



Imię i nazwisko autora rozprawy: **Łukasz Gawel**  
Dyscyplina naukowa: **Technologia Chemiczna**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Impedancyjna diagnostyka katody pracującego ogniwa paliwowego typu PEM**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **Impedance diagnostics of working PEM fuel cell cathode**

Promotor

*podpis*

prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki

Gdańsk, 2017

## Streszczenie

Głównym przedmiotem rozprawy jest ocena aktywności katalitycznej katody w rzeczywistych warunkach pracy ogniwa paliwowego typu PEM zasilanego metanolem. Jak zostało wspomniane we wcześniejszych rozdziałach, proces redukcji tlenu na katodzie jest procesem limitującym wydajność ogniwa paliwowego. Niezbędnym jest zatem bliższe poznanie zachowania katody, co pozwoli na dobór odpowiednich parametrów pracy ogniwa PEM. Wykorzystanie metody DEIS może dać wiele nowych i interesujących informacji, które pozwolą na zrozumienie kinetyki i dynamiki zachodzących w ogniwie procesów.

Zaproponowano w tym celu metodę eliminacji obwodów zastępczych wykorzystywanych do opisu zmian katody pracującego ogniwa paliwowego, na podstawie dynamicznych zmian parametrów tych obwodów. Przy pomocy danych uzyskanych klasycznymi metodami elektrochemicznymi nie jest to możliwe. Techniczny obwód zastępczy uwzględniający wpływ warstwy nośnej na proces elektroredukcji tlenu w pracującym ogniwie do tej pory nie został zaproponowany.

Poprzez ocenę poszczególnych parametrów obwodu zastępczego możliwym jest określenie optymalnego obciążenia, oraz temperatury, w której katoda ogniwa DMFC posiada najlepsze właściwości. Oprócz tego przeprowadzono badania nad oceną wpływu kwasu mrówkowego na wydajność ogniwa paliwowego DMFC. Podczas zmiany stężenia tej substancji w dostarczonym paliwie do strefy anodowej, możliwym było wyznaczenie charakterystyk zmian parametrów obwodu zastępczego katody oraz wpływu kwasu na moc ogniwa paliwowego.

## **Abstract**

The main subject of the Ph. D. thesis is to evaluate the catalytic activity of the cathode under real operating conditions of the Direct Methanol Fuel Cell. Oxygen reduction process on the cathode is the process which determine the fuel cell efficiency. Study of cathode behavior will allow to select appropriate working parameters of PEM fuel cell. DEIS technique can provide to many new and interesting information to understand the kinetics and dynamics of the processes.

A method of equivalent electrical circuits elimination, based on dynamic changes of its parameters was proposed. Technical equivalent circuit which includes the effect of the carrier layer on the oxygen reduction reaction in working fuel cell has not been proposed yet.

Determining of the optimal current load and temperature at which the DMFC has the best characteristic is possible by evaluating individual parameters of equivalent circuit. In addition, studies about the effect of formic acid on fuel cell efficiency was evaluated. Characteristics of the equivalent electrical circuits changes of the cathode, and the power changes of the DMFC during formic acid concentration changes was determined.

## Spis treści

1. Wprowadzenie.....	5
2. Budowa ogniwa DMFC.....	6
3. Klasyczne elektrochemiczne metody diagnostyki ogniw typu PEM.....	11
3.1. Krzywe polaryzacyjne.....	11
3.2. Pomiar spadków omowych.....	12
3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	13
3.4. Cykliczna voltamperometria.....	14
3.5. Pomiar zniekształceń harmoniczných.....	15
3.6. Szum elektrochemiczny.....	16
4. Charakterystyka ogniwa paliwowego.....	18
4.1. Charakterystyka anody ogniwa paliwowego zasilanego metanolem.....	21
4.2. Charakterystyka katody ogniwa paliwowego.....	25
4.3. Crossover.....	30
5. Cele badawcze.....	34
6. Metodyka badawcza.....	36
7. Część eksperymentalna.....	39
7.1. Metodyka doboru obwodu zastępczego dla panujących warunków pracy ogniwa ..	39
7.2. Wpływ zmian temperatury pracy ogniwa na zachowanie katody.....	52
7.3. Wpływ zmiany stężenia kwasu mrówkowego na wydajność ogniwa paliwowego....	60
8. Podsumowanie i wnioski końcowe.....	72
9. Bibliografia.....	75
Spis dorobku naukowego doktoranta.....	85



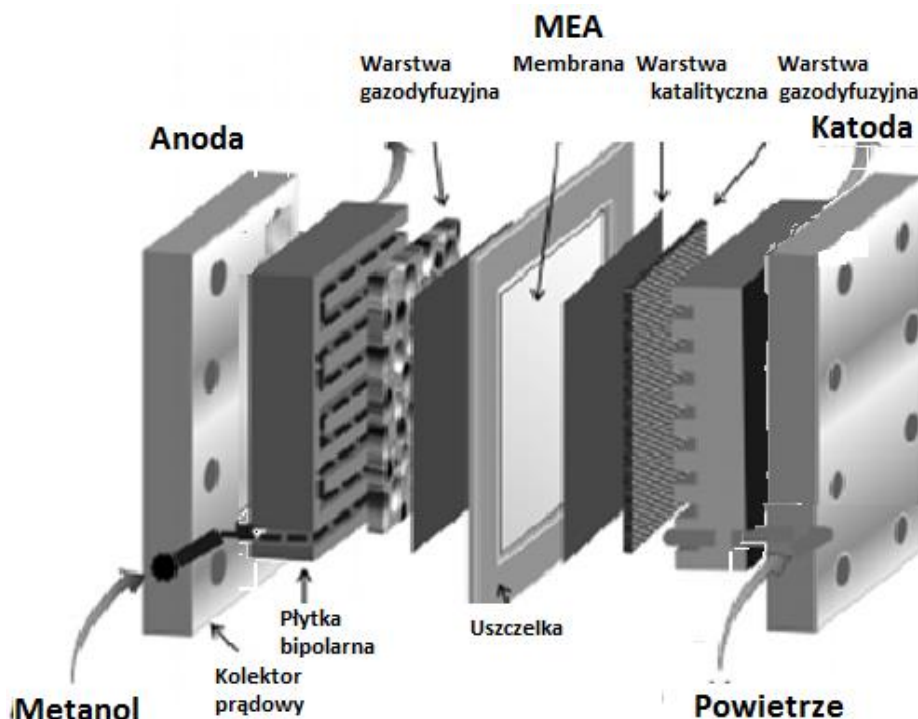
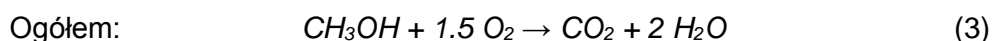
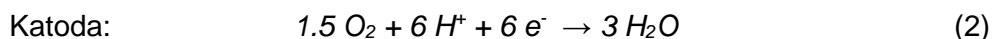
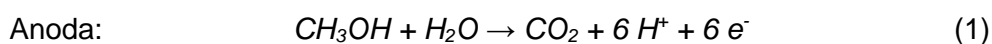
## 1. WPROWADZENIE

Ogniwa paliwowe są urządzeniami elektrochemicznymi wytwarzającymi energię elektryczną/ciepłą w wyniku reakcji zachodzących na anodzie i katodzie. Do jednych z najbardziej popularnych rodzajów ogniw należą ogniwa paliwowe ze stałą membraną protonowymienną (ang. PEM- Proton Exchange Membrane). Rodzaj dostarczanego paliwa do strefy anodowej opisuje typ ogniwa PEM. Paliwami najczęściej wykorzystywanymi w tego typu ogniwach są: wodór, metanol, etanol, kwas mrówkowy oraz amoniak. Główne źródła produkcji tych substancji nadal stanowią gaz ziemny oraz paliwa kopalne, jednakże istnieje również możliwość ich wytwarzania z odnawialnych biopaliw [1,2]. W przeciwieństwie do gazowego wodoru, przechowywanie i transport ciekłych paliw jak metanol, czy etanol jest stosunkowo proste i bezpieczne. Dzięki wykorzystaniu metanolu, jako bezpośredniego źródła zasilania w ogniwach metanolowych (ang. DMFC- Direct Methanol Fuel Cell), czy też kwasu mrówkowego (ang. DFAFC- Direct Formic Acid Fuel Cell) otworzyły się nowe możliwości rozwoju w dziedzinie zasilania mobilnych urządzeń, jako konkurencja dla popularnych akumulatorów, które charakteryzują się m.in. długim czasem ładowania [3,4].

Do tej pory jednak trwają poszukiwania nad tańszymi i bardziej wydajnymi materiałami, dzięki którym wydajność ogniw paliwowych wzrośnie, a co za tym idzie przyczyni się do szybszej komercjalizacji tego typu urządzeń. Oprócz tego poszczególne procesy zachodzące w ogniwach paliwowych podczas ich rzeczywistej pracy do tej pory nie są w pełni wyjaśnione. Poszukuje się nowych rozwiązań i metod pomiarowych, które w sposób jednoznaczny będą w stanie ocenić stan pracujących elementów, ich wydajność oraz przewidzą ich żywotność.

## 2. BUDOWA OGNIWA DMFC

Ogniwo paliwowe jest zbudowane z dwóch elektrod: anody i katody, na których zachodzą oddzielne reakcje elektrochemiczne utleniania oraz redukcji. Ogniwo bezpośrednio zasilane metanolem (DMFC) należy do ogniw z elektrolitem stałym, który stanowi membrana polimerowa, transportująca protony od anody do katody. Metanol do strefy anodowej jest podawany w postaci cieczy, bądź gazu, w zależności od warunków pracy ogniwa. Do strefy katodowej najczęściej podawanym paliwem jest powietrze lub czysty tlen. Produktami w wyniku reakcji elektrodowych są woda oraz dwutlenek węgla. Ogólne reakcje chemiczne, dzięki którym uzyskiwana jest energia elektryczna przedstawiają się następująco:



Rys. 1. Przykładowy schemat budowy ogniwa DMFC.

Podstawowe elementy budowy ogniwa paliwowego zasilanego metanolem przedstawiono na Rys. 1. Niezbędnymi elementami ogniwa są przede wszystkim elektrody (anoda i katoda) oraz elektrolit, które często stanowią jedną całość w postaci systemu elektrod membranowych (ang. Membrane Electrode Assembly- MEA).

Głównym zadaniem elektrolitu jest transport protonów ze strefy anodowej do katodowej i uniemożliwienie przepływu elektronów przez membranę. Oprócz tego stanowi on mechaniczną barierę separującą poszczególne substraty dostarczane do strefy anodowej i strefy katodowej. Na elektrodach dochodzi do właściwych reakcji elektrochemicznych, dzięki którym następuje przepływ elektronów i uzyskanie energii elektrycznej. Ważny element stanowi również warstwa gazodifuzyjna pozwalająca na właściwe doprowadzenie substratów do powierzchni elektrod jak i odprowadzenie produktów z jej powierzchni. Ponadto na budowę ogniwa paliwowego składają się również płytki bipolarne oraz uszczelki .

Głównym zadaniem płytek bipolarnych jest przekazanie elektronów powstałych w wyniku reakcji elektrodowych. Stanowią one bezpośrednie połączenie elektryczne pomiędzy elektrodami, a odbiornikiem prądowym. Ponadto odpowiadają za doprowadzenie paliwa, odprowadzenie produktów reakcji z ogniwa oraz za wydajny przepływ ciepła w ogniwie. Dodatkowo muszą być odporne korozyjnie i wytrzymywać długotrwałe działanie w przedziale temperatur 50-80°C. W tym celu najczęściej wykorzystuje się materiały metaliczne pokryte niemetaliczną warstwą przewodzącą, taką jak grafit czy przewodzące polimery, bądź też warstwę z metali szlachetnych. Mogą być też one wykonane w całości z materiałów termoplastycznych, takich jak polipropylen czy polietylen. Uszczelki natomiast mają za zadanie mechaniczne uszczelnienie płytek bipolarnych z warstwami dyfuzyjnymi, oraz zminimalizowanie przecieków dostarczanego paliwa do ogniwa [5,6].

Membrany wykorzystywane w ogniwach typu PEM muszą cechować się wysoką przewodnością protonów i stanowić barierę dla poszczególnych paliw dostarczanych do strefy anodowej i katodowej. Oprócz tego muszą zachować chemiczną stabilność w całym zakresie zachodzących zmian podczas pracy ogniwa paliwowego. Standardowe membrany jonowymienne wykorzystywane w ogniwach z elektrolitem stałym to materiały oparte na kwasie perfluorosulfonowym (ang. PFSA). Zasadniczo produkt ten jest kopolimerem tetrafluoroetyleny z kilkoma monomerami sulfonowanego perfluoru. Najbardziej popularną komercyjną membranę stanowi Nafion® stworzony przez firmę Dupont, która zbudowana jest z kopolimeru tetrafluoroetyleny i sulfonowanego eteru winylowego (PSEPVE). Podobne materiały są produkowane przez firmy Asahi Glass (Flemion®), Asahi Chemical (Aciplex®) oraz Chlorine Engineers (C Membrane®) [7]. Ważnym elementem oprócz przewodności protonów jest możliwość transportu wody przez membranę, przepuszczalność gazu, trwałość mechaniczna i stabilność chemiczna. Wszystkie te parametry silnie zależą od zawartości wody



w membranie. Ilość wody w membranie jest najczęściej określana na podstawie wagi suchej oraz mokrej membrany, bądź też przez ilość grup sulfonowych zawartych w membranie. Maksymalna ilość wody w membranie jest silnie zależna od wcześniejszego sposobu jej przygotowania [8]. Jej wpływ na wydajność ogniwa został przedstawiony w późniejszych rozdziałach.

Elektrody w ogniwach paliwowych ze stałym elektrolitem polimerowym są to warstwy katalityczne nałożone na przewodzące podłoże, ograniczone przez membranę protonowymienną. Stopień rozwinięcia powierzchni, rozdrobnienia katalizatora, jego rozproszenia i rodzaju nośnika katalizatora może znacząco wpływać na efektywność całego ogniwa. Najczęściej wykorzystywanym katalizatorem w ogniwach PEM jest platyna i w zależności od rodzaju ogniwa jej ilość może być mocno zróżnicowana [9–12].

Połączenie membrany z elektrodami znane jest, jako system elektrod membranowych (ang. MEA). Można wymienić dwie podstawowe różnice w budowie takich systemów. W pierwszym przypadku, katalizator nakłada się na porowatą warstwę gazodifuzyjną, którą najczęściej stanowi włókno węglowe. Następnie tak przygotowane elektrody umieszcza się po dwóch stronach membrany i pod wpływem temperatury oraz ciśnienia ulegają scaleniu. W drugim przypadku katalizator zostaje umieszczony bezpośrednio na membranie, po czym zostaje dodana warstwa porowata.

Można wymienić cztery podstawowe właściwości katalizatora, które powinien spełnić by móc być wykorzystanym w ogniwach paliwowych typu PEM:

- aktywność- aby móc adsorbować reagenty wystarczająco silnie, by ułatwić reakcję, jednak nie na tyle by katalizator uległ zablokowaniu przez reagenty bądź produkty reakcji,
- selektywność- aby zmaksymalizować ilość wytwarzanego, pożądanego produktu i zminimalizować produkcję niepożądanych półproduktów i produktów ubocznych,
- stabilność- aby cechował się wysoką wytrzymałością na środowisko pracy w ogniwie paliwowym, w tym obecność silnych utleniaczy, aktywnych rodników, środowisko kwaśne oraz wysokie i gwałtowne zmiany temperatury i obciążenia,
- odporność na zatrucia- aby katalizator był odporny na występujące w ogniwie zanieczyszczenia, bądź w paliwie zasilającym ogniwo.

Aktywność katalizatora heterogenicznego ma istotne znaczenie w procesie rozrywania wiązań dostarczanych substancji do przestrzeni anodowej/katodowej. Jednocześnie siła

adsorpcji musi być na tyle mała, by produkty reakcji były w stanie swobodnie opuścić powierzchnię katalizatora. Jeżeli oddziaływania będą za słabe, substrat biorący udział w reakcji nie zaadsorbuje się na powierzchni, przez co reakcja nie zajdzie, bądź też będzie zachodzić bardzo wolno. Jeżeli oddziaływania będą zbyt silne, powierzchnia katalizatora szybko ulegnie zablokowaniu przez substraty, półprodukty bądź produkty reakcji, a w konsekwencji reakcja ulegnie zastopowaniu. W celu wybrania odpowiedniego katalizatora spełniającego te wymagania można posłużyć się diagramami Balandina [13].

Selektywność katalizatora jest również bardzo istotna. Kierunek reakcji na powierzchni katalizatora musi prowadzić do zmaksymalizowania ilości uzyskanego produktu, jednocześnie minimalizując wytwarzanie produktów pośrednich i produktów ubocznych. Ze względu na niekorzystne warunki mogące panować wewnątrz ogniwa istotnym jest, by był on stabilny podczas zmian pracy ogniwa paliwowego. Obecność silnych utleniaczy, szybkich zmian potencjału, temperatury czy też zmian obciążenia może negatywnie wpływać na kondycję katalizatora. Głównym problemem większości metali wykorzystywanych jako katalizatory jest ich niska odporność przy niskim pH, oraz przy wysokich potencjałach elektrod, głównie katody ogniwa paliwowego. Te, które są stabilne mają tendencję do pokrywania się warstwą tlenkową, która hamuje degradację, jednocześnie spowalniając proces redukcji tlenu. Brak stabilności cechuje się spadkiem aktywności kinetycznej, przez co poszukiwane są materiały o długotrwałej odporności na panujące w środowisku zmiany. Odporność na zanieczyszczenia łączy się ze stabilnością katalizatora. Obecność zanieczyszczeń w dostarczanej paliwie, bądź też obecne przy procesie wytwarzania ogniwa może negatywnie wpłynąć na wydajność katalizatora. Największym problemem katalizatorów opartych na platynie jest zatrucie tlenkiem węgla i związkami siarki. By zminimalizować ten problem stosuje się stopy platyny z innymi materiałami [14].

Głównym zadaniem warstw gazodifuzyjnych (ang. Gas Diffusion Layer- GDL) jest doprowadzenie i rozproszenie reagentów z kanałów płytek bipolarnych do MEA. Materiały użyte jako warstwy gazodifuzyjne muszą spełniać szereg wymagań jak:

- odpowiednia porowatość materiału, dzięki której GDL dostarcza reagenty do warstwy katalitycznej, jak również odprowadza produkty w przeciwnym kierunku, przy czym pory te nie mogą być zbyt duże z racji rozproszenia katalizatora,
- wysoka przewodność elektryczna i cieplna,



- odpowiednie właściwości mechaniczne i chemiczne, dzięki którym podczas zmian warunków pracy ogniwa GDL nie ulegną degradacji.

Najczęściej wykorzystywanymi materiałami, jako warstwy gazodifuzyjne są materiały oparte na włóknie węglowym. Materiały te najczęściej są hydrofobowe, by uniknąć zalaniu elektrod i właściwie odprowadzić wodę z elektrod. By to osiągnąć, włókna te często pokrywane są warstwą politetrafluoroetyleny (PTFE) [15].

### 3. KLASYCZNE ELEKTROCHEMICZNE METODY DIAGNOSTYKI OGNIW TYPU PEM

Źródło zasilania typu PEM jest złożonym systemem, który oprócz elementów budowy, które mogą z czasem ulegać degradacji lub uszkodzeniu, stanowią również urządzenia pomocnicze odpowiedzialne za utrzymanie odpowiednich warunków roboczych zapewniających właściwą moc w ciągu eksploatacji, takie jak pompy, kontrolery przepływu masy, zbiorniki reagentów, nawilżacze, oczyszczacze reagentów, systemy kontroli temperatury itd. Badanie układów rzeczywistych stanowi zatem duże wyzwanie, by uwzględnić jak najwięcej zmiennych. Jednakże najważniejszym jest dogłębne poznanie elektrochemicznych przemian zachodzących w ogniwie przy konkretnych, zadanych warunkach pracy. Wśród najbardziej popularnych technik elektrochemicznych wykorzystywanych do badań nad właściwościami i parametrami ogniw typu PEM można wymienić krzywe polaryzacyjne prądowo- napięciowe, technikę skoków prądowych do pomiaru spadków omowych oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Ponadto istnieją próby implementacji technik analizy szumów oraz zniekształceń harmonicznnych do badań właściwości ogniw paliwowych.

#### 3.1. *Krzywe polaryzacyjne*

Wyznaczenie zależności zmiany napięcia ogniwa od gęstości prądu przy stałych warunkach pracy nadal stanowi podstawową technikę elektrochemiczną wykorzystywaną do oceny właściwości ogniw paliwowych typu PEM [16–20]. Dzięki tej technice można uzyskać informacje na temat strat wydajności pojedynczego ogniwa, bądź stosu, w określonych warunkach pracy ogniwa. Krzywą polaryzacyjną (ang. polarization curve) można uzyskać rejestrując zmianę prądu wraz ze zmianą napięcia ogniwa, bądź też odwrotnie, poprzez rejestrację zmian napięcia w funkcji gęstości prądu w zależności od trybu pracy- potencjostatycznego bądź galwanostycznego. Poprzez pomiar krzywych polaryzacyjnych można scharakteryzować i porównać wpływ takich parametrów jak budowa ogniwa, szybkości przepływu, temperatura, wilgotność względna na wydajność ogniwa paliwowego [16,21–23]. Szczegółowy opis krzywej polaryzacyjnej został przedstawiony w rozdziale 4.

Krzywe polaryzacyjne dostarczają ogólnych informacji na temat wydajności pojedynczego ogniwa, bądź stosu ogniw w określonych warunkach pracy. Za jej pomocą można określić straty aktywacyjne, omowe i dyfuzyjne pod wpływem zmian parametrów pracy. Jednakże nie jest możliwe wyznaczenie charakterystyki pracy poszczególnych

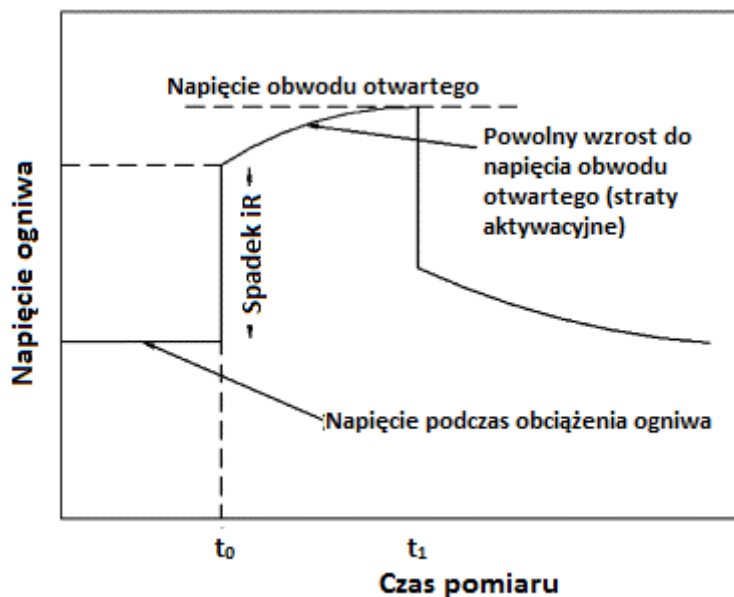
elementów składających się na budowę ogniwa. Poprzez wyznaczenie zależności mocy od gęstości prądu możliwe jest wyznaczenie wartości obciążenia, przy których moc ogniwa jest najwyższa. W związku z tym można poznać najbardziej optymalne warunki pracy. W celu zapoznania się z charakterystyką prądowo- potencjałową katody bądź anody niezbędne jest jednak wprowadzenie do układu elektrody pseudoreferencyjnej. Ze względu na swoją budowę stanowi to jednak szereg trudnień, tym bardziej w przypadku stosów ogniw. Jednakże, nadal dzięki technice polaryzacji liniowej nie można uzyskać szczegółowych informacji na temat mechanizmów pracy ogniwa paliwowego, bądź też procesów, które wpływają na ich wydajność. W związku z powyższym technikę tę uzupełnia się o inne techniki elektrochemiczne, jak np. elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.

### **3.2. Pomiar spadków omowych**

Technika skokowej zmiany prądu służy do określenia strat omowych w ogniwie paliwowym. Wyznaczenie rezystancji wewnętrznej ogniwa polega na pomiarze wzrostu napięcia po wyłączeniu obciążenia ogniwa, przy którym było ono wcześniej kondycjonowane. Technika ta opiera się na zasadzie szybszego zanikania strat omowych w porównaniu do pozostałych nadpotencjałów występujących w ogniwie (aktywacyjne, dyfuzyjne). Straty omowe zanikają niemal natychmiast po wyłączeniu obciążenia, natomiast zanik strat aktywacyjnych jest procesem o wiele wolniejszym, przez co obserwowany jest powolny wzrost napięcia ogniwa do wartości napięcia ogniwa obwodu otwartego. Dzięki tej technice istnieje zatem możliwość rozdzielenia strat omowych od aktywacyjnych występujących w ogniwach paliwowych [24–27].

Rys. 2 przedstawia ogólną zależność zmiany napięcia od czasu, uzyskaną przy pomocy tej techniki.

Analiza uzyskanych danych w porównaniu z innymi metodami elektrochemicznymi, takimi jak spektroskopia impedancyjna, jest stosunkowo prosta. Niestety w przypadku tej techniki nie jest możliwe uzyskanie informacji na temat strat dyfuzyjnych, jakie mogą występować w ogniwie i w głównej mierze odpowiadać za ograniczenia w wydajności pracy ogniwa. Nie jest również możliwe poznanie kinetyki procesów utleniania- redukcji na poszczególnych elektrodach.



Rys. 2. Ogólna zależność zmiany napięcia ogniwa od czasu podczas pomiaru spadków omowych.

### 3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

W porównaniu do technik liniowej i skokowej zmiany prądowej, gdzie system jest zakłócany w szerokim zakresie od punktu równowagi, technika elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy- EIS) stosuje niskie wartości pobudzenia zmiennego napięcia lub obciążenia o znanej amplitudzie i częstotliwości. W wyniku pobudzenia mierzony jest sygnał odpowiedzi o danej amplitudzie i przesunięciu fazowym w funkcji częstotliwości. Dzięki technice EIS możliwe jest uzyskanie szerokiego spektrum informacji na temat strat polaryzacyjnych w krótkim okresie czasu. Wyniki impedancyjne najczęściej są przedstawiane w formie zależności Bodego oraz Nyquista. Wykresy Bodego przedstawiają zależność zmiany modułu impedancji, oraz fazy w funkcji częstotliwości. Natomiast wykres Nyquista przedstawia wartości części rzeczywistej oraz urojonej impedancji dla każdej z częstotliwości pobudzenia.

W badaniach nad ogniwami paliwowymi, technika ta najczęściej jest wykorzystywana do określenia strat dyfuzyjnych, strat omowych, właściwości elektrod (jak rezystancja przeniesienia ładunku i pojemność podwójnej warstwy elektrycznej) oraz oceny systemu elektrod membranowych MEA. Badania *ex situ* wykorzystywane są głównie do oceny materiałów i elementów ogniwa paliwowego jak katalizator, membrana oraz okładki bipolarne. Badania *ex situ* są przydatnym

narzędziem przy poszukiwaniu, projektowaniu i rozwijaniu nowych materiałów i komponentów wykorzystywanych w ogniwach paliwowych typu PEM [28–35]. Badania *in situ* natomiast są wykorzystywane najczęściej do oceny ogniwa/stosu podczas określonych warunków pracy. Uzyskane w ten sposób informacje pozwalają na ocenę zaprojektowanych rozwiązań, jak również służą do optymalizacji pracy ogniw paliwowych [28,36–38].

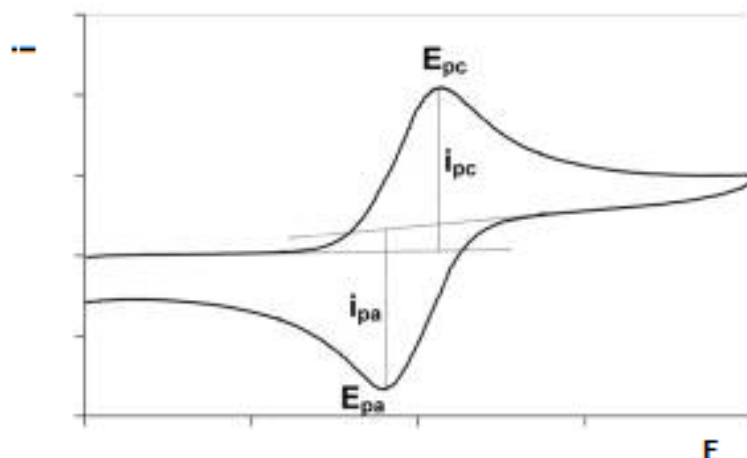
Mimo, że bezwzględnym warunkiem przeprowadzenia pomiaru jest stacjonarność układu, technika ta jest również szeroko wykorzystywana w pracujących ogniwach typu PEM. W celu uzyskania wyników impedancyjnych niezbędne jest długotrwałe kondycjonowanie takiego ogniwa w konkretnych warunkach pomiarowych przed wykorzystaniem techniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. W związku z powyższym, technika ta nie nadaje się do oceny parametrów pracy ogniwa w przypadku, gdy badany układ ulega dynamicznym zmianom, a niewątpliwie takie procesy zachodzą w pracującym ogniwie. Jest to bardzo istotne ograniczenie względem rzeczywistego wykorzystania ogniw paliwowych (np. w układach zasilających pojazdy elektryczne), gdzie informacje na temat kondycji ogniwa są wymagane na bieżąco.

