

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Polimerowe ogniwa paliwowe Cz. I. Zasada działania, rodzaje oraz stosowane metody badań

Marek Malinowski^{1),*)}, Agnieszka Iwan¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.451

Streszczenie: Praca stanowi przegląd literatury dotyczący polimerowych ogniw paliwowych. Omówiono budowę, zasadę działania oraz rodzaje ogniw paliwowych (FC, ang. *fuel cells*). Przedstawiono metody in-situ stosowane do oceny jakości ogniwa paliwowego lub materiału w pojedynczym ogniwie bądź złożonym stosie, takie jak: wyznaczanie charakterystyk napięciowo-prądowych (wykresów polaryzacyjnych), metoda prądu przerywanego, cykliczna i liniowa woltamperometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, metoda rozładowania katody oraz wyznaczanie rozkładu prądów. Szczegółowo opisano zasadę działania polimerowych ogniw paliwowych typu PEMFC (z ang. *Polymer Electrolyte Membrane* lub *Proton Exchange Membrane*) oraz znaczenie komponentów wchodzących w skład jego budowy, dokonano podziału ogniw na nisko- (LH PEMFC) i wysokotemperaturowe (HT PEMFC) polimerowe ogniwa paliwowe, ze wskazaniem na korzyści wynikające z zastosowania wyższej temperatury pracy. Druga część pracy obejmuje różne rodzaje polimerów wykorzystywanych w ogniwach paliwowych oraz praktyczne zastosowania takich ogniw.

Słowa kluczowe: polimery, wodór, ogniwa paliwowe, PEMFC, zastosowania.

Polymer fuel cells. Part I. Principle of operation, types and methods of investigations

Abstract: The paper is a literature review concerning polymer fuel cells. In the first part the structure, principle of operation and types of fuel cells (FC) are discussed. In-situ techniques used for evaluation of FC parameters in a single cell or assembled stacks, such as current-voltage characteristics (polarization curve), current interruption method, cyclic and linear sweep voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, cathode discharge and current mapping are presented. The mechanism of operation and functions of fuel cell components are discussed in details using the example of PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane or Proton Exchange Membrane fuel cells). Two types of PEMFC are distinguished, i.e. HT (High Temperature) and LT (Low Temperature) indicating the advantages of high-temperature opera-

¹⁾ Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: m.mal@iel.wroc.pl

tion. The second part of this review is related to different kinds of polymers used in fuel cells and describes practical applications of polymer fuel cells.

Keywords: polymers, hydrogen, fuel cells, PEMFC, applications.

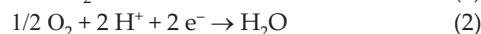
Gospodarka wodorowa (z ang. *Hydrogen Economy*) to termin określający sposób zarządzania wytwarzaniem, gromadzeniem i konwersją energii pochodzącej z jej nośnika w postaci wodoru. W ostatnich latach w wielu państwach opracowuje się wieloletnie plany stopniowego wdrażania gospodarki wodorowej, bazujące m.in. na dotychczasowych doświadczeniach i osiągnięciach w tej dziedzinie [1–7]. Wdrożenia dotyczą aplikacji systemów przetwarzających energię chemiczną wodoru na potrzeby elektrycznego zasilania zarówno urządzeń stacjonarnych, jak i przenośnych oraz zasilania napędów pojazdów. Istnieje szereg technologii umożliwiających realizację cyklu produkcji, magazynowania i zużywania wodoru jako nośnika energii. Pod względem efektywności konwersji paliwa na elektryczność i ciepło, jednymi z najlepszych są ogniwa paliwowe. Urządzenia takie cechuje wydajne działanie prowadzące do bezpośredniej zamiany chemicznej energii paliwa na energię elektryczną, z teoretyczną sprawnością wynoszącą 83 %. Spośród wielu zalet ogniw paliwowych warto podkreślić następujące:

- maksymalna wydajność konwersji energii w ogniwach paliwowych, w przeciwieństwie do silników działających zgodnie z cyklem Carnota, przypada dla niezerowej mocy [8];
- produktem konwersji chemicznej energii wodoru na energię elektryczną jest czysta woda;
- generacja energii elektrycznej w aplikacjach o mocy z zakresu od mW do MW, dopóty odbywa się w sposób nieprzerwany, dopóki dostarczane są substraty reakcji elektrochemicznych;
- cechuje je bardzo niewielka emisja gazów cieplarnianych.

ZASADA DZIAŁANIA OGNIW PALIWOWYCH

Ogniwa paliwowe to elektrochemiczne konwertery mające zdolność do bezpośredniej zamiany energii chemicznej paliwa na energię elektryczną lub cieplną, z wysoką sprawnością. Typowym paliwem używanym do zasilania ogniw paliwowych jest wodór. Stosuje się również inne paliwa, głównie z grupy gazowych węglowodorów (metan, butan), biorące udział w reakcjach elektrochemicznych wykorzystujących pośredni proces reformingu [9], oraz paliwa zasilające w sposób bezpośredni stos ogniwa, np. metanol, etanol lub kwas mrówkowy.

Mechanizm działania ogniw paliwowych opiera się na przebiegających w sposób kontrolowany dwóch, zależnych od siebie reakcjach elektrochemicznych (bądź ich modyfikacjach, w zależności od typu ogniwa paliwowego), tj. reakcji utleniania wodoru (HOR z ang. *Hydrogen Oxidation Reaction*) i reakcji redukcji tlenu (ORR, z ang. *Oxygen Reduction Reaction*), na anodzie i katodzie pojedynczego ogniwa paliwowego:



Sumarycznie wewnątrz ogniwa zachodzi reakcja:



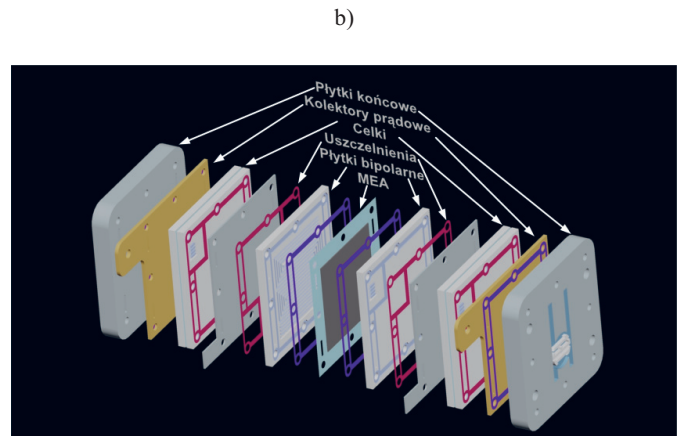
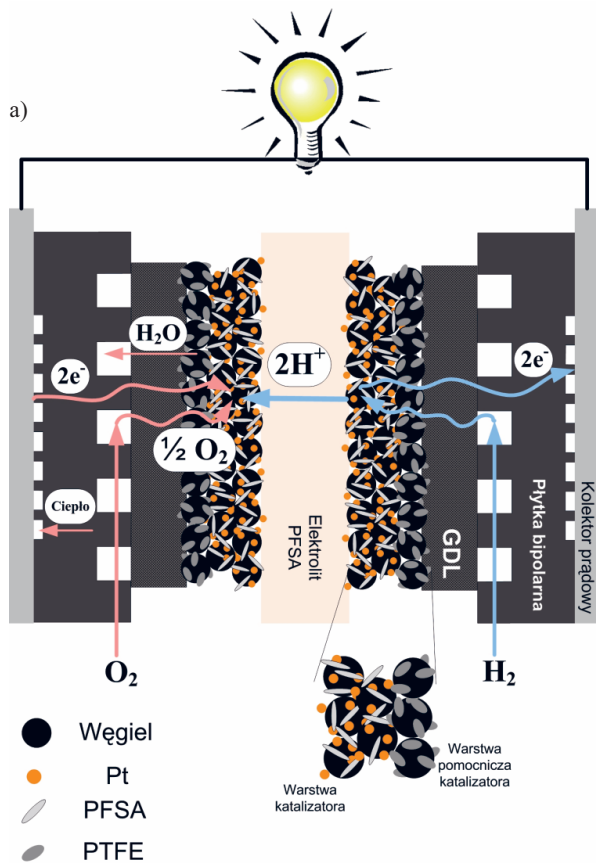
tożsama z egzotermiczną reakcją spalania wodoru.

Typowy stos ogniwa paliwowego jest złożony z wielu powtarzalnych pojedynczych ogniw (celek) połączonych szeregowo [8, 10–13]. Pojedyncze ogniwo paliwowe jest zbudowane z polimerowej membrany przewodzącej jonowo (polielektrolitu) i warstw katalizatora oraz z dodatkowych elementów pomocniczych — elementów gazodifuzyjnych (GDL, z ang. *Gas Diffusion Layer*), płytek bipolarnych (separatorów) oraz uszczelnienia — spełniających ważne funkcje w pracy ogniwa paliwowego. Rysunek 1a przedstawia budowę przykładowego pojedynczego ogniwa paliwowego oraz zasadę jego działania, rysunek 1b natomiast — model polimerowego stosu ogniwa paliwowego.

Membrana ogniwa separuje paliwo i utleniacz, zasilające każdą celkę. Warstwa katalizatora efektywnie przyspiesza przebieg reakcji elektrochemicznych oraz wydajnie odprowadza ładunki elektryczne. Dzięki powstałej sile elektromotorycznej, jony wykorzystujące zjawisko przewodnictwa jonowego dyfundują na drugą stronę membrany, jeżeli teoretyczna różnica potencjałów pojedynczego ogniwa paliwowego wynosi 1,23 V. Po zamknięciu zewnętrznego obwodu elektrycznego pojedynczego ogniwa/stosów następuje zamiana 237 kJ energii chemicznej wodoru, z dostępnych 286 kJ będących ciepłem spalania 1 mola H_2 w warunkach standardowych, na energię elektryczną. Teoretyczna sprawność takiego ogniwa paliwowego wynosi więc 83 %. W praktyce istnieje szereg czynników wpływających na zmniejszenie sprawności (oraz napięcia pojedynczego ogniwa paliwowego), m.in. efekty temperaturowe i ciśnieniowe oraz straty polaryzacyjne. Rzeczywista wartość tego parametru mieści się w zakresie 40–60 % w zależności od rodzaju ogniwa, może jednak być znacznie zwiększona jeśli nadmiarowe ciepło zostanie wykorzystane jako użyteczna energia.

RODZAJE I BUDOWA OGNIW PALIWOWYCH

Ogniwa paliwowe, klasyfikowane w zależności od charakteru zastosowanego elektrolitu, dzieli się na kilka rodzajów. Należy rozróżnić alkaliczne ogniwa paliwowe (AFC, z ang. *Alkaline Fuel Cells*) oraz ogniwa z elektrolitem w postaci kwasu fosforowego (PAFC, z ang. *Phosphoric Acid Fuel Cells*), z membraną protonowymienną, zwane również ogniwami z polimerowym elektrolitem (PEMFC), ogniwa paliwowe ze stopionymi węglanami



Rys. 1. (a) Budowa i zasada działania pojedynczego polimerowego ogniwa paliwowego, (b) model przykładowego stosu ogniwa paliwowego składającego się z trzech pojedynczych ogniw, w tym jednego rozłożonego na części (praca własna)

