed in the flow channel, Int. J. Hydrogen Energy 43 (2018) 8048–8062. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.037.
- [111] S.W. Perng, H.W. Wu, A three-dimensional numerical investigation of trapezoid baffles effect on non-isothermal reactant transport and cell net power in a PEMFC, Appl. Energy 143 (2015) 81–95. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.059.
- [112] X. Wang, Y. Qin, S. Wu, X. Shangguan, J. Zhang, Y. Yin, Numerical and experimental investigation of baffle plate arrangement on proton exchange membrane fuel cell performance, J. Power Sources 457 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228034.
- [113] H. Chen, H. Guo, F. Ye, C.F. Ma, Q. Liao, X. Zhu, Mass transfer in proton exchange membrane fuel cells with baffled flow channels and a porous-blocked baffled flow channel design, Int. J. Energy Res. 43 (2019) 2910–2929. https://doi.org/10.1002/er.4461.
- [114] W. Li, Q. Zhang, C. Wang, X. Yan, S. Shen, G. Xia, F. Zhu, J. Zhang, Experimental and numerical analysis of a three-dimensional flow field for PEMFCs, Appl. Energy 195 (2017) 278–288. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.008.
- [115] V.A.F. Costa, A time scale-based analysis of the laminar convective phenomena, Int. J. Therm. Sci. 41 (2002) 1131–1140. https://doi.org/10.1016/S1290-0729(02)01399-6.
- [116] O. Levenspiel, 11. Basics of Non-Ideal Flow, w: Chem. React. Eng. (3rd Ed., John Wiley & Sons, 1999: ss. 257–282.
- [117] H.S. Fogler, Distributions of residence times for chemical reactors, Elem. Chem. React. Eng. (2006) 867–944.
- [118] P. V. Danckwerts, Continuous flow systems. Distribution of residence times, Chem.Eng. Sci. 50 (1995) 3857–3866. https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)81811-2.
- [119] B.E. Rapp, Fluids, Microfluid. Model. Mech. Math. (2017) 243–263.
 https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3141-1.50009-5.

- [120] S.K. Wroński, Przykłady obliczeń z termodynamiki i kinetyki procesów inżynierii chemicznej, Wydanie dr, Warszawa : Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1979.
- [121] H.C. Shin, S.M. Kim, Generalized flow regime map for two-phase mini/micro-channel flows, Int. J. Heat Mass Transf. 196 (2022) 123298.
 https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123298.
- [122] L. Cheng, G. Xia, Flow patterns and flow pattern maps for adiabatic and diabatic gas liquid two phase flow in microchannels: fundamentals, mechanisms and applications, Exp. Therm. Fluid Sci. 148 (2023) 110988.
 https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2023.110988.
- [123] P.M.Y. Chung, M. Kawaji, A. Kawahara, Y. Shibata, Two-phase flow through square and circular microchannels - Effects of channel geometry, w: J. Fluids Eng. Trans. ASME, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2004: ss. 546– 552. https://doi.org/10.1115/1.1777227.
- [124] T. Cubaud, C.M. Ho, Transport of bubbles in square microchannels, Phys. Fluids 16 (2004) 4575–4585. https://doi.org/10.1063/1.1813871.
- [125] D. Liu, S. Wang, Flow Pattern and Pressure Drop of Upward Two-Phase Flow in Vertical Capillaries, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2007) 243–255. https://doi.org/10.1021/ie070901h.
- [126] H. Yang, T.S. Zhao, Q. Ye, In situ visualization study of CO2 gas bubble behavior in DMFC anode flow fields, J. Power Sources 139 (2005) 79–90. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.033.
- [127] X. Su, W. Yuan, B. Lu, T. Zheng, Y. Ke, Z. Zhuang, Y. Zhao, Y. Tang, S. Zhang, CO2 bubble behaviors and two-phase flow characteristics in single-serpentine sinusoidal corrugated channels of direct methanol fuel cell, J. Power Sources 450 (2020) 227621. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227621.
- [128] W. Yuan, A. Wang, G. Ye, B. Pan, K. Tang, H. Chen, Dynamic relationship between the CO2gas bubble behavior and the pressure drop characteristics in the anode flow field of an active liquid-feed direct methanol fuel cell, Appl. Energy 188 (2017) 431– 443. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.040.
- [129] Q. Liao, X. Zhu, X. Zheng, Y. Ding, Visualization study on the dynamics of CO2 bubbles in anode channels and performance of a DMFC, J. Power Sources 171 (2007) 644–651. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.257.

- [130] S. Burgmann, M. Blank, J. Wartmann, A. Heinzel, Investigation of the effect of CO2 bubbles and slugs on the performance of a DMFC by means of laser-optical flow measurements, Energy Procedia 28 (2012) 88–101. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.08.043.
- [131] T. Sakamoto, P. Deevanhxay, K. Asazawa, S. Tsushima, S. Hirai, H. Tanaka, In-situ visualization of N2 evolution in operating direct hydrazine hydrate fuel cell by soft Xray radiography, J. Power Sources 252 (2014) 35–42. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.108.
- [132] T.-C. Ma, A. Hutzler, B. Bensmann, T. Schuler, R. De Bruycker, T.J. Schmidt, al -, Y. Cao, D. Zheng, Influence of the Diffusion Media Structure for the Bubble Distribution in Direct Formic Acid Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 134502. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABB565.
- [133] T. Ouyang, X. Tan, R. Yan, X. Xie, L. Liang, Two-phase flow characteristic and gas removal strategy of the paper-based microfluidic fuel cell, Energy Convers. Manag. 314 (2024) 118711. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118711.
- [134] S. Osman, M. Ahmed, Enhancing the performance of direct methanol fuel cells via a new anode design for carbon dioxide bubbles removal, Energy Convers. Manag. 251 (2022) 114958. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114958.
- [135] J. Liang, Y. Luo, S. Zheng, D. Wang, Enhance performance of micro direct methanol fuel cell by in situ CO2 removal using novel anode flow field with superhydrophobic degassing channels, J. Power Sources 351 (2017) 86–95. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.099.
- [136] W. Liu, X. Sun, Y. Li, X. Tan, T. Ouyang, Designing and multi-evaluation of a promising gas-emission anode for eliminating CO2 accumulation in microfluidic fuel cell, Appl. Energy 359 (2024) 122733.
 https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.122733.
- [137] Y. Zhou, Y. Yang, X. Zhu, D. ding Ye, R. Chen, Q. Liao, Bubble-trap layer for effective removing gas bubbles and stabilizing power generation in direct liquid fuel cell, J. Power Sources 507 (2021) 230260. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230260.