### **3.4. Cykliczna voltamperometria**

Cykliczna voltamperometria (ang. Cyclic Voltammetry- CV) jest powszechnie stosowaną techniką elektrochemiczną, która może zostać wykorzystana do uzyskania jakościowej oraz ilościowej informacji na temat zachodzących reakcji elektrochemicznych, w tym kinetyki elektrochemicznej, odwracalności reakcji, mechanizmów reakcji, procesów elektrokatalicznych i innych. Pomiar ten wykonywany jest najczęściej w konfiguracji trójelektrodowej. Podczas badania potencjał elektrody roboczej, mierzony względem elektrody odniesienia, jest zmieniany cyklicznie tam i z powrotem między określonymi granicami potencjału. W tym samym czasie mierzony jest prąd płynący pomiędzy elektrodą roboczą i przeciwelektrodą. Potencjał ulega zmianie w sposób liniowy ze stałą szybkością skanowania. Uzyskane wartości prądu są silnie zależne od szybkości zmiany potencjału, rodzaju elektrody badanej oraz elektrolitu. Wykres zależności zmiany prądu od potencjału (Rys. 3) nazwany jest cyklicznym voltamperogramem. Przedstawiony wykres przedstawia odwracalną reakcję utleniania i redukcji. Górny pik ( $E_{pc}$ ) odpowiada redukcji aktywnych składników układu, natomiast dolny ( $E_{pa}$ ) - utlenianiu. Techniki cyklicznej voltamperometrii i krzywej polaryzacyjnej są bardzo zbliżone



do siebie. Główna różnica polega na dwukierunkowej zmianie potencjału w technice CV do jednokierunkowej w polaryzacji liniowej.



Rys. 3. Przykładowy przebieg cyklicznej woltamperometrii dla procesu odwracalnego.

W badaniach nad ogniwami paliwowymi typu PEM technika ta ma na celu głównie ocenę właściwości i aktywności katalizatora, zatem jest ona najczęściej wykorzystywana do badań *ex situ* [19,39–41]. Technika ta ma szerokie zastosowanie w przypadku badania procesów utleniania-redukcji na katalizatorach, które mogą w przyszłości zostać wykorzystane w ogniwach paliwowych. Głównym problemem tej techniki jest ograniczona możliwość oceny właściwości poszczególnych elementów ogniwa, takich jak katoda czy anoda. Niezbędne jest zastosowanie elektrody odniesienia umieszczonej w ogniwie. Ponadto, cykliczna woltamperometria może doprowadzić do przepolaryzowania ogniwa, a co za tym idzie do szybszego jego zużycia poprzez zatrucie katalizatora, bądź też uszkodzenie membrany. Jest to tym bardziej niebezpieczne w przypadku ogniw (jak np. w ogniwach zasilanych metanolem), kiedy to mamy do czynienia z różnymi katalizatorami, bądź też różną ilością katalizatora w strefie anodowej i katodowej, co skutkuje różną ich aktywnością.

### 3.5. Pomiar zniekształceń harmoniczných

Pomiar zniekształceń harmoniczných w przeciwieństwie do techniki EIS służy do uzyskania informacji na temat układów nieliniowych. W przypadku ogniw paliwowych nieliniowe zmiany zachodzą w przypadku strat aktywacyjnych oraz strat dyfuzyjnych. Sprowadza się to zatem do użycia na tyle dużej amplitudy sinusoidalnego sygnału pobudzenia o określonej częstotliwości, by krzywa polaryzacyjna znajdowała się w zakresie nieliniowym. Napięciowy/prądowy sygnał odpowiedzi można przedstawić



w dziedzinie czasowej lub częstotliwościowej. W układach nieliniowych, odpowiedź w domenie częstotliwościowej oprócz odpowiedzi sygnału na częstotliwość podstawową, może zawierać udział napięciowych/prądowych odpowiedzi harmonicznych. Odpowiedzi wyższych harmonicznych mogą służyć do oceny nieliniowości układu oraz identyfikacji kinetyki reakcji dla złożonych układów elektrochemicznych [42,43]. Technika ta posłużyła również do oceny stanu stosów paliwowych [44]. Dzięki tej technice możliwe jest wyeliminowanie wadliwego ogniwa z systemu, jedynie przy pomocy obserwacji zmian napięcia i obciążenia stosu przy granicznych warunkach, jak niedobór reagentów dostarczanych do stosu [45].

Technika ta ma jednak zastosowanie jedynie w przypadku granicznych warunków kondycjonowania badanego ogniwa, takie jak niedobór dostarczanego paliwa do strefy anodowej bądź katodowej. W związku z powyższym technika ta posiada główne zastosowanie w przypadku spadku napięcia ogniwa wywołanego stratami dyfuzyjnymi. Jednakże amplituda pobudzenia musi być na tyle duża, by przekroczyć zakres liniowy charakterystyki, przez co szansa implementacji tej techniki do komercyjnego zastosowania ogniw paliwowych jest stosunkowo mała.

### **3.6. Szum elektrochemiczny**

Szum elektrochemiczny (ang. Electrochemical noise) jest najczęściej definiowany, jako spontaniczne fluktuacje potencjału/prądu generowanego przez procesy elektrochemiczne. Istotną zaletą tej techniki jest brak pobudzenia układu elektrochemicznego przez zewnętrzne sygnały pobudzenia. Technika ta w ostatniej dekadzie została zaimplementowana do badań nad układami elektrochemicznymi takich jak korozja, wydzielanie gazu, baterie i inne [46,47]. Badania szumu elektrochemicznego są szczególnie przydatne do wykrywania stochastycznych chemicznych, elektrochemicznych zmian jak wahania stężenia i efektów kinetycznych jak i systemów dwufazowych [48].

Pomimo tak szerokiej możliwości zastosowań, technika ta jest rzadko wykorzystywana do badań nad ogniwami paliwowymi. Wahania elektryczne obserwowane podczas pracy ogniwa paliwowego można podzielić na dwie grupy. Pierwszą z nich stanowi szum elektryczny, termiczny, natomiast drugi spowodowany losową zmianą parametrów elektrycznych komponentów ogniwa paliwowego. Podczas pracy ogniwa obserwuje się stochastyczne wahania parametrów fizykochemicznych elementów ogniwa. Zmiana rezystancji membrany, szybkości reakcji elektrochemicznych, współczynników dyfuzji, czy grubości podwójnej warstwy

elektrycznej spowodowana jest niestacjonarnością w nawilżeniu systemu elektrod membranowych MEA, temperatury, ciśnienia i szybkości przepływu reagentów [49].

W przedstawionych pracach diagnostyka opierała się jedynie na zmianie wilgotności względnej strumieni reagentów. Jednakże w przypadku komercyjnego użycia ogniw paliwowych występuje o wiele więcej czynników wpływających na wydajność ogniwa paliwowego. Koshekov i inni [50] zaproponowali 5 różnych metodologii do analizy szumów elektrochemicznych. Jednakże zaproponowane metody nie odnosiły się do rzeczywistych danych z ogniwa paliwowego, zatem ich skuteczność jest nieznana. W oparciu o technikę szumów uzyskano wyniki akustyczne dotyczące deformacji materiału podczas dehydratacji membrany [48].

Powyższe przykłady posiadają jednak jeden podstawowy mankament, mianowicie szum jest wywoływany przy użyciu sygnału pobudzenia, co wykracza poza podstawowy warunek tej techniki. Szum elektrochemiczny jest również trudny do interpretacji przy tak wielu czynnikach, które mogą występować równolegle. W związku z powyższym metoda ma znaczenie marginalne.

#### 4. CHARAKTERYSTYKA OGNIWA PALIWOWEGO

Siła elektromotoryczna pojedynczego ogniwa przedstawia maksymalne napięcie, jakie dane ogniwo jest w stanie osiągnąć. Zakładając, że proces zachodzący w ogniwie paliwowym jest procesem odwracalnym napięcie ogniwa można bezpośrednio skorelować ze standardową energią swobodną Gibbsa ogniwa:

$$\Delta G^0 = -nFE_{cell}^0 \quad (4)$$

Gdzie:  $E_{cell}^0$  – napięcie obwodu otwartego ogniwa,  $n$ - liczba wymienialnych elektronów,  $F$ - stała Faradaya

Zmiana entalpii swobodnej ogniwa wywołana jest również różnicą między entalpią swobodną produktów ( $\Delta G_{prod}$ ) i substratów ( $\Delta G_{substr}$ ) zachodzącej reakcji:

$$\Delta G = \Delta G_{prod} - \Delta G_{substr} \quad (5)$$

Dla reakcji anodowej (1) utleniania metanolu w warunkach standardowych powyższe równanie może przybrać postać:

$$-\Delta G_a^0 = \Delta G_{CO_2}^f - \Delta G_{CH_3OH}^f - \Delta G_{H_2O}^f = 9.263 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

Natomiast potencjał reakcji względem standardowej elektrody wodorowej (SHE) wyniesie:

$$-\Delta E_a^0 = \frac{-\Delta G_a^0}{6F} = 0.016V \quad (7)$$

Dla reakcji katodowej (2) redukcji tlenu entalpia swobodna reakcji wyniesie:

$$-\Delta G_k^0 = 3 \Delta G_{H_2O}^f - \frac{3}{2} \Delta G_{O_2}^f = 711.480 \text{ kJ/mol} \quad (8)$$

a potencjał katody (wzgl. SHE):

$$\Delta E_k^0 = \frac{\Delta G_k^0}{6F} = 1.229 V \quad (9)$$

Napięcie całego ogniwa wyniesie zatem:

$$E_{cell}^0 = \Delta E_k^0 - \Delta E_a^0 = 1.213 V \quad (10)$$

Zmiana entalpii swobodnej Gibbsa może być również opisana przy pomocy zależności Gibbsa- Helmholtz'a:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

gdzie:  $\Delta S$ - zmiana entropii,  $T$ - temperatura (K),  $\Delta H$ - zmiana entalpii.

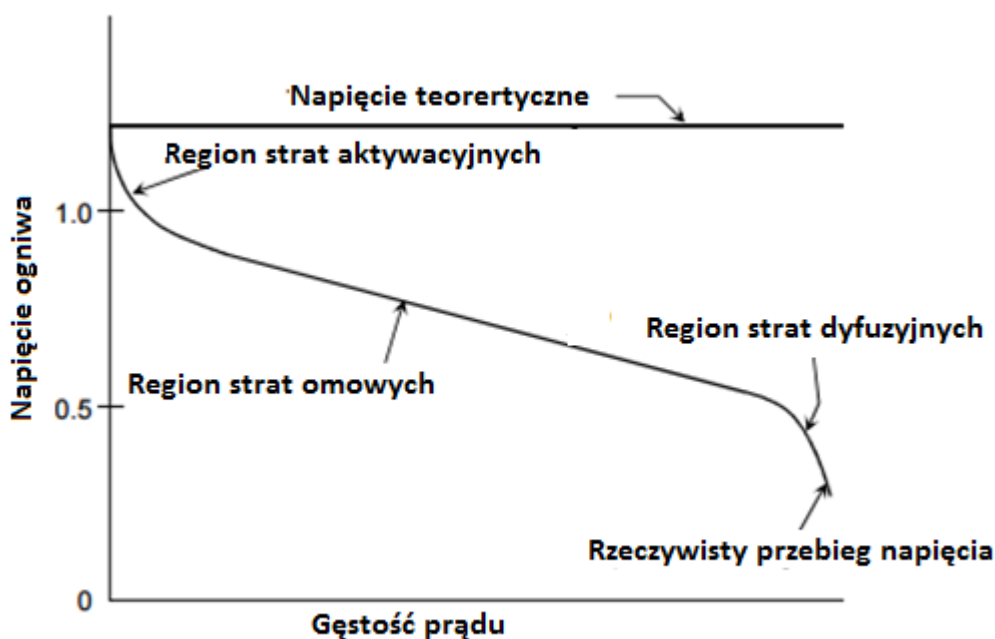
Równanie Nernsta opisuje zależność pomiędzy siłą elektromotoryczną ogniwa, a substancjami biorącymi udział w reakcji. Zmiana entalpii swobodnej zależna jest od aktywności poszczególnych reagentów oraz produktów reakcji. Ogólne równanie zmiany entalpii swobodnej może zostać opisana jako:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \left( \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} \right) \quad (12)$$

gdzie  $\alpha_{red}$ ,  $\alpha_{ox}$  - aktywności formy zredukowanej oraz formy utlenionej biorącej udział w reakcji,  $R$ - stała gazowa.

Dzieląc powyższe równanie przez czynnik  $-nF$  oraz wykorzystując równanie (4) otrzymano zależność siły elektromotorycznej ogniwa od aktywności substancji występujących w równaniu reakcji:

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} \right) \quad (13)$$



Rys. 4. Przykładowa charakterystyka zmian napięcia ogniwa od gęstości prądu obciążenia z wymienionymi regionami strat aktywacyjnych, omowych oraz dyfuzyjnych.

Rzeczywiste napięcie ogniwa paliwowego jest mniejsze od napięcia idealnego ogniwa. Jest to spowodowane przez nieodwracalne straty zachodzące podczas jego pracy. Straty te są często określane, jako nadpotencjał/ nadnapięcie. Jednakże jedynie straty omowe faktycznie mogą być przypisane rezystancji układu. Wiele zachodzących jednocześnie zjawisk przyczynia się do nieodwracalnych strat zachodzących w rzeczywistym, pracującym ogniwie paliwowym. Przykładową charakterystykę zmian

napięcia od gęstości prądu przedstawiono na Rys. 4. Zaznaczono również obszary występowania poszczególnych strat występujących podczas polaryzacji ogniwa paliwowego.

Straty aktywacyjne wynikają z energii aktywacji reakcji elektrochemicznych zachodzących na poszczególnych elektrodach. Straty te zależą od rodzaju reakcji zachodzącej, od materiału elektrokatalitycznego, jego mikrostruktury, aktywności danego reagenta oraz w niewielkim stopniu od gęstości prądu. Nadpotencjał aktywacyjny uwidacznia się przy niskich gęstościach prądu i odzwierciedla fakt, że ogniwo potrzebuje pewnej ilości energii, by rozpocząć reakcje chemiczne zachodzące na elektrodach prowadząc do wymiany elektronów i by przekroczyć energię wiązań substratów biorących udział w reakcjach elektrodowych. Powoduje to znaczny spadek napięcia przy niskich gęstościach prądu. Dynamika strat aktywacyjnych opiera się głównie na stratach katodowych, gdzie proces redukcji tlenu zachodzi o wiele wolniej. Zależność pomiędzy stratami aktywacyjnymi, a gęstością prądu można opisać przy pomocy równania Tafela:

$$\eta_a = A \ln \frac{i}{i_0} \quad (14)$$

Gęstość prądu wymiany  $i_0$  jest tym większa, im reakcja zachodzi szybciej, natomiast  $i$  jest gęstością prądu płynącego w układzie. Typowy zakres gęstości prądu wymiany zawiera się pomiędzy  $10^{-2}$ -  $10^{-8}$  A. Równanie Tafela jest spełnione jedynie w sytuacji, gdy  $i > i_0$ . Stała  $A$  jest tym większa, im proces elektrochemiczny zachodzi wolniej i można opisać ją równaniem:

$$A = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (15)$$

Stała  $\alpha$  jest to współczynnik przeniesienia ładunku, określający ilość energii elektrycznej potrzebnej do zmiany szybkości reakcji elektrochemicznej i zależy od przebiegającej reakcji oraz materiału elektrody. Nieliniowy spadek napięcia wiąże się z szybkością przenoszenia ładunku przez granicę faz elektroda/elektrolit. Straty aktywacyjne są wprost proporcjonalne do zmiany temperatury pracy ogniwa.

Straty omowe mogą być spowodowane przez opór jonowy elektrolitu oraz elektrod, opór elektryczny elektrod, kolektorów prądu stałego oraz przyłączy elektrycznych. Straty omowe są odwrotnie proporcjonalne do gęstości prądu, zależą również od wybranych materiałów do produkcji ogniwa, jego geometrii, oraz temperatury pracy. W ogniwach paliwowych występują w szerokim zakresie

gęstości prądów i odpowiadają za liniowy spadek potencjału wraz ze wzrostem gęstości. Można opisać je równaniem:

$$\eta_{ohm} = iR_{ohm} \quad (16)$$

Wartość  $R_{ohm}$  opisuje rezystancję ogniwa, silnie zależy od wilgotności i temperatury panującej w ogniwie. Zależy również od przewodności ( $\sigma_m$ ) i grubości membrany ( $t_m$ ) według równania [51,52]:

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m} \quad (17)$$

Dla warunków standardowych, równanie opisujące nadpotencjał omowy jest często przedstawiane jako [52]:

$$\eta_{ohm} = i(R_0 - R_1\lambda_m) \quad (18)$$

gdzie  $\lambda_m$  zawartość wody w membranie określona, jako ilość cząsteczek wody na grupę sulfonową w jonomerze,  $R_0$  i  $R_1$  są wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie.

Straty dyfuzyjne związane ze skończonym transportem masy i są limitowane przez szybkość transportu reagentów oraz w dużym stopniu zależą od gęstości prądu, aktywności reagentów oraz struktury elektrod. Efekt ten odpowiada za spadek potencjału przy wysokich gęstościach prądu w ogniwie. Można go opisać równaniem:

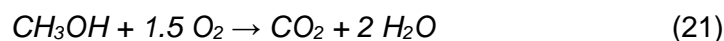
$$\eta_{dyf} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) = -\frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{max}} \right) \quad (19)$$

Napięcie ogniwa paliwowego uwzględniające wszystkie nieodwracalne straty w ogniwie można opisać równaniem:

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \eta_a - \eta_{ohm} - \eta_{dyf} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{anF} \ln \frac{i}{i_0} - iR_{ohm} + \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{max}} \right) \quad (20)$$

#### **4.1. Charakterystyka anody ogniwa paliwowego zasilanego metanolem**

Ogólne równanie reakcji ogniwa DMFC przedstawia się następująco:

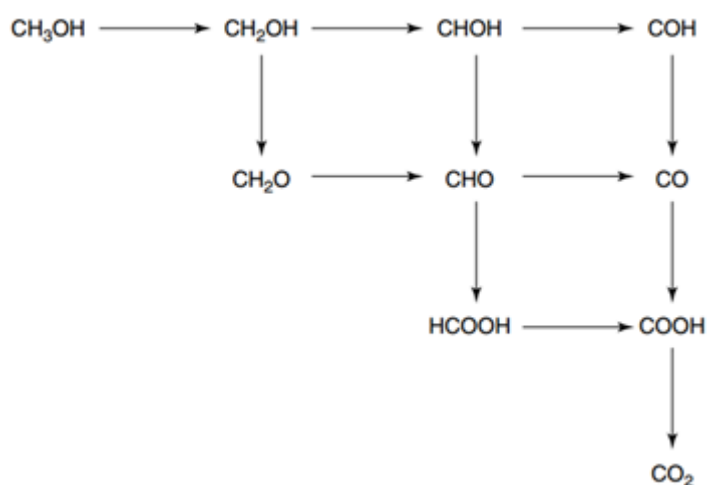
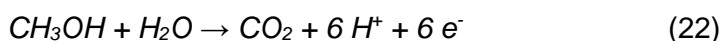


Zmiana energii Gibbsa dla tej reakcji wynosi  $-698.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Z każdą cząsteczką metanolu uwalniane jest 6 elektronów, zatem odwracalne napięcie ogniwa bez uwzględnienia strat wynosi 1.21 V. Jednakże, rzeczywiste napięcie obwodu otwartego jest znacznie mniejsze. Największym problemem ogniw metanolowych jest mniejsza szybkość reakcji anodowych względem reakcji czystego wodoru. Reakcja utleniania wodoru jest również znacznie mniej skomplikowana względem reakcji utleniania metanolu. To powoduje znaczne ograniczenie w ilości mocy uzyskanej



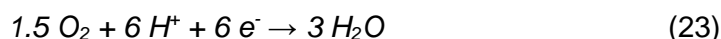
dla ogniwa o określonych wymiarach. Kolejnym z problemów, jaki występuje w ogniwach DMFC jest przenikanie roztworu metanolu przez membranę (tzw. *crossover*). Powoduje to, że wydajność ogniw DMFC jest wyraźnie mniejsza niżeli ogniw wodorowych.

Główne badania nad ogniwami DMFC opierają na użyciu jako elektrolitu membrany typu PEM. W związku z powyższym ogólne równanie reakcji utleniania metanolu na anodzie przedstawia się następująco:



Rys. 5. Możliwe ścieżki reakcji utleniania metanolu z uwzględnieniem produktów pośrednich.

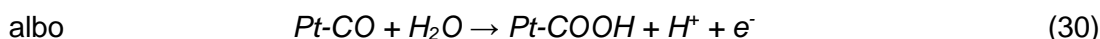
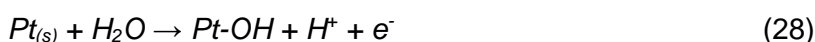
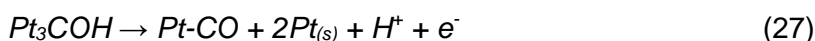
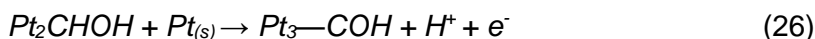
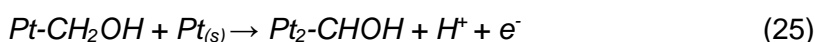
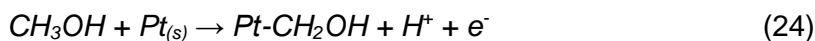
Jony wodorowe przenikają przez półprzepuszczalną membranę, natomiast elektrony poprzez zamknięty obwód, gdzie w wyniku reakcji redukcji tlenu powstaje woda:



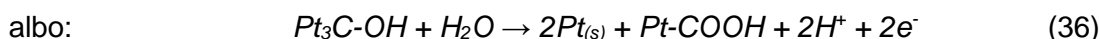
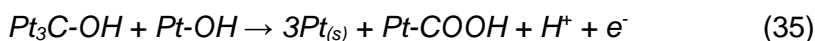
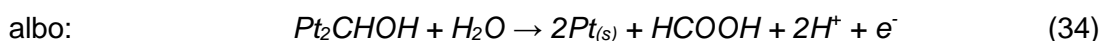
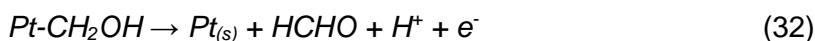
Jednakże proces utleniania metanolu nie zachodzi jednoetapowo. Na proces utleniania metanolu składa się szereg możliwych reakcji utleniania produktów pośrednich [53]. Możliwe ścieżki zostały przedstawione na Rys. 5.

Związki organiczne takie jak metanol czy kwas mrówkowy posiadają najprostszą strukturę ze wszystkich dostępnych paliw organicznych, dzięki czemu reakcje elektrodowe ulegają według najprostszycch mechanizmów reakcji. Niestety niskie wartości gęstości uzyskiwanego prądu w porównaniu do czystego wodoru wymagają zastosowania elektrod wykonanych z metali szlachetnych takich jak platyna, co wpływa na koszt produkcji takiego ogniwa. Podjęto próbę określenia mechanizmu reakcji utleniania prostych cząsteczek organicznych na platynie. Odkryto, że oprócz dwutlenku

węgla powstają też inne produkty utleniania, takie jak formaldehyd czy mrówczan metylu [54,55]. Opierając się na tych wynikach przyjęto, iż mechanizm utleniania metanolu na platynie zachodzi dwoma ścieżkami i mogą one zachodzić jednocześnie, przynajmniej dla niektórych potencjałów [53,56,57]. Na platynie wyznaczono możliwe ścieżki reakcji elektrodowych:



Dodatkowe reakcje, które mogą mieć miejsce przy przebiegu reakcji elektrodowych:

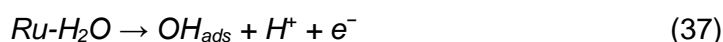


Pierwsze cztery reakcje (24-27) odpowiadają za proces sorpcji metanolu na powierzchni elektrody, natomiast następne (28-36) związane są z transportem tlenu lub utlenianiem półproduktów na powierzchni elektrody.

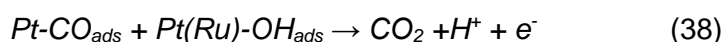
Niezbędnym elementem do przeprowadzenia reakcji utleniania metanolu na anodzie ogniwa DMFC jest obecność wody. W związku z powyższym do strefy anodowej dostarczane są roztwory wodne metanolu. Oprócz tego, reakcja utleniania metanolu nie przebiega w tak prosty sposób jak reakcja utleniania wodoru, przez co na anodzie występują znaczne nad napięcia. By przyspieszyć proces utleniania, a przez to zmniejszyć nad napięcie zaczęto poszukiwać nowych katalizatorów ogniwa DMFC. Do tej pory jednak, najczęściej wykorzystywanym katalizatorem jest połączenie bimetaliczne platyny z rutenem w stosunku 50: 50 zaproponowane przez Hammneta i Kennedy'ego [58]. By katalizator mógł zostać wykorzystany przy procesie utleniania



metanolu musi spełnić szereg wymagań. Po pierwsze musi posiadać zdolność adsorpcji dysocjacyjnej metanolu, po drugie powinien dostarczać aktywne donory tlenu. Niestety w tym przypadku sam katalizator platynowy nie wystarczy. Ruten, będący często wykorzystywanym katalizatorem wspomagającym proces utleniania na anodzie [59], służy do tworzenia zaadsorbowanych aktywnych centrów donatorów tlenu:



Dodatkowo jest on niereaktywny z metanolem, dzięki czemu skutecznie dostarcza donatorów tlenu niezbędnych do procesu utleniania tlenku węgla będącego procesem najwolniejszym:



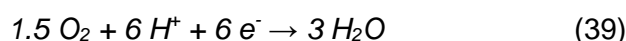
Najbardziej popularną techniką pomiarową wykorzystywaną do badania utleniania metanolu, bądź też kwasu mrówkowego jest technika cyklicznej woltametrii [60–62]. Dzięki uzyskanym woltamperogramom jest możliwe określenie zachodzących reakcji na elektrodzie podczas pracy układu. Większość z prac nad badaniem mechanizmu reakcji wykorzystuje w tym celu ciekłe elektrolity [63–65], co nie przekłada się bezpośrednio na rzeczywiste warunki pracy ogniwa, gdzie elektrolitem jest membrana stała. Porównaniem wydajności reakcji elektrotleniania metanolu i kwasu mrówkowego na katalizatorze Pt/C podjęli się Wang i inni [66], wykorzystując przy tym cykliczną woltametrię oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) w roztworze kwasu siarkowego. Wykazali oni, iż szybkość reakcji odwodornienia metanolu jest znacznie mniejsza, niż odwodornienia kwasu mrówkowego, jednakże procesem mającym największy wpływ na szybkość utleniania kwasu jest etap jego odwadniania. Równocześnie naukowcy zauważyli, iż aktywność utleniania kwasu mrówkowego na katalizatorze Pt/C jest znacznie wyższa, niż w przypadku metanolu, co może znacząco wpływać na wydajność takiego ogniwa.

Badaniem mechanizmu reakcji utleniania metanolu wykorzystując elektrolit stały podjęli się natomiast m.in. Jiang and Kucernak [67], który za pomocą cyklicznej woltametrii badali zmiany gęstości prądu w układzie z membraną typu Nafion® 117. Udowodnili, iż utlenianie metanolu przy elektrolicie stałym wykazuje wiele podobieństw do procesów zachodzących, gdy elektrolitem jest wodny roztwór kwasu siarkowego (VI). Jednakże w porównaniu do tego samego procesu zachodzącego w kwasie siarkowym, proces rozładowania metanolu jest przesunięty do bardziej elektroujemnych potencjałów w przypadku Nafionu.

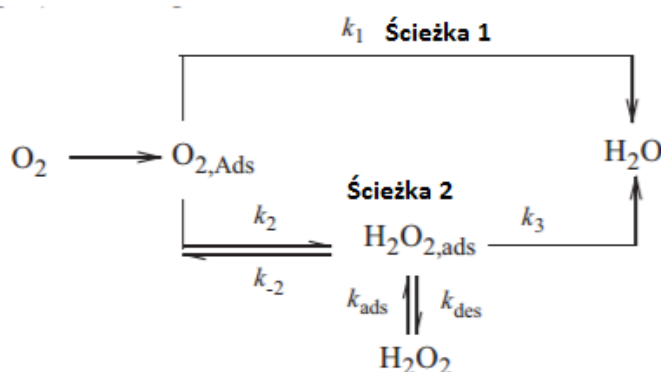
Technika EIS jest metodą chętnie wykorzystywaną w badaniach nad ogniwami paliwowymi. Korzystali z niej m.in. Nakagawa [68], Amphlett [69] Diard [70], w celu określenia zmian impedancji pod wpływem zmiany warunków pracy ogniwa. Badaniem zarówno ogniwa metanolowego jak i zasilanego kwasem mrówkowym za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej zajęli się Uhm i inni [71]. W swoich badaniach wykorzystali odwracalną elektrodę wodorową umieszczoną w ogniwie, dzięki czemu mogli również zaobserwować zmianę impedancji katody podczas pomiaru. Zauważyli oni, iż w przypadku ogniw DFAFC występują znacznie większe ograniczenia transportu masy w zależności od właściwości medium i jego stężenia, niżeli w ogniwach DMFC. Ponadto, wysokoczęstotliwościowa rezystancja katody ogniwa z kwasem mrówkowym wzrasta, wraz ze wzrostem stężenia kwasu w efekcie odwodnienia, które jest spowodowane higroskopijnym charakterem tej substancji.