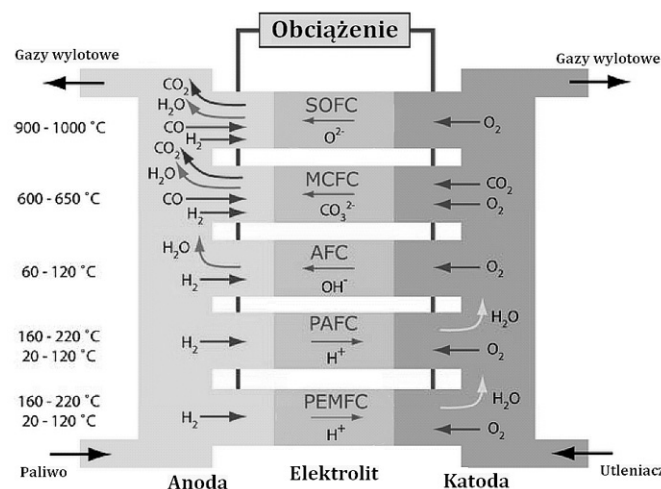
Fig. 1. (a) Construction and principle of operation of a single PEM fuel cell, (b) prototype, triple-cell model of the fuel cell stack with the central cell disassembled (authors' work)

(MCFC, z ang. *Molten Carbonate Fuel Cells*) i stałotlenkowe ogniwa paliwowe (SOFC, z ang. *Solid Oxide Fuel Cells*) [10]. Rodzaje ogniw wraz z zachodzącymi wewnątrz nich reakcjami elektrochemicznymi oraz wartościami temperatury pracy przedstawia schematycznie rys. 2.

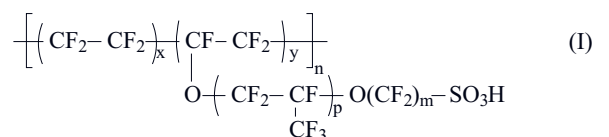
W niniejszej pracy przeglądowej szczegółowo omówiono tylko polimerowe ogniwa paliwowe. W odniesieniu do polimerowych ogniw paliwowych typu PEMFC

stosuje się dwa rozwinięcia skrótu. Po pierwsze oznacza on membranę wykonaną z polimerowego elektrolitu (z ang. *Polymer Electrolyte Membrane*), tj. materiału, z którego jest wytworzony przewodnik jonowy ogniwa PEMFC. Po drugie nazwa ogniwa paliwowe z protonowymienną membraną (z ang. *Proton Exchange Membrane*) wskazuje na rodzaj nośnika ładunku elektrycznego w elektrolicie. Obie nazwy reprezentują ten sam rodzaj niskotemperaturowych ogniw paliwowych, pracujących w temp. poniżej 100 °C, tzn. ogniwa typu LT PEMFC (z ang. *Low Temperature PEMFC*) lub ogniwa typu HT PEMFC (z ang. *High Temperature PEMFC*) pracujących w temperaturze z przedziału 100–200 °C. Ogniwa polimerowe są najbardziej rozpowszechnionymi rodzajami ogniw paliwowych [8, 12–14]. Typowo, w charakterze elektrolitu zawierają one kwas perfluorosulfonowy (PFSA), znany pod komercyjną nazwą Nafion® (DuPont), o budowie chemicznej przedstawionej wzorem (I) oraz Flemion® (Asahi Glass Co.), a ostatnio także Fumion® (Fumatech) i Tosflex® (Tosoh Co. Ltd.).

Budowa pojedynczego ogniwa paliwowego opiera się na konstrukcji typu MEA (z ang. *Membrane Electrode Assembly*), będącej złożeniem membrany i elektrod



Rys. 2. Rodzaje ogniw paliwowych, temperatura ich pracy oraz reakcje elektrochemiczne w nich zachodzące [8]
 Fig. 2. Types of fuel cells, operation temperatures and electrochemical reactions [8]



p = 1, m = 2

(warstw) gazodifuzyjnych (GDE, z ang. *Gas Diffusion Electrode*), zawierających warstwę czynną katalizatora (Pt i/lub PtRu) [10, 12, 15]. Typowo w produkcji MEA stosuje się takie techniki, jak CCM (z ang. *Catalyst Coated Membrane*) lub CCS (z ang. *Catalyst Coated Substrate*), w których, odpowiednio, membrana lub warstwa GDL jest pokrywana warstwą katalizatora.

Płytki bipolarne, których głównym zadaniem jest doprowadzenie substratów i odprowadzanie produktów reakcji elektrochemicznych – HOR i ORR – są zbudowane z grafitu lub grafitowego kompozytu z udziałem matrycy polimerowej (np. ElectroPhen[®] – Bac2 Limited).

Ważnym zagadnieniem służącym opisowi ogniwi typu PEMFC są zjawiska transportu wody. Mają one znaczenie nie tylko ze względu na to, że woda jest produktem reakcji elektrochemicznych ogniwa, ale również ze względu na silną zależność między liczbą cząsteczek wody wbudowanych w strukturę elektrolitu, a wartością jego przewodności jonowej, warunkującą osiągi ogniwi paliwowych. Z tego powodu ogniwa typu LT PEMFC muszą pracować w niskiej temperaturze, co wymusza stosowanie czystego wodoru jako paliwa.

Wodór otrzymywany najbardziej rozpowszechnioną obecnie metodą reformingu gazu ziemnego jest zanieczyszczony produktem związania platyny z tlenkiem węgla. Zasilanie ogniwi polimerowych tak zanieczyszczonym wodorem stanowi problem. Opracowano więc