- [138] Q. Lan, D. Ye, X. Zhu, R. Chen, Y. Yang, T. Zhang, Y. Zhou, Q. Liao, Boosting cell performance and optimizing gas distribution of flow-through microfluidic fuel cells by adjusting flow configuration, J. Power Sources 544 (2022) 231881. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231881.
- [139] H. Zhang, J. Xuan, D.Y.C. Leung, H. Wang, H. Xu, L. Zhang, Advanced gas-emission anode design for microfluidic fuel cell eliminating bubble accumulation, J. Micromechanics Microengineering 27 (2017) 105016. https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa89c9.
- [140] Q. Lan, D. Ye, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Enhanced gas removal and cell performance of a microfluidic fuel cell by a paper separator embedded in the microchannel, Energy 239 (2022) 122098. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122098.
- [141] K.J. Jeong, C.M. Miesse, J.H. Choi, J. Lee, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.H. Lim, T.G. Lee, Fuel crossover in direct formic acid fuel cells, J. Power Sources 168 (2007) 119–125. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.062.
- [142] T. Numaguchi, S. Hirano, Y. Eguchi, E. Ejiri, Visualization of Two-Phase Flow in DMFC Anode Channel, ECS Trans. 25 (2010) 147–154. https://doi.org/10.1149/1.3334802.
- [143] C. Yu, P. Zhang, J. Wang, L. Jiang, Superwettability of Gas Bubbles and Its Application: From Bioinspiration to Advanced Materials, Adv. Mater. 29 (2017) 1703053. https://doi.org/10.1002/adma.201703053.
- [144] A. Iranzo, C.H. Arredondo, A.M. Kannan, F. Rosa, Biomimetic flow fields for proton exchange membrane fuel cells: A review of design trends, Energy 190 (2020) 116435. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116435.
- [145] M. Mortada, H.S. Ramadan, J. Faraj, A. Faraj, H. El Hage, M. Khaled, Impacts of reactant flow nonuniformity on fuel cell performance and scaling-up: Comprehensive review, critical analysis and potential recommendations, Int. J. Hydrogen Energy 46 (2021) 32161–32191. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.013.
- [146] P. Trogadas, J.I.S. Cho, T.P. Neville, J. Marquis, B. Wu, D.J.L. Brett, M.O. Coppens, A lung-inspired approach to scalable and robust fuel cell design, Energy Environ. Sci. 11 (2018) 136–143. https://doi.org/10.1039/c7ee02161e.

- [147] B.P. Saripella, U.O. Koylu, M.C. Leu, Experimental and computational evaluation of performance and water management characteristics of a bio-inspired proton exchange membrane fuel cell, J. Fuel Cell Sci. Technol. 12 (2015). https://doi.org/10.1115/1.4032041/474530.
- [148] D. Ouellette, A. Ozden, M. Ercelik, C.O. Colpan, H. Ganjehsarabi, X. Li, F. Hamdullahpur, Assessment of different bio-inspired flow fields for direct methanol fuel cells through 3D modeling and experimental studies, Int. J. Hydrogen Energy 43 (2018) 1152–1170. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.073.
- [149] A. Ozden, M. Ercelik, D. Ouellette, C.O. Colpan, H. Ganjehsarabi, F. Hamdullahpur, Designing, modeling and performance investigation of bio-inspired flow field based DMFCs, Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 21546–21558. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.007.
- [150] R. De Wolf, M. De Rop, J. Hereijgers, Effects of Structured 3D Electrodes on the Performance of Redox Flow Batteries, ChemElectroChem 9 (2022). https://doi.org/10.1002/celc.202200640.
- [151] N. Gurieff, D.F. Keogh, M. Baldry, V. Timchenko, D. Green, I. Koskinen, C. Menictas, Mass transport optimization for redox flow battery design, Appl. Sci. 10 (2020). https://doi.org/10.3390/app10082801.
- [152] K. Percin, A. Rommerskirchen, R. Sengpiel, Y. Gendel, M. Wessling, 3D-printed conductive static mixers enable all-vanadium redox flow battery using slurry electrodes, J. Power Sources 379 (2018) 228–233. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.061.
- [153] P.E. Laranjeira, A. Martins, J.C.B. Lopes, M.M. Dias, NETmix®, A new type of static mixer: Modeling, simulation, macromixing, and micromixing characterization, AIChE J. 55 (2009) 2226–2243. https://doi.org/10.1002/aic.11815.
- [154] V. Silva, P. Quadros, P. Laranjeira, M. Dias, J. Lopes, A Novel Continuous Industrial Process for Producing Hydroxyapatite Nanoparticles, J. Dispers. Sci. Technol. 29 (2008) 542–547. https://doi.org/10.1080/01932690701728924.
- [155] M.J. Lima, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria, J.C.B. Lopes, M.M. Dias, An innovative static mixer photoreactor: Proof of concept, Chem. Eng. J. 287 (2016) 419– 424. https://doi.org/10.1016/J.cej.2015.09.092.