#### 4.2. Charakterystyka katody ogniwa paliwowego

Reakcja katodowa ogniwa DMFC zachodzi poprzez reakcję redukcji tlenu w obecności jonów wodorowych:



Elektrokatalityczna reakcja redukcji tlenu (ang. Oxygen Reduction Reaction- ORR) jest jednym z etapów limitujących kinetykę i wydajność ogniw paliwowych. W tym przypadku, by zwiększyć aktywność procesu często wykorzystuje się głównie drogie katalizatory oparte na platynie. Ponadto dyfundujący ze strefy anodowej metanol może prowadzić do powstania potencjału mieszanego na katodzie, zmniejszając jej wydajność [72].



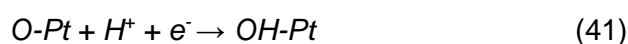
Rys. 6. Uproszczony schemat możliwych ścieżek reakcji redukcji tlenu na katodzie ogniwa paliwowego.

Proces redukcji tlenu na katalizatorze platynowym jest jednym z najczęściej badanych mechanizmów reakcji. Reakcja ORR jest procesem multielektronowym z kilkoma podstawowymi etapami uwzględniającymi różne produkty pośrednie reakcji. Uproszczona wersja została przedstawiona na Rys. 6 [14,73].

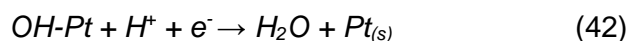
Wymienia się dwie główne ścieżki redukcji tlenu na platynie w środowisku kwaśnym. Pierwsza z nich z wykorzystaniem mechanizmu dysocjacyjnego zachodzi poprzez 4-elektronową reakcję z utworzeniem wody ze stałą szybkości reakcji  $k_1$ . Najpierw cząsteczka  $O_2$  adsorbuje się na powierzchni katalizatora. Następnie na powierzchni platyny dochodzi do zerwania wiązania  $O=O$  i utworzenia zaadsorbowanego atomu tlenu:



Pojedyncze atomy tlenu ulegają następnie protonowaniu przez przechodzący przez membranę jonowymienną strumień  $H^+$  i zredukowaniu do zaadsorbowanej grupy hydroksylowej:

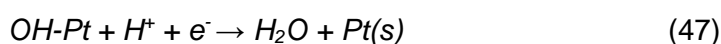
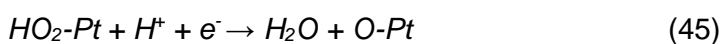


Związane powierzchniowo grupy hydroksylowe ulegają następnie zredukowaniu i protonowaniu do cząsteczki wody, która desorbuje z powierzchni katalizatora:



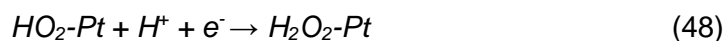
W tym mechanizmie nie zachodzi proces utworzenia nadtlenu diwodoru. Z racji, że na powierzchni nie zaadsorbowała się cząsteczka  $O_2$ , cząsteczka  $H_2O_2$  nie może zostać utworzona.

Alternatywna ścieżka jest mechanizmem asocjacyjnym, w którym to wiązanie  $O=O$  nie ulega rozerwaniu podczas adsorpcji cząsteczki tlenu na powierzchni katalizatora, która następnie ulega protonowaniu:

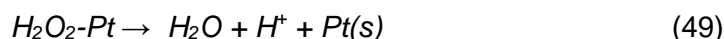


W przypadku tego 2-elektronowego mechanizmu zaobserwowano tworzenie się cząsteczki  $H_2O_2$ , jednakże szczegółowy mechanizm jego powstawania jest nadal niejasny. Reakcja jednak może zachodzić w sposób następujący:



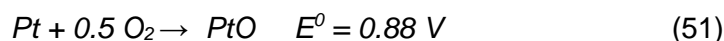


Cząsteczka ta może następnie ulec reakcji tworząc wodę, bądź też ulec desorpcji



Tworzenie nadtlenu diwodoru jest wysoce niepożądane z racji jej silnie utleniających właściwości, które mogą w znaczący sposób wpływać na degradację membrany [74].

Potencjał termodynamiczny reakcji redukcji tlenu (1.23 V wzgl. standardowej elektrody wodorowej (SHE)) jest na tyle wysoki, że większość dostępnych materiałów elektrodowych ulega reakcji utlenianiu, która zmienia ich właściwości powierzchniowe. Przy wysokich potencjałach zachodzi następująca reakcja na platynie:



Z tego wynika, że w obecności tlenu, powierzchnia *Pt* jest mieszaniną *Pt* oraz *PtO*. Jest to jedna z podstawowych przyczyn, dlaczego napięcie obwodu otwartego ogniwa jest o wiele niższe. Potencjał elektrody może mieć znaczącą rolę przy zmianie struktury powierzchni *Pt* w obecności  $O_2$  z powodu występującego potencjału mieszanego. Przy wyższych potencjałach (powyżej 0.8 V) powierzchnia elektrody jest mieszaniną *Pt* i *PtO*, natomiast przy niższych jedynie *Pt*.

Poszukuje się nowych katalizatorów będących tańszymi odpowiednikami, ponadto cechującymi się większą aktywnością reakcji ORR i większą selektywnością, niżeli klasyczny *Pt/C*. Ze względu na mniejszą podatność na zatrucie metanolem uwzględnia się katalizatory opierające się na palladzie. Ponadto, aktywność i stabilność katalizatora zależy od strukturalnych i morfologicznych właściwości nośnika tego katalizatora [75].

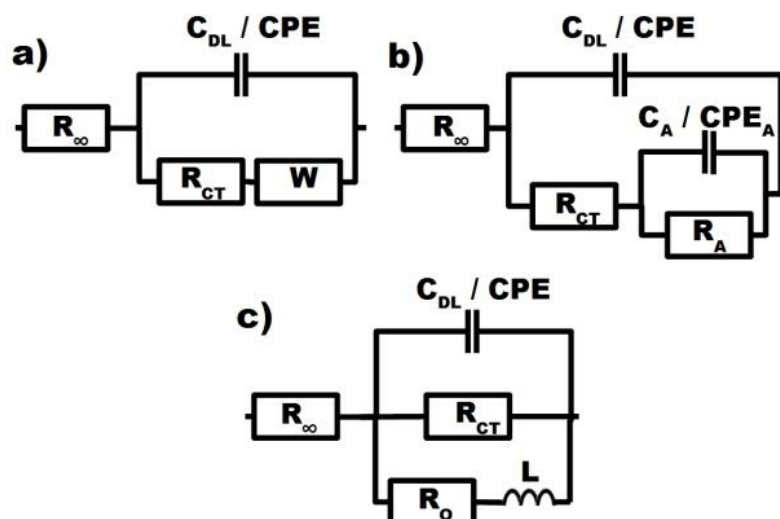
Najczęściej wykorzystywanym paliwem do zasilania strefy katodowej ogniwa paliwowego jest powietrze. Jednakże, użycie tlenu znacznie poprawia wydajność ogniwa paliwowego typu PEM. Z tej też przyczyny jest ono wykorzystywane do zasilania ogniw paliwowych w łodziach podwodnych, czy też w przestrzeni kosmicznej. Dzięki dostarczaniu tlenu wzrasta napięcie obwodu otwartego ze względu na wzrost ciśnienia cząstkowego tlenu zgodnie z równaniem Nernsta. Ponadto maleje nadpotencjał aktywacyjny ze względu na lepsze wykorzystanie powierzchni katalizatora w porównaniu z powietrzem. Zwiększa się również prąd graniczny poprzez zmniejszenie strat stężeniowych czy też strat związanych z transportem masy. Przyczyną tych zmian jest brak obecności azotu w strumieniu gazu, który jest głównym czynnikiem

przyczyniającym się do tego typu strat przy dużych gęstościach prądu [76]. Wyniki przedstawione przez Pratera sugerują, że zamiana powietrza na tlen zwiększa wydajność ogniwa niemal o 30%. Jednakże jest to zależne od budowy danego ogniwa, warstwy katalitycznej oraz sposobu rozprowadzenia paliwa do warstw gazodyfuzyjnych.

W przypadku ogniw paliwowych głównym elementem powodującym spadek wydajności jest katoda. Badania impedancyjne nad zachowaniem procesu redukcji tlenu (ORR) na katodzie są do tej pory często wykorzystywane. Najbardziej szczegółowy opis zachowania elektrody z warstwą dyfuzyjną przedstawia model aglomeracyjny cienkiej warstwy (ang. thin-film flooded agglomerate model) zaproponowany przez Raistricka i innych [77,78]. W modelu tym, warstwę katalizatora naniesioną na powierzchnię elektrochemicznie obojętnego podłoża, uważa się za grupę aglomeratów wypełnioną elektrolitem i przykrytą od zewnętrznej strony cienką warstwą czystego elektrolitu. Aglomeraty są wtrącone w otwarte hydrofobowe kanały, poprzez które utleniacz dociera do powierzchni katalizatora najpierw pokonując cienką warstwę elektrolitu na powierzchni, a następnie dyfundując do wnętrza hydrofobowych porów. W efekcie powstaje gradient stężeń wzdłuż poru.

Niezbyt często wykorzystuje się technikę EIS w celu określenia prawidłowości modelu aglomeracyjnego, jednakże technikę impedancyjną wykorzystała Ciureanu i inni [79]. Dowiodła ona, iż uzyskanie trzech półokręgów odpowiedzialnych za: ładowanie podwójnej warstwy elektrycznej, dynamikę procesu, oraz dyfuzję tlenu przez cienki film, w warunkach rzeczywistych nie jest możliwe, jak w przypadku badań stacjonarnych [80]. Jest niewiele publikacji, które dostarczają dowody na istnienie dwóch pętli przy wysokim nadpotencjale. Niskoczęstotliwościowa pętla wydaje się być najbardziej interesująca, gdyż może ona przedstawiać informacje na temat procesu dyfuzyjnego, w dużej mierze odpowiedzialnego za całkowitą rezystancję procesów katodowych. Jednakże pochodzenie tej pętli jest kontrowersyjne, gdyż pętla jest przypisana do powolnej dyfuzji tlenu przez warstwę podłoża, do dyfuzji wody poprzez membranę albo do dyfuzji wody w warstwie katalizatora [81–83].

Oprócz modelu aglomeracyjnego, często rozważanym modelem zachowania katody jest model cienkowarstwowy zaproponowany przez M.S. Wilson, S. Gottesfeld [84]. W modelu tym cząsteczki katalizatora są osadzone w cienkiej warstwie polimerowej membrany. Natomiast w modelu macro-homogenicznym [85] warstwa katalizatora jest traktowana jak homogeniczna matryca elektrolitu polimerowego, w którym osadzony został katalizator np. platyna. Model ten uwzględnia istnienie wolnych przestrzeni w elektrolicie polimerowym.



Rys. 7. Wybrane elektryczne obwody zastępcze reprezentujące katodę ogniwa paliwowego

Jednym z etapów analizy widm impedancyjnych jest selekcja elektrycznego schematu zastępczego modelującego badany proces. W dalszej części elektryczny schemat zastępczy korelowany jest z eksperymentalnymi widmami impedancyjnymi. W ten sposób otrzymuje się wartości liczbowe charakteryzujące w sposób elektryczny badany proces fizykochemiczny. Nie trzeba dodawać, że wybór elektrycznego schematu zastępczego odgrywa fundamentalną rolę w tego typu analizie. W literaturze przedstawione są różne elektryczne schematy zastępcze reprezentujące procesy zachodzące na katodzie. Jedną grupę stanowią modele numeryczne [80,86,87]. Inną grupą są klasyczne elektryczne schematy zastępcze. Różnorodność elektrycznych schematów zastępczych wskazuje, że wybór jednego właściwego schematu zastępczego, opisującego w sposób kompletny i uniwersalny pracę katody w dalszym ciągu stanowi duże wyzwanie.

Najczęściej wykorzystywanym, podstawowym obwodem, jaki jest stosowany w ocenie właściwości katody jest elektryczny schemat zastępczy Randlesa. Schemat ten przedstawiony został na Rys. 7a. i opisywany jest z wykorzystaniem elementu pojemnościowego  $C_{DL}$  odpowiadającego za ładowanie rozładowanie/ładowanie podwójnej warstwy elektrycznej [70,88], jak również poprzez element stałofazowy  $CPE$  (opisywany również jako element  $Q$ ) [89–93]. Zastosowanie elementu stałofazowego jest uzasadniane porowatą strukturą katody oraz jej niejednorodnością energetyczną. Obwód ten zawiera również elementy odpowiadające za rezystancję membrany

i elektrolitu  $R_{\infty}$  oraz rezystancję przeniesienia ładunku  $R_{CT}$ . W elektrycznym schemacie zastępczym Randlesa transport reagentów reprezentowany jest przez półnieskończoną impedancję Warburga. W niektórych przypadkach stosowana jest także impedancja Warburga uwzględniająca skończony obszar dyfuzyjny.

Hosseini i Zardari [94] do opisu zjawisk zachodzących na katodzie zastosowali bardziej złożony elektryczny schemat zastępczy, który przedstawiony jest na Rys. 7b. W obwodzie tym poza już wcześniej zdefiniowanymi parametrami elektrycznymi występuje rezystancja adsorpcji  $R_A$  i pojemność adsorpcji  $C_A/CPE_A$ . W ten sposób Hosseini i Zadari uwzględnili etapowość reakcji redukcji tlenu oraz wytworzenie zaadsorbowanego intermediatu. Elektryczny schemat zastępczy zaproponowany przez Hosseiniego i Zadariego stosowany był do oceny procesu redukcji tlenu w środowisku alkalicznym przez Niya i innych [95] oraz Mamlouka i Scotta [96].

Schemat zastępczy zaproponowany przez Piela i inni [97] przedstawiony na Rys. 7c uwzględnia dwa procesy zachodzące na katodzie ogniwa paliwowego. Pierwszym z nich jest redukcja tlenu, natomiast drugim utlenianie metanolu przenikającego przez membranę. Pojemności  $C_{DL}$  odpowiada zatem sumie pojemności podwójnej warstwy procesu redukcji tlenu oraz utleniania metanolu. Na rezystancję przeniesienia ładunku  $R_{CT}$  również składają się te dwa procesy. Natomiast  $R_O$  oraz  $L$  odpowiadają za proces utleniania metanolu pochodzącego z *crossoveru*.

Oprócz wyżej wymienionych, w literaturze można znaleźć szereg innych elektrycznych schematów zastępczych reprezentujących katodę ogniwa paliwowego [98–102].

### 4.3. Crossover

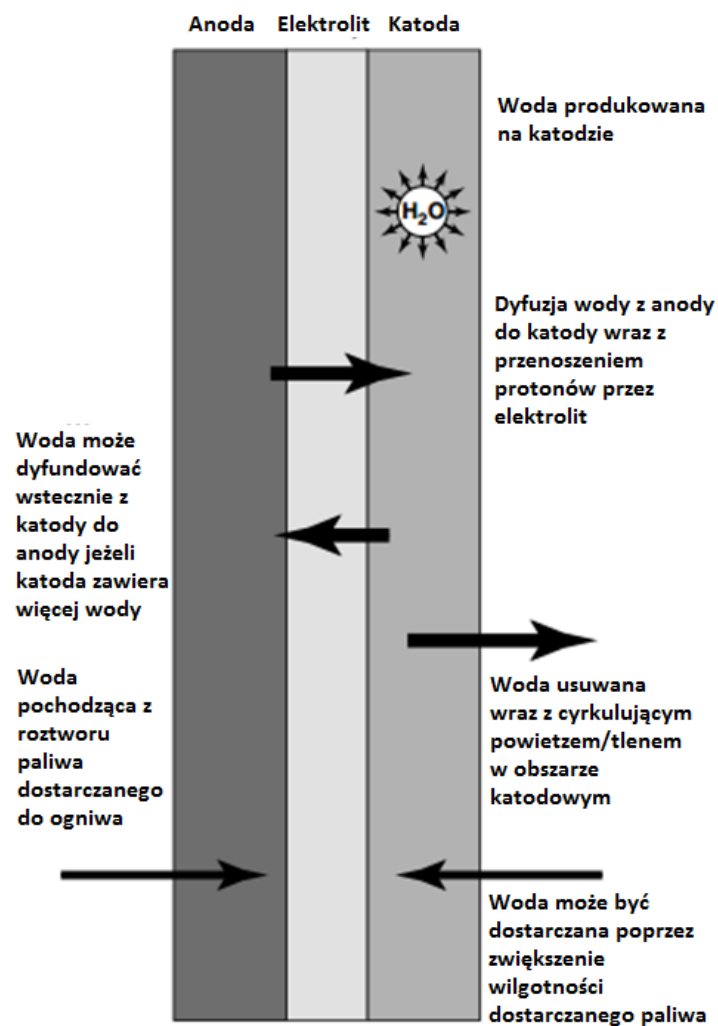
Materiały wykorzystywane, jako membrany jonowymienne będące stałymi elektrolitami w ogniwach paliwowych często są wybierane ze względu na ich przewodnictwo jonowe. Jednym z problemów napotykanym podczas pracy z ogniwami paliwowymi zasilanymi bezpośrednio metanolem jest występujący tzw. *crossover*. Zjawisko to ma miejsce, gdy cząsteczki metanolu dyfundują poprzez membranę i są utleniane bezpośrednio przez tlen ze strefy katodowej. W związku z powyższym, bezpośrednio na katalizatorze mogą powstawać adsorbujące się na powierzchni, trudne do usunięcia produkty pośrednie utleniania metanolu, a co za tym idzie zmniejszyć powierzchnię aktywną katalizatora potrzebnego do redukcji dostarczanego tlenu. Jest to bardzo poważny problem, który znacznie obniża napięcie, gęstość prądu i wykorzystanie paliwa, a tym samym wydajność całego ogniwa [103].



Wymienia się cztery podstawowe zasady mające na celu zmniejszenie zjawiska *crossoveru* w ogniwach DMFC. Pierwsza z nich traktuje o wykorzystaniu możliwie jak najbardziej aktywnego katalizatora na anodzie (w granicach rozsądnych kosztów) w celu całkowitego przereagowania metanolu dostarczanego do strefy anodowej. Druga zasada mówi o stałym kontrolowaniu ilości dostarczanego metanolu, dzięki której do strefy anodowej będzie podawana jedynie wymagana ilość reagenta. Zmniejszenie ilości wolnych cząsteczek metanolu, niebiorących udziału w reakcji elektrodowej, doprowadzi do zmniejszenia metanolu w elektrolicie, a co za tym idzie do zmniejszenia niekorzystnego wpływu utleniania metanolu na katodzie. Wpływ stężenia metanolu na wydajność ogniw paliwowych zostały obszernie zbadane przez Scott'a i Dohle'a [104,105]. Trzecia propozycja obejmuje grubość membrany. Jednakże w tym wypadku musi zostać zachowany kompromis pomiędzy zjawiskiem *crossover*, a rezystancją membrany. Grubość membran najczęściej wykorzystywanych w ogniwach DMFC zawiera się w przedziale od 0.15 do 0.2 mm [106]. Ostatnią zasadą jest stworzenie membrany, która swoją budową będzie ograniczać ilość dyfundującego medium. Warto nadmienić, że *crossover* zmniejsza się wraz ze wzrostem obciążenia, co jest spowodowane wzrastającym zapotrzebowaniem na metanol w strefie anodowej, wraz ze zwiększaniem gęstości prądu [107].

Du i inni [108] w celu określenia kinetyki problemu *crossoveru* posłużyli się techniką EIS i zaproponowali obwód zastępczy do interpretacji uzyskanych wyników. Wykazali oni, że obecność metanolu na katodzie może prowadzić do zatrucia reakcji katodowej poprzez znaczne pokrycie powierzchni elektrody przez powstający w ten sposób tlenek węgla. Mniejszy *crossover*, w zależności od różnych czynników, zauważył Jeong [109] w przypadku ogniw zasilanych kwasem mrówkowym. Zaobserwował on, iż przy tych samych warunkach pracy dla kwasu mrówkowego jest on 6 razy mniejszy niż w przypadku ogniw zasilanych metanolem. Tsujiguchi i inni [110] w swojej pracy przystąpili do oceny transportu wody zawartej w roztworze kwasu mrówkowego poprzez membranę podczas pracy ogniwa DFAFC. Uzyskane wyniki porównali z zachowaniem się ogniwa metanolowego i zasilanego wodorem. W swoich rozważaniach doszli do wniosku, iż strumień transportu wody jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia roztworu kwasu mrówkowego. W przypadku DMFC stężenie metanolu nie miało wpływu na ilość przenoszanej wody. Stwierdzono również, że wraz ze wzrostem gęstości prądu następuje wzrost transportu wody przez membranę, podobnie jak w przypadku ogniwa DMFC i niezależnie od grubości membrany.





Rys. 8. Schemat obiegu wody w ogniwie paliwowym

Zawartość wody w membranie jonowymiennej ogniwa typu PEM jest wprost proporcjonalna do przewodności protonów przez membranę. Jednakże, zbyt duża ilość wody w ogniwie może doprowadzić do zablokowania porów elektrody lub warstwy gazodifuzyjnej strefy katodowej. Niezbędne jest zatem utrzymanie równowagi. Powietrze/tlen dostarczany do strefy katodowej ma na celu nie tylko doprowadzenie do reakcji redukcji na katodzie, lecz służy również do osuszania katody, by ilość wody w strefie katodowej znajdowała się w stanie równowagi. Jednakże istnieje szereg komplikacji, które mogą doprowadzić do niepożądanego efektu zalania. Pierwszym z nich jest przenoszenie wody wraz z przemieszczającymi się protonami  $H^+$  i nazywane jest zjawiskiem elektro-osmotycznym (ang. electro-osmotic drag). Zazwyczaj pojedynczy proton jest w stanie przenieść od jednej do pięciu cząsteczek wody [111,112]. Kolejnym problemem, który może wystąpić w strefie katodowej

jest wysuszenie katody związane z wysoką temperaturą pracy ogniwa. Jednym z rozwiązań tego problemu jest nawilżanie dostarczanego paliwa. Obieg wody w ogniwie paliwowym typu PEM został przedstawiony schematycznie na Rys. 8. W większości przypadków, ogniwa zasilane są powietrzem z szybkością przepływu przekraczającą zapotrzebowanie tlenu w procesie redukcji. Jednakże, w przypadku, gdy paliwo będzie dostarczane w stosunku stechiometrycznym należy liczyć się z dużymi stratami stężeniowymi. Spowodowane jest to opuszczeniem strefy katodowej przez mieszaninę zawierającą jedynie śladowe ilości tlenu. Przyczyna tego problemu leży w nieliniowej zależności osuszającego katodę powietrza od temperatury. Wilgotność powietrza w ogniwach PEMFC powinna być kontrolowana. Powietrze musi być wystarczająco suche by odprowadzić tworzącą się wodę, jednak nie może ono również być zbyt suche.

## 5. CELE BADAWCZE

Wyżej wspomniane prace nad ogniwami paliwowymi oparte na technice EIS zakładają stacjonarność układu podczas czasu trwania całego pomiaru. W tym celu potrzebne jest długotrwałe kondycjonowanie badanego ogniwa, przez co pomijane są dynamiczne zmiany układu związane np. ze zmianą szybkości przepływu, zmianą temperatury, bądź też chwilową zmianą obciążenia. Pomiar klasyczną elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną jedynie przybliża realne zachowanie ogniwa. Podczas trwania pomiaru zakładano, iż badane ogniwo nie zmienia swojej charakterystyki. Niestety, jest to warunek trudny do spełnienia, szczególnie, jeżeli większość interesujących procesów ma charakter dynamiczny. W takim wypadku, by założyć, że układ jest stacjonarny, przed każdym kolejnym pomiarem impedancyjnym musiał on być długotrwałe kondycjonowany. Pociąga to za sobą wydłużenie czasu pomiaru w celu detekcji niskich częstotliwości. Metodę dynamicznego pomiaru zmian impedancji w czasie rzeczywistych warunków pracy ogniwa zaproponował Darowicki i inni [113,114]. Zastosowanie zaawansowanej techniki pomiarowej-Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS) do oceny ogniw paliwowych likwiduje problem stacjonarności układu, gdyż jest to technika, która może być wykorzystana przy dynamicznie zmieniających się warunkach pracy, takich jak zmiana rodzaju paliwa, szybkość przepływu, obciążenia, temperatury itp.

Głównym przedmiotem rozprawy jest ocena aktywności katalitycznej katody w rzeczywistych warunkach pracy ogniwa paliwowego typu PEM zasilanego metanolem. Jak zostało wspomniane we wcześniejszych rozdziałach, proces redukcji tlenu na katodzie jest procesem limitującym wydajność ogniwa paliwowego. Niezbędnym jest zatem bliższe poznanie zachowania katody, co pozwoli na dobór odpowiednich parametrów pracy ogniwa PEM. Wykorzystanie metody DEIS może dać wiele nowych i interesujących informacji, które pozwolą na zrozumienie kinetyki i dynamiki zachodzących w ogniwie procesów.

Zaproponowano w tym celu metodę doboru elektrycznych obwodów zastępczych wykorzystywanych do opisu katody pracującego ogniwa paliwowego, na podstawie dynamicznych zmian parametrów tych obwodów. Przy pomocy danych uzyskanych klasycznymi metodami elektrochemicznymi nie jest to możliwe. Techniczny obwód zastępczy uwzględniający wpływ warstwy nośnej na proces elektroredukcji tlenu w pracującym ogniwie do tej pory nie został zaproponowany.

Poprzez ocenę poszczególnych parametrów obwodu zastępczego możliwym jest określenie optymalnego obciążenia, oraz temperatury, w której katoda ogniwa DMFC

posiada najlepsze właściwości. W ramach pracy przeprowadzono również badania nad oceną wpływu kwasu mrówkowego na wydajność ogniwa paliwowego DMFC. Podczas zmiany stężenia tej substancji w dostarczonym paliwie do strefy anodowej, możliwym było wyznaczenie charakterystyk zmian parametrów obwodu zastępczego katody oraz wpływu kwasu na moc ogniwa paliwowego.

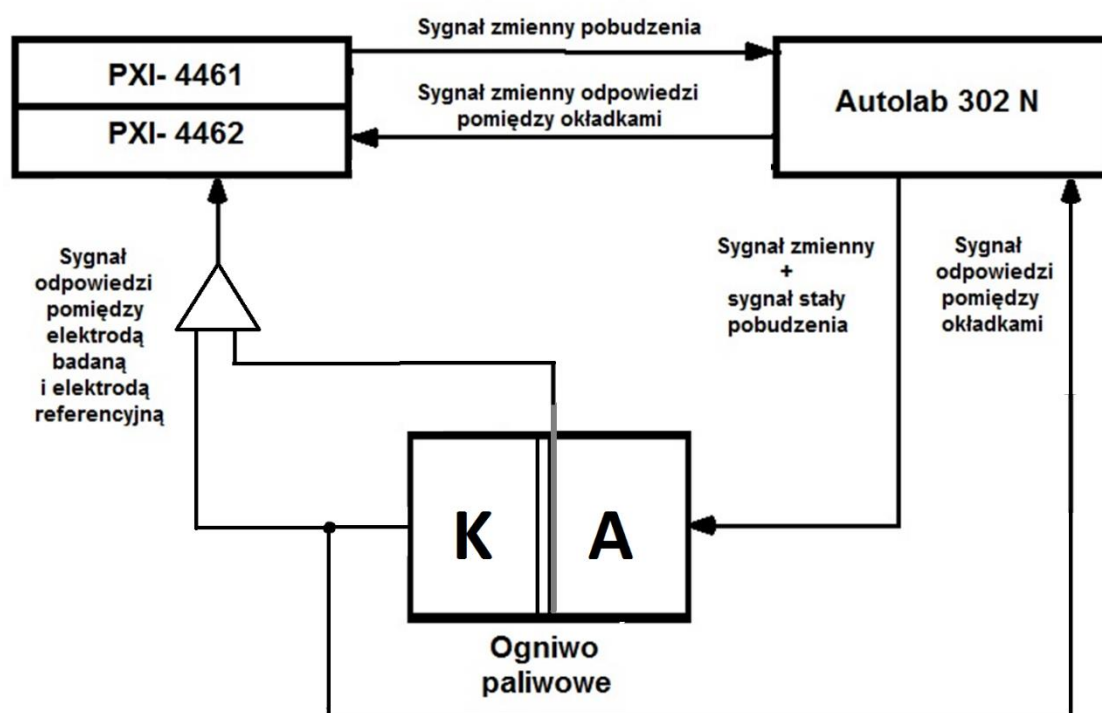
## 6. METODYKA BADAWCZA

Obiekt badań stanowiło ogniwo paliwowe typu PEM firmy Quintech zasilane ciekłymi nośnikami wodoru do strefy anodowej, oraz tlenem do strefy katodowej. Do każdego z cykli pomiarowych wykorzystano nowy systemy elektrod membranowych MEA, które stanowił Nafion 117 o grubości 183 z powierzchnią aktywną wynoszącą  $1 \text{ cm}^2$  z nałożonym katalizatorem  $4 \text{ mg/cm}^2$  Pt w części katodowej, oraz  $4 \text{ mg/cm}^2$  Pt/Ru w części anodowej. Prędkość przepływu tlenu była regulowana poprzez regulator Brooks MFC 5850E, natomiast ciekłe nośniki wodoru były dostarczane do strefy anodowej przy pomocy pompy Masterflex L/S Digital Drive. Temperatura pracy ogniwa była sterowana przy pomocy cyfrowego regulatora temperatury.

