

Politechnika Wroclawska
Wydział Elektryczny
Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii

mgr inż. Piotr Bujło

**Polimerowe, superjonowe membrany dla ogniw
paliwowych typu PEMFC**

*Rozprawa doktorska przedłożona
Radzie Wydziału Elektrycznego
Politechniki Wroclawskiej*

Promotor: prof. dr hab. inż. Bolesław Mazurek

Wroclaw 2006

Składam najserdeczniejsze podziękowania
Promotorowi prof. dr hab. inż. Bolesławowi Mazurkowi
za poświęcony czas, cierpliwość i wyrozumiałość oraz udzielenie
bezcennych rad i wskazówek dotyczących niniejszego opracowania.
mgr inż. Piotr Bujło

Spis treści:

Streszczenie	4
1. Wstęp.....	6
1.1. Ogniw paliwowe	6
1.2. Wodór jako paliwo	12
2. Polimerowe ogniwo paliwowe	16
2.1. Zasada działania i budowa wodorowego ogniwa paliwowego	16
2.1.1. Polimerowa, superjonowa membrana elektrolityczna.....	19
2.1.2. Materiały gazodifuzyjne i katalityczne stosowane w ogniwie PEMFC	26
2.1.3. Płytki bipolarne	29
2.2. Termodynamika ogniwa paliwowego	30
2.2.1. Napięcie ogniwa wodorowego	31
2.2.2. Sprawność przetwarzania energii w ogniwie PEMFC	34
2.2.3. Równanie Nernsta	35
2.2.4. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa polimerowego.....	37
2.2.5. Opis strat aktywacyjnych, omowych i koncentracyjnych	38
2.3. Transport ładunku w polimerowym ogniwie paliwowym.....	43
2.4. Warunki pracy ogniwa polimerowego	45
2.4.1. Wpływ ciśnienia gazów na parametry elektryczne ogniwa polimerowego	46
2.4.2. Wpływ temperatury pracy na parametry elektryczne ogniwa PEMFC	47
2.4.3. Wpływ wilgotności na parametry elektryczne ogniwa.....	47
2.4.4. Wpływ prędkości przepływu gazów reakcyjnych na charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa	48
3. Tezy, cel i zakres pracy	49
4. Część eksperymentalna	52
4.1. Polimerowe, superjonowe membrany elektrolityczne.....	52
4.1.1. Przygotowanie próbek	52
4.1.2. Pomiary właściwości fizycznych, mechanicznych i elektrochemicznych materiałów elektrolitycznych	54
4.1.3. Wyniki przeprowadzonych pomiarów.....	56
4.2. Pomiary parametrów elektrycznych polimerowych ogniw paliwowych	61
4.2.1. Konstrukcja celi pomiarowej.....	61

4.2.2.	Projekt i konstrukcja prototypowego ogniwa polimerowego małej mocy	62
4.2.3.	Komercyjne polimerowe ogniwo paliwowe.....	64
4.2.4.	Opis przygotowanych stanowisk pomiarowych.....	65
4.2.5.	Wyniki pomiarów charakterystyk pojedynczej celi ogniwa polimerowego	72
4.2.6.	Wyniki pomiarów parametrów elektrycznych komercyjnego stosu ogniw polimerowych.....	75
4.3.	Zastosowanie polimerowego ogniwa paliwowego.....	80
4.3.1.	Zasilacz awaryjny z modułem ogniwa paliwowego.....	80
4.3.2.	Skuter elektryczny zasilany ogniwem paliwowym	81
5.	Podsumowanie.....	84
	Literatura	86

STRESZCZENIE

Tematyka rozprawy doktorskiej związana jest z rozwijającą się obecnie technologią wodorową oraz produkcją energii elektrycznej przy wykorzystaniu ekologicznych generatorów, jakimi są ogniwa paliwowe. Zakresem obejmuje technologię produkcji elektrolitów polimerowych oraz pomiary ich właściwości fizycznych i elektrochemicznych, jak również testowanie ogniw w konfiguracji pojedynczej celi oraz kompletnych stosów. Zaprezentowane są również przykłady zastosowania ogniw w rozwiązaniach stacjonarnych i w motoryzacji.

