

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E47232



DYNAMIC BEHAVIOR MODELING OF DIRECT METHANOL FUEL CELLS

MISS PIDSINEE KERDPAN

A SPECIAL RESEARCH PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE MASTER OF ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING)
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI
2010

600254153




Dynamic Behavior Modeling of Direct Methanol Fuel Cells


Ms. Pidsinee Kerdpan B.Eng. (Chemical Engineering)

A Special Research Project Submitted in Partial Fulfillment
of the Requirements for
the Degree of Master of Engineering (Chemical Engineering)
Faculty of Engineering
King Mongkut's University of Technology Thonburi
2010

Special Research Project Committee


.....
(Assoc. Prof. Dr. Anawat Sungpet, Ph.D.)


Chairman of Special
Research Project Committee


.....
(Assoc. Prof. Dr. Apichai Therdthianwong, Ph.D.)

Member and Special
Research Project Advisor


.....
(Assoc. Prof. Dr. Supaporn Therdthianwong, Ph.D.)

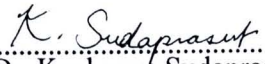
Member and Special
Research Project Co-Advisor


.....
(Dr. Roongrojana Songprakorp, Ph.D.)

Member and Special
Research Project Co-Advisor


.....
(Asst. Prof. Dr. Jonathan H. Chan, Ph.D.)

Member


.....
(Dr. Kaokanya Sudaprasert, Ph.D.)

Member

Copyright reserved



หัวข้อโครงการศึกษาวิจัย	การสร้างแบบจำลองพฤติกรรมพลศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมธานอลโดยตรง
หน่วยกิต	6
ผู้เขียน	นางสาวพิชญ์สินี เกิดพันธุ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.อภิชัย เทอดเทียนวงษ์
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ.	2553

บทคัดย่อ

E 47232

ในปัจจุบันมีการพัฒนาแบบจำลองสถานะคงตัวของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมธานอลโดยตรงจำนวนมากเพื่อใช้ศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง แต่ในความเป็นจริงแล้วพฤติกรรมพลวัตเป็นเรื่องสำคัญและควรศึกษามากขึ้นเนื่องจากสถานะปฏิบัติการของเซลล์เชื้อเพลิงบางครั้งมีการเปลี่ยนแปลง เช่น การเริ่มเปิดเครื่อง การปิดเครื่อง หรือการเปลี่ยนแปลงอย่างกะทันหันของระดับกำลัง นอกจากนี้การถ่ายเทมวลสารสองสถานะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมธานอลโดยตรงเป็นที่สนใจเช่นเดียวกันเนื่องจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มีสถานะต่างกัน ดังนั้นรูปแบบจำลองพลวัตสองมิติสองสถานะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมธานอลโดยตรงถูกพัฒนาขึ้น รูปแบบจำลองประกอบด้วยการถ่ายเทแบบพลวัตและจลนพลศาสตร์ จากการเปรียบเทียบเส้นกราฟโพลาริเซชันของเซลล์เชื้อเพลิงรูปแบบจำลองสามารถทำนายได้ดีเมื่อเทียบกับผลที่ได้จากการทดลอง นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมพลวัตของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมธานอลโดยตรงที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นกระแสต่างๆ ผลลัพธ์ที่ได้จากรูปแบบจำลองพบว่า เมื่อเปลี่ยนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอย่างกะทันหันค่าความต่างศักย์เกินฝั่งขั้วแคโทดมีค่าลดต่ำอย่างรวดเร็วและค่อยๆ เพิ่มขึ้นเข้าสู่สถานะคงตัว แต่อย่างไรก็ตามการลดลงอย่างรวดเร็วของค่าความต่างศักย์เกินฝั่งขั้วแคโทดไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมของแรงดันของเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากค่าที่ลดลงอย่างรวดเร็วมีค่าน้อย และจากการศึกษาการตอบสนองทางพลวัตของการถ่ายเทมวลสารของเมธานอลพบว่า การถ่ายเทมวลสารเปลี่ยนแปลงช้า ดังนั้นการถ่ายเทมวลสารของเมธานอลเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ส่งผลต่อพฤติกรรมพลวัตของแรงดันของเซลล์เชื้อเพลิง

