

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej

Rozprawa doktorska

**Kompleksowa impedancyjna charakterystyka
pracy ogniw paliwowych**

mgr inż. Ewa Janicka

Promotor: prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki

Gdańsk, 2014

Składam serdeczne podziękowania

*Prof. dr hab. inż. Kazimierzowi Darowickiemu
za wyrozumiałość, życzliwość, wsparcie i opiekę naukową.*

*Dr inż. Pawłowi Ślepskiemu za pomoc w przeprowadzeniu badań,
współpracę oraz cenne uwagi.*

*Koleżankom i Kolegom z Katedry za życzliwość
i miłą atmosferę pracy.*

*Mężowi, Synom, Rodzicom oraz najbliższym za wsparcie
i umożliwienie spełnienia marzeń.*

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej została przedstawiona nowa metoda monitoringu pracy ogniw paliwowych, oparta na technice Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej – DEIS.

W niniejszej pracy została przedstawiona budowa oraz zasada działania ogniw paliwowych. Zaprezentowano dotychczas używane metody monitoringu pracy ogniw oraz opisano nową metodę diagnostyki, ukazano również proces dopasowania sygnału pobudzenia do testowanego ogniwa. Pomiarów wykonano na komercyjnym ogniwie, zasilanym bezpośrednio roztworem metanolu.

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów uzyskane w konfiguracji dwuelektrodowej. Otrzymano informacje o zachowaniu ogniwa paliwowego pod wpływem zmiany parametrów pracy, takich jak: prędkości przepływu paliwa oraz utleniacza, temperatury pracy oraz efektywnego obciążenia. Przedstawiono wpływ tych zmiennych na postacię impedancjogramów całego ogniwa.

Wprowadzenie wewnątrz ogniwa elektrod referencyjnych umożliwiło przeprowadzenie pomiarów techniką DEIS w konfiguracji czteroelektrodowej. W wyniku badań, uzyskano dynamiczne charakterystyki ogniwa paliwowego, przez pomiary zmian impedancji zarejestrowanych w sposób ciągły, podczas zmian warunków pracy. Dzięki dopasowaniu odpowiednich obwodów zastępczych, przedstawiono procesy zachodzące na katodzie i anodzie oraz korelację pomiędzy nimi. Wyznaczono zmiany impedancji poszczególnych elektrod w tym samym czasie, w zależności od zmian parametrów eksploatacyjnych. Określono czynniki wpływające na wydajność pracy ogniw w danych warunkach.

Pojedyncza celka generuje zbyt małą ilość energii elektrycznej, dlatego tworzone są moduły składające się z wielu ogniw tego samego typu. Stosy ogniw paliwowych wykorzystywane są w komercyjnych urządzeniach, a technika DEIS może stanowić skuteczne narzędzie do monitorowania ich pracy. Monitoring komercyjnego stosu podczas pracy w warunkach dynamicznych, umożliwił przedstawienie impedancjogramów poszczególnych komórek stosu w tym samym czasie. Umożliwiło to lokalizację wyłączzonego z pracy stosu pojedynczego ogniwa, co nie byłoby możliwe przy monitoringu całego modułu.

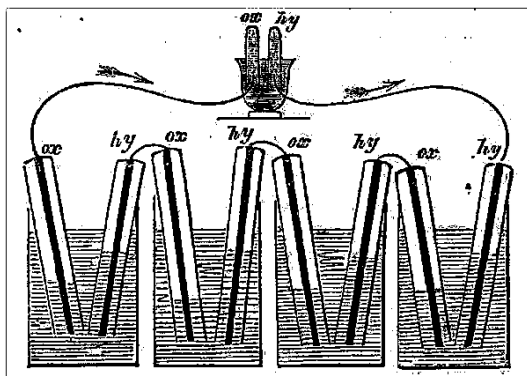
W rozprawie zaprezentowano nowatorską metodę monitoringu pracy ogniw paliwowych. Umożliwia ona efektywną detekcję procesów limitujących pracę ogniw paliwowych, przedstawienie dynamiki oraz zobrazowanie wpływu zmian warunków eksploatacji na cząstkowe procesy zachodzące w trakcie działania ogniwa paliwowego.

Spis treści

Streszczenie	5
1. Wprowadzenie	9
2. Ogniwo typu DMFC.....	15
2.1. Termodynamika ogniwa paliwowego	20
2.2. Charakterystyka prądowo - napięciowa	23
3. Metody diagnostyki ogniw paliwowych	28
3.1. Polaryzacja stałoprądowa	28
3.2. Technika skoków prądowych	29
3.3. Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna.....	29
4. Cel i sposób realizacji pracy	33
5. Metodyka i przedmiot badań.....	35
5.1. Sygnał pobudzający.....	35
5.2. Przedmiot badań.....	40
6. Dynamiczna charakterystyka impedancyjna ogniwa paliwowego otrzymana w konfiguracji dwuelektrodowej	47
7. Dynamiczna charakterystyka impedancyjna ogniwa paliwowego otrzymana w konfiguracji czteroelektrodowej.....	72
8. Dynamiczna charakterystyka impedancyjna stosu ogniw paliwowych otrzymana w konfiguracji n-elektrodowej.	108
9. Podsumowanie i wnioski końcowe.....	117
10. Literatura	121
Dorobek naukowy doktorantki.....	127

1. Wprowadzenie

Ogniwo paliwowe stanowi chemiczne źródło prądu elektrycznego, powstającego bezpośrednio podczas elektrochemicznego utleniania paliwa, doprowadzanego w sposób ciągły do elektrody ujemnej (anody) oraz elektrochemicznej redukcji tlenu doprowadzanego również w sposób ciągły do elektrody dodatniej (katody). Geneza ogniów paliwowych nie jest jednoznaczna. Departament Energii Stanów Zjednoczonych (ang. United States Department of Energy) [1] za ich odkrywcę uważa Christiana Friedricha Schönbeina. Jego praca została opublikowana w styczniowym numerze Philosophical Magazine w 1839 roku [2]. Grimes [3], uznał za ojca ogniów paliwowych Sir Williama Grove'a, który to opublikował swoje badania w Philosophical Magazine również w 1839 [4,5]. W pierwszym etapie eksperymentu, Grove osadził platynowe elektrody wewnątrz dwóch szklanych rurek, a następnie umieścił je w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego i poprzez przyłożenie napięcia spowodował elektrolizę wody. Powstały tlen i wodór zgromadził w dwóch szklanych rurkach. W drugim etapie doświadczenia, zastąpił zasilacz amperomierzem, którym wykrył mały prąd, wynikający z redukcji tlenu i utleniania

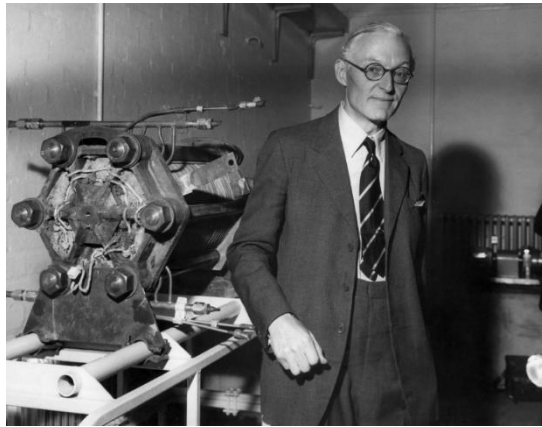


Rys. 1. Ogniwo Grove'a przedstawione w 1842 roku na łamach Philosophical Magazine. [6].

wodoru na poszczególnych elektrodach platynowych. Trzy lata później, opublikowano następny eksperyment Grove'a, w którym przedstawił on ogniwo paliwowe, jako gazową baterię [6]. W 1889 roku L.Langer i C.Mond zaprezentowali prototyp nowoczesnego ogniwa paliwowego z membraną [7]. Elektrolitem był porowaty materiał zanurzony w roztworze kwasu, a funkcję elektrod pełniła platyna. Ogniwa te mogły wygenerować prąd rzędu 3.5 mA/cm^2 przy napięciu równym 0.73 V . Jako paliwo

używany był wodór z reformingu węgla, co przyczyniało się do zatrucia katalizatora. W rezultacie projekt okazał się niepraktyczny. Pierwsze osiągnięcia w tworzeniu dużych systemów ogniw paliwowych należą do Jacquesa [8], który w 1895 roku zbudował baterię o mocy 1.5 W składającą się ze stu pojedynczych ogniw paliwowych. Było to pierwsze ogniwo, zasilane bezpośrednio koksem. Tworzenie popiołu, niska przewodność oraz problemy techniczne w ciągłym dostarczaniu paliwa spowodowały, iż projekt Jackesa okazał się nieopłacalny. Równoczesny rozwój silnika spalinowego oraz obfitość paliw kopalnych przyćmiły zainteresowanie ogniwami paliwowymi. Niemniej jednak, te pionierskie przedsięwzięcia należy uznać za fundamenty pod budowę nowoczesnych ogniw paliwowych.

Ponowne badania nad budową ogniw paliwowych rozpoczęto w 1940 roku, gdy powstał prototyp nowego ogniwa alkalicznego, które przy napięciu 0.8 V mogło wygenerować prąd o gęstości 1 A/cm² [9]. W oparciu o ten prototyp, w 1952 roku



Rys. 2. Francis Thomas Bacon (1904-1992) i jego ogniwo paliwowe [10].

Backon [11] doprowadził do powstania elektrowni alkalicznych ogniw paliwowych o mocy 5 kW. Był to impuls do wznowienia badań, w wyniku których między innymi stworzono system ogniw paliwowych, używanych jako część systemu zasilania kapsuły Apollo. W 1960 roku General Electric Company opracowano ogniwa paliwowe z membraną wymieniającą protony, które były używane przez NASA w Programie Gemini. Urządzenie cechowało się dużą mocą i gęstością energii, prostą konstrukcją oraz minimalnym poziomem hałasu i wibracji. Produkt pracy systemu stanowiła czysta woda, która mogła być spożywana przez astronautów. To rozwiązanie z jednej strony

cechowała duża niezawodność i długi czas życia, z drugiej - wytworzenie ogniwa związane było z bardzo dużymi kosztami produkcji.

Z czasem wysokie ceny paliw kopalnych i obawa przed ich wyczerpaniem zmusiły naukowców do poszukiwania alternatywnych źródeł energii. Między innymi to ogniwa paliwowe przykuły ponownie ich uwagę.

Ogniwo paliwowe jest urządzeniem zmieniającym energię chemiczną bezpośrednio w energię elektryczną. Swobodna entalpia paliwa i utleniacza jest wyższa, niż swobodna entalpia produktów ich reakcji, a powstająca różnica energetyczna substratów i produktów wymusza reakcję redukcji i utleniania na przeciwnych elektrodach.

Istnieje wiele typów ogniw paliwowych. Najczęściej stosowanym kryterium jest podział ze względu na zastosowany elektrolit. Można wyróżnić m.in.: alkaliczne ogniwa paliwowe (ang. Alkaline Fuel Cell - AFC), ogniwa paliwowe ze stopionymi węglanami (ang. Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC), ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym (ang. Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC), ogniwa paliwowe ze stałym tlenkiem (ang. Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) oraz ogniwa paliwowe z elektrolitem polimerowym (ang. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell lub Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC). W tabeli 1 przedstawiono maksymalne temperatury pracy oraz główne wady i zalety poszczególnych ogniw paliwowych.

Ogniwa paliwowe posiadają ogromny potencjał energetyczny, ekologiczny, a w przyszłości także ekonomiczny. Dlatego też, ciągle powiększa się ich obszar aplikacyjny. Ogniwa idealnie sprawdzają się jako źródło energii, gdzie nie ma możliwości pozyskiwania jej z silników spalinowych lub też gdzie utrudnione jest usuwanie produktów spalania. Dzięki temu znalazły one zastosowanie m.in. w łodziach podwodnych oraz w przestrzeni kosmicznej.

Na bazie ogniw wysokotemperaturowych powstaje coraz więcej stacjonarnych generatorów energii elektrycznej i ciepłej, mogących wygenerować ponad 50 MW mocy [12]. Ogniwa typu MCFC [13-16] i SOFC [14,15,17] cechują się wysoką temperaturą pracy i wydajnością do 50%, a nawet 70%, jeśli pracują w połączeniu z generatorem prądu [16]. Bardzo wysoka temperatura pracy powoduje, że elektroutlenianie wodoru i elektroredukcja tlenu zachodzą bardzo szybko. Kolejną zaletą wysokiej temperatury pracy tego typu ogniw jest możliwość wewnątrznodowego reformingu parowego lekkich węglowodorów. Jednakże wysoka temperatura pracy ma również swoje minusy, takie jak np. wzmożona korozja materiałów [14], z których wykonane jest ogniwo.

Tabela 1. Rodzaje ogniw paliwowych, maksymalne temperatury pracy oraz wady i zalety wynikające z ich eksploatacji [9].

Typ ogniwa	Temperatura pracy [°C]	Zalety	Wady
SOFC	1000	wykorzystywanie ciepła, szybko zachodzące procesy elektrodowe	powolny rozruch, ekspansja cieplna materiałów
MCFC	700-800	wewnętrzny reforming /bezpośrednie utlenianie paliwa	konieczność użycia ciężkich materiałów jako katalizatory, podwyższona korozja
PAFC	200-300	podwyższona tolerancja na obecność CO w paliwie, długi czas życia, praca w skojarzeniu	duża agresywność korozyjna elektrolitu
AFC	120-200	wysoka sprawność, reforming parowy / wykorzystanie produktu - pary wodnej	konieczność stosowania H ₂ i O ₂ najwyższej jakości
PEM	60-100	szybki start, natychmiastowa reakcja na zmiany obciążenia	brak tolerancji na paliwo pochodzące z reformingu, wysoka cena katalizatorów, krótki czas życia

Energia elektryczna pozyskiwana z ogniw paliwowych cechuje się wysoką jakością, o czym świadczy odporność jej na zakłócenia, związane zarówno z pracującymi w sieci elektrycznej odbiornikami, jak też związane z przyczynami zewnętrznymi np. wyładowania atmosferyczne. Dlatego, ogniwa paliwowe stanowią idealny generator energii dla urządzeń medycznych, aparatury pomiarowej oraz źródło zasilania w bazach wojskowych. Ogniwa paliwowe typu AFC, pracujące w temperaturach pomiędzy 100 a 250°C, cechują się dużą sprawnością elektryczną (do 60%). Jednakże wykorzystywane w nich zasady są bardziej agresywne pod względem korozyjnym, niż stosowane kwasy w innych typach ogniw. Paliwo zasilające AFC nie

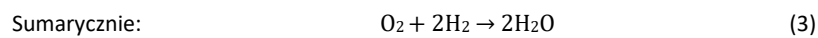
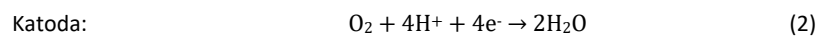
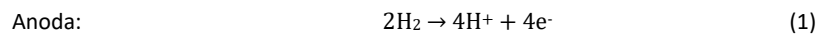
może zawierać nawet niewielkiej ilości CO₂ ze względu na transformację elektrolitu w węglan, czego następstwem jest utrata przewodnictwa i ograniczenie szybkości zachodzenia reakcji elektrodowych. Dlatego paliwa stosowane do zasilania alkalicznych ogniw paliwowych powinny stanowić czyste gazy, co uniemożliwia wykorzystanie w nich wodoru z konwersji paliw kopalnych lub zastosowanie lekkich węglowych związków organicznych [14,18,19]. Innym typem ogniw pracującym w nieco wyższym zakresie temperatur, jest ogniwo PAFC [14,15]. Jego sprawność elektryczna mieści się w zakresie 36 - 42%. Ogniwa tego typu są generatorami energii, obsługującymi obiekty użyteczności publicznej np. szpitale, szkoły, hotele [20].

Największym zainteresowaniem ze względu na szeroki zakres zastosowania, cieszą się niskotemperaturowe ogniwa paliwowe typu PEMFC. Stosowane są w układach przenośnych małej mocy oraz w transporcie [21]. Coraz częściej ogniwa PEMFC zastępują baterie czy akumulatory [22], ponieważ charakteryzują się wysoką gęstością energetyczną oraz są lżejsze i mniejsze od innych źródeł energii o tej samej mocy. W przeciwieństwie do konwencjonalnych akumulatorów, ogniwo paliwowe nie wymaga długiego czasu ładowania. Również w transporcie można spotkać ogniwa paliwowe zastępujące silniki spalinowe. Samochody zasilane energią z ogniw paliwowych charakteryzują się szybkim czasem rozruchu, cichą pracą oraz brakiem spalania paliwa podczas postoju. Parametry jezdne porównywalne są z tradycyjnymi pojazdami, przy niższym zużyciu paliwa. Ponadto ogniwo paliwowe generuje 25 razy mniej zanieczyszczeń w porównaniu do silników spalinowych [20]. Jak do tej pory wielu producentów samochodów osobowych pracuje nad wprowadzeniem na rynek komercyjny pojazdów zasilanych dzięki ogniwom paliwowym, m.in. Toyota, Opel, Ford, Mazda, BMW. Czysty wodór jest najbardziej wydajnym paliwem stosowanym przy zasilaniu ogniw paliwowych z polimerową membraną. Za wykorzystywaniem czystego wodoru przemawia jego łatwość utleniania. Z drugiej strony, jego magazynowanie czy transport, przysparza wiele problemów [23]. Od produkcji wodoru do jego zastosowania odnotowuje się do 15% strat związanych z jego wyciekami. Samo sprężanie lub skraplanie wodoru wiąże się z nakładem energetycznym sięgającym nawet 40% wartości energii zgromadzonej w magazynowanym wodorze. Alternatywą jest zastosowanie gazu wodorowego, w którym zawartość CO nie może przekraczać 20 ppm [14]. W praktyce płynne paliwa są łatwiejsze w magazynowaniu, transporcie i eksploatacji. Dlatego też, poprzez modyfikację warstwy katalitycznej anody, możliwe jest zasilanie ogniw paliwowych z polimerową membraną bezpośrednio przez niektóre lekkie cząsteczki organiczne.

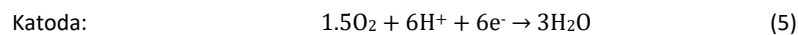
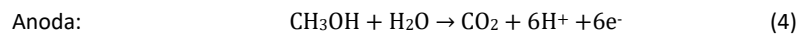
Należą do nich m.in. ogniwa paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem - DMFC (ang. Direct Methanol Fuel Cell), kwasem mrówkowym - DFAFC (ang. Direct Formic Acid Fuel Cell) lub etanolem - DEFC (ang. Direct Ethanol Fuel Cell).

W ogniwie paliwowym z membraną polimerową zachodzące reakcje uzależnione są od rodzaju dostarczanego paliwa. Ogólnie można zapisać je w następujący sposób:

Ogniwo paliwowe z polimerową membraną zasilane
bezpośrednio wodorem:



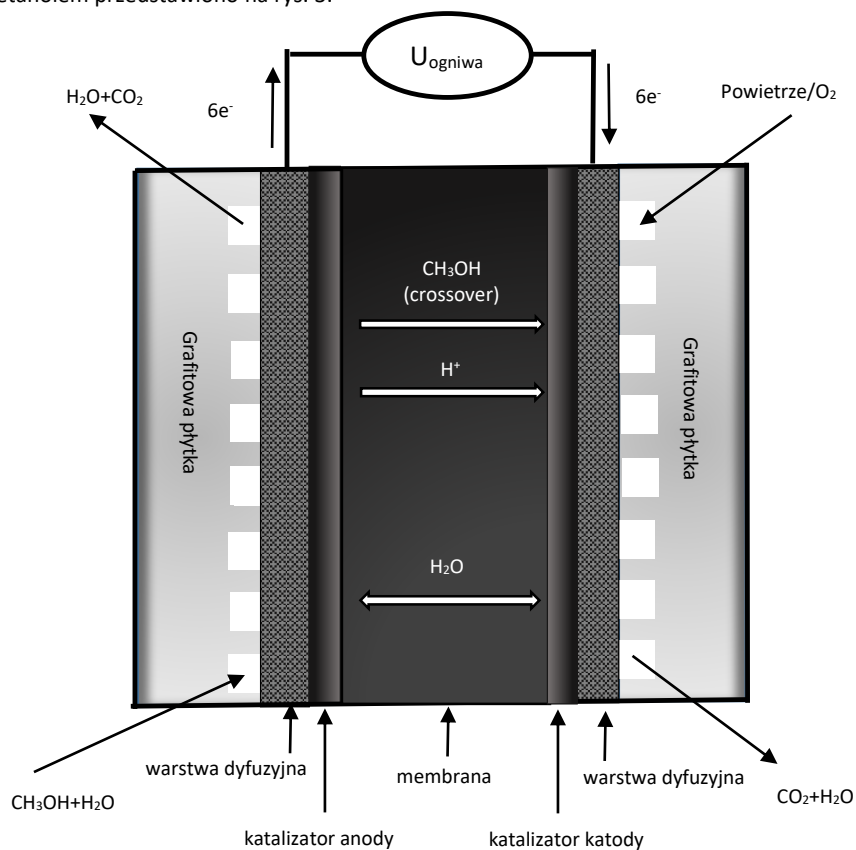
Ogniwo paliwowe z polimerową membraną zasilane
bezpośrednio metanolem:



Reasumując, ogniwa paliwowe typu PEM cieszą się największym zainteresowaniem, nie tylko przez swój ogromny potencjał aplikacyjny, ale również ze względów ekologicznych i ekonomicznych. W związku z powyższymi argumentami w niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań ogniwa paliwowego typu PEM. Jako paliwo wykorzystywano roztwór metanolu.

2. Ogniwo typu DMFC

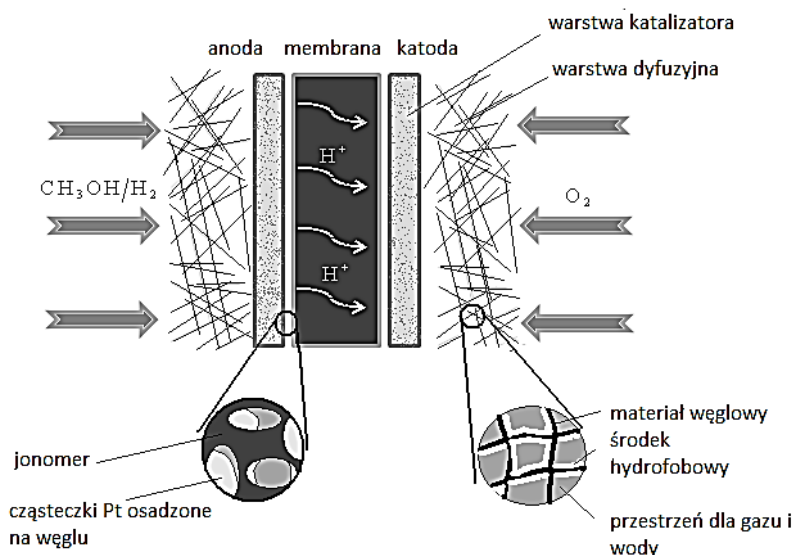
Ogniwa paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem posiadają trzy główne obszary: anodę, katodę i membranę. Budowę i zasadę działania ogniwa zasilanego metanolem przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Budowa i zasada działania ogniwa typu DMFC.

W celu przyspieszenia procesów elektrodowych, zachodzących w niskotemperaturowych ogniwach, stosowane są katalizatory, których celem jest zmniejszenie polaryzacji aktywacyjnej. Katalizator powinien cechować się dobrym przewodnictwem, być trwały chemicznie i mechanicznie oraz posiadać podwyższoną odporność na korozję [24,25]. Najczęściej, dla procesów anodowych zachodzących w ogniwach paliwowych typu DMFC stosowany jest stop Pt-Ru, natomiast dla reakcji katodowych, jako katalizator stosowana jest platyna. Konstrukcja anody oraz katody powinna zapewniać swobodny transport elektronów oraz protonów. Z tych względów

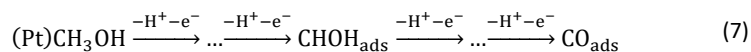
platyna występuje w formie małych, rozproszonych aglomeratów, osadzonych na cząsteczkach węgla. W efekcie, reakcje elektrodowe zachodzą na tzw. granicy trzech faz: jonoprzewodzącego elektrolitu (jonomeru), elektronoprzewodzących nanocząsteczek katalizatora oraz fazy reagentów dostarczonych poprzez warstwę dyfuzyjną (stanowi ją węgiel i politetrafluoroetylen - Teflon) [14,26,27]. Głównym zadaniem warstwy dyfuzyjnej jest doprowadzanie reagentów i odprowadzanie produktów reakcji z powierzchni elektrody [28,29].



Rys. 4. Budowa ogniw paliwowych z PEM.

Elektroutlenianie metanolu

Reakcja utleniania przebiega na anodzie, do której dostarczane jest paliwo. Elektroutlenianie metanolu rozpoczyna się przy potencjale 200 mV względem standardowej elektrody wodorowej w temperaturze pokojowej. Pierwszy etap zachodzi szybko, zaadsorbowany alkohol przechodzi kolejno cztery procesy oksydacyjne, prowadzące do powstania silnie chemisorbowanego CO:



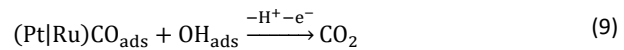
Chemisorbowany CO stanowi produkt reakcji, należącej do kategorii dysocjacyjnej chemisorpcji z rozerwaniem wiązania C-H lub też jest produktem reakcji przegrupowania powierzchniowego.

Jednocześnie tworzą się aktywne centra donorów tlenu zaadsorbowane na rutenie:



ElektROUTLENIANIE metanolu przebiega zgodnie z mechanizmem dwufunkcyjnym (kataliza dwufunkcyjna). Aby katalizator elektROUTLENIANIA był skuteczny, powinien posiadać dwie cechy. Pierwsza z nich to zdolność do dysocjacyjnej adsorpcji metanolu, zaś druga polega na dostarczaniu aktywnych donorów tlenu. Funkcję tą pełnią nanocząsteczki rutenu wprowadzane w warstwę katalityczną anody, a mechanizm ich działania ma charakter katalizy dwumetalicznej.

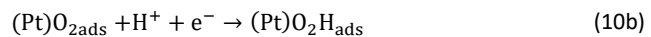
Kolejny etap (najwolniejszy) polega na utlenianiu tlenku węgla przez obecne na powierzchni donory tlenu, występujące w postaci zaadsorbowanych cząsteczek OH_{ads} :



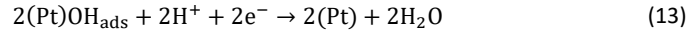
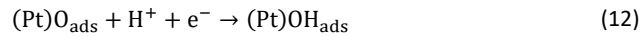
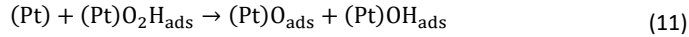
Ruten nie posiada właściwości katalitycznych w stosunku do metanolu, ale jest zdolny do generowania aktywnych donorów tlenu przy potencjale o 300 mV niższym, w porównaniu do platyny. Zatem obecność rutenu w warstwie katalitycznej anody powoduje polepszenie pracy ogniów paliwowych zasilanych metanolem [30].

Elektroredukcja tlenu

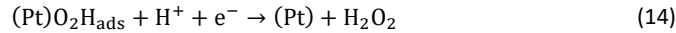
Do katody dostarczany jest utleniacz, który ulega redukcji. Elektroredukcja tlenu rozpoczyna się przy potencjale 950 mV względem elektrody wodorowej w wyniku adsorpcji atomów tlenu na centrum aktywnym platyny, a następnie przyłączenia protonu do zaadsorbowanego atomu tlenu:



Jeżeli w pobliżu istnieje jeszcze jedno centrum aktywne platyny, to powstaje zaadsorbowany tlen i anion wodorotlenowy [31]:



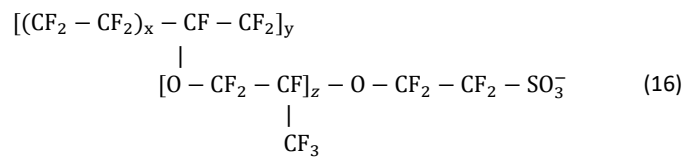
Gdy w pobliżu nie występuje aktywne centrum platyny, to cząsteczka wody powstaje w wyniku następujących reakcji:



Ze wszystkich do tej pory badanych i znanych metali, platyna wykazuje najwyższą aktywność katalityczną w reakcji elektrodukcji tlenu. Jest ona powszechnie stosowana w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych, pomimo wysokiej ceny [32].

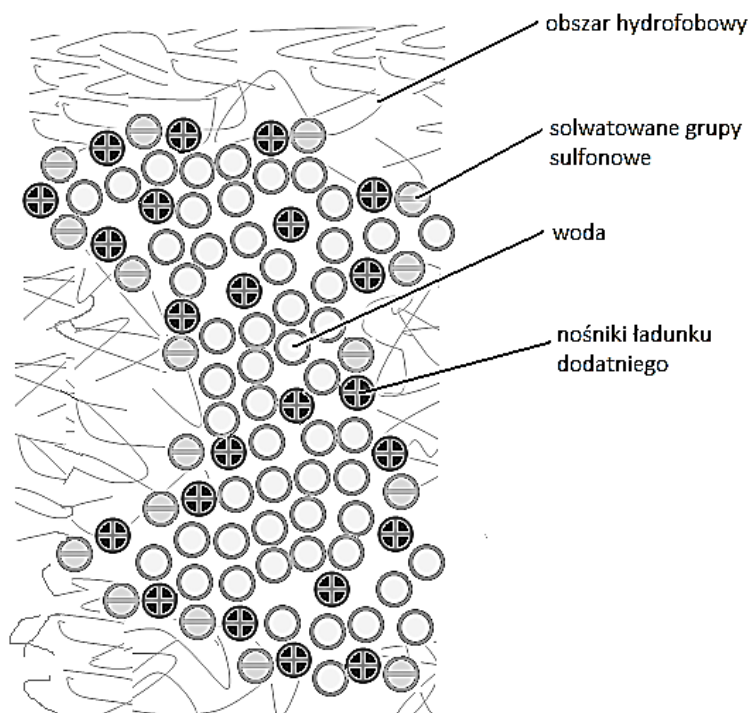
Elektrolit

Pierwsze ogniwa z elektrolitem kwaśnym (1 - 2 M kwas siarkowy) opracowano w latach 60 - tych ubiegłego wieku w laboratoriach Shell, Exxon i Hitachi [33]. Obecnie rdzeniem ogniw paliwowych typu PEM jest polimerowa membrana elektrolityczna, która jest selektywna wobec protonów. Większość producentów membran stosuje własne, unikalne i chronione rozwiązania. Wspólną cechą tych membran jest zastosowanie sulfonowanych fluoropolimerów. Najbardziej znanym materiałem jest Nafion, produkowany od 1960 roku przez firmę DuPont [34]. Poniżej został przedstawiony ogólny wzór chemiczny Nafionu.



Surowcem wyjściowym do produkcji membrany jest polietylen, który jest modyfikowany przez zastąpienie atomów wodoru atomami fluoru. Tworzy on szkielet, który jest odporny chemicznie i zapewnia dobre właściwości mechaniczne. Następnie łańcuch fluorowęglowy jest poddawany sulfonowaniu. W wyniku tych operacji

otrzymany jest produkt posiadający szkielet hydrofobowy z bocznymi łańcuchami, zakończonymi obszarami hydrofilowymi, w otoczeniu których gromadzi się woda. Jej obecność ma bezpośredni związek z transportem ładunku (rys. 5) [23,26,27].



Rys. 5. Schemat morfolologiczny Nafionu.

Membrana jonoprzewodząca, stosowana jako elektrolit w ogniach typu PEM, bierze udział w procesie przenoszenia protonów. Stanowi izolację elektronową pomiędzy elektrodami i zapobiega mieszanii się reagentów reakcji anodowych z katodowymi. PEM powinna charakteryzować się następującymi właściwościami [35 - 37]:

- dużą wartością przewodności jonowej (ok. 10 S/m) oraz dużą rezystancją elektronową
- dużą wytrzymałością mechaniczną, umożliwiającą tworzenie membran o grubości ok. 10 - 250 μm
- możliwie jak najmniejszą przepuszczalnością gazów reakcyjnych

- stabilnością termodynamiczną w środowisku kwaśnym oraz w atmosferze utleniającej
- niskim kosztem produkcji
- długim okresem eksploatacji

Transport ładunku

Nośnikami ładunku transportowanymi przez membranę PEM są protony, które stanowią produkt reakcji anodowej oraz substraty dla reakcji katodowej. Jonoprzewodzący charakter membrany związany jest z obecnością wody w jej strukturze. W literaturze przedstawiane są dwa mechanizmy transportu protonów w uwodnionej membranie [38,39].

Pierwszy z nich zakłada, iż proton tworzy z cząsteczką wody jon hydroniowy, który dyfunduje w środowisku wodnym. Możliwe jest również tworzenie i dyfundowanie innych kompleksów. Drugi mechanizm został przedstawiony przez Grotthussa (mechanizm wolnego protonu). Zakłada on możliwość przemieszczania się ładunku poprzez powstawanie jonu Eigena ($H_9O_4^+$) z dwóch jonów Zundela ($H_5O_2^+$), a następnie ich rozpad. Powstający w wyniku reakcji utleniania paliwa jon H^+ przyłącza się do grupy sulfonowej związanej z łańcuchem polimerowym lub też tworzy wiązania wodorowe z sąsiadującymi cząsteczkami wody. Wytworzony jon hydroniowy łączy się z następną cząsteczką wody tworząc jon Zundela [40-43].

Dane literaturowe potwierdzają współistnienie wody w różnych postaciach w membranie stosowanej jako elektrolit w ogniwach. Jedną z nich jest woda objętościowa, czyli cząsteczki wody połączone są ze sobą, bądź też z grupami sulfonowymi polimeru. Woda objętościowa gromadzi się w pobliżu hydrofilowych regionów membrany. Innym rodzajem jest woda gazowa, którą stanowią pojedyncze cząsteczki wody przyłączone do głównego łańcucha polimerowego, bądź też współistniejące cząsteczki wody związanej z jednej strony z hydrofobowym łańcuchem polimeru oraz z drugiej strony z innymi cząsteczkami wody [44-47].

2.1. Termodynamika ogniwa paliwowego

Przy opisie termodynamiki ogniwa ograniczono się do takich aspektów jak wyznaczenie potencjałów równowagowych anody i katody oraz siły elektromotorycznej ogniwa.

Równanie Nernsta

Dla reakcji elektrochemicznej, zapisanej w postaci reakcji n elektronowej :



Zmianę energii swobodnej Gibbsa reakcji opisanej równaniem (17) można przedstawić w następujący sposób:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (18)$$

gdzie: ΔG^0 - zmiana entalpii swobodnej w warunkach standardowych, [R] - aktywność produktów, [O] – aktywność reagentów, R – stała gazowa, T - temperatura. Reagenty [O] i produkty [R] znajdują się w równowadze termodynamicznej.

Praca elektryczna reakcji opisanej równaniem (17) jest równa:

$$\Delta G = -nFE \quad (19)$$

gdzie: F - stała Faradaya, E - potencjał elektrody.

Zmiana energii swobodnej Gibbsa reakcji elektrodowej jest ekwiwalentna z potencjałem danej elektrody:

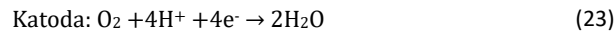
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (20)$$

gdzie: E^0 - standardowy potencjał termodynamiczny w temperaturze 25°C. Aktywności reagentów i produktów wynoszą 1.

W reakcjach elektrochemicznych z udziałem reagentów gazowych, potencjały elektrod uzależnione są również od ich ciśnień cząstkowych. W ogniwie paliwowym, w którym paliwem jest wodór, a utleniaczem tlen, potencjały elektrod można zapisać przy pomocy następujących równań:



$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \quad (22)$$



$$E_k = E_k^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{[H_2O]^2}{p_{O_2}[H^+]^4} \quad (24)$$

gdzie: E_a^0 - standardowy potencjał anody, E_k^0 - standardowy potencjał katody, p_{O_2} - ciśnienie cząsteczkowe tlenu, p_{H_2} - ciśnienie cząsteczkowe wodoru.

Jak wynika z równania (24), potencjał katody uzależniony jest od tego w jakim stanie skupienia występuje woda. Jeżeli woda występuje w stanie ciekłym, jej aktywność - umownie wynosi 1. W takim przypadku potencjał całego ogniwa paliwowego określany jest przez równanie:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} p_{O_2}^{1/2} \quad (25)$$

Jeżeli produktem reakcji katodowej będzie woda w stanie gazowym, ciśnienie cząsteczkowe pary wodnej (p_{H_2O}) będzie wpływać na potencjał całego ogniwa w następujący sposób:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \quad (26)$$

gdzie: E_{cell}^0 - teoretyczne napięcie jałowe ogniwa paliwowego.

Jeżeli katoda nie jest zasilana czystym tlenem a powietrzem, należy to uwzględnić w równaniu (26). Ciśnienie cząsteczkowe tlenu stanowi ułamek całkowitego ciśnienia doprowadzanego do katody powietrza:

$$p_{O_2} = \alpha p \quad (27)$$

Jeżeli anoda zasilana jest gazem pochodzącym z reformera również należy uwzględnić obecność innych substancji lotnych:

$$p_{H_2} = \beta p \quad (28)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \delta P \quad (29)$$

gdzie: P - całkowite ciśnienie gazu obecnego w układzie, δ , β , α – ułamkowa ilości wody, wodoru i tlenu w analizowanym układzie.

Podstawiając równania (27), (28) i (29) do równania (26) możliwe jest wyznaczenie siły elektromotorycznej ogniwa paliwowego przy uwzględnieniu wpływu ciśnienia całkowitego powietrza oraz ciśnień cząstkowych poszczególnych reagentów [48,49]:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha^2 \beta}{\delta} \right) + \frac{RT}{4F} \ln(p) \quad (30)$$

Reasumując, na siłę elektromotoryczną ogniwa paliwowego mają wpływ takie czynniki jak: ciśnienie całkowite gazu, jego skład oraz temperatura panująca w układzie.