W pierwszej części zawarte zostały wiadomości dotyczące wodoru, odnoszące się do wykorzystania go jako nośnika energii. Następnie przedstawiono rys historycznym ogniw paliwowych oraz podstawy teoretyczne zasady ich działania. Kolejno omówione zostały zagadnienia dotyczące technologii wytwarzania polimerowych, jonowymiennych membran superjonowych. Opisana została budowa ogniwa z rozbiem na poszczególne elementy konstrukcji; wyjaśniono zasadę działania ogniwa w oparciu o zasady termodynamiki. Na podstawie dostępnej literatury opisano prawdopodobny mechanizm transportu ładunku w układzie ogniwa oraz przedyskutowano wpływ warunków pracy ogniwa na jego charakterystyki prądowo-napięciowe. W opisie skupiono się na przedstawieniu zależności gęstości prądu oraz napięcia generowanego przez ogniwo od parametrów doprowadzanych gazów reakcyjnych (ciśnienie, wilgotność, prędkość przepływu). W opisie uwzględniony został również wpływ temperatury samego ogniwa oraz doprowadzanych gazów na charakterystyki prądowo-napięciowe.

Tezy rozprawy doktorskiej nawiązują do nowej technologii wytwarzania polimerowych materiałów elektrolitycznych, opartej na chemicznej aktywacji matrycy wyjściowej. Druga część dotyczy określenia wpływu warunków pracy ogniwa polimerowego na jego parametry elektryczne.

W części eksperymentalnej zawarty został syntetyczny opis prac technologicznych dotyczących syntezy polimerowych membran superjonowych na bazie matrycy z polifluorku winylidenu przy wykorzystaniu nowej metody opartej na chemicznej aktywacji matrycy. W pracy przedstawiono metodykę pomiarów właściwości fizycznych i elektrochemicznych nowo opracowanych materiałów. W pomiarach wykorzystana została między innymi zmiennoprądowa metoda spektroskopii impedancyjnej.

Część eksperymentalna swoim zakresem obejmowała również przygotowanie warsztatu pomiarowego. Przedstawiony został projekt oraz opis konstrukcji stanowiska do testowania ogniw paliwowych w różnych warunkach pracy. Zaproponowane rozwiązania konstrukcyjne oraz dobór elementów stanowiska umożliwia testowanie stosów ogniw o mocy elektrycznej do 1 kW, a także jednostek o mniejszych mocach w układzie pojedynczej celi. Następnie zmierzone zostały parametry elektryczne ogniwa w układzie pojedynczej celi, w którym jako elektrolit wykorzystano nowo opracowane materiały o najlepszych właściwościach. Przeprowadzono również pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych komercyjnego stosu polimerowych ogniw paliwowych. Pomiary wykonywane były w zależności od wartości ciśnienia doprowadzanych gazów oraz w zależności od prędkości przepływu reagentów.

W rozdziale poświęconym na omówienie rezultatów przeprowadzonych prac badawczych przedstawiono wyniki pomiarów właściwości materiałów elektrolitycznych oraz wyniki pomiarów parametrów elektrycznych ogniw w formie charakterystyk napięciowo-prądowych. Szeroko omówiono wpływ warunków pracy ogniwa na parametry elektryczne. Zaproponowane zostały optymalne warunki pracy komercyjnego stosu polimerowych ogniw paliwowych, w których stos generował maksymalną moc.

W końcowym etapie prac eksperymentalnych przetestowane zostały możliwości wykorzystania polimerowego ogniwa paliwowego do zasilania urządzeń stacjonarnych i zasilania napędów pojazdów elektrycznych. Opisano projekty i konstrukcje dwóch rozwiązań. Pierwszym z nich był zasilacz awaryjny z modułem ogniwa paliwowego jako źródłem energii elektrycznej, kolejnym przykładem zastosowania było wykorzystanie ogniwa paliwowego do zasilania napędu skutera elektrycznego. Pozytywne wyniki przeprowadzonych testów oraz poprawne działanie obydwu urządzeń, potwierdza możliwości aplikacyjne technologii wodorowej i ogniw paliwowych.

W podsumowaniu rozprawy doktorskiej zawarte zostały wnioski płynące z uzyskanych wyników przeprowadzonych prac badawczych i technologicznych. Przedstawiono dyskusję dotyczącą potwierdzenia zaproponowanych tez pracy w oparciu o uzyskane rezultaty.