E47232

คำสำคัญ: COMSOL/ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง/ พหุกรรมพลศาสตร์/ การถ่ายเท
มวลสาร/ สักย์ไฟฟ้าเกิน

Special Research Project Title	Dynamic Behavior Modeling of Direct Methanol Fuel Cells
Special Research Project Credits	6
Candidate	Ms. Pidsinee Kerdpan
Special Research Project Advisor	Assoc. Prof. Dr. Apichai Therdthianwong
Program	Master of Engineering
Field of Study	Chemical Engineering
Department	Chemical Engineering
Faculty	Engineering
B.E.	2553

Abstract

E 47232

Many steady-state models of direct methanol fuel cell have been developed to study the performance of the fuel cells. The transient behaviors, however, are also important and need to be investigated since the operating conditions in the fuel cell, such as, start-up, shut down, or sudden changes in the power level, sometimes change. Furthermore, the two-phase mass transport is interesting since the reactant and the product are in different phases. Therefore, a transient two-dimension two-phase model of direct methanol fuel cell is developed. The model consists of multi-phase, and multi-component transport and electrochemical reactions. The simulation results of polarization curves agree well with the experimental data. The dynamic behaviors of direct methanol fuel cell are studied in various current density step changes. The simulation results show that the cathode overpotential represents the undershoot behavior, whereas the cell voltage does not show the overshooting. Since the magnitude of the cathode overpotential undershoot is small, the fuel cell is not affected. Furthermore, the dynamic response of methanol mass transport is rather slow. Therefore, one of the key factors that affects the cell voltage is the slow response in the mass transport of methanol.

Keywords: COMSOL/ Direct Methanol Fuel Cell/ Dynamic Behavior/ Mass Transport/ Overpotential/

ACKNOWLEDGEMENTS

This project would not have been possible without direct and indirect assistance from many people. Foremost, the author would like to express his gratitude to the advisor of this project, Assoc. Prof. Dr. Apichai Therdthianwong and co-advisors, Assoc. Prof. Dr. Supaporn Therdthianwong and Dr. Roongrojana Songrakorp for the technical support, valuable guidance and encouragement. The author also appreciates the committee members of this project, Assoc. Prof. Dr. Anawat Sungpet, Asst. Dr. Jonathan H. Chan and Dr. Kaokanya Sudaprasert for technical suggestions and comments.

Also, the author would like to particularly express special thanks to the staff of Chemical Engineering Practice School (ChEPS), Mrs. Chadaporn, who helped the author with communication and any important information used to finish the degree. Lastly, this project would not have been completed without lots of support from the author's family and friends.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	ii
THAI ABSTRACT	iii
ACKNOWLEDGEMENTS	iv
CONTENTS	vi
LIST OF TABLES	viii
LIST OF FIGURES	ix
LIST OF SYMBOLS	xi
 CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
1.1 Background	1
1.2 Objectives	1
1.3 Scopes of work	1
1.4 Expected results	1
 2. THEORIES	2
2.1 Fuel cell	2
2.2 Components of fuel cell	3
2.2.1 Membrane	3
2.2.2 Electrode	4
2.2.3 Gas diffusion layer	4
2.2.4 Bipolar plate	4
2.3 Direct Methanol Fuel Cell	4
2.4 Fuel cell reaction kinetics	5
2.4.1 Net rate of reaction	5
2.4.2 Butler-Volmer equation	6
2.5 Conservation equations	6
2.5.1 Mass transport	6
2.5.2 Conservation of momentum	8
2.5.3 Conservation of species	8
2.6 Capillary pressure	9
2.7 Literature reviews	9
 3. METHODOLOGY	11
3.1 Methodology	11
3.1.1 Gathering necessary information and literature review	11
3.1.2 Setting the model of direct methanol fuel cell	12
3.1.3 Performing sensitivity analysis	12
3.1.4 Validating simulation result against in-house experimental data	12
3.1.5 Studying steady-state behavior of DMFC	12
3.1.6 Studying dynamic behavior of DMFC	12
 4. MATHEMATICAL MODEL	13
4.1 Model of Direct Methanol Fuel Cell	13
4.1.1 Electrochemical kinetics	13