- [156] A. Ribeiro, Y.A. Manrique, F. Barreiro, J.C.B. Lopes, M.M. Dias, Continuous production of hydroxyapatite Pickering emulsions using a mesostructured reactor, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 616 (2021) 126365. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126365.
- [157] D.F.S. Morais, J.C.B. Lopes, M.M. Dias, V.J.P. Vilar, F.C. Moreira, e–NETmix: A pioneering electrochemical flow reactor with enhanced mass transfer, Chem. Eng. J. 481 (2024) 148244. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148244.
- [158] F. Sun, D. Su, P. Li, X. Dong, A novel 3D fine-mesh flow field design and performance analysis for proton exchange membrane fuel cells, J. Power Sources 584 (2023) 233572. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233572.
- [159] T. Yoshida, K. Kojima, Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society, Electrochem. Soc. Interface 24 (2015) 45–49. https://doi.org/10.1149/2.F03152if.
- [160] W. Yuan, Y. Tang, X. Yang, Z. Wan, Porous metal materials for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review, Appl. Energy 94 (2012) 309–329. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.01.073.
- [161] D. hui Wen, L. zhi Yin, Z. yu Piao, C. da Lu, G. Li, Q. hui Leng, Performance investigation of proton exchange membrane fuel cell with intersectant flow field, Int. J. Heat Mass Transf. 121 (2018) 775–787. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.053.
- [162] A. Acrivos, B.D. Babcock, R.L. Pigford, Flow distributions in manifolds, Chem. Eng.
 Sci. 10 (1959) 112–124. https://doi.org/10.1016/0009-2509(59)80030-0.
- [163] J. Wang, Z. Gao, G. Gan, D. Wu, Analytical solution of flow coefficients for a uniformly distributed porous channel, Chem. Eng. J. 84 (2001) 1–6. https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00263-1.
- [164] J.C.K. Tong, E.M. Sparrow, J.P. Abraham, Geometric strategies for attainment of identical outflows through all of the exit ports of a distribution manifold in a manifold system, Appl. Therm. Eng. 29 (2009) 3552–3560. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.06.010.
- [165] J.M. Smith, Introduction to chemical engineering thermodynamics, 1950. https://doi.org/10.1021/ed027p584.3.

- [166] S.J. Lue, N.Y. Liu, S.R. Kumar, K.C.Y. Tseng, B.Y. Wang, C.H. Leung, Experimental and One-Dimensional Mathematical Modeling of Different Operating Parameters in Direct Formic Acid Fuel Cells, Energies 2017, Vol. 10, Page 1972 10 (2017) 1972. https://doi.org/10.3390/EN10121972.
- [167] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, The properties of gases and liquids, 2001. https://doi.org/10.5860/choice.38-5036.
- [168] D.A. Noren, M.A. Hoffman, Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models, J.
 Power Sources 152 (2005) 175–181. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.174.
- [169] Y. Liu, Y. Wang, C. Deng, B. Wu, Y. Gao, Kinetic Study of Formic Acid Oxidation on Carbon Supported Platinum Electrocatalyst, Electrochemistry 78 (2010) 662–665. https://doi.org/10.5796/electrochemistry.78.662.
- [170] Z.H. Wang, C.Y. Wang, Mathematical Modeling of Liquid-Feed Direct Methanol Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A508. https://doi.org/10.1149/1.1559061.
- [171] A. Velázquez-Palenzuela, F. Centellas, J.A. Garrido, C. Arias, R.M. Rodríguez, E. Brillas, P.L. Cabot, Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt–Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cells, J. Power Sources 196 (2011) 3503–3512. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.044.
- [172] X. Li, E.P.L. Roberts, S.M. Holmes, Evaluation of composite membranes for direct methanol fuel cells, J. Power Sources 154 (2006) 115–123. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.222.
- [173] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, Chapter 6: Fuel Cell Modeling, Fuel Cell Fundam. (2016) 203–236. https://doi.org/10.1002/9781119191766.ch6.
- [174] IAPWS, Release on the IAPWS formulation 2008 for the viscosity of ordinary water substance, Int. Assoc. Prop. Water Steam (2008) 1–9.
- [175] S. Søndergaard, L.N. Cleemann, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, Influence of oxygen on the cathode in HT-PEM fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 20379–20388. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.025.

Spis rysunków

Rysunek 1. Rozkład procentowy publikacji dotyczących ogniw paliwowych według
stosowanego paliwa w latach 2020-2024
Rysunek 2. Kamienie milowe w rozwoju technologii ogniw paliwowych - od odkrycia do
komercjalizacji, zaadaptowano z pracy Qasem i Abdulrahman [38] na licencji CC BY 4.026
Rysunek 3. Podział ogniw paliwowych ze względu na rodzaj paliwa, elektrolitu i temperaturę
pracy, zaadaptowano z pracy Samsudina, Bodnera i Hackera [56] na licencji CC BY 4.0
i uzupełniono o dane sprawności elektrycznej [3,38,57,58]
Rysunek 4. Schemat rozłożonych komponentów ogniwa paliwowego z polimerową
membraną: ① płyta końcowa (kolektor prądu), ② interkonektor (płyta unipolarna), ③ układ
dystrybucji reagentów, ④ uszczelka, ⑤ elektroda (anoda), ⑥ polimerowa membrana
przewodząca (nafionowa), wraz z reakcjami elektrochemicznymi zachodzącymi w ogniwie
DFAFC
Rysunek 5. Podział strat napięcia w ogniwie paliwowym na typowym przebiegu
charakterystyki prądowo-napięciowej
Rysunek 6. Geometria domeny obliczeniowej reprezentująca objętość płynu w
standardowym kanale serpentynowym wraz z wymiarami [mm] [100]
Rysunek 7. Obraz SEM przekroju anody
Rysunek 8. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego [mol·dm ⁻³] przy membranie dla natężenia
przepływu Q = 0,1 ml/min oraz prądu I = 0,2 A [100]54
Rysunek 9. (a) Rozkład stężenia kwasu mrówkowego w kanałach oraz w porowatej anodzie,
(b) wektory prędkości nałożone na rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie dla
Q = 0,1 ml/min oraz I = 0,2 A [100]55
Rysunek 10. (a) Molowe stężenie kwasu mrówkowego wzdłuż drogi przepływu w osi kanału,
na powierzchni międzyfazowej kanał–anoda, dla różnych natężeń przepływu kwasu
mrówkowego pod obciążeniem I = 0,2 A; (b) Gęstość strumienia konwekcyjnego wzdłuż
drogi przepływu w osi kanału, na powierzchni międzyfazowej kanał–anoda, dla różnych
natężeń przepływu kwasu mrówkowego pod obciążeniem I = 0,2 A [100]57
Rysunek 11. (a) Grafitowe interkonektory ze standardowym układem dystrybucji; wloty
i wyloty poprowadzone z tyłu płyty, prostopadle do serpentyny, (b) zdjęcie komponentów
ogniwa