1. WSTĘP

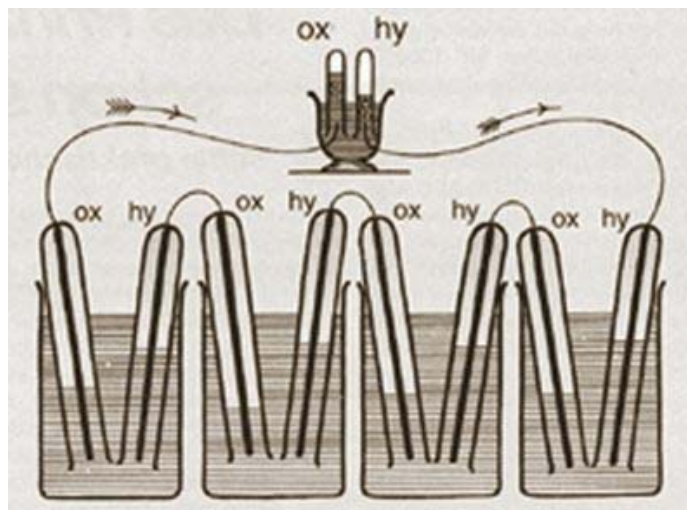
Każde rozwijające się państwo powinno prowadzić własną politykę energetyczną, która przewiduje zmienność zapotrzebowania na energię w przyszłości, zapewnia stałość dostaw w przypadku niestabilnej sytuacji rynku paliwowego oraz chroni środowisko naturalne. Od wielu lat obserwowany jest stały wzrost zapotrzebowania na energię, wynikający z rosnącego rozwoju technicznego, któremu towarzyszy stałe zmniejszanie się zasobów kopalnych surowców energetycznych (ropy naftowej, węgla, gazu ziemnego). Obecnie procent energii produkowanej przy wykorzystaniu tych surowców sięga 78 % całkowitej produkcji (dane dla 1998 roku, które niewiele odbiegają od stanu obecnego). W chwili obecnej bacznie śledzony jest rozwój sytuacji na Bliskim Wschodzie. Istniejący konflikt ma bezpośredni wpływ na stabilność rynku paliwowego całego świata. Należy również pamiętać o narastającym problemie, którego nie można w żaden sposób lekceważyć, a który jest związany ze zjawiskiem ocieplania się klimatu. Wzrost zanieczyszczenia środowiska gazami, które są emitowane między innymi podczas procesu wytwarzania energii, jest jedną z prawdopodobnych przyczyn obserwowanego efektu cieplarnianego. Jednym z podstawowych rozwiązań, ale nie jedynym, które prowadzi do ustabilizowania rynku energetycznego państwa oraz zmniejszenia emisji zanieczyszczeń, jest rozwój technologii pozyskiwania energii z odnawialnych źródeł naturalnych oraz zwiększenie ich wykorzystania za pomocą dostępnych sposobów. Wykorzystanie zasobów energii odnawialnej może wzrosnąć dzięki rozwojowi, rozpowszechnieniu i komercjalizacji technologii wodorowej. Wiąże się to bezpośrednio z zastosowaniem ogniw paliwowych do przetwarzania energii chemicznej paliwa w jej użyteczną formę – energię elektryczną i ciepłą. Ogniwa paliwowe otwierają nowe możliwości związane ze sposobami magazynowania energii w postaci wodoru oraz umożliwiają decentralizację miejsc, w których jest ona produkowana. Ponadto działanie ogniw paliwowych nie powoduje zanieczyszczenia środowiska, ponieważ produktami pracy tych urządzeń jest siła elektromotoryczna, woda oraz wydzielające się ciepło.

1.1. Ogniwa paliwowe

Ogniwo paliwowe jest urządzeniem elektrochemicznym, które w bezpośrednim procesie zamienia energię chemiczną zgromadzoną w paliwie na energię elektryczną. Łączy ono w sobie cechy akumulatora i silnika spalinowego. Jest źródłem energii elektrycznej (jak akumulator) i działa w sposób nieprzerwany tak długo, jak długo dostarczane jest do niego