	PAGE
4.1.2 Cell current density and cell voltage	15
4.1.3 Anode porous region	16
4.1.4 Cathode porous region	16
4.1.5 Membrane	17
4.1.6 Constitutive relations	18
4.1.7 Boundary conditions	19
5. RESULTS AND DISCUSSIONS	21
5.1 Sensitivity analysis and validation	21
5.1.1 Anode overpotential	22
5.1.2 Cathode overpotential	24
5.1.3 Ohmic contact resistance	26
5.1.4 Validation of anode overpotential and cell voltage	26
5.2 Steady-state behavior of DMFC	27
5.3 Comparing single- and two-phase models	31
5.4 Dynamic behavior of DMFC	34
6. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	41
6.1 Conclusions	41
6.2 Recommendation	41
REFERENCES	42
APPENDIX	44
A COMSOL Multiphysics programming	44
A.1 Creating mathematical model	45
A.2 Creating model geometry	47
A.3 Defining constants and expressions	48
A.4 Setting governing equations, Boundary and initial conditions	50
A.5 Generating mesh	52
A.6 Setting solver properties	53
A.7 Post processing	54
B Constants and Expressions	55
CURRICULUM VITAE	59

LIST OF TABLE

TABLE	PAGE
2.1 Types of fuel cell	2
5.1 The conditions in the experiment	21
5.2 The values of parameters in the base case	22
5.3 Parameters used in the mathematical model	28
A.1 The properties of the Rectangle	47
B.1 Cell geometric dimensions and operating parameters	56
B.2 Physicochemical properties	56

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Assembly of typical PEM fuel cell stack	3
2.2 Structure of PFSA polymer (Nafion TM)	3
2.3 Capillary-induced liquid transport in a hydrophobic fuel cell	9
3.1 The methodology chart	11
4.1 Schematic of the model domain	13
5.1 The in-house experiment data	21
5.2 Effects of reaction rate constant of the anode reaction step 1 (k_{a1}) and cell current density on the anode overpotential (η_a)	23
5.3 Effects of reaction rate constant of the anode reaction step 2 (k_{a2}) and cell current density on the anode overpotential (η_a)	23
5.4 Effects of transfer coefficient of the anode reaction step 1 and 2 (α_{a1}, α_{a2}) and cell current density on the anode overpotential (η_a)	24
5.5 Effects of transfer coefficient of the cathode reaction (α_c) and cell current density on the cathode overpotential (η_c)	25
5.6 Effects of cathode exchange current density (j_{0,O_2}^{ref}) and cell current density on the cathode overpotential (η_c)	25
5.7 The cell voltage predicted by the model with varying the value of $R_{contact}$	26
5.8 The comparison of anode overpotential curves between the modeling and the experimental data	27
5.9 The comparison of voltage cell polarization curves between the modeling and the experiment data	27
5.10 All polarization losses and cell voltage	28
5.11 The liquid saturation of anode and cathode side at various cell current densities	29
5.12 The methanol liquid concentration at various cell current densities	30
5.13 The oxygen concentration at various cell current densities	30
5.14 Polarization curves predicted by different models	32
5.15 Anode overpotentials predicted by different models	32
5.16 Cathode overpotentials predicted by different models	33
5.17 Liquid saturation in ACL predicted by different models	33
5.18 Methanol concentration in ACL predicted by different models	34
5.19 Dynamic behavior of the cell voltage	34
5.20 Dynamic behavior of the anode overpotential	35
5.21 Dynamic behavior of the cathode overpotential	35
5.22 Dynamic behavior of the average CO coverage in ACL	36
5.23 Dynamic behavior of the average liquid saturation in ACL	37
5.24 Dynamic behavior of the average methanol concentration in ACL	38
5.25 Dynamic behavior of the parasitic current density	38
5.26 Dynamic behavior of the average liquid saturation in CCL	39
5.27 Dynamic behavior of the average oxygen concentration	40
A.1 Space dimension list in Model Navigator	45
A.2 PDE, General Form	46
A.3 Multiphysics window	46