Rysunek 12. Widok stanowiska badawczego: system akwizycji danych Agilent (1), rezystor referencyjny (2), ogniwo DFAFC (3), programowalne obciążenie prądowe (4), pompa membranowa (5), płyta grzewcza (6) oraz pompa strzykawkowa (7) 61 Rysunek 13. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz gęstości mocy ogniwa DFAFC wyposażonego w standardowy serpentynowy układ dystrybucji: (a) dla 3 M roztworu kwasu mrówkowego (FA) przy zmiennym natężeniu przepływu; (b) dla 9,0 M FA przy zmiennym natężeniu przepływu; (c) dla roztworów FA o różnych stężeniach i Q=1,0 ml/min Rysunek 14. Geometria domeny obliczeniowej dla układu serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego, wymiary w mm [100]67 Rysunek 15. Geometria domeny obliczeniowej dla układu serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu równoramiennego; wymiary ramion trapezu oraz jego krótszej podstawy są takie same jak przegród przedstawionych na Rysunku 14.67 Rysunek 16. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie dla przepływu Q=0,1 ml/min, dla obu zmodyfikowanych geometrii; stężenie wlotowe kwasu 3.0 M, prad **Rysunek 17.** Wektory prędkości dla zakresu 0,0-0,01 m/s na tle wykresu konturowego modułu prędkości dla przepływu Q= 0,1 ml/min......71 Rysunek 18. Profile stężenia kwasu wzdłuż osi kanału na granicy międzyfazowej kanał-elektroda dla obu geometrii kanału przy natężeniu prądu I=0,2 A: (a) dla Q=0,1 ml/min; (b) dla Q=1,0 ml/min Rysunek 19. Gęstość strumienia konwekcyjnego na granicy międzyfazowej kanał-elektroda dla natężeniu przepływu Q=1,0 ml/min, dla standardowej i nowej konstrukcji kanału i natężenia prądu I=0,2 A [100]......73 **Rysunek 20.** Przekroje poprzeczne wykorzystane do obliczeń skali czasowych wraz z uwzględnionymi kierunkami strumieni konwekcyjnych i dyfuzyjnych; wymiary w mm Rysunek 21. Stężenia kwasu mrówkowego na wylocie z ogniwa DFAFC w zależności od czasu przebywania, uzyskane z symulacji CFD i pomiarów HPLC dla obu analizowanych geometrii przy stałym prądzie wynoszącym 0,2 A oraz początkowym stężeniu kwasu mrówkowego 3,0M; sd oznacza kanał standardowy, nd oznacza kanał z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego [100]......79

Rysunek 22. Dystrybuanta rozkładu czasu przebywania dla układu standardowego i układu z przegrodami o przekroju trapezu prostokatnego w porównaniu z dystrybuanta dla warunków Rysunek 23. Przebieg charakterystyk prądowo-napięciowych dla ogniw DFAFC z trzema geometriami kanału serpentynowego dla przepływu Q= 0,1 ml/min 3 M kwasu mrówkowego Rysunek 24. Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz gęstości mocy dla kanału z przegrodami, nd: (a) dla różnych stężeń kwasu i Q=1,0 ml/min; (b) dla różnych strumieni 9,0 M kwasu; (c) dla 9,0 M kwasu i Q=1,0 ml/min dla geometrii referencyjnej - sd i **Rysunek 25.** Stalowe, kwasoodporne interkonektory przeznaczone do przezroczystego ogniwa DFAFC, wyposażone w wyfrezowane na wylot kanały dystrybucji reagentów. Po lewej stronie przedstawiono układ standardowy, natomiast po prawej - układ z przegrodami o **Rysunek 26.** Wymiary analizowanego układu serpentynowego oraz zaimplementowanych przegród trapezowych, podane w mm......94 Rysunek 27. Porównanie klasycznego ogniwa DFAFC (z lewej) ze stalowymi płytami końcowymi i grafitowymi interkonektorami z przezroczystym ogniwem DFAFC (z prawej) wyposażonym w stalowe interkonektory oraz obudowę wykonaną metodą druku 3D Rysunek 28. Schemat analizowanych orientacji przestrzennych ogniwa DFAFC wraz z serpentynowym układem dystrybucji: a) orientacja pionowo-pionowa, b) pionowo-pozioma, **Rysunek 29.** Stanowisko eksperymentalne składające się z 1. laptopa, 2. programowalnego elektronicznego obciażenia pradowego, 3. pompy strzykawkowej (ze strzykawkami dodatkowo izolowanymi folią aluminiową), 4. DFAFC, 5. pojemnika z kwasem **Rysunek 30**. a) Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz b) charakterystyka gęstości mocy dla klasycznego ogniwa DFAFC z otworem i bez otworu na elektrodę referencyjną, a także dla przezroczystego ogniwa DFAFC ze standardowym kanałem serpentynowym dla orientacji