paliwo (jak silnik spalinowy). Jednak w porównaniu z silnikiem spalinowym uzyskuje się dużo większą sprawność zamiany energii chemicznej zgromadzonej w paliwie na energię elektryczną. Jako urządzenie elektrochemiczne, ogniwo paliwowe nie podlega ograniczeniom wynikającym z zasady Carnot'a, która określa sprawności silnika cieplnego. Teoretycznie elektrochemiczne źródło energii elektrycznej, w którym zachodzące reakcje są w pełni odwracalne, mogłoby posiadać sprawność 100 %. W rzeczywistości jednak sprawność takiego urządzenia jest niższa i waha się w zakresie od 40 %, do ponad 60 %, w zależności od rodzaju ogniwa paliwowego. Dla porównania teoretyczna sprawność silnika spalinowego, zastosowanego jako napęd pojazdu, wynosi około 40 %, a w praktyce nie przekracza 25 %.

Pierwsza praca opisująca teoretyczne podstawy pracy ogniwa paliwowego została opublikowana w 1839 roku w Magazynie Filozoficznym. Autorem publikacji był szwajcarski chemik, niemieckiego pochodzenia, Christian Friedrich Schönbein, który w 1838 roku odkrył zasadę działania ogniwa wodorowego. Na podstawie wspomnianej publikacji w roku 1839 [1] sir William Grove, walijski sędzia i naukowiec, skonstruował i zademonstrował pierwszy model działającego ogniwa wodorowego. Obecnie jest on uznawany za „ojca” ogniw paliwowych. Prototypowy egzemplarz wykorzystywał wodór jako paliwo i tlen jako utleniacz. Elektrody wykonane były z pasków platynowych, natomiast rolę elektrolitu spełniał rozcieńczony kwas siarkowy. Konstrukcja pierwszego prototypowego ogniwa paliwowego przedstawiona została schematycznie na rys. 1.1.



Rys. 1.1 Ogniwo wodorowe konstrukcji Williama Grove'a z 1839 roku [2]

Odkryte zjawisko pozostawało ciekawostką laboratoryjną przez wiele lat do chwili, gdy pojawiła się potrzeba zainstalowania źródła energii elektrycznej oraz wody pitnej na statkach kosmicznych. Od lat sześćdziesiątych XX wieku obserwowany jest stały rozwój technologii wodorowej i ogniw paliwowych. Nie słabnie również zainteresowanie wykorzystaniem ogniw paliwowych w układach stacjonarnych, urządzeniach przenośnych oraz pojazdach, w których pełnią funkcję źródła energii elektrycznej. Państwa o wysokim wskaźniku rozwoju gospodarczego przeznaczają olbrzymie nakłady finansowe na prowadzenie badań w tej dziedzinie techniki oraz planują i realizują inwestycje w tym zakresie. Zainteresowanie rozwojem technologii ogniw paliwowych ma związek z licznymi zaletami ogniw, ich właściwościami oraz korzyściami płynącymi z zastosowania do produkcji energii elektrycznej. Wykorzystanie wodoru do produkcji energii elektrycznej umożliwia uniezależnienie sektora energetycznego od rynku paliw kopalnych. Wodór może też w znaczący sposób wpłynąć na zwiększenie wykorzystania zasobów energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych, ponieważ może być wykorzystywany do magazynowania energii. Ponadto wykorzystanie technologii wodorowej i ogniw paliwowych do produkcji energii elektrycznej nie wpływa na pogłębianie się obserwowanego od kilku lat efektu cieplarnianego. Jedną z prawdopodobnych przyczyn pogłębiania się tego efektu jest emisja do atmosfery gazów (CO_2 , CO, itp.), nazywanych gazami cieplarnianymi oraz pyłów będących produktem ubocznym procesu wytwarzania energii elektrycznej z kopalnych surowców energetycznych.

Stosując ogniwa paliwowe wykorzystuje się ich najważniejsze zalety, do których zaliczyć należy:

- dużą sprawność konwersji energii dochodzącą do 60 %;
- bezemisyjną pracę, ponieważ produktami ubocznymi pracy ogniwa w przypadku zasilania go czystym wodorem jest woda oraz wydzielającego się ciepło;
- ciche działanie, ponieważ zamiana energii chemicznej paliwa na energię elektryczną przebiega bezgłośnie.

Rzeczywisty rozwój technologii ogniw paliwowych doprowadził do tego, że obecnie znanych jest ich kilka rodzajów. Podział ogniw ze względu na zastosowany w nich materiał elektrolityczny przedstawia tabela 1.1.