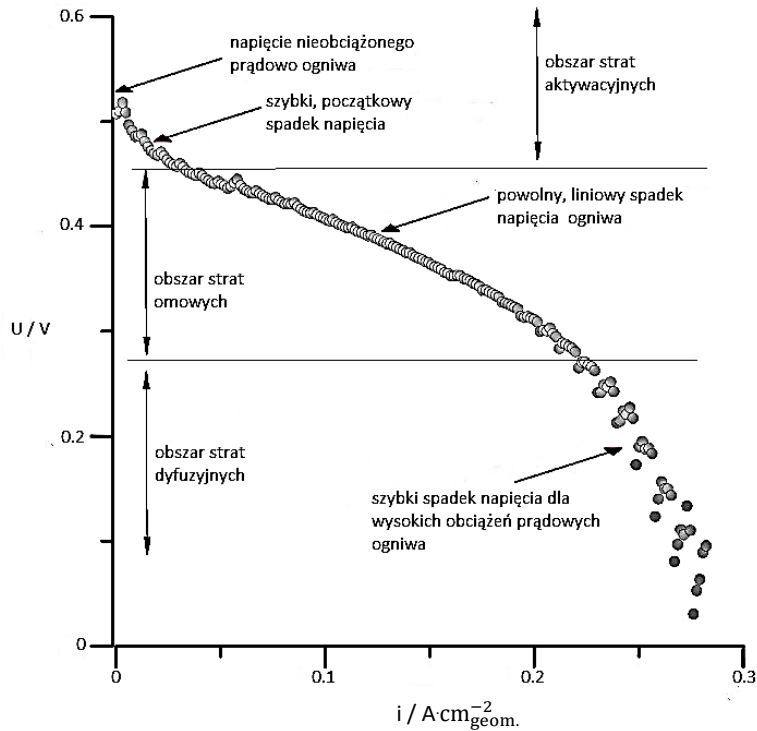
2.2. Charakterystyka prądowo - napięciowa

Typową charakterystykę prądowo - napięciową ogniwa paliwowego przedstawiono na rys. 6. Napięcie ogniwa paliwowego powinno być równe różnicy potencjałów termodynamicznych pomiędzy katodą i anodą, co wynika ze swobodnej energii Gibbsa (równanie (18) i (19)). W związku z tym możliwe jest wyznaczenie teoretycznego napięcia ogniwa paliwowego w warunkach standardowych, przy temperaturze 25°C i gdy ciśnienia parcjale wszystkich produktów i substratów są równe 1 atm. Siła elektromotoryczna ogniwa paliwowego zasilanego wodorem oraz czystym tlenem, gdy produktem jest woda w stanie ciekłym, wynosi 1.23 V. Gdy produktem jest woda w stanie gazowym, SEM ogniwa wynosi 1.19 V, zaś SEM ogniwa paliwowego zasilanego bezpośrednio metanolem w tych samych warunkach, wynosi 1.18 V [50,51].

Jak można zauważyć, napięcie ogniwa paliwowego mierzone w stanie bezprądowym jest mniejsze niż napięcie teoretyczne (rys. 6). Wynika to głównie z występowania mieszanego potencjału po stronie katody, powstającego przez przenikanie wodoru, bądź metanolu z anody do katody (zjawisko zwane crossover). Przedostający się przez membranę metanol utlenia się elektrochemicznie na katodzie do dwutlenku węgla [31,52,53]. Zjawisko to powoduje utrudniony transport tlenu w warstwie dyfuzyjnej katody [51]. Występowanie crossover podczas eksploatacji zwiększa zużycie paliwa i zmniejsza wydajność pracy ogniwa. Dokładne wyjaśnienie

przyczyn przenikania paliwa z anody do katody nie zostało jeszcze do końca rozstrzygnięte.

Z praktycznego punktu widzenia bardziej interesujący jest spadek napięcia ogniwa paliwowego wraz ze zwiększaniem pobieranej energii. Na charakterystyce prądowo - napięciowej ogniwa paliwowego można zaobserwować trzy obszary strat napięciowych: aktywacyjne, omowe oraz stężeniowe (rys. 6.).



Rys. 6. Charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa paliwowego.

Zależność prądowo - napięciowa jest podstawową charakterystyką opisującą właściwości badanych ogniw paliwowych. Uzyskane z tej charakterystyki informacje odnoszą się do sumy wszystkich składników wpływających na polaryzację ogniwa, natomiast rozseparowanie jej na udziały poszczególnych składników jest praktycznie niemożliwe.

Nad napięcie aktywacyjne

Polaryzacja aktywacyjna związana jest bezpośrednio z szybkością reakcji elektrodowych. Podstawy teoretyczne związane z nad napięciem występującym na elektrodach w czasie zachodzenia reakcji elektrochemicznych opracował Julius Tafel w 1905 roku:

$$\eta_{\text{akt}} = a \log \frac{i}{i_0} \quad (31)$$

gdzie: η_{akt} - wartość nad napięcia, a - stała, i_0 - gęstość prądu wymiany, i - gęstość prądu płynącego w układzie.

Im większa wartość gęstości prądu wymiany, tym większa aktywność elektrod i szybkość reakcji. W chwili, gdy ogniwo zostaje obciążone, w układzie zaczyna płynąć prąd, który przekracza wartość prądu wymiany, a na charakterystyce występuje nieliniowy spadek napięcia. Wiąże się to z ograniczoną szybkością przebiegu reakcji związaną z przenoszeniem ładunku przez granicę faz elektroda/elektrolit. Stałą a w równaniu (31) można obliczyć na podstawie wzoru:

$$a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (32)$$

gdzie: α – współczynnik przenoszenia ładunku, n – liczba elektronów biorących udział w reakcji, T – temperatura procesu, R – stała gazowa, F – stała Faradaya.

Nad napięcie aktywacyjne w ogniwie paliwowym pojawia się, gdy wartość gęstości prądu i , płynącego w układzie przewyższy wartość gęstości prądu wymiany. Reasumując, podwyższenie temperatury, zastosowanie bardziej wydajnego katalizatora o większej powierzchni aktywnej oraz utrzymanie wysokiej i stałej koncentracji reagentów powinno pozytywnie wpływać na obniżenie strat aktywacyjnych [51,54].

Nad napięcie omowe

Polaryzacja omowa, jest odpowiedzialna za obszar liniowej zależności, występuje w całym zakresie polaryzacji ogniwa (rys. 6). Jej wielkość zdominowana jest przez rezystancję wewnętrzną układu. Na opór wewnętrzny ogniwa paliwowego składa się: rezystancja jonowa elektrolitycznej membrany polimerowej, rezystancja elektronowa i jonowa elektrod, rezystancja pomiędzy elektrodami a grafitowymi

plytkami oraz rezystancja elektronowa samych plytek [28]. Grafitowe plytki pelnia role kolektora oraz rozprawdzaja rownomiernie reagenty do powierzchni elektrod. Spadek napiecia spowodowany przez straty omowe mozna opisac zaleznoscia:

$$\eta_{ohm} = \Delta E = IR = iR_A \quad (33)$$

gdzie: I - oznacza calkowity prad wytworzony przez ogniwo, i - gestosc pradu, R - calkowity opor ogniwa paliwowego, R_A - rezystancja przekroju jednostkowego.

Nadnapiecie dyfuzyjne

Polaryzacja stężeniowa występuje głównie przy wysokich gęstościach prądów i obserwowana jest jako nieliniowy, gwałtowny spadek potencjału ogniwa wraz ze wzrostem prądu. Może być spowodowana przez zbyt wolną dyfuzję reagentów i/lub produktów. W praktyce prowadzi to do zmian koncentracji reagentów w pobliżu elektrod. Przy dużym obciążeniu ogniwa zużywanie reagentów jest szybsze niż ich dostarczanie do elektrod. Czynnikiem ograniczającym dyfuzję gazów jest woda wytwarzana na katodzie, która gromadząc się powoduje blokowanie warstwy dyfuzyjnej. Innym czynnikiem może być kondensacja nawilżonych gazów reakcyjnych na elektrodach. Wymienione wyżej czynniki powodują zmniejszanie przepuszczalności warstw dyfuzyjnych, co prowadzi do obniżenia ciśnień parcyjnych reagentów, to z kolei przekłada się bezpośrednio na wartość nadnapiecia dyfuzyjnego.

Zakładając, że w układzie nieobciążonym ciśnienie parcyjne gazu reagującego wynosi p_1 , i wraz ze wzrostem obciążenia ciśnienie maleje, to gdy wartość prądu odpowiada maksymalnej wartości prądu maksymalnego i_{max} ciśnienie parcyjne gazu reagującego wynosi p_2 może być wyrażone wzorem [55]:

$$p_2 = p_1 \left(1 - \frac{i}{i_{max}} \right) \quad (34)$$

gdzie: p_1 – parcyjne ciśnienie gazu reagującego w nieobciążonym ogniwie paliwowym, p_2 – parcyjne ciśnienie gazu reagującego w ogniwie przy maksymalnym obciążeniu prądowym, i_{max} - maksymalne obciążenie prądowe, i - gęstość prądu.

Zatem nadpotencjał dyfuzyjny zależy od wielkości gęstości prądu i określany jest przez zależność:

$$\eta_{\text{dyf}} = \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = -\frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{max}}}\right) \quad (35)$$

Uwzględniając wszystkie nieodwracalne procesy zachodzące w ogniwie paliwowym podczas wzrostu obciążenia prądowego, można przedstawić równanie opisujące rzeczywistą charakterystykę prądowo – napięciową ogniwa.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{akt}} - \eta_{\text{dyf}} = E_{\text{cell}}^0 - iR_A - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{max}}}\right) \quad (36)$$

Na podstawie kształtu krzywej obciążenia prądowego można wnioskować o charakterze procesów polaryzacyjnych, dla ustalonych warunków eksploatacyjnych. Jednakże nie można stwierdzić, na której z elektrod zachodzą zjawiska wpływające na spadek napięcia w ogniwie paliwowym.

3. Metody diagnostyki ogniw paliwowych

Istnieje szeroka gama metod diagnostyki ogniw paliwowych, począwszy od fizyko – chemicznych, takich jak: pomiar spadku ciśnienia [56-58], chromatografia gazowa próbek pobieranych z różnych miejsc przepływu [59-61], obrazowanie neutronowe [62-64], obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego [65,66], mapowanie temperaturowe [67], a kończąc na pomiarach elektrochemicznych takich jak np.: charakterystyki prądowo - napięciowe [68,69], Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS) [70-74], technika skoków prądowych [75,76]). Ze względu na szeroko rozwinięte prace badawcze nad poprawą sprawności procesów elektrochemicznych najbardziej popularne są techniki elektrochemiczne. Stanowią one obecnie najczęściej wybierane narzędzie diagnostyczne, które może być wykorzystywane do charakterystyki procesów zachodzących podczas pracy ogniwa paliwowego oraz umożliwia poprawę wydajności ogniw poprzez optymalizację parametrów ich pracy.

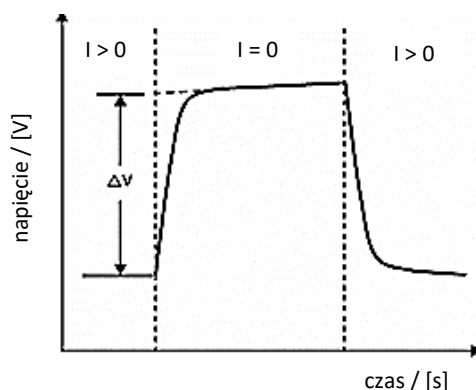
3.1. Polaryzacja stałoprądowa

Najbardziej rozpowszechnioną metodą wykorzystywaną do porównywania parametrów pracy, czy też wydajności ogniw paliwowych, jest polaryzacja stałoprądowa. Metoda ta daje informację na temat strat wydajności w celce lub stosie podczas ustalonych warunków pracy wraz ze zmianą obciążenia badanego obiektu. Polega ona na pomiarze i rejestracji napięcia pomiędzy okładkami ogniwa w funkcji liniowych zmian prądu polaryzacji. Krzywa polaryzacji ogniwa paliwowego przedstawia jego charakterystykę prądowo – napięciową. Jak już wspomniano wcześniej w podrozdziale 2.2, na wykresie zależności $U = f(I)$ obserwowane są trzy obszary spadków związanych bezpośrednio z polaryzacją aktywacyjną, omową oraz stężeniową.

Dzięki polaryzacji stałoprądowej możliwe jest określenie rodzaju polaryzacji powodującej spadek wartości napięcia ogniwa paliwowego w ustalonych warunkach eksploatacji. Nie da się jednak stwierdzić, na której z elektrod występują niepożądane zjawiska. W celu polepszenia diagnostyki należałoby uzyskać oddzielne charakterystyki obciążenia prądowego dla anody i katody. Jakkolwiek same charakterystyki prądowo - napięciowe ogniwa paliwowego i jego składowych, nie są wystarczające do interpretacji mechanizmów powodujących spadek napięcia [68,78], dlatego należy rozszerzyć metodykę badań.

3.2. Technika skoków prądowych

Rezystancję wewnętrzną ogniwa można określić poprzez zastosowanie techniki skoków prądowych. Metoda ta polega na wyznaczaniu rezystancji wewnętrznej ogniwa przez bezpośredni pomiar wzrostu napięcia w chwili przzerwania obciążenia (rozłączenia obwodu)[75,79].



Rys. 7. Wykres zmian napięcia ogniwa paliwowego w trakcie pomiaru techniką skoków prądowych [79].

Do głównych zalet techniki skoków prądowych należą: prosta analiza uzyskanych danych i nieskomplikowana aparatura, z drugiej strony istnieje konieczność zakłócenia pracy ogniwa paliwowego, w trakcie jego eksploatacji.

3.3. Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna

Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna – (EIS) polega na rejestracji odpowiedzi prądowej lub napięciowej wywołanej przez sinusoidalne pobudzenie napięciowe bądź prądowe. Sygnał sinusoidalny posiada niewielką amplitudę i szerokie spektrum częstotliwości. Analiza widm umożliwia interpretację procesów elektrodowych zachodzących w badanym układzie przy danym potencjale lub stałej wartości prądu. Najwyższe częstotliwości identyfikują procesy szybkie, których czas relaksacji jest krótki. Wraz ze zmniejszaniem się wartości częstotliwości otrzymywane są informacje o coraz wolniejszych procesach [80]. Podczas diagnostyki impedancyjnej ogniw paliwowych możliwe jest przeprowadzanie dwóch rodzajów testów. Diagnostyka ex situ polega na badaniu poszczególnych części ogniwa paliwowego [81,82]. Pomiar wykonuje się w półogniwie lub w celce elektrochemicznej. Diagnostyka in situ oferuje większe możliwości [83], ponieważ badaniu poddawana

jest cała komórka w trakcie ustalonych warunków pracy. Wyniki uzyskiwane techniką EIS nie są otrzymywane dla rzeczywistych warunków pracy ogniwa, ponieważ przed badaniem konieczne jest kondycjonowanie układu. Metoda ta wymaga, aby układ podczas trwania pomiaru spełniał warunek stacjonarności, co jest bardzo trudne do uzyskania w trakcie badań układów rzeczywistych. W klasycznym pomiarze impedancji z wykorzystaniem Analizatora Odpowiedzi Częstotliwościowej (ang. Frequency Response Analyser – FRA) pomiar może trwać nawet kilka godzin, zaś procesy zachodzące w ogniwie paliwowym w trakcie jego pracy cechują się dużą dynamiką i brakiem stacjonarności. Diagnostyka techniką EIS nie dostarcza również informacji o zjawiskach zachodzących podczas kilkuminutowych rejestrów, następujących zawsze po skokowej zmianie parametrów pracy ogniwa.

Otrzymywane za pomocą Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej wyniki nie odzwierciedlają rzeczywistych warunków eksploatacji ogniwa paliwowego i nie uwzględniają dynamiki procesów w nich zachodzących.

Ex situ

W trakcie pomiarów *ex situ* badane są poszczególne warstwy (katalityczne lub dyfuzyjne) lub sama membrana ogniwa. Warunki eksperymentu muszą odzwierciedlać prawdziwe warunki pracy badanego materiału. Zazwyczaj pomiary prowadzone są w konfiguracji trójelektrodowej. Układ pomiarowy zawiera elektrody: pracującą, referencyjną i przeciwelektrodę zanurzone w elektrolicie, którym może być kwas siarkowy [84] lub np. zasada sodowa [85,86]. Najczęściej pomiary *ex situ* techniką EIS wykonuje się w celu analizy impedancyjnej reakcji utleniania metanolu (ang. Methanol Oxidation Reaction - MOR) [87-97], wodoru (ang. Hydrogen Oxidation Reaction - HOR) [84], redukcji tlenu (ang. Oxygen Reduction Reaction - ORR) [81,86,98] oraz charakterystyki materiałów stosowanych do budowy ogniw paliwowych [81,98,99].

In situ

Pomiary *in situ* techniką EIS prowadzone są najczęściej w konfiguracji dwuelektrodowej. Anoda traktowana jest jako elektroda robocza, natomiast katoda pełni jednocześnie rolę elektrody pomocniczej i referencyjnej. Charakterystyka impedancyjna opiera się na pomiarze potencjału lub natężenia prądu przemiennego pomiędzy elektrodami ogniwa oraz pomiarze wygenerowanego obciążenia lub potencjału pomiędzy okładkami. Oznacza to, że otrzymane widma stanowią sumę

impedancji elektrod i elektrolitu. W ten sposób można badać wpływ warunków eksploatacji na globalną charakterystykę impedancyjną poszczególnych celk [69-72,100-105] lub całego stosu [106-111]. Wydajność ogniwa paliwowego związana jest nieodłącznie z warunkami jego pracy. Zatem istotne jest określenie takich parametrów jak np.: optymalne wartości wilgotności [112-114], ciśnienia, szybkości dopływu paliwa i utleniacza [70-72,100], temperatury pracy [69-72,101-103] oraz efektywne obciążenie ogniwa paliwowego [70-72,74].

Wyniki otrzymane w konfiguracji dwuelektrodowej przy jednoczesnym dostarczaniu utleniacza i reduktora do ogniwa paliwowego są trudne do interpretacji, ponieważ charakterystyki opisujące zachowanie anody i katody nakładają się na siebie. Podejmowane są próby diagnostyki in situ w konfiguracji dwuelektrodowej bez wprowadzania dodatkowych elektrod odniesienia wewnątrz ogniwa, ale przy równoczesnym dostarczaniu tych samych gazów reakcyjnych od anody i katody (ang. symmetrical gas feeding) np. H_2/H_2 , O_2/O_2 [78]. Przy symetrycznym dostarczaniu wodoru lub tlenu do elektrod, otrzymywane są wartości impedancji, które stanowią dwukrotność impedancji anody lub katody. Jeżeli paliwem jest wodór, a katalizatorem po stronie anody nanocząsteczki platyny, to anoda staje się odwracalną elektrodą wodorową (ang. reversible hydrogen electrode - RHE). Podczas pomiaru impedancji całego ogniwa, w rzeczywistości otrzymywana jest charakterystyka impedancyjna katody [107]. Innym sposobem jest stosowanie dynamicznej elektrody wodorowej (ang. dynamic hydrogen electrode DHE) [72,115].

W celu otrzymania indywidualnej charakterystyki poszczególnych elektrod, konieczne jest wprowadzenie do układu elektrody referencyjnej. Musi znajdować się ona w bezpośrednim kontakcie elektrolitycznym z membraną, lub być umiejscowiona w oddzielnej komorze, ale z elektrycznym kontaktem z membraną [116,117]. Yang i wsp. [72] zaproponowali otrzymanie charakterystyk impedancyjnych poszczególnych komponentów z użyciem elektrody referencyjnej w konfiguracji trójelektrodowej. Jako elektrodę odniesienia zastosowali elektrodę chlorosrebrową. Widma impedancyjne porównali z wynikami otrzymanymi przy użyciu elektrody DHE. Yang i wsp. zauważyli, że wprowadzenie elektrody odniesienia do badanego układu nie wpływa na wiarygodność otrzymanych wyników, jak ma to miejsce przy zastosowaniu elektrody DHE. W literaturze można znaleźć wiele koncepcji dotyczących usytuowania elektrody referencyjnej wewnątrz ogniwa [117-121], oraz materiału, z którego powinny być one wykonane [119,120]. Prawidłowe umiejscowienie elektrody odniesienia stawia badaczom duże wyzwania. Jak wykazali He i Van Nguyen [117]

potencjał elektryczny w elektrolicie pracującego ogniwa jest stały w odległości od krawędzi pracującej elektrody, która odpowiada w przybliżeniu grubości membrany. Wykazali, że wzajemne przesunięcie anody względem katody, (czyli krawędzi jednej z elektrod jest poza polem powierzchni drugiej elektrody) wpływa na potencjał elektryczny w elektrolicie. Potencjał ten w pobliżu krawędzi elektrody jest właściwie równy potencjałowi elektrycznemu elektrolitu znajdującego się bezpośrednio na krawędzi elektrody wystającej (warunkiem jest przesunięcie powierzchni jednej elektrody względem drugiej o odległość, która odpowiada ok. trzem grubościom elektrolitu – co ma prawie zawsze miejsce przy wytwarzaniu MEA). Oznacza to, że potencjał elektryczny elektrolitu znajdującego się w pobliżu krawędzi elektrod silnie zależy od geometrii ich krawędzi oraz gęstości prądu, czy też potencjału elektrod w pracującym ogniwie. Ma to ogromne znaczenia podczas wprowadzenia elektrody odniesienia do badanego układu. Niewłaściwe umiejscowienie elektrody referencyjnej może prowadzić do zaburzenia pomiarów nadpotencjału anody czy też katody podczas pracy ogniwa paliwowego, błąd ten może wynosić nawet całą wartość spadku omowego w warstwie elektrolitu. Pielak i współpracownicy [121] przedstawili nowe rozwiązanie wprowadzenia elektrody referencyjnej do ogniwa paliwowego. Mianowicie elektroda odniesienia połączona jest za pomocą klucza elektrolitycznego z warstwą katalityczną w której na drodze reakcji chemicznych uzyskiwany jest prąd elektryczny. Rozwiązanie to umożliwia pozbycie się podczas pomiarów błędów systematycznych.

W rozprawie doktorskiej, badaniu zostały poddane komercyjne ogniwa paliwowe, z tego względu nie było możliwe usytuowanie elektrody odniesienia w taki sposób, aby uniknąć pomiarów obciążonych niewiadomym spadkiem omowym pomiędzy elektrodą referencyjną, a badaną elektrodą ogniwa paliwowego.

4. Cel i sposób realizacji pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowej metodyki monitoringu pracy ogniwa paliwowego poprzez zaimplementowaną technikę Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS).

Pracę realizowano poprzez:

- Pomiary impedancyjne całego komercyjnego ogniwa paliwowego w zmiennych warunkach pracy (pomiar w konfiguracji dwuelektrodowej)
- Jednoczesne pomiary impedancyjne anody i katody ogniwa komercyjnego w zmiennych warunkach pracy (pomiar w konfiguracji czteroelektrodowej)
- Pomiary impedancyjne komercyjnego stosu ogniw paliwowych (pomiar w warunkach galwanodynamicznych).

Zastosowanie techniki Dynamicznej Spektroskopii Impedancyjnej miało stanowić nowatorskie podejście do problemu monitorowania stanu ogniw paliwowych. Dotychczas nie badano w ten sposób ani pojedynczych celek, ani stosów ogniw paliwowych.

5. Metodyka i przedmiot badań

W pracującym ogniwie paliwowym można wyodrębnić wiele złożonych procesów fizykochemicznych. Możliwość zdefiniowania zmian zachodzących podczas pracy ogniw paliwowych, stawia wyzwanie w opracowaniu skutecznej techniki ich monitoringu. W ostatnich dekadach najczęściej stosowaną metodą diagnostyczną ogniw paliwowych, była Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna, która cechuje się możliwością uzyskania dużej ilości informacji podczas pojedynczego pomiaru. Wraz z obniżaniem wartości częstotliwości sygnału pobudzającego, relaksacji ulegają coraz wolniejsze etapy. Podczas pracy ogniwa paliwowego dochodzi do zmian związanych z obecnością produktów pośrednich zaadsorbowanych na katalizatorze oraz kinetyki reakcji zachodzących na nim. W przypadku zastosowania klasycznej metody EIS, generowane jest pobudzenie sinusoidalne o zmieniających się sekwencyjnie, kolejno po sobie częstotliwościach. Uzyskane w ten sposób widma impedancyjne, pracującego ogniwa mogą posiadać niespójność, ponieważ układ w trakcie pomiaru będzie ulegał zmianom. Za pomocą techniki EIS można jedynie badać układy, które wykazują stacjonarność przez cały czas trwania pomiaru.

Mając na uwadze dynamiczny charakter zmian zachodzących podczas pracy ogniwa paliwowego zaproponowano nową metodę diagnostyki opracowaną przez Darowickiego i jego zespół - Dynamiczną Elektrochemiczną Spektroskopię Impedancyjną (DEIS) [122-129]. W technice tej sygnał pobudzenia stanowi kompozycja określonej liczby składowych sinusoidalnych o różnej częstotliwości, amplitudzie i przesunięciu fazowym.

Weryfikacja metody DEIS w zastosowaniu do ogniw paliwowych typu DMFC, została przedstawiona na podstawie pomiarów obwodu zastępczego symulującego niestacjonarne układy dwuelektrodowe [130].

5.1. Sygnał pobudzający

W technice zmiennoprądowej najczęściej wykorzystywane jest sekwencyjne pobudzenie, co wynika przede wszystkim z prostoty generacji pojedynczego sygnału sinusoidalnego. Wyznaczanie impedancji na podstawie wygenerowanego w ten sposób pobudzenia opiera się na porównaniu sygnału wyjściowego z sygnałem wejściowym. Jednakże wykonanie pomiaru jest stosunkowo czasochłonne:

$$t = \sum_{i=1}^k \frac{n}{f_i} \quad (37)$$

gdzie: t - czas pomiaru całego widma, f_i - kolejne częstotliwości sygnału pobudzającego, n - liczba okresów pojedynczego sygnału pobudzającego.

Równanie (37) stanowi proste przybliżenie czasu pomiaru pełnego widma. Nie uwzględnia ono czasu przełączania sygnałów oraz czasu ich zapisu.

Zastosowanie multisinusoidalnego pobudzenia, w którym wszystkie częstotliwości generowane są w tym samym momencie, skraca czas trwania sumarycznego sygnału pobudzenia niezbędnego do wyznaczenia pojedynczej charakterystyki impedancyjnej do:

$$t = \frac{n}{f_{\min}} \quad (38)$$

gdzie: f_{\min} - to najniższa częstotliwość sygnału pobudzającego, opisywanego przez poniższą zależność:

$$I_{ac} = \begin{bmatrix} i_1 \exp(\omega_1 \tau + \phi_1) \\ i_2 \exp(\omega_2 \tau + \phi_2) \\ \dots \\ i_{k-1} \exp(\omega_{k-1} \tau + \phi_{k-1}) \\ i_k \exp(\omega_k \tau + \phi_k) \end{bmatrix} \quad (39)$$

gdzie: I_{ac} - wektor sygnału pobudzającego, $i_{1,2,\dots,k}$ - amplituda i -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego, $\omega_{1,2,\dots,k}$ - częstość kołowa i -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego, $\phi_{1,2,\dots,k}$ - kąt fazowy i -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego.

Zastosowanie multisinusoidalnego sygnału nie tylko umożliwia skrócenie czasu trwania pomiaru, który uwarunkowany jest wyłącznie przez składową o najniższej częstotliwości, ale również pozwala na uzyskanie widm impedancyjnych z wartości uśrednionych, z całego okresu pomiarowego.

Otrzymanie idealnego multisinusoidalnego pobudzenia, uzależnione jest od amplitudy, częstotliwości i kąta fazowego elementarnych sinusoid sygnału pobudzającego. Dobranie tych składowych ma na celu skomponowanie sygnału pobudzającego, który w miarę możliwości będzie niósł jak najmniejszą ilość energii. Powinna być ona wystarczająco duża, aby móc zarejestrować odpowiedź prądową lub napięciową, ale jednocześnie dostatecznie mała, aby nie wpływać na badany proces.

Dobór amplitud elementarnych sygnałów pobudzających

Dobór odpowiedniej amplitudy elementarnych sinusoid sygnału pobudzającego stanowi bardzo istotne zagadnienie. Wysoki poziom amplitudy sygnału pobudzającego wpływa korzystnie na dokładność pomiarów (korzystny stosunek sygnału odpowiedzi do szumów aparaturowych). Z drugiej strony, zbyt wysoki poziom amplitudy może powodować zmiany stanu fizykochemicznego powierzchni badanej elektrody. Podczas badań układów elektrochemicznych techniką impedancyjną musi być spełniony warunek linearyzacji, czyli zachowania liniowej zależności pomiędzy sygnałem pobudzenia oraz sygnałem odpowiedzi badanego układu. W tym celu stosuje się sygnał pobudzenia, którego łączna amplituda nie przekracza 10 mV. W przypadku zastosowania pobudzenia multisinusoidalnego, którego składowe mają jednakową amplitudę, uzyskuje się sygnały odpowiedzi w szerokim zakresie wartości. Zmiany wartości sygnałów odpowiedzi odzwierciedlają zmiany impedancji. Ponieważ składowe elementarne multiczęstotliwościowego sygnału odpowiedzi muszą być zmierzone na jednym wzorcowym rezystorze, istnieje konieczność optymalizacji amplitud. Wskazane jest obniżenie amplitud komponentów niskoczęstotliwościowych pobudzenia w przypadku prowadzenia pomiarów w trybie galwanodynamicznym (układ sterowany jest zewnątrznie kontrolowanym prądem). Natomiast w trybie potencjodynamicznym (układ sterowany jest zewnątrznie kontrolowanym napięciem) obniża się amplitudy komponentów wysokoczęstotliwościowych pobudzenia. Zabieg ten pozwala na pomiar elementarnych amplitud sygnałów, których wartości są tego samego rzędu.

Dobór wartości przesunięć fazowych dla elementarnych sinusoid

Oprócz wyznaczenia wielkości amplitud elementarnych sinusoid, istotny jest również rozkład przesunięć fazowych. Pozostawienie go losowym, mogłoby spowodować lokalne synchronizacje maksimów komponentów sygnału pobudzenia. Prowadziłoby to do wzrostu amplitudy pobudzenia, a tym samym do wzrostu porcji energii i zaburzenia stanu równowagi w badanym układzie.

W celu minimalizacji nakładania się amplitud elementarnych komponentów pobudzenia stosuje się deterministyczny rozkład przesunięć fazowych. Minimalną wartość całkowitej amplitudy sygnału pobudzającego osiągnięto poprzez zastosowanie algorytmu Gaussa - Newtona dla wartości wybranych przesunięć fazowych.

Dobór częstotliwości elementarnych sygnałów pobudzających

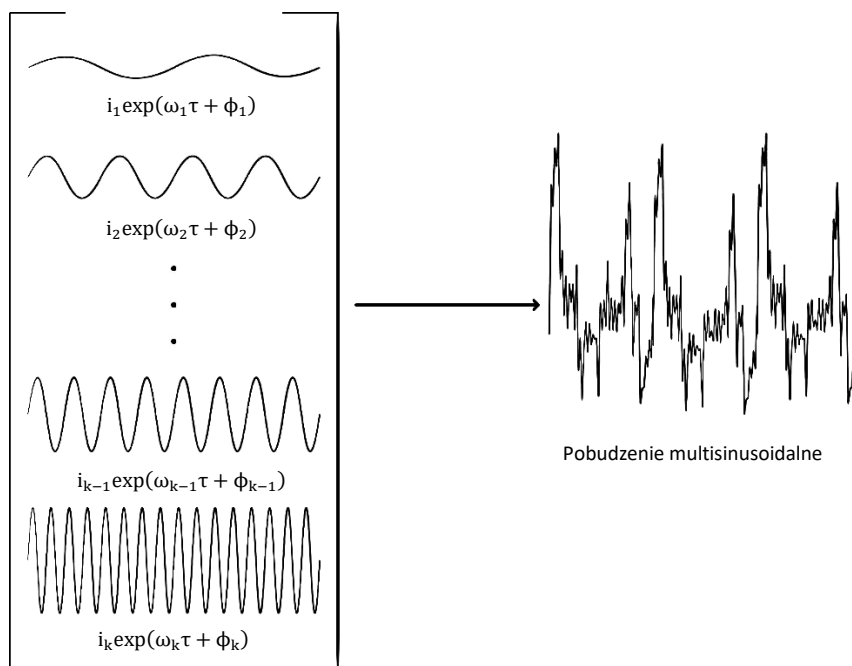
Przy tworzeniu pobudzenia multisinusoidalnego, podobnie jak w przypadku wyselekcjonowania odpowiednich wartości przesunięć fazowych, także dobór częstotliwości pełni kluczową rolę. Teoretycznie, zastosowane częstotliwości powinny obejmować jak najszerszy zakres, jednakże narzucenie zbyt wysokich wartości częstotliwości może być ograniczone sprzętowo (pasmo przenoszenia potencjostatu/galwanostatu) oraz przez urządzenie generujące sygnał pobudzenia (przetwornika cyfrowo - analogowy). Natomiast wykorzystanie sinusoidy elementarnej o niskiej częstotliwości wiąże się z wydłużeniem czasu trwania pomiaru i zachowaniem stabilności badanego układu. Warunek stabilności jest zapewniony jeżeli mierzona impedancja nie zależy od wyboru chwili pomiaru i podczas jego trwania badany układ nie zmienia swojego stanu.

W przypadku zastosowania multisinusoidalnego pobudzenia, wszystkie elementarne sinusoidy generowane są w tym samym przedziale czasowym, co pozwala znacznie skrócić czas trwania pomiaru. Minimalny okres czasowy, który jest niezbędny do przeprowadzenia eksperymentu określany jest mianem okna analizującego, a jego długość uwarunkowana jest przez najniższą częstotliwość elementarnego sygnału. Ponadto musi zawierać ono pełne okresy wszystkich generowanych częstotliwości. Z kolei najwyższe częstotliwości wpływają na częstotliwość próbkowania, która zgodnie z prawem Nyquista musi być co najmniej dwa razy większa od najwyższej częstotliwości elementarnej sinusoidy sygnału pobudzającego.

Charakterystyka prądowo - napięciowa ogniwa paliwowego jest nieliniowa, w związku z tym pobudzenie układu sygnałem zmiennym powoduje pojawienie się w odpowiedzi składowych harmonicznych, których wielkość i ilość zależy od badanego układu. W przypadku gdy w generowanym multisinusoidalnym pobudzeniu występują elementarne sinusoidy, których częstotliwości są wielokrotnością częstotliwości innego komponentu sygnału pobudzenia, następuje nakładanie się amplitud odpowiednich składowych harmonicznych. Powoduje to zafałszowanie odpowiedzi układu, a otrzymywane wyniki obciążone będą błędem. Można uniknąć tej sytuacji, poprzez zastosowanie liczb pierwszych, jako wartości częstotliwości elementarnych sinusoid sygnału pobudzającego, przy czym nie mogą mieć tych samych wartości.

Implementacja techniki DEIS do badania każdego nowego obiektu wymaga dobrania odpowiednich parametrów opisywanych powyżej. Do badania zmian zachodzących w trakcie pracy ogniwa paliwowego wykorzystano prądowe pobudzenie

multisinusoidalne z zakresu częstotliwości 4.5 kHz do 30 mHz generowane przez karty pomiarowe PXI6120 oraz PXI4461 firmy National Instruments. Amplitudy oraz przesunięcia fazowe komponentów zostały tak dobrane, aby sumaryczna napięciowa amplituda odpowiedzi ac nie przekraczała w trakcie pomiarów 10 mV. Opis teoretyczny metody oraz przeprowadzenie badań na modelu i ogniwie został opublikowany [130-133].



Rys. 8. Schemat powstawania sygnału pobudzenia.

Analiza sygnałów

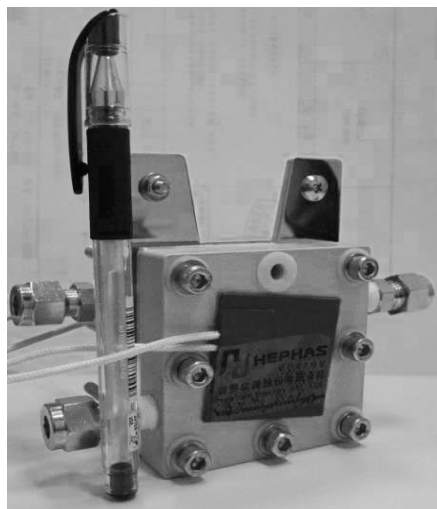
Aby uzyskać zespolone widmo impedancyjne badanego układu, konieczna jest znajomość amplitud i przesunięć fazowych wszystkich komponentów sygnału pobudzenia oraz odpowiedzi. W tym celu należy przeprowadzić dekompozycję częstotliwościową obu sygnałów na elementarne sinusoidy. Zastosowanie złożonego sygnału umożliwi badanie układów dynamicznych, ale wykazujących stacjonarność w obrębie okna analizującego. W związku z powyższym, wynikiem przekształcenia powinien być też czas.

Z pośród wielu transformacji czasowo - częstotliwościowych tylko Krótkoczasowa Transformata Fouriera (ang. Short-Time Fourier Transform - STFT) daje najlepsze rezultaty. STFT jest modyfikacją klasycznej transformaty Fouriera

i polega na pomnożeniu analizowanego sygnału przez odpowiednią funkcję okna analizującego. Jak już wspomniano wcześniej, zakłada się że badany układ w obrębie okna jest stacjonarny, dlatego też przekształcenie Fouriera odzwierciedla charakterystykę częstotliwościową analizowanego sygnału tylko dla analizowanego okna. Następnie operacja ta jest powielana odpowiednio dla kolejnych momentów czasowych, aż do uzyskania pełnej charakterystyki czasowo - częstotliwościowej analizowanego sygnału.

5.2. Przedmiot badań

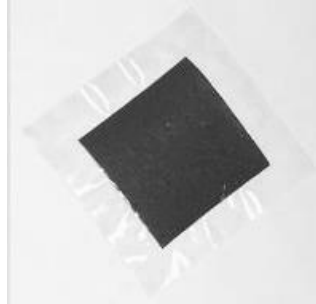
W celu zaimplementowania techniki DEIS do monitoringu pracy ogniów paliwowych zakupiono komercyjną celkę (rys. 9).



Rys. 9. Testowane ogniwo paliwowe.