Rysunek 31. a) Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz b) charakterystyka gęstości mocy ogniwa DFAFC z grafitowymi interkonektorami o standardowym układzie serpentynowym **Rysunek 32.** a) Charakterystyka pradowo-napieciowa oraz b) charakterystyka gestości mocy ogniwa DFAFC z grafitowymi interkonektorami o zmodyfikowanym układzie Rysunek 33. Układ eksperymentalny do analizy obrazowej przepływu dwufazowego z ogniwem DFAFC przymocowanym do pionowego regulowanego uchwytu 101 **Rysunek 34.** Zdjęcia przepływu dwufazowego w kanałach 2-6 w chwili t = 10 s na anodzie ogniwa DFAFC w różnych orientacjach: pionowo-pionowej (a i d), pionowo-poziomej (b i e) oraz poziomej (c i f). Warunki pracy: obciążenie prądowe 400 mA, natężenie przepływu kwasu mrówkowego 1 ml/min dla układu bez przegród oraz 3 ml/min dla układu **Rysunek 35.** Metoda pomiaru rozmiaru pecherzyków i wydłużonych pecherzy gazu, L – Rysunek 36. Ułamek objętościowy CO₂ w funkcji czasu dla przezroczystego ogniwa DFAFC bez przegród pod obciążeniem 400 mA: a) wpływ orientacji ogniwa na uł. obj. CO₂ przy przepływie Q=1 ml/min, b) wpływ natężenia przepływu paliwa na uł. obj. CO₂ w orientacji poziomej; równania aproksymacji liniowej przedstawiono pod wykresami, dla akumulacji gazu (po lewej) i usuwania gazu (po prawej)......106 Rysunek 37. Objętościowa gęstość rozkładu rozmiarów pęcherzyków i wydłużonych przestrzeni gazu (sługów) (pęcherzyki ≤ 0.8 mm, wydłużone pęcherze (sługi) > 0.8 mm) dla przezroczystego DFAFC bez przegród pod obciążeniem 400 mA przy natężeniu przepływu 1 ml/min 3 M kwasu: a) orientacja pionowo-pionowa, b) orientacja pionowo-pozioma, c) orientacja pozioma oraz d) orientacja pozioma przy natężeniu przepływu kwasu 2 ml/min Rysunek 38. Ułamek objętościowy CO₂ w funkcji czasu dla przezroczystego ogniwa DFAFC z serpentyną z przegrodami pod obciążeniem 0,4 A: a) wpływ orientacji ogniwa paliwowego przy natężeniu przepływu 3 ml/min 3 M kwasu mrówkowego, b) wpływ natężenia przepływu kwasu 1 i 3 ml/min w orientacji pionowo-poziomej. Równania aproksymacji liniowej
Rysunek 39. Rozkład gęstości objętościowego rozkładu rozmiarów formacji CO₂ (pęcherzyki ≤ 0.8 mm, wydłużone pęcherze gazu > 0.8 mm) dla przezroczystego ogniwa DFAFC z serpentyną z przegrodami pod obciążeniem 400 mA dla natężenia przepływu 3 ml/min 3 M kwasu mrówkowego w orientacjach: a) pionowo-pionowej, b) pionowo-poziomej, c) poziomej i d) poziomej dla przepływu kwasu Q=1 ml/min......114 Rysunek 41. Wymiary charakterystyczne układu typu mesh w mm 122 Rysunek 43. Dystrybucja strumieni w układzie mesh zobrazowana polem prędkości, wartości maksymalne prędkości zostały odcięte z zakresu dla lepszej widoczności dystrybucji 124 Rysunek 44. Rozkład stężenia kwasu mrówkowego przy membranie ogniwa DFAFC w układzie mesh z przegrodami o przekroju rombu dla przepływu 3 M kwasu mrówkowego o natężeniu 1 ml/min pod obciążeniem 0,2 A..... 127 Rysunek 45. Dystrybuanta rozkładu czasu przebywania dla trzech układów: serpentynowego bez przegród (sd), serpentynowego z przegrodami (nd) oraz sieci kanałów (mesh). Natężenie **Rysunek 46.** Wymiary układu mesh ze zmodyfikowanymi przegrodami, będące przedmiotem opublikowanego zgłoszenia patentowego nr. P.446919 129 **Rysunek 47.** Rozkład stężenia molowego kwasu mrówkowego przy powierzchni membrany dla przepływu Q=1 ml/min 3 M kwasu, warunki pracy pod obciążeniem 0,2 A, a) układ mesh z przegrodami o przekroju rombu, b) układ mesh z przegrodami ściętymi 130 Rysunek 48. Poglądowy widok 3D analizowanych geometrii układów mesh: a) z Rysunek 49. Rozkład stężenia molowego kwasu mrówkowego przy membranie w warunkach przepływu 3 M kwasu z natężeniem Q=1 ml/min pod obciążeniem 0,2 A w układzie mesh ze **Rysunek 50.** Porównanie charakterystyk prądowo napięciowych dla układów mesh: (1) przegrody ścięte, (2) – przegrody o przekroju rombu i układu serpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego (nd) w warunkach przepływu kwasu mrówkowego 3 Rysunek 51. Wykres zależności logarytmu naturalnego aktywności kwasu mrówkowego od logarytmu ułamka molowego rozpatrywanego roztworu w zakresie temperatur 30-80°C [166]

Rysunek 52. Wpływ nieszczelności i przenikania paliwa przez membranę na przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej (C-V) ogniwa paliwowego [173]. 143 **Rysunek 53.** Wpływ zmiany temperatury na napięcie ogniwa DFAFC zasilanego powietrzem **Rysunek 54.** Wpływ zmiany stężenia kwasu mrówkowego na przebieg charakterystyki Rysunek 55. Wpływ zmiany aktywności tlenu na pracę ogniwa DFAFC 146 Rysunek 56. Wpływ zmian równowagowej gęstości prądu dla reakcji redukcji tlenu na przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa DFAFC 148 Rysunek 57. Wpływ zmian równowagowej gęstości prądu dla reakcji utleniania kwasu mrówkowego na przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa DFAFC 148 Rysunek 59. Wpływ zmiany grubości membrany na napięcie pracy ogniwa DFAFC...... 150 **Rysunek 60.** Wpływ grubości warstwy dyfuzyjnej na napięcie ogniwa DFAFC......150 **Rysunek 61.** Charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane doświadczalnie (punkty) i za pomocą modelu teoretycznego (linia ciągła) dla ogniwa DFAFC ze standardowym układem serpentynowym dla warunków przepływu 1 ml/min 3 M kwasu mrówkowego oraz 1000 ml/min przepływu powietrza w temperaturze 30°C i orientacji pionowo-poziomej 151 Rysunek 62. Charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane doświadczalnie (punkty) i za pomocą modelu teoretycznego (linia ciągła) dla ogniwa DFAFC z układem serpentynowym z przegrodami dla warunków przepływu 1 ml/min 3 M kwasu mrówkowego oraz 1000 ml/min przepływu powietrza w temperaturze 30°C i orientacji pionowo-poziomej 152