W celu przeprowadzania badań właściwości katody niezbędnym było umieszczenie elektrody referencyjnej w układzie. Elektroda pseudoreferencyjna stanowiąca drut Ag/AgCl o średnicy  $0.25 \mu\text{m}$  została umieszczona w strefie anodowej i oddzielona od wpływu reagentu przy pomocy uszczelki teflonowej. Dzięki temu elektroda posiadała kontakt z katodą jedynie za pośrednictwem membrany protonowymiennej. Główną zaletą zastosowania elektrody pseudoreferencyjnej jest prostota w jej budowie, dzięki czemu w łatwy sposób mogła zostać wprowadzona do badanego układu. Oprócz tego wpływ zanieczyszczenia pochodzącego z takiej elektrody jest znikomy w porównaniu do klasycznych rozwiązań. Ponieważ ma ona bezpośredni kontakt z elektrolitem rezystancja (impedancja) omowa takiej elektrody jest bardzo mała, co jest ważnym parametrem podczas wykorzystania technik impedancyjnych. Niestety posiada ona pewne niedogodności. Nie jest możliwe wyznaczenie jej potencjału równowagowego oraz nie jest elektrodą idealnie niepolaryzowalną. Jednakże jej zmiany są przewidywalne wraz ze zmianą warunków pracy. Najważniejszą zaletą wykorzystania elektrody pseudoreferencyjnej jest jej szeroki zakres działania w szerokim zakresie warunków pracy. Przed przystąpieniem do pomiarów system elektrod membranowych MEA był aktywowany. Każdy system został poddany 10 cyklom obciążenia (do wartości  $100 \text{ mV}$ ) przy temperaturze  $328 \text{ K}$ , szybkości przepływu tlenu  $10 \text{ ml/min}$  oraz szybkości przepływu  $1 \text{ M}$  roztworu metanolu  $1 \text{ ml/min}$ .

Do pomiarów została wykorzystana technika Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej sprzężona z woltamperometrią. Technika ta ma szerokie zastosowanie w badaniach układów o dynamicznym charakterze zmian [115–118]. W galwanostatycznych badaniach impedancyjnych wykorzystano pobudzenie multisinusoidalne z zakresu częstotliwości  $6.3 \text{ kHz}$  do  $1.1 \text{ Hz}$ , bądź w zakresie  $6.3 \text{ kHz}$

do 500 mHz generowane przez kartę PXI-4461 firmy National Instruments. Amplituda i przesunięcia fazowe komponentów zostały tak dobrane, by napięciowa amplituda odpowiedzi sygnału zmiennego nie przekraczała w trakcie pomiaru wartości 5 mVpp (ang. *peak to peak*). Sygnał zmienny był wprowadzany do AUTOLAB 302N gdzie sumowany był ze stałoprądowym sygnałem, a następnie podawany na badane ogniwo. Za pomocą dodatkowej karty PXI-4462 rejestrowane były sygnały napięciowe i prądowe pomiędzy dwiema okładkami. Oprócz tego, rejestrowany był sygnał prądowy całego ogniwa, w celu stwierdzenia stałości generowanego sygnału prądowego. Poprzez kolejny kanał na karcie PXI był odbierany sygnał rejestrujący zmianę potencjału elektrody badanej względem wprowadzonej do przestrzeni anodowej elektrody referencyjnej. Ogólny schemat został przedstawiony na Rys. 9. Dzięki wykorzystaniu krótkoczasowej transformacji Fouriera możliwe było uzyskanie widm podczas dynamicznych zmian parametrów ogniwa paliwowego.



Rys. 9. Ogólny schemat połączeń elektrycznych ogniwa paliwowego z układem pomiarowym.

W celu przedstawienia metodyki doboru właściwego obwodu zastępczego opisującego pracę katody wykorzystano temperaturę 338 K. Do strefy anodowej był dostarczany 0.5 M roztwór metanolu z szybkością przepływu 0.5 cm<sup>3</sup>/min. Do strefy katodowej w ilości nadmiarowej był dostarczany tlen z szybkością przepływu 10 cm<sup>3</sup>/min.

Szybkość zmiany obciążenia ogniwa wynosiła 50  $\mu\text{A/s}$ . Pomiar prowadzono do osiągnięcia wartości napięcia badanego ogniwa równego 50 mV.

W kolejnym cyklu badań nad wpływem temperatury na wydajność katody pracującego ogniwa paliwowego wykorzystano trzy zakresy temperatur: 325, 338, oraz 351 K. Do strefy anodowej był dostarczony 0.5 M roztwór metanolu z prędkością przepływu 1  $\text{cm}^3/\text{min}$ , natomiast do katody tlen w ilości nadmiarowej z prędkością 10  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Szybkość zmiany obciążenia ogniwa wynosiła 50  $\mu\text{A/s}$ . Pomiar prowadzono do osiągnięcia wartości napięcia badanego ogniwa równej 50 mV.

Przeprowadzono również badania wpływu kwasu mrówkowego na moc ogniwa i zachowanie katody. Utleniaczem dostarczonym do powierzchni katody był tlen o szybkości przepływu 10  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Do zasilenia przestrzeni anodowej sporządzono mieszaniny o łącznej objętości 300 $\text{cm}^3$ . Były one przygotowane w określonych stosunkach objętościowych z 0.5M wodnego roztworu metanolu oraz 0.5M wodnego roztworu kwasu mrówkowego. Do pomiaru zostało wykorzystanych pięć mieszanin w stosunkach objętościowych ( $\text{HCOOH}:\text{MeOH}$ ): 1:0, 0:1, 1:1, 1:2, oraz 2:1. Szybkość przepływu reagentów wynosiła 1  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Temperatura pracy ogniwa paliwowego zawierała się w zakresie optymalnych prac ogniw zasilanych metanolem i wynosiła 351 K. Szybkość zmiany obciążenia ogniwa wynosiła 50  $\mu\text{A/s}$ . Pomiar prowadzono do osiągnięcia wartości napięcia badanego ogniwa równej 50 mV.

## 7. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W poniższym rozdziale zaproponowano metodę oceny i dobór obwodu zastępczego do wyników impedancyjnych katody pracującego ogniwa paliwowego. Następnie przedstawiono wyniki badań, przedstawionych w celu określenia wpływu stężenia kwasu mrówkowego na wydajność ogniwa w mieszaninie z metanolem, oraz wpływu HCOOH na charakterystykę katody. Końcowy rozdział eksperymentalny stanowi ocenę wpływu temperatury na wydajność katody w warunkach zmiennego obciążenia.

### ***7.1. Metodyka doboru obwodu zastępczego dla panujących warunków pracy ogniwa***

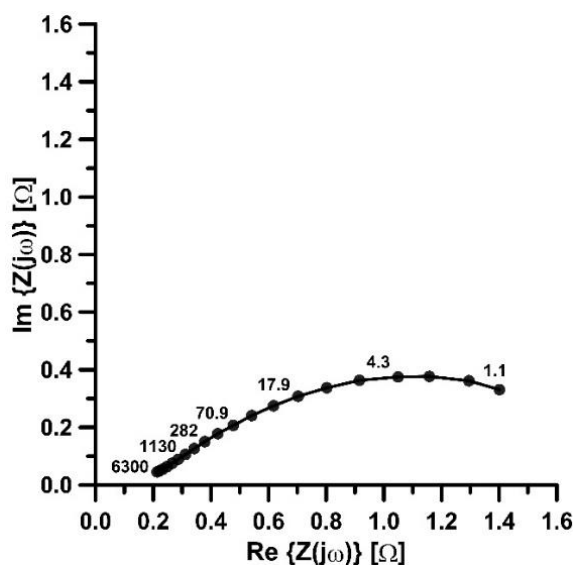
Z przedstawionego przeglądu literaturowego wynika, że do tej pory poszukuje się ogólnego, uniwersalnego elektrycznego schematu zastępczego reprezentującego pracę katody pracującego ogniwa paliwowego. Każda z modyfikacji elektrycznego schematu zastępczego Randlesa uwzględnia inne zjawiska takie jak: udział w transporcie jonowym innych jonów niż hydroniowe, skończony obszar dyfuzji, porowaty charakter powierzchni katody, adsorpcja produktów pośrednich i tym podobne. W celu rozwiązania problemu wyboru właściwego elektrycznego schematu zastępczego często selekcję przeprowadza się na drodze minimalizacji parametru korelacyjnego  $\chi^2$  [119]. Parametr ten jest miarą dopasowania elektrycznego schematu zastępczego do widma eksperymentalnego. Innymi słowy jest to liczbowa miara wiarygodności zaproponowanego modelu elektrycznego. Niestety parametr ten nie jest jednoznaczny. Wartość parametru  $\chi^2$  zależy od zakresu częstotliwości pomiarowych, oraz od liczby elementów elektrycznych budujących elektryczny schemat zastępczy. Zależy również od złożoności elektrycznych elementów, dla przykładu element stałofazowy  $CPE=Y_o(j\omega)^n$  jest elementem wykładniczym, dlatego zawsze będzie lepiej minimalizował parametr  $\chi^2$ , niż każdy inny element elektryczny liniowy. Wartość parametru korelacyjnego  $\chi^2$  zależy także, od jakości pomiarów eksperymentalnych. W wielu przypadkach, w szczególności w przypadku pomiarów potencjostatycznych trudno jest utrzymać warunek stacjonarności badanego procesu. Wymienione względy wskazują, że parametr  $\chi^2$  jest niejednoznacznym parametrem reprezentującym poprawność selekcji elektrycznego schematu zastępczego. Z tego względu, zaproponowano inną oryginalną metodę wyboru elektrycznego schematu elektrycznego opierając się na analizie przebiegu zmian poszczególnych parametrów podczas zmiany warunków pracy, by móc uwzględnić wpływ dynamiki procesów [120].





W celu zademonstrowania zbieżności eksperymentalnej z danymi modelowymi w pierwszym kroku posłużono się klasyczną techniką EIS. Pomiar został wykonany przy obciążeniu  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Zakres częstotliwości wynosił od  $6.3 \text{ kHz}$  do  $1.1 \text{ Hz}$ . Szybkość zmiany obciążenia ogniwa wynosiła  $50 \text{ } \mu\text{A/s}$ . Pomiar prowadzono w warunkach liniowych zmian prądu, od obciążenia  $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$  do obciążenia  $j = 120 \text{ mA cm}^{-2}$ . Temperatura pracy wynosiła  $338 \text{ K}$ .

Na Rys. 10 przedstawiono widmo impedancyjne wyznaczone dla katody w warunkach galwanostatycznych. Gęstości prądu stałego była równa  $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ . Pomiar wykonano w zakresie częstotliwości od  $f_1 = 6.3 \text{ kHz}$  do  $f_n = 1.1 \text{ Hz}$ . Liczba częstotliwości pomiarowych wynosiła  $n = 20$ . Widmo eksperymentalne wyznaczone metodą FRA posiada kształt spłaszczonego półokręgu. Widmo to analizowano przy pomocy elektrycznych schematów zastępczych przedstawionych na Rys. 7.



Rys. 10. Pojedyncze widmo impedancyjne katody ogniwa DMFC. Powierzchnia elektrody  $A = 1 \text{ cm}^2$ , prędkość przepływu dostarczonego tlenu  $10 \text{ ml min}^{-1}$ , prędkość przepływu metanolu  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$ , obciążenie  $0.05 \text{ A cm}^{-2}$ , temperatura  $338 \text{ K}$ .

Wyniki analizy korelacyjnej w postaci wartości poszczególnych elementów elektrycznych i wartości parametru dopasowania zestawiono w Tabeli 1. W zestawieniu uwzględniono jedynie elementy elektryczne wspólne dla wszystkich analizowanych elektrycznych schematów zastępczych. W rozpatrywanych schematach zastępczych występuje  $R_{\infty}$ - rezystancja elektrolitu,  $R_{CT}$ - rezystancja przeniesienia ładunku i  $C_{DL}$ - pojemność podwójnej warstwy elektrycznej lub  $Y_o(j\omega)^n$ - niefaradajowska admitancja stałofazowa.

Tabela 1. Wartości parametrów wybranych obwodów zastępczych dla pojedynczego widma impedancyjnego wraz ze względnym błędem standardowym (%)

	Equivalent Circuit	$\chi^2$	$R_{\infty}/\Omega$	$R_{CT}/\Omega$	$C_{DL}/mF$	$Y_0/S \cdot s^n$	$n$
1a	$R_{\infty}(C_{DL}(R_{CT}W))$	$2.58 \cdot 10^{-2}$	0.249 (6.41)	0.358 (14.72)	2.73 (18.2)		
1b	$R_{\infty}(Q(R_{CT}W))$	$3.67 \cdot 10^{-4}$	0.170 (1.95)	2.055 (4.65)		0.144 (5.97)	0.452 (1.94)
2a	$R_{\infty}(C_{DL}(R_{CT}(C_{AR}A)))$	$1.66 \cdot 10^{-2}$	0.239 (5.57)	0.798 (12.04)	2.24 (17.25)		
2b	$R_{\infty}(Q(R_{CT}(C_{AR}A)))$	$1.87 \cdot 10^{-4}$	0.125 (2.03)	1.276 (8.78)		0.142 (3.42)	0.440 (1.61)
3a	$R_{\infty}(C_{DL}R_{CT}(R_oL))$	$8.00 \cdot 10^{-2}$	0.300 (9.21)	0.896 (17.38)	$7.17 \cdot 10^{-3}$ (22.18)		
3b	$R_{\infty}(QR_{CT}(R_oL))$	$9.67 \cdot 10^{-5}$	0.159 (2.57)	3.045 (15.11)		0.193 (8.42)	0.411 (2.36)

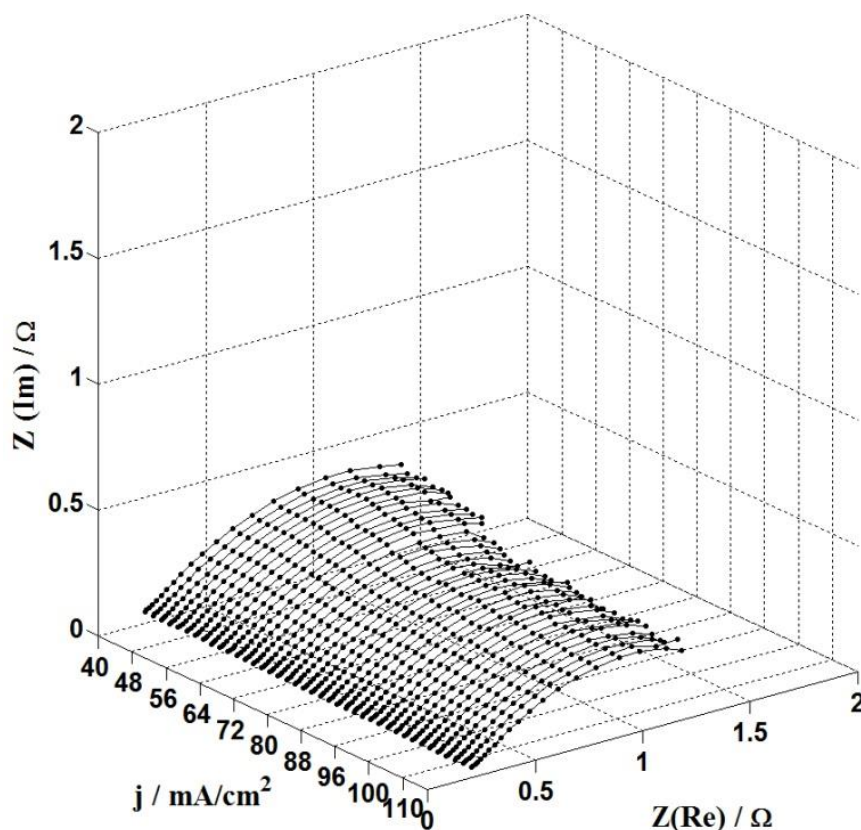
Zwyczajowo parametrem decydującym o wyborze elektrycznego schematu zastępczego jest parametr jakości dopasowania  $\chi^2$ . Zauważmy, że wprowadzenie elementu stałofazowego  $CPE(Y_0, n)$  zamiast  $C_{DL}$  zawsze prowadzi do obniżenia wartości  $\chi^2$ . Z drugiej strony wartości wykładnika  $n$  we wszystkich przypadkach są niższe od 0.5. Budzi to uzasadnione wątpliwości. Obwody z dwiema stałymi czasowymi 2a i 2b zapewniają niższe wartości  $\chi^2$  niż obwód Randlesa 1a i 1b. Zastępcze obwody elektryczne 3a i 3b wykazują najlepsze wartości parametrów  $\chi^2$ . Kierując się zasadą minimalnej wartości  $\chi^2$  należałoby wybrać do opisu impedancyjnego katody elektryczny schemat zastępczy 3b. Jednakże wartość wykładnika elementu stałofazowego jest mniejsza od 0.5.

Elektryczne schematy zastępcze zawierające element stałofazowy wykazują poziom dopasowania na poziomie  $\chi^2 \sim (10^{-4} - 10^{-5})$ . Obwody zawierające pojemność podwójnej warstwy elektrycznej  $C$ , charakteryzują się o wiele niższym stopniem dopasowania  $\chi^2 \sim 10^{-2}$ . Wiele procesów przybliża się elementem stałofazowym. Uzyskuje się w ten sposób zwiększenie jakości dopasowania proponowanego modelu do wyników eksperymentalnych. Wynika to z cech matematycznych elementu stałofazowego. Nie zawsze użycie elementu stałofazowego jest uzasadnione. Element  $CPE$  ma wpływ na wartości pozostałych parametrów elektrycznych tworzących elektryczny schemat zastępczy. Dla przykładu wartości rezystancji  $R_{\infty}$  znacznie zmieniają się w zależności od tego czy zastosujemy element  $CPE$  czy też  $C$ . Dodatkowo wyznaczone wartości parametru  $n$  wszystkich obwodów zawierają się w granicach 0.4-0.5. Tak niskie wartości  $n$  trudno uzasadnić teoretycznie.

Na podstawie przeprowadzonej, krótkiej analizy nie jesteśmy w stanie jednoznacznie ocenić, który z proponowanych schematów jest tym właściwym, który w rzetelny sposób opisuje procesy zachodzące na katodzie. Każdy z zaproponowanych elektrycznych schematów zastępczych prowadzi do różnych

wartości rezystancji elektrolitu, rezystancji przeniesienia ładunku i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej.

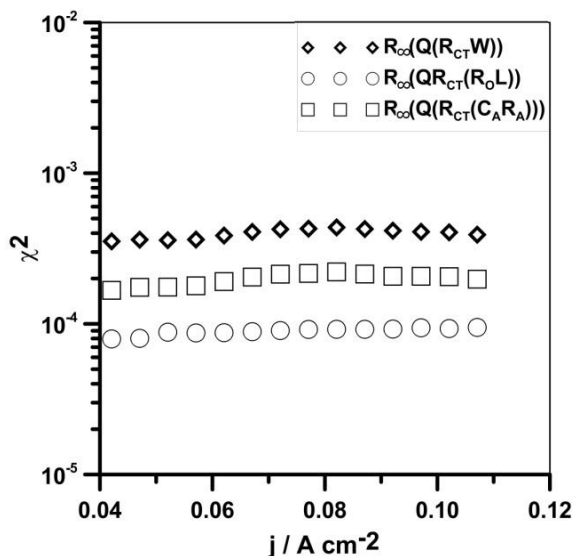
Aby rozwiązać tę kwestię należy przeprowadzić pogłębioną analizę impedancyjną. W tym celu wykorzystano technikę Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS). Metoda ta pozwala wyznaczyć zmiany impedancji w funkcji wybranej zmiennej niezależnej. W tym celu wykonano pomiary zmian impedancji w funkcji prądu stałego. Do pogłębionej analizy wytypowano elektryczne schematy zastępcze zawierające impedancję stałofazową ze względu na ich teoretycznie lepsze dopasowanie względem obwodów z elementem pojemnościowym. Stopień dopasowania tych obwodów był dwa rzędy wielkości lepszy niż stopień dopasowania obwodów zawierających kondensator.



Rys. 11. Impedancjogram katody pracującego ogniwa paliwowego w temperaturze 338 K przy zmianie obciążenia  $50 \mu\text{A s}^{-1}$ , prędkość przepływu tlenu  $10 \text{ml min}^{-1}$ , prędkość przepływu metanolu  $0.5 \text{ml min}^{-1}$ , powierzchnia katody  $1 \text{cm}^2$ .

Stosując technikę DEIS wyznaczono impedancjogram katody w rzeczywistych warunkach pracy przy zmiennym obciążeniu. Impedancjogram ten przedstawiono na Rys. 11. Gęstości prądu zmieniano liniowo w zakresie od  $40 \text{mA cm}^{-2}$  do  $110 \text{mA cm}^{-2}$ .

Każde z elementarnych widm ma postać spłaszczonego półokręgu. Wraz ze wzrostem obciążenia impedancja katody zmienia się nieznacznie. Jedynie dla granicznie niskich częstotliwości obserwuje się obniżenia wartości impedancji wraz ze wzrostem gęstości prądu.



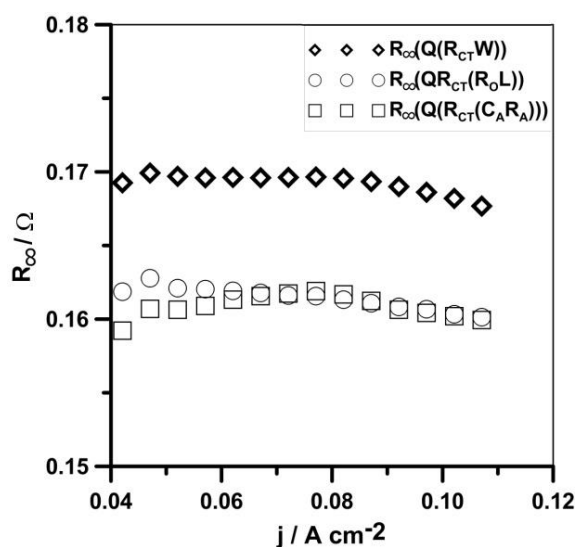
Rys. 12. Zmiana parametru jakości dopasowania  $\chi^2$  wraz ze wzrostem obciążenia.

Uzyskany impedancjogram poddano analizie. Poszczególne widma spektrogramu analizowano przy pomocy wcześniej wytypowanych obwodów zastępczych. W ten sposób dla każdego elektrycznego schematu zastępczego wyznaczono zależności jego elementów elektrycznych od gęstości prądu. Jednocześnie dla każdego elektrycznego schematu zastępczego wyznaczono zmiany  $\chi^2$  w funkcji gęstości prądu przedstawione na Rys. 12.

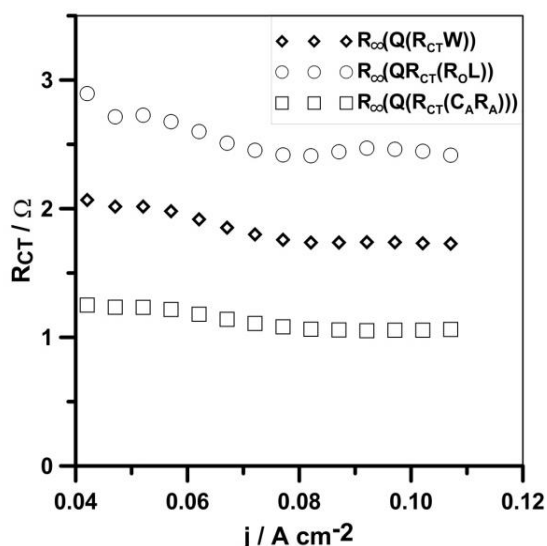
Najlepsze dopasowanie uzyskano dla obwodu  $R_{\infty}(QR_{CT}(R_oL))$ , dla którego średnia wartość  $\chi^2 \sim 10^{-4.5}$ . Dodatkowo dla tego obwodu parametr  $\chi^2$  słabo zależy od zmian gęstości prądu. Zatem w całym zakresie zmian gęstości prądu, jakość dopasowania tego obwodu zastępczego do widm impedancyjnych jest praktycznie stała. Podobne zmiany  $\chi^2$  zaobserwowano dla dwóch pozostałych zastępczych obwodów elektrycznych. Jednakże dla tych obwodów poziom dopasowania kształtował się na poziomach dużo gorszych. Wydawać się może, że problem selekcji najbardziej odpowiedniego schematu zastępczego został już rozstrzygnięty. Nic bardziej mylnego. Poza jakością dopasowania, dla każdego obwodu elektrycznego istotne są także zmiany poszczególnych parametrów elektrycznych w funkcji gęstości prądu. Wytypowane elektryczne schematy zastępcze posiadają trzy wspólne parametry:  $R_{\infty}$ ,  $R_{CT}$  i  $CPE(Y_o, n)$ .

Zatem w celu wytypowania obwodu najlepiej reprezentującego wyniki eksperymentalne wyznaczono zależności tych parametrów w funkcji gęstości prądu stałego.

Wykresy zmian rezystancji membrany i elektrolitu  $R_{\infty}$  w funkcji zmian gęstości prądu przedstawiono na Rys. 13. Przebiegi zmian rezystancji  $R_{\infty}$  dla obwodów elektrycznych  $R_{\infty}(Q(R_{CT}(C_A R_A)))$  i  $R_{\infty}(QR_{CT}(R_O L))$  są praktycznie identyczne. Dla obwodu Randlesa  $R_{\infty}(Q(R_{CT}W))$ ,  $R_{\infty}$  zmniejsza się liniowo, ale w niewielkim stopniu wraz ze wzrostem gęstości prądu.



Rys. 13. Zmiana rezystancji membrany i elektrolitu  $R_{\infty}$  ze wzrostem obciążenia.

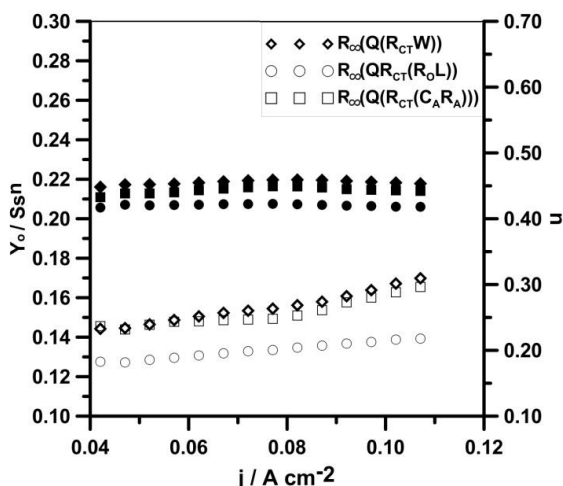


Rys. 14. Zmiana rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{CT}$  ze wzrostem obciążenia.

W przypadku rezystancji przeniesienia ładunku obserwuje się znaczące różnice w wyznaczonych wartościach. Najwyższe wartości  $R_{CT}$  w całym zakresie gęstości prądów odpowiadają elektrycznemu schematowi zastępczemu  $R_{\infty}(QR_{CT}(R_oL))$  natomiast dwukrotnie niższe wartości  $R_{CT}$  odpowiadają schematowi  $R_{\infty}(Q(R_{CT}(C_A R_A)))$  (Rys. 14).

Inną kwestią jest zmiana zależności rezystancji przeniesienia ładunku od gęstości prądu. We wszystkich trzech przypadkach rezystancja przeniesienia ładunku wykazuje bardzo słabą zależność od gęstości prądu. Takie zachowanie jest sprzeczne z oczekiwaniami. Teoretycznie powinno się obserwować silną zależność  $R_{CT}$  od gęstości prądu.