Tabela 1.1 Podział ogniw paliwowych ze względu na zastosowany elektrolit

Rodzaj ogniwa	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	PEMFC
Elektrolit	wodny roztwór NaOH lub KOH	kwask ortofosforowy	mieszanina węglanów litu i potasu	membrana ceramiczna	membrana polimerowa
Reakcja anodowa	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Reakcja katodowa	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Reakcja sumaryczna	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2^{**}$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$
Temperatura pracy (°C)	do 100	około 200	650	600-1000	60-80
Nośnik ładunku	jony wodorotlenowe	jony wodoru	jony węglanu	jony tlenu	jony wodoru
Sprawność (%)	40-50	40-50	ponad 60	ponad 60	40-50
Zastosowanie	zasilanie na promach kosmicznych	układy CHP* średniej mocy (około 200 kW), elektrownie stacjonarne	elektrownie stacjonarne o mocach kilku MW	układy CHP* o mocy od 2 kW do kilku MW, elektrownie stacjonarne	zasilanie pojazdów i urządzeń przenośnych, układy CHP* małej mocy
Stan opracowania	działające	działające	prototypowe	prototypowe	prototypowe

* ang. *combined heat and power* – skojarzony układ mocy cieplnej i elektrycznej** CO₂ jest zużywane na katodzie i produkowane na anodzie

W literaturze przedmiotowej przyjęło się używanie akronimów wywodzących się od nazw rodzajów ogniw paliwowych w języku angielskim:

- ogniwo alkaliczne AFC (ang. *Alkaline Fuel Cell*),
- ogniwo fosforowe PAFC (ang. *Phosphoric Acid Fuel Cell*),
- ogniwo węglanowe MCFC (ang. *Molten Carbonate Fuel Cell*),
- ogniwo tlenkowe SOFC (ang. *Solid Oxide Fuel Cell*),
- ogniwo polimerowe PEMFC (ang. *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), PEFC (ang. *Polymer Electrolyte Fuel Cell*), SPEMFC (ang. *Solid Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*)
- odmianą ogniwa polimerowego jest ogniwo metanolowe DMFC (ang. *Direct Methanol Fuel Cell*), które zasilane jest metanolem.

Biorąc pod uwagę temperaturę pracy ogniw można dokonać ich podziału na ogniwa wysoko i niskotemperaturowe. Umowną granicą podziału jest temperatura 220 °C. Taki podział jest również często spotykany w literaturze dotyczącej ogniw paliwowych. Jako przedstawicieli grupy ogniw wysokotemperaturowych wymienić można ogniwa SOFC oraz MCFC natomiast do ogniw niskotemperaturowych należą ogniwa PEMFC oraz AFC.

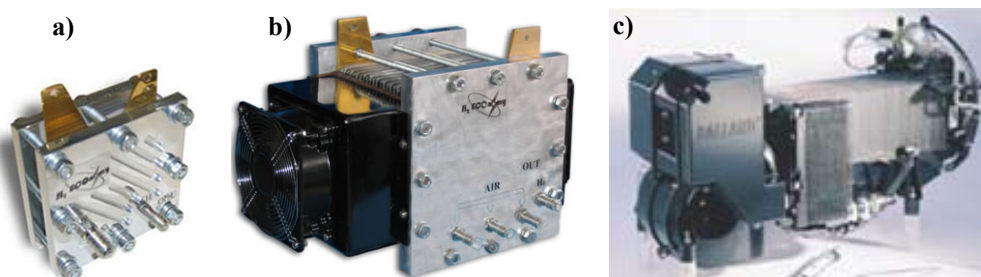
Obecnie najbardziej perspektywnym i najintensywniej rozwijanym rodzajem ogniw paliwowych jest ogniwo polimerowe (PEMFC), ponieważ nie sprawia problemów w czasie eksploatacji, co wiąże się bezpośrednio z parametrami pracy i posiada nieskomplikowaną budowę. Te zalety predysponują to ogniwo do zastosowania jako źródło energii elektrycznej w urządzeniach przenośnych oraz jako zasilanie napędów pojazdów elektrycznych. To sprawia, że obecnie każdy z koncernów samochodowych zaangażowany jest w opracowanie własnego prototypowego modelu pojazdu wyposażonego w napęd spalinowo-elektryczny bądź też w napęd elektryczny zasilany wyłącznie elektrochemicznym źródłem energii elektrycznej. Zainteresowanie dużych koncernów technologią wodorową i wykorzystaniem ogniw paliwowych przyczynia się do ogromnych nakładów inwestycyjnych. W połączeniu z zaletami ogniw polimerowych daje to nadzieję na ich przyszłą komercjalizację. Do ogólnych zalet, którymi charakteryzują się wszystkie ogniwa paliwowe, należy dodać kolejne, które dotyczą wyłącznie ogniw polimerowych. Wymienić tu należy:

- krótki czas uruchomienia,
- szybki czas odpowiedzi na zmieniające się obciążenie,
- niska temperatura pracy,
- nieskomplikowana budowa i obsługa.

Produkty obecnej technologii ogniw paliwowych nie są jednak wolne od wad. Najistotniejszą barierą, która powstrzymuje proces ich komercyjnego wykorzystania jest zbyt wysoka cena, na którą składają się wysokie koszty materiałów elektrolitycznych, katalitycznych i konstrukcyjnych, z których wykonane jest ogniwo. Zmniejszenie ilości katalizatora platynowego od kilku miligramów na centymetr kwadratowy (w pierwszych egzemplarzach ogniw) do około 5-6 kg/m² (w obecnych rozwiązaniach) nie wpłynęło znacząco na obniżenie ceny w stopniu umożliwiającym ich wprowadzenie na rynek komercyjny. Pomimo prowadzonych badań nad nowymi polimerowymi materiałami jonoprzewodzącymi, ich cena utrzymuje się nadal na poziomie około 1000 USD/m². Ekonomicznie uzasadnione jest obniżenie ceny membran polimerowych do poziomu, który umożliwiłby obniżenie kosztów produkcji urządzeń do 50-100 USD/kW, w zależności od zastosowania. Inną wadą ogniw polimerowych jest ich krótki czas życia, wynoszący kilkaset godzin ciągłej pracy. Na krótki czas życia ma wpływ degradacja polimerowego elektrolitu oraz pogarszanie się właściwości katalitycznych platynowego katalizatora, który jest mało odporny na zatrucia spowodowane zanieczyszczeniami znajdującymi się w gazach reakcyjnych. Szczególnie groźnym zanieczyszczeniem dla platynowego katalizatora jest

tlenek węgla. Komercyjne wykorzystanie wymaga wydłużenia czasu życia, który w zależności od zastosowania (w przemyśle motoryzacyjnym lub w rozwiązaniach stacjonarnych) powinien mieścić się w granicach 2-40 tys. godzin. W rozwiązaniu powyższych problemów pomocne byłoby dogłębne poznanie mechanizmów zachodzących w ogniwie podczas jego pracy oraz mechanizmów związanych z transportem ładunku elektrycznego w obszarze ogniwa. W literaturze opisywanych jest wiele hipotez dotyczących tego zagadnienia [4-9]. Nie jest jednoznacznie określony wpływ parametrów pracy ogniwa na zjawiska i reakcje w nim zachodzące. Przez to trudno jest wyznaczyć optymalne warunki działania zapewniające uzyskanie maksymalnej mocy jednostki i największej sprawności.

Dużą zaletą polimerowych ogniw paliwowych jest możliwość wykorzystania ich jako generatorów energii elektrycznej w dużym zakresie generowanej mocy, poczynając od jednostek małej mocy (rzędu kilku, kilkuset watów) do stosów o mocach rzędu kilku megawatów. Rysunek 1.2 przedstawia jednostki ogniw polimerowych generujących moc w zakresie od 50 W do 1,2 kW. Przykłady a) i b) są prototypowymi jednostkami opracowanymi przez laboratoria badawcze pracujące nad doskonaleniem technologii ogniw paliwowych. Urządzenie widoczne na rys. 1.2 c) jest to kompletny moduł ogniwa paliwowego o nazwie Nexa® oferowany przez firmę Ballard Power Systems.