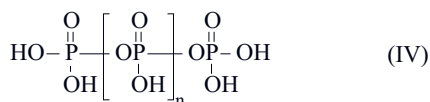
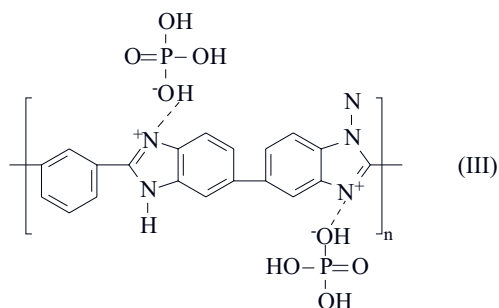
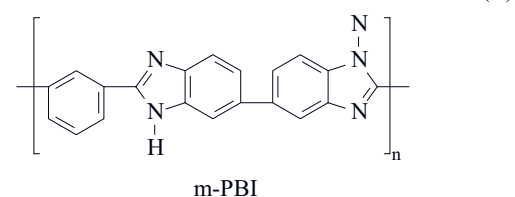
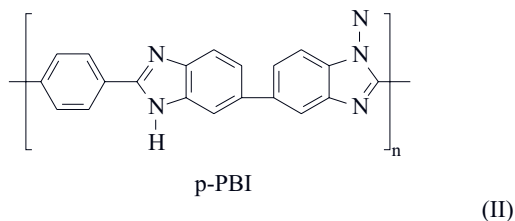
i rozwinięto nową grupę, tzw. wysokotemperaturowych ogniwi paliwowych (HT PEMFC). Wyższa temperatura pracy ogniwa zapewnia oporność katalizatora platynowego wobec CO, z drugiej strony jednak wymaga zastosowania nowych, tzw. wysokotemperaturowych membran polimerowych. W ogniwach HT PEMFC elektrolit przewodzący jonowo (Nafion[®]) zastąpiono polibenzimidazolem (PBI), otrzymywanym najczęściej z kwasu izoftalowego (m-PBI) lub tereftalowego (p-PBI) i 3,3'-diaminobenzydiny [wzór (II)] [16, 17]. PBI wykazuje jonową przewodność w wyniku dopowania kwasem fosforowym, lub polifosforowym [wzór (III)]. Kwas polifosforowy (PPA) jest mieszaniną liniowych, oligomerycznych łańcuchów połączonych ze sobą naprzemiennie atomów fosforu i tlenu [wzór (IV)]. Ogniwa HT PEMFC na bazie PBI są czasem zaliczane do ogniwi typu PAFC.

Podwyższenie temperatury pracy oraz zmniejszenie podatności centrów aktywnych katalizatora do chemicznej sorpcji zanieczyszczeń, korzystnie wpłynęło dodatkowo na: poprawę kinetyki reakcji elektrodowych ogniwi, w tym w szczególności reakcji redukcji tlenu (ORR); zwiększenie gęstości prądu wymiany na obu elektrodach; ułatwienie przebiegu zjawisk transportu oraz zwiększenie współczynnika dyfuzji wody i gazów reakcyjnych; uproszczenie konstrukcji stosów ogniwa; wzrost końcowej sprawności ogniwa paliwowego na skutek wydajniejszego odprowadzania energii cieplnej [18]. Zastąpienie uwodnionego elektrolitu (Nafionu[®]), elektrolitem dopowanym H₃PO₄ (np. PBI), pozwoliło na zastosowanie takich ogniwi w warunkach ujemnych wartości temperatury, co jest istotne chociażby w odniesieniu do potrzeb przemysłu motoryzacyjnego.

Znane są również ogniwa paliwowe PEMFC, zasilane bezpośrednio ciekłym paliwem (z ang. *Direct Liquid Fuel Cells*) [19]. Przykładem najbardziej rozpowszechnionego ogniwa tego typu jest ogniwo typu DMFC (z ang. *Direct Methanol Fuel Cells*), zasilane bezpośrednio metanolem [20]. Ogniwa te są zbudowane na bazie tych samych materiałów, co niskotemperaturowe ogniwa polimerowe. Wykorzystanie metanolu jako paliwa, bezpiecznego pod względem wybuchowości i sposobu magazynowania, ułatwia stosowanie takich ogniwi w wielu aplikacjach. Typowo, są wykorzystywane zarówno w stacjonarnych, jak i w przenośnych systemach zasilających (np. jako małe generatory prądotwórcze).

METODY BADAŃ OGNIWI PALIWOWYCH

Metody badań ogniwi paliwowych można podzielić, w zależności od przyjętej metodologii, na in-situ oraz ex-situ. Metody badań in-situ odnoszą się do skonstruowanego pojedynczego ogniwa paliwowego, pracującego w typowych dla ogniwi paliwowych warunkach środowiskowych. Badania ex-situ prowadzi się głównie metodami spektroskopowymi, służącymi do wyznaczania i obrazowania właściwości fizycznych poszczególnych komponentów ogniwi, a także ich złożeń. Należy tu

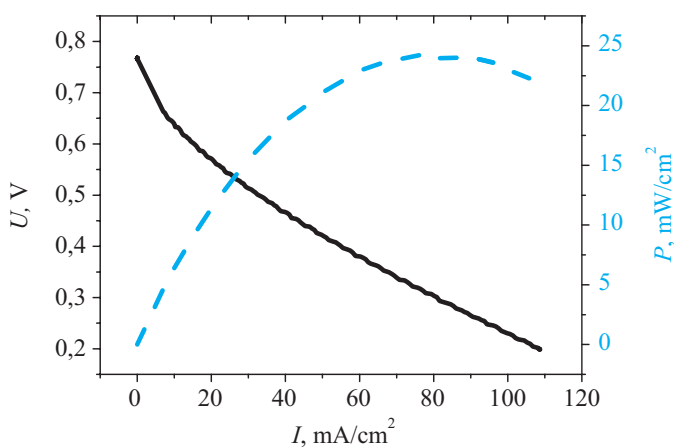


wymienić mikroskopię SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa), AFM (mikroskopia sił atomowych), TEM (transmisyjna mikroskopia elektronowa), optyczną, spektroskopię FT-IR (analiza spektralna w podczerwieni z transformacją Fouriera), dyfraktometrię rentgenowską, metody służące do wyznaczania powierzchni właściwej i porowatości oraz gazowej przepuszczalności poszczególnych komponentów.

Tematyka ogniw paliwowych łączy ze sobą wiedzę z różnych dziedzin nauki. Dlatego też do analizy działania zarówno pojedynczego ogniwa paliwowego, jak i całych stosów stosuje się złożone i różnorodne metody pomiarowe. Do podstawowych technik badawczych typu in-situ zalicza się: wyznaczanie charakterystyk napięciowo-prądowych U-I (wykresów polaryzacyjnych), metodę prądu przerywanego, woltamperometrię cykliczną i liniową, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną, metodę rozładowania katody oraz badanie rozkładów prądów w pojedynczym ogniwie paliwowym.