FIGURE	PAGE
A.4 Schematic of the model domain	47
A.5 Rectangle window in Specify Objects	48
A.6 Defining the constants	48
A.7 Defining the scalar expressions	49
A.8 Defining the subdomain expressions	49
A.9 Defining the subdomain integration variables	50
A.10 Defining the boundary integration variables	50
A.11 Subdomain settings for species balance of oxygen	51
A.12 Initial condition for species balance of oxygen	51
A.13 Boundary settings for water diffusion process	52
A.14 Setting the maximum element size for subdomain 2 and 4	52
A.15 Setting the maximum element size for boundary 3 and 20	53
A.16 Solver Parameters window	53
A.17 Post processing	54

LIST OF SYMBOLS

A	Area (m^2)
A_s	Specific surface area of active reaction sites ($1/\text{m}$)
A_{lg}	Specific interfacial area between liquid and gas (m^2/m^3)
$A_{s,c}j_{0,o_2}^{ref}$	Cathode exchange current density (A/m^3)
C	Molar concentration (mol/m^3)
C_{ACL}	Double layer capacitance of anode catalyst layer (F/m^2)
C_{CCL}	Double layer capacitance of cathode catalyst layer (F/m^2)
D	Diffusivities (m^2/s)
E^0	Thermodynamic values of equilibrium electrode potentials (V)
E_{eq}^0	Reversible cell voltage (V)
F	Faraday's constant (C/mol)
h_{lg}	Interfacial transfer rate constant for methanol (m/s)
I_{para}	Parasitic current density (A/m^2)
j	Current density (A/m^3)
j_0^0	Exchange current density at a standard concentration (A/m^2)
k_H	Henry law constant (Pa)
k_{a1}	Reaction rate constant for anode reaction step 1 ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$)
k_{a2}	Reaction rate constant for anode reaction step 2 ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$)
k_c	Condensation rate constant for water ($1/\text{s}$)
k_e	Evaporation rate constant for water ($1/\text{atm s}$)
K	Permeability (m^2)
K_{acl}	Permeability of anode catalyst layer (m^2)
K_{adl}	Permeability of anode diffusion layer (m^2)
K_{ccl}	Permeability of cathode catalyst layer (m^2)
K_{cdl}	Permeability of cathode diffusion layer (m^2)
K_{mem}	Permeability of membrane (m^2)
M	Molecular weight (kg/mol)
n	Number of electrons transferred in the electrochemical reaction
n_d	Electro-osmotic drag coefficients
N	Transport fluxes ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$)
p	Fluid pressure (Pa)
R	Gas constant ($\text{J}/\text{mol K}$)
$R_{Contact}$	Ohmic contact resistance (Ω/m^2)
s	Liquid saturation
T	Operation temperature (K)
V_0	Thermodynamics voltage (V)
W_c	Channel width (m)
W_r	Rib width (m)
x	Mass fraction
y	Mole fraction

Greek letters

α_{a1}	Transfer coefficient of anode reaction step 1
α_{a2}	Transfer coefficient of anode reaction step 2
α_c	Transfer coefficient of cathode

δ	Thickness (m)
ε	Porosity
η	Overpotential (V)
θ	Contact angle (degree)
θ_{CO}	Surface coverage of platinum catalyst with adsorbed CO species
κ	Proton conductivity in membrane
μ	Viscosity
ρ	Density (kg/m ³)
σ	Surface tension (N/m)
∇	Operator, $\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} + \frac{d}{dz}$

Superscripts

eff	Effective
in	Inlet
ref	Reference
sat	Saturation

Subscripts

a	Anode
ACL	Anode catalyst layer
ADL	Anode diffusion layer
c	Cathode
CCL	Cathode catalyst layer
CDL	Cathode diffusion layer
CO ₂	Carbon dioxide
g	Gas Phase
l	Liquid Phase
M	Methanol
MEM	Membrane
MV	Methanol vapor
N	Nafion
O ₂	Oxygen
WV	Water vapor