Spis tabel

Tabela 1. Zestawienie parametrów pracy stosów DFAFC opisanych w literaturze
Tabela 2. Wartości zmian termodynamicznych funkcji stanu w reakcjach w ogniwach
DFAFC i H ₂ -PEMFC w warunkach standardowych [71–73]
Tabela 3. Właściwości fizyczne porowatej anody i kwasu mrówkowego [100] 49
Tabela 4. Różnice procentowe wyników uzyskanych dla różnych siatek w standardowym
kanale serpentynowym [100]
Tabela 5. Parametry jakości zastosowanej siatki w standardowym kanale serpentynowym [100] 53
Tabela 6. Wpływ przegród na maksymalną gęstość mocy w odniesieniu do układu
niezmodyfikowanego na podstawie charakterystyk mocy dostępnych w literaturze [100] 66
Tabela 7. Procentowe różnice w wynikach dla różnych siatek obliczeniowych w układzie
serpentynowym z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego [100] 68
Tabela 8. Parametry jakościowe wybranych siatek obliczeniowych dla układów
serpentynowych z przegrodami69
Tabela 9. Skale czasowe konwekcji w przekrojach zaznaczonych na Rysunku 20 dla
standardowego kanału serpentynowego (sd) i zmodyfikowanego obecnością przegród (nd)
[100]
Tabela 10. Skale czasowe transportu dyfuzyjnego pomiędzy sąsiadującymi kanałami
$\tau Dch \ 1-2$, τDch oraz w głąb ośrodka porowatego elektrody $\tau Dan \ [100]$
Tabela 11. Maksymalne gęstości mocy uzyskane dla obu geometrii kanałów w różnych
warunkach procesowych; sd – kanał referencyjny, nd – kanał z przegrodami o przekroju
trapezu prostokątnego
Tabela 12. Porównanie mocy ogniwa DFAFC z przegrodami, pod obciążeniem I=0,2A
zasilanym 3 M kwasem mrówkowym z mocą pompowania dla różnych natężeń przepływu
paliwa [100]
Tabela 13. Obliczone odchylenia standardowe od średniego znormalizowanego strumienia
dla rozważanych konfiguracji124
Tabela 14. Wartości strumieni masowych na poszczególnych wlotach i wylotach wraz
z odchyleniem standardowym od znormalizowanych wartości strumieni, numeracja wlotów
i wylotów od dołu w górę geometrii125

abela 15. Wyniki testów niezależności wyników od siatki obliczeniowej 126
abela 16. Parametry analizy RTD oraz objętości kanałów Vkan dla trzech rozważanych
kładów 129
abela 17. Porównanie uśrednionych parametrów procesowych dla rozważanych w niniejszej
ozprawie doktorskiej pełnowymiarowych układów: standardowego serpentynowego (sd),
erpentynowego z przegrodami o przekroju trapezu prostokątnego (nd), sieci kanałów (mesh)
abela 18. Wartości skalibrowanych parametrów modelu teoretycznego ogniwa DFAFC. 153

Załączniki





Załącznik 2. Kod programu do analizy wrażliwości pracy ogniwa DFAFC na parametry procesowe i materiałowe

```
% analiza_param_proc.m
% Główny skrypt do analizy wpływu różnych parametrów na napięcie V
%% STAŁE I DANE PODSTAWOWE
R = 8.3145;
                    % J/K/mol
F = 96485.33; % C/mol
                   % V
E0 = 1.48;
                % K (temperatura odniesienia)
T1 = 303.15;
j0a_base = 14;
                   % A/m^2 - wartość bazowa j0a
j0c base = 0.042;
                   % A/m^2 - wartość bazowa j0c
Ea = 24900;
                   % J/mol
Ec = 73200;
                   % J/mol
Lba_base = 300e-6; % m - wartość bazowa Lba
Lbc base = 300e-6; % m - wartość bazowa Lbc
Lmem base = 0.18e-3; % m - wartość bazowa Lmem
sigma_ref_base = 0.05e2; % S/m - wartość bazowa sigma_ref
% Dane temperatury i lepkości (woda)
Tu = ([0,5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,60,70,80,90,100] + 273); % K
u data =
[1.787,1.519,1.307,1.138,1.002,0.89,0.798,0.719,0.653,0.596,0.547,0.467,0.404,0.35
5,0.315,0.282] * 1e-3; % Pa·s
u1 = 0.798e-3; % dla 30°C
% Wektor gęstości prądu
jc = linspace(0.00*1e4, 0.260*1e4, 1000); % A/m^2
xj = jc / 10; % przeliczanie na mA/cm^2
% Dane do interpolacji
CFA points = [1, 2, 3, 5];
aFa30 = [0.0001648, 0.0007821, 0.0019831, 0.0066351]; % dla 30°C
```

aFa80 = [0.00056, 0.0021, 0.00458, 0.01257]; % dla 80°C Beta_data = [7.771e-6, 8.15e-6, 8.52e-6, 1.25e-5];