Wyznaczanie charakterystyk napięciowo-prądowych (wykresów polaryzacyjnych) jest podstawą służącą do oceny ogniw paliwowych [21]. Zazwyczaj wykresy polaryzacyjne wykonuje się dla pojedynczego ogniwa paliwowego, w zakresie napięcia od wartości przy otwartym obwodzie (OCV, z ang. *Open Circuit Voltage*) do wartości zawierającej się w obszarze strat dyfuzyjnych (koncentracyjnych) (patrz rys. 4), stosując zazwyczaj elektroniczne obciążenie z rejestracją danych pomiarowych. Wartości natężeń prądu są przeliczane na jednostkę powierzchni warstwy aktywnej pojedynczego ogniwa paliwowego (typowo 1 cm^2). Tego typu badania przeprowadza się również dla całych stosów ogniw paliwowych. Przykładowy wykres polaryzacyjny dla skonstruowanego pojedynczego ogniwa paliwowego przedstawia rys. 3.

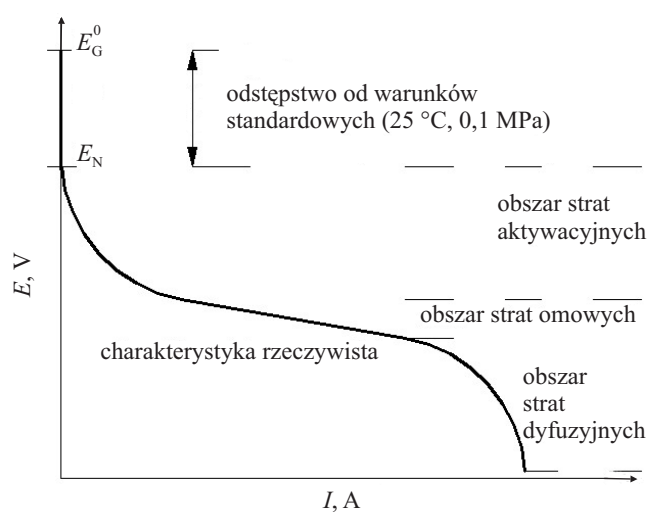
Charakterystyki polaryzacyjne dostarczają wielu szczegółowych informacji dotyczących sposobu funkcjo-



Rys. 3. Przykładowa charakterystyka polaryzacyjna pojedynczego ogniwa paliwowego (celki) (praca własna, badania wykonano z zastosowaniem elektronicznego obciążenia H&H ZS Load)

Fig. 3. Exemplary polarization curve of a single fuel cell (authors' work, the measurements were taken using H&H ZS Electronic Load)

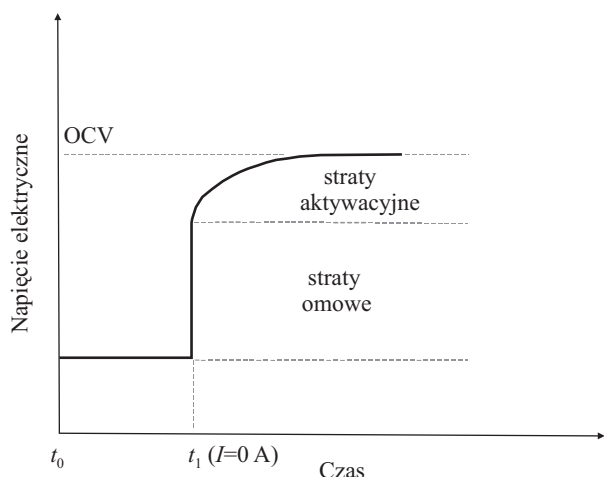
nowania ogniw paliwowych oraz możliwych do uzyskania osiągnięć. Wartość OCV informuje o wielkości nadpotencjału przy zerowym natężeniu prądu elektrycznego, w odniesieniu do teoretycznej wartości napięcia pojedynczego ogniwa paliwowego przy otwartym obwodzie, równej 1,23 V. Pomiary wielkości nadpotencjału pod obciążeniem są równie interesujące pod względem elektrochemicznym, jak badania strat elektrycznych charakteryzujących każde źródło prądowe lub napięciowe. Wynika stąd podstawowa funkcjonalność wykresów polaryzacyjnych, dostarczających szczegółowych informacji o stratach omowych, aktywacyjnych, polaryzacyjnych i koncentracyjnych (dyfuzyjnych) (rys. 4).



Rys. 4. Straty napięciowe pojedynczego ogniwa paliwowego [8]
Fig. 4. Voltage losses of a single fuel cell [8]

Bazując na charakterystykach polaryzacyjnych analizuje się również wpływ na osiągi ogniw paliwowych parametrów, takich jak: temperatura pracy pojedynczego ogniwa paliwowego/stosów, ciśnienia i przepływów substratów gazowych oraz ich względnej wilgotności. Uzyskane dane dotyczą zjawisk nadmiernego uwodnienia lub wysuszenia elektrolitów (pętla histerezy) i efektów starzeniowych. Wyznaczanie zależności U-I jest również niezbędne do określenia wpływu budowy pojedynczego ogniwa paliwowego i rodzaju zastosowanych materiałów na parametry ogniw paliwowych.