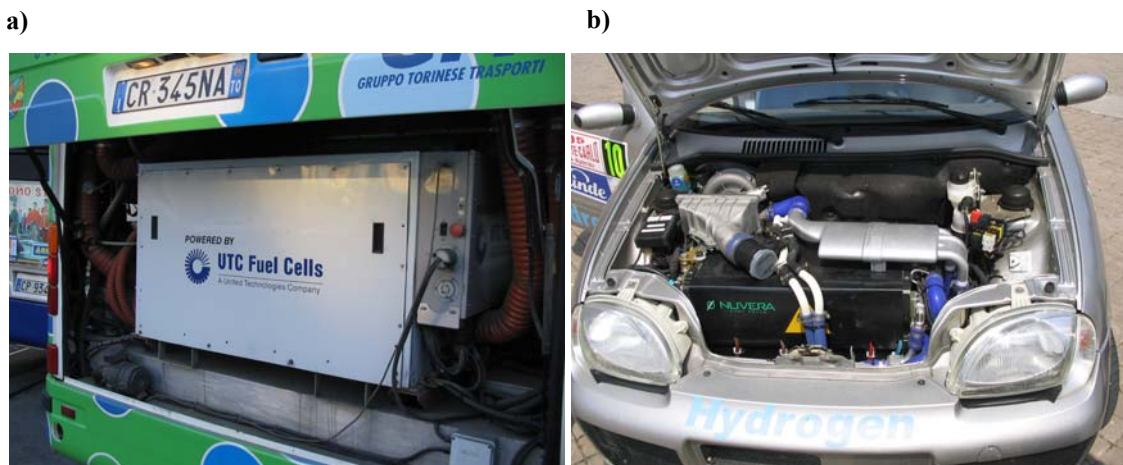
Rys. 1.2 Modele stosów polimerowych ogniw paliwowych a) prototypowy model o mocy 50 W, b) prototypowy egzemplarz o mocy 400 W, c) moduł Nexa® o mocy 1,2 kW

Tak jak zostało pokazane na rys. 1.3, moduły ogniw paliwowych mogą być wykonywane w postaci jednostek małej mocy i służyć do zasilania urządzeń przenośnych. Dzięki wysokiej sprawności oraz elastyczności pod względem wytwarzanej mocy ogniwa mogą być wykorzystywane w układach hybrydowych, a nawet zastąpić baterie i małe akumulatory. Do rozwiązania pozostaje kwestia rodzaju zastosowanego paliwa i metody jego gromadzenia.



Rys. 1.3 Przykłady zastosowań ogniw paliwowych do zasilania urządzeń przenośnych, a) komputer przenośny zasilany prototypowym ogniwem polimerowym, b) ładowarka telefonu komórkowego zasilana ogniwem metanolowym, c) komputer przenośny z wbudowanym zasilaniem na bazie polimerowego ogniwa paliwowego [10, 11]

Niska temperatura pracy (poniżej 100°C) oraz takie parametry techniczne ogniw polimerowych, jak: krótki czas uruchomienia, szybka reakcja na zmianę obciążenia sprawia, że z powodzeniem mogą one być wykorzystywane do zasilania silników pojazdów elektrycznych [12, 13, 14]. Rysunek 1.4 przedstawia przykłady zastosowania ogniwa paliwowego do zasilania napędu elektrycznego w autobusie i samochodzie osobowym. W autobusie, na rys. 1.4 a), zastosowana została jednostka o mocy 75 kW, natomiast samochód osobowy, widoczny na rys. 1.4. b), zasila stos ogniw o mocy 30 kW.



Rys. 1.4 Przykłady zastosowania ogniw paliwowych w pojazdach a) ekologiczny autobus miejski zasilany stosem ogniw paliwowych firmy UTC Fuel Cells b) Fiat Seicento zasilany polimerowym ogniwem paliwowym firmy Nuvera

1.2. Wodór jako paliwo

Z technologią ogniw paliwowych ściśle związana jest technologia wytwarzania i przechowywania wodoru, czyli najczęściej używanym paliwem. Jest on najprostszym z istniejących pierwiastków, składającym się z jednego protonu i elektronu. Jest to gaz bez zapachu, bez smaku, a ponadto nietrujący i nie posiadający koloru. Produktem jego spalania jest czysta woda. Problemem jest to, że ilość wodoru występującego na Ziemi w postaci

wolnej jest bardzo mała; jego zawartość w otaczającej nas atmosferze nie przekracza 0,9 %. Nie można uważać go za „pierwotne” źródło energii, ponieważ (podobnie tak jak energię elektryczną) należy go najpierw wyprodukować. Wodór jest składnikiem wielu związków chemicznych występujących na Ziemi. Przede wszystkim wchodzi w skład: wody, kwasów, zasad oraz większości związków organicznych. Może być produkowany przy użyciu kilku różnych metod, które scharakteryzowane zostaną w dalszej części rozdziału.