% Ustawienia stałych warunków analizy T_fixed = 303; % stała temperatura

```
CFA0_fixed = 3; % stała wartość CFA0
px fixed = 0.21; % stała wartość px
% Inicjalizacja struktury parametrów (wersja bazowa)
params.R = R;
params.F = F;
params.T1 = T1;
params.E0 = E0;
params.Lba = Lba_base;
params.Lbc = Lbc_base;
params.Lmem = Lmem_base;
params.sigma_ref = sigma_ref_base;
params.u1 = u1;
params.Tu = Tu;
params.u_data = u_data;
params.CFA_points = CFA_points;
params.aFa30 = aFa30;
params.aFa80 = aFa80;
params.Beta_data = Beta_data;
params.j0a = j0a_base;
params.j0c = j0c_base;
params.Ea = Ea;
params.Ec = Ec;
%% WYKRESY z analizy procesowej
% Wykres 1: V = f(xj) dla różnych temperatur przy CFAO = 3, px = 0.21
T_vec = linspace(303,353,6);
figure;
hold on;
for i = 1:length(T vec)
    V = compute_V(T_vec(i), 3, 0.21, jc, params);
    plot(xj(~isnan(V)), V(~isnan(V)), 'LineWidth', 2, ...
         'DisplayName', sprintf('T = %d K', round(T_vec(i))));
end
xlabel('Gęstość prądu (mA/cm^2)');
ylabel('Napięcie (V)');
t = title('V = f(xj) dla różnych temperatur (CFA0 = 3, px = 0.21)');
t.Units = 'normalized';
t.Position(2) = 1.15;
```

```
lgd = legend('show','Location','north');
lgd.NumColumns = 2;
grid on;
exportgraphics(gcf, 'wykres1.tif', 'Resolution',330);
% Wykres 2: V = f(xj) dla różnych wartości CFA0 przy T = 303, px = 0.21
CFA0 vec = [1, 2, 3, 4, 5, 7, 9];
figure;
hold on;
for i = 1:length(CFA0_vec)
    V = compute_V(303, CFA0_vec(i), 0.21, jc, params);
    plot(xj(~isnan(V)), V(~isnan(V)), 'LineWidth', 2, ...
         'DisplayName', sprintf('C_{FA}_0 = %d', CFA0_vec(i)));
end
xlabel('Gęstość prądu (mA/cm^2)');
ylabel('Napięcie (V)');
t = title('V = f(xj) dla różnych CFA0 (T = 303K, px = 0.21)');
t.Units = 'normalized';
t.Position(2) = 1.15;
lgd = legend('show','Location','north');
lgd.NumColumns = 2;
grid on;
exportgraphics(gcf, 'wykres2.tif', 'Resolution',330);
% Wykres 3: V = f(xj) dla różnych wartości a_Ox (wcześniej px)
%przy T = 303, CFA0 = 3
px_vec = linspace(0.21,1,5);
figure;
hold on;
for i = 1:length(px vec)
    V = compute_V(303, 3, px_vec(i), jc, params);
    plot(xj(~isnan(V)), V(~isnan(V)), 'LineWidth', 2, ...
         'DisplayName', sprintf('a_{0x} = %.2f', px_vec(i)));
end
xlabel('Gęstość prądu (mA/cm^2)');
ylabel('Napięcie (V)');
t = title('V = f(xj) dla różnych a_{0x} (T = 303K, CFA0 = 3)');
t.Units = 'normalized';
t.Position(2) = 1.15;
```

```
lgd = legend('show','Location','north');
lgd.NumColumns = 2;
grid on;
exportgraphics(gcf, 'wykres3.tif', 'Resolution',330);
%% ANALIZY PARAMETRÓW MATERIAŁOWYCH (T = 303K, CFA0 = 3, px = 0.21)
%% 1. Wpływ grubości membrany Lmem (od 0.1 mm do 0.3 mm)
Lmem_vec = [0.1e-3, 0.15e-3, 0.2e-3, 0.25e-3, 0.3e-3];
                                                         % m
figure;
hold on;
for i = 1:length(Lmem vec)
    params_mod = params;
    params mod.Lmem = Lmem vec(i);
    V = compute_V(T_fixed, CFA0_fixed, px_fixed, jc, params_mod);
    plot(xj(~isnan(V)), V(~isnan(V)), 'LineWidth', 2, ...
         'DisplayName', sprintf('L_{mem} = %.2f mm', Lmem_vec(i)*1e3));
end
xlabel('Gęstość prądu (mA/cm^2)');
ylabel('Napięcie (V)');
t = title('Wpływ L_{mem} na V (T = 303K, CFA0 = 3, px = 0.21)');
t.Units = 'normalized';
t.Position(2) = 1.15;
lgd = legend('show','Location','north');
lgd.NumColumns = 2;
grid on;
exportgraphics(gcf, 'analiza_Lmem.tif', 'Resolution',330);
%% 2. Wpływ σ_{mem} (sigma_ref) ±200% wartości bazowej
sigma_factors = [0.2, 0.6, 1, 2, 3];
sigma_nom = sigma_ref_base;
figure;
hold on;
for i = 1:length(sigma_factors)
    params mod = params;
    params_mod.sigma_ref = sigma_nom * sigma_factors(i);
    V = compute_V(T_fixed, CFA0_fixed, px_fixed, jc, params_mod);
    plot(xj(~isnan(V)), V(~isnan(V)), 'LineWidth', 2, ...
```

```
'DisplayName', sprintf('\\sigma_{mem} = %.2f S/m',
params mod.sigma ref));
end
xlabel('Gęstość prądu (mA/cm^2)');
ylabel('Napięcie (V)');
t = title('Wpływ \\sigma_{mem} na V (T = 303K, CFA0 = 3, px = 0.21)');
t.Units = 'normalized';
t.Position(2) = 1.15;
lgd = legend('show','Location','north');
lgd.NumColumns = 2;
grid on;
exportgraphics(gcf, 'analiza_sigma.tif', 'Resolution',330);
%% 3. Wpływ j_{0a}
% Używamy tego samego zakresu danych co dla j {0c}: [0.001, 0.01, 0.1, 1]
j0a_vec = [0.001, 0.01, 0.1, 1];
figure;
hold on;
for i = 1:length(j0a_vec)
    params_mod = params;