Metoda prądu przerywanego jest metodą niezwykle użyteczną do szybkiego pomiaru wewnętrznej rezystancji ogniwa paliwowego [21]. Badane pojedyncze ogniwo paliwowe znajduje się pod obciążeniem elektrycznym skutkującym przepływem stałego prądu i spadkiem napięcia, proporcjonalnym do sumy wartości elektrochemicznego nadpotencjału oraz strat omowych. Po odłączeniu obciążenia następuje natychmiastowe narastanie napięcia pojedynczego ogniwa paliwowego, a następnie powolne zwiększanie napięcia do wartości OCV (rys. 5). Powolna kinetyka zjawisk elektrochemicznych



Rys. 5. Czasowa zależność napięcia pojedynczego ogniwa paliwowego, obrazująca metodę przerywanego prądu [22]

Fig. 5. Voltage vs. time curve of a fuel cell illustrating current interruption method [22]

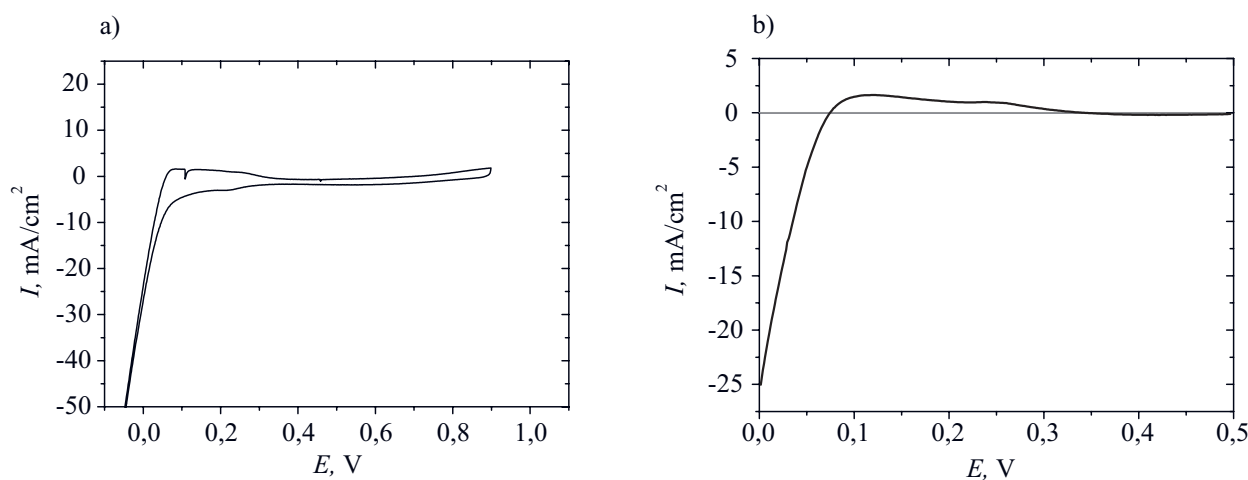
umożliwia odróżnienie, na podstawie wykresów potencjału ogniwa w funkcji czasu, spadku napięcia powodowanego przez straty rezystancyjne od spadku napięcia wynikającego ze zjawisk elektrochemicznych. Znając natężenie prądu elektrycznego oblicza się wartość rezystancji badanego pojedynczego ogniwa paliwowego, która w praktyce jest zbliżona do wartości oporu elektrycznego membrany ogniwa paliwowego. Powyższe badania mogą być wykonane z wykorzystaniem elektronicznego obciążenia, jednak do analizy narastania napięcia jest zalecane zastosowanie oscyloskopu.

Woltamperometria cykliczna, w odniesieniu do ogniw paliwowych, służy m.in. do wyznaczania elektrochemicznej powierzchni właściwej warstw lub kompo-

nentów GDE oraz do oceny trwałości katalizatora [23]. Polega na skanowaniu próbki liniowo zmieniając się napięciem, w ustalonym zakresie, w sposób cykliczny, z jednoczesnym pomiarem odpowiedzi prądowej, wykorzystującym system potencjostatu. Zazwyczaj przyjmuje się następującą konfigurację: anoda ogniwa zasilana wodorem funkcjonuje zarówno jako elektroda odniesienia, jak i elektroda pomocnicza, natomiast katoda będąca elektrodą pracującą jest zasilana gazem obojętnym (N_2 , Ar). W badaniach katalizatora stosuje się dodatkowo tlenek węgla. Do pomiarów wykorzystuje się potencjostat/galwanostat, ustala się zakres napięcia elektrody pracującej nieprzekraczający 1 V oraz szybkość skanowania rzędu 10 mV/s, uzyskuje się wykresy woltamperometryczne, na podstawie których można obserwować zjawiska reakcji adsorpcji i desorpcji wodoru, tworzenie tlenków katalizatora w atmosferze redukcyjnej CO oraz powstawanie warstwy podwójnej na granicy faz w pojedynczym ogniwie paliwowym. Wykres polaryzacyjny poddaje się całkowaniu w obszarze pików adsorpcji i desorpcji wodoru (rys. 6a) z uwzględnieniem wpływu warstwy podwójnej i oblicza się elektrochemiczną powierzchnię właściwą (ECA, z ang. *Electro-Chemical Area*) wg równania [24]:

$$ECA = \frac{\text{ładunek } (\mu\text{C}/\text{cm}^2)}{210(\mu\text{C}/\text{cm}^2) \cdot \text{gęstość katalizatora } (\text{g}/\text{cm}^2)} \quad (4)$$

Przepuszczalność gazów przez elektrolit ogniw paliwowych jest negatywnym zjawiskiem mającym wpływ na końcowe osiągi tych elektrochemicznych konwertyerów. Zmianie ulega przebieg zależności polaryzacyjnej pojedynczego ogniwa paliwowego, wartość napięcia OCV, zużycie paliwa i wydajność konwersji energii. Jedną z metod umożliwiających określenie wielkości stru-



Rys. 6. Krzywa woltamperometryczna: a) pojedynczego ogniwa paliwowego typu PEMFC, z widocznym udziałem warstwy podwójnej oraz słabymi pikami sorpcji wodoru, b) z liniowym wzrostem napięcia polaryzującego, przedstawiająca przepuszczalność gazowego wodoru przez membranę (praca własna, badania wykonano z wykorzystaniem potencjostatu/galwanostatu Solartron Analytical 1287)

Fig. 6. (a) Voltamperometric curve of: a) single PEM fuel cell with an apparent contribution from double layer and weak hydrogen sorption peaks, (b) with a linear increase of polarization voltage, depicting hydrogen permission through the membrane (authors' work, measurements were taken using Solartron Analytical 1287 Electrochemical interface)