Niezbędne jest opracowanie taniej metody pozwalającej na szybką produkcję tego gazu. Jest to kolejny warunek, jaki powinien być spełniony, aby wykorzystanie ogniw paliwowych do produkcji energii elektrycznej było ekonomicznie uzasadnione. Przeprowadzone analizy i symulacje ekonomiczne szacują próg opłacalności produkcji wodoru na poziomie około 1 USD/kg wytworzonego gazu. Obecnie do produkcji wodoru najczęściej stosowany jest proces tzw. reformingu metanu, za pomocą którego otrzymuje się ok. 48 % całkowitej produkcji [15]. Pozostała część światowej produkcji gazu wytwarzana jest z ropy naftowej, w ilości stanowiącej około 30 % produkcji, oraz zgazowania węgla, w ilości ok. 18 %. Pozostałe 4 % produkcji wodoru stanowi gaz wytworzony w procesie elektrolizy wody.

Ogólnie metody produkcji wodoru można podzielić na następujące kategorie:

- metody termochemiczne, do których zaliczyć należy reforming gazu, węgla, metanolu czy benzyny, jak również gazyfikację węgla i pirolizę biomasy,
- metody elektrochemiczne, których przykładem jest elektroliza wody,
- metody fotoelektrochemiczne bazujące na wykorzystaniu półprzewodników,
- metody biologiczne wykorzystujące bakterie i glony do produkcji wodoru.

Jak już zostało wspomniane powyżej, ważną rzeczą związaną z technologią ogniw paliwowych jest dobór odpowiedniej metody gromadzenia wodoru, który może być magazynowany w postaci ciekłej lub gazowej. Metoda powinna zapewniać niskie straty podczas magazynowania oraz bezpieczną dystrybucję (nie powodującą zagrożenia życia ludzi wykonujących czynności związane z przetaczaniem paliwa).

Obecnie dostępne są następujące sposoby magazynowania wodoru:

- w nanorurkach węglowych,
- w postaci wodorków metali stopów ceramicznych (Mg_2Ni , $LaNi_5$, $TiFe$, NaH itp.),
- w postaci skroplonej w temperaturze poniżej 20K,
- w postaci gazowej w zbiornikach ciśnieniowych:
 - wysokociśnieniowych około 70 MPa,
 - niskociśnieniowych w zakresie 20-35 MPa.

Pierwszy z wymienionych sposobów magazynowania wodoru jest w fazie badań. Obecny stan technologii gromadzenia wodoru przy użyciu nanorurek nie pozwala na zastosowanie tej metody, ze względu na wysokie koszty realizacji [16]. Niesprzyjające są również warunki, w jakich możliwe jest gromadzenie wodoru w strukturach węglowych. Wymagana jest bowiem niska temperatura (około 77K) oraz wysokie ciśnienie sięgające 4 MPa.

Magazynowanie wodoru w postaci wodorków metali szlachetnych ma wiele zalet: pozwala na prostą konstrukcję zbiorników, zapewnia bezpieczeństwo podczas napełniania i opróżniania zbiorników oraz dużą pojemność zbiorników [17]. Technologia ta daje możliwości zgromadzenia dużych ilości gazu w bardzo małej objętości. Na przykład jedna jednostka objętości litu jest w stanie pochłoniąć w trakcie reakcji z wodorem około 1600 objętości wodoru; uzyskany wodorek w zetknięciu z wodą uwalnia wodór. Jednym z zastosowań tej metody były tabletki znajdujące się na wyposażeniu żołnierzy USA podczas II wojny światowej. Po zestrzeleniu samolotu napełniały one kamizelki ratunkowe. Interesujące wyniki uzyskali badacze z Brookhaven National Laboratories w USA, którzy stwierdzili, że stopy tytanu z żelazem, magnezu z niklem i magnezu tworzą przy chłodzeniu wodorki o dużej gęstości zmagazynowanej energii [18].

Jednak jednym z czynników utrudniających zastosowanie tego sposobu gromadzenia wodoru jest