    params_mod.j0a = j0a_vec(i);
    V = compute_V(T_fixed, CFA0_fixed, px_fixed, jc, params_mod);
    plot(xj(~isnan(V)), V(~isnan(V)), 'LineWidth', 2, ...
         'DisplayName', sprintf('j_{0a} = %.3g A/m^2', params_mod.j0a));
end
xlabel('Gęstość prądu (mA/cm^2)');
ylabel('Napięcie (V)');
t = title('Wpływ j_{0a} na V (T = 303K, CFA0 = 3, px = 0.21)');
t.Units = 'normalized';
t.Position(2) = 1.15;
lgd = legend('show','Location','north');
lgd.NumColumns = 2;
grid on;
exportgraphics(gcf, 'analiza_j0a.tif', 'Resolution',330);
%% 4. Wpływ j_{0c} (od 0.001 do 1, zmiana co dekadę)
j0c_vec = [0.001, 0.01, 0.1, 1];
figure;
hold on;
for i = 1:length(j0c_vec)
```

```
params_mod = params;
    params mod.j0c = j0c vec(i);
    V = compute_V(T_fixed, CFA0_fixed, px_fixed, jc, params_mod);
    plot(xj(~isnan(V)), V(~isnan(V)), 'LineWidth', 2, ...
         'DisplayName', sprintf('j_{0c} = %.3g A/m^2', params_mod.j0c));
end
xlabel('Gęstość prądu (mA/cm^2)');
ylabel('Napięcie (V)');
t = title('Wpływ j_{0c} na V (T = 303K, CFA0 = 3, px = 0.21)');
t.Units = 'normalized';
t.Position(2) = 1.15;
lgd = legend('show','Location','north');
lgd.NumColumns = 2;
grid on;
exportgraphics(gcf, 'analiza_j0c.tif', 'Resolution',330);
%% 5. Wpływ Lba = Lbc (od 200 μm do 500 μm)
L_vec = [200e-6, 300e-6, 400e-6, 500e-6];
figure;
hold on;
for i = 1:length(L_vec)
    params_mod = params;
    params_mod.Lba = L_vec(i);
    params_mod.Lbc = L_vec(i);
    V = compute_V(T_fixed, CFA0_fixed, px_fixed, jc, params_mod);
    plot(xj(~isnan(V)), V(~isnan(V)), 'LineWidth', 2, ...
         'DisplayName', sprintf('L_{ba}=L_{bc} = %.0f \\mum', L_vec(i)*1e6));
end
xlabel('Gęstość prądu (mA/cm^2)');
ylabel('Napiecie (V)');
t = title('Wpływ L_{ba} = L_{bc} na V (T = 303K, CFA0 = 3, px = 0.21)');
t.Units = 'normalized';
t.Position(2) = 1.15;
lgd = legend('show','Location','north');
lgd.NumColumns = 2;
grid on;
```

```
exportgraphics(gcf, 'analiza_Lba.tif', 'Resolution',330);
```

```
function aFa = interpolate_aFa(T_val, CFA0_val, CFA_points, aFa30, aFa80)
    % Interpolacja liniowa wartości aFa dla zadanej temperatury T val (K)
    % oraz dla wartości CFA0 (w jednostkach naturalnych)
    a30 = interp1(CFA_points, aFa30, CFA0_val);
    a80 = interp1(CFA_points, aFa80, CFA0_val);
    aFa = a30 + (a80 - a30) * (T_val - 303) / (353 - 303);
end
function Beta = interpolate Beta(CFA0 val, CFA points, Beta data)
    % Interpolacja liniowa wartości Beta dla danej wartości CFA0
    Beta = interp1(CFA_points, Beta_data, CFA0_val);
end
function V = compute V(T, CFA0, px, jc, params)
    % Oblicza napięcie V jako funkcję gęstości prądu jc dla zadanych parametrów: T
(K), CFA0, px
    aFa = interpolate_aFa(T, CFA0, params.CFA_points, params.aFa30, params.aFa80);
    u2 = interp1(params.Tu, params.u_data, T);
    Dfa = 1.42e-9 * T * params.u1 / u2 / params.T1;
    Dox = 0.22e-4 * (T / params.T1)^(3/2);
    Cox0 = px * 101325 / (params.R * T);
    ba = params.R * T / (0.8 * params.F);
    bc = params.R * T / (0.7 * params.F);
    sigma = params.sigma_ref * exp(1268 * (1 / params.T1 - 1 / T));
    T ref a = 293.15;
    T ref c = T ref a;
    jea = params.j0a * exp(params.Ea / params.R * (1 / T_ref_a - 1 / T));
    jec = params.j0c * exp(params.Ec / params.R * (1 / T_ref_c - 1 / T));
    jla = 2 * params.F * Dfa * CFA0 * 1e3 / params.Lba;
    jlc = 4 * params.F * Dox * Cox0 / params.Lbc;
    jleak = 100; % A/m^2
    Beta val = interpolate Beta(CFA0, params.CFA points, params.Beta data);
    mu = Beta_val / params.Lmem * params.Lba / Dfa;
        valid = (jc + jleak) < jla;</pre>
```

```
Rc = (jla / jlc) * (mu / (1 + mu)) * (1 - (jc + jleak) ./ jla);
valid = valid & ((1 - (jc + jleak) ./ (jlc + jleak) - Rc) > 0);
    V = nan(size(jc));
if any(valid)
    eta_a_act = ba * log((jc(valid) + jleak) ./ jea);
    eta_a_mass = ba * log(jla ./ (jla - (jc(valid) + jleak)));
    eta_a_cross = ba * log(1 + mu);
    eta_c_act = bc * log((jc(valid) + jleak) ./ jec);
 Rc_valid = (jla / jlc) * (mu / (1 + mu)) .* (1 - (jc(valid) + jleak) ./ jla);
    eta_ohm = jc(valid) * params.Lmem / sigma;
  eta_c = eta_c_act - bc * log(1 - (jc(valid) + jleak) ./ (jlc + jleak) -
  Rc_valid);
    eta_a = eta_a_act + eta_a_mass + eta_a_cross;
    E = params.E0 - params.R * T / (2 * params.F) * log(1 / aFa / sqrt(px));
    V(valid) = E - eta_a - eta_ohm - eta_c;
end
```

end