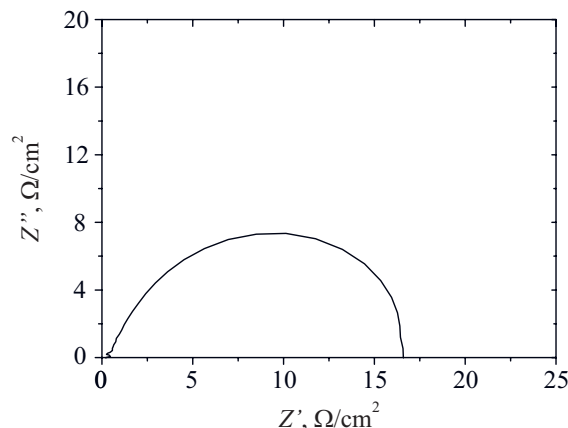
mienia przepuszczanych gazów jest voltamperometria z liniowym wzrostem napięcia polaryzującego [22]. Jest to technika pomiarów pośrednich, polegająca na rejestrowaniu odpowiedzi prądowej pojedynczego ogniwa paliwowego na liniowo zmieniający się potencjał względem elektrody odniesienia, w konfiguracji ogniwa analogicznej do konfiguracji opisanej we wcześniejszym fragmencie tekstu dotyczącego cyklicznej voltamperometrii. Typowo próbka jest skanowana napięciem z zakresu 0–0,5 V, z szybkością 4 mV/s. W ten sposób uzyskuje się czasową zależność natężenia prądu przedstawioną na rys. 6b. Z wykresu odczytuje się graniczną wartość prądu, mieszczącą się zazwyczaj w zakresie potencjału 0,3–0,35 V, w którym nie występują reakcje adsorpcji i desorpcji wodoru. Wielkość strumienia gazowego wodoru (J_{H_2}) przepuszczanego przez membranę pojedynczego ogniwa paliwowego, może być obliczona na podstawie prawa Faradaya z równania:

$$J_{H_2} = \frac{i_{lim}}{n \cdot F} \quad (5)$$

gdzie: i_{lim} – graniczna gęstość prądu, n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrochemicznej ($n = 2$, dla H_2), F – stała Faradaya.

Wielkość strumienia gazów przepuszczanych przez membranę ogniwa paliwowego jest zależna od jej grubości. Grubość membrany ma także istotny wpływ na wydajność ogniwa, ze względu na rezystancję elektrolitu. Dobór wartości tego parametru musi zatem uwzględniać zarówno straty powodowane przepuszczalnością, jak i wartość dopuszczalnego oporu elektrycznego.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS, z ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod stosowanych w badaniach ogniwa paliwowych [25, 26]. Zmienny sygnał napięciowy lub prądowy, o zdefiniowanej amplitudzie i częstotliwości, przykładana się do pojedynczego ogniwa paliwowego lub stosów, pracujących zgodnie z ustaloną konfiguracją, typową dla ogniwa paliwowych (zasilanie różnymi gazami w warunkach ustalonych parametrów pracy, tzn. temperatury, wilgotności, ciśnienia, przepływów). Powszechność tej metody wynika z faktu, że pozwala ona na badania in-situ poszczególnych komponentów, złożonych komponentów (np. półogniw), pojedynczych ogniwa paliwowych oraz całych stosów – również działających pod obciążeniem elektrycznym. Za jej pomocą jest możliwe szybkie analizowanie zjawisk powodujących straty polaryzacyjne. Umożliwia badanie kinetyki reakcji redukcji tlenu, zjawisk dyfuzji, rezystancji elektrycznej membrany oraz elektrod, a także ich właściwości, takich np. jak pojemność warstwy podwójnej. Na rys. 7 przedstawiono wyniki typowych pomiarów, uzyskiwane z wykorzystaniem metody EIS. Dane przedstawia się w postaci wykresów Nyquista (zależność składowej urojonej impedancji od składowej rzeczywistej) oraz wykresów Bode (amplituda i kąt fazowy impedancji w zakresie częstotliwości). Na podstawie otrzymanych wyników EIS jest również możliwe dopasowanie modelu



Rys. 7. Przykładowe wyniki badań metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (praca własna, badania wykonano przy użyciu analizatora impedancji Solartron Analytical 1260)
Fig. 7. Exemplary electrochemical impedance spectra (authors' work, measurements were made with Solartron Analytical 1260 Impedance/Gain-phase Analyzer)

obwodu zastępczego pojedynczego ogniwa paliwowego. W pomiarach wykorzystuje się analizator odpowiedzi impedancyjnej, pracujący w zakresie częstotliwości np. 0,1–3,0 MHz.

Rezystancja pojedynczego ogniwa paliwowego lub jego stosów oraz współczynniki dyfuzji reagentów mogą być określane metodą rozładowania katody [27]. Anodę ogniwa w sposób nieprzerwany zasila się wodorem, przepływającym pod ustalonym ciśnieniem, po upływie określonego czasu odcina się dopływ tlenu (powietrza) do katody i jednocześnie zamyka się zawór wyjściowy tej elektrody. Następnie przykładana się stałe obciążenie w trybie prądowym (stała gęstość prądu) i wykonuje galvanostatyczne rozładowanie pojedynczego ogniwa/stosów rejestrując zmiany napięcia w czasie. Na podstawie licznych sporządzonych profili rozładowania, odnoszących się do różnych stałych natężeń prądu, oblicza się opór elektryczny i analizuje efekty transportu reagentów.