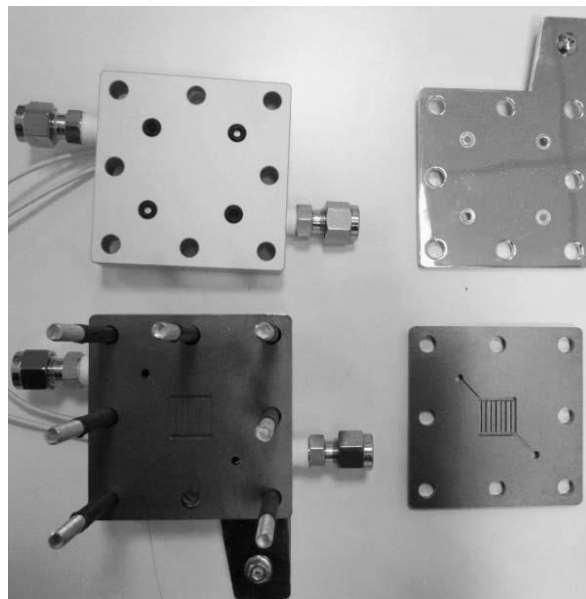
Podczas pomiarów w konfiguracji dwu - i czteroelektrodowej, badaniu poddane ogniwo paliwowe, zasilane bezpośrednio metanolem o aktywnej powierzchni równej 1 cm^2 . Testowane ogniwo zostało wyprodukowane przez Hephass Energy Corporation. Elektrolit stanowiła membrana, wykonana z materiału polimerowego występującego pod nazwą handlową Nafion 115 (grubość $125 \text{ }\mu\text{m}$). Anodę tworzyły: katalizator Pt-Ru, o gęstości nałożenia 2.5 mg/cm^2 oraz warstwa dyfuzyjna przylegająca bezpośrednio do katalizatora, zawierająca 5% wag. politetrafluoroetylen (PTFE). Katalizator katody stanowiła Pt, o gęstości nałożenia 2.5 mg/cm^2 , a warstwa dyfuzyjna zawierała 10% wag. PTFE. Do układu złożonego

z elektrod i membrany (ang. Membrane Electrode Assembly – MEA – rys. 10) przylegały bezpośrednio grafitowe płytki. W sąsiedztwie płytek znajdowały się połączone kolektory, a przy nich elementy grzewcze, zapewniające odpowiednią temperaturę pracy (rys. 11).



Rys. 10. Elektrody z membraną.

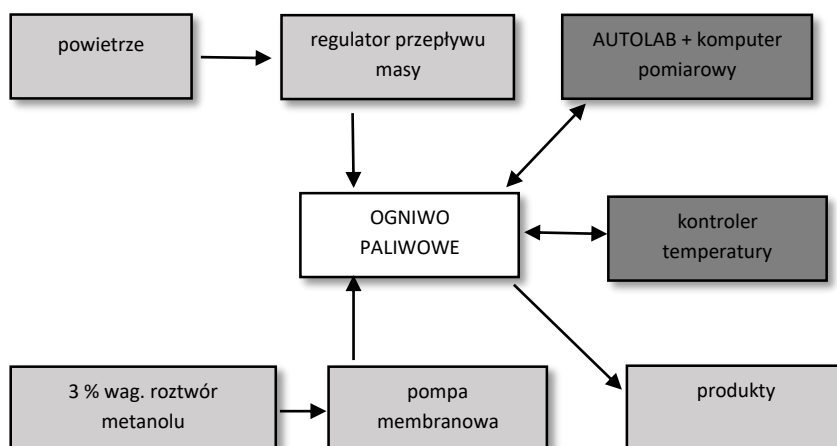
Paliwo oraz utleniacz dostarczano równomiernie do powierzchni naprzeciwległych elektrod, poprzez grafitowe płytki. Kanały, o szerokości i głębokości 1 mm, były równoległe względem siebie. Wodny 3% wag. roztwór metanolu stanowił paliwo do ogniwa, a szybkość jego doprowadzania regulowano za pomocą pompy – firmy KNF, model Stepdos FEM03 18/RC). Jako utleniacz używano powietrze. Jego



Rys. 11. Elementy testowanego ogniwa.

przepływ kontrolowano przez regulator przepływu masy – firmy Brooks MFC 5850E. Reagenty nie były wstępnie podgrzewane przed kontaktem z MEA.

Do pomiarów impedancyjnych w warunkach galwanodynamicznych używano system oparty na potencjostacie/galwanostacie Autolab GPSTAT30 oraz karcie akwizycji danych National Instruments PXI6120. Podczas badań w konfiguracji dwuelektrodowej, elektrodę pracującą stanowiła anoda badanego ogniwa, natomiast katoda pełniła rolę przeciwelektrody oraz elektrody referencyjnej.

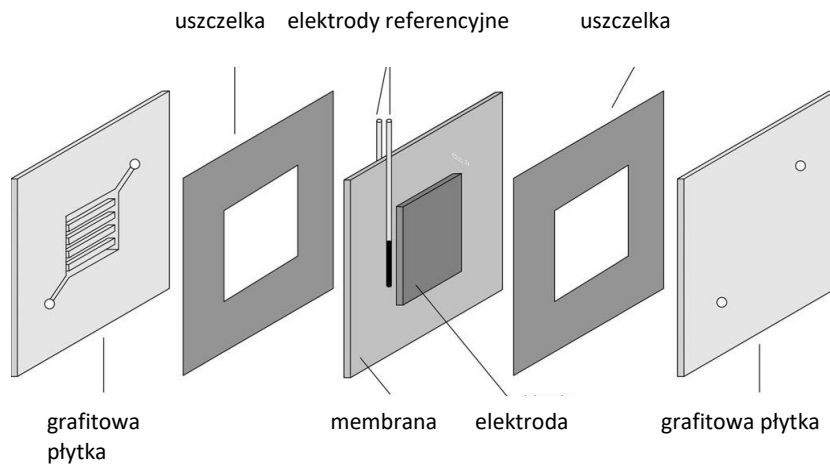


Rys. 12. Schemat blokowy aparatury pomiarowej.

Pierwszą serię przeprowadzono w konfiguracji dwuelektrodowej z zastosowaniem techniki DEIS. Otrzymane zmiany globalnej charakterystyki impedancyjnej w funkcji parametrów determinujących wydajność pracy ogniwa porównano z wynikami otrzymanymi techniką polaryzacji stałoprądowej i Elektrochemiczną Spektroskopią Impedancyjną. Do pomiarów używano system oparty na potencjostacie/galwanostacie Autolab GPSTAT30. Pomiar impedancyjny prowadzono w funkcji Frequency Response Analyzer. Amplituda sygnału wynosiła 10 mV, w zakresie częstotliwości 13.5 kHz – 10 mHz z logarytmicznym rozkładem punktów. Charakterystyki prądowo - napięciowe zostały otrzymane poprzez liniowy wzrost obciążenia ogniwa z prędkością 0.1 mA/s i jednocześnie monitorowanie spadku napięcia pomiędzy okładkami ogniwa. Pomiar poprzedzane były kondycjonowaniem układu przez okres godziny. Kondycjonowanie polegało na doprowadzaniu do badanego układu utleniacza i reduktora z taką szybkością z jaką doprowadzane były reagenty podczas pomiaru. Temperatura kondycjonowanego układu był utrzymywana

na stałym poziomie przez godzinę przed rozpoczęciem pomiaru w planowanej temperaturze. W przypadku pomiarów impedancyjnych ogniwo pracowało z obciążeniem (w większości przypadków równym 120 mA) przez cały okres kondycjonowania układu.

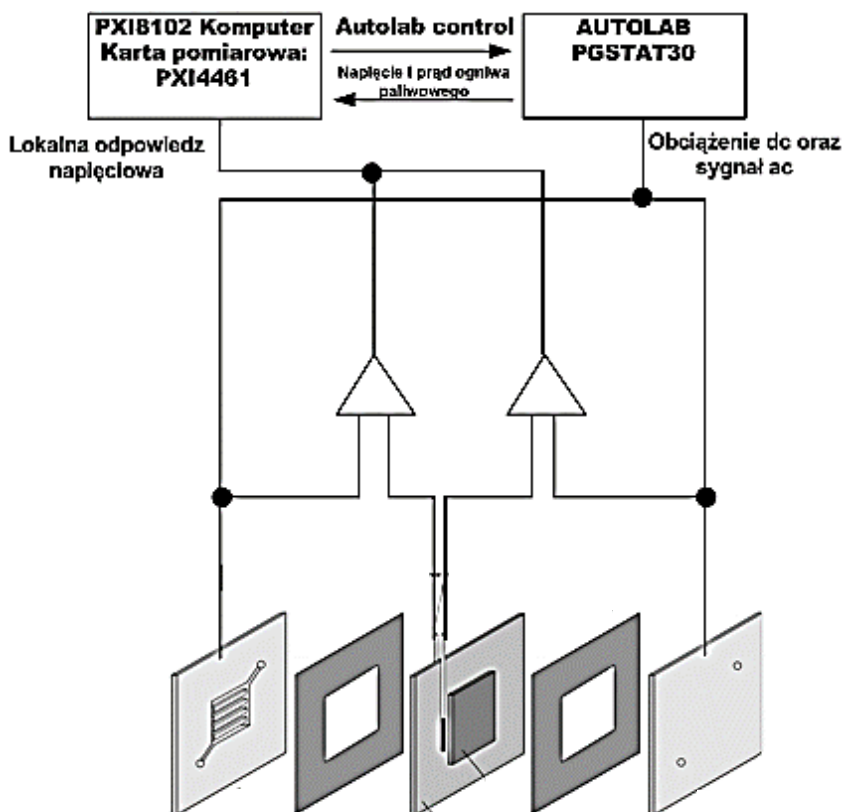
Kolejną serię pomiarów wykonano w konfiguracji czteroelektrodowej. W celu umożliwienia rejestracji indywidualnych potencjałów anody i katody, do ogniwa wprowadzono dwa srebrne druciki ($\varphi = 50 \mu\text{m}$) pokryte chlorkiem srebra, które stanowiły elektrody referencyjne. Umieszczono je po obu stronach membrany, w celu zapewnienia kontaktu elektrolitycznego. Elektrody referencyjne były oddalone od powierzchni katalitycznych anody i katody o minimum $500 \mu\text{m}$. Elektrody zostały oddzielone elektrycznie od innych składników ogniwa paliwowego przez nieprzewodzącą polietylenową uszczelkę. Jedynie membrana umożliwiała kontakt elektryczny pomiędzy nimi. Umieszczenie elektrod referencyjnych przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Schemat umieszczenia elektrod referencyjnych w testowanym ogniwie [130].

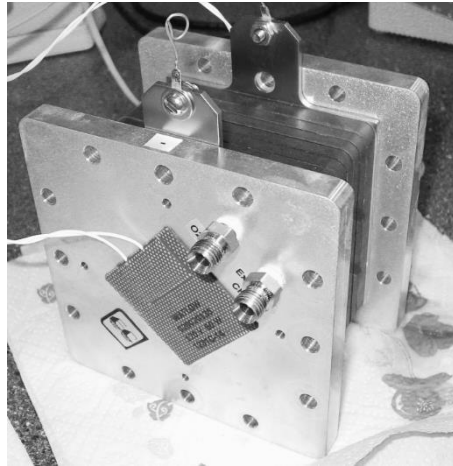
Pomiary wykonywano w trybie galwanostaticznym, jako galwanostat użyto Autolab PGSTAT30. W czasie wszystkich pomiarów, przy pomocy osobnej karty pomiarowej PXI4461 firmy National Instruments, rejestrowano sygnały napięciowe pomiędzy: elektrodami ogniwa, anodą a elektrodą referencyjną oraz katodą a elektrodą referencyjną. Takie rozwiązanie umożliwiło uzyskanie impedancji zarówno

całego ogniwa, jak i każdej z jego elektrod z osobna. Na rys. 14 przedstawiono schemat połączeń elektrycznych ogniwa z układem pomiarowym.



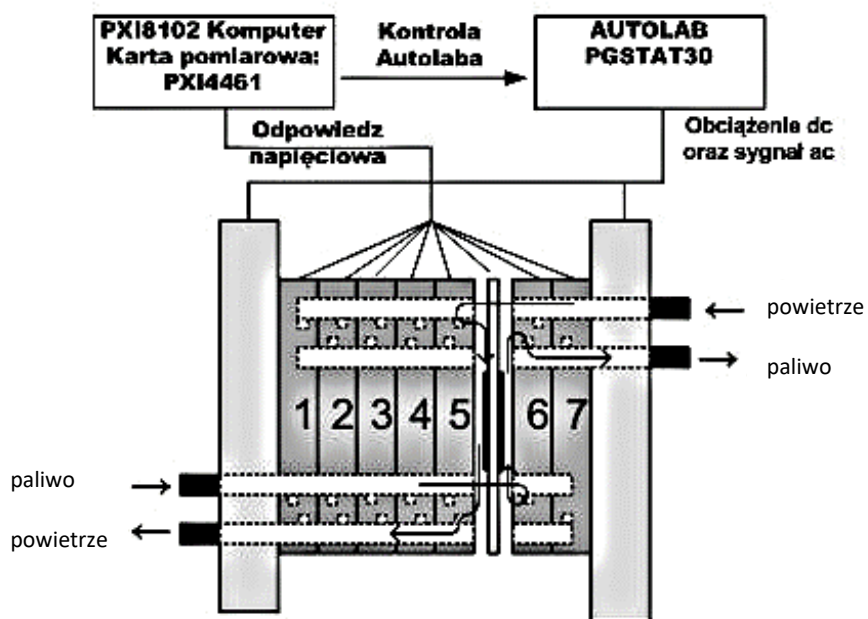
Rys. 14. Schemat połączeń elektrycznych ogniwa paliwowego z układem pomiarowym.

Charakterystyki prądowo - napięciowe anody i katody (z membraną) zostały otrzymane poprzez liniowy wzrost obciążenia ogniwa z prędkością 0.5 mA/s. Do tych pomiarów zostało użyte komercyjne ogniwo firmy Quintech, model EFC-05-02-REF z wbudowaną elektrodą referencyjną od strony anody (elektroda chlorosrebrowa będąca w kontakcie z membraną). Do pomiarów używano system oparty na potencjostacie/galwanostacie Autolab GPSTAT30. Pomiaru poprzedzane były kondycjonowaniem układu przez okres godziny.



Rys. 15. Testowany stos ogniw paliwowych typu DMFC.

Wykonano również serię pomiarów podczas pracy komercyjnego stosu ogniw typu DMFC. Testowany stos wyprodukowany był przez firmę QuinTech. Składał się on z siedmiu pojedynczych celek, a każda z nich miała powierzchnię aktywną równą 50 cm^2 (rys. 14). Elektrolit stanowiła membrana, wyprodukowana z materiału polimerowego Nafion 117. Anodą był katalizator Pt-Ru na nośniku węglowy, o gęstości nałożenia 4 mg/cm^2 . Aktywny materiał elektrodowy katody stanowiła Pt na nośniku węglowy o gęstości nałożenia 4 mg/cm^2 . Temperatura pracy ogniwa była stała i wynosiła 75°C , pomiar temperatury stosu został dokonany za pomocą termopary w okładkach stosu. Wodny roztwór 3% wag. metanolu dostarczano do ogniwa jako paliwo, za pomocą pompy firmy Gilson. Szybkość doprowadzania roztworu alkoholu wynosiła 10 ml/min . Jako utleniacz zostało użyte powietrze doprowadzane z szybkością 1 l/min . Ilość utleniacza i paliwa została tak dobrana, aby przy zwiększonym obciążeniu następował niedobór w dopływie tlenu. Reagenty nie były wstępnie podgrzewane przed kontaktem z MEA. W płytkach bipolarnych znajdowały się rozmieszczone równolegle względem siebie kanały o szerokości i głębokości równej 1 mm . Paliwo i utleniacz dostarczano do pojedynczych celek poprzez centralne kanały dopływowe, natomiast nadmiar mediów oraz produkty reakcji usuwano przez centralne kanały odpływowe. Schemat testowanego stosu ogniw paliwowych został przedstawiony na rys. 16.



Rys. 16. Schemat testowanego stosu ogniw paliwowych typu DMFC.

6. Dynamiczna charakterystyka impedancyjna ogniwa paliwowego otrzymana w konfiguracji dwuelektrodowej

Dotychczas w literaturze fachowej można znaleźć metody cechujące się długim czasem pomiaru, które umożliwiają obserwację wpływu warunków pracy ogniwa paliwowego na jego wydajność. Najczęściej stosowanymi metodami diagnostyki są Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna oraz metoda stacjonarnej krzywej polaryzacyjnej. Jednakże wyniki uzyskiwane wyżej wymienionymi technikami nie są otrzymywane w dynamicznych warunkach eksploatacji, ponieważ wymagają kondycjonowania układu przed rozpoczęciem badań przez minimum godzinę. Działanie to ma na celu utrzymywanie ustalonych warunków pracy układu. Dotychczasowe określenie w jaki sposób dane warunki wpływają na wydajność pracy ogniwa było nie tylko czasochłonne, ale również nie dawało informacji o zjawiskach zachodzących w wyniku zmiany parametrów pracy ogniwa. Otrzymywane w ten sposób wyniki nie uwzględniały dynamiki pracy ogniw paliwowych. Dzięki innowacyjnej metodzie monitoringu pracy ogniw paliwowych, opartej na Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej, możliwe jest rejestrowanie zmian charakterystyk impedancyjnych całego ogniwa w dynamicznych warunkach eksploatacji.

W oparciu o literaturę fachową można wyodrębnić następujące czynniki wpływające na efektywność pracy ogniw paliwowych: ciśnienie, wilgotność i szybkość doprowadzanych reagentów, temperatura pracy oraz efektywne obciążenie ogniwa [69-72,100-105]. W rozdziale tym zostały przedstawione charakterystyki impedancyjne komercyjnego ogniwa paliwowego typu DMFC podczas liniowych zmian temperatury pracy, szybkości doprowadzania reagentów oraz efektywnego obciążenia ogniwa.

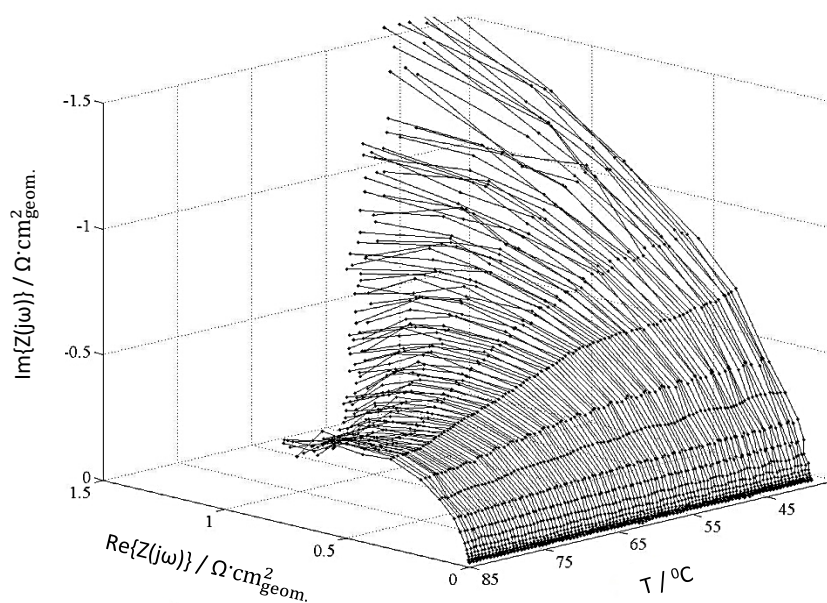
Zmiany temperatury

Zmiany temperatury pracy mają odzwierciedlenie w zmianach impedancji całego układu:

$$Z(j\omega,t) = f(j\omega, T(t)) \quad (40)$$

Na rys. 17 przedstawiono zmiany charakterystyk impedancyjnych ogniwa typu DMFC wraz z liniowym spadkiem temperatury w zakresie od 85°C do 40°C i z szybkością 1°C/min. Obciążenie ogniwa podczas eksperymentu było stałe i wynosiło

120 mA/cm². Pomiary prowadzono przy stałej szybkości przepływu powietrza i paliwa równej odpowiednio 13.5 ml/min i 0.11 ml/min (przy zadanym obciążeniu współczynnik dla doprowadzanego roztworu metanolu wynosi 8.46, a dla powietrza 6.03). Jak można zauważyć na podstawie rys. 17, charakterystyki impedancyjne wraz ze spadkiem temperatury zmieniają średnice łuku. Wielkość impedancji w niewielkim stopniu zależy od temperatury w przedziale 70 – 85°C. Ogniwo paliwowe z elektrolitem w postaci polimerowej membrany osiąga najlepsze parametry elektryczne pracując w przedziale temperatur 70 – 80°C [101-103]. Utrzymywanie temperatury pracy ogniwa paliwowego w tym zakresie wpływa pozytywnie na zwiększenie szybkości reakcji, jak też na zmniejszenie energii aktywacji procesów zachodzących na elektrodach.

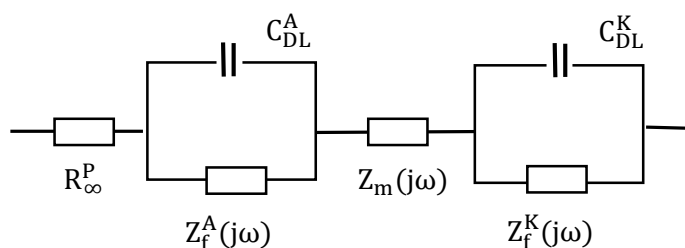


Rys. 17. Impedancjogram ogniwa DMFC uzyskany podczas zmian temperatury pracy.

Temperatura ma również istotny wpływ na odpowiednie nawilżenie polimerowej membrany oraz na obieg wody w układzie. Zbyt wysoka temperatura pracy ogniwa powoduje mały stopień nawilżenia stałego elektrolitu, czego następstwem jest zanik przewodnictwa jonowego. Również zbyt wysoka temperatura pracy ogniwa może prowadzić do mechanicznego uszkodzenia membrany poprzez zwiększenie prężności pary wodnej zawartej w polimerze. Ponadto wraz ze wzrostem temperatury nasila się zjawisko crossover metanolu [69-72]. Jego występowanie w dużej mierze zależy od rodzaju elektrolitu, lecz pełna geneza zjawiska crossover nie

została do końca wyjaśniona. Nie zawsze podczas eksploatacji ogniwa można zaobserwować wpływ tego procesu na wydajność pracy. Z drugiej strony, zbyt niska temperatura pracy zwiększa energię aktywacji zachodzących w nim procesów. Tym samym zmniejsza się szybkość reakcji elektrodowych oraz zmniejsza się prężność pary wodnej, czego następstwem może być zbyt duża ilość wody w pracującym układzie. Powoduje to utrudniony dostęp gazów reakcyjnych do warstwy katalizatorów poprzez gromadzenie się wody w warstwie dyfuzyjnej. Gromadzenie wody w kanałach przepływowych może powodować wzrost różnicy ciśnień pomiędzy wlotem a wylotem gazów z układu [112-114].

W celu poprawnej interpretacji wyników eksperymentów istotne jest dopasowanie modelu zastępczego do badanego obiektu. Na podstawie zmian parametrów obwodu zastępczego można zrozumieć zjawiska zachodzące w ogniwach paliwowych [134]. Li i Pickup [118] uważają, iż charakterystyka impedancyjna całego ogniwa paliwowego związana jest z takimi wielkościami jak: rezystancja przeniesienia ładunku, rezystancja membrany i kontaktu pomiędzy fazami, rezystancja związana z transportem utleniacza i paliwa, pojemność podwójnej warstwy oraz pseudopojemność faradajowska. Najczęściej stosowany schemat zastępczy [51] do analizy widm impedancyjnych całego ogniwa widnieje na rys. 18A.



Rys. 18A. Układ zastępczy reprezentujący ogniwo paliwowe ($Z_f^A(j\omega)$ – impedancja faradajowska anody; $Z_f^K(j\omega)$ - impedancja faradajowska katody; C_{DL}^A - pojemność podwójnej warstwy anody; C_{DL}^K – pojemność podwójnej warstwy katody; $Z_m(j\omega)$ – impedancja membrany; R_{∞}^P - pozostałe rezystancje np. kontakt, połączenia elektryczne).

W zastosowanym zakresie częstotliwości impedancja membrany może być w przybliżeniu reprezentowana przez rezystor:

$$Z_m(j\omega) \cong R_m \quad (41)$$

gdzie: R_m – rezystancja membrany

W najprostszym przypadku, gdy anoda oraz katoda są reprezentowane przez układy zastępcze z jedną stałą czasową, to wielkości impedancji elektrod opisane są następującymi wzorami:

$$Z_A = \frac{Z_f^A}{1 + j\omega C_{DL}^A Z_f^A} = \frac{R_{ct}^A}{1 + j\omega C_{DL}^A R_{ct}^A} \quad (42)$$

$$Z_K = \frac{Z_f^K}{1 + j\omega C_{DL}^K Z_f^K} = \frac{R_{ct}^K}{1 + j\omega C_{DL}^K R_{ct}^K} \quad (43)$$

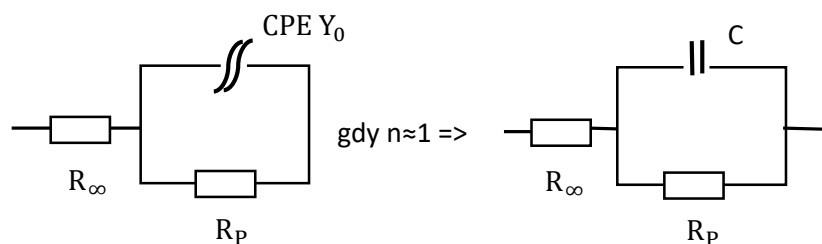
$$Z_{OP} = Z_A + Z_K + Z_m \quad (44)$$

gdzie: Z_{OP} – impedancja ogniwa paliwowego; Z_A – impedancja anody; Z_K – impedancja katody; R_{ct}^A – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji anodowej; R_{ct}^K – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji katodowej.

W przypadku, gdy $j\omega \cdot C_{DL}^K \cdot R_{ct}^K \ll 1$, to wartość stałej czasowej katody jest bardzo mała, co oznacza, że impedancja anody jest wielkością determinującą globalną impedancję ogniwa paliwowego. Z drugiej strony, gdy $j\omega \cdot C_{DL}^A \cdot R_{ct}^A \ll 1$, to wielkość stałej czasowej anody jest znikomo mała i nie ma znaczącego wpływu na wartość impedancji całego ogniwa. Rozważając sytuację, gdy wielkość $j\omega \cdot C_{DL}^K \cdot R_{ct}^K \cong j\omega \cdot C_{DL}^A \cdot R_{ct}^A$, wtedy wielkość impedancji całego ogniwa opisana jest następującym wzorem:

$$Z_{OP} = \frac{R_{ct}^A}{1 + j\omega C_{DL}^A R_{ct}^A} + \frac{R_{ct}^K}{1 + j\omega C_{DL}^K R_{ct}^K} = \frac{R_{ct}^A + R_{ct}^K}{1 + j\omega R_{ct} C_{DL}} \quad (45)$$

W powyższym przypadku R_∞ może reprezentować nie tylko sumę rezystancji membrany i kontaktów, ale również w jej skład może wchodzić znikomo mała rezystancja przeniesienia ładunku reakcji anodowych (gdy $j\omega \cdot C_{DL}^A \cdot R_{ct}^A \ll 1$) lub katodowych (gdy $j\omega \cdot C_{DL}^K \cdot R_{ct}^K \ll 1$). Reasumując, przedstawiony na rys. 18A układ zastępczy może w powyższych sytuacjach być zastąpiony układem zastępczym z jedną stałą czasową (rys.18B).



Rys. 18B. Układ zastępczy opisujący widma impedancyjne ogniwa paliwowego ($R_{\infty} = R_{\infty}^p + R_m$ – suma rezystancji elektrolitu, połączeń i kontaktów, R_p – rezystancja przeniesienia ładunku, CPE Y_0 – element stałofazowy; n – współczynnik niedoskonałości elementu; C – pojemność elektryczna).

Przedstawiony na rys. 18B układ zastępczy ma charakter ogólny i na jego podstawie nie można wnioskować o zmianach zachodzących indywidualnie na katodzie i anodzie, ponieważ procesy te są rozpatrywane łącznie.

Analizę widm impedancyjnych przeprowadzono przy użyciu programu ZSimpWin 3.21. W układzie zastępczym początkowo zastosowano element stałofazowy CPE zamiast kondensatora. W przypadku porowatych elektrod widoczny jest wpływ geometrii na uzyskane widma impedancyjne, ponieważ są one zniekształcone [135]. Zastosowanie kondensatora w układzie zastępczym jest możliwe, gdy powierzchnie elektrod są gładkie lub gdy współczynnik n elementu stałofazowego równy jest prawie jedności. Element stałofazowy związany jest z niedoskonałością powierzchni. Zastosowanie tego elementu jest dużym uproszczeniem, ale jego sens fizykochemiczny jest niejasny. Gdy wielkość n CPE zbliża się do jedności, to element przypomina coraz bardziej idealny kondensator ($n=1$). W przypadku gdy n dąży do zera, element stałofazowy przyjmuje cechy idealnego opornika ($n=0$). Element stałofazowy staje się podobny właściwościami do idealnej celki indukcyjnej gdy n dąży do -1 ($n=-1$). W prezentowanym układzie zastępczym (rys. 18B), element stałofazowy można zastąpić kondensatorem, zgodnie z powyższymi wzorami [136]:

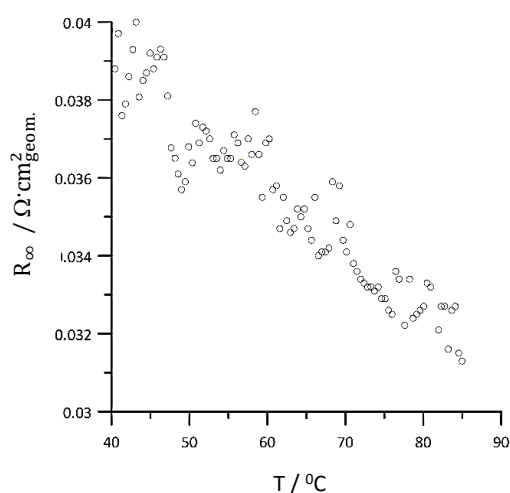
$$Y_{CPE} = (j\omega)^n Y_0 \quad (46)$$

$$\text{gdy } n \approx 1, \text{ to } Y_0 = C \quad (47)$$

$$\text{z czego wynika: } Y_{CPE} \approx j\omega C \quad (48)$$

gdzie: Y_{CPE} – admitancja elementu stałofazowego, ω – częstość kołowa, n – współczynnik niedoskonałości elementu, Y_0 – stała charakteryzująca element stałofazowy, C – pojemność idealnego kondensatora.

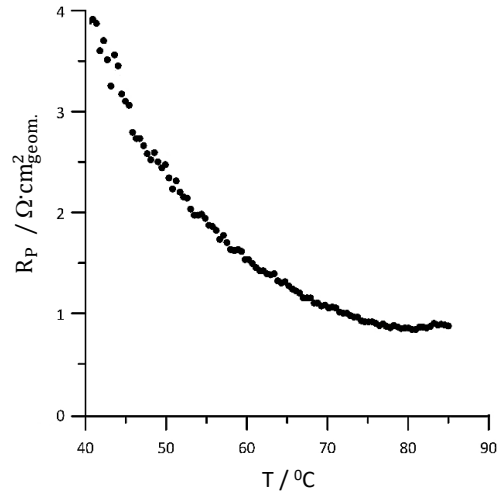
Wielkość R_{∞} określa rezystancję materiału pomiędzy elektrodami. Według danych literaturowych [107,118,137-142] region wysokich częstotliwości na widmach impedancyjnych odpowiada sumie rezystancji kontaktu porowatych elementów składowych oraz ich rezystancji wewnętrznych. Do elementów porowatych można zaliczyć między innymi: membranę, warstwy katalizatorów, grafitowe płytki oraz warstwy wspomagające pracę ogniwa paliwowego. Jednakże dominującą składową jest opór związany z transportem ładunku przez membranę. Jeżeli zostaną wyeliminowane duże opory kontaktów warstw to R_{∞} jest praktycznie równe wielkości rezystancji membrany elektrolitycznej. Wielkość R_p związana jest z rezystancją przeniesienia ładunku reakcji anodowej i / lub katodowej. Niemożliwe jest określenie, która z reakcji ma większy wpływ na zmianę impedancji ogniwa w funkcji temperatury, ponieważ jak już wspomniano, otrzymane impedancjogramy stanowią sumę impedancji procesów anodowych i katodowych.



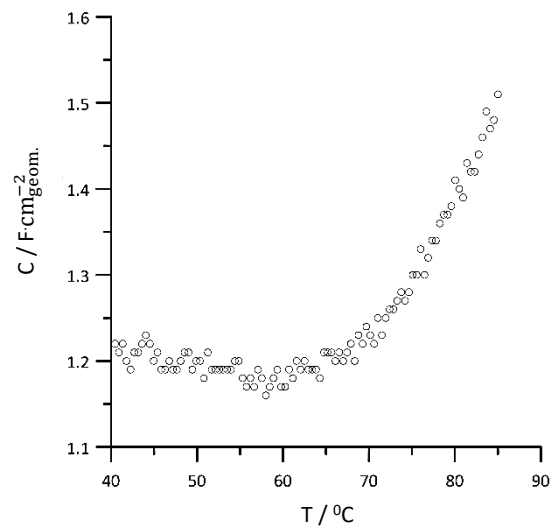
Rys. 19A. Charakterystyka zmian wartości R_{∞} w zależności od temperatury pracy ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.

Na rys. 19A i 19B przedstawiono zmiany wielkości R_{∞} i R_p w funkcji zmian temperatury. Na rys. 19A widoczny jest spadek wielkości rezystancji wewnętrznej ogniwa wraz ze wzrostem temperatury pracy. Decydujący wpływ ma wartość rezystancji membrany, która maleje, co wynika ze wzrostu ruchliwości jonów wraz ze wzrostem temperatury. Na rys. 19B widoczny jest gwałtowny spadek wielkości R_p wraz ze wzrostem temperatury, aż do około 60°C. Opisana sytuacja może wskazywać na zmniejszanie się energii aktywacji reakcji elektrodowych oraz na wzrost szybkości

reakcji. Na rys. 20 przedstawiono wpływ temperatury na wielkość pojemności ogniwa paliwowego. Analizując widma obwodem zastępczym R(QR), wielkość n zbliżała się do jedności, uznano więc, że charakter elementu stałofazowego zbliżony jest właściwościami do idealnego kondensatora. Mając to na uwadze do dalszych analiz widm impedancyjnych użyto parametr kondensatora C . Na rys. 20 wielkość pojemności utrzymuje się na stałym poziomie w przedziale temperatur 40 – 65°C. Powyżej 65°C następuje gwałtowny wzrost wartości C , pojemność właściwa



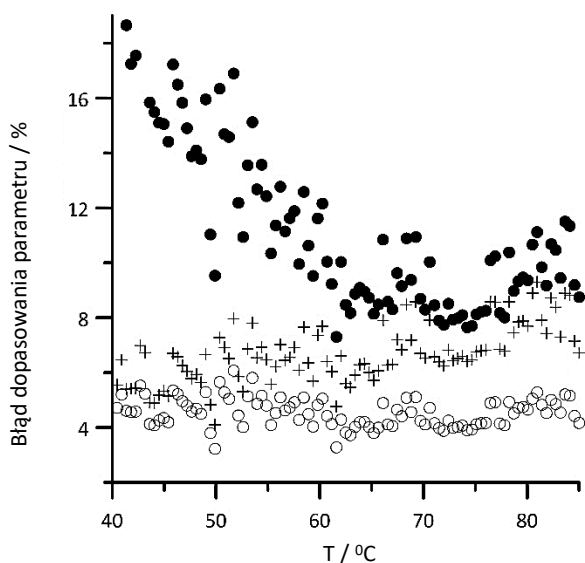
Rys. 19B. Charakterystyka zmian wartości R_p w zależności od temperatury pracy ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.



Rys. 20. Charakterystyka zmian wartości C w zależności od temperatury pracy ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.

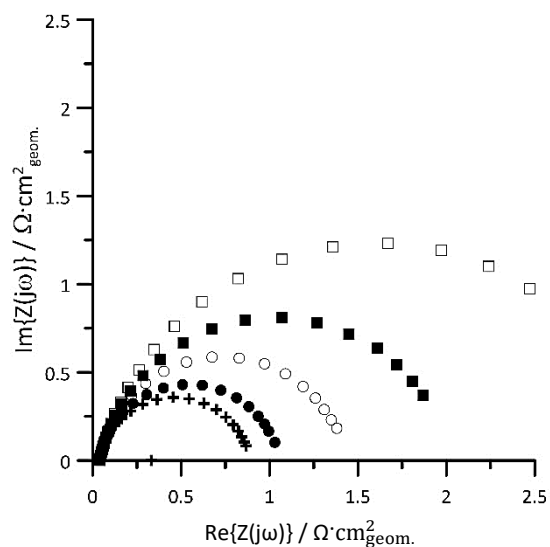
metalicznej elektrody niepokrytej tlenkami powierzchniowymi jest większa niż elektrody utlenionej powierzchniowo. Na wielkość pojemności może mieć wpływ również zmiana pokrycia powierzchni anody w wyniku zaadsorbowania produktów pośrednich reakcji utleniania metanolu. Interpretacja wyników uzyskanych w konfiguracji dwuelektrodowej jest niemożliwa, gdyż widma reprezentują całe ogniwo paliwowe, bez uwzględnienia zachowania poszczególnych elektrod.

Do analizy widm impedancyjnych użyto układ zastępczy przedstawiony na rys. 18B. Dopasowanie widm było na poziomie $\chi^2 \sim 10^{-3}$. Rozkład χ^2 to rozkład zmiennej losowej, która stanowi sumę k kwadratów niezależnych zmiennych losowych o standardowym rozkładzie normalnym. Liczbę naturalną k nazywa się liczbą stopni swobody rozkładu zmiennej losowej [143].



Rys. 21. Błędy dopasowania parametrów obwodu zastępczego: (○) błąd dopasowania wielkości R_{∞} ; (●) błąd dopasowania wartości R_p ; (+) błąd dopasowania wartości C.

Statystyczna wiarygodność dopasowania parametrów obwodu zastępczego ukazanego na rys. 18B do widm impedancyjnych przedstawionych na rys. 17 została zaprezentowana na rys. 21. Błąd dopasowania wielkości R_{∞} i C utrzymuje się na stałym poziomie, natomiast błąd dopasowania wielkości R_p maleje wraz ze wzrostem temperatury. W świetle przyjętych uproszczeń oraz pomijając impedancję dyfuzji reagentów, wyznaczone błędy dopasowania kształtują się na poziomie akceptowalnym. Przyjęty model $R_{\infty}(CR_p)$ najlepiej opisuje badane procesy elektrodowe w przedziale temperatur od 60 do 85°C.

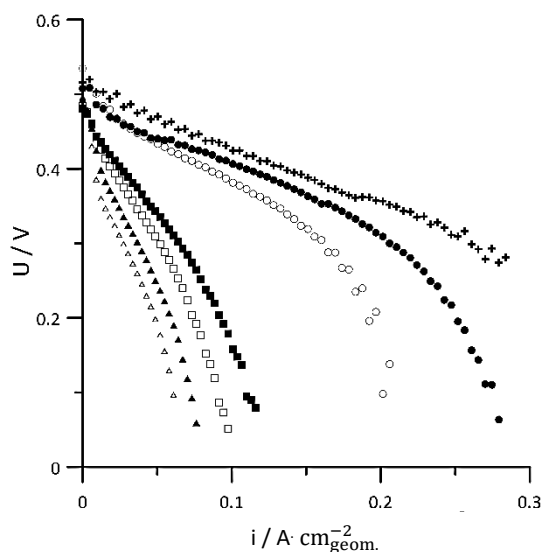


Rys. 22. Widma impedancyjne otrzymane klasyczną techniką EIS dla następujących temperatur pracy ogniwa DMFC: (□) 40°C; (■) 50°C; (○) 60°C; (●) 70°C; (+) 80°C.

Na rys. 22. zostały ukazane widma impedancyjne otrzymane klasyczną techniką EIS w zakresie częstotliwości 13.5 kHz – 10 mHz. Każdy pomiar poprzedzany był godziną stabilizacją warunków pracy: obciążenie ogniwa było równe $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, szybkość doprowadzanego paliwa do ogniwa wynosiła 0.11 ml/min, natomiast powietrza 13.5 ml/min. Każdy pomiar prowadzony był w innej temperaturze pracy: 40°C, 50°C, 60°C, 70°C i 80°C. Widma uzyskane klasyczną techniką zmiennoprądową ukazują, że średnice łuków widm w układzie Nyquista maleją wraz ze wzrostem temperatury.

Otrzymane techniką EIS wyniki skonfrontowano z krzywymi polaryzacyjnymi $U = f(I)$ ogniwa paliwowego otrzymanymi w różnych temperaturach pracy. Szybkości doprowadzanych reagentów były równe: 3% wag. roztwór metanolu – 0.11 ml/min, powietrze – 13.5 ml/min. Charakterystyki te zostały przedstawione na rys. 23.

Charakterystyki prądowo - napięciowe potwierdzają, że przy obciążeniu ogniwa paliwowego prądem równym $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, optymalna temperatura pracy mieści się w zakresie 70 - 85°C. Poniżej 65°C, można zaobserwować szybki spadek napięcia pomiędzy okładkami ogniwa wraz ze wzrostem obciążenia. Przy temperaturze pracy niższej niż 45°C nie jest możliwe wygenerowanie prądu wyższego niż $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nachylenie krzywych polaryzacyjnych ogniwa paliwowego zwiększa się wraz ze spadkiem temperatury pracy, co potwierdza wyniki uzyskane techniką zmiennoprądową (rys.17). Każdy pomiar poprzedzany był godziną stabilizacją układu.



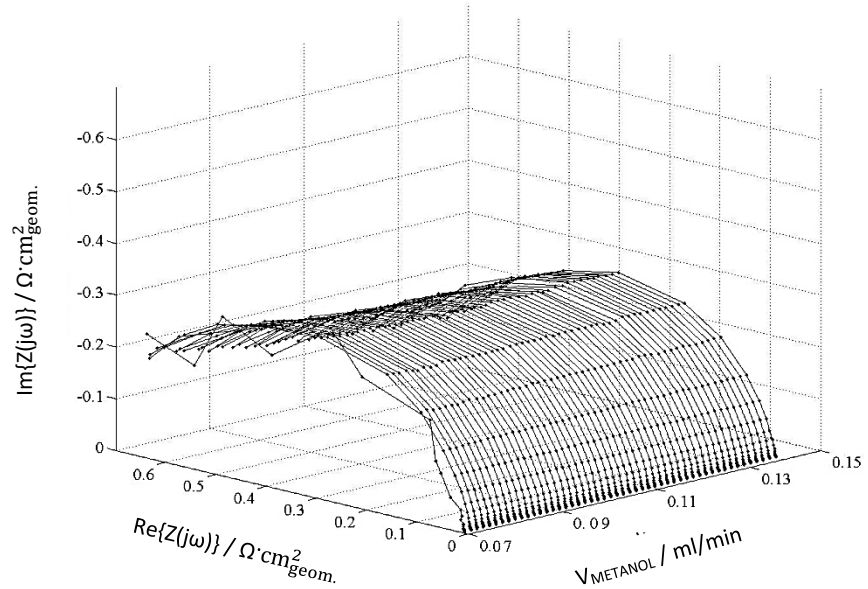
Rys. 23. Wpływ temperatury pracy na charakterystyki prądowo - napięciowe ogniwa DMFC: (▲) 25°C; (△) 35°C; (□) 45°C; (■) 55°C; (○) 65°C; (●) 75°C; (+) 85°C.

Zmiany przepływu strumienia metanolu

W celu uzyskania dużych sprawności pracy ogniw paliwowych z membraną PEM potrzebne jest określenie optymalnych szybkości przepływu reagentów i dobór optymalnej wartości ciśnienia panującego w układzie podczas jego eksploatacji. Zbyt niskie ciśnienie lub też zbyt mała szybkość przepływu reagentów może powodować niedostateczną ich ilość w procesach anodowych lub katodowych. Powoduje to straty stężeniowe, występujące przy dużym obciążeniu ogniwa paliwowego. Z drugiej strony, zbyt wysokie ciśnienie, czy też zbyt duża szybkość przepływu paliwa, może prowadzić do zwiększania przenikania metanolu przez membranę do katody, powodując powstawanie mieszanego potencjału przy warstwie katalitycznej [70-72,100].

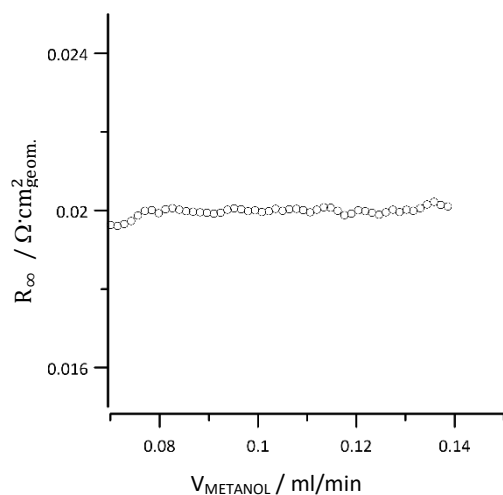
Impedancjogramy zostały otrzymane podczas zmiennej szybkości doprowadzania paliwa. Przyspieszenie przepływu roztworu metanolu było równe $1.7 \cdot 10^{-5}$ ml/s². Pomiar prowadzono w stałej temperaturze 75°C i przy stałej szybkości przepływu powietrza równej 13.5 ml/min (współczynnik dla doprowadzonego powietrza wynosił 6.03), z obciążeniem komórki równym $i = 120$ mA·cm⁻². W badanym zakresie szybkości doprowadzania paliwa brak jest widocznych zmian w charakterystykach impedancyjnych (minimalny współczynnik dla doprowadzanego paliwa wynosił 5.26). Podobne wyniki otrzymał Oedegaard [70], który również

zaobserwował nieznaczny wpływ szybkości przepływu metanolu na globalną impedancję ogniwa, przy obciążeniu równym 100 mA/cm^2 , podczas zmian szybkości przepływu 1M roztworu metanolu w zakresie $0.5 - 15 \text{ ml/min}$. Wyniki uzyskał poprzez zastosowanie klasycznej techniki EIS.

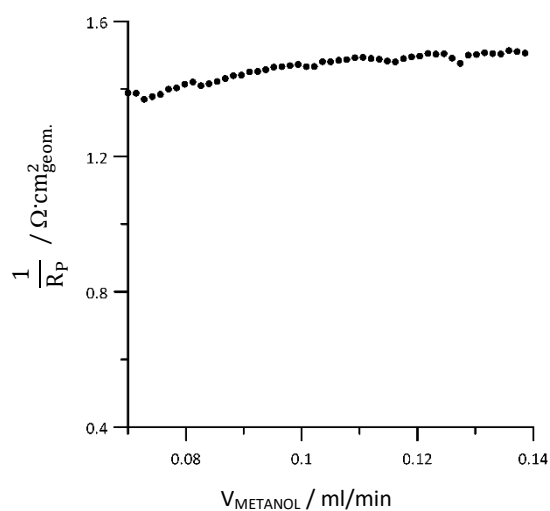


Rys. 24. Impedancjogram DMFC otrzymany dla zmiennego przepływu metanolu podczas pracy ogniwa.

Na rys. 25 widoczna jest stała wartość wielkości R_{∞} w całym zakresie zmian szybkości doprowadzania paliwa, oznacza to, że ilość doprowadzonego roztworu metanolu nie wpływa na wartość rezystancji membrany.



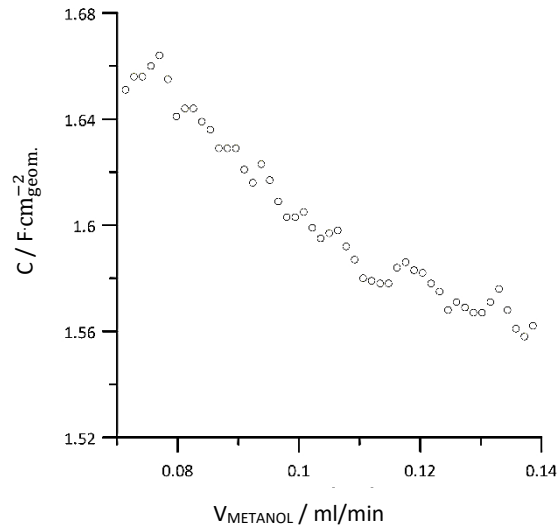
Rys. 25. Charakterystyka zmian wartości R_{∞} w zależności od szybkości doprowadzanego paliwa do ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.



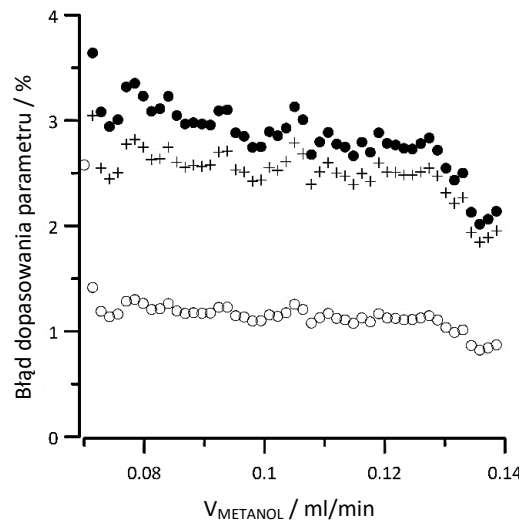
Rys. 26. Charakterystyka zmian wartości $1/R_p$ w zależności od szybkości doprowadzanego paliwa do ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.

Rezystancja $1/R_p$ wraz ze wzrostem przepływu od 0.07 ml/min do 0.14 ml/min zmienia się liniowo. Wzrost szybkości przepływu metanolu nie zmienia w sposób drastyczny wielkości R_p , dlatego impedancjogram na rys. 24 nie wykazuje znaczących zmian impedancji.

Na rys. 27 widoczny jest spadek pojemności wraz ze wzrostem szybkości dostarczanego paliwa do ogniwa. Możliwe, że związane jest to ze wzrostem szybkości adsorpcji produktów pośrednich reakcji utleniania metanolu na powierzchni katalizatora lub / i zwiększenie pokrycia katalizatora tlenkami powierzchniowymi. Ze względu na analizę widm impedancyjnych całego ogniwa nie możliwa jest pełna interpretacja otrzymanych wyników.

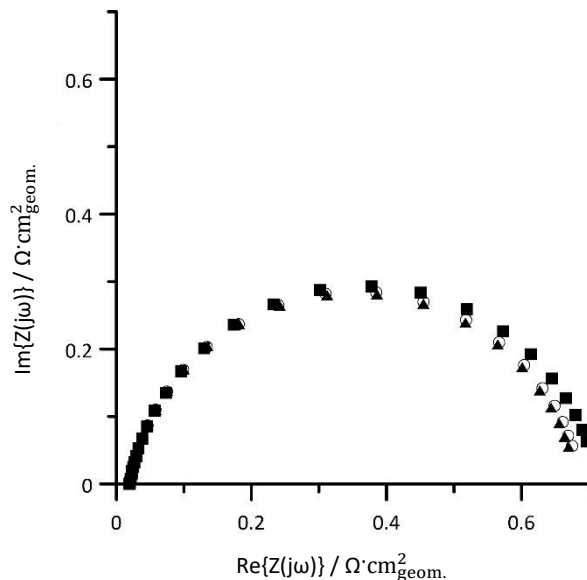


Rys. 27. Charakterystyka zmian wartości C w zależności od szybkości doprowadzanego paliwa do ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.



Rys. 28. Błędy dopasowania parametrów obwodu zastępczego: (○) błąd dopasowania wielkości R_{∞} ; (●) błąd dopasowania wartości R; (+) błąd dopasowania wartości C.

Do analizy widm impedancyjnych został użyty układ zastępczy przedstawiony na rysunku 18B. Dopasowanie widm było na poziomie $\chi^2 \sim 10^{-3}$. Na rys. 28 zostały przedstawione błędy dopasowania parametrów układu zastępczego (rys. 18B). Błędy są na bardzo małym poziomie, co świadczy o bardzo dobrym stopniu dopasowania wszystkich trzech parametrów.

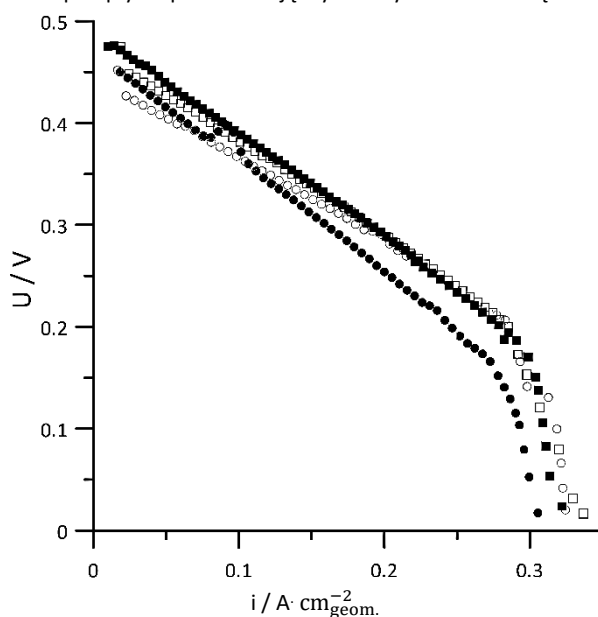


Rys. 29. Wpływ szybkości doprowadzanego paliwa do ogniwa DMFC na widma impedancyjne otrzymane klasyczną techniką EIS: (■) 0.09 ml/min; (○) 0.11 ml/min; (▲) 0.13 ml/min.

Na rys. 29 przedstawiono widma uzyskane klasyczną techniką EIS. Każdy pomiar poprzedzany był godziną stabilizacją warunków pracy: obciążenie ogniwa było równe 120 mA/cm^2 , szybkość doprowadzanego powietrza do ogniwa wynosiła 13.5 ml/min , a temperatura pracy 75°C . Do ogniwa dostarczano paliwo z różną szybkością dla każdego pojedynczego pomiaru i wynosiła ona: 0.09 ml/min , 0.11 ml/min i 0.13 ml/min . Widma przedstawione na rys. 29. nieznacznie różnią się od siebie pomimo zmiany szybkości dostarczanego 3 % wag. roztworu metanolu.

Powyższe wyniki, uzyskane techniką DEIS, zostały porównane z krzywymi polaryzacyjnymi przeprowadzonymi w tych samych warunkach pracy ogniwa. Dla każdej charakterystyki prądowo - napięciowej szybkość przepływu roztworu metanolu była inna i wynosiła: 0.09 ml/min , 0.11 ml/min , 0.13 ml/min oraz 0.15 ml/min . Początkowe różnice w charakterystykach $U = f(I)$ dla różnych szybkości przepływu zanikają, gdy obciążenie ogniwa jest równe lub większe od $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dla wartości

stałego obciążenia ogniwa paliwowego nachylenie krzywych polaryzacyjnych jest praktycznie takie same, oznacza to, że $(\frac{du}{di})_{i,\omega \rightarrow 0} \approx Z(j\omega \rightarrow 0)$ nie zależy od szybkości przepływu paliwa. Charakterystyki prądowo – napięciowe (rys. 30) uzyskane dla różnych szybkości przepływu potwierdzają wyniki uzyskane techniką DEIS.

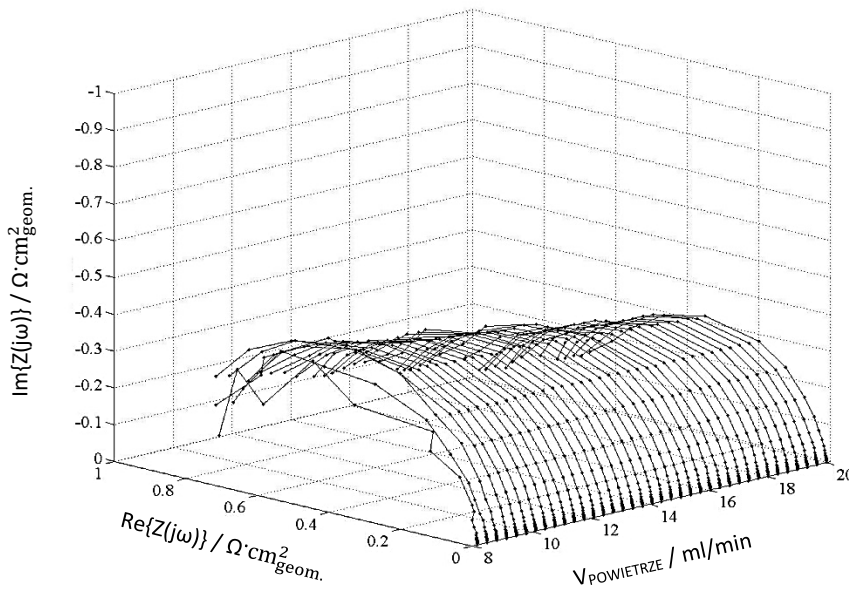


Rys. 30. Wpływ szybkości doprowadzanego paliwa na charakterystykę prądowo -napięciową ogniwa DMFC (o) 0,09 ml/min; (●) 0,11 ml/min;(■) 0,13 ml/min; (□) 0,15ml/min.

Zmiany przepływu strumienia powietrza

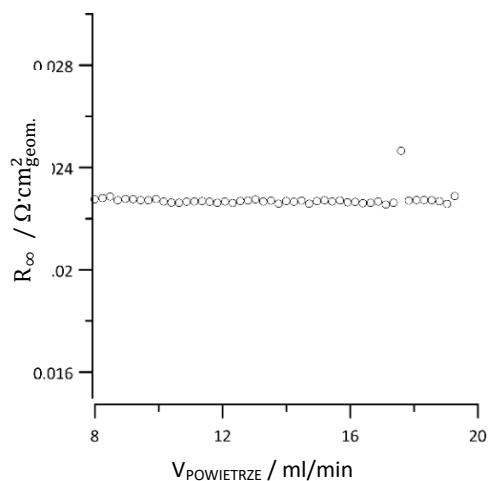
W kolejnym etapie badano wpływ szybkości doprowadzania utleniacza na wydajność pracy ogniwa paliwowego. Podobnie jak w przypadku badania wpływu szybkości przepływu paliwa, przeprowadzono pomiary techniką DEIS, EIS oraz pomiary stałoprądowe, mające na celu ich weryfikację. Pomiary techniką DEIS zostały przeprowadzone w optymalnej temperaturze pracy równej 75°C, przy stałej szybkości doprowadzanego paliwa równej 0.11 ml/min (współczynnik stechiometryczny równy 8.27) przy obciążeniu równym 120 mA/cm². Powietrze doprowadzano z przyśpieszeniem równym 5.5·10⁻⁵ ml/s² (minimalny współczynnik dla powietrza wynosił 3.57). Otrzymane impedancjogramy przedstawiono na rys. 31. Zmiany szybkości doprowadzanego utleniacza mają większy wpływ na impedancję globalną ogniwa niż szybkość doprowadzania paliwa. Średnice łuków charakterystyk

impedancyjnych zmniejszają się wraz ze wzrostem szybkości doprowadzanego powietrza aż o 20%.

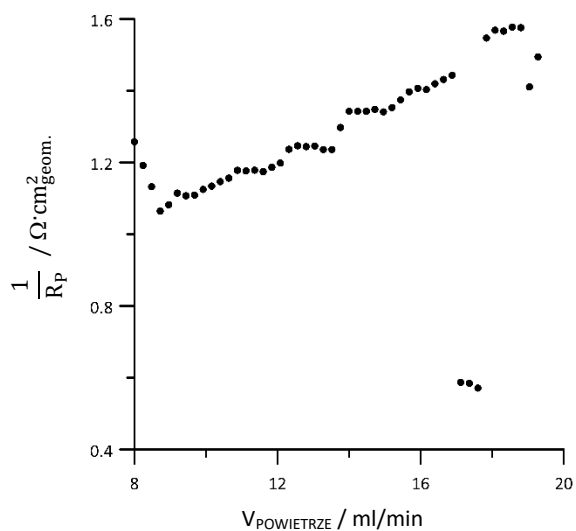


Rys. 31. Impedancjogram ogniwa DMFC otrzymany dla zmiennego przepływu powietrza podczas jego eksploatacji.

Analizę widm impedancyjnych przeprowadzono w oparciu o schemat zastępczy widoczny na rys. 18B. Dopasowanie widm było na poziomie $\chi^2 \sim 10^{-3}$. Zmiana wartości R_∞ w zależności od szybkości doprowadzanego powietrza została przedstawiona na rys. 32A. Wartość rezystancji komponentów ogniwa (w szczególności membrany) utrzymuje się na stałym poziomie w całym zakresie zmian szybkości doprowadzanego powietrza. Zmiana wartości $1/R_p$ w zależności od szybkości przepływu powietrza została przedstawiona na rys. 32B. Rezystancja przeniesienia ładunku przez granicę elektrolit - katalizator jest zależna od ilości stężenia reagentów na powierzchni katalizatora. Wielkość ta maleje liniowo wraz ze wzrostem ilości dostarczanego powietrza. Początkowe zmiany wartości R_p mogą być zdominowane przez transport reagentów (wielkość współczynnika stechiometrycznego dla powietrza jest mniejsze od 4). Porównując rys. 26 z rys. 32B można zauważyć, że szybkość doprowadzanego powietrza do ogniwa, bardziej determinuje wielkość R_p , niż szybkość doprowadzanego paliwa.

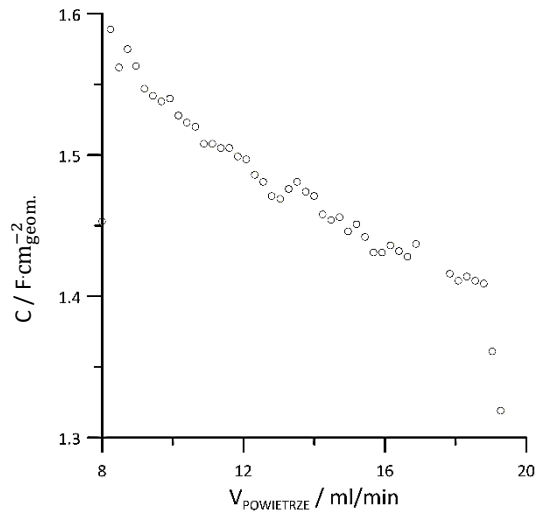


Rys. 32A. Charakterystyka zmian wartości R_∞ w zależności od szybkości doprowadzanego powietrza do ogniwa paliwowego zasilanego metanolem

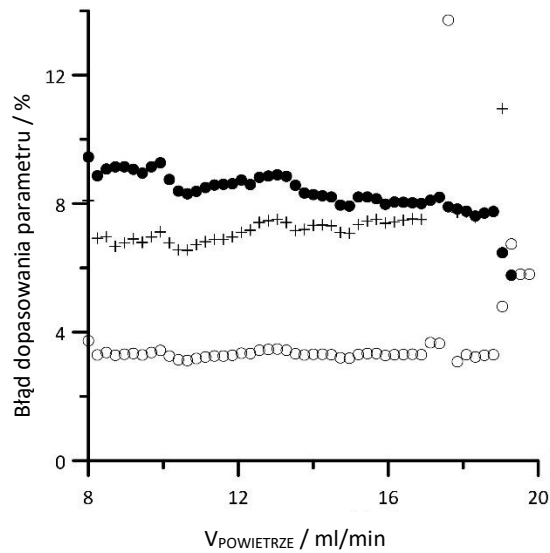


Rys. 32B. Charakterystyka zmian wartości R_P w zależności od szybkości doprowadzanego powietrza do ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.

Na rys. 33 została przedstawiona zmiana pojemności w zależności od ilości doprowadzonego powietrza do ogniwa. Pojemność ogniwa paliwowego maleje wraz ze wzrostem ilości doprowadzanego utleniacza i wykazuje taką samą zależność, jak w przypadku zmian szybkości doprowadzanego paliwa (rys.27) .



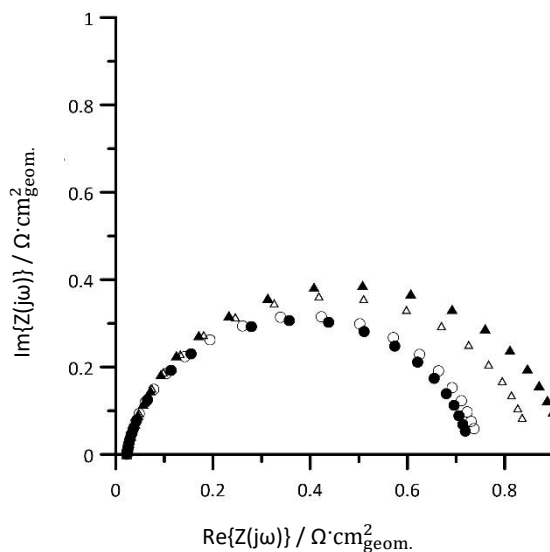
Rys. 33. Charakterystyka zmian wartości C w zależności od szybkości doprowadzanego powietrza do ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.



Rys. 34. Błędy dopasowania parametrów obwodu zastępczego: (o) błąd dopasowania wielkości R_{∞} ; (●) błąd dopasowania wartości R_p ; (+) błąd dopasowania wartości C .

Na rys. 34. zostały przedstawione wartości błędów dopasowania parametrów obwodu zastępczego dla impedancjogramów widocznych na rys. 31. Podobnie jak w poprzednich eksperymentach, największy błąd dopasowania

odpowiada rezystancji R_p . Wartości błędów wskazują na akceptowalne dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych.

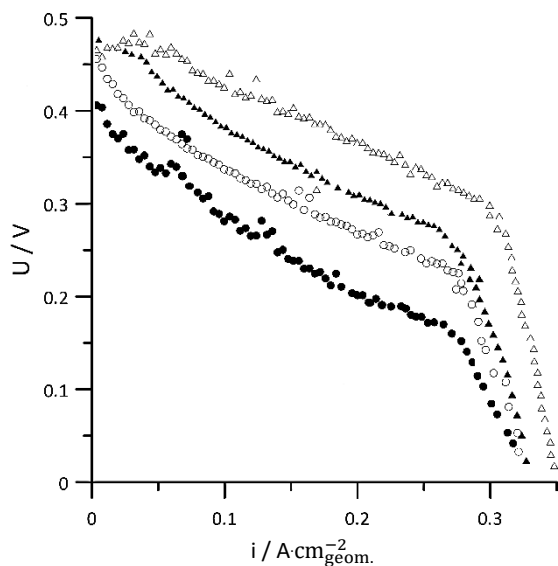


Rys. 35. Wpływ szybkości doprowadzanego powietrza do ogniwa DMFC na widma impedancyjne otrzymane klasyczną techniką EIS: (▲) 8 ml/min; (△) 11 ml/min; (○) 15 ml/min; (●) 19 ml/min.

Na rys. 35 zostały przedstawione widma uzyskane klasyczną techniką EIS. Każdy pomiar poprzedzany był godziną stabilizacją warunków pracy: obciążenie ogniwa było równe $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, szybkość doprowadzanego paliwa do ogniwa wynosiła 0.11 ml/min , a temperatura pracy 75°C . Szybkość powietrza była ustalana dla każdego pojedynczego pomiaru i wynosiła: 10 ml/min , 13 ml/min , 16 ml/min i 19 ml/min . Uzyskane widma na rys. 35 wykazują zmniejszanie się łuku pojemnościowego w układzie Nyquista wraz ze wzrostem szybkości doprowadzanego powietrza.

Analiza krzywych polaryzacyjnych ogniwa paliwowego dla zmiennych szybkości doprowadzanego powietrza potwierdza wyniki uzyskane techniką DEIS. Wykresy $U = f(I)$ zostały przedstawione na rys. 36. Dla każdej charakterystyki prądowo - napięciowej szybkości przepływu powietrza były inne i wynosiły: 8 ml/min , 11 ml/min , 15 ml/min i 19 ml/min . Temperatura pracy była stała i wynosiła 75°C . Każdy pomiar poprzedzany był godzinnym kondycjonowaniem układu. Na rys. 36 widoczna jest nieznaczna różnica w nachyleniu krzywych polaryzacyjnych otrzymanych dla różnych szybkości doprowadzanego powietrza. Otrzymane wyniki $\left(\left(\frac{dU}{dI}\right)_{i,\omega \rightarrow 0} \approx Z(j\omega \rightarrow 0)\right)$ potwierdzają, że wielkości impedancji ogniwa paliwowego

wyznaczone statycznie słabo zależą od szybkości doprowadzania utleniacza. Pomiary stałoprądowe i EIS są zbieżne oraz nie oddają zmian dynamiki pracy ogniwa w skutek zmian szybkości przepływu powietrza. Pomiary wyznaczone w sposób dynamiczny lepiej odzwierciedlają zmiany zachodzące w badanym ogniwie.



Rys. 36. Wpływ szybkości doprowadzanego powietrza na charakterystykę prądowo – napięciową ogniwa DMFC: (●) 8 ml/min; (○) 11 ml/min; (▲) 15 ml/min; (△) 19 ml/min.

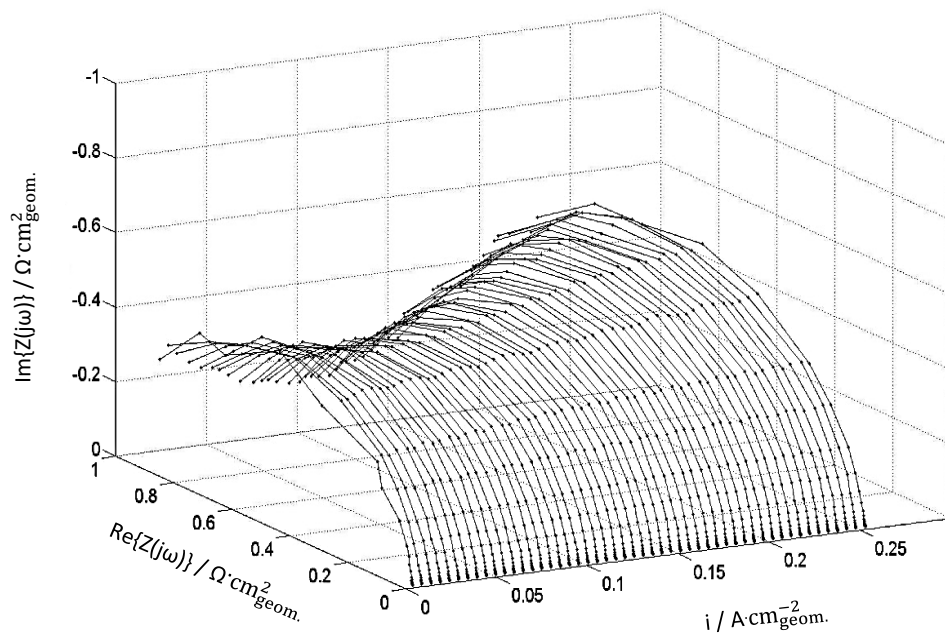
Zmiany obciążenia ogniwa

Ostatnim badanym czynnikiem wpływającym na eksploatację ogniwa było jego obciążenie. Po ustaleniu optymalnych warunków pracy ogniwa przy danym obciążeniu, należało zbadać jaki wpływ na eksploatację ogniwa w danych warunkach ma niewłaściwy pobór prądu elektrycznego.

Poniżej przedstawiono impedancjogram otrzymany techniką DEIS dla warunków: temperatura 75°C, szybkość doprowadzanego powietrza 13.5 ml/min, szybkość doprowadzanego 3% roztworu metanolu 0.11 ml/min. Obciążenie ogniwa zmieniało się liniowo z szybkością 0.003 A/s.

Z analizy impedancjogramu (rys. 37) wynika, że wartość impedancji maleje, aż do osiągnięcia wartości obciążenia ogniwa wynoszącej ok. 70 mA·cm⁻². Po przekroczeniu tej wartości obciążenia, średnica łuku zaczyna rosnąć. Oznacza to, że

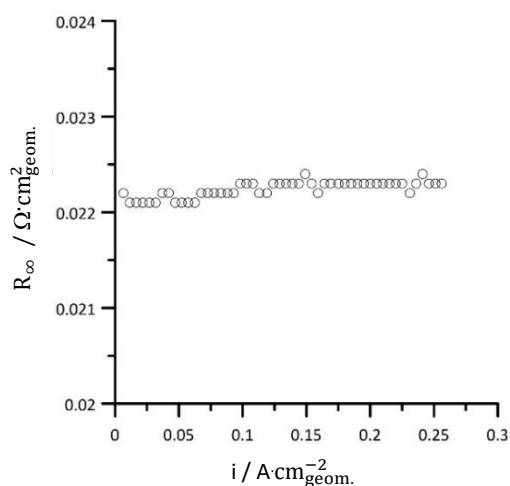
reakcje zachodzące w ogniwie paliwowym pozostają pod kontrolą kinetyczną w zakresie obciążenia ogniwa od $0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $100 - 120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Przy poborze prądu elektrycznego ok. $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ wielkość rezystancji jest dwukrotnie większa, niż przy obciążeniu równym ok. $70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Wzrost rezystancji może być spowodowany zbyt małą ilością dostarczanych reagentów przy dużym wzroście pobieranego prądu z pracującego ogniwa. Stężenie reagentów przy powierzchni katalizatora jest zbyt małe w stosunku do szybkości reakcji elektrodowych. Oznacza to, że reakcje zachodzące w ogniwie paliwowym obciążonym prądem o gęstości powyżej $100-120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, zdominowane są przez transport reagentów. Jednakże dysponując tylko globalną charakterystyką impedancyjną ogniwa, niemożliwe jest określenie, które procesy zachodzące w pracującym ogniwie są najwolniejsze.



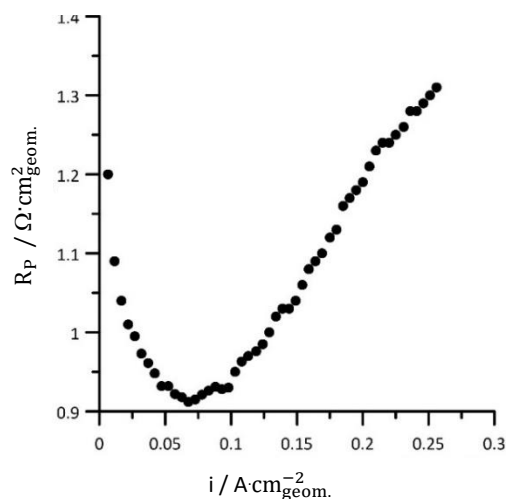
Rys. 37. Impedancjogram ogniwa DMFC wyznaczony dla rosnących gęstości prądu elektrycznego.

Analizę widm impedancyjnych przeprowadzono w oparciu o schemat zastępczy widoczny na rys. 18B. Stopień dopasowania znajdował się na poziomie $\chi^2 \sim 10^{-3}$.

Na rys. 38A został przedstawiony wpływ obciążenia ogniwa na wielkość rezystancji R_{∞} . Wielkość ta utrzymuje się na stałym poziomie podczas wzrostu pozyskiwania prądu elektrycznego z ogniwa paliwowego. Zmiany wartości R_p wraz ze wzrostem obciążenia prądowego ogniwa przedstawiono na rys. 38B. Analiza impedancjogramu z rys. 37 pozwoliła na lepsze określenie przedziału optymalnego obciążenia ogniwa. Rezystancja związana z kinetyką reakcji anodowych i katodowych początkowo zmniejsza swoją wartość, aż do obciążenia ogniwa równego $70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a następnie wzrasta wraz ze wzrostem poboru prądu elektrycznego z ogniwa. Najprawdopodobniej związane jest to ze zbyt małym stężeniem reagentów przy powierzchni katalizatorów dla rosnącego obciążenia ogniwa paliwowego.



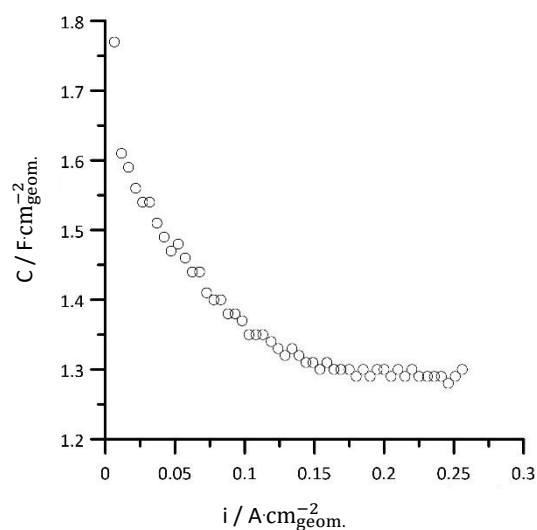
Rys. 38A. Charakterystyka zmian wartości R_{∞} w zależności od obciążenia ogniwa.



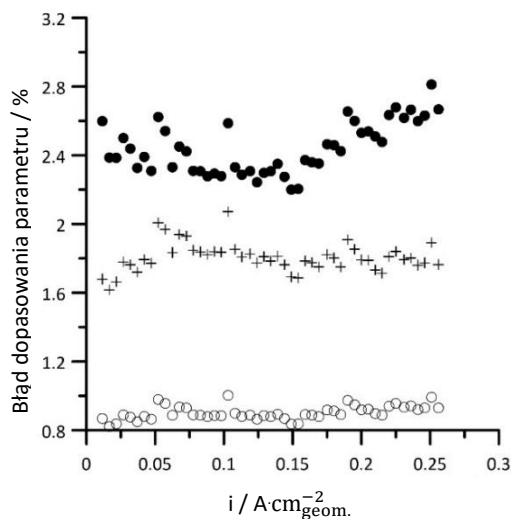
Rys. 38B. Charakterystyka zmian wartości R_p w zależności od obciążenia ogniwa.

Z rys. 38B wynika, że przy ustalonych warunkach pracy ogniwa paliwowego istnieje przedział, w którym powinna znajdować się wartość obciążenia ogniwa zapewniając najlepszą wydajności. W przedstawionym eksperymencie obciążenie ogniwa powinno znajdować się w przedziale od $0.05 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $0.12 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Na rys. 39 widoczny jest spadek wielkości pojemności wraz ze wzrostem poboru prądu elektrycznego z ogniwa, co związane jest ze wzrostem adsorpcji pośrednich produktów utleniania metanolu na powierzchni katalizatora lub/ oraz ze zwiększeniem ilości utlenionej powierzchni katalizatora.

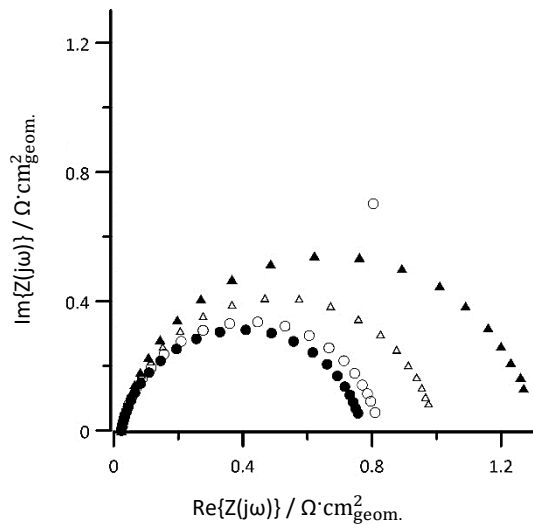


Rys. 39. Charakterystyka zmian wartości C w zależności od obciążenia ogniwa.



Rys. 40. Błędy dopasowania parametrów obwodu zastępczego: (○) błąd dopasowania wielkości R_{∞} ; (●) błąd dopasowania wartości R_p ; (+) błąd dopasowania wartości C.

Na rys. 40 widać, że najgorsze dopasowanie uzyskano dla parametru R_p . Wartość wzrasta wraz z przekroczeniem gęstości obciążenia ogniwa równego $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Wzrost wartości błędu może wskazywać na utratę kontroli czysto kinetycznej analizowanych procesów. Mała wartość błędu wskazuje o bardzo dobrym dopasowaniu obwodu zastępczego do analizy prezentowanych na rys. 37 widm.



Rys. 41. Widma impedancyjne otrzymane klasyczną techniką EIS dla następujących obciążeń ogniwa DMFC: (Δ) $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (\bullet) $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (\circ) $190 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (\blacktriangle) $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Wyniki uzyskane klasyczną techniką EIS zostały przedstawione na rys. 41. Pomiar przeprowadzany był po godzinnej kondycjonowaniu układu. Temperatura pracy ogniwa wynosiła 75°C , szybkość doprowadzanych reagentów dla paliwa wynosiła 0.11 ml/min , natomiast dla powietrza 13.5 ml/min . Obciążenie ogniwa było inne w każdym pomiarze i wynosiło: $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $190 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Widma uzyskane klasyczną techniką impedancyjną (rys. 41) wykazują taką samą zależność podczas zwiększania obciążenia ogniwa, jak w przypadku impedancjogramu przedstawionego na rys. 37.

Pomiary on-line umożliwiają szybki dobór optymalnych warunków pracy ogniw paliwowych wszystkich typów oraz monitorowanie ich w trakcie eksploatacji. Jednakże otrzymanie jedynie globalnych charakterystyk impedancyjnych ogniwa paliwowego uniemożliwia przeprowadzenie pełnej analizy wyników. Aby móc interpretować oddzielnie wpływ warunków pracy na procesy zachodzące na anodzie i katodzie, konieczne jest otrzymanie poszczególnych dynamicznych charakterystyk impedancyjnych w tym samym czasie, podczas tych samych zmian warunków eksploatacji.

7. Dynamiczna charakterystyka impedancyjna ogniwa paliwowego otrzymana w konfiguracji czteroelektrodowej

Monitoring pracy ogniwa w konfiguracji dwuelektrodowej umożliwia szybki dobór optymalnych warunków pracy do ustalonego poboru prądu elektrycznego z ogniwa paliwowego. Wprowadzenie wewnątrz ogniwa elektrod referencyjnych daje możliwość przeprowadzenia pomiarów techniką DEIS w konfiguracji czteroelektrodowej. Dotychczas impedancje anody i katody były otrzymywane klasyczną techniką EIS w osobnych eksperymentach. Pomiary poprzedzono godzinną stabilizacją układu. Zaproponowane innowacyjne podejście pozwala na otrzymanie charakterystyk impedancyjnych poszczególnych komponentów w tym samym czasie. Umożliwia to szybką lokalizację procesów limitujących pracę ogniwa paliwowego oraz obserwację korelacji pracy pomiędzy anodą, katodą i membraną. Niestety ze względu na ramy czasowe doktoratu nie przeprowadzono pełnej charakterystyki membrany.

W celu diagnostyki procesów limitujących efektywność pracy ogniwa paliwowego, należy uzyskać informacje o jego zachowaniu pod wpływem zmian parametrów pracy, takich jak: prędkości przepływu paliwa i utleniacza, temperatury pracy oraz obciążenia ogniwa. Wszystkie te zmienne będą miały odzwierciedlenie w charakterystykach impedancyjnych poszczególnych składowych układu:

$$Z_A(j\omega, t) = f\{j\omega, i_{DC}(t), V_{CH_3OH}(t), V_{O_2}(t), T(t)\} \quad (49)$$

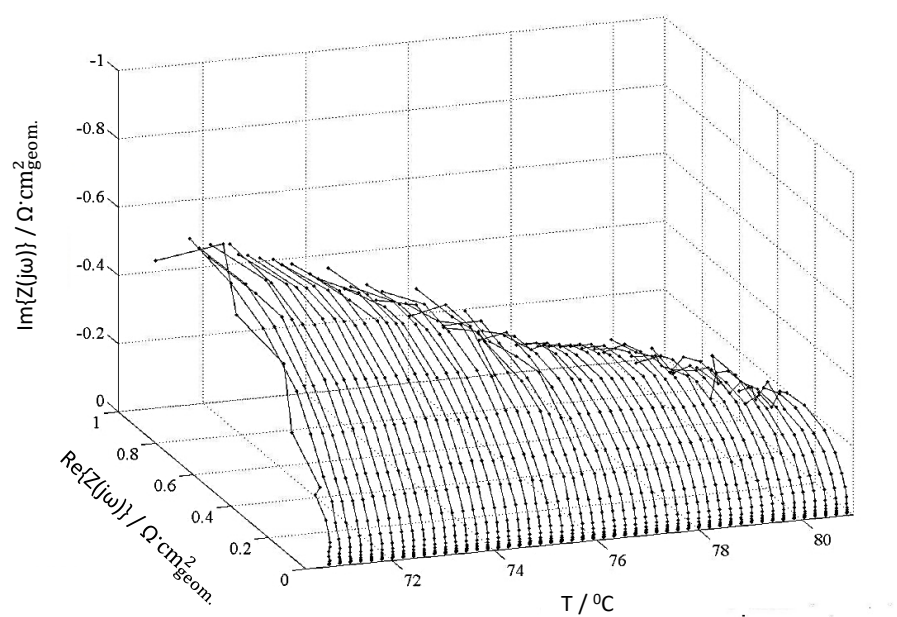
$$Z_K(j\omega, t) = f\{j\omega, i_{DC}(t), V_{CH_3OH}(t), V_{O_2}(t), T(t)\} \quad (50)$$

gdzie: $Z_A(j\omega, t)$ – charakterystyka impedancyjna anody w funkcji czasu, $Z_K(j\omega, t)$ – charakterystyka impedancyjna katody w funkcji czasu, $i_{DC}(t)$ - zmiany prądu stałego w czasie, $V_{CH_3OH}(t)$ - zmiany strumienia przepływu metanolu w czasie, $V_{O_2}(t)$ - zmiany strumienia przepływu tlenu w czasie, $T(t)$ - zmiany temperatury w czasie, $j^2 = -1$.

Praca ogniwa w warunkach zmiennych wartości temperatur

Ze względu na bardzo duży wpływ temperatury pracy ogniwa paliwowego na zmianę globalnej charakterystyki impedancyjnej, powtórzono badania wpływu zmiany temperatury pracy w konfiguracji czteroelektrodowej. Dzięki temu otrzymano zmiany wielkości impedancji anody i katody w funkcji zmian temperatury. Optymalna temperatura pracy ogniwa (70 – 80°C) została określona na podstawie analizy widm impedancyjnych całego ogniwa paliwowego (rys. 17). Temperatura była zmieniana z prędkością równą 1°C/min. Ustalona wielkość pobieranego prądu była równa

120 mA/cm². Szybkość doprowadzanego 3% wag. roztworu metanolu wynosiła 0.11 ml/min, a powietrza 13.5 ml/min (przy zadanym obciążeniu współczynnik dla doprowadzonego roztworu metanolu wynosi 8.46, a dla powietrza 6.03).

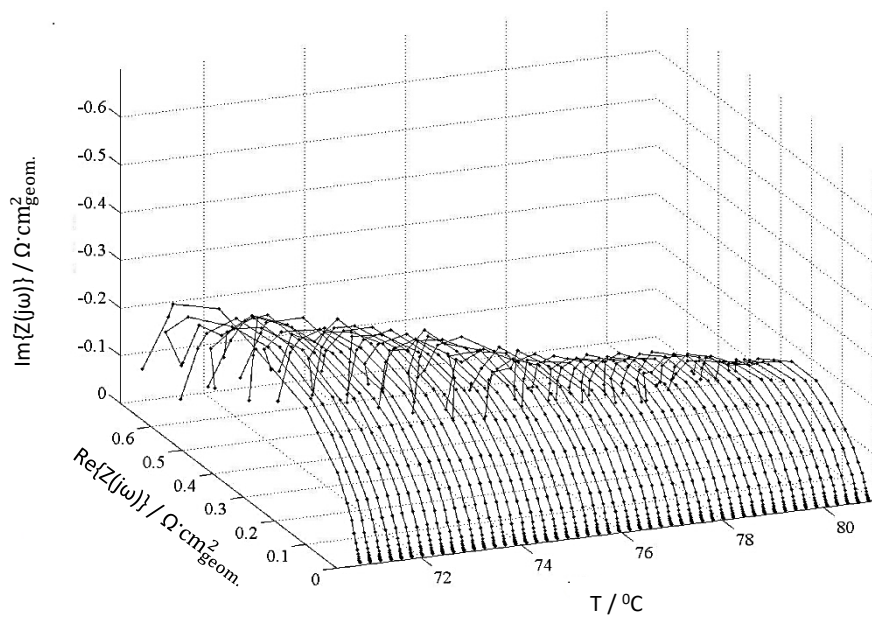


Rys. 42. Impedancjogram katody ogniwa DMFC otrzymany podczas zmian temperatury pracy.

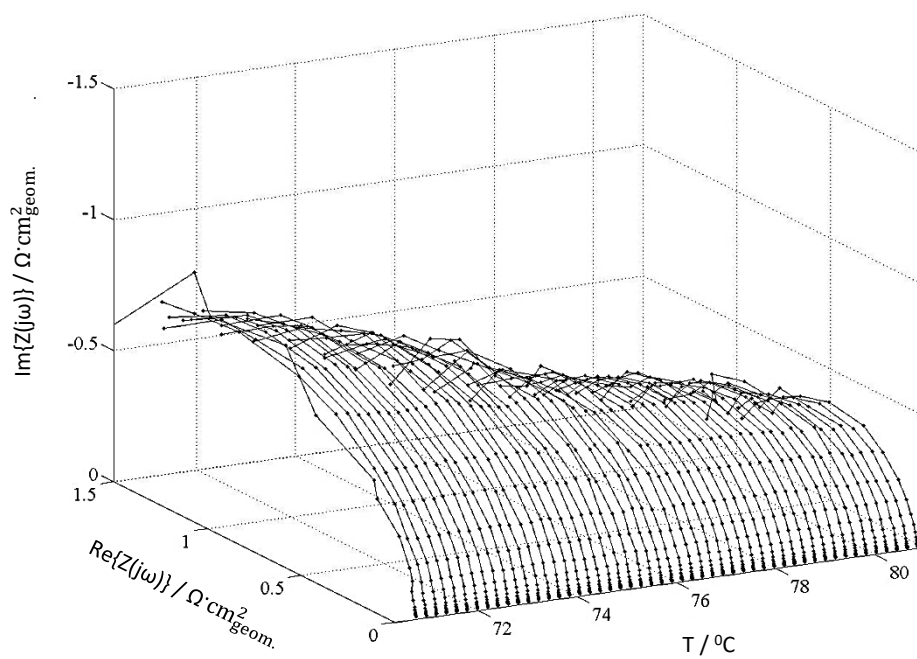
Na rys. 42 i 43 przedstawiono zmiany impedancji odpowiednio katody i anody w funkcji zmian temperatury. Pomiary impedancji anody i impedancji katody przeprowadzono jednocześnie z pomiarami impedancji całego ogniwa paliwowego.

Na impedancjogramach anody i katody widać tę samą zależność, średnica łuku w układzie Nyquist'a maleje wraz ze wzrostem temperatury pracy. Można zauważyć, iż zmiana temperatury pracy wywiera większy wpływ na procesy zachodzące po stronie katody, niż anody.

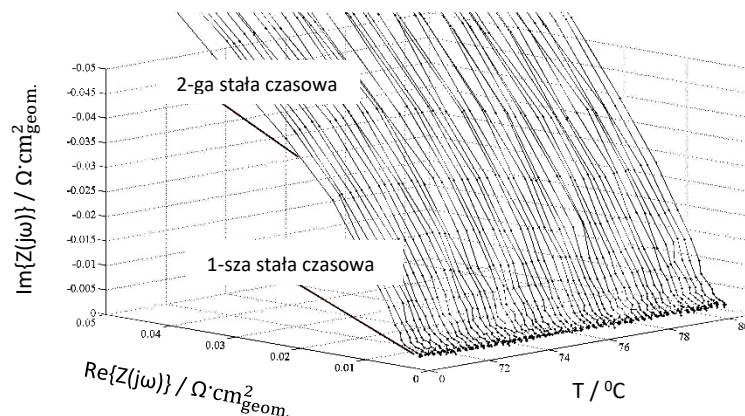
Na rys. 44 została przedstawiona zmiana globalnej impedancji ogniwa. Widoczne jest zmniejszanie się wartości rezystancji ogniwa wraz ze wzrostem temperatury pracy.



Rys. 43. Impedancjogram anody ogniwa DMFC otrzymany podczas zmian temperatury pracy.



Rys. 44. Impedancjogram ogniwa DMFC otrzymany podczas zmiany temperatury pracy.

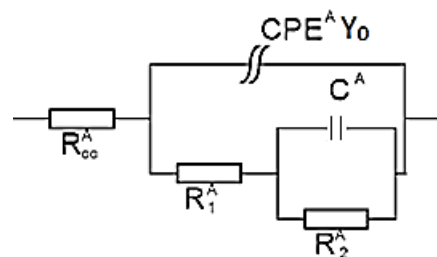


Rys. 45. Impedancjogram anody ogniwa DMFC przy zmiennej temperaturze pracy dla zakresu wysokich częstotliwości.

Na impedancjogramie temperaturowym anody (rys. 43) widoczne są dwie stałe czasowe. Pierwsza stała czasowa zlokalizowana jest przy najwyższych częstotliwościach, natomiast przy częstotliwościach niższych widoczna jest druga stała czasowa, mająca postać półkola o znacznie większej średnicy. Na rys. 45 zostały przedstawione zmiany impedancji anody ogniwa DMFC wraz ze zmianą temperatury pracy dla zakresu wysokich częstotliwości. Warto zauważyć, że tych obserwacji nie można było poczynić w przypadku badań impedancyjnych w konfiguracji dwuelektrodowej. Istotną cechą impedancjogramów temperaturowych przedstawionych na rys. 42, 43 i 44 jest ich spójność. Impedancjogramy temperaturowe zostały wyznaczone w tym samym czasie i w tych samych warunkach pracy ogniwa paliwowego.

Na impedancjogramach katody oraz całego ogniwa widoczna jest tylko jedna stała czasowa. Mając to na uwadze, poszczególne widma impedancyjne katody i całego ogniwa zanalizowano w oparciu o schemat elektryczny układu zastępczego widoczny na rys. 18B. Schemat zastępczy umożliwiający analizę widm uzyskanych dla anody został przedstawiony na rys. 46. Modelowanie procesów, które są ściśle powiązane ze sobą łączy się równolegle, natomiast procesy niezależne, które następują jeden po drugim łączy się szeregowo. Z matematycznego punktu widzenia układ zastępczy $R(Q(R(CR)))$ jest ekwiwalentny układowi $R(QR)(CR)$. Jednakże analiza widm przy pomocy układu zastępczego $R(QR)(CR)$ powoduje pewne trudności.

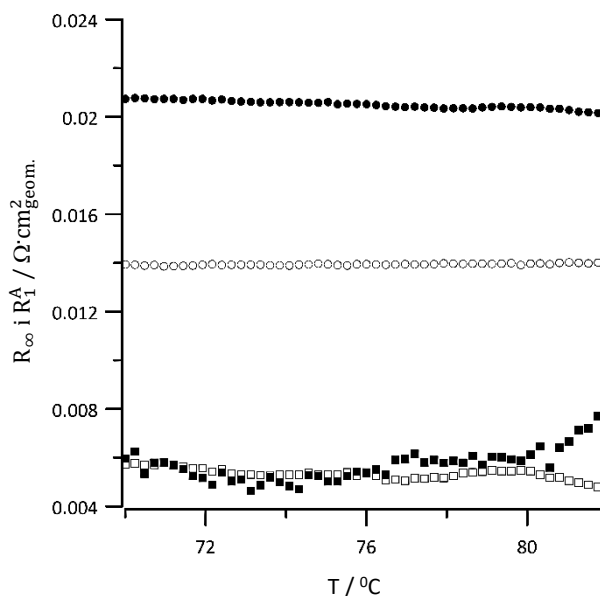
Programy analizujące traktują połączone ze sobą szeregowo obwody (QR) i (CR) jako równo cenne i kolejność ich jest zmieniana [130]. Występowanie małego łuku na charakterystykach impedancyjnych przy wysokich częstotliwościach związane jest z ziarnistą strukturą elektrody i z rezystancją elektrolitu rozproszonego w warstwie katalizatora, nie jest on natomiast związany z reakcją utleniania metanolu [21,107,139-142,144]. Często obecność łuku o charakterze pojemnościowym na widmach impedancyjnych tłumaczona jest transportem jonów i ładowaniem podwójnej warstwy w porowatej strukturze [108,145]. W literaturze fachowej podczas modelowania obwodów zastępczych, opisujących procesy anodowe, często uwzględniana jest porowata powierzchnia elektrod poprzez zastosowanie elementu stałofazowego [78], który często wykorzystywany jest w obwodach zastępczych, jako wytrych pozwalający na dobre dopasowanie parametrów do widm. Układ zastępczy dla warstwy katalitycznej jest podobny jak dla porowatej elektrody. Występują w nim następujące elementy: rezystancja przeniesienia ładunku, pojemność podwójnej warstwy oraz rezystancja Warburga. W wielu przypadkach, przy modelowaniu obwodu zastępczego procesów zachodzących na anodzie uwzględniana jest jeszcze adsorpcja CO na powierzchni katalizatora [146]. Adsorpcja CO w trakcie procesu elektROUTLENIANIA metanolu odpowiada za występowanie łuku pochodzącego od induktancji w zakresie najniższych częstotliwości w układzie Nequista. Podczas monitoringu pracy ogniwa nie zarejestrowano takiego zachowania anody w badanym zakresie częstotliwości.



Rys. 46. Układ zastępczy opisujący widma impedancyjne anody (R_{∞}^A - rezystancja elektrolitu pomiędzy anodą a elektrodą referencyjną; $CPE^A Y_0$, C^A - odpowiednio element stałofazowy 1-szej stałej czasowej i kondensator 2-giej stałej czasowej; R_1^A , $R_2^A = R_p^A$ - odpowiednio rezystancja 1-szej i 2-giej stałej czasowej opisujących zachowanie anody).

W układzie zastępczym parametry R_{∞}^A i R_{∞}^K określają odpowiednio rezystancję pomiędzy materiałem anody oraz katody a wprowadzonymi elektrodami

referencyjnymi. Natomiast przy widmach reprezentujących globalną impedancję, R_{∞} określa rezystancję materiału pomiędzy elektrodami.

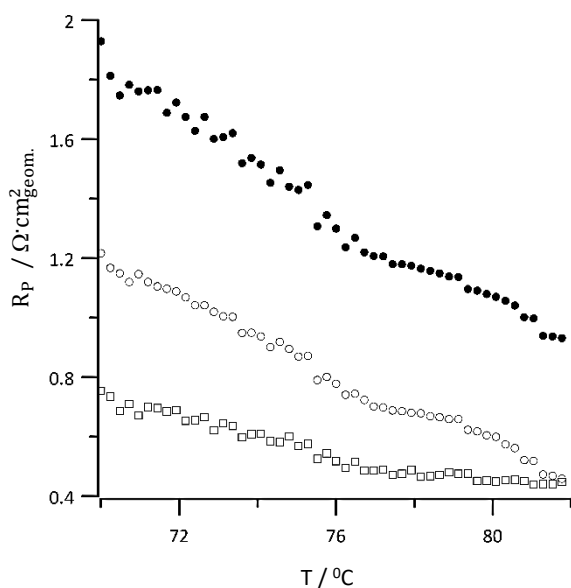


Rys. 47. Charakterystyki zmian wartości rezystancji w zależności od temperatury pracy ogniwa paliwowego zasilanego metanolem: (●) R_{∞}^{OP} - rezystancja pomiędzy elektrodami; (○) R_{∞}^K - rezystancja pomiędzy katodą a elektrodą referencyjną; (□) R_{∞}^A - rezystancja pomiędzy anodą a elektrodą referencyjną; (■) R_1^A -rezystancja jonowa porowatej powierzchni anody.

Na rys. 47 można zauważyć, że wartość rezystancji pomiędzy katodą a elektrodą referencyjną słabo zależy od zmian temperatury pracy. Wielkość rezystancji membrany od strony anody jest prawie zerowa. Najprawdopodobniej związane jest to z usytuowaniem elektrody odniesienia w obszarze elektrolitu, gdzie potencjał elektryczny jest pod silnym wpływem potencjału anody. Uzyskane wyniki (rys. 47) wykazały, że anoda jest elektrodą bardziej wystającą. Praktycznie potencjał elektryczny w elektrolicie, gdzie umiejscowiona jest elektroda referencyjna, jest równy potencjałowi w elektrolicie na krawędzi elektrody bardziej wystającej [117] (w analizowanym przypadku jest to anoda). Wartość rezystancji pomiędzy okładkami ogniwa nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury pracy. Oznacza to spadek rezystancji komponentów ogniwa paliwowego oraz zwiększenie ruchliwości jonów, co wpływa na zmniejszenie wartości rezystancji membrany. Z drugiej strony, mierzone wartości R_1^A , R_{∞}^K i R_{∞}^{OP} są ekstremalnie niskimi wartościami rezystancji $\sim \text{m}\Omega$. Pomiar

tak niskich wartości obarczony jest dużym błędem pomiarowym. Dlatego zmianom temperaturowym parametrów R_1^A , R_∞^K i R_∞^{OP} nie można nadawać dużej wagi.

Na widmach impedancyjnych anody widać obecność dwóch stałych czasowych. R_1^A związana jest z rezystancją jonową porowatej elektrody. Na rys. 47 widać niewielkie fluktuacje wartości rezystancji pierwszej stałej czasowej anody, wartość jej utrzymuje się na stałym poziomie w całym zakresie zmian temperatury pracy. Wielkość rezystancji R_1^A związana jest z morfologią elektrody i wartość jej nie zależy od szybkości doprowadzania reagentów, temperatury czy też obciążenia ogniwa. W związku z powyższym, w dalszej części pracy pominięto wyniki analizy uzyskane dla pierwszej stałej czasowej anody

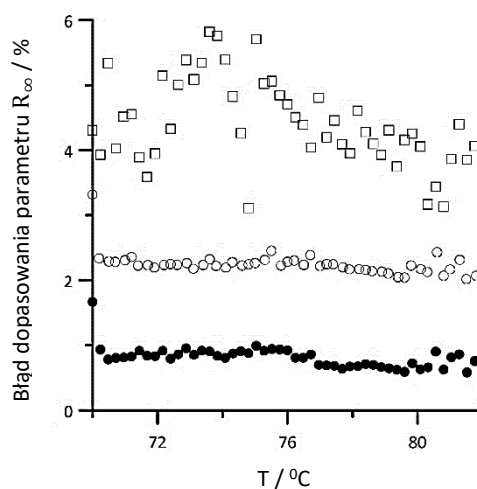


Rys. 48. Charakterystyki zmian wartości R_p w zależności od temperatury pracy: (●) R_p^{OP} – suma rezystancji przeniesienia ładunku procesów zachodzących na elektrodach; (○) R_p^K – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji redukcji tlenu; (□) R_p^A – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji utleniania metanolu.

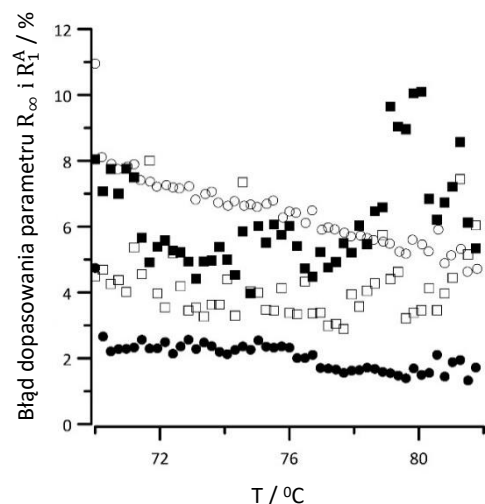
Występowanie łuku o charakterze pojemnościowym w układzie Nequist'a związane jest ze wzrostem szybkości reakcji. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie liczba zderzeń aktywnych cząsteczek, co prowadzi do szybszego przekroczenia bariery aktywacyjnej. W przypadku układu zastępczego opisującego procesy zachodzące na elektrodach, R_p^K i R_p^A określają rezystancję warstw katalitycznych oraz przyległych do nich warstw dyfuzyjnych. Warstwa dyfuzyjna (ang. Gas Diffusion Layers - GDL) nie bierze bezpośredniego udziału w przenoszeniu ładunku podczas reakcji elektrochemicznych, ale odpowiedzialna jest za równomierne rozprowadzanie

reagentów do warstwy katalitycznej [145-148]. W związku z istnieniem dwóch stałych czasowych na widmach impedancyjnych anody, rezystancja związana z procesem utleniania metanolu reprezentowana jest przez element R_p^A . Wielkość ta (rys. 48) maleje wraz ze wzrostem temperatury. Związane jest to z przyspieszeniem reakcji utleniania CH_3OH . Obserwowany jest również większy spadek wartości rezystancji R_p^K w porównaniu do R_p^A wraz ze wzrostem temperatury, co sugeruje, że temperatura ma większy wpływ na kinetykę reakcji redukcji tlenu niż na kinetykę reakcji utleniania metanolu. Widoczny jest znaczący spadek rezystancji całego ogniwa, co wynika nie tylko ze zwiększenia szybkości obu reakcji, ale również ze zmniejszenia rezystancji komponentów MEA. Należy zauważyć, że suma R_p^A i R_p^K jest w przybliżeniu równa wielkości R_p^{OP} .

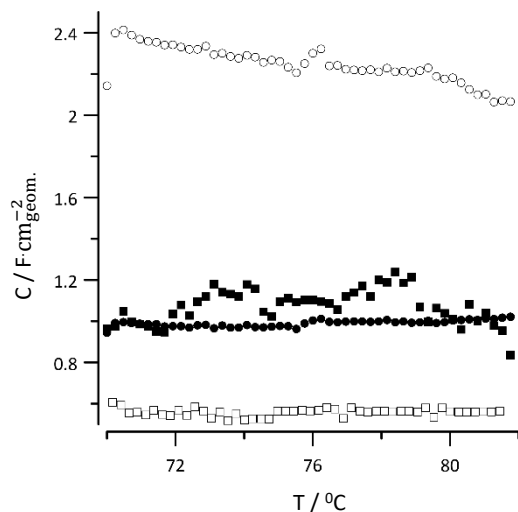
Na rys. 49 zostały przedstawione błędy dopasowania parametrów R_∞ dla anody, katody i całego ogniwa. Wartości wielkości błędów są relatywnie małe i utrzymują się na stałym poziomie, co świadczy o bardzo dobrym poziomie dopasowania parametrów obwodów zastępczych do prezentowanych widm. Do takich samych wniosków prowadzą przedstawione na rys. 50 wielkości błędów dopasowania parametrów R_p . Jednakże, największa statystyczna niepewność ze względu na bardzo małe wartości parametru, związana jest z dopasowaniem wielkości R_1^A uwarunkowanego morfologią anody.



Rys. 49. Błędy dopasowania parametru R_∞ : (●) błąd dopasowania wartości R_∞^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości R_∞^K ; (□) błąd dopasowania wartości R_∞^A .



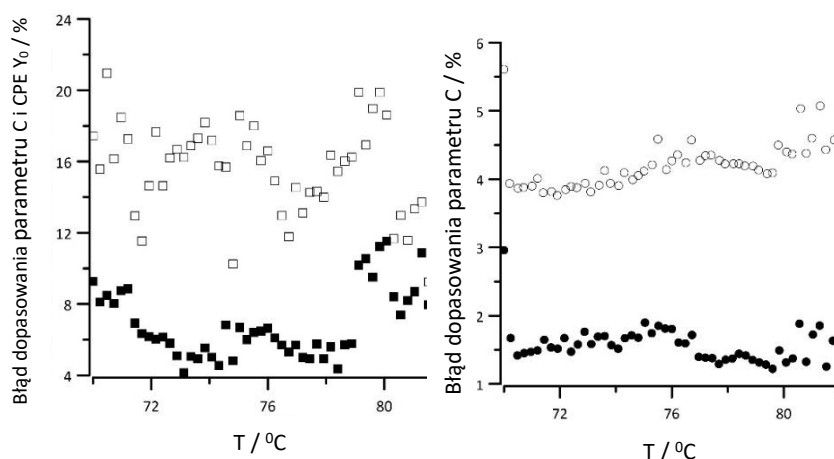
Rys. 50. Błędy dopasowania parametru R_P : (●) błąd dopasowania wartości R_P^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości R_P^K ; (■) błąd dopasowania wartości R_1^A ; (□) błąd dopasowania wartości R_P^A .



Rys. 51. Charakterystyki zmian wartości C i $CPA Y_0$ w zależności od temperatury pracy ogniwa paliwowego zasilanego metanolem: (●) C^{OP} – pojemność całego ogniwa; (○) C^K – pojemność katody; (■) C^A – pojemność anody; (□) $CPA^A Y_0$ – element stałofazowy związany z morfologią anody.

Charakterystyki zmian wartości pojemności poszczególnych komponentów i całego ogniwa w zależności od temperatury pracy zostały przedstawione na rys. 51. Wielkość pojemności katody maleje wraz ze wzrostem temperatury. Najwyższe pojemności charakteryzują katodę. Na jej pojemność ma największy wpływ zmiana temperatury pracy. Może być to spowodowane przenikaniem roztworu metanolu przez membranę z anody do katody i pokrywanie powierzchni katalizatora produktami

pośrednimi reakcji utleniania paliwa. Widoczny jest początkowy wzrost wartości pojemności anody, a następnie jej spadek, co najprawdopodobniej związane jest ze zmianą szybkości adsorpcji produktów pośrednich reakcji utleniania metanolu na powierzchni anody. W przypadku pojemności całego ogniwa, widoczne są niewielkie fluktuacje. Jednakże wartości te utrzymują się na stałym poziomie. Wielkość parametru $CPE^A Y_0$ jest najmniejsza i we wszystkich przeprowadzonych doświadczeniach jej wielkość utrzymuje się na stałym poziomie. Morfologia anody nie jest uzależniona od warunków eksploatacji ogniwa paliwowego. W związku z powyższym w dalszej części pracy nie została przedstawiona analiza parametru $CPE^A Y_0$.

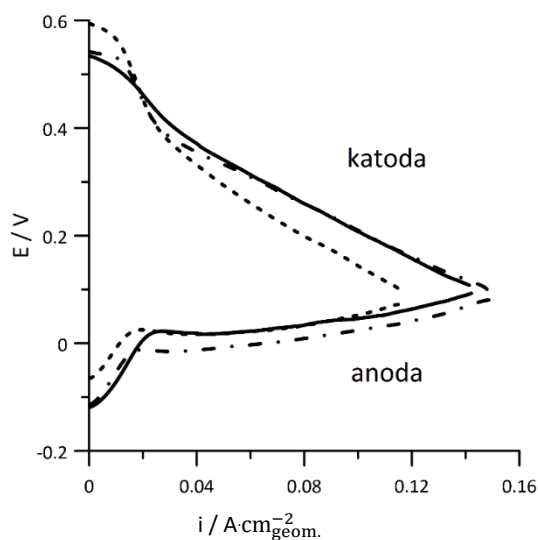


Rys. 52 Błędy dopasowania parametru $CPE Y_0$ i C : (●) błąd dopasowania wartości C^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości C^k ; (□) błąd dopasowania wartości $CPE^A Y_0$; (■) błąd dopasowania wartości C^A .

Rys. 52 przedstawia wielkości błędu dopasowania pojemności C . Wartości te są akceptowalne i utrzymują się na stałym poziomie, co świadczy o właściwym dopasowaniu obwodu zastępczego do analizowanych widm impedancyjnych. Błędy dopasowania parametru $CPE^A Y_0$, związanego z morfologią elektrody, utrzymuje się na stałym poziomie ok 16%, wskazuje to na dość duży błąd, co związane jest z bardzo małymi wartościami $CPE^A Y_0$. Reasumując, statystyczna wiarygodność parametrów obwodu zastępczego jest zadowalająca.

Na rys. 53 zostały przedstawione charakterystyki stałoprądowe otrzymane dla temperatury równej $70^{\circ}C$, $75^{\circ}C$ i $80^{\circ}C$. Szybkość doprowadzanych reagentów była tak dobrana, aby warunki pracy były takie same jak w przypadku techniki zmiennoprądowej. Pomiar zmiany napięcia anody od danego obciążenia były

wykonywane podczas innego pomiaru, niż pomiary zmiany napięcia katody z membraną. Każdy pomiar poprzedzany był kondycjonowaniem układu. Widoczne są niewielkie zmiany charakterystyk prądowo – napięciowych przy różnych temperaturach pracy. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się możliwa ilość wygenerowania prądu elektrycznego przez ogniwo. Pomiary te potwierdzają wyniki uzyskane dynamiczną techniką zmiennoprądową.



Rys. 53. Wpływ temperatury pracy na charakterystykę prądowo-napięciową anody i katody: (---) 70°C; (—) 75°C; (-·-·-) 80°C.

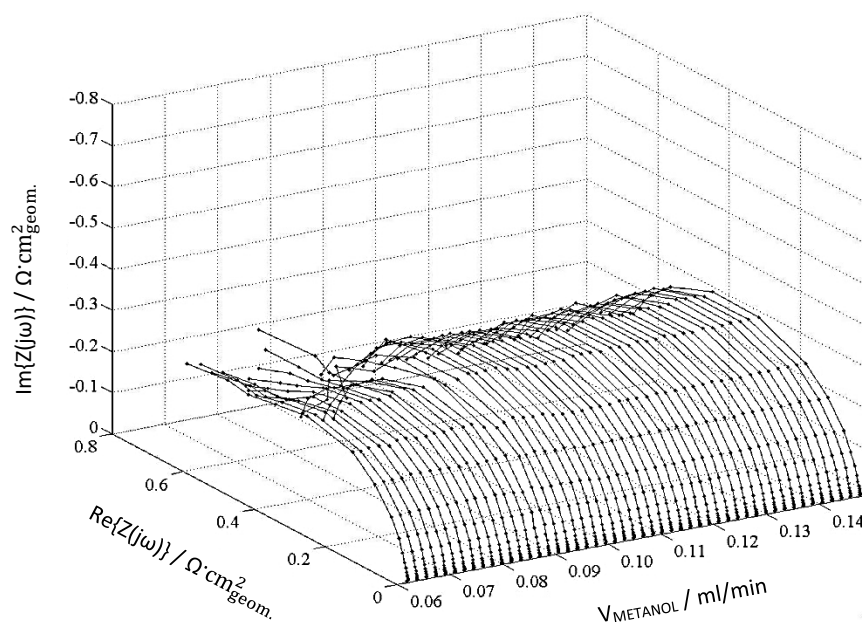
Analiza otrzymanych impedancjogramów anody i katody w funkcji zmiany optymalnej temperatury wskazuje, że rezystancja przeniesienia ładunku reakcji redukcji tlenu silniej zależy od temperatury, niż rezystancja przeniesienia ładunku reakcji utleniania metanolu. Ponadto wyznaczone wartości rezystancji przeniesienia ładunku reakcji redukcji tlenu w całym zakresie temperatur są znacząco wyższe niż wartości rezystancji przeniesienia ładunku procesu utleniania metanolu. Poziom ufności dopasowania parametrów opisujących widma impedancyjne anody jest kilka razy mniejszy, niż dla parametrów opisujących widma impedancyjne katody.

Zmiany przepływu strumienia metanolu

Ilość doprowadzanych reagentów do pracującego ogniwa paliwowego przy danym obciążeniu ma istotny wpływ na wydajność jego pracy. Przedstawione w poprzednim rozdziale charakterystyki impedancyjne, uniemożliwiają jednoczesną analizę wpływu szybkości dostarczania paliwa na pracę poszczególnych elektrod.

Dlatego w niniejszym podrozdziale przedstawiono impedancjogramy katody (rys. 54) i anody (rys. 55) wyznaczone dla zmiennych szybkości przepływu paliwa.

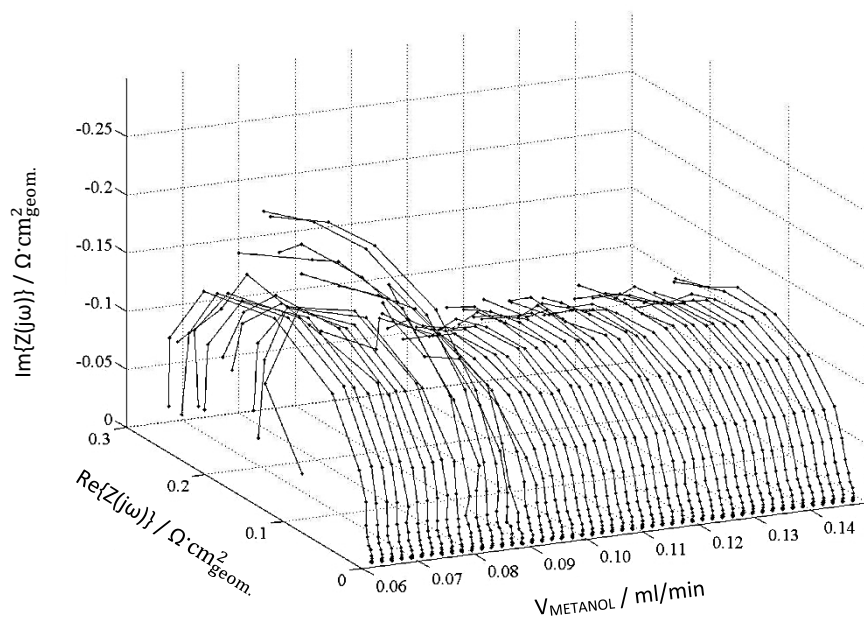
Monitorowanie wpływu szybkości doprowadzanego roztworu metanolu na pracę ogniwa, a tym samym na zmianę jego charakterystyk impedancyjnych, może nieść ze sobą interesujące informacje. Badania ograniczono do wartości najwolniejszych przepływów. Minimalna szybkość przepływu, przy której możliwe było wygenerowanie prądu równego 120 mA/cm^2 , wynosiła 0.05 ml/min (minimalny współczynnik stechiometryczny dla doprowadzonego paliwa przy danym obciążeniu wynosił 3.76). Przyspieszenie doprowadzanego paliwa było równe $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ ml/s}^2$. Szybkość dostarczanego powietrza była stała i wynosiła 13.5 ml/min (współczynnik stechiometryczny dla doprowadzonego powietrza wynosił 6.03). Temperatura pracy ogniwa przez cały okres trwania pomiaru miała wartość 75°C .



Rys. 54. Impedancjogram katody ogniwa DMFC otrzymany dla zmiennych szybkości przepływu paliwa.

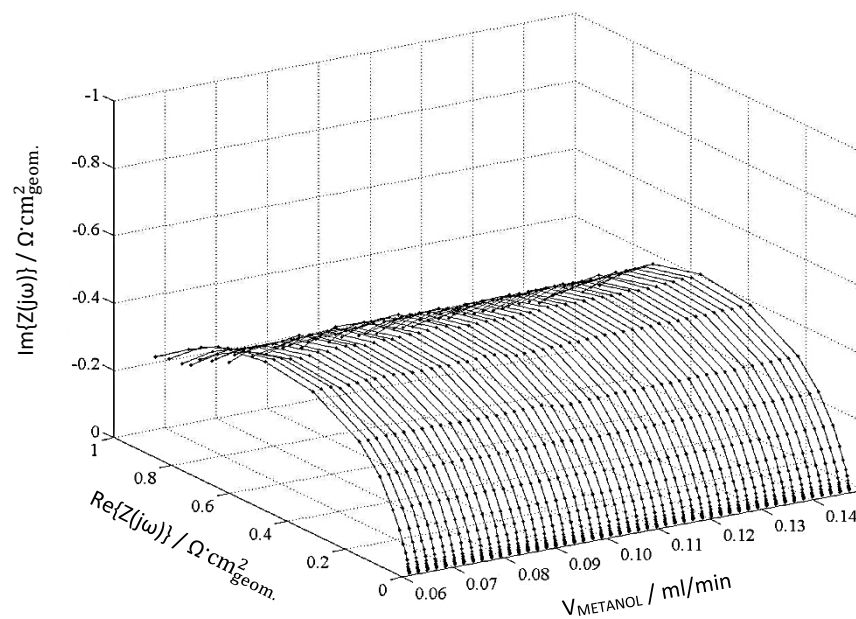
Widma impedancyjne katody mają kształt pełnego pojedynczego półokręgu w zakresie badanych częstotliwości. Minimalna szybkości doprowadzanego metanolu

ma odzwierciedlenie w charakterystykach impedancyjnych katody, widma przyjmują kształt nieregularnego łuku.



Rys. 55. Impedancjogram anody ogniwa DMFC otrzymany dla zmiennych szybkości przepływu paliwa.

Na impedancjogramie obrazującym procesy anodowe (rys. 55) widoczne są dwie stałe czasowe przez cały okres trwania pomiaru. Pierwsza stała czasowa występująca przy wysokich częstotliwościach, ma postać niewielkiego łuku, a jej obecność niezależna jest od szybkości przepływu metanolu. Natomiast drugą stałą czasową stanowi duży łuk, którego wielkość nie ulega zmianie po przekroczeniu szybkości przepływu metanolu równej 0.09 ml/min. Największa średnica łuku o nieregularnym kształcie widoczna jest przy minimalnym dostarczaniu paliwa. Wskazuje to na ograniczony transport reagentów do powierzchni katalizatora. Przyczyną może być zbyt wolne usuwanie dwutlenku węgla, czyli ograniczenie sprawności katalizatora [70].

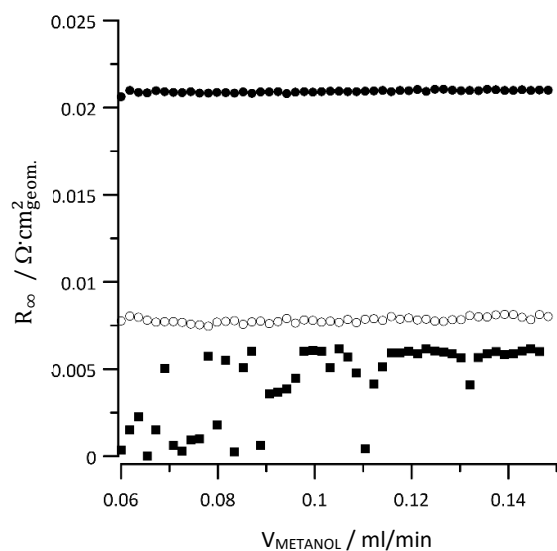


Rys. 56. Impedancjogram ogniwa DMFC otrzymany dla zmiennych szybkości przepływu paliwa.

Impedancjogram przedstawiony na rys. 56 wskazuje na znikomy wpływ szybkości przepływu metanolu na pracę ogniwa paliwowego. Wszystkie otrzymane charakterystyki impedancyjne reprezentowane są przez regularne łuki o tej samej średnicy.

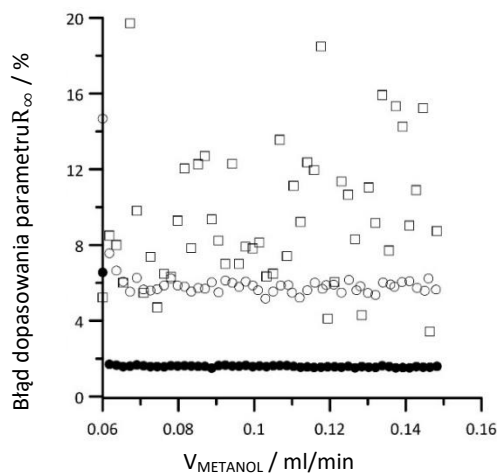
Poszczególne widma impedancyjne katody i całego ogniwa zanalizowano w oparciu o elektryczny schemat zastępczy widoczny na rys. 18B, natomiast widma impedancyjne anody w oparciu o schemat uwzględniający obecność dwóch stałych czasowych (rys. 46). Stopień dopasowania znajdował się na poziomie $\chi^2 \sim 10^{-3}$.

Na rys. 57 przedstawiony jest znikomy wpływ szybkości przepływu paliwa na wartości rezystancji pomiędzy elektrodą referencyjną a anodą jak też katodą oraz na rezystancję całego ogniwa pomiędzy kolektorem po stronie anody i katody. Tak samo jak na rys. 47, najmniejszą rezystancję można zaobserwować pomiędzy elektrodą referencyjną a anodą, co jest wynikiem silnego wpływu potencjału anody na potencjał elektryczny elektrolitu w miejscu kontaktu z elektrodą odniesienia.

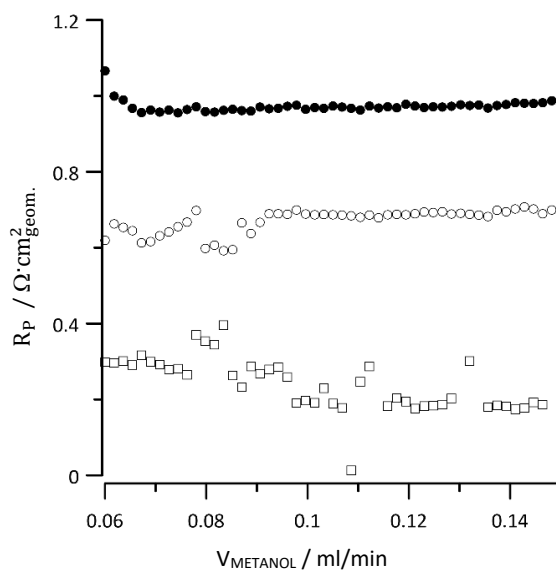


Rys. 57. Charakterystyki zmian wartości R_{∞} w zależności od szybkości przepływu metanolu: (●) R_{∞}^{OP} - rezystancja materiału pomiędzy elektrodami; (○) R_{∞}^K - rezystancja pomiędzy katodą a elektrodą referencyjną; (■) R_{∞}^A - rezystancja pomiędzy anodą a elektrodą referencyjną.

Wielkość błędu dopasowania parametru R_{∞} przedstawiono na rys. 58. Poziom ufnoci dopasowania parametru R_{∞}^A anody jest najmniejszy, a wielkość błędu dopasowania parametru R_{∞}^K jest relatywnie niska.



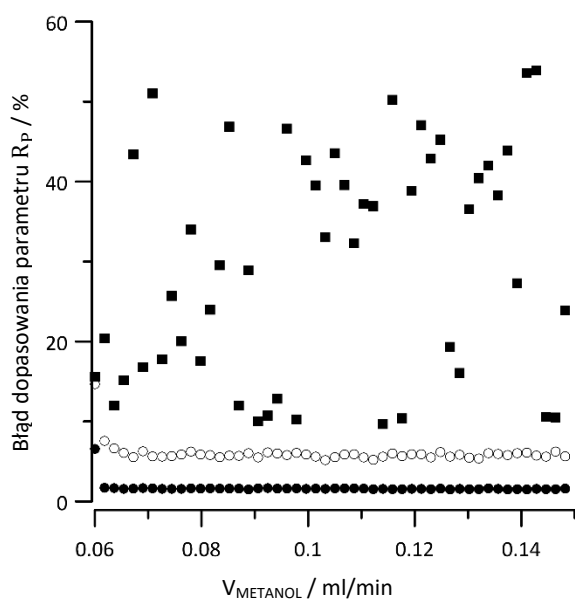
Rys. 58. Błędy dopasowania parametrów obwodu zastępczego dla wartości R_{∞} : (●) błąd dopasowania wartości R_{∞}^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości R_{∞}^K ; (□) błąd dopasowania wartości R_{∞}^A .



Rys. 59. Charakterystyki zmian wartości R_p w zależności od szybkości przepływu metanolu: (●) R_p^{OP} – suma rezystancji przeniesienia ładunku procesów zachodzących na elektrodach; (○) R_p^K – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji redukcji tlenu; (□) R_p^A – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji utleniania metanolu.

Zmiany wartości R_p^A utrzymują się na stałym poziomie i podobnie jak wartości R_p^K nie są zależne od szybkości doprowadzanego metanolu w badanym zakresie szybkości. Wielkość rezystancji procesów związanych z reakcją utleniania metanolu jest dwa razy mniejsza niż wielkość rezystancji procesów związanych z reakcją redukcji tlenu. Wielkość rezystancji przeniesienia ładunku wyznaczona z impedancjogramu całego ogniwa stanowi sumę rezystancji R_p^A i R_p^K .

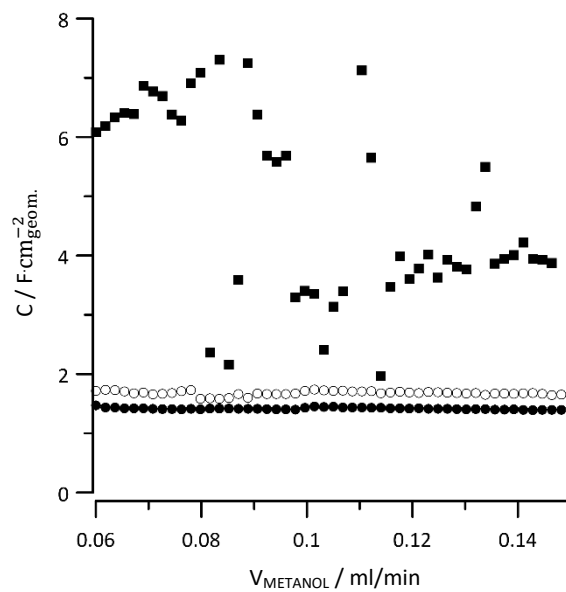
Wyniki przedstawione na rys. 60 wskazują na właściwe dopasowanie obwodów zastępczych. Poziom ufności dopasowania parametru R_p^A anody jest najmniejszy. Ponownie, uzyskane wyniki analizy impedancyjnej anody obarczone są największym błędem, co może być związane z umiejscowieniem elektrody referencyjnej.



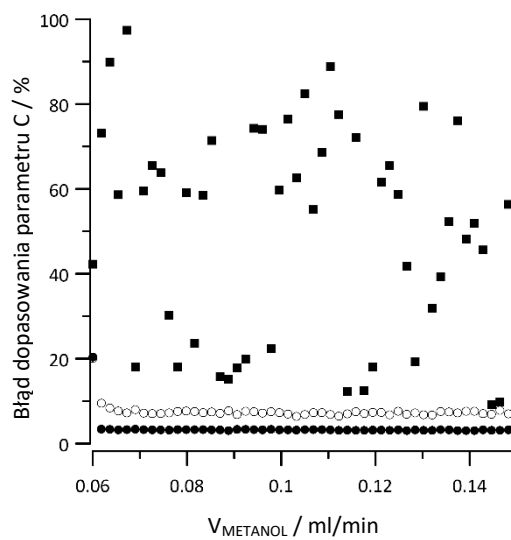
Rys. 60. Błędy dopasowania parametru R_p : (●) błąd dopasowania wartości R_p^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości R_p^K ; (■) błąd dopasowania wartości R_p^A .

Analiza zmian pojemności podwójnej warstwy elektrycznej została przedstawiona na rys. 61. Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej katody utrzymuje się na stałym poziomie w całym zakresie zmian szybkości przepływu paliwa. Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej anody maleje wraz z ilością dostarczanego paliwa, co najprawdopodobniej związane jest ze wzrostem adsorpcji CO i innych produktów pośrednich reakcji utleniania metanolu na powierzchni katalizatora. Jak można zauważyć globalna pojemność ogniwa jest zbliżona wartością do pojemności katody.

Na rys. 62 przedstawione są błędy dopasowania parametrów obwodów zastępczych. Błędy dopasowania parametru C dla obwodu zastępczego opisującego zachowanie katody i całego ogniwa są niewielkie i pozwalają stwierdzić bardzo dobre dopasowanie. Zaobserwowano duże błędy dopasowania rezystancji przeniesienia ładunku i pojemności anody, co niestety jest częstym przypadkiem w obwodach zastępczych uwzględniających więcej niż jedną stałą czasową.

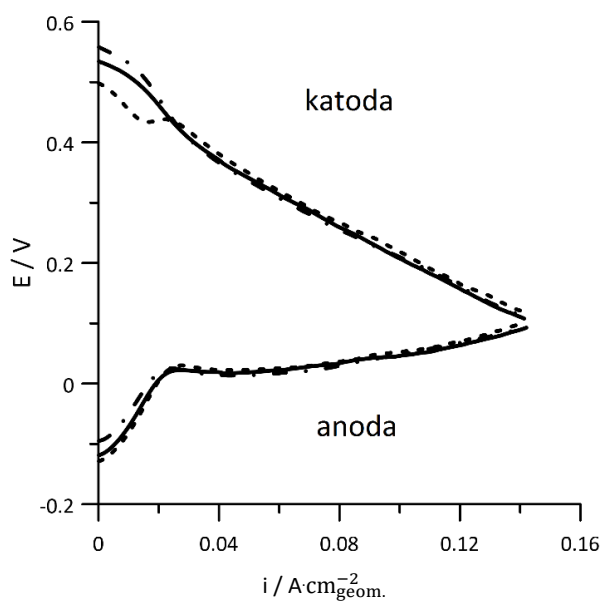


Rys. 61. Charakterystyki zmian wartości C w zależności od szybkości przepływu metanolu: (●) C^{OP} – sumaryczna pojemność ogniwa; (○) C^K – pojemność katody; (■) C^A – pojemność anody.



Rys. 62. Błędy dopasowania parametru C : (●) błąd dopasowania wartości C^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości C^K ; (■) błąd dopasowania wartości C^A

Na rys. 63 zostały przedstawione charakterystyki stałoprądowe otrzymane dla różnych szybkości doprowadzania paliwa. Szybkości te zostały tak dobrane, aby były reprezentatywne dla skrajnych i środkowej wartości zadanej szybkości doprowadzania paliwa przy pomiarze techniką DEIS (współczynniki dla doprowadzonego metanolu przy obciążeniu ogniwa w wielkości 120 mA/cm^2 odpowiednio wynosiły: 3.76; 8.27; 10.53). Temperatura pracy była równa 75°C . Szybkość doprowadzania utleniacza były tak dobrane, aby były takie same jak w przypadku techniki zmiennoprądowej. Pomiary zmiany napięcia anody dla danego obciążenia był wykonywane podczas innego pomiaru niż pomiary związane z monitoringiem napięcia katody i membrany. Jak widać na rys. 63, przy obciążeniu ogniwa równym 120 mA/cm^2 przebieg charakterystyk prądowo – napięciowych dla wszystkich trzech zadanych wartości szybkości przepływu metanolu jest taki sam. Otrzymane charakterystyki potwierdzają słuszność otrzymanych widm impedancyjnych przedstawionych na rys. 54 i 55.



Rys. 63. Wpływ szybkości doprowadzania roztworu metanolu do ogniwa paliwowego na charakterystykę prądowo-napięciową anody i katody: (---) 0.06 ml/min; (—) 0.11 ml/min; (- · - · -) 0.14 ml/min.

Analiza otrzymanych impedancjogramów w funkcji zmian szybkości przepływu wykazała, że rezystancja przeniesienia ładunku reakcji utleniania metanolu jest relatywnie mała w stosunku do rezystancji redukcji tlenu, a wzrost ilości

doprowadzanego paliwa nie wpływa znacząco na ich wartości, przy stałym obciążeniu ogniwa paliwowego.

Zmiany przepływu strumienia powietrza

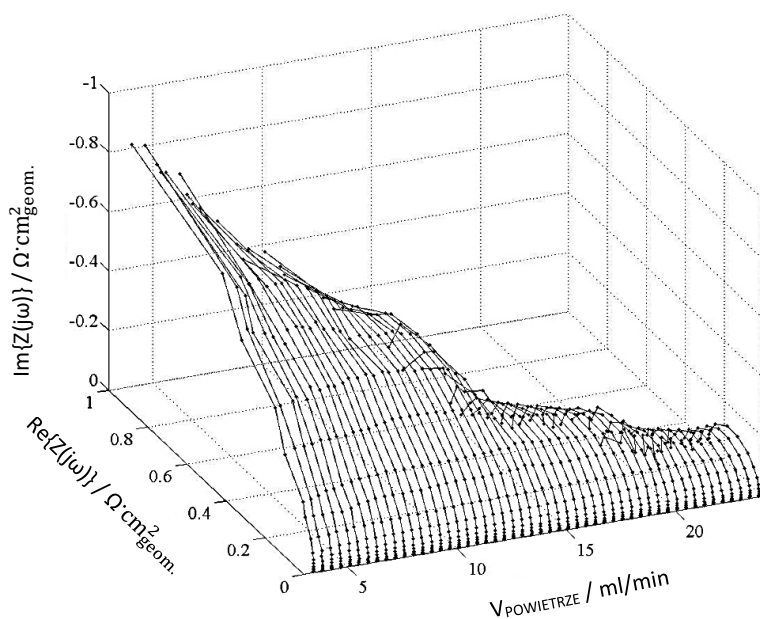
Podczas działania ogniwa paliwowego konieczne jest zapewnienie szybkiego uzupełniania zużytego tlenu. Wraz z powietrzem zostaje odprowadzona część ciepła do otoczenia, a z powodu nadmiernego zubożenia w tlen, katoda może ulec uszkodzeniu. Zwiększanie szybkości przepływu strumienia powietrza wpływa na zwiększenie dostępności tlenu w rejonie reakcji katodowej, co powoduje zredukowanie strat aktywacyjnych. Z drugiej strony, wzrost współczynnika nadmiaru powietrza ułatwia usuwanie wody, co wpływa na wysuszenie membrany i wzrost strat omowych. Wraz ze wzrostem szybkości doprowadzania powietrza wzrasta też możliwość przenikania tlenu przez membranę [149,150].

Uzyskane impedancjogramy całego ogniwa w funkcji zmian szybkości przepływu powietrza wykazały, że ma ona istotny wpływ na globalną wartość impedancji. W celu zobrazowania zmian szybkości przepływu powietrza na charakterystyki impedancyjne anody i katody przeprowadzono pomiary w konfiguracji czteroelektrodowej.

Początkowa szybkość doprowadzanego powietrza była równa 3 ml/min, ponieważ poniżej tej wielkości nie było możliwe otrzymanie natężenia prądu równego $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zmiana szybkości doprowadzanego powietrza była skokowa, po 4 minutach, gdy prędkość doprowadzanego powietrza wynosiła 3 ml/min (minimalny współczynnik dla powietrza przy obciążeniu ogniwa w wielkości $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$ wynosił 1.34), prędkość ta została gwałtownie zwiększona do szybkości równej 5 ml/min (współczynnik wynosił 2.23). Następnie po 6 minutach pracy ogniwa zwiększono prędkość doprowadzanego powietrza do wartości równej 10 ml/min (wartość współczynnika dla powietrza wynosiła 4.46), a po następnych 6 minutach do 15 ml/min (współczynnik wynosi 6.70), a po kolejnych 6 min do 20 ml/min (współczynnik równy 8.92). Skokowe zmiany miały na celu przedstawienie zachowania całego ogniwa i poszczególnych elektrod zaraz po zmianie ilości doprowadzonego reagenta. Temperatura pracy wynosiła 75°C , a szybkość doprowadzanego paliwa była równa 0.11 ml/min.

Na rys. 64 zostały przedstawione zmiany charakterystyk impedancyjnych katody wraz ze zmianami szybkości doprowadzanego utleniacza. Widoczny jest znaczący wpływ ilości powietrza obecnego przy katodzie na wielkość wartości

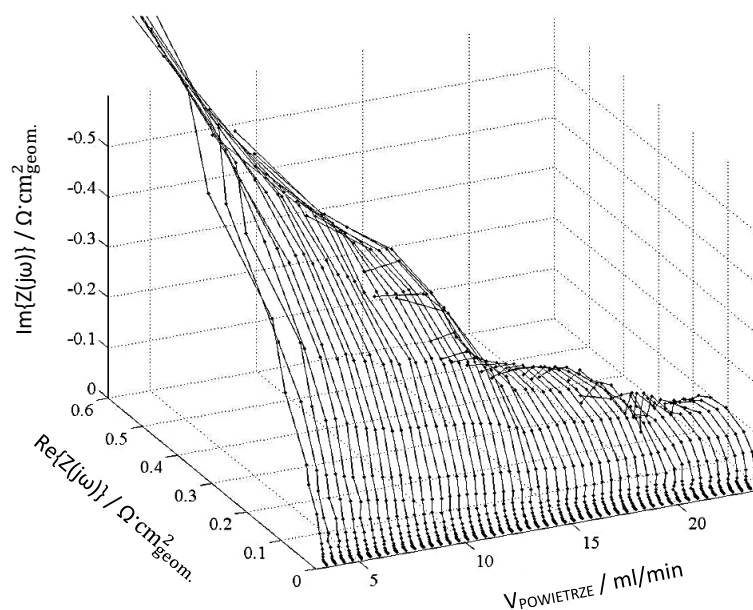
impedancji. Charakterystyki impedancyjne otrzymane dla najwolniejszych szybkości przepływu utleniacza mają kształt łuku, którego średnica zmniejsza się wraz ze wzrostem szybkości doprowadzanego powietrza. Przy największych przepływach utleniacza, charakterystyka impedancyjna ma kształt półkola. Wzrost ilości dostarczanego powietrza eliminuje ograniczenia transportu masowego tlenu, co uwidacznia się w układzie Nyquista jako regularne półkola w zakresie niskich częstotliwościach.



Rys. 64. Impedancjogram katody ogniwa DMFC otrzymany dla zmiennych szybkości przepływu powietrza.

Przebieg zmian charakterystyk impedancyjnych procesów anodowych (rys. 65) wykazuje ten sam trend zmian co na rys. 64. Ponownie na impedancjogramie opisującym zachowanie anody uwidaczniają się dwie stałe czasowe. Pierwsza stała czasowa, charakterystyczna dla wysokich częstotliwości, nie ulega zmianie podczas trwania eksperymentu. Do analizy pojedynczych widm widocznych na rys. 65 wykorzystano układ zastępczy przedstawiony na rys. 46. Otrzymany impedancjogram przedstawiający procesy zachodzące na anodzie jest zaskakujący i trudny na tym etapie badań do wyjaśnienia. Przy najwolniejszym przepływie powietrza współczynnik stechiometryczny jest większy od jedności, co teoretycznie powinno świadczyć o wystarczającej ilości tlenu przy 100% przereagowaniu reagentów. Dopiero, gdy

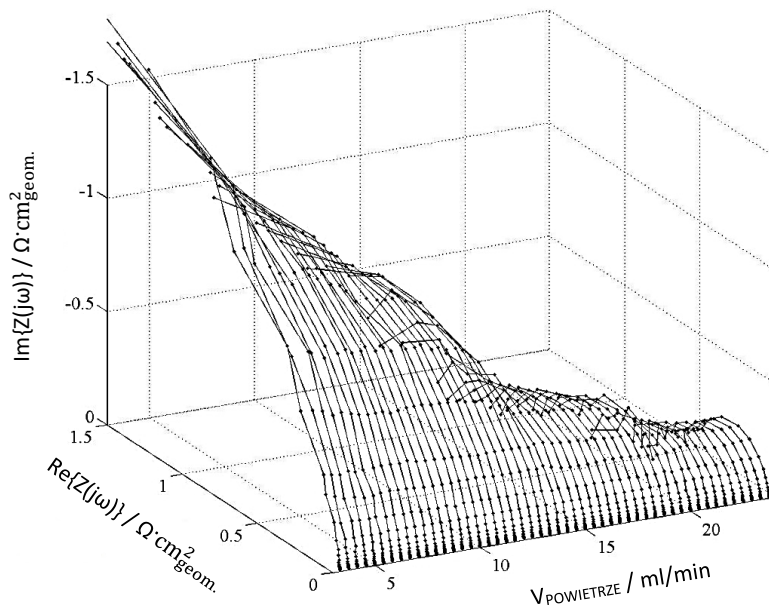
wartość współczynnika dla dostarczonego powietrza jest większa niż 4-5, można uznać, że druga stała czasowa widoczna na wykresie Nyquist'a nie ma charakteru dyfuzyjnego a kinetyczny.



Rys. 65. Impedancjogram anody ogniwa DMFC otrzymany dla zmiennych szybkości przepływu powietrza.

Charakterystyka impedancyjna uzyskana dla całego ogniwa ma ten sam przebieg jak impedancjogramy anody i katody. Jedynie wielkości rezystancji są na wyższym poziomie. Do analizy pojedynczych widm katody i całego ogniwa użyto obwód zastępczy widoczny na rys. 18B.

Yang i współpracownicy również badali wpływ ilości dostarczonego powietrza do ogniwa paliwowego przy stałym obciążeniu komórki na wielkość impedancji anody oraz katody. Minimalny współczynnik dla powietrza wynosił 1, a największy 9. Wykazali oni, że ilość dostarczonego powietrza ma nie tylko wpływ na charakterystykę impedancyjną katody, ale również anody. Impedancja anody w przypadku najwolniejszego przepływu powietrza była prawie 3 razy większa niż w przypadku najszybszego przepływu utleniacza. Zahamowanie reakcji utleniania metanolu tłumaczyli poprzez ograniczenie transferu protonu przez membranę od anody do katody [72].

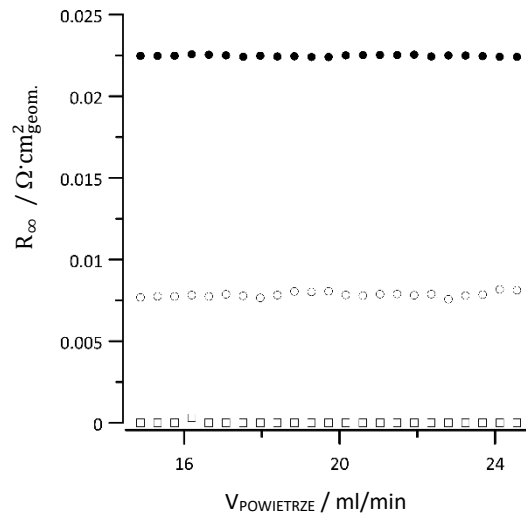


Rys. 66. Impedancjogram ogniwa DMFC otrzymany dla zmiennych szybkości przepływu powietrza.

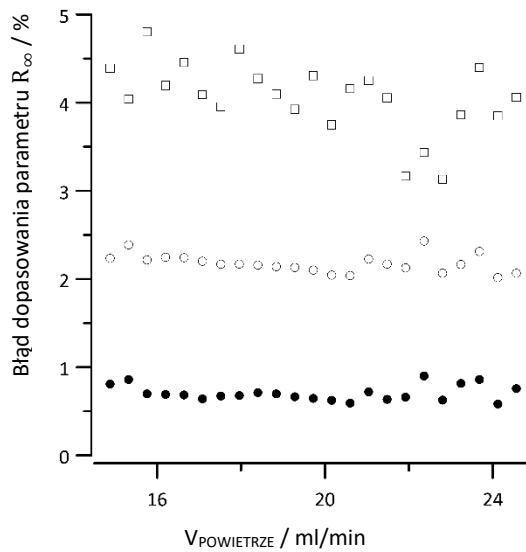
Na otrzymanych impedancjogramach anody i katody (rys. 64 i 65) widoczny jest silny wpływ ilości doprowadzanego powietrza na wartość impedancji procesów anodowych i katodowych. Wielkości te, przy zbyt małej ilości doprowadzonego utleniacza nie są związane z kinetyką reakcji utleniania metanolu i redukcji tlenu. Z tych powodów, błędem byłoby zastosowanie dotychczas używanych układów zastępczych (bez rezystancji Warburga) do analizy otrzymanych widm impedancyjnych w całym zakresie zmian przepływu powietrza. Analizę widm impedancyjnych ograniczono do widm uzyskanych, gdy szybkości dostarczanego utleniacza były większe niż 14 ml/min.

Na rys. 67 widoczna jest stała wartość rezystancji pomiędzy elektrodą referencyjną a katodą oraz anodą. Rezystancja całego ogniwa R_{∞}^{OP} również utrzymuje się na stałym poziomie. Rezystancja pomiędzy elektrodą referencyjną a anodą jest bliska zero, co najprawdopodobniej związane jest z umiejscowieniem elektrody referencyjnej i wpływem potencjału anody. Usytuowanie elektrody referencyjnej na membranie w sąsiedztwie elektrody badanej może prowadzić do błędów pomiaru impedancji pojedynczych elektrod ogniwa pod obciążeniem, ponieważ istnieje możliwość błędnego określenia polaryzacji elektrod ogniwa, aż o całą wartość spadku

omowego w warstwie elektrolitu. Z kolei wielkości błędu dopasowania wartości R_{∞}^{OP} , R_{∞}^K i R_{∞}^A są bardzo małe i świadczą o dobrym dopasowaniu obwodu zastępczego do analizowanych widm impedancyjnych (rys. 68).

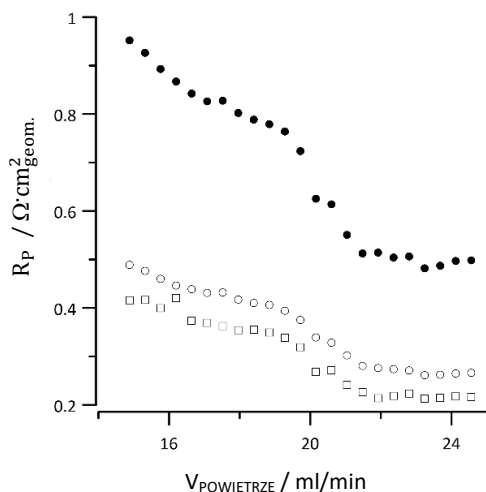


Rys. 67. Charakterystyki zmian wartości R_{∞} w zależności od szybkości przepływu powietrza: (●) R_{∞}^{OP} - rezystancja materiału pomiędzy elektrodami; (○) R_{∞}^K - rezystancja pomiędzy katodą a elektrodą referencyjną; (□) R_{∞}^A - rezystancja pomiędzy anodą a elektrodą referencyjną.

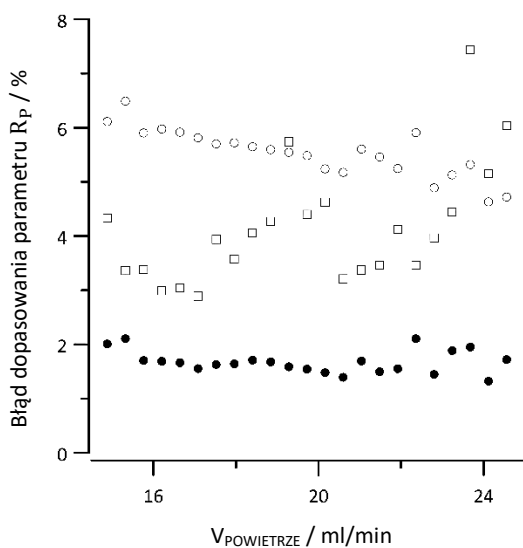


Rys. 68. Błędy dopasowania parametru R_{∞} : (●) błąd dopasowania wartości R_{∞}^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości R_{∞}^K ; (□) błąd dopasowania wartości R_{∞}^A .

Na rys. 69 została przedstawiona zmiana wartości R_p w funkcji zmiennych szybkości przepływu powietrza. Rezystancja przeniesienia ładunku reakcji utleniania metanolu i reakcji redukcji tlenu maleje wraz ze wzrostem szybkości przepływu powietrza. Ilości doprowadzonego tlenu do katody ma wpływ nie tylko na poprawę wydajności procesów katodowych, ale również na poprawę wydajności procesów anodowych.

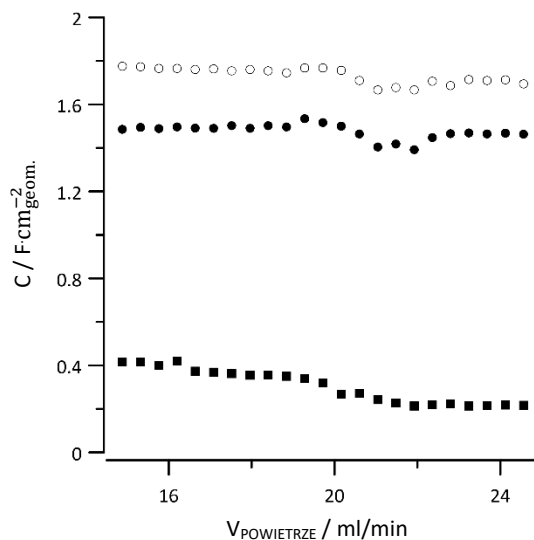


Rys. 69. Charakterystyki zmian wartości R_p w zależności od szybkości przepływu powietrza: (●) R_p^{OP} – suma rezystancji przeniesienia ładunku procesów zachodzących na elektrodach; (○) R_p^{K} – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji redukcji tlenu; (□) R_p^{A} – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji utleniania metanolu.



Rys. 70. Błędy dopasowania parametru R_p : (●) błąd dopasowania wartości R_p^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości R_p^{K} ; (□) błąd dopasowania wartości R_p^{A} .

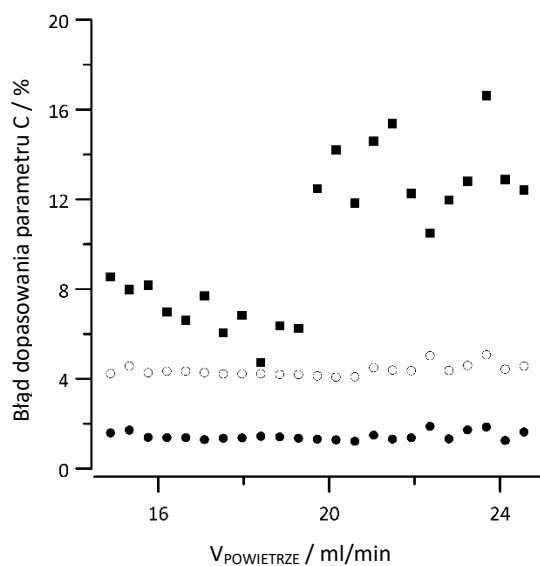
Przedstawione wartości błędów dopasowania parametrów R_p na rys. 70 potwierdzają założenie, że zastosowanie układów zastępczych do otrzymanych charakterystyk impedancyjnych, gdy dostarczono wystarczającą ilość tlenu, było prawidłowe. Wielkość błędu utrzymywała się na stałym poziomie.



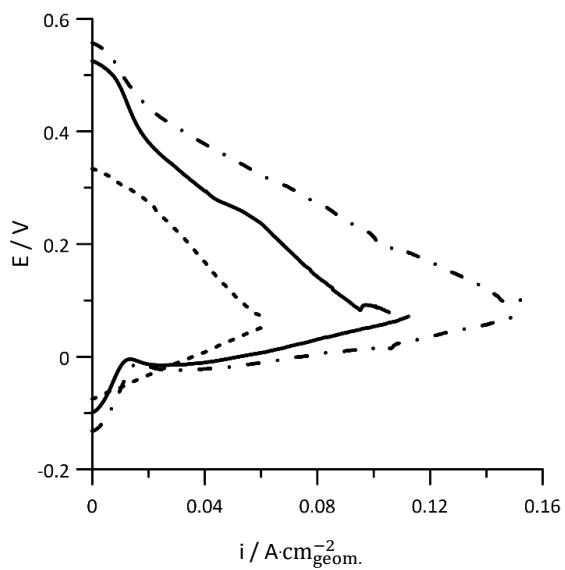
Rys. 71. Charakterystyki zmian wartości parametru C w zależności od szybkości przepływu powietrza : (●) C^{OP} - sumaryczna pojemność ogniwa paliwowego; (○) C^K - pojemność katody; (■) C^A - pojemność anody.

Analiza zmian wartości parametru C została przedstawiona na rys. 71. Ze względu na mieszany charakter łuków pojemnościowych w układzie Nequist'a, dopiero gdy szybkość doprowadzanego powietrza była większa niż 14 ml/min, można było wyznaczyć wartości parametru C i jednoznacznie wiązać go z pojemnością podwójnej warstwy elektrycznej. Wartości pojemności katody i całego ogniwa utrzymywały się na stałym poziomie, gdy ilość dostarczonego utleniacza była wystarczająca, aby ograniczyć do minimum problemy związane z transportem reagentów. Najprawdopodobniej na obniżenie pojemności anody ma wpływ wzrost absorpcji CO i innych produktów pośrednich reakcji utleniania metanolu.

Wielkości błędu dopasowania parametru C układu zastępczego z jedną stałą czasową, są znikomo małe w porównaniu do błędu dopasowania parametru C układu zastępczego z dwiema stałymi czasowymi (rys. 72). Wielkość błędu dopasowania parametru C^A jest największa i wynosi ok. 16%.



Rys. 72. Błędy dopasowania parametru C: (●) błąd dopasowania wartości C^{OP} ; (○) błąd dopasowania wartości C^K ; (■) błąd dopasowania wartości C^A .



Rys. 73. Wpływ szybkości doprowadzanego powietrza na charakterystykę prądowo - napięciową anody i katody: (- - -) 3 ml/min; (—) 10 ml/min; (- · - · -) 20 ml/min.

Na rys. 73 zostały przedstawione charakterystyki stałoprądowe otrzymane dla różnych szybkości doprowadzania powietrza. Szybkości te zostały tak dobrane, aby były reprezentatywne dla skrajnych i środkowej wartości zadanej szybkości doprowadzania powietrza przy pomiarze techniką DEIS (współczynniki dla doprowadzonego powietrza przy obciążeniu ogniwa w wielkości 120 mA/cm^2 wynosiły odpowiednio: 1.34; 4.46 i 8.92). Temperatura pracy była równa 75°C . Szybkość doprowadzania paliwa była tak dobrana, aby była taka sama, jak w przypadku techniki zmiennoprądowej. Pomiary zmiany napięcia anody od danego obciążenia był wykonywane podczas innego pomiaru niż pomiary związane z monitoringiem sumy napięcia katody i membrany.

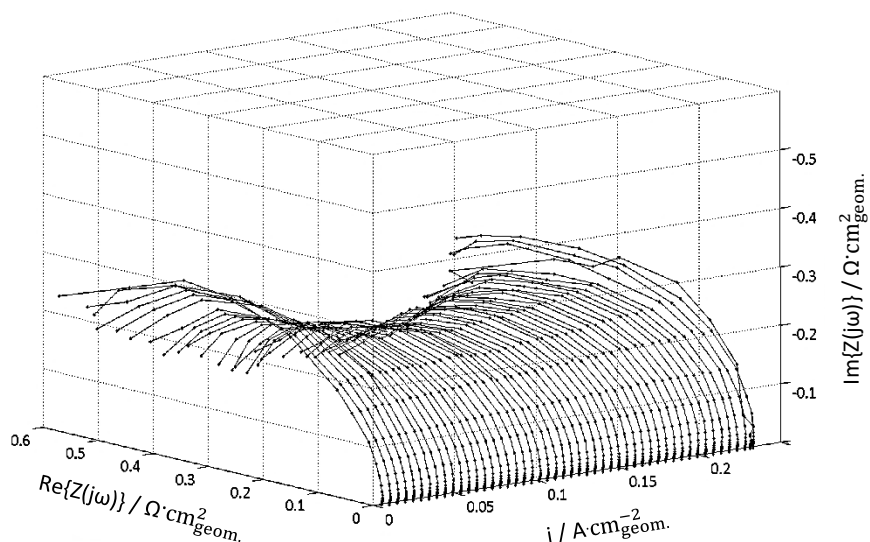
Krzywe polaryzacyjne (rys.73) anody, jak też katody z membraną, okazały się wrażliwe na zmiany szybkości doprowadzanego strumienia powietrza w całym zakresie prądowym. Wyższe ciśnienie powietrza w układzie powoduje wyższe ciśnienia cząstkowe gazów reakcyjnych, a co za tym idzie możliwość osiągnięcia wyższego wygenerowanego przez ogniwo prądu elektrycznego. Jak można zauważyć, nachylenie krzywych polaryzacyjnych maleje wraz ze wzrostem dostarczonego powietrza do pracującego ogniwa, co potwierdza słuszność otrzymanych widm impedancyjnych przedstawionych na rys. 64 i 65. Otrzymane wyniki stałoprądowe stanowią idealne uzupełnienie pomiarów metodą DEIS.

Otrzymane wyniki w konfiguracji czteroelektrodowej umożliwiły obserwację zmian charakterystyk impedancyjnych w funkcji zmiennych szybkości doprowadzanego powietrza. Umożliwiły też zarejestrowanie zachowania anody i katody zaraz po skokowej zmianie parametrów pracy ogniwa paliwowego. Wyniki przedstawione w powyższym podrozdziale ponownie wykazały, że rezystancja przeniesienia ładunku reakcji redukcji tlenu determinuje rezystancję całego ogniwa paliwowego przy danym obciążeniu ogniwa. Pomiary te udowodniły, że współczynnik stechiometryczny dla powietrza musi być większy od 4-5, aby otrzymane impedancjogramy miały charakter kinetyczny.

Zmiany obciążenia ogniwa

W poprzednim rozdziale badano wpływ obciążenia ogniwa na charakterystykę impedancyjną w konfiguracji dwuelektrodowej. Uzyskany został impedancjogram całego ogniwa paliwowego. W celu uzyskania charakterystyk impedancyjnych poszczególny komponentów ogniwa, konieczne jest przeprowadzenie pomiarów w konfiguracji czteroelektrodowej.

Podczas badania wpływu wielkości obciążenia ogniwa na charakterystyki impedancyjne do ogniwa dostarczano ze stałymi prędkościami 3% wag. roztwór metanolu i powietrze, wynoszącymi odpowiednio 0.11 ml/min i 13.5 ml/min. Ogniwo pracowało w stałej temperaturze równej 75°C. Szybkość zmian obciążenia ogniwa była liniowa i wynosiła 0.003 mA/s.



Rys. 74. Impedancjogram katody ogniwa DMFC otrzymany podczas wzrostu obciążenia prądowego ogniwa.

Impedancjogram przedstawiający zachowanie katody podczas zmian wielkości obciążenia (rys. 74) wykazuje spadek wielkości rezystancji wraz z rozpoczęciem pracy ogniwa. Zachowanie to wskazuje na kontrolę aktywacyjną procesów zachodzących na katodzie. Gdy pobór prądu elektrycznego z ogniwa jest większy niż 100 mA·cm⁻², następuje wzrost średnicy łuku widm w układzie Nyquist'a, co może wskazywać na mieszany charakter kinetyczno – transportowy. Biorąc pod uwagę jak duży wpływ na impedancjogramy anody i katody ma ilość dostarczonego powietrza, poniżej została przedstawiona tabela 2. ukazująca, jak zmienia się współczynnik stechiometryczny dla reagentów przy wzroście obciążenia ogniwa (przy stałej szybkości doprowadzenia reagentów).

Tabela 2. Zmiana współczynników stechiometrycznych reagentów w zależności od obciążenia ogniwa (przy stałej szybkości doprowadzenia paliwa równej 0.11 ml/min i powietrza równej 13.5 ml/min).

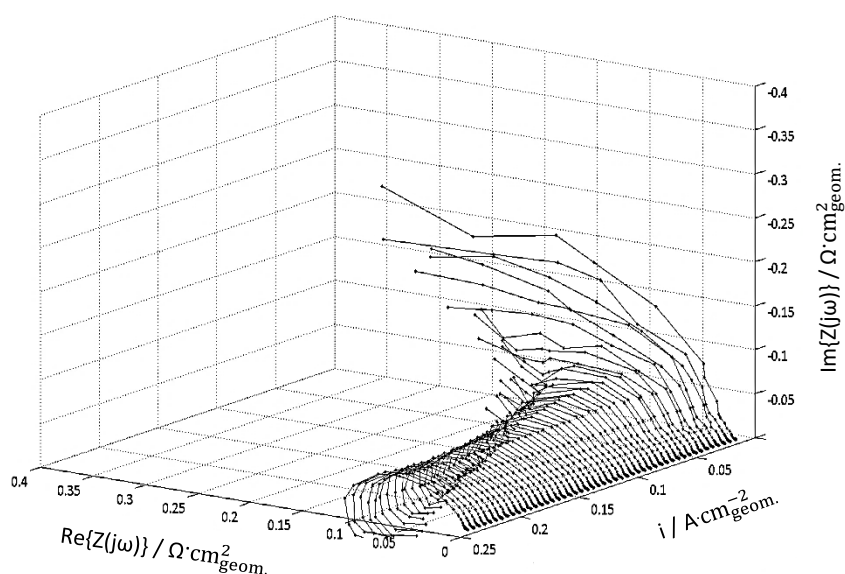
Obciążenie ogniwa [mA·cm ⁻²]	Współczynnik dla 3% wag. roztworu metanolu	Współczynnik dla powietrza
50	19.89	13.68
100	9.95	6.84
150	6.63	4.56
200	4.98	3.33
250	3.93	2.74

Jak można zauważyć minimalny współczynnik dla paliwa wynosił 3.93, przy pomiarze wpływu szybkości doprowadzania roztworu metanolu na charakterystyki impedancyjne (minimalny współczynnik wynosił 3.76), nie zostały zaobserwowane istotne zmiany impedancji w funkcji zmian przepływu paliwa. Dlatego, można uznać, że ilość doprowadzonego roztworu metanolu w całym zakresie badanych obciążeń była wystarczająca i nie wpływała znacząco na uzyskane impedancjogramy. Podczas pomiarów określających wpływ szybkości doprowadzonego powietrza na uzyskane impedancjogramy można było stwierdzić, iż minimalny współczynnik dla doprowadzanego powietrza musi być większy od 4-5, aby ogniwo znajdowało się pod kontrolą kinetyczną. Jak wynika z tabeli 2, przy obciążeniu ogniwa powyżej 150 mA·cm⁻² dostarczona była niewystarczająca ilość utleniacza.

Do analizy pojedynczych widm zastosowano ten sam elektryczny układ zastępczy, co w przypadku analizy globalnych widm impedancyjnych, przedstawiony na rys. 18B.

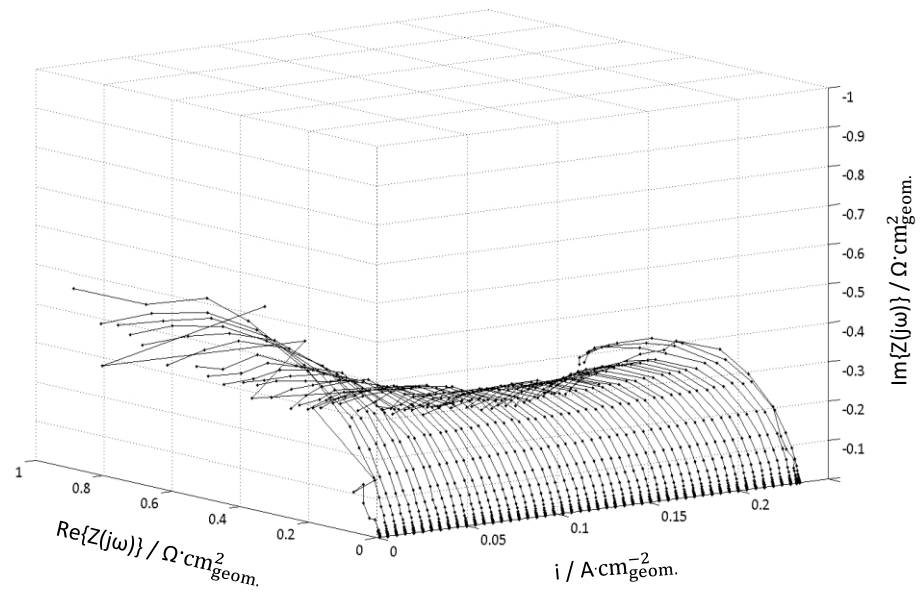
Na impedancjogramie przedstawiającym procesy anodowe widoczne są dwie stałe czasowe (a przy bardzo dużym poborze prądu elektrycznego z ogniwa, uwidacznia się jeszcze jedna stała czasowa). Pierwsza stała czasowa identyfikowana w zakresie najwyższych częstotliwości, nie zależy od wielkości obciążenia. Jak już wspomniano, uzależniona ona jest od morfologii anody. Druga stała czasowa, w postaci dużego półokręgu dla częstotliwości średnich i niskich, uzależniona jest od wielkości wygenerowanego prądu elektrycznego przez ogniwo. Początkowy spadek wielkości rezystancji wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa wskazuje na kinetyczny charakter łuków impedancyjnych w układzie Nyquista. Do analizy poszczególnych

charakterystyk procesów anodowych został użyty układ zastępczy widoczny na rys. 46. W przypadku obciążenia ogniwa powyżej $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ uwidacznia się pętla indukcyjna w zakresie niskich częstotliwości w układzie Nequist'a, co związane jest z adsorpcją CO na powierzchni katalizatora [147]. Podczas analizy poszczególnych widm nie została ona uwzględniona, ponieważ jak wynika z widocznych na rys. 75 impedancjogramów, stopień rozwinięcia jej uwarunkowany jest stopniem obciążenia ogniwa i uwidacznia się dopiero, gdy obciążenie ogniwa jest większe niż $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

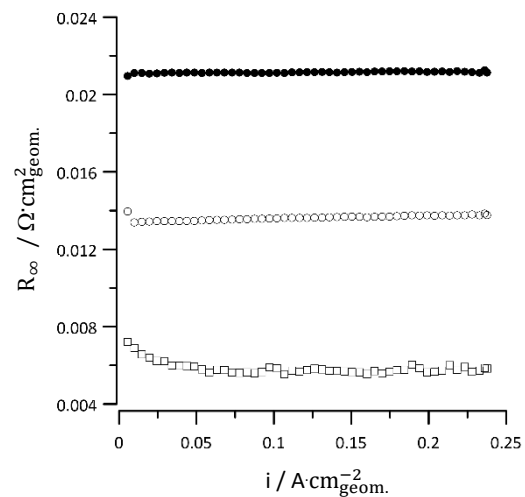


Rys. 75. Impedancjogram anody ogniwa DMFC otrzymany podczas wzrostu obciążenia prądowego ogniwa.

Na impedancjogramie przedstawiającym wpływ obciążenia ogniwa na wielkość globalnej impedancji (rys. 76), widoczny jest początkowy spadek jej wielkości wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa. Po przekroczeniu obciążenia równego $70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, wartość rezystancji całego ogniwa utrzymuje się na stałym poziomie. Gdy wielkość wygenerowanego przez ogniwo prądu elektrycznego przekroczy $150 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, następuje niewielki liniowy wzrost impedancji. Największą wartość impedancji zaobserwowano podczas minimalnej ilości poboru prądu elektrycznego.



Rys. 76. Impedancjogram ogniwa DMFC otrzymany podczas wzrostu obciążenia prądowego ogniwa.

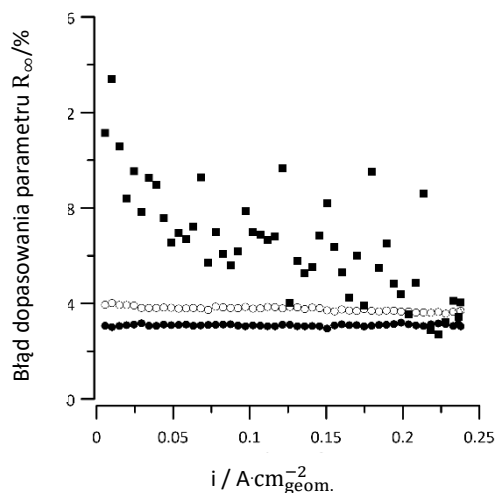


Rys. 77. Charakterystyki zmian wartości R_{∞} w zależności od obciążenia ogniwa: (●) R_{∞}^{OP} - rezystancja materiału pomiędzy elektrodami; (○) R_{∞}^K - rezystancja pomiędzy katodą a elektrodą referencyjną; (□) R_{∞}^A - rezystancja pomiędzy anodą a elektrodą referencyjną.

Przedstawione wartości R_{∞}^{OP} oraz R_{∞}^K są na stałym poziomie i nie zależą od obciążenia ogniwa (rys. 77). Jednoznacznie można stwierdzić, że membrana nie zmienia swoich własności rezystancyjnych w funkcji zmiennego obciążenia ogniwa.

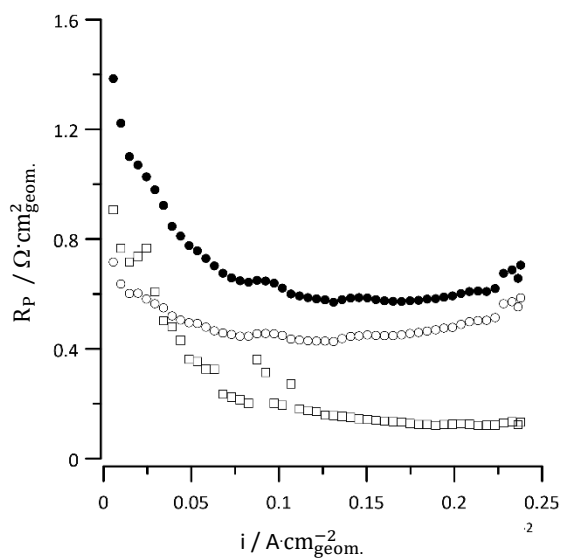
W przypadku anody, wielkość R_{∞}^A początkowo maleje, a następnie utrzymuje się na stałym poziomie podczas pracy testowanego ogniwa. Bardzo mała wielkość R_{∞}^A potwierdza przepuszczenia związane z ogromnym wpływem potencjału anody oraz gęstości prądu na potencjał elektrody referencyjnej.

Poziom ufności dopasowania R_{∞}^A znowu jest na najniższym poziomie, co potwierdza bardzo duży wpływ umiejscowienia elektrody referencyjnej na uzyskane impedancjogramy anody. Błąd dopasowania parametrów R_{∞}^{OP} i R_{∞}^K jest niewielki i świadczy o bardzo dobrym poziomie dopasowania (rys. 78).



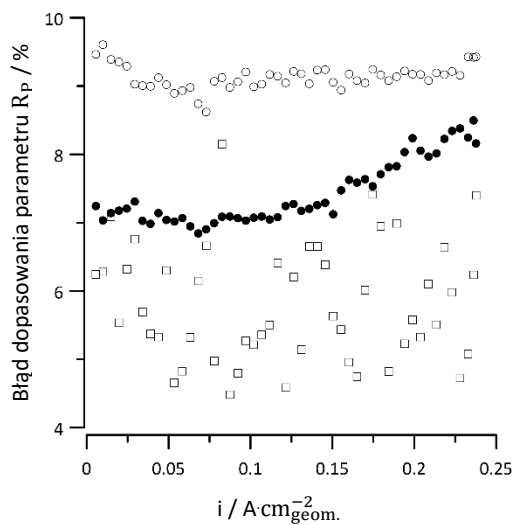
Rys. 78. Błędy dopasowania parametru R_{∞} : (●) błąd dopasowania wartości R_{∞}^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości R_{∞}^K ; (■) błąd dopasowania wartości R_{∞}^A .

Wartości R_p przedstawione na rys. 79 wykazują silną zależność od ilości pobieranego prądu elektrycznego z ogniwa. Rezystancja przeniesienia ładunku na katodzie w pracującym ogniwie początkowo maleje wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa, a następnie utrzymuje się na stałym poziomie. Związane jest to z kontrolą kinetyczną reakcji redukcji tlenu przy małym wzroście poboru prądu elektrycznego. Gdy ilość doprowadzonego powietrza jest niewystarczająca przy dużym obciążeniu, R_p^K zaczyna rosnąć, co świadczy o mieszanej kontroli aktywacyjno – dyfuzyjnej. Wielkość rezystancji procesów zachodzących na anodzie początkowo gwałtownie maleje, a następnie po przekroczeniu obciążenia ogniwa równego 100 mA/cm^2 , utrzymuje się na stałym poziomie.

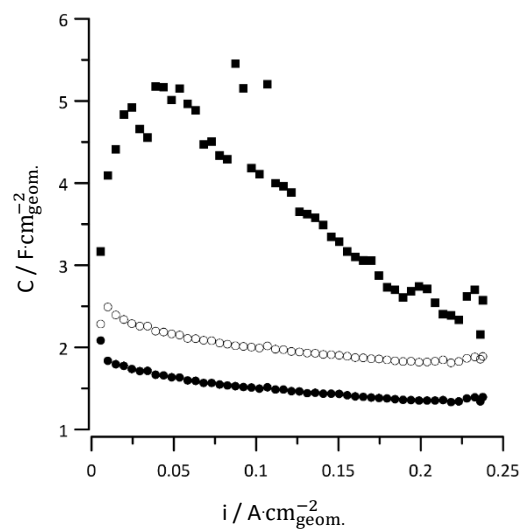


Rys. 79. Charakterystyki zmian wartości R_p w zależności od obciążenia ogniwa: (●) R_p^{OP} – suma rezystancji przeniesienia ładunku procesów zachodzących na elektrodach; (○) R_p^{K} – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji redukcji tlenu; (□) R_p^{A} – rezystancja przeniesienia ładunku reakcji utleniania metanolu.

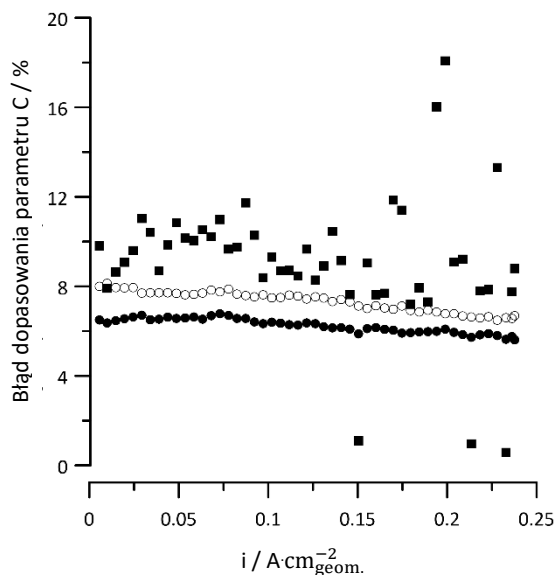
Na rys. 80 zostały przedstawione wartości błędów dopasowania parametru R_p . Wskazują one na bardzo dobre dopasowanie obwodów zastępczych do analizy uzyskanych impedancjogramów.



Rys. 80. Błędy dopasowania parametru R_p : (●) błąd dopasowania wartości R_p^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości R_p^{K} ; (□) błąd dopasowania parametru R_p^{A} .



Rys. 81. Charakterystyki zmian wartości C w zależności od obciążenia ogniwa:
 (●) C^{OP} - sumaryczna pojemność ogniwa paliwowego; (○) C^K - pojemność katody;
 (■) C^A - pojemność anody.



Rys. 82. Błędy dopasowania parametru C : (●) błąd dopasowania wartości C^{OP} ; (○) błąd dopasowania wielkości C^K ; (■) błąd dopasowania wartości C^A .

Charakterystyki zmian wartości pojemności poszczególnych komponentów i całego ogniwa w zależności od obciążenia ogniwa przedstawiono na rys. 81. Pojemność anody ma największą wartość, początkowo rośnie, a następnie maleje wraz ze wzrostem pobieranego prądu elektrycznego z ogniwa. Świadczy to o wzroście

adsorpcji CO oraz innych produktów pośrednich reakcji utleniania metanolu. Pojawienie się trzeciej stałej czasowej w widmach impedancyjnych anody wraz ze wzrostem obciążenia potwierdza adsorpcję tlenku węgla. Wartość C^k również maleje wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa (choć zmiany nie są aż tak duże jak w przypadku pojemności anody), co świadczy o zwiększonej ilości utlenionej powierzchni elektrody metalicznej.

Wielkości błędów związanych z dopasowaniem parametrów C do pojedynczych widm impedancyjnych są bardzo małe i pozwala to stwierdzić dobre dopasowanie (rys. 82). Poziom ufności dopasowania parametru C anody jest znowu najniższy.

W powyższym rozdziale został ukazany ogromny wpływ obciążenia ogniwa paliwowego na charakterystyki impedancyjne poszczególnych elektrod. Ponownie, największa wartość rezystancji związana jest z reakcją redukcji tlenu. Tak samo jak w poprzednich eksperymentach, R_{∞}^A ma najmniejszą wartość i obciążona jest największym błędem. Przy dużym obciążeniu ogniwa na impedancjogramach anody uwidoczniła się pętla indukcyjna, wskazująca na adsorpcję produktów pośrednich reakcji utleniania metanolu.

Pojedyncza cela ogniwa paliwowego generuje zbyt mało mocy wyjściowej, aby móc zasilić nawet najprostsze urządzenie elektryczne. Z tego powodu, pojedyncze celki łączone są szeregowo lub równolegle w stosy ogniw paliwowych, w których każda cela ma wpływ na działanie całego modułu. W związku z tym, w praktyce bardzo istotne jest opracowanie metody monitoringu pracy stosów ogniw paliwowych składających się z wielu pojedynczych celek. Nowa metoda monitoringu umożliwia nie tylko obserwację pracy stosu, ale również pracę każdego pojedynczego ogniwa w tym samym przedziale czasowym.

8. Dynamiczna charakterystyka impedancyjna stosu ogniwi paliwowych otrzymana w konfiguracji n-elektrodowej.

Podczas monitoringu stosu ogniwi paliwowych dokonuje się pomiaru napięcia poszczególnych ogniwi pracujących pod obciążeniem stosu. Zaimplementowanie techniki DEIS jako metody monitoringu polega na tym, iż w obciążeniu prądowym znajduje się dodatkową składową zmienną, stanowiącą zestaw odpowiednio dobranych sygnałów sinusoidalnych. Dobór sygnału multisinusoidalnego został opisany w podrozdziale 5.1.

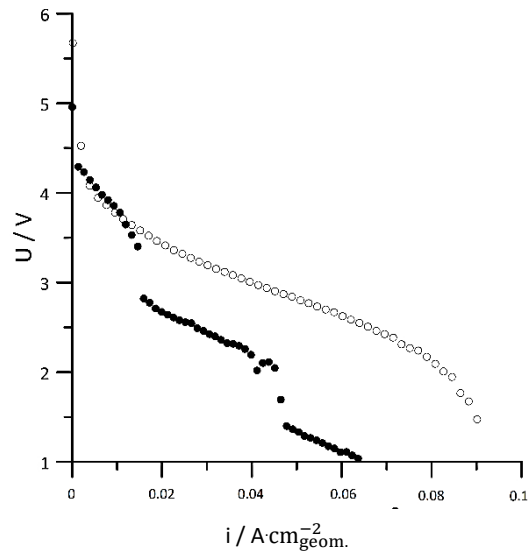
W trakcie jednego pomiaru otrzymano dla każdej celki jej charakterystykę impedancyjną, czyli siedem impedancjogramów [153].

W zależności od ilości wygenerowanego prądu elektrycznego zwiększa się zapotrzebowanie na paliwo i tlen. Przy ustaleniu stałej wielkości przepływu reagentów, wraz ze wzrostem obciążenia stosu zmieniały się współczynniki stechiometryczne dla 3% wag. roztworu metanolu i powietrza. W tabeli 3 przedstawiono wielkości współczynników dla paliwa i utleniacza w zależności od obciążenia stosu (przy nieziennej szybkości doprowadzania reagentów). Podczas pomiarów do stosu doprowadzano obniżoną ilość powietrza.

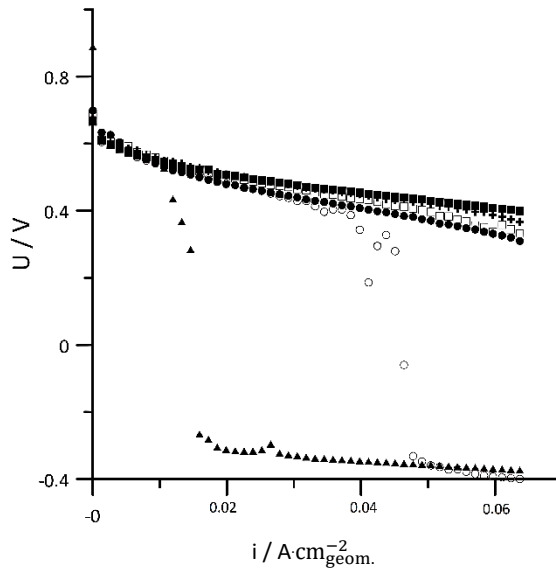
Tabela 3. Zestawienie współczynników stechiometrycznych doprowadzonych reagentów w zależności od obciążenia stosu.

Obciążenie stosu [mA·cm ⁻²]	Współczynnik dla 3% wag. roztworu metanolu	Współczynnik dla powietrza
20	12.92	7.69
40	6.46	3.84
60	4.31	2.56
80	3.23	1.92

Na rys. 83 przedstawiono zależność napięcia ogniwa podczas liniowego wzrostu obciążenia prądowego stosu z szybkością równą 0.003 mA/s. Charakterystykę prądowo - napięciową stosu otrzymaną w optymalnych warunkach pracy (szybkość doprowadzonego powietrza wynosił 4 l/min – minimalny współczynnik stechiometryczny dla powietrza przy najwyższym obciążeniu komórki jest równy 7.69, a szybkość doprowadzania 3% wag. roztworu metanolu wynosiła 10 ml/min, temperatura pracy stosu był równa 75°C) skonfrontowano z charakterystyką otrzymaną podczas niedoboru utleniacza.



Rys. 83. Charakterystyki prądowo - napięciowe stosu ogniw DMFC: (o) - optymalne warunki pracy stosu; (●) - obniżona ilość dostarczonego tlenu.

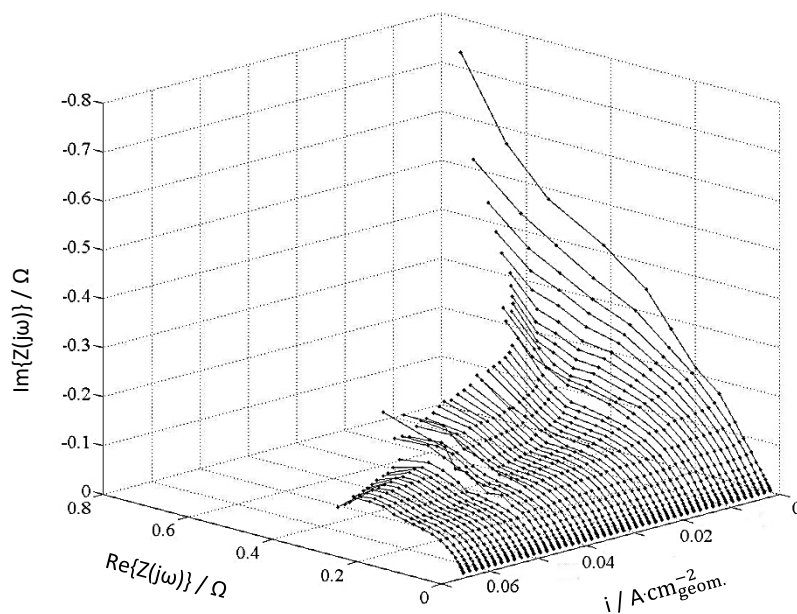


Rys. 84. Charakterystyki prądowo - napięciowe poszczególnych ogniw w stosie, do którego dostarczano 25% wartości optymalnej ilości powietrza: (o) 1-sze ogniwo; (●) 2-gie ogniwo; (□) 3-cie ogniwo; (■) 4-te ogniwo; (Δ) 5-te ogniwo; (▲) 6-te ogniwo; (+) 7-me ogniwo.

Na początku pomiaru, przy małym poborze prądu ze stosu, w obu przypadkach widoczne są jednakowe zmiany potencjału. Przy obciążeniu około $0.017 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, stos, w którym zredukowano ilość dopływu utleniacza, wykazuje gwałtowny spadek napięcia. Kolejny taki skok zarejestrowano przy wartości prądu

równej około $0.05 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Przyczyny takiego zachowania można wytłumaczyć na podstawie analizy indywidualnych charakterystyk prądowo - napięciowych pojedynczych ogniw stanowiących stos (rys. 84). Widoczne są zmiany warunków pracy w ogniwach nr 1 i 6, które związane są z przepolaryzowaniem cel, co spowodowało spadek wydajności pracy całego stosu. Więcej informacji o testowanym stosie otrzymano na podstawie przeanalizowania charakterystyk impedancyjnych poszczególnych ogniw oraz całego stosu.

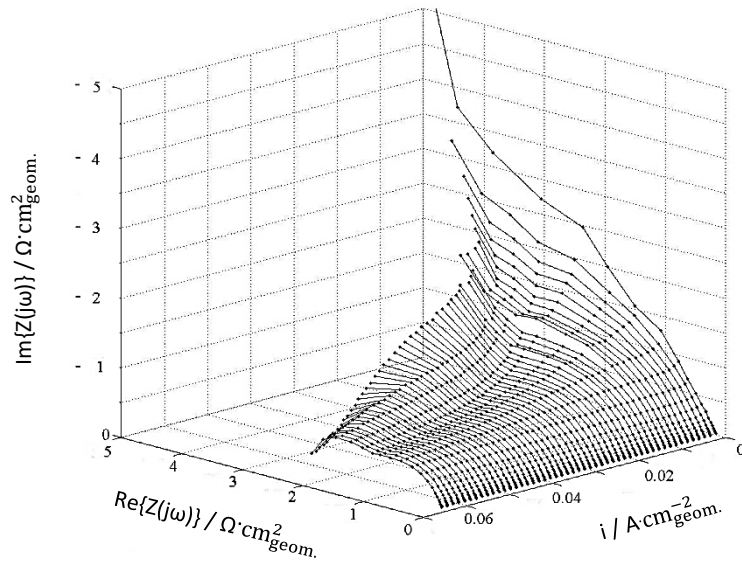
Na rys. 85 przedstawiono zmiany impedancji całego stosu. Otrzymane charakterystyki przy największej wartości obciążenia stosu posiadają dwie stałe czasowe, które ulegają zmianie w funkcji wzrastającego obciążenia. Przy obciążeniu około $0.017 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $0.05 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ obserwowane są niewielkie fluktuacje związane z pojawieniem się awarii w ogniwach nr 1 i 6.



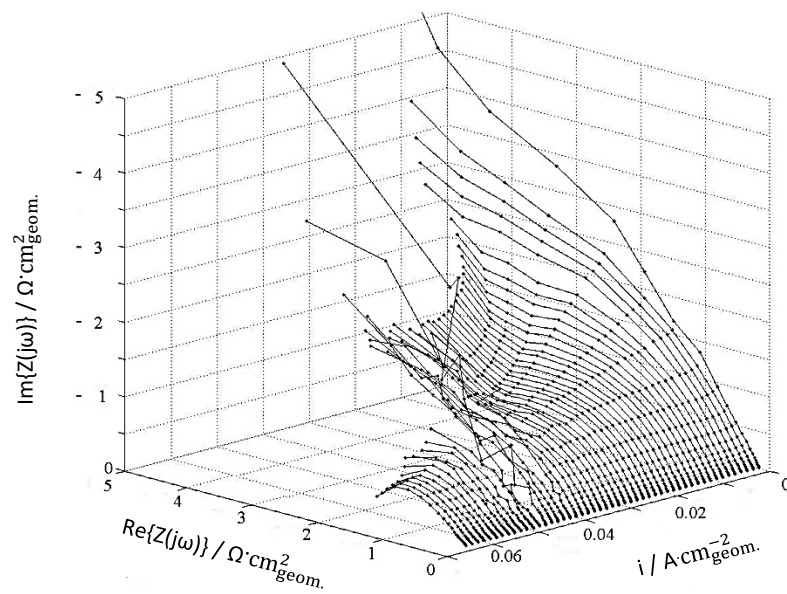
Rys. 85. Impedancjogram całego stosu DMFC podczas zmian obciążenia.

Na rys. 86 została przedstawiona charakterystyka impedancyjna trzeciego ogniwa, które reprezentuje wszystkie działające prawidłowo cele. Wszystkie

charakterystyki mają przebieg ciągły i zbliżony do impedancjogramu przedstawionego na rys. 85.



Rys. 86. Impedancjogram trzeciego ogniwa DMFC podczas zmian obciążenia.

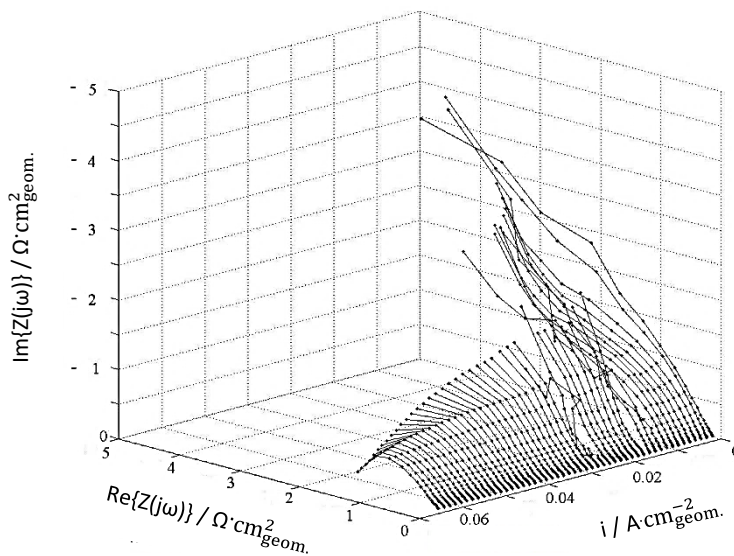


Rys. 87. Impedancjogram pierwszego ogniwa DMFC podczas zmian obciążenia.

Inaczej prezentują się charakterystyki ogniw, w których nastąpiło przepolaryzowanie. W przypadku ogniwa numer 1, pojedyncze widma impedancyjne wykazują obecność dwóch stałych czasowych, aż do momentu obciążenia stosu prądem równym $0.05 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Po przekroczeniu tej wartości kształt widm ulega zmianie. Na charakterystyce impedancyjnej ogniwa nr 6, zmiany następują po wygenerowaniu przez stos prądu elektrycznego o natężeniu około $0.017 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (rys. 88). Obecność dwóch stałych czasowych jest charakterystyczna dla widm impedancyjnych opisujących zachowanie całego ogniwa, czyli na ich podstawie nie można wnioskować o zmianach zachodzących na indywidualnych elektrodach, ponieważ procesy te rozpatrywane są łącznie. Wiadomo, że podczas produkcji prądu przez ogniwo paliwowe, na anodzie następuje utlenianie metanolu do dwutlenku węgla (równanie (4)), a na katodzie redukcja tlenu (równanie (5)). W przypadku gdy do powierzchni katody zostaje dostarczona zbyt mała ilość utleniacza ogniwo nie jest w stanie wygenerować prądu elektrycznego. Na powierzchni anody ciągle następuje utlenianie metanolu, natomiast na katodzie zachodzi reakcja redukcji :

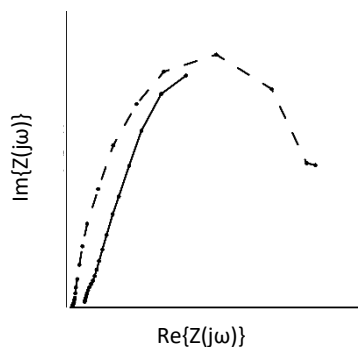


Reakcja, która zachodzi na powierzchni katody po przepolaryzowaniu ogniwa zachodzi bardzo szybko, dlatego też impedancjogramy widoczne na rys. 87 i 88 zmieniają swój kształt.

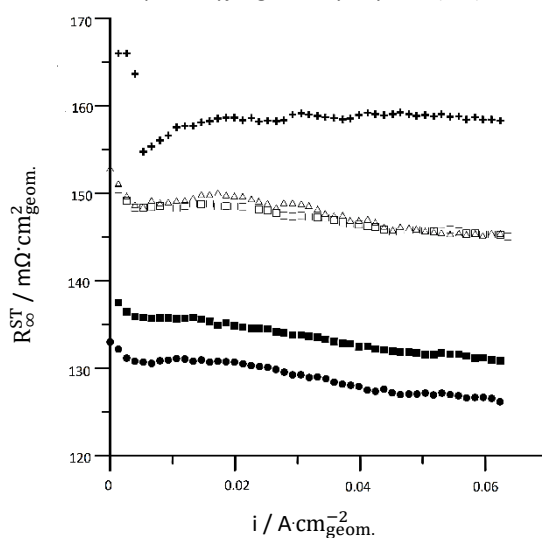


Rys. 88. Impedancjogram szóstego ogniwa DMFC podczas zmian obciążenia.

Widoczne jest podobieństwo kształtu charakterystyk impedancyjnych ogniwa 1 i 6 po przepolaryzowaniu z kształtem impedancjogramu anody otrzymanej w konfiguracji czteroelektrodowej (rys. 89).



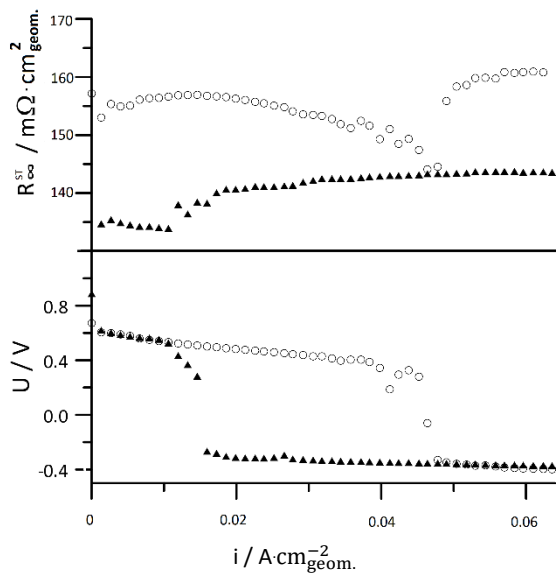
Rys. 89. Porównanie kształtu pojedynczego widma ogniwa nr 1 po przepolaryzowaniu (—) z kształtem widma impedancyjnego anody z rys. 44 (---).



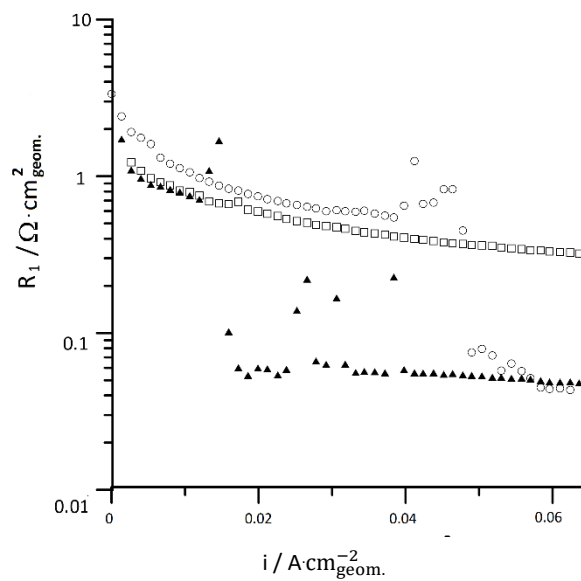
Rys. 90. Charakterystyki zmian wartości R_{∞}^{ST} w zależności od wielkości obciążenia stosu DMFC dla poprawnie działających ogniw: (●) 2-gie ogniwo; (□) 3-cie ogniwo; (■) 4-te ogniwo; (Δ) 5-te ogniwo; (+) 7-me ogniwo.

W związku z istnieniem dwóch stałych czasowych, pojedyncze widma impedancyjne zostały przeanalizowane za pomocą układu zastępczego widocznego na rys. 46. Wielkość R_{∞}^{ST} określa rezystancję materiału pomiędzy anodą i katodą [151,152]. Zależność rezystancji membrany w funkcji obciążenia dla poprawnie działających ogniw została przedstawiona na rys. 90. Widoczny jest szybki spadek rezystancji membrany podczas rozruchu stosu, co związane jest z polepszeniem nawilżenia membrany elektrolitycznej poprzez rozpoczęcie pracy ogniw. Następnie

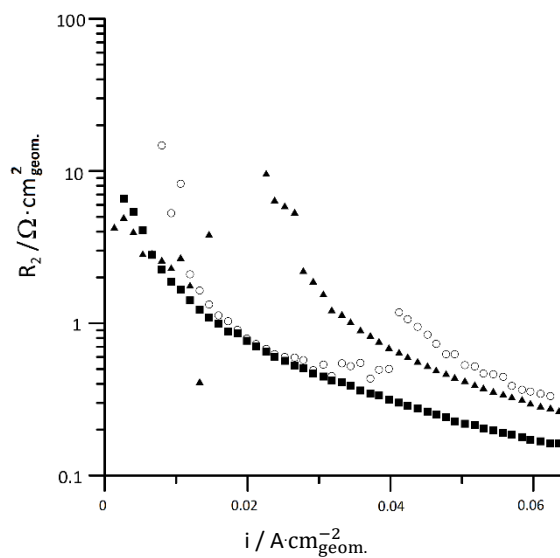
wraz ze wzrostem obciążenia obserwowany jest liniowy, monotoniczny spadek wartości rezystancji membrany. Niestety, uzyskane dla poszczególnych ogniw impedancjogramy stanowią sumę impedancji procesów zachodzących w obszarze anodowym i katodowym, dlatego też wydaje się, iż ich interpretacja nie jest możliwa przy użyciu układu zastępczego. Staje się to możliwe dzięki analizie reakcji zachodzącej na katodzie ogniwa numer 1 i 6 po przepolaryzowaniu. Na rys. 91 przedstawiono zmiany rezystancji membrany oraz potencjału ogniw, które uległy awarii, w funkcji zmian obciążenia ogniwa. Widoczna jest ścisła korelacja skoku napięcia ogniwa ze skokiem rezystancji membrany. W momencie, gdy ogniwo przestaje poprawnie funkcjonować, widoczny jest wzrost rezystancji szeregowej, która związana jest ze stopniem nawilżenia membrany. Uwodnienie membrany maleje, ponieważ produktem reakcji katodowej nie jest już woda, lecz H_2 .



Rys. 91. Charakterystyka zmian wartości R_{ohm}^{ST} oraz spadek napięcia w zależności od wielkości obciążenia stosu DMFC dla uszkodzonych ogniw: (○) 1-sze ogniwo; (▲) 6-te ogniwo.



Rys. 92. Charakterystyki zmian wartości R_1 w zależności od wielkości obciążenia stosu DMFC (○) 1-sze ogniwo; (□) 3-cie ogniwo; (▲) 6-te ogniwo.



Rys. 93. Charakterystyki zmian wartości R_2 w zależności od wielkości obciążenia stosu DMFC (○) 1-sze ogniwo; (■) 3-cie ogniwo; (▲) 6-te ogniwo.

Na rys. 92 i 93 zostały przedstawione zmiany wartości rezystancji odpowiednio pierwszej i drugiej stałej czasowej w funkcji obciążenia badanego stosu. Jak wykazano w rozdziale 6, analiza globalnego widma impedancyjnego nie umożliwia

przypisania odpowiednich procesów do danych wielkości układu zastępczego. Wielkość rezystancji R_1 i R_2 trzeciego ogniwa, które reprezentuje wszystkie poprawnie działające celki, charakteryzuje powolny, monotoniczny spadek wartości wraz ze wzrostem obciążenia, co wskazuje iż są to opory aktywacyjne. Porównując przebiegi wielkości R_1 i R_2 trzeciego ogniwa można zauważyć, że wielkość drugiej stałej czasowej jest w większym stopniu uzależniona od ilości wygenerowanego prądu elektrycznego przez stos. Analizując zmiany wartości R_1 i R_2 uszkodzonych ogniw, widoczny jest silny wpływ momentu przepolaryzowania na ich wielkość. W przypadku pierwszej stałej czasowej jest to gwałtowny spadek wartości, co jest następstwem znikomej impedancji równoległej reakcji zachodzącej na katodzie po przepolaryzowaniu w porównaniu do reakcji zachodzącej w normalnych warunkach pracy. Natomiast wartość drugiej stałej czasowej wzrasta po awarii.

Reasumując, przedstawiona nowa metoda monitoringu pracy wielocelowych modułów ogniw paliwowych umożliwia otrzymanie nie tylko klasycznych zmian napięcia na poszczególnych celach, ale również ich charakterystyki impedancyjne. Poprzez monitoring pracy każdej celi z osobna możliwa jest detekcja nieprawidłowo działającej celki.

9. Podsumowanie i wnioski końcowe

Opracowana innowacyjna metoda monitoringu ogniw paliwowych, oparta na technice Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej – DEIS umożliwiła przeprowadzanie pomiarów w konfiguracji wieloelektrodowej. Dzięki temu możliwe było zobrazowanie zachowania poszczególnych elektrod zaraz po skokowej zmianie parametrów pracy.

Pomiary prowadzone w konfiguracji dwuelektrodowej pozwoliły uzyskać dynamiczne charakterystyki impedancyjne całego ogniwa. Przedstawiono zmiany globalnej impedancji ogniwa DMFC w zależności od zmian temperatury pracy, szybkości zmian przepływu reagentów oraz zmian obciążenia. Otrzymany impedancjogram w funkcji zmiany temperatury wskazał znaczący wpływ temperatury na wielkość rezystancji całego ogniwa. Umożliwił wyznaczenie optymalnej temperatury pracy ogniwa paliwowego, która mieściła się w przedziale 70 – 80°C. Zmiana strumienia przepływu powietrza miała również istotny wpływ na wielkość impedancji ogniwa paliwowego, natomiast praktycznie nie zależała od zmian szybkości przepływu metanolu. Mogło to świadczyć, że procesy zachodzące podczas pracy ogniwa paliwowego przebiegają z kontrolą katodową. Dla stałej wielkości przepływu reagentów i temperatury można było zaobserwować istnienie optymalnego, najbardziej efektywnego obciążenia ogniwa.

Rezystancja membrany słabo zależała od obciążenia ogniwa i przepływu reagentów, dlatego wielkość ta nie była wielkością determinującą pracę ogniwa paliwowego.

Przeprowadzone pomiary w konfiguracji czteroelektrodowej pozwoliły na otrzymanie dynamicznych charakterystyk impedancyjnych poszczególnych składowych ogniwa.

Pojedyncze widma impedancyjne anody były charakteryzowane przez dwie stałe czasowe. Pierwsza z nich, wysokoczęstotliwościowa, związana z morfologią była niezmienna podczas prowadzonych pomiarów, dlatego też nie została ona poddana analizie.

Dynamiczne impedancjogramy uzyskane w funkcji zmian temperatury pracy wykazały silny wpływ temperatury na efektywność generowania prądu elektrycznego. Nawet w zakresie optymalnych wartości temperatury widoczny był jej wpływ na kinetykę reakcji zachodzących na przeciwległych elektrodach. Analiza wyników wykazała, że temperatura pracy bardziej wpływa na kinetykę reakcji katodowych niż

anodowych. Rezystancja przeniesienia ładunku reakcji zachodzących na katodzie miała większą wartość, niż reakcji zachodzących na anodzie.

Wyniki zmian impedancji poszczególnych składowych ogniwa w funkcji zmian strumienia przepływu reagentów wykazały, że procesy zachodzące po stronie katody limitują pracę ogniwa – kontrola katodowa. Zaproponowane modele zastępcze do analizy widm impedancyjnych anody, katody i całego ogniwa mogły być użyte tylko w przypadku kontroli aktywacyjnej, gdy współczynnik stechiometryczny dla powietrza był większy od 4-5. Ogniwo paliwowe podczas stałego obciążenia, nie było czułe na zmiany szybkości doprowadzanego paliwa. Przy dostarczaniu zbyt małej ilości paliwa przy ustalonym obciążeniu następowało zatrzymanie pracy ogniwa.

Dynamiczne impedancjogramy wykazały, że dla najlepszej efektywności pracy ogniwa paliwowego, konieczne było ustalenie optymalnych warunków pracy dla danego przedziału obciążenia ogniwa. Wygenerowanie zbyt dużej ilości prądu elektrycznego dla danych przepływów reagentów powodowało wzrost impedancji. Przeprowadzono pogłębioną analizę w konfiguracji cztetrolektrodowej. Wielkość impedancji anody była czterokrotnie mniejsza, niż wielkość impedancji katody, lecz nie była na tyle mała, że można było ją zaniedbać podczas analizy. Na impedancjogramie anody przy dużym obciążeniu ogniwa uwidoczniła się pętla indukcyjna świadcząca o procesie adsorpcji produktów pośrednich reakcji utleniania metanolu na powierzchni katalizatora.

Wyniki uzyskane techniką DEIS znalazły potwierdzenie w charakterystykach prądowo - napięciowych testowanego ogniwa paliwowego. Wyniki uzyskane techniką polaryzacji stóprądowej nie odzwierciedlają w sposób szczegółowy zmian zachodzących w ogniwie. Niemożliwe jest zobrazowanie zachowania poszczególnych elektrod zaraz po zmianie warunków eksploatacji ogniwa. Szczegółową charakterystykę pracy ogniwa umożliwiają dynamiczne pomiary impedancyjne.

Pomiarom poddano stos składający się z 7 celek DMFC. Pomiary przeprowadzono w konfiguracji ośmioelektrodowej, tak aby monitorowano zmiany impedancji każdej z celek w tym samym czasie podczas zmian warunków pracy. Okazało się, że niewystarczająca ilość dostarczanych reagentów podczas zwiększania obciążenia stosu ogniw spowodowała eliminację z pracy poszczególnych celek. Zmiany charakterystyk impedancyjnych całego stosu wskazywały spadek rezystancji wraz ze wzrostem poboru prądu elektrycznego. Monitorowanie całego stosu (bez pojedynczych celek) metodą EIS nie pozwala na szybką lokalizację wadliwie

działających komórek. Zaimplementowanie techniki DEIS do monitoringu stosu pozwala na detekcję nieprawidłowo działającej celki.

Reasumując, dzięki zaproponowaniu nowej metody monitoringu pracy pojedynczych komórek i stosu ogniw paliwowych możliwa jest weryfikacja wpływu niedoboru poszczególnych reagentów na efektywność pracy ogniwa lub stosu oraz na kinetykę reakcji utleniania paliwa i redukcji tlenu. Umożliwia ona również szybki dobór optymalnych warunków pracy, co zapewnia bezpieczną i efektywną produkcyjność energii elektrycznej testowanych obiektów.

Opracowana w ramach doktoratu metoda monitoringu pracy ogniw paliwowych, oparta na technice Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej, jest skutecznym narzędziem diagnostycznym, umożliwiającym dostarczanie informacji o rzeczywistych procesach zachodzących podczas pracy ogniwa paliwowego oraz detekcję najwolniejszych procesów.

Wyznaczone jednocześnie impedancje anody, katody oraz impedancję całego ogniwa są ze sobą wewnętrznie skorelowane i odzwierciedlają dynamiczną pracę celki lub stosu. Pomiary wykonywane w warunkach statycznych (EIS) nie zawsze odzwierciedlają dynamikę pracy ogniwa lub całego stosu.

Opis teoretyczny metody oraz przeprowadzenie badań na modelu i ogniwie zostały opublikowane [129-132,153].

10. Literatura

- [1] U. Bossell, *The Birth of the Fuel Cell, 1835 - 1845*, Wydawnictwo European Fuel Cell Forum, 2000.
- [2] C.F. Schönbein, *Phil. Mag.*, **15** (1839) 136.
- [3] P.G. Grimes, *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, **15** (2000) 1.
- [4] W.R. Grove, *Phil. Mag.*, **14** (1839) 127.
- [5] W.R. Grove, *Phil. Mag.*, **15** (1839) 8.
- [6] W.R. Grove, *Philos. Mag.*, **21** (1842) 417.
- [7] L. Mond, C. Langer, *Proc. R. Soc. London*, **46** (1889) 296.
- [8] W.W. Jacques, *Harper's New Monthly Magazine*, **94** (1897) 144.
- [9] M.L. Perry, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) 59.
- [10] http://www.machine-history.com/node/938?size=_original
- [11] F.T. Bacon, *Electrochim. Acta*, **14** (1969) 569.
- [12] A. Dicks, *Molten Carbonate Fuel Cell: Cells and Stacks*, w: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche (ed.), Wydawnictwo Elsevier, 2009.
- [13] B.S. Baker, H.C. Maru, In *Fourth Carbonate Fuel Cell*, Montreal PQ1997, s. 14.
- [14] P. Piela, A. Czerwinski, *Przem. Chem.*, **85** (2006) 164.
- [15] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *ChemPhysChem*, **1** (2000) 162.
- [16] K.I. Ota, In *Fourth Carbonate Fuel Cell*, Montreal PQ1997, s.238.
- [17] P. Tomczyk, *J. Power Sources*, **160** (2006) 858.
- [18] M.A. Al-Saleh, S. Gultekin, A.S. Al-Zakri, H. Celiker, *J. Appl. Electrochem*, **24** (1994) 575.
- [19] M.A. Al-Saleh, S. Gultekin, A.S. Al-Zakri, H. Celiker, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19** (1994) 713.
- [20] L. Jörissen, V. Gogel, *Direct Methanol: Overview* w: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche (ed.), Wydawnictwo Elsevier 2009
- [21] http://www.auto-news.pl/wiadomosci/nawosci/toyota-testuje-ogniwa-paliwowe_12563/
- [22] <http://drytooling.com.pl/serwis/outdoor/newsy/6751-nowosci-sprzetowe-na-wintercamp-2014>
- [23] R. Harris, D. Book, P. Anderson, P. Edwards, *Fuel Cell Rev.*, **1** (2004) 17.
- [24] N. Jayaraju, D. Banga, C. Thambidurai, X. Liang, Y.G. Kim, J.L. Stickney, *Langmuir*, **30** (11) (2014) 3254.
- [25] C. Wang, M. Boucher, M. Yang, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis B: Environmental*, **154** (2014) 142.
- [26] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua, *Electrochimica. Acta*, **43** (1998) 3675.
- [27] P. Costamagna, S. Srinivasan, *J. Power Sources*, **102** (2000) 253.
- [28] L. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*. Wydawnictwo Wiley, 2000, Chichester.
- [29] J.M. Tang, K. Jensen, M. Waje, W. Li, P. Larsen, K. Pauley, Z. Chen, P. Ramesh, M.E. Itkis, Y. Yan, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 17902.
- [30] W. Chrzanowski, *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Chemia*, 2000, ISSN 0416-7341.
- [31] H. Liu, J. Zhang, *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cell*, Wydawnictwo Wiley-Vch, 2009, Weinheim.
- [32] E. Antolini, *Energy and Environmental Science*, **2** (2009) 915.
- [33] A.S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cell*, **1** (2001) 133.
- [34] P.R. Resnick, W.G. Grot, du Pont de Nemours and Company, U.S. Patent 4, 113, 585, 1978, Wilmington, DE.
- [35] H. Chang, P. Koschany, C. Lim, J. Kim, *J. New Materials for Electrochemical system*, **3** (2000) 55.

- [36] J.M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, *Solid State Ionics*, **147** (2002) 189.
- [37] P. Bujto, J. Chmielowiec, A. Halama, G. Pasiak, *Material Science Forum* **514-516** (2006) 437.
- [38] A. Chernyshev, R. Pomes, S. Cukierman, *Biophysical Chemistry*, **103** (2003) 179.
- [39] C. Lao-ngam, P. Asawakun, S. Wannarat, K. Sagarik, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 4562.
- [40] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, *J. Electroanal. Chem.*, **502** (2001) 1.
- [41] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup, S. Walbran, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 3646.
- [42] T. Kalloj, Ch. Slevin, G. Sundholm, P. Holmlund, K. Kontturi, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 561.
- [43] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 149.
- [44] K. Asaka, N. Fujiwara, K. Oguro, K. Onishi, S. Sewa, *J. Electroanal. Chem.*, **505** (2001) 24.
- [45] D. Ostrovskii, M. Paronen, F. Sundholm, L.M. Torell, *Solid State Ionics*, **116** (1999) 301.
- [46] M. Watanabe, H. Igerashi, H. Uchida, F. Hirasawa, *J. Electroanal. Chem.*, **399** (1995) 239.
- [47] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 297.
- [48] P.W. Atkins, *Podstawy Chemii Fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999, Warszawa.
- [49] A. Kiszka, *Elektrochemia II*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2001, Warszawa.
- [50] C. Lamy, J.M. Léger, S. Srinivasan, *Direct Methanol Fuel Cells: From a twentieth century electrochemist's dream to twenty-first century emerging technology* (roz. 3.), w: *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris i B.E. Conway (ed.), Wydawnictwo Plenum Press, 2000, New York.
- [51] X.Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy In PEM Fuel cell*, Wydawnictwo Springer, 2010, London.
- [52] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, H. Wang, *J. Power Sources*, **163** (2006) 532.
- [53] J. Han, H. Liu, *J. Power Sources*, **256** (2014) 183.
- [54] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods*, Wydawnictwo John Wiley & Sons, 1980, New York.
- [55] EG&G Technical Services of U.S. Deptment of Energy, *Fuel cell performance* (roz.2.), w: *Fuel Cell Handbook*, 2004, dostępne online: <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>
- [56] P. Rodatz, F. Büchi, C. Onder, L. Guzzella, *J. Power Sources*, **128(2)** (2004) 208.
- [57] H.P. Ma, H.M. Zhang, J. Hu, Y.H. Cai, B.L. Yi, *J. Power Sources*, **162(1)** (2006) 469.
- [58] P. Pei, M. Ouyang, W. Feng, L. Lu, H. Huang, J. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31(3)** (2006) 371.
- [59] M.M. Mench, Q.L. Dong, C.Y. Wang, *J. Power Sources*, **124(1)** (2003) 90.
- [60] Q. Dong, J. Kull, M.M. Mench, *J. Power Sources*, **139(1)** (2005) 106.
- [61] K. Broka, P. Ekdunge, *J. Appl. Electrochem.*, **27(2)** (1997) 117.
- [62] R.J. Bellows, M.Y. Lin, M. Arif, A.K. Thompson, D. Jacobson, *J. Electrochem. Soc.*, **146 (3)** (1999) 1099.
- [63] A.B. Geiger, A. Tsukada, E. Lehmann, P. Vontobel, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Fuel cells*, **2(2)** (2002) 92.
- [64] D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoj, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, *Electrochim. Acta*, **50(13)** (2005) 2603.
- [65] K.W. Feindel, S.H. Bergens, R.E. Wasylshen, *Chem. Phys. Chem.*, **7** (2006) 67.

- [66] S. Tsushima, K. Teranishi, K. Nishida, S. Hirai, *Magn. Reson. Imaging*, **23(2)** (2005) 255.
- [67] M. Wang, H. Guo, C. Ma, J. Power Sources, **157(1)** (2006) 181.
- [68] X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, J. Zhang, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 4365.
- [69] J.B. Ge, H.T. Liu, J. Power Sources, **142** (2005) 56.
- [70] A. Oedegaard, J. Power Sources, **157** (2006) 248.
- [71] S.H. Seo, C.S. Lee, *Energy&Fuels*, **22** (2008) 1206.
- [72] S.H. Yang, C.Y. Chen, W.J. Wang, J. Power Sources, **195** (2010) 2319.
- [73] J.C. Amphlett, B.A. Peppley, E. Halliop, A. Sadiq, J. Power Sources, **96** (2001) 204.
- [74] J.T. Mueller, P.M. Urban, J. Power Sources, **75** (1998) 141.
- [75] T. Abe, H. Shima, K. Watanabe, Y. Ito, J. Electrochem. Soc., **151(1)** (2004) A101.
- [76] T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, J. Power Sources, **112(1)** (2002) 261.
- [77] F. Barbir, PEM fuel cells: theory and practice, Wydawnictwo Elsevier/Academic Press, 2005, New York.
- [78] N. Wagner, J. Appl. Electrochem, **32** (2002) 859.
- Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 4381.
- [79] K.R. Cooper, M. Smith, J. Power Sources, **160** (2006) 1088.
- [80] J.E.B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, **1** (1947) 11.
- [81] E.B. Easton, P.G. Pickup, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 2469.
- [82] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, J. Electroanal. Chem., **499** (2001) 85.
- [83] R. O'Hayre, F.B. Prinz, J. Electrochem. Soc., **151** (2004) A756.
- [84] M. Schulze, N. Wagner, G. Steinhilber, E. Guelzuw, M. Woehr, K. Bolwin, Characterization and basic research investigations at PEFC electrodes and MEA (s.663–667). Fuel cell seminar & exposition, Courtesy Associates, 1996, Washington.
- [85] J. Perez, E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli, J. Electrochem. Soc., **145** (1998) 2307.
- [86] L. Genies, Y. Bultel, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3879.
- [87] R. E. Melnick, G. T. R. Palmore, J. Phys. Chem. B, **105(5)** (2001) 1012.
- [88] R. E. Melnick, G. T. R. Palmore, J. Phys. Chem. B, **105** (2001) 9449.
- [89] I.M. Hsing, X. Wang, Y.J. Leng, J. Electrochem. Soc., **149(5)** (2002) A615.
- [90] X. Wang, I.M. Hsing, Y.J. Leng, P.L. Yue, *Electrochim. Acta*, **46(28)** (2001) 4397.
- [91] J. Lee, C. Eickes, M. Eiswirth, G. Ertl, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 2297.
- [92] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.M. Le'ger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem., **444** (1998) 41.
- [93] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Electrochem. Commun.*, **1** (1999) 1.
- [94] A. Hamnett, Mechanism of methanol oxidation, w: *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiments and Applications*, A. Wieckowski (ed.) Wydawnictwo Marcel Dekker, 1999, New York.
- [95] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anaker, W.F. Lin, W. Vielstich, *Langmuir*, **16** (2000) 522.
- [96] P. Waszczuk, J. Solla-Gulló'n, H.S. Kim, Y.Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski, *J. Catal.*, **203** (2001) 1.
- [97] P. Waszczuk, G.U. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, M.I. Masel, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3637.
- [98] G. Girishkumar, M. Rettker, R. Underhile, D. Binz, K. Vinodgopal, P. McGinn, P. Kamat, *Langmuir*, **21** (2005) 8487.
- [99] L. Wang, B. Kang, N. Gao, X. Du, L. Jia, J. Sun, J. Power Sources, **253** (2014) 332.
- [100] P. Piel, R. Fields, P. Zelenay, J. Electrochem. Soc., **153** (2006) A1902.
- [101] P.D. Beattie, V.I. Basura, S. Holdcroft, J. Electroanal. Chem., **468** (1999) 180.
- [102] S.F. Au, K. Hemmes, N. Woudstra, J. Electrochem. Soc., **149** (2002) 879.
- [103] T.Thampan, S. Malhotra, J.Zhang, R.Datta, *Catalyst Today*, **67** (2001) 15.
- [104] J.V. Larsen, B.T. Dalslet, A.C. Johansson, C. Kallesøe, E.V. Thomsen, J. Power Sources, **257** (2014) 237.

- [105] M.J. Yang, K.Y. Park, K.B. Kim, H. Cho, H. Choi, J.Y. Park, , J. Power Sources, **242** (2013) 646.
- [106] X. Yan, M. Hou,, L. Sun, D. Liang, Qiang Shenb, Hongfei Xua, P. Ming, B. Yi, Int. J. Hydrog. Energy, **32** (2007) 4358
- [107] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., **143** (1996) 587.
- [108] X. Yuan, J.C. Sun, H. Wang, J. Zhang, J. Power Sources, **161** (2006) 929.
- [109] W.H. Zhu, R.U. Payne, B.J. Tatarchuk, J. Power Sources, **168** (2007) 211.
- [110] A. Hakenjos, M. Zobel, J. Clausnitzer, C. Hebling, J. Power Sources, **154** (2006) 360.
- [111] J.P. Diard, N. Glandut, B.L. Gorrec, C. Montella, J. Electrochem. Soc., **151** (2004) A2193
- [112] H. J. Soto, W. Lee, J.W. van Zee, M. Murthy, Electrochem. Solid St., **16** (2003) 133.
- [113] M. Schulze, M. Lorenz, N. Wagner, E. Gulzow, J. Anal. Chem., **365** (1999) 106.
- [114] J.D. Kim, Y.I. Park, K. Kobayashi, M. Nagai, M. Kunitatsu, Solid State Ionics, **140** (2001) 313.
- [115] C.M. Laia, J.C. Lina, K.L. Hsuehb, C.P. Hwangb, K.C. Tsayb, L.D. Tsaib, Y.M. Peng, Int. J. Hydrogen Energy, **32** (2007) 4381.
- [116] F.R Foulkes, G.W. Archibald, Z. Ogumi, Z. Takehara J. Electrochem. Soc., **137** (1990) 2022.
- [117] W. He, T. Van Nguyen J. Electrochem. Soc., **151** (2004) A185.
- [118] G. Li, P.G. Pickup, J. Electrochem. Soc., **150(11)** (2003) C745.
- [119] D. Gerteisen, J. Appl. Electrochem., **37** (2007) 1447.
- [120] J. P. Diard, N. Glandut, P. Landaud, B. LeGorrec, C. Montella, Electrochim. Acta, **48** (2003) 555.
- [121] P. Piela, T.E. Springer, J. Davey, P. Zelenay, J. Phys. Chem. C, **111** (2007) 6512.
- [122] K. Darowicki, Electrochim. Acta, **40** (1995) 439.
- [123] K. Darowicki, Electrochim. Acta, **39** (1994) 2757.
- [124] K. Darowicki, Corros. Sci., **37** (1995) 913.
- [125] K. Darowicki, J. Electroanal. Chem., **394** (1995) 81.
- [126] K. Darowicki, Electrochim. Acta, **42** (1997) 1781.
- [127] K. Darowicki, J. Electroanal. Chem., **486** (2000) 101.
- [128] K. Darowicki, J. Orlikowski, G. Lentka, J. Electroanal. Chem., **486** (2000) 106.
- [129] P. Slepski, K. Darowicki, K. Andrearczyk K, J. Electroanal. Chem., **633** (2009) 121.
- [130] P. Slepski, K. Darowicki, E. Janicka, G. Lentka, J. Solid State Electrochem., **16** (2012) 3539.
- [131] E. Janicka, Przem. Chem., **92** (2013) 232.
- [132] K. Darowicki, E. Janicka, P.Slepski, Int. J. Electrochem. Sci., **7** (2012) 12090.
- [133] K. Darowicki, E. Janicka, P.Slepski, Int. J. Ind. Chem., **2** (2011) 172.
- [134] C. Brunetto, G. Tina, G. Squadrito, A. Moschetto, PEMFC diagnostics and modeling by electrochemical impedance spectroscopy (s.1045-50) Proceeding of the 12th IEEE Mediterranean electrochemical conference, IEEE, 2004, Piscataway.
- [135] R. de Levie, Electrochemical Responce of Porous and Rough Electrodes, w: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, P.Delahay (ed.), Wydawnictwo Interscience, 1967, New York.
- [136] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy (rozdz.13) Wydawnictwo Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2008.
- [137] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, Z. Hou, Y. Fu, J Power Sources, **124** (2003) 81.
- [138] S.Y. Cha, W.M. Lee, J Electrochem Soc., **146** (1999) 4055.
- [139] T.J.P. Freire, E.R. Gonzalez, J Electroanal. Chem., **503** (2001) 57.

- [140] V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3761.
- [141] A. Fisher, J. Jindra, H. Wendt, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 277.
- [142] T. Romero-Castanon, L.G. Arriaga, U. Cano-Castillo, *J. Power Sources*, **118** (2003) 179.
- [143] N.L. Johnson, S. Kotz, N. Balakrishnan, *Continuous Univariate Distributions* (rozd. 18.) Wydawnictwo John Willey and Sons, 1994.
- [144] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, *J. Electroanal. Chem.*, **475** (1999) 107.
- [145] X.Z. Yuan, C. Sun, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, D. Wilkinson, *J. Power Sources*, **161** (2006) 920.
- [146] T. Zhou, H. Liu, *J. Power Sources*, **161** (2006) 444.
- [147] H. Meng, C. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A358.
- [148] B.R. Silertsen, N. Djilali, *J. Power Sources*, **141** (2005) 65.
- [149] V.A. Sethuraman, S. Khan, J.S. Jur, A.T. Haug, J.W. Weidner, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 6850
- [150] Ch.Y. Jung, W.J. Kim, Ch.S. Yoon, D.H. Kim, S.CH. Yi, *Int. J. Energy Res.* **37** (2013) 1981.
- [151] S.J. Seo, J.J. Woo, S.H. Yun, H.J. Lee, J.S. Park, T. Xu, T.H. Yang, S.H. Moon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 15291.
- [152] W.J. Albery, A.R. Mount, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90** (1994) 1115.
- [153] P. Slepski, E. Janicka, K. Darowicki, B. Pierozynski, *J. Solid State Electrochem.*
DOI: 10.1007/s10008-014-2676-8

Dorobek naukowy doktorantki

Publikacje:

- P. Slepski, K. Darowicki, E. Janicka, A. Sierczynska, Application of electrochemical impedance spectroscopy to monitoring discharging process of Nickel/metal hybride battery, *J. Power Sources* 241 (2013) 121-6
- E. Janicka, Nowa metoda optymalizacji pracy ogniw paliwowych, *Przem.Chem* 92/2 (2013) 232-4
- K. Darowicki, E. Janicka, P. Slepski, Study of Direct Methanol Fuel Cell Process Dynamics Using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 12090-7
- P. Slepski, K. Darowicki, E. Janicka, G. Lentka, A complete impedance analysis of electrochemical cells used as energy sources, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3539-49
- P. Slepski, E. Janicka, A comprehensive analysis of impedance of the electrochemical cell, *Russ. J. of Electrochem.* 50 (2014) 379-84
- K. Darowicki, E. Janicka, P. Slepski, On-line Impedance Monitoring of Direct Methanol Fuel Cell, *Int J Ind Chem* 2 (2011) 172-6
- P. Slepski, E. Janicka, K. Darowicki, B. Pierozynski, Impedance monitoring of fuel cell stacks, *J. Solid State Electrochem.*
DOI: 10.1007/s10008-014-2676-8

Projekt realizowany był w ramach grantu Preludium pt.: „Dynamika ogniw paliwowych” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Praca badawcza realizowana w ramach projektu systemowego „InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, IV edycja”. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII, Działanie 8.2, Poddziałanie 8.2.2: „Regionalne Strategie Innowacji”).