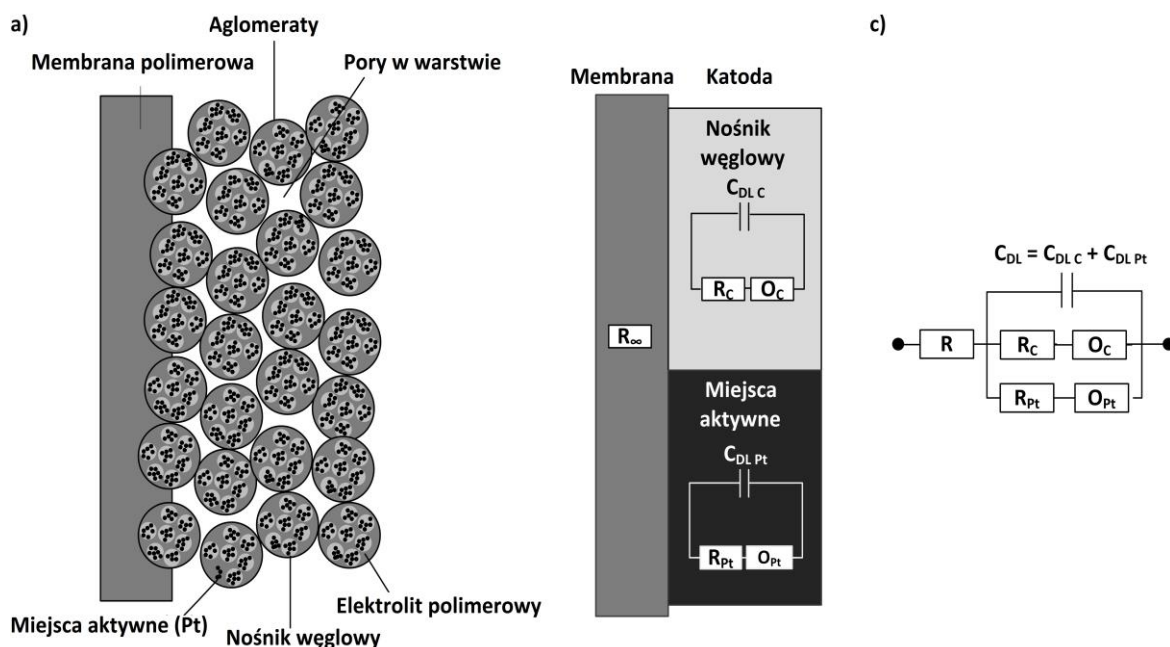
Admitancja niefaradajowska reprezentowana jest przez element stałofazowy  $Y_{NF}(j\omega) = Y_o(j\omega)^n$  zdefiniowany przez wykładnik  $n$  i moduł  $Y_o$ . Na Rys. 15 przedstawiono zmiany tych parametrów w funkcji gęstości prądu. Moduły elementów stałofazowych zmieniają się praktycznie identycznie. Najniższe wartości osiąga moduł wyznaczony z obwodu zastępczego  $R_{\infty}(QR_{CT}(R_oL))$ . Natomiast najwyższe wartości odpowiadają schematom zastępczym  $R_{\infty}(Q(R_{CT}W))$  i  $R_{\infty}(Q(R_{CT}(C_A R_A)))$ . Wyznaczone wartości wykładników  $n$  są stałe, niezależnie od gęstości prądu. Takie zachowanie jest w pełni uzasadnione. Struktura elektrody, jej porowatość, nie zmienia się wraz ze zmianą gęstości prądu. Jednakże wątpliwości budzą wartości wykładnika. Zgodnie z teorią przedstawioną przez De Levie [121] graniczna wartość współczynnika  $n$  nie może być mniejsza niż 0.5. We wszystkich przypadkach wyznaczone wartości współczynników są niższe od 0.5 w całym zakresie gęstości prądu.



Rys. 15. Zmiana modułu  $Y_o$  (niezapełnione symbole) oraz parametru  $n$  (pełne symbole) wraz ze zmianą obciążenia ogniwa.



Przedstawiona pogłębiona analiza impedancyjna wykazuje, że każdy z analizowanych elektrycznych schematów zastępczych jedynie w ograniczony sposób opisuje procesy zachodzące na katodzie. Żaden z analizowanych elektrycznych schematów nie odzwierciedla procesów katodowych bez zastrzeżeń. Jednakże, warto zwrócić uwagę na fakt, że elektryczny schemat zastępczy Randlesa  $R_{\infty}(Q(R_{CT}W))$  składa się z najmniejszej liczby elementów elektrycznych. W skład tego schematu wchodzi impedancja Warburga modelująca proces dyfuzji. Pozostałe dwa schematy elektryczne nie uwzględniają procesu transportu. Z tego względu postanowiono zmodyfikować elektryczny schemat zastępczy Randlesa tak, aby najlepiej odzwierciedlał procesy zachodzące na katodzie. Modyfikacja musi spowodować eliminację wcześniej przedstawionych niekonsekwencji fizykochemicznych. Dodatkowo modyfikacja musi odpowiadać fizykochemicznym procesom zachodzącym na katodzie.



Rys. 16 Elektryczny schemat zastępczy katody pracującego ogniwa paliwowego

Elektroda w strefie przepływu tlenu zbudowana jest z nośnika węglowego z warstwą hydrofobową (PTFE) stanowiącą warstwę dyfuzyjną. W porowatej warstwie materiału węglowego rozproszone są nanocząsteczki katalizatora – platyny. Pory mają zapewnić równomierne rozprowadzenie tlenu do powierzchni katalizatora oraz łatwe odprowadzenie produktów reakcji. Nośnik węglowy nie jest całkowicie obojętnym materiałem w procesie redukcji tlenu [102]. Również na powierzchni nosika węglowego może zachodzić proces redukcji tlenu. Sytuacja zobrazowana została na Rys. 16a. Proces redukcji tlenu zachodzi zatem w całej objętości, na powierzchni materiału węglowego i na powierzchni katalizatora platynowego. Transport tlenu odbywa się

w elektrolicie w kierunku do powierzchni reakcyjnych. Katoda jest więc elektrodą trójwymiarową. Jednakże zgodnie z przedstawionym modelem powierzchnie reakcji można podzielić na dwie części. Jedna część odpowiada powierzchni katalizatora natomiast druga część odpowiada powierzchni materiału węglowego. Reagenty ulegają transportowi w obszarze ograniczonym. Tlen dociera do powierzchni reaktywnych na drodze dyfuzji przez skończoną warstwę o zastępczej grubości  $\delta$ . Opisana sytuacja zobrazowana jest na Rys. 16b. Trójwymiarowa katoda została sprowadzona do modelu dwuwymiarowego. Zarówno na powierzchni nośnika węglowego jak i na powierzchni katalizatora zachodzą procesy rozładowania i ładowania podwójnej warstwy elektrycznej, proces przeniesienia ładunku, oraz proces dyfuzji tlenu poprzez porowatą warstwę o skończonej długości. Taki model przebiegu procesu redukcji tlenu na porowatej elektrodzie węglowej z osadzonymi aglomeratami platyny prowadzi do elektrycznego schematu zastępczego przedstawionego na Rys. 16c. Schemat ten jest prostym złożeniem dwóch elektrycznych schematów zastępczych Randlesa. W związku z tym jedna gałąź reprezentuje proces redukcji tlenu na platynie, druga gałąź reprezentuje proces redukcji tlenu na nośniku węglowym. Proces niefaradajowski reprezentowany jest przez sumę dwóch kondensatorów. Jeden kondensator reprezentuje pojemność podwójnej warstwy elektrycznej na nośniku węglowym  $C_{DL C}$ . Drugi kondensator reprezentuje pojemność podwójnej warstwy elektrycznej na platynie  $C_{DL Pt}$ . Rezystancja  $R_C$  oraz  $R_{Pt}$  odpowiada rezystancji przeniesienia ładunku na nośniku węglowym oraz na platynie. Proces przeniesienia ładunku na warstwie węglowej w reakcji redukcji tlenu zachodzi wolniej niż na katalizatorze platynowym, zatem wartości rezystancji przeniesienia ładunku na nośniku  $R_C$  tego procesu powinny być stosunkowo wyższe w porównaniu do wartości rezystancji przeniesienia ładunku na platynie  $R_{Pt}$ . Powierzchnia warstwy nośnej węglowej  $A^C$  zgodnie z modelem aglomeracyjnym jest większa od powierzchni katalizatora  $A^{Pt}$ . Co za tym idzie proces dyfuzji do warstwy katalizatora jest bardziej utrudniony, niż w przypadku warstwy węglowej. W związku z powyższym procesy zachodzącym podczas redukcji tlenu na nośniku węglowym jak i katalizatorze można opisać prostymi obwodami Randlesa (Rys. 16b). Rozdzielono procesy dyfuzji w warstwie. Transport do powierzchni węglowej przez warstwę o skończonej grubości  $\delta_C$  reprezentowany jest przez impedancję [78]:

$$Z_C^D(j\omega) = W_C tgh(B_C \sqrt{j\omega}) \quad (52)$$

Transport do powierzchni platyny przez warstwę  $\delta_{Pt}$  reprezentowany jest przez impedancję [77]:

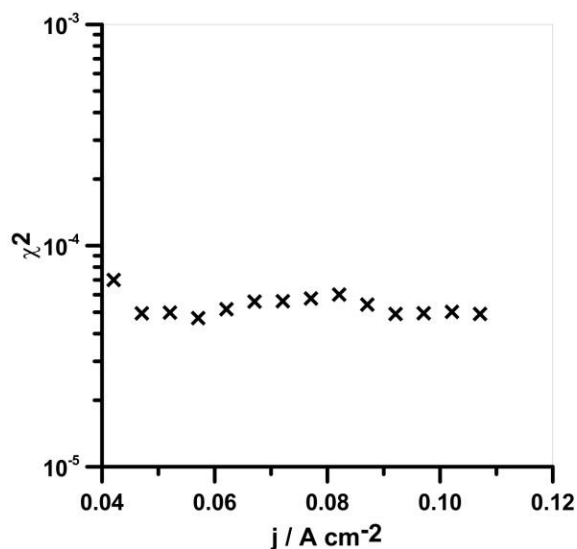
$$Z_{Pt}^D(j\omega) = W_{Pt} tgh(B_{Pt} \sqrt{j\omega}) \quad (53)$$



gdzie parametr  $B_{Pt}$  ( $B_c$ ) jest związany ze skończoną grubością warstwy i współczynnikiem dyfuzji  $D$ :

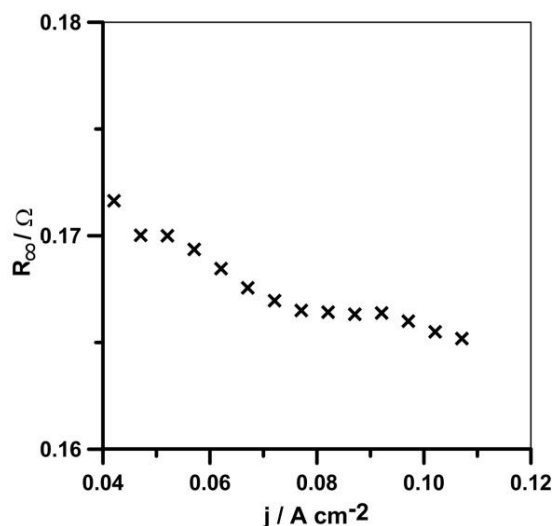
$$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}} \quad (54)$$

W oparciu o tak skonstruowany elektrycznych schemat zastępczy przeprowadzono analizę spektrogramu. Wyniki analizy przedstawiono na Rys. 17-22.

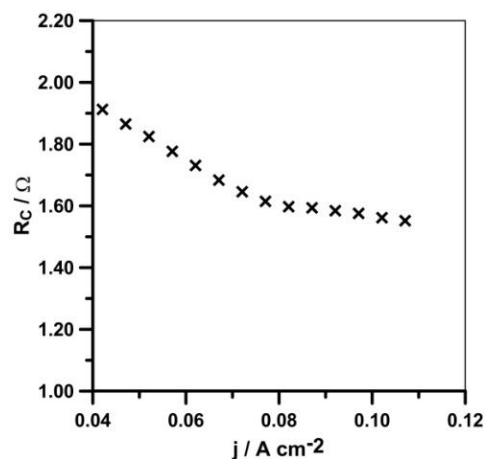


Rys. 17. Zmiana parametru jakości dopasowania  $\chi^2$  wraz ze wzrostem obciążenia.

Wyznaczone wartości współczynnika korelacji (dopasowania)  $\chi^2$  w całym zakresie prądów są praktycznie stałe (Rys. 17). Średnia wartość tego współczynnika wynosi  $\chi^2 = 4 \cdot 10^{-5}$ . Świadczy to o bardzo dobrym stopniu dopasowaniu obwodu do danych eksperymentalnych, mimo że nie został użyty tutaj element stałofazowy, który zazwyczaj upraszcza i zwiększa jakość dopasowania. Rezystancja elektrolitu i membrany  $R_\infty$  w nieznacznym stopniu zmniejsza się wraz ze wzrostem gęstości prądu (Rys. 18). Proces przeniesienia ładunku na warstwie węglowej zachodzi wolniej, niż na katalizatorze platynowym. Zgodnie z oczekiwaniami, rezystancja przeniesienia ładunku  $R_C$  na materiale węglowym (Rys. 19) jest wyższa, w porównaniu do wartości rezystancji przeniesienia ładunku na platynie  $R_{Pt}$  (Rys. 20).

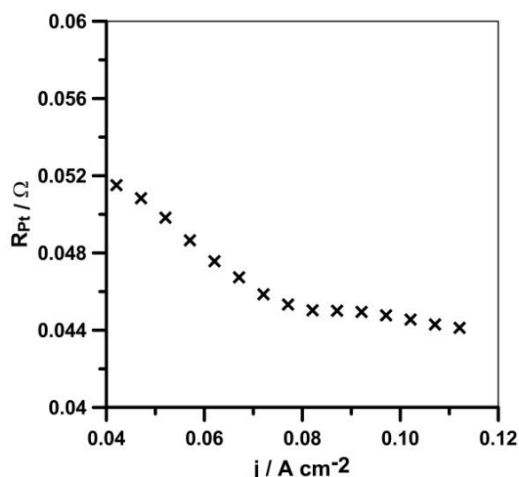


Rys. 18. Zmiana rezystancji membrany i elektrolitu  $R_{\infty}$  wraz ze wzrostem obciążenia.



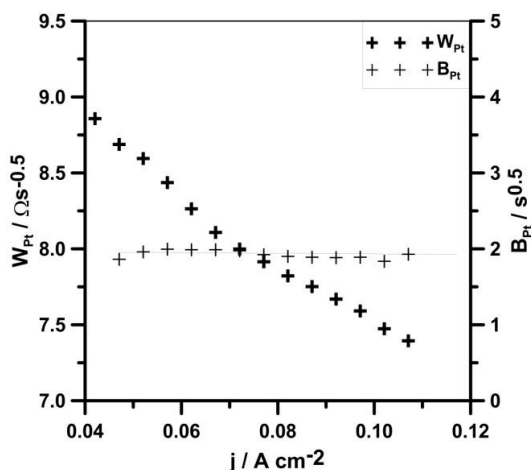
Rys. 19. Zmiana rezystancji przeniesienia ładunku na nośniku węglowym  $R_C$  wraz ze wzrostem obciążenia.

Rezystancja przeniesienia ładunku na materiale węglowym silnie zależy od wielkości gęstości prądu. Wraz ze wzrostem prądu rezystancja  $R_C$  gwałtownie maleje. Podobnie zachowuje się rezystancja przeniesienia ładunku na platynie. Porównując wartości rezystancji  $R_C$  i  $R_{Pt}$  można zaobserwować, że rezystancja przeniesienia ładunku na centrach aktywnych jest niemal o 2-rzędy wielkości mniejsza od rezystancji warstwy węglowej, co potwierdza wcześniejsze założenia. Jest to związane z szybkością zachodzącego procesu redukcji tlenu, którego szybkość na nanocząsteczkach platyny jest znacznie wyższa, niżeli na nośniku węglowym.



Rys. 20. Zmiana rezystancji przeniesienia ładunku na katalizatorze platynowym  $R_{Pt}$  wraz ze wzrostem obciążenia.

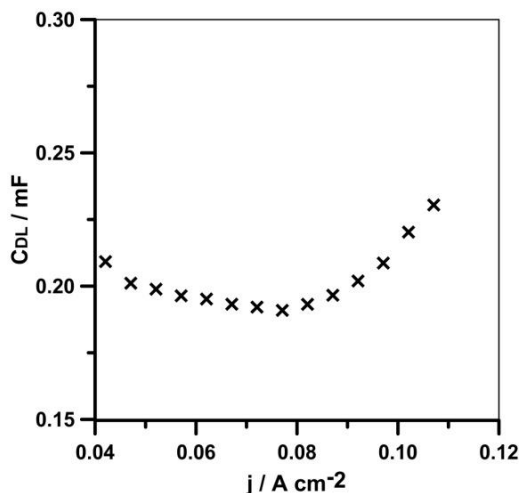
Współczynnik Warburga  $W_{Pt}$  związany z dyfuzją do powierzchni platyny zmniejsza się liniowo wraz ze wzrostem prądu (Rys. 21). Parametr  $B_{Pt}$  związany z grubością warstwy dyfuzyjnej  $\delta_{Pt}$  nie zależy od gęstości prądu. Wartości współczynnika Warburga  $W_C$  i wartości parametru  $B_C$  nie udało się wyznaczyć w badanym zakresie częstotliwości, gdyż proces elektroredukcji może zachodzić na stosunkowo dużej powierzchni względem aglomeratów platynowych. W związku z powyższym dla badanego zakresu można posłużyć się obwodem zastępczym  $R_{\infty}(C_{DL}R_C(R_{Pt}O_{Pt}))$ .



Rys. 21. Zmiana współczynnika Warburga oraz parametru  $B$  związanego z grubością warstwy dyfuzyjnej wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa.

Zmianę pojemności podwójnej warstwy przedstawiono na Rys. 22. Do osiągnięcia pewnej wartości prądowej następuje rozładowanie warstwy podwójnej, po czym po osiągnięciu minimum następuje wzrost pojemności. Może to być wywołane

zmianą reakcji determinującej proces redukcji tlenu, po którym następuje ponowny wzrost pojemności na elektrodzie i zwiększenie się ilości zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni elektrody. Możliwy jest również bezpośredni wpływ *crossoveru* na powyższe zmiany.



Rys. 22. Zmiana pojemności podwójnej warstwy elektrycznej  $C_{DL}$  wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa.

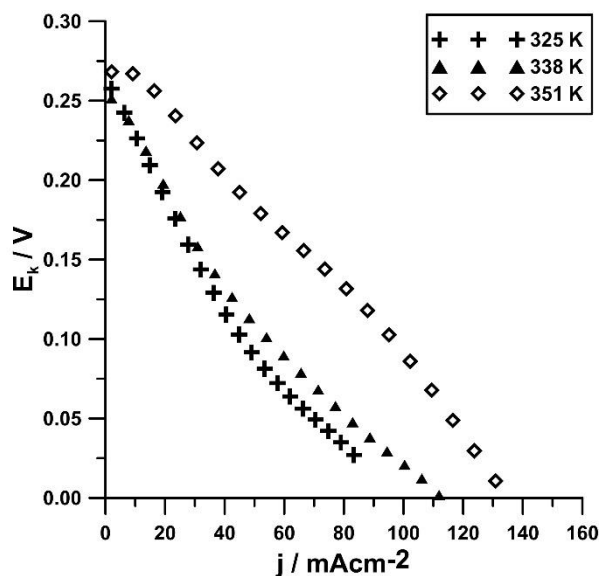
Najbardziej popularną metodą analizy widm impedancyjnych jest wykorzystanie elektrycznego schematu zastępczego. Jego selekcja jest więc kluczowym problemem. Najczęściej w wytypowaniu odpowiedniego elektrycznego schematu zastępczego kierujemy się wartością współczynnika korelacji  $\chi^2$ . Nie jest to jednak kryterium wystarczające. Przeprowadzenie pomiarów impedancyjnych w zależności od zmiennej niezależnej takiej jak: temperatura, zmiana potencjału lub prądu pozwala bardziej uwiarygodnić elektryczny schemat zastępczy. Konsekwencją takiego podejścia do kwestii badań impedancyjnych jest możliwość analizy zmian  $\chi^2$  w funkcji zmiennej niezależnej. W całym zakresie zmian zmiennej niezależnej wartość  $\chi^2$  powinny być stałe. Dodatkowo elementy elektryczne tworzące schemat zastępczy muszą posiadać jednoznaczny sens fizykochemiczny. W przypadku redukcji tlenu na elektrodzie węglowej modyfikowanej aglomeratami platyny, elektryczny schemat zastępczy reprezentowany jest przez trzy gałęzie. Impedancja pierwszej gałęzi reprezentuje proces niefaradajowski charakteryzowany przez pojemność podwójnej warstwy elektrycznej. Impedancja drugiej gałęzi reprezentuje impedancję reakcji redukcji tlenu na węglu. Impedancja trzeciej gałęzi reprezentuje proces redukcji tlenu na platynie. Proces transportu reprezentowany jest przez impedancję Warburga w przestrzeni ograniczonej. Zaproponowany elektryczny schemat zastępczy jest więc modyfikacją elektrycznego schematu Randlesa. Warto zwrócić uwagę, że odpowiedni niski poziom  $\chi^2$  w całym

zakresie badanych prądów został osiągnięty bez potrzeby stosowania elementu stałofazowego. Dodatkowo zmiany wszystkich elementów elektrycznych tworzących zaproponowany schemat elektryczny są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. Zastosowanie pomiarów impedancyjnych w wariancie dynamicznym stwarza dodatkowe możliwości analizy, dzięki czemu wyselekcjonowanie odpowiedniego elektrycznego schematu zastępczego jest przeprowadzane na dużo wyższym poziomie wiarygodności.

Dobór właściwego elektrycznego schematu zastępczego do tej pory stanowi najtrudniejszy element analizy impedancyjnej. Na podstawie pojedynczej analizy nie jesteśmy w stanie w sposób jednoznaczny ocenić, który z obwodów jest prawidłowy. Wykorzystany element stałofazowy  $CPE$  wpływa pozytywnie na wartość jakości dopasowania modelu do wyników eksperymentalnych. Nie zawsze jednak użycie elementu stałofazowego jest uzasadnione. Jak dowiedziono, element  $CPE$  ma wpływ na wartości pozostałych parametrów elektrycznych tworzących elektryczny schemat zastępczy. Wartości rezystancji  $R_{\infty}$  oraz  $R_{CT}$  znacznie zmieniają się w zależności od tego czy zastosujemy element  $CPE$  czy też  $C$ . Każdy z przedstawionych schematów prowadzi do różnych wartości poszczególnych parametrów. Do tej pory opierano się głównie na doborze obwodu zastępczego powołując się głównie na współczynnik korelacji  $\chi^2$ . Jednakże opieranie się jedynie na parametrze  $\chi^2$  nie jest prawidłowym rozwiązaniem.

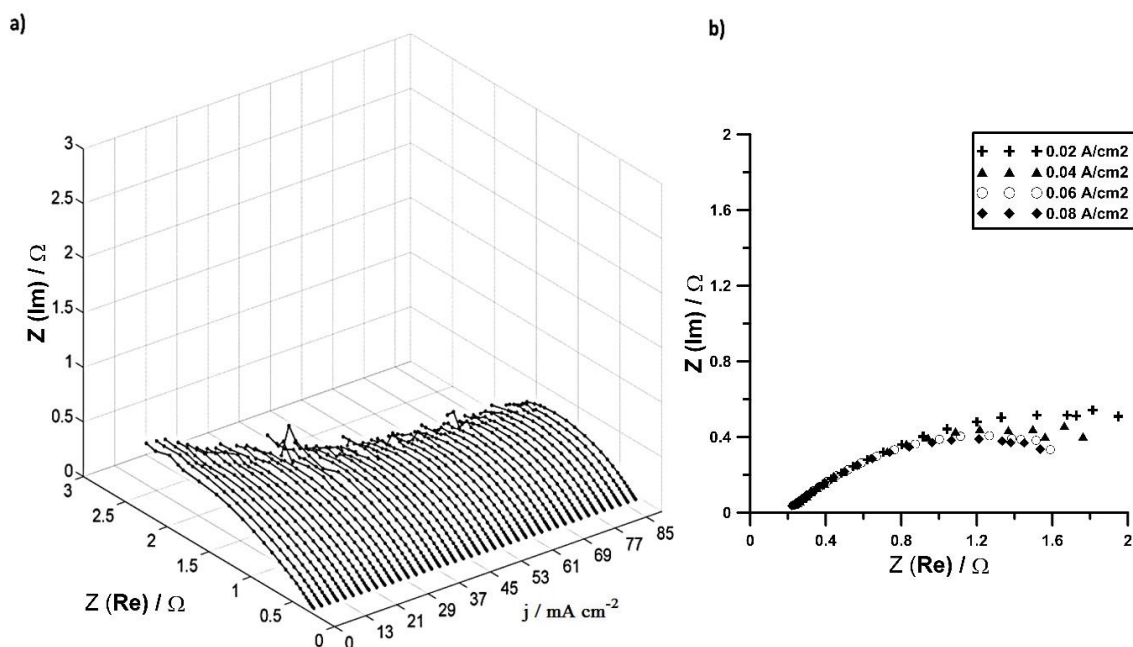
## **7.2. Wpływ zmian temperatury pracy ogniwa na zachowanie katody**

W celu uzyskania bardziej szczegółowych informacji na temat zachowania katody w badanych temperaturach przeprowadzono pomiary techniką Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej podczas zmieniającego się obciążenia. Do pomiarów wybrano temperatury z zakresu 325-351 K. Jak dowiedziono w pracy E. Janickiej [122] najbardziej optymalne warunki ogniwo uzyskuje w zakresie temperatur 338-351 K. Jednakże otrzymane charakterystyki dotyczyły jedynie zmian przy stałym obciążeniu. Co za tym idzie nie uzyskano informacji na temat najbardziej optymalnego zakresu obciążenia, przy którym moc ogniwa osiąga najwyższe wartości. Na Rys. 23 przedstawiono zmianę potencjału katody ogniwa paliwowego zasilanego metanolem wraz ze zmianą obciążenia przy różnych temperaturach pracy ogniwa. Wraz ze wzrostem temperatury wydajność katody wzrasta i najlepszą charakterystykę przyjmuje dla temperatury 351 K.



Rys. 23. Zmiana potencjału katody wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa dla różnych temperatur: 325, 338 oraz 351 K.

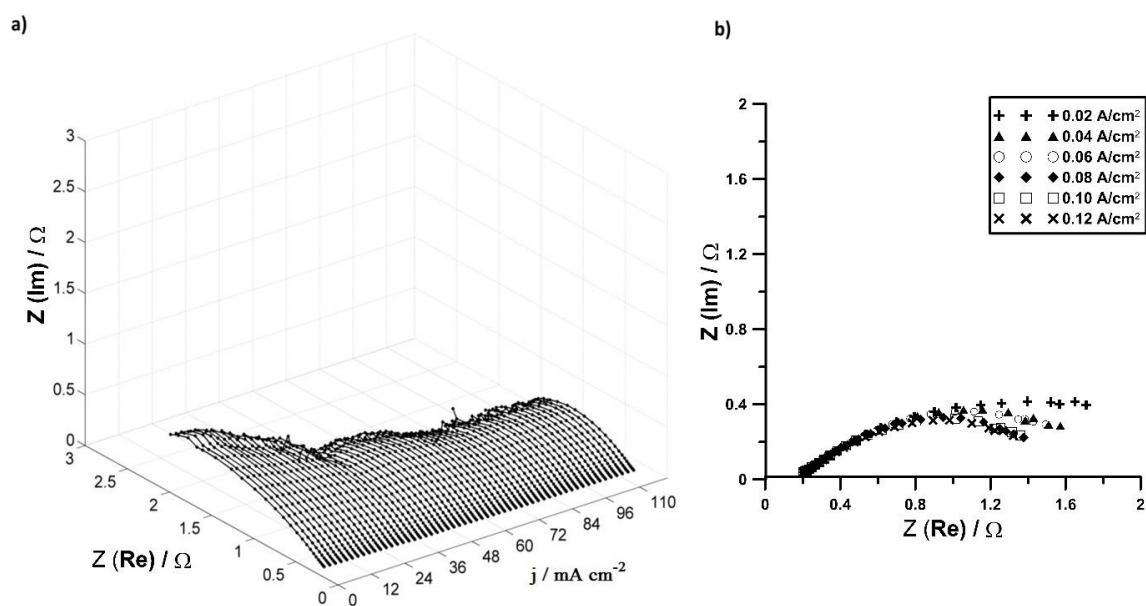
Na Rys. 24-26 przedstawiono zmianę impedancji katody wraz ze wzrostem obciążenia w trzech temperaturach 325, 338, oraz 351 K. Impedancja dla wszystkich badanych temperatur maleje wraz ze wzrostem obciążenia. Widma przyjmują kształt spłaszczonych półokręgów z zakresem prostoliniowym przy wysokich częstotliwościach (Rys. 24b, Rys. 25b, Rys. 26b).



Rys. 24. Impedancjogram katody w temperaturze 325 K a) przy zmianie obciążenia b) dla wybranych obciążeń.

Wraz ze wzrostem obciążenia nie ulega zmianie zakres wysokoczęstotliwościowy widma, jednakże w przypadku niższych częstotliwości impedancja maleje wraz ze wzrostem obciążenia. Przy niewielkich gęstościach prądu uwidacznia się druga stała czasowa w zakresie niskich częstotliwości. Można również zaobserwować stopniowy spadek impedancji wraz ze wzrostem temperatury, co świadczy o wpływie temperatury na wydajność procesu katodowego.

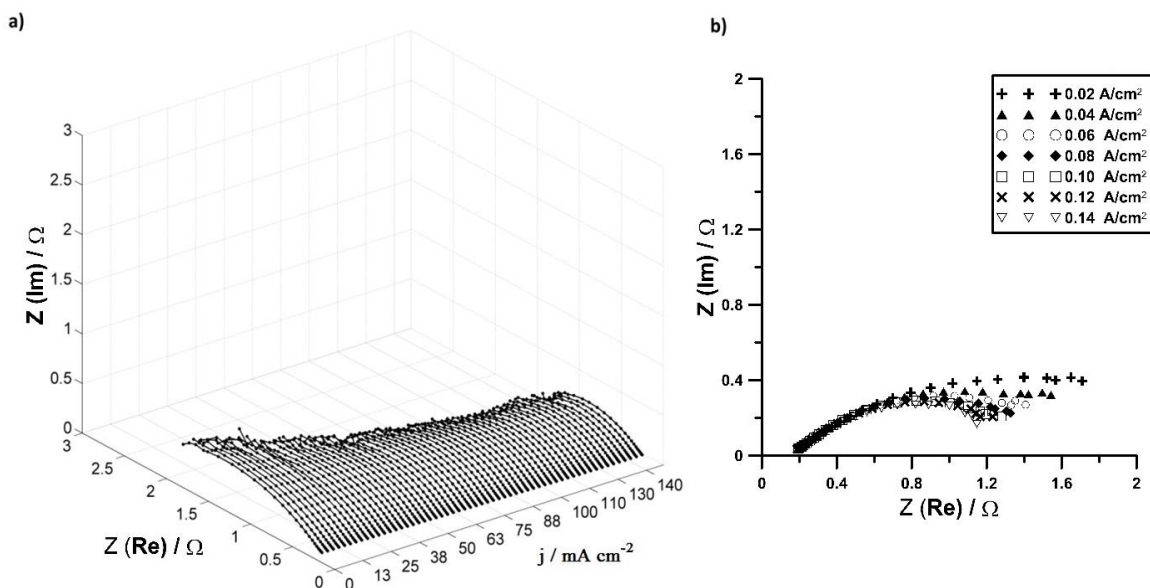
Wyższa temperatura wpływa korzystnie na szybkość przeniesienia ładunku procesu redukcji tlenu, w związku z powyższym wpływa też pozytywnie na zwiększenie szybkości reakcji. Wiąże się to bezpośrednio ze spadkiem impedancji układu. Temperatura ma również bezpośredni wpływ na stopień nawilżenia, dzięki czemu przy wyższych jej wartościach szybkość odprowadzania wody z elektrody zwiększa się. Jednakże wysokie temperatury mają również niekorzystny wpływ na kondycję ogniwa. Związane jest to z szybszą degradacją membrany, oraz możliwością wysuszenia elektrody przy zbyt wysokich temperaturach. Dłuższe utrzymywanie ogniwa w temperaturze zbliżonej do 353 K może prowadzić do szybszego zużycia MEA.



Rys. 25. Impedancjogram katody w temperaturze 338 K a) przy zmianie obciążenia b) dla wybranych obciążeń.

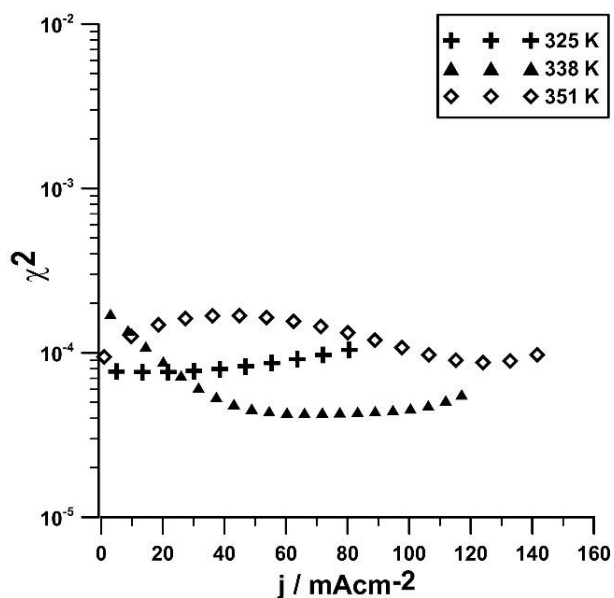
Z racji, iż proces katodowy jest procesem limitującym pracę całego ogniwa paliwowego, postanowiono wykonać szczegółową analizę impedancyjną katody w celu określenia elementów katody determinujących wydajność procesu redukcji tlenu. W celu dalszej analizy posłużono się obwodem zastępczym wyznaczonym w poprzednim rozdziale (Rys. 16c).





Rys. 26. Impedancjogram katody w temperaturze 351 K a) przy zmianie obciążenia b) dla wybranych obciążeń.

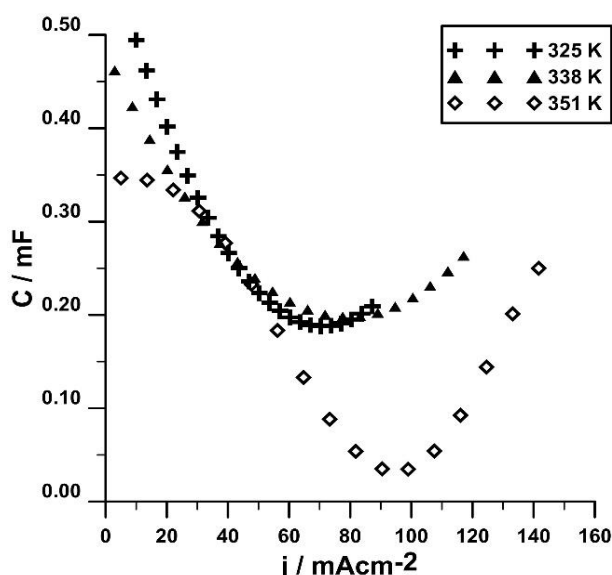
Na Rys. 27 została przedstawiona zależność rozkładu dopasowania zaproponowanego obwodu zastępczego  $\chi^2$  od gęstości prądu  $j$  dla różnych temperatur. Zakres wartości dopasowania mieści się w przedziale pomiędzy  $10^{-4}$ , a  $10^{-5}$  co sugeruje bardzo dobre dopasowanie, tym bardziej przy wyższych wartościach obciążenia. Stopień dopasowania dla poszczególnych temperatur posiada podobną zależność, zatem nie zależy on od temperatury.



Rys. 27. Zmiana stopnia dopasowania wraz ze wzrostem obciążenia dla poszczególnych temperatur



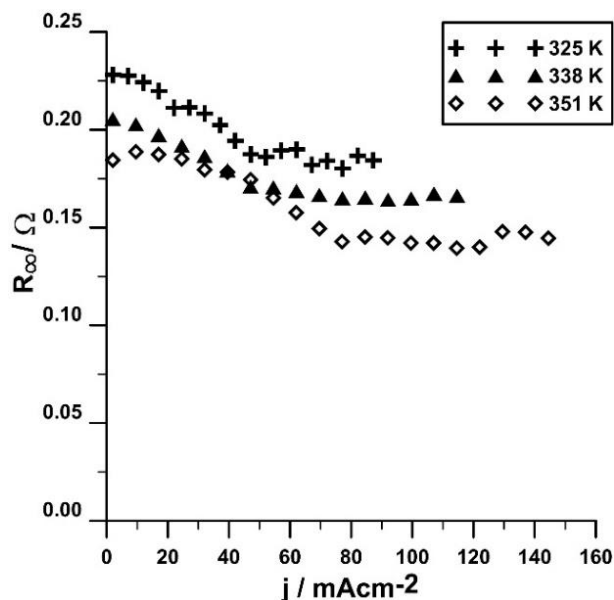
Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej  $C$  (Rys. 28) będącej sumą pojemności na nośniku węglowym oraz centrach aktywnych wykazuje podobną charakterystykę dla wszystkich temperatur. Do osiągnięcia pewnej wartości prądowej następuje spadek wartości pojemności podwójnej warstwy, po czym dalszy wzrost obciążenia nie doprowadza do wzrostu pojemności. Wartość minimalna dla temperatur 325 i 338 K została osiągnięta mniej więcej przy tej samej wartości gęstości prądu- około  $70 \text{ mA/cm}^2$ . W przypadku temperatury 351 K zaobserwowano największy spadek pojemności (ok.  $0.4 \text{ mF}$ ), jak również przesunięcie wartości minimalnej, która została osiągnięta przy około  $90 \text{ mA/cm}^2$ . Temperatura ma bezpośredni wpływ na stopień nawilżenia, dzięki czemu przy wyższych jej wartościach szybkość odprowadzania wody z elektrody zwiększa się, Również wraz ze wzrostem obciążenia ilość wody, która dociera do strefy katodowej zmniejsza się.



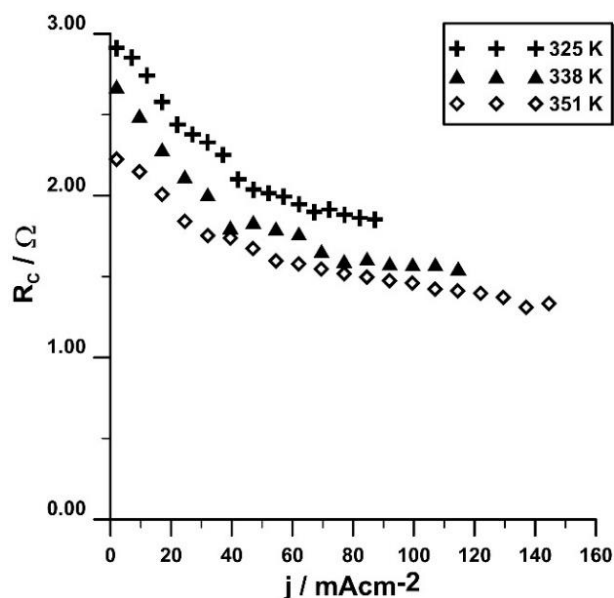
Rys. 28. Zmiana sumy pojemności podwójnej warstwy elektrycznej nośnika węglowego oraz centrów aktywnych w zależności od obciążenia

W przypadku rezystancji  $R_{\infty}$  (Rys. 29) odpowiadającej w dobranym modelu rezystancji membrany polimerowej oraz elektrolitu wodnego (wody oraz metanolu przenikającego do strefy katodowej), zaobserwowano liniowy spadek do pewnej wartości obciążenia, po czym dalsze zwiększenie prądu nie ma większego wpływu na zmianę rezystancji (dla temperatur 325 i 338 K). Do obciążenia o wartości ok.  $50 \text{ mA/cm}^2$  (dla niższych temperatur) oraz do ok.  $80 \text{ mA/cm}^2$  nachylenie zmian rezystancji jest znacznie większe, niż w przypadku dalszego zwiększania obciążenia. Maksymalną zmianę rezystancji wraz ze wzrostem obciążenia zaobserwowano przy temperaturze 351 K i wynosi ona około  $0.1 \Omega$ . Charakterystyki dla poszczególnych

temperatur przyjmują zbliżony przebieg. Wartości rezystancji membrany są na zadowalającym poziomie. Spadek rezystancji membrany wraz ze wzrostem elektrolitu można skorelować ze zwiększeniem ruchliwości jonów. Temperatura wpływa również na wielkość porów polimerowej membrany, które rozszerzają się wraz z jej wzrostem.



Rys. 29. Zmiana rezystancji membrany  $R_{\infty}$  wraz ze wzrostem obciążenia



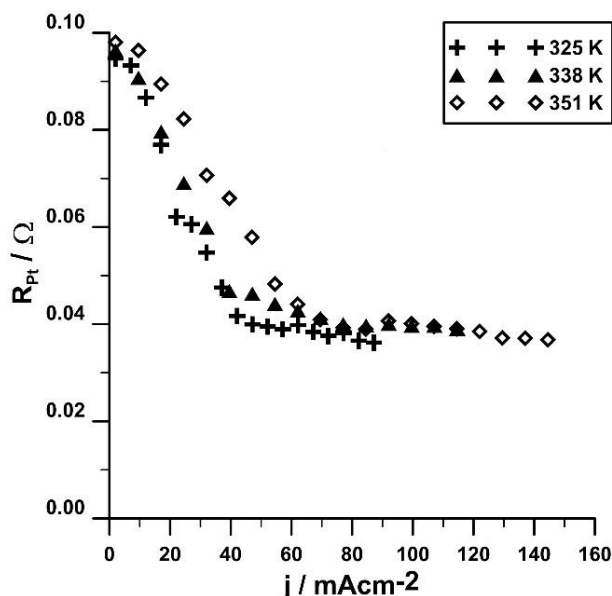
Rys. 30. Zależność zmiany rezystancji nośnika węglowego  $R_C$  wraz ze wzrostem obciążenia.

Wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano spadek wartości rezystancji przeniesienia ładunku na nośniku węglowym  $R_C$  (Rys. 30). Obniżenie wartości

rezystancji może być związane z obniżeniem energii aktywacji procesu redukcji tlenu na nośniku. Każdą z zależności zmiany rezystancji od przyłożonego natężenia można podzielić na dwa obszary prostoliniowe. W zakresie niskich prądów (do ok. 50 mA) zaobserwowano największy spadek rezystancji, wynoszący około 1  $\Omega$ . Po przekroczeniu tej wartości następuje częściowa stabilizacja układu i różnica zmian wartości rezystancji osiąga maksymalnie 0.5  $\Omega$ . Przyczyną może być szybkość procesu redukcji zachodzącego na nośniku węglowym, która przy niskich wartościach prądowych jest kontrolowana aktywacyjnie.

Rezystancja przeniesienia ładunku na centrach aktywnych  $R_{Pt}$  (Rys. 31) przy niskich wartościach prądowych wykazuje bardziej gwałtowny spadek rezystancji, niżeli miało to miejsce na nośniku. Ponadto po osiągnięciu danej wartości prądowej dalsza polaryzacja nie wpływa znacząco na szybkość procesu przeniesienia ładunku. Zwiększenie temperatury nieznacznie wpływa na przesunięcie wartości prądowej, przy której następuje. Z powyższych zależności wynika również, że rezystancja na katalizatorze w niewielkim stopniu zależy od temperatury pracy ogniwa.

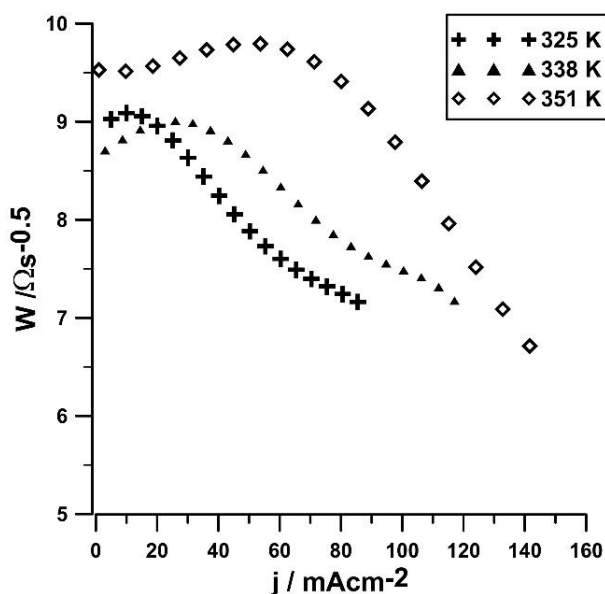
Porównując wartości rezystancji  $R_C$  i  $R_{Pt}$  (Rys. 30-31) można zaobserwować, że rezystancja przeniesienia ładunku na centrach aktywnych jest niemal o 2-rzędę wielkości mniejsza od rezystancji na nośniku. Jest to związane z szybkością zachodzącego procesu redukcji tlenu, którego szybkość na nanocząsteczkach platyny jest znacznie wyższa, niżeli na węglu aktywnym.



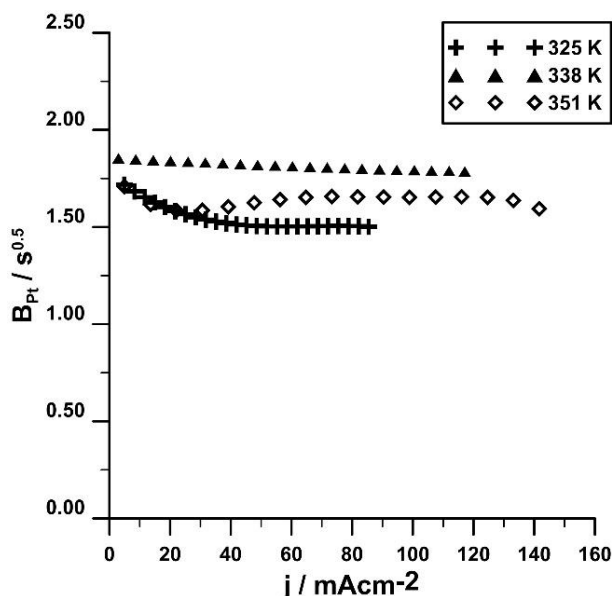
Rys. 31. Zależność zmiany rezystancji na centrach aktywnych  $R_{Pt}$  wraz ze wzrostem obciążenia.

Z racji tak niskich wartości rezystancji  $R_{Pt}$  słusznym było założenie, iż w modelu opisującym centra aktywne należy uwzględnić dodatkowy parametr odpowiadający za skończoną dyfuzję w procesie elektrochemicznej redukcji tlenu na elektrodzie Pt ( $O_{Pt}$ ) w kontakcie z elektrolitem polimerowym. Zależność zmiany impedancji Warburga od obciążenia przedstawia Rys. 32. Wraz ze wzrostem temperatury wartości parametru rosną. Poszczególne wykresy można podzielić na dwa obszary prostoliniowe. Pierwszy z nich cechuje się niewielkim wzrostem wartości do osiągnięcia pewnego prądu granicznego, po pokonaniu którego następuje spadek wartości. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta gęstość prądu, przy której następuje spadek wartości admitancji. Początkowy wzrost może być związany z obecnością tlenku węgla (II) oraz zachodzeniem procesów kontrolowanych przez straty aktywacyjne na powierzchni katalizatora, co może przyczyniać się do wzrostu impedancji Warburga.

Ostatnim z omawianych parametrów jest parametr  $B$  (Rys. 33) mający bezpośrednią korelację ze współczynnikiem dyfuzji oraz grubością warstwy dyfuzyjnej. Zmiana temperatury oraz wzrost obciążenia nie wpływa znacząco na zmianę parametru  $B$ . Przyjmując, że dla wszystkich temperatur grubość warstwy dyfuzyjnej jest jednakowa można wywnioskować, że współczynnik dyfuzji nie jest zależny od temperatury oraz przyłożonego prądu. Częstotliwości pobudzenia, oraz stosunek powierzchni nośnika węglowego do katalizatora, były na tyle duże, iż nie jest możliwe poprawne wyznaczenie wartości impedancji Warburga dla nośnika. W związku z powyższym do opisu charakterystyki zmian w tym zakresie częstotliwości można posłużyć się obwodem  $R_{\infty}(C_{DL}R_C(R_{Pt}O_{Pt}))$ .



Rys. 32. Zależność zmiany impedancji Warburga od zmiany obciążenia

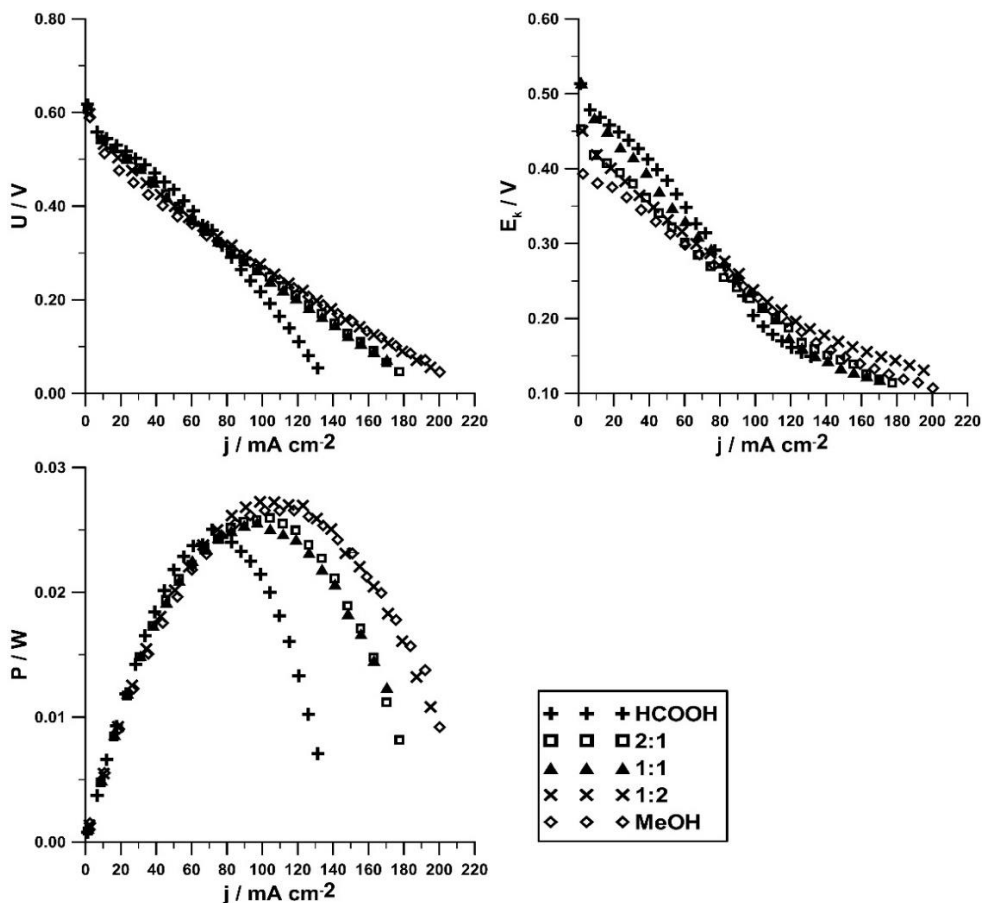


Rys. 33. Zależność zmiany parametru  $B$  od zmiany obciążenia

Przedstawione wyniki świadczą o dużym wpływie temperatury na wydajność katody pracującego ogniwa paliwowego. Wraz ze wzrostem temperatury zmienia się energia aktywacji procesu redukcji tlenu, a co za tym idzie wydajność katody wzrasta. Wartości rezystancji przeniesienia ładunku na nośniku węglowym oraz na platynie znacznie się różnią, co jest spowodowane różnicą szybkości procesu redukcji na tych materiałach. Z racji, iż wartości rezystancji na katalizatorze są o wiele niższe, to ten proces w znacznym stopniu ogranicza możliwości ogniwa. Niezbędne jest zatem wprowadzenie modyfikacji katalizatora w celu usunięcia strat aktywacyjnych oraz sposobu rozmieszczenie nanocząstek katalizatora na nośniku, by impedancja katody uległa zmniejszeniu.

### 7.3. Wpływ zmiany stężenia kwasu mrówkowego na wydajność ogniwa paliwowego

Cykl eksperymentów obejmował badania nad wpływem różnych stosunków objętościowych kwasu mrówkowego na wydajność ogniwa paliwowego w  $T = 338 \text{ K}$ . Były one przygotowane w określonych stosunkach objętościowych z  $0.5 \text{ M}$  wodnego roztworu metanolu oraz  $0.5 \text{ M}$  wodnego roztworu kwasu mrówkowego. Do pomiaru zostało wykorzystanych pięć mieszanin w stosunkach objętościowych ( $\text{HCOOH}:\text{MeOH}$ ): 1:0, 0:1, 1:1, 1:2, 2:1. Szybkość przepływu roztworów wynosiła  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Do strefy katodowej był dostarczany tlen o szybkości przepływu  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

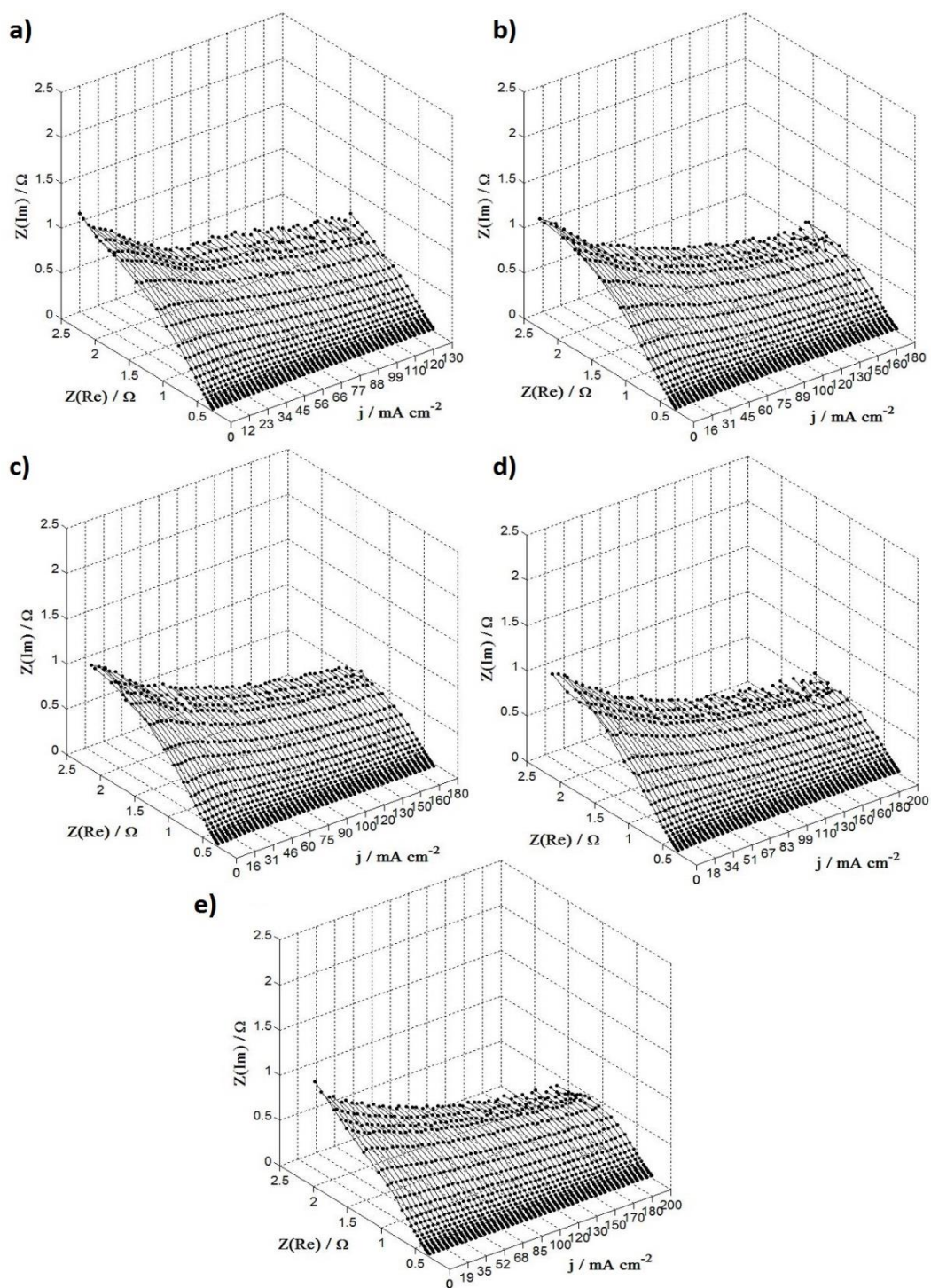


Rys. 34. Zmiana napięcia ogniwa, potencjału katody oraz mocy ogniwa pod wpływem zmiany obciążenia dla różnych roztworów o określonym stosunku objętościowym.

Na Rys. 34a/b przedstawiono zmiany napięcia ogniwa oraz potencjału katody pod wpływem zmieniającego się obciążenia. Wpływ kwasu mrówkowego na spadek napięcia ogniwa jest niewielki. Po przekroczeniu wartości około  $60 \text{ mA/cm}^2$  wydajność ogniwa zasilanego kwasem mrówkowym znacznie spada. Jedynie w przypadku roztworu czystego kwasu można zaobserwować większy spadek napięcia, a co za tym idzie, mniejszą wartość granicznej gęstości prądu (dla napięcia  $0.05\text{V}$ ). W przypadku katody zaobserwowano znaczny spadek potencjału katody wraz ze wzrostem ilości metanolu w roztworze dla gęstości prądu od 0 do  $80 \text{ mA/cm}^2$ . Przy wyższych gęstościach prądu różnica ta maleje. Wraz ze wzrostem ilości metanolu w roztworze wydajność ogniwa wzrasta (Rys. 34c). W przypadku roztworu o większej zawartości metanolu (1:2), kwas mrówkowy niemal w ogóle nie wpływa na moc ogniwa paliwowego, gdyż krzywa posiada niemal identyczny przebieg jak podczas zasilania strefy anodowej roztworem  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Wraz ze zwiększeniem ilości  $\text{HCOOH}$  w roztworze wydajność maleje, co za tym idzie gęstość prądu, przy którym uzyskana moc ma maksymalną wartość przesuwają się



w kierunku niższych wartości (od 120 do 70 mA/cm<sup>2</sup>). Różnica wartości mocy maksymalnej pomiędzy roztworem kwasu mrówkowego, a roztworem metanolu wynosi ok. 10%.



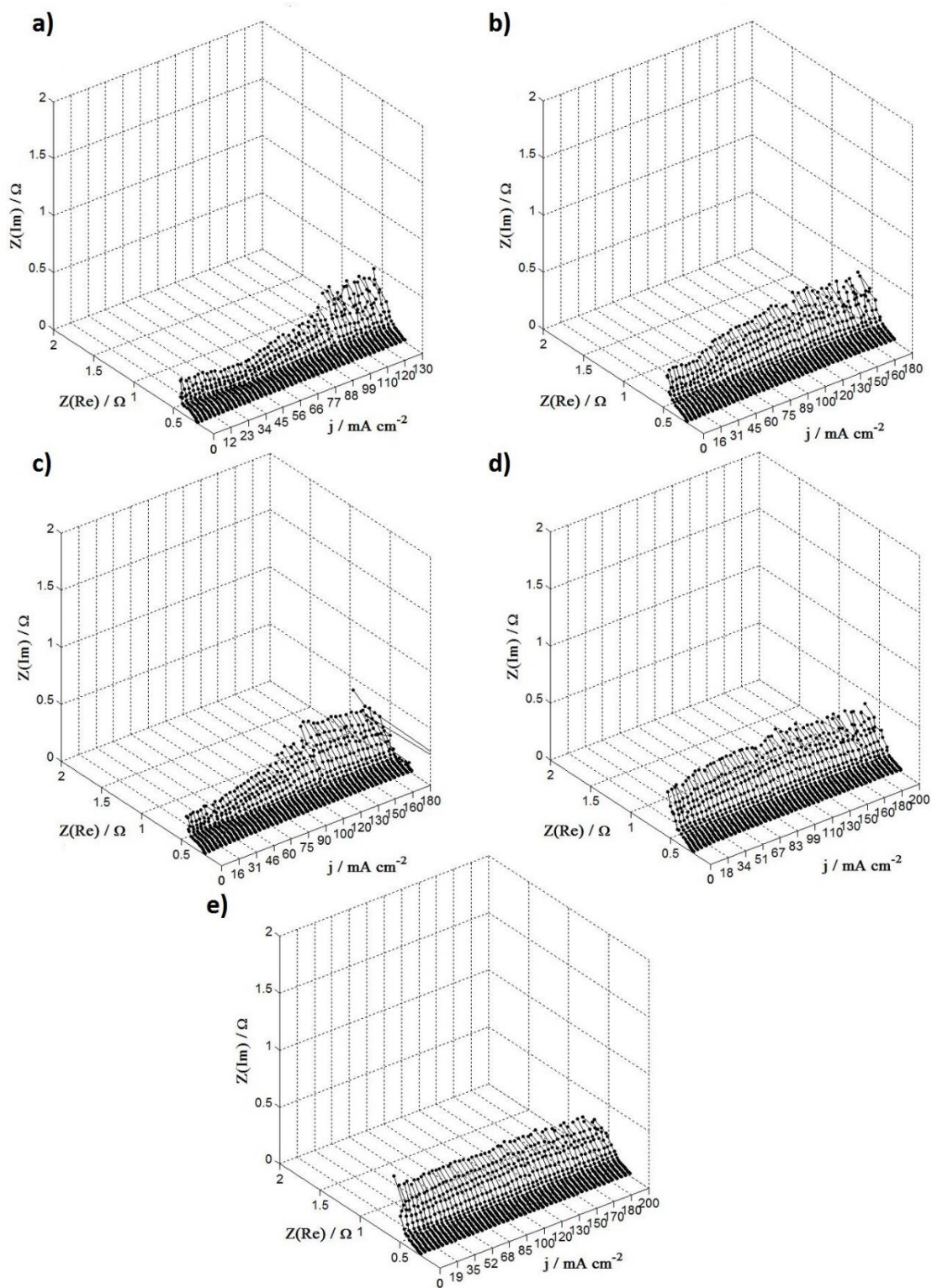
Rys. 35 Zmiany impedancji całego ogniwa pod wpływem obciążenia dla roztworów o określonym stosunku objętościowym (0.5 M  $\text{HCOOH}$  : 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ): a) 1:0 b) 2:1 c) 1:1 d) 1:2 e) 0:1.

Wyniki zmian impedancji całego ogniwa (pomiędzy katodą, a anodą) dla poszczególnych mieszanin ze wzrostem gęstości prądu przedstawiono na Rys. 35. Charakterystyki przebiegu zmian dla poszczególnych roztworów są bardzo zbliżone i zgodnie z przewidywaniami, wraz ze wzrostem obciążenia impedancja ogniwa maleje dla wszystkich roztworów. Jednakże, wraz ze wzrostem zawartości metanolu w mieszaninie, wartości impedancji nieznacznie maleją. Widma przybierają postać spłaszczonych półokręgów, które to wraz ze wzrostem zawartości metanolu w podawanym paliwie ulegają zmniejszeniu. Szczególnie widoczne jest to w przypadku większych obciążeń.

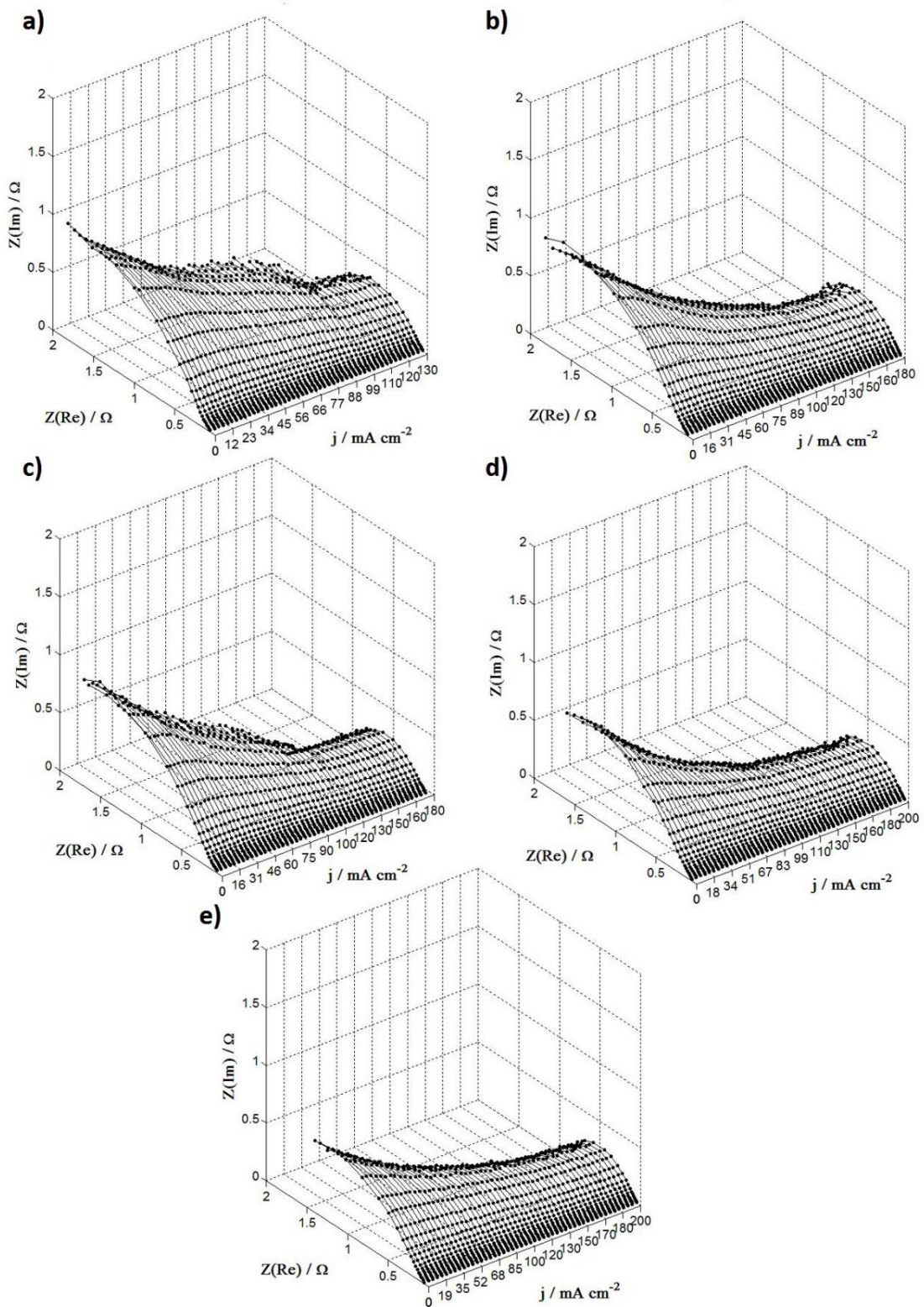
Największe widoczne zmiany występują w przypadku pomiaru samej anody techniką DEIS przy pomocy pseudoreferencyjnej elektrody odniesienia (Rys. 36). Widma impedancyjne przyjmują kształt spłaszczonych półokręgów przy wysokich częstotliwościach oraz przedziałem prostoliniowym przechodzącym odpowiednio w łuk pod wpływem obciążenia przy niskich częstotliwościach. Analiza impedancjogramów wykazuje, iż w przypadku ogniwa zasilanego czystym kwasem mrówkowym, bądź też roztworem ze znacznym jego dodatkiem (Rys. 36a-c), jego dodatek wpływa na zmniejszenie impedancji anody w zakresie niskich obciążeń prądowych. Po przekroczeniu wartości ok.  $60 \text{ mA/cm}^2$  następuje wzrost impedancji, który może świadczyć o zmniejszeniu wydajności reakcji utleniania związanej z niską (bądź zerową) zawartością metanolu w roztworze. Dla roztworów czystego metanolu oraz mieszaniny  $\text{HCOOH}$  1:2  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Rys. 36d-e) impedancja anody w niewielkim stopniu zależy od wzrostu obciążenia. Potwierdza to wcześniejsze wnioski, iż taka ilość kwasu mrówkowego niemal nie wpływa na wydajność ogniwa paliwowego. Wyższe wartości impedancji przy niskich obciążeniach w stosunku do roztworów o większej zawartości kwasu mogą być związane ze stratami aktywacyjnymi w związku z reakcją utleniania metanolu do produktów pośrednich.

Dzięki zastosowaniu techniki, która pozwoliła na jednoczesny pomiar całego ogniwa, jak i anody możliwe było również wyznaczenie impedancji pozostałych elementów ogniwa, na które w głównej mierze składają się katoda oraz membrana. Wyniki przedstawiono na Rys. 37. Kształty i przebiegi widm impedancyjnych są bardzo zbliżone do charakterystyk uzyskanych dla układu globalnego. Mimo wszystko, porównując z wynikami uzyskanymi dla anody, impedancja katody wraz z membraną jest niemal dwukrotnie większa. W związku z powyższym, to ona w głównej mierze może przyczyniać się do spadku wydajności ogniwa [122].





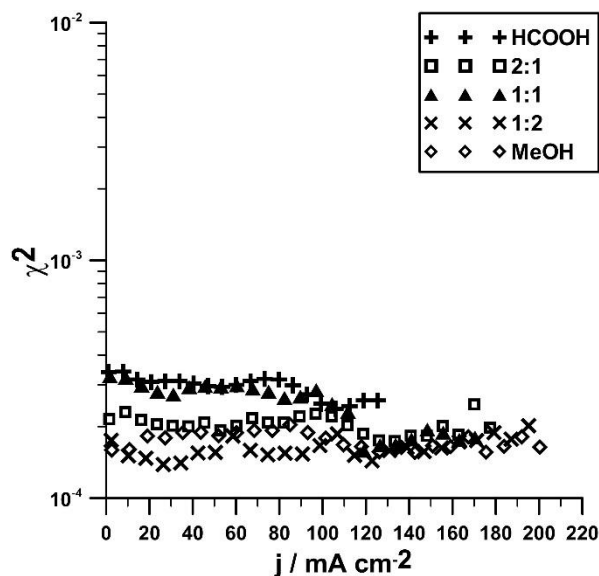
Rys. 36. Zmiany impedancji anody pod wpływem obciążenia dla roztworów o określonym stosunku objętościowym (0.5 M  $\text{HCOOH}$  : 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ): a) 1:0 b) 2:1 c) 1:1 d) 1:2 e) 0:1.



Rys. 37. Zmiany impedancji katody oraz membrany pod wpływem obciążenia dla roztworów o określonym stosunku objętościowym (0.5 M  $\text{HCOOH}$  : 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ):

a) 1:0 b) 2:1 c) 1:1 d) 1:2 e) 0:1.

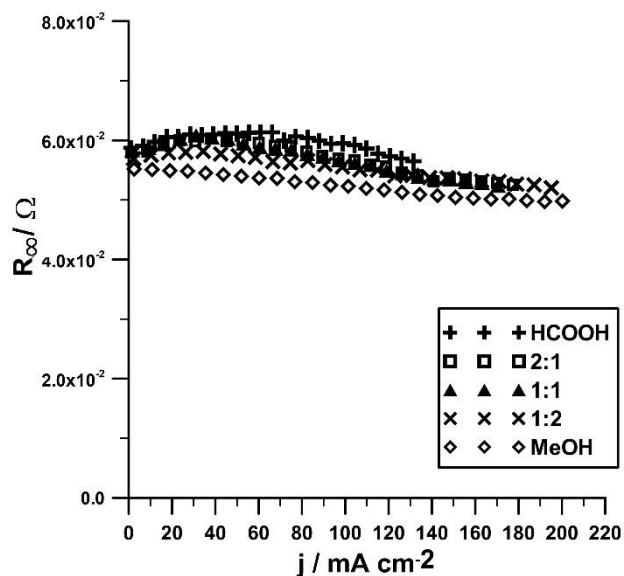
Wyniki impedancyjne katody wraz z elektrolitem zanalizowano przy pomocy zaproponowanego w poprzednim rozdziale obwodu zastępczego i wyniki zmian tych parametrów, w zależności od obciążenia dla różnych roztworów zasilających anodę, przedstawiono na Rys. 38-44.



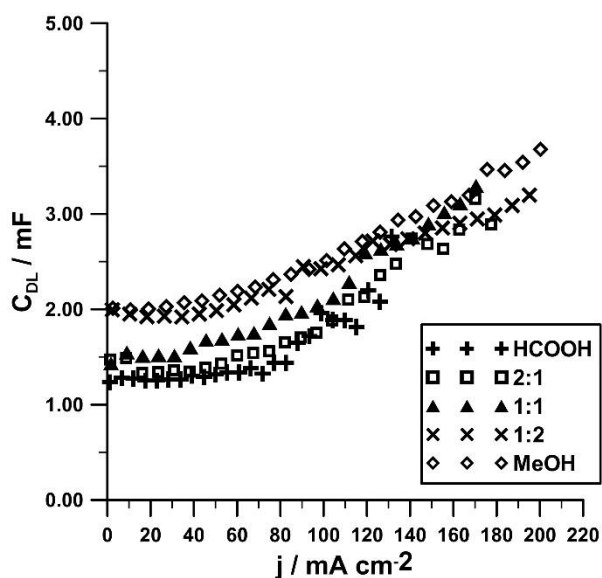
Rys. 38. Zmiana parametru jakości dopasowania  $\chi^2$  wraz ze wzrostem obciążenia dla różnych roztworów o określonym stosunku objętościowym.

Niskie wartości parametru dopasowania  $\chi^2$  (Rys. 38) świadczą o właściwym doborze zastosowanego obwodu zastępczego. Zawierają się one w zakresie  $10^{-4}$ , przy czym niższe wartości uzyskano dla wyższych obciążeń. Jednakże, w celu potwierdzenia należy szczegółowo przyjrzeć się pozostałym zmianom parametrów.

Zmiana rezystancji membrany (Rys. 39) i dyfundującego elektrolitu ze strefy anodowej charakteryzuje niewielka zmiana wraz ze wzrostem obciążenia. Różnica rezystancji pomiędzy roztworami może wynikać z higroskopowych właściwości kwasu mrówkowego, który zmniejsza zjawisko *crossover* przez membranę, a co za tym idzie może przyczyniać się do wzrostu rezystancji membrany.



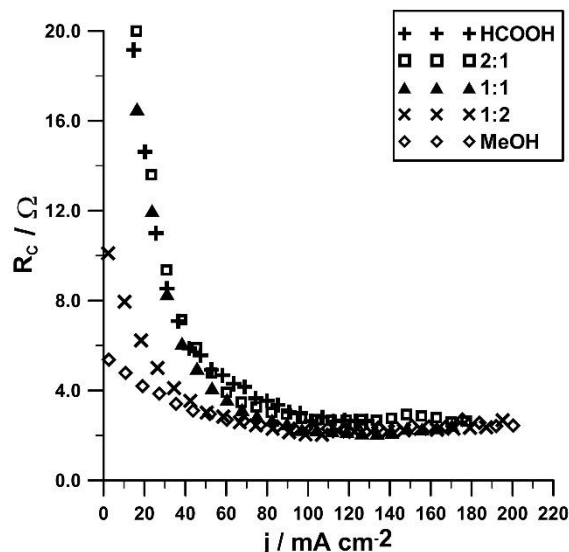
Rys. 39. Zmiana rezystancji membrany i elektrolitu  $R_{\infty}$  ze wzrostem obciążenia dla różnych roztworów o określonym stosunku objętościowym.



Rys. 40. Zmiana pojemności podwójnej warstwy elektrycznej  $C_{DL}$  wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa dla różnych roztworów o określonym stosunku objętościowym

Skład mieszaniny dostarczanej do strefy anodowej ma również wpływ na pojemność katody (Rys. 40) pracującego ogniwa paliwowego zasilanego tlenem. Wraz ze wzrostem ilości kwasu mrówkowego pojemność podwójnej warstwy elektrycznej jest mniejsza w zakresie niższych obciążeń.





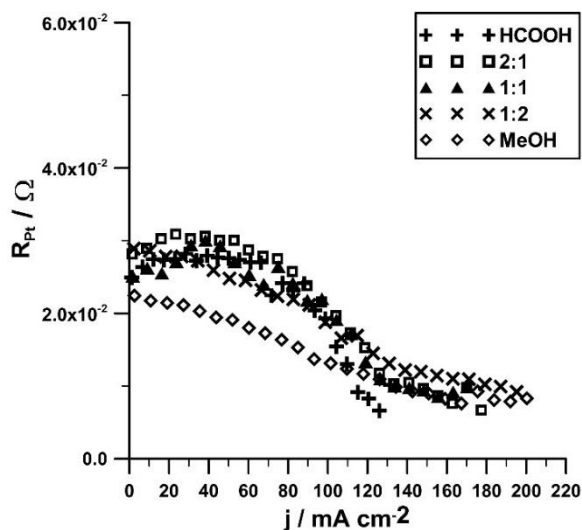
Rys. 41. Zmiana rezystancji przeniesienia ładunku na nośniku węglowym  $R_c$  wraz ze wzrostem obciążenia dla różnych roztworów o określonym stosunku objętościowym.

Wartości rezystancji przeniesienia ładunku na nośniku węglowym  $R_c$  dla wszystkich roztworów dostarczanych do strefy anodowej wraz ze wzrostem obciążenia gwałtownie maleją, po czym ulega stabilizacji (Rys. 41). Gwałtowny spadek następuje do obciążenia ok. 80 mA/cm<sup>2</sup>. Może być on związany z procesem aktywacji reakcji redukcji tlenu. Wraz ze wzrostem ilości metanolu wartości rezystancji przy niskich obciążeniach maleją. Może mieć to związek z pokryciem powierzchniowym przez produkty pośrednie utleniania metanolu, które uległy adsorpcji na katodzie. Z przeprowadzonych badań wynika, że w przypadku kwasu mrówkowego aktywność na katodzie jest znacznie niższa, co może świadczyć o większym pokryciu powierzchni przez tlenek węgla (II) w porównaniu do katody, gdzie ogniwo zasilane było roztworem alkoholu.

Zmiany rezystancji przeniesienia ładunku na katalizatorze *Pt* znajdują się w przedziale 0.01-0.03  $\Omega$  (Rys. 42). Wpływ kwasu mrówkowego na wydajność katalizatora jest tutaj również widoczny. Dla roztworu czystego metanolu charakterystyka zmian wraz ze wzrostem obciążenia przyjmuje charakter liniowy i jest niższa o ok 0.01  $\Omega$  przy niskich potencjałach od roztworów z dodatkiem kwasu mrówkowego. Podobnie jak w przypadku rezystancji przeniesienia ładunku na nośniku, wraz ze wzrostem obciążenia charakterystyki przyjmują zbliżoną zależność. Świadczy to o większym zatruciu powierzchni katalizatora produktami pośrednimi pochodzącymi

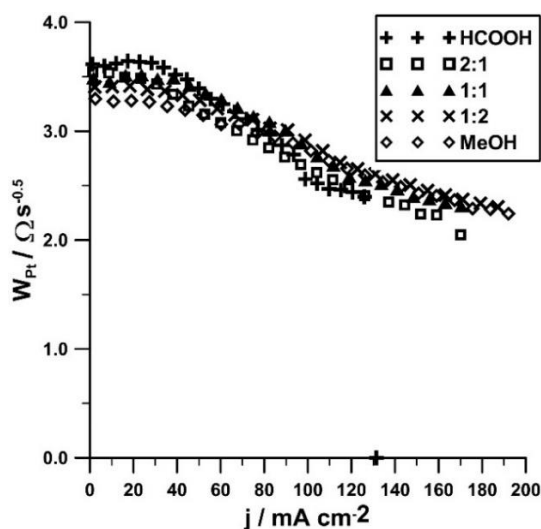


ze strefy anodowej w przypadku zasilania roztworami z dodatkiem  $HCOOH$ , co ogranicza jego aktywność i szybkość procesu redukcji tlenu.



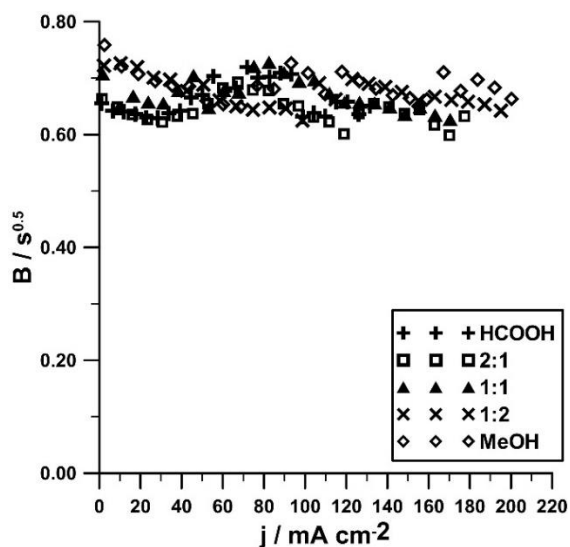
Rys. 42. Zmiana rezystancji przeniesienia ładunku na katalizatorze platynowym  $R_{Pt}$  wraz ze wzrostem obciążenia dla różnych roztworów o określonym stosunku objętościowym.

Porównując wartości rezystancji  $R_C$  i  $R_{Pt}$  można zaobserwować, że rezystancja przeniesienia ładunku na centrach aktywnych jest niemal o 2-rzędę wielkości mniejsza od rezystancji na nośniku, co potwierdza poprawność zastosowanego obwodu zastępczego. Jest to związane z szybkością zachodzącego procesu redukcji tlenu, którego szybkość na nanocząsteczkach platyny jest znacznie wyższa, niżeli na węglu aktywnym.



Rys. 43. Zmiana współczynnika Warburga wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa dla różnych roztworów o określonym stosunku objętościowym.

Charakterystyka zmian parametru Warburga (Rys. 43) dla poszczególnych roztworów zasilających ogniwo jest zbliżona i maleje wraz ze wzrostem obciążenia. Natomiast parametr  $B$  odpowiadający za grubość warstwy dyfuzyjnej (Rys. 44) w całym zakresie obciążenia nie ulega znaczącym zmianom i jest w przybliżeniu stały, a różnice pomiędzy roztworami są niewielkie. Ponownie jak w poprzednim przypadku, z racji zastosowanych minimalnych wartości częstotliwości pobudzenia (500 MHz) nie było możliwe właściwe wyznaczenie parametru Warburga na nośniku węglowym, gdyż nie uległa ona detekcji w tym zakresie.



Rys. 44. Zmiana parametru  $B$  związanego z grubością warstwy dyfuzyjnej wraz ze wzrostem obciążenia ogniwa

W powyższym cyklu badań jednoznacznie stwierdzono, iż procesem determinującym wydajność całego ogniwa jest katoda. Nawet w przypadku zastosowania mieszaniny, gdzie kwas teoretycznie powinien zmniejszać występujący *crossover*, dominującymi procesami mającymi główny wpływ na wydajność ogniwa są procesy zachodzące na pozostałych elementach ogniwa, głównie procesy związane z redukcją tlenu na katodzie oraz transportem przez membranę. Rodzaj paliwa dostarczanego do strefy anodowej ma największe znaczenie w przypadku zakresu niskich gęstości prądu, który odpowiada za procesy aktywacyjne zachodzące w ogniwie. Wyznaczenie charakterystyki katody przy zmiennych parametrach pracy ogniwa jest zatem niezbędnym elementem, by dobrać warunki optymalne dla pracy ogniwa. Mimo, iż widma impedancyjne przyjmują zbliżoną charakterystykę, uzyskane wyniki zmian parametrów obwodu dla różnych zawartości kwasu mrówkowego w roztworze, świadczą o jego jednoznacznym, negatywnym wpływie na wydajność katody. Niezbędnym jest zatem wytworzenie takich materiałów elektrodowych, by w przyszłości

ograniczyć możliwą ścieżkę powstawania produktu pośredniego utleniania metanolu, jakim jest kwas mrówkowy. W sposób znaczący zwiększa on energię aktywacji, a co za tym idzie ma bezpośredni wpływ na wydajność uzyskiwaną przez ogniwo.



## 8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Jedną z metod analizy widm impedancyjnych jest wykorzystanie elektrycznego schematu zastępczego. Jego selekcja jest kluczowym problemem. Najczęściej w wytypowaniu odpowiedniego elektrycznego schematu zastępczego kierujemy się wartością współczynnika korelacji  $\chi^2$ . Nie jest to jednak kryterium wystarczające. Przeprowadzenie pomiarów impedancyjnych w zależności od zmiennej niezależnej takiej jak: temperatura, zmiana potencjału lub prądu pozwala bardziej uwiarygodnić elektryczny schemat zastępczy. Konsekwencją takiego podejścia do kwestii badań impedancyjnych jest możliwość analizy zmian  $\chi^2$  w funkcji zmiennej niezależnej. W całym zakresie zmian zmiennej niezależnej wartość  $\chi^2$  powinna być stała. Dodatkowo elementy elektryczne tworzące schemat zastępczy muszą posiadać jednoznaczny sens fizykochemiczny.

Technika Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS) sprzężona z techniką stałoprądową oraz umiejscowienie dodatkowej elektrody pseudoreferencyjnej pozwoliło na szczegółową analizę zachowania katody ogniwa paliwowego w rzeczywistych warunkach pracy. W przypadku klasycznych metod, takich jak EIS nie było to możliwe. Dowiedziono, że obwody zaproponowane w literaturze jedynie w ograniczony sposób opisują procesy zachodzące na katodzie. Nie odzwierciedlają one również w sposób kompletny i bez zastrzeżeń procesów katodowych. Na podstawie pojedynczej analizy nie jesteśmy w stanie w sposób jednoznaczny ocenić, który z obwodów jest prawidłowy. Wykorzystany element stałofazowy *CPE* wpływa pozytywnie na wartość jakości dopasowania modelu do wyników eksperymentalnych. Nie zawsze jednak użycie elementu stałofazowego jest uzasadnione. Jak dowiedziono w niniejszej pracy element *CPE* ma wpływ na wartości pozostałych parametrów elektrycznych tworzących elektryczny schemat zastępczy. Wartości rezystancji  $R_\infty$  znacznie zmieniają się w zależności od tego czy zastosujemy element *CPE* czy też *C*. Każdy z przedstawionych schematów prowadzi do różnych wartości poszczególnych parametrów. Do tej pory opierano się głównie na doborze obwodu zastępczego powołując się głównie na współczynnik korelacji  $\chi^2$ . Jednakże opieranie się jedynie na parametrze  $\chi^2$  nie jest prawidłowym rozwiązaniem.

W związku z powyższym zaproponowano własny obwód zastępczy. Uwzględniono w nim procesy zachodzące na katalizatorze platynowym, jak i możliwe procesy zachodzące na nośniku węglowym. Opisane za pomocą prostych obwodów Randlesa obszary w sposób szczegółowy pozwalają na interpretację zmian



poszczególnych parametrów. Sens fizykochemiczny tych zmian został zachowany. Możliwym było również uzyskanie wysokiego stopnia dopasowania mimo zastosowania elementu pojemnościowego, który można przypisać konkretnemu procesowi. Wartości rezystancji przeniesienia ładunku na katalizatorze i na warstwie węglowej sugerują, iż procesem determinującym jest proces zachodzący na warstwie katalitycznej. Możliwy jest również bezpośredni wpływ *crossoveru* na powyższe zmiany.

Dynamiczne zmiany obciążenia dla różnych temperatur wykazały silny wpływ temperatury na efektywność katody. Największe zmiany zaobserwowano dla procesu przeniesienia ładunku na nośniku węglowym oraz na zmianie pojemności podwójnej warstwy elektrycznej. Zmiany te mogą być wywołane różnym stopniem pokrycia powierzchni katody tlenkiem węgla (II) pochodzącym z procesu utleniania metanolu dyfundującego przez membranę w procesie *crossover*. Jednakże, na wydajność katody największy wpływ ma proces przeniesienia ładunku na katalizatorze, który determinuje wydajność tej elektrody. Niezbędny jest zatem dobór odpowiedniego materiału zwiększający szybkość procesu redukcji tlenu, posiadający mniejsze powinowactwo do produktów pośrednich utleniania metanolu oraz posiadający lepsze rozproszenie nanocząsteczek na nośniku.

Wyniki uzyskane za pomocą woltamperometrii dla badań nad wpływem kwasu mrówkowego dostarczanego do strefy anodowej ogniwa DMFC są bezpośrednio sprzężone z wynikami uzyskanymi na impedancjogramach. Najbardziej stabilną charakterystykę przyjmuje anoda zasilana roztworem alkoholu, oraz zasilana roztworem o dwukrotnie większej jego ilości w stosunku do kwasu. Dowiedziono jednak, że dodanie kwasu mrówkowego, który teoretycznie powinien zmniejszać występujący *crossover*, znacząco wpływa na pozostałe procesy zachodzące na pozostałych elementach ogniwa, głównie procesy związane z redukcją tlenu na katodzie oraz transportem przez membranę. Jednoznacznie stwierdzono, że procesem determinującym wydajność ogniwa nadal pozostaje proces redukcji tlenu na katodzie. Rodzaj paliwa dostarczanego do strefy anodowej ma największy wpływ na charakterystykę katody w przypadku niskich gęstości prądu. Jest to związane z zatruciem powierzchni katody przez produkty pośrednie utleniania nośnika wodoru dostarczanego do anody. Niezbędnym jest zatem wykonanie elektrod z takich materiałów, by w przyszłości ograniczyć możliwą ścieżkę powstawania produktu pośredniego utleniania metanolu, jakim jest kwas mrówkowy.

Mimo zastosowania do każdego cyklu badań systemu elektrod membranowych (MEA) pochodzącego od tego samego dostawcy komercyjnego można zaobserwować znaczne różnice w charakterystyce zmian oraz wydajności poszczególnych elektrod.

Różnice mogą wynikać z różnego sposobu wytwarzania, niewielkich różnic w sposobie nakładania katalizatora itp. Świadczy to o niezbędnej kontroli wszystkich elementów ogniwa przed jego wykorzystaniem do celów komercyjnych.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Vlysidis, M. Binns, C. Webb, C. Theodoropoulos, Glycerol utilisation for the production of chemicals: Conversion to succinic acid, a combined experimental and computational study, *Biochem. Eng. J.* 58–59 (2011) 1–11. doi:10.1016/j.bej.2011.07.004.
- [2] J. Twidell, T. Weir, No Title, in: *Renew. Energy Resour.*, E&FN SPON. London University Press Cambridge, 1996.
- [3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications, *ChemPhysChem.* 1 (2000) 162–193. doi:10.1002/1439-7641(20001215)1:4<162::AID-CPHC162>3.0.CO;2-Z.
- [4] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270. doi:10.1021/cr020730k.
- [5] F. Barbir, PEM Fuel Cells, in: N. Sammes (Ed.), *Fuel Cell Technol. Reach. Towar. Commer.*, Springer London, London, 2006: pp. 27–51. doi:10.1007/1-84628-207-1\_2.
- [6] J. Larminie, A. Dicks, J. Larminie, A. Dicks, Proton Exchange Membrane Fuel Cells, in: *Fuel Cell Syst. Explain.*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003: pp. 67–119. doi:10.1002/9781118878330.ch4.
- [7] M. Paidar, V. Fateev, K. Bouzek, Membrane electrolysis- History, current status and perspective, *Electrochim. Acta.* 209 (2016) 737–756. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.209.
- [8] S. Gottesfeld, T.A. Zawodzinski, Polymer Electrolyte Fuel Cells, in: *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997: pp. 195–301. doi:10.1002/9783527616794.ch4.
- [9] A. Havranek, K. Klafki, K. Wippermann, The influence of the catalyst loading and the ionomer content on the performance of DMFC anodes, in: 2001. <http://user.fz-juelich.de/record/27298>.
- [10] X. Xue, C. Bock, L. Birry, B.R. MacDougall, The Influence of Pt Loading, Support and Nafion Content on the Performance of Direct Methanol Fuel Cells: Examined on the Example of the Cathode, *Fuel Cells.* 11 (2011) 286–300. doi:10.1002/fuce.200900204.
- [11] M.C. Denis, M. Lefevre, D. Guay, J.P. Dodelet, Pt-Ru catalysts prepared by high energy ball-milling for PEMFC and DMFC: Influence of the synthesis conditions, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5142–5154. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.045.
- [12] W. Zheng, A. Suominen, A. Tuominen, Discussion on the Challenges of DMFC Catalyst Loading Process for Mass Production, *Energy Procedia.* 28 (2012) 78–87. doi:10.1016/j.egypro.2012.08.042.
- [13] A.A. Balandin, Modern State of the Multiplet Theor of Heterogeneous Catalysis, in: 1969: pp. 1–210. doi:10.1016/S0360-0564(08)60029-2.
- [14] O.T. Holton, J.W. Stevenson, The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Platin. Met. Rev.* 57 (2013).
- [15] A. El-kharouf, T.J. Mason, D.J.L. Brett, B.G. Pollet, Ex-situ characterisation of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 218 (2012) 393–404. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.06.099.

- [16] M. Bello, S.M.J. Zaidi, A. Al-Ahmed, S. Basu, D.-H. Park, K.S. Lakhi, A. Vinu, Pt-Ru nanoparticles functionalized mesoporous carbon nitride with tunable pore diameters for DMFC applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 252 (2017) 50–58. doi:10.1016/j.micromeso.2017.06.021.
- [17] P.A. Garcia-Salaberri, M. Vera, On the effects of assembly compression on the performance of liquid-feed DMFCs under methanol-limiting conditions: A 2D numerical study, *J. Power Sources.* 285 (2015) 543–558. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.112.
- [18] R.K. Mallick, S.B. Thombre, Performance of passive DMFC with expanded metal mesh current collectors, *Electrochim. Acta.* 243 (2017) 299–309. doi:10.1016/j.electacta.2017.04.113.
- [19] R. Baronia, J. Goel, S. Tiwari, P. Singh, D. Singh, S.P. Singh, S.K. Singhal, Efficient electro-oxidation of methanol using PtCo nanocatalysts supported reduced graphene oxide matrix as anode for DMFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 10238–10247. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.011.
- [20] B.C. Ong, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, U.A. Hasran, Applications of graphene nano-sheets as anode diffusion layers in passive direct methanol fuel cells (DMFC), *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 9252–9261. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.094.
- [21] A. Ozden, M. Ercelik, D. Ouellette, C.O. Colpan, H. Ganjehsarabi, F. Hamdullahpur, Designing, modeling and performance investigation of bio-inspired flow field based DMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2017). doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.007.
- [22] N.S. Vasile, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, Effects of the current density distribution on a single-cell DMFC by tuning the anode catalyst in layers of gradual loadings: Modelling and experimental approach, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 722–741. doi:10.1016/j.cej.2017.04.060.
- [23] J. Ko, K. Kang, S. Park, W.-G. Kim, S.-H. Lee, H. Ju, Effect of design of multilayer electrodes in direct methanol fuel cells (DMFCs), *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 1571–1579. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.04.069.
- [24] T. Mennola, Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack, *J. Power Sources.* 112 (2002) 261–272. doi:10.1016/S0378-7753(02)00391-9.
- [25] P. Hartmann, D. Gerteisen, Local degradation analysis of a real long-term operated DMFC stack MEA, *J. Power Sources.* 219 (2012) 147–154. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.048.
- [26] D. Gerteisen, Transient and steady-state analysis of catalyst poisoning and mixed potential formation in direct methanol fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 6719–6731. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.04.004.
- [27] M. LIU, J. WANG, S. WANG, X. XIE, T. ZHOU, V.K. Mathur, On-line Measurement for Ohmic Resistance in Direct Methanol Fuel Cell by Current Interruption Method, *Chinese J. Chem. Eng.* 18 (2010) 843–847. doi:10.1016/S1004-9541(09)60137-3.
- [28] D. Chakraborty, I. Chorkendorff, T. Johannessen, Metamorphosis of the mixed phase PtRu anode catalyst for direct methanol fuel cells after exposure of methanol: In situ and ex situ characterizations, *J. Power Sources.* 173 (2007) 110–120. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.057.
- [29] R. Escudero-Cid, P. Hernandez-Fernandez, J.C. Perez-Flores, S. Rojas, S. Garcia-Rodriguez, E. Fatis, P. Ocín, Analysis of performance losses of direct methanol fuel cell with methanol tolerant PtCoRu/C cathode electrode, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 7119–7130.

doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.158.

- [30] G. Xu, J.M. LaManna, J.T. Clement, M.M. Mench, Direct measurement of through-plane thermal conductivity of partially saturated fuel cell diffusion media, *J. Power Sources*. 256 (2014) 212–219. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.015.
- [31] A. Santasalo-Aarnio, S. Hietala, T. Rauhala, T. Kallio, In and ex situ characterization of an anion-exchange membrane for alkaline direct methanol fuel cell (ADMFC), *J. Power Sources*. 196 (2011) 6153–6159. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.028.
- [32] G. Liu, Z. Pan, W. Li, K. Yu, G. Xia, Q. Zhao, S. Shi, G. Hu, C. Xiao, Z. Wei, The effect of titanium nickel nitride decorated carbon nanotubes-reduced graphene oxide hybrid support for methanol oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 410 (2017) 70–78. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.075.
- [33] X. Mu, Z. Xu, Y. Xie, H. Mi, J. Ma, Pt nanoparticles supported on Co embedded coal-based carbon nanofiber for enhanced electrocatalytic activity towards methanol electro-oxidation, *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 374–380. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.008.
- [34] F. Alcaide, G. Álvarez, P.L. Cabot, R. Genova-Koleva, H.-J. Grande, O. Miguel, Effect of the solvent in the catalyst ink preparation on the properties and performance of unsupported PtRu catalyst layers in direct methanol fuel cells, *Electrochim. Acta.* 231 (2017) 529–538. doi:10.1016/j.electacta.2017.02.127.
- [35] C.Y. Du, T.S. Zhao, W.W. Yang, Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC: A half-cell investigation, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5266–5271. doi:10.1016/j.electacta.2007.01.089.
- [36] G. Liu, X. Li, H. Wang, X. Liu, M. Chen, J.Y. Woo, J.Y. Kim, X. Wang, J.K. Lee, Design of 3-electrode system for in situ monitoring direct methanol fuel cells during long-time running test at high temperature, *Appl. Energy*. 197 (2017) 163–168. doi:10.1016/j.apenergy.2017.04.016.
- [37] X. Jie, Z.-G. Shao, J. Hou, G. Sun, B. Yi, The influence of sodium ion as a potential fuel impurity on the direct methanol fuel cells, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4783–4788. doi:10.1016/j.electacta.2010.03.035.
- [38] T. V. Reshetenko, H.-T. Kim, H.-J. Kweon, Modification of cathode structure by introduction of CNT for air-breathing DMFC, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3043–3049. doi:10.1016/j.electacta.2007.11.021.
- [39] O. Guillen-Villafuerte, G. Garcia, R. Guil-Lopez, E. Nieto, J.L. Rodriguez, J.L.G. Fierro, E. Pastor, Carbon monoxide and methanol oxidations on Pt/X@MoO<sub>3</sub>/C (X=%Mo<sub>2</sub>C, MoO<sub>2</sub>, MoO) electrodes at different temperatures, *J. Power Sources*. 231 (2013) 163–172. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.099.
- [40] C.-S. Chen, F.-M. Pan, Effects of the PdO nanoflake support on electrocatalytic activity of Pt nanoparticles toward methanol oxidation in acidic solutions, *J. Power Sources*. 208 (2012) 9–17. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.009.
- [41] W. Yuan, Y. Zhang, N. Zhang, C. Yin, X. Zhang, X. Liu, Carbon riveted Pt-MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide anode catalyst for DMFC, 2017. doi:10.1016/j.catcom.2017.06.030.
- [42] Q. Mao, U. Krewer, Sensing methanol concentration in direct methanol fuel cell with total harmonic

- distortion: Theory and application, *Electrochim. Acta.* 68 (2012) 60–68. doi:10.1016/j.electacta.2012.02.018.
- [43] Q. Mao, U. Krewer, R. Hanke-Rauschenbach, Total harmonic distortion analysis for direct methanol fuel cell anode, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1517–1519. doi:10.1016/j.elecom.2010.08.022.
- [44] E. Ramschak, V. Peinecke, P. Prenninger, T. Schaffer, V. Hacker, Detection of fuel cell critical status by stack voltage analysis, *J. Power Sources.* 157 (2006) 837–840. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.009.
- [45] S. Thomas, S.C. Lee, A.K. Sahu, S. Park, Online health monitoring of a fuel cell using total harmonic distortion analysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4558–4565. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.180.
- [46] M. Boinet, D. Marlot, J.C. Lenain, S. Maximovitch, F. Dalard, R.P. Nogueira, First results from coupled acousto-ultrasonics and electrochemical noise techniques applied to gas evolving electrodes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2174–2178. doi:10.1016/j.elecom.2007.05.026.
- [47] F. Huet, R.P. Nogueira, P. Lailier, L. Torcheux, Investigation of the high-frequency resistance of a lead-acid battery, *J. Power Sources.* 158 (2006) 1012–1018. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.026.
- [48] B. Legros, P.-X. Thivel, Y. Bultel, R.P. Nogueira, First results on PEMFC diagnosis by electrochemical noise, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1514–1516. doi:10.1016/j.elecom.2011.10.007.
- [49] E.S. Denisov, Y.K. Evdokimov, S. Martemianov, A. Thomas, N. Adiutantov, Electrochemical Noise as a Diagnostic Tool for PEMFC, *Fuel Cells.* 17 (2017) 225–237. doi:10.1002/face.201600077.
- [50] K.T. Koshekov, Y.N. Klikushin, V.Y. Kobenko, Y.K. Evdokimov, A. V Demyanenko, Fuel Cell Diagnostics Using Identification Measurement Theory, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 11 (2014) 51003–51009. <http://dx.doi.org/10.1115/1.4027395>.
- [51] T. V Nguyen, R.E. White, A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2178–2186. doi:10.1149/1.2220792.
- [52] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2334–2342. doi:10.1149/1.2085971.
- [53] A. Hamnett, Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catal. Today.* 38 (1997) 445–457. doi:10.1016/S0920-5861(97)00054-0.
- [54] T. Iwasita, W. Vielstich, On-line mass spectroscopy of volatile products during methanol oxidation at platinum in acid solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 201 (1986) 403–408. doi:10.1016/0022-0728(86)80064-X.
- [55] C.L. Childers, H. Huang, C. Korzeniewski, Formaldehyde Yields from Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon-Supported Platinum Catalysts, *Langmuir.* 15 (1999) 786–789. doi:10.1021/la980798o.
- [56] S. Sriramulu, T.D. Jarvi, E.M. Stuve, A kinetic analysis of distinct reaction pathways in methanol electrocatalysis on Pt(111), *Electrochim. Acta.* 44 (1998) 1127–1134. doi:10.1016/S0013-4686(98)00215-1.



- [57] T.D. Jarvi, S. Sriramulu, E.M. Stuve, Potential Dependence of the Yield of Carbon Dioxide from Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Platinum(100), *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 3649–3652. doi:10.1021/jp9629248.
- [58] J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharan, S.A. Weeks, Methanol oxidation on unsupported and carbon supported Pt + Ru anodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 240 (1988) 133–145. doi:10.1016/0022-0728(88)80318-8.
- [59] W. Chrzanowski, *Badania mechanizmu reakcji elektrotleniania metanolu na elektrodach platynowych i platynowo-rutenowych z uwzględnieniem krystalograficznej orientacji powierzchni elektrody*, Wydaw. PG, 2000. <https://books.google.pl/books?id=txgtGwAACAAJ>.
- [60] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, G. Singh, K.S. Kim, Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells, *Nano Energy.* 2 (2013) 553–578. doi:10.1016/j.nanoen.2013.06.009.
- [61] N.M. Marković, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, X. Jiang, I. Villegas, M.J. Weaver, Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 91–98. doi:10.1016/0013-4686(94)00241-R.
- [62] P. Kolla, A. Smirnova, Methanol oxidation on hybrid catalysts: PtRu/C nanostructures promoted with cerium and titanium oxides, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 15152–15159. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.096.
- [63] J. Jiang, A. Kucernak, Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid, *J. Electroanal. Chem.* 520 (2002) 64–70. doi:10.1016/S0022-0728(01)00739-2.
- [64] Z. WANG, K. QIU, Electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum nanoparticle electrode deposited on the nichrome substrate, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1075–1081. doi:10.1016/j.elecom.2006.04.014.
- [65] M. Jing, L. Jiang, B. Yi, G. Sun, Comparative study of methanol adsorption and electro-oxidation on carbon-supported platinum in acidic and alkaline electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 688 (2013) 172–179. doi:10.1016/j.jelechem.2012.10.028.
- [66] Z.-B. Wang, Y.-Y. Chu, A.-F. Shao, P.-J. Zuo, G.-P. Yin, Electrochemical impedance studies of electrooxidation of methanol and formic acid on Pt/C catalyst in acid medium, *J. Power Sources.* 190 (2009) 336–340. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.008.
- [67] J. Jiang, A. Kucernak, Solid polymer electrolyte membrane composite microelectrode investigations of fuel cell reactions. II: voltammetric study of methanol oxidation at the nanostructured platinum microelectrode|Nafion® membrane interface, *J. Electroanal. Chem.* 576 (2005) 223–236. doi:10.1016/j.jelechem.2004.10.019.
- [68] N. Nakagawa, Y. Xiu, Performance of a direct methanol fuel cell operated at atmospheric pressure, *J. Power Sources.* 118 (2003) 248–255. doi:10.1016/S0378-7753(03)00090-9.
- [69] J.C. Amphlett, B.A. Peppley, E. Halliop, A. Sadiq, The effect of anode flow characteristics and temperature on the performance of a direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 96 (2001) 204–213. doi:10.1016/S0378-7753(01)00490-6.
- [70] J.-P. Diard, N. Glandut, P. Landaud, B. Le Gorrec, C. Montella, A method for determining anode and

cathode impedances of a direct methanol fuel cell running on a load, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 555–562. doi:10.1016/S0013-4686(02)00722-3.

- [71] S. Uhm, S.T. Chung, J. Lee, Characterization of direct formic acid fuel cells by Impedance Studies: In comparison of direct methanol fuel cells, *J. Power Sources.* 178 (2008) 34–43. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.016.
- [72] A.M. Castro Luna, A. Bonesi, W.E. Triaca, V. Baglio, V. Antonucci, A.S. Aricò, Pt–Fe cathode catalysts to improve the oxygen reduction reaction and methanol tolerance in direct methanol fuel cells, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 643–649. doi:10.1007/s10008-007-0334-0.
- [73] N. Markovic, P.. Ross, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 117–229. doi:10.1016/S0167-5729(01)00022-X.
- [74] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904–3951. doi:10.1021/cr050182l.
- [75] C. Lo Vecchio, C. Alegre, D. Sebastián, A. Stassi, S.A. Aricò, V. Baglio, Investigation of Supported Pd-Based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: Performance, Durability and Methanol Tolerance, *Mater. .* 8 (2015). doi:10.3390/ma8125438.
- [76] K. Prater, The renaissance of the solid polymer fuel cell, *J. Power Sources.* 29 (1990) 239–250. doi:10.1016/0378-7753(90)80023-7.
- [77] I.D. Raistrick, Impedance studies of porous electrodes, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1579–1586. doi:10.1016/0013-4686(90)80013-E.
- [78] T.E. Springer, I.D. Raistrick, Electrical Impedance of a Pore Wall for the Flooded-Agglomerate Model of Porous Gas-Diffusion Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1594–1603. doi:10.1149/1.2096975.
- [79] M. Ciureanu, R. Roberge, Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 3531–3539. doi:10.1021/jp003273p.
- [80] A.A. Kulikovskiy, Analysis of Damjanović kinetics of the oxygen reduction reaction: Stability, polarization curve and impedance spectra, *J. Electroanal. Chem.* 738 (2015) 130–137. doi:10.1016/j.jelechem.2014.11.014.
- [81] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 587–599. doi:10.1149/1.1836485.
- [82] V.. Paganin, C.L.. Oliveira, E.. Ticianelli, T.. Springer, E.. Gonzalez, Modelisticinterpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3761–3766. doi:10.1016/S0013-4686(98)00135-2.
- [83] N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Müller, M. Lang, Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3785–3793.

doi:10.1016/S0013-4686(98)00138-8.

- [84] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1–7. doi:10.1007/BF01093004.
- [85] C. Marr, X. Li, Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources.* 77 (1999) 17–27. doi:10.1016/S0378-7753(98)00161-X.
- [86] M.S. Kondratenko, M.O. Gallyamov, A.R. Khokhlov, Performance of high temperature fuel cells with different types of PBI membranes as analysed by impedance spectroscopy, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 2596–2602. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.087.
- [87] M. Markiewicz, C. Zalitis, A. Kucernak, Performance measurements and modelling of the ORR on fuel cell electrocatalysts - the modified double trap model, *Electrochim. Acta.* 179 (2015) 126–136. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.066.
- [88] T. Schulz, C. Weinmuller, M. Nabavi, D. Poulikakos, Electrochemical impedance spectroscopy analysis of a thin polymer film-based micro-direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7548–7558. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.008.
- [89] S. Cruz-Manzo, R. Chen, A generic electrical circuit for performance analysis of the fuel cell cathode catalyst layer through electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 694 (2013) 45–55. doi:10.1016/j.jelechem.2013.01.037.
- [90] M. Javaheri, Investigating the influence of Pd situation (as core or shell) in synthesized catalyst for ORR in PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 6661–6671. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.030.
- [91] A. Seifitokaldani, O. Savadogo, M. Perrier, Stability and catalytic activity of titanium oxy-nitride catalyst prepared by in-situ urea-based sol-gel method for the oxygen reduction reaction (ORR) in acid medium, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 10427–10438. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.002.
- [92] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama, Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, *J. Power Sources.* 159 (2006) 905–913. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.035.
- [93] M. Boillot, C. Bonnet, N. Jatroudakis, P. Carre, S. Didierjean, F. Lapique, Effect of Gas Dilution on PEM Fuel Cell Performance and Impedance Response, *Fuel Cells.* 6 (2006) 31–37. doi:10.1002/fuce.200500101.
- [94] M.G. Hosseini, P. Zardari, Electrocatalytical study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt/Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Appl. Surf. Sci.* 345 (2015) 223–231. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.146.
- [95] S.M. Rezaei Niya, M. Hoorfar, Process modeling of electrodes in proton exchange membrane fuel cells, *J. Electroanal. Chem.* 747 (2015) 112–122. doi:10.1016/j.jelechem.2015.04.015.
- [96] M. Mamlouk, K. Scott, Analysis of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 5493–5512. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.056.
- [97] P. Piela, R. Fields, P. Zelenay, Electrochemical Impedance Spectroscopy for Direct Methanol Fuel

- Cell Diagnostics, *J. Electrochem. Soc.* . 153 (2006) A1902–A1913. doi:10.1149/1.2266623.
- [98] W. Zhang, T. Maruta, S. Shironita, M. Umeda, Anode and cathode degradation in a PEFC single cell investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 131 (2014) 245–249. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.054.
- [99] Y. Fu, S. Poizeau, A. Bertei, C. Qi, A. Mohanram, J.D. Pietras, M.Z. Bazant, Heterogeneous electrocatalysis in porous cathodes of solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta.* 159 (2015) 71–80. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.120.
- [100] Y. Zhu, W.H. Zhu, B.J. Tatarchuk, Performance comparison between high temperature and traditional proton exchange membrane fuel cell stacks using electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources.* 256 (2014) 250–257. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.049.
- [101] Y. Wang, G.G. Liu, M. Wang, G.G. Liu, J. Li, X. Wang, Study on stability of self-breathing DMFC with EIS method and three-electrode system, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 9000–9007. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.033.
- [102] D. Qu, Investigation of oxygen reduction on activated carbon electrodes in alkaline solution, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1296–1301. doi:10.1016/j.carbon.2007.01.013.
- [103] J. Han, H. Liu, Real time measurements of methanol crossover in a DMFC, *J. Power Sources.* 164 (2007) 166–173. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.105.
- [104] K. Scott, W.. Taama, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 83 (1999) 204–216. doi:10.1016/S0378-7753(99)00303-1.
- [105] H. Dohle, J. Divisek, J. Mergel, H.. Oetjen, C. Zingler, D. Stolten, Recent developments of the measurement of the methanol permeation in a direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 105 (2002) 274–282. doi:10.1016/S0378-7753(01)00953-3.
- [106] P.R. Resnick, W.G. Grot, No Title, 4, 1978.
- [107] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, *J. Power Sources.* 86 (2000) 111–116. doi:10.1016/S0378-7753(99)00407-3.
- [108] C.Y. Du, T.S. Zhao, C. Xu, Simultaneous oxygen-reduction and methanol-oxidation reactions at the cathode of a DMFC: A model-based electrochemical impedance spectroscopy study, *J. Power Sources.* 167 (2007) 265–271. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.02.048.
- [109] K.-J. Jeong, C.M. Miesse, J.-H. Choi, J. Lee, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.-H. Lim, T.G. Lee, Fuel crossover in direct formic acid fuel cells, *J. Power Sources.* 168 (2007) 119–125. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.02.062.
- [110] T. Tsujiguchi, T. Iwakami, S. Hirano, N. Nakagawa, Water transport characteristics of the passive direct formic acid fuel cell, *J. Power Sources.* 250 (2014) 266–273. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.094.
- [111] X. Ren, S. Gottesfeld, Electro-osmotic Drag of Water in Poly(perfluorosulfonic acid) Membranes, *J. Electrochem. Soc.* . 148 (2001) A87–A93. doi:10.1149/1.1344521.

- [112] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes, *J. Electrochem. Soc.* . 140 (1993) 1041–1047. doi:10.1149/1.2056194.
- [113] K. Darowicki, E. Janicka, P. Slepski, Study of Direct Methanol Fuel Cell Process Dynamics Using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, 7 (2012) 12090–12097.
- [114] 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) 3539–3549. doi:10.1007/s10008-012-1825-1.
- [115] L. Gawel, L. Nieuzyła, G. Nawrat, K. Darowicki, P. Slepski, Impedance monitoring of corrosion degradation of plasma electrolytic oxidation coatings (PEO) on magnesium alloy, *J. Alloys Compd.* (2017). doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.120.
- [116] J. Ryl, L. Gawel, M. Cieslik, H. Gerengi, G. Lentka, P. Slepski, Instantaneous Impedance Analysis of Non-Stationary Corrosion Process: a Case Study of Carbon Steel in 1M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 6908–6919. doi:10.20964/2017.07.15.
- [117] K. Darowicki, P. Slepski, M. Szociński, Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings, *Prog. Org. Coatings.* 52 (2005) 306–310. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.06.007.
- [118] J. Ryl, A. Zielinski, L. Burczyk, R. Bogdanowicz, T. Ossowski, K. Darowicki, Chemical-Assisted Mechanical Lapping of Thin Boron-Doped Diamond Films: A Fast Route Toward High Electrochemical Performance for Sensing Devices, *Electrochim. Acta.* 242 (2017) 268–279. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.027.
- [119] B. BOUKAMP, A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics.* 20 (1986) 31–44. doi:10.1016/0167-2738(86)90031-7.
- [120] K. Darowicki, L. Gawel, Impedance Measurement and Selection of Electrochemical Equivalent Circuit of a Working PEM Fuel Cell Cathode, *Electrocatalysis.* 8 (2017). doi:10.1007/s12678-017-0363-0.
- [121] R. de Levie, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering Volume 6*, Interscience Publishers, New York; London; Sydney, 1967.
- [122] E. Janicka, *Kompleksowa impedancyjna charakterystyka pracy ogniw paliwowych: rozprawa doktorska*, Politechnika Gdańska, 2014. oai:dbc.gda.pl:50482.



## SPIS DOROBKU NAUKOWEGO DOKTORANTA

### Publikacje:

- K. Darowicki, L. Gawel, Impedance Measurement and Selection of Electrochemical Equivalent Circuit of a Working PEM Fuel Cell Cathode, *Electrocatalysis*. 8 (2017). doi:10.1007/s12678-017-0363-0.
- L. Gawel, L. Nieuzyła, G. Nawrat, K. Darowicki, P. Slepski, Impedance monitoring of corrosion degradation of plasma electrolytic oxidation coatings (PEO) on magnesium alloy, *J. Alloys Compd.* (2017). doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.120.
- J. Ryl, L. Gawel, M. Cieslik, H. Gerengi, G. Lentka, P. Slepski, Instantaneous Impedance Analysis of Non-Stationary Corrosion Process: a Case Study of Carbon Steel in 1M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 6908–6919. doi:10.20964/2017.07.15.

### Wystąpienia naukowe:

- 58 Zjazd Naukowy PTChem w Gdańsku- wystąpienie ustne „Impedancyjna charakterystyka katody ogniwa paliwowego typu PEM”
- 7th. Kurt Schwabe Symposium, Mittweida- poster “Impedance diagnostic for cathode in working fuel cell”

### Prace badawcze realizowane z przemysłem:

- Ocena techniczna określająca stan i efektywność zabezpieczenia antykorozyjnego w postaci ochrony katodowej obiektów PPPP „NAFTOPORT” sp. z o.o.
- Pomiary skuteczności ochrony katodowej stanowiska przeładunkowego T1 w Bazie Przeładunku Paliw Płynnych w Porcie Północnym w Gdańsku