Zjawiska transportu substratów i produktów reakcji elektrochemicznych determinują wydajność pracy ogniwa paliwowych. Ze względu na złożoną budowę pojedynczego ogniwa paliwowego typu PEMFC, w skład którego wchodzi: elektrolit polimerowy, warstwy katalizatora, warstwy gazodifuzyjne GDL (lub elektrody gazodifuzyjne GDE), płytki bipolarne, do pełnej jego charakterystyki są konieczne badania rozkładu gęstości prądów elektrycznych i temperatury pojedynczego ogniwa [28]. Ujawniają one szereg aspektów dotyczących sposobu działania ogniwa. Dostarczają informacji o zmiennym stężeniu reagentów i produktów reakcji elektrochemicznych, będącym wynikiem konstrukcji płytek bipolarnych (struktury kanałów przepływowych), struktur warstw gazodifuzyjnych i warstw katalizatora. Umożliwiają analizę pojedynczego ogniwa paliwowego pod względem rozmieszczenia wody. Pozwalają na optymalizację konfiguracji działania ogniwa paliwowego

w wyniku doboru ciśnienia i przepływu gazów zasila-
jących. Lokalny rozkład gęstości prądów jest wskaź-
nikiem szybkości reakcji elektrodowych wzdłuż i w po-
przek kanałów przepływowych oraz względem grubości
warstwy katalizatora. Wykonanie takich pomiarów jest
ważne również ze względu na optymalizację zużycia
paliwa w czasie pracy ogniwa paliwowego, a tym samym
poprawę całkowitej wydajności konwersji energii che-
micznej na energię elektryczną. Do wykonania badań
rozkładu gęstości prądów elektrycznych jest konieczna
specjalna celka pomiarowa z matrycą kolektorów prądo-
wych o odpowiedniej rozdzielczości.

PODSUMOWANIE

Intensywny rozwój technologii wytwarzania energii
elektrycznej ze źródeł odnawialnych wymusił opraco-
wywanie, udoskonalanie i wdrażanie wydajnych technik
gromadzenia tak pozyskiwanej energii. Jednym z najlep-
szych sposobów gromadzenia energii jest proces elektro-
lizy wody, w wyniku którego powstaje wodór — dosko-
nały nośnik energii. Ogniwa paliwowe, ze względu na
swoją uniwersalny charakter, mają szansę w pełni zastąpić
ogniwa galwaniczne.

Polimerowe ogniwa paliwowe stanowią najbardziej
rozpowszechniony rodzaj ogniwo paliwowych, głównie
ze względu na uniwersalność zastosowań, prostotę
budowy, łatwość obsługi, krótki czas rozruchu oraz
względnie niskie koszty stosowanych materiałów w po-
równaniu z kosztami ponoszonymi w przypadku innego
rodzaju ogniwo.

LITERATURA

- [1] U.S. Department of Energy, The Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan: „An Integrated Strategic Plan for the Research, Development, and Demonstration of Hydrogen and Fuel Cell Technologies”, 2011, www.hydrogen.energy.gov
- [2] Canadian Hydrogen and Fuel Cell Association: „Canadian Hydrogen and Fuel Cell Sector Profile 2012”, 2012, www.chfca.ca/resources/publications
- [3] Fuel Cell Today: „Fuel Cells and Hydrogen in Norway”, 2013, www.fuelcelltoday.com
- [4] Fuel Cell Today: „Fuel Cells and Hydrogen in Finland 2012”, 2012, www.fuelcelltoday.com
- [5] Fuel Cell Today: „Fuel Cells and Hydrogen in China 2012”, 2012, www.fuelcelltoday.com
- [6] Governor’s Interagency Working Group on Zero-emission Vehicles, 2013 ZEV Action Plan: „A roadmap toward 1.5 million zero-emission vehicles on California roadways by 2025”, 2013, www.opr.ca.gov
- [7] UK H₂ Mobility: „UK H₂ Mobility: phase 1 results”, 2013, www.gov.uk
- [8] Barbir F.: „PEM Fuel Cells. Theory and Practice”, 2nd ed., Elsevier Inc., Amsterdam, 2013, str. 26–27.
- [9] Demusiak G.: *Nafta-Gaz* **2012**, LXVIII, 661.
- [10] Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A.: „Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications”, John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- [11] Hoogers G.: „Fuel Cell Technology Handbook”, CRC Press LLC, Boca Raton 2003.
- [12] Wilkinson D.P., Zhang J., Hui R., Fergus J., Li X.: „Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Materials Properties and Performance”, Taylor and Francis Group LLC, Boca Raton 2010.
- [13] Małek A., Wendeker M.: „Ogniwa paliwowe typu PEM teoria i praktyka”, Politechnika Lubelska, Lublin 2010.
- [14] Javaid Zaidi S.M., Matsuura T.: „Polymer Membranes for Fuel Cells”, Springer Science + Business Media LLC 2009.
- [15] Litster S., McLean G.J.: *Power Sources* **2004**, 130, 61, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.055>
- [16] Li Q., Jensen J.O., Savinell R.F., Bjerrum N.J.: *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 449, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.003>
- [17] Asensio J.A., Sanchez E.M., Gomez-Romero P.: *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3210, <http://dx.doi.org/10.1039/B922650H>
- [18] Zhang J. et al.: *J. Power Sources* **2006**, 160, 872, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.034>
- [19] Demirci U.B.: *J. Power Sources* **2007**, 169, 239, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.050>
- [20] Kamarudin S.K., Achmad F., Daud W.R.W.: *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 6902, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.013>
- [21] Wu J. et al.: *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 1735, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.013>
- [22] Zhang S., Yuan X.-Z., Wang H.: „PEM Fuel Cell Diagnostic Tools”, Taylor and Francis Group LLC, Boca Raton 2012, str. 87–100.
- [23] Barbir F.: „PEM Fuel Cells. Theory and Practice”, 2nd ed., Elsevier Inc., Amsterdam 2013, str. 277–280.
- [24] Ralph T.R., Hards G.A., Keating J.E. et al.: *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3845, <http://jes.ecsdl.org/content/144/11/3845.full.pdf+html>
- [25] Yuan X.-Z., Wang H., Sun J.C., Zhang J.: *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 4365, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.036>
- [26] Yuan X.-Z., Song C., Wang H., Zhang J.: „Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and Applications”, Springer-Verlag, Londyn 2010.
- [27] Stumper J., Haas H., Granados A.: *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A837, <http://jes.ecsdl.org/content/152/4/A837.full.pdf+html>
- [28] Wu J. et al.: *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 1747, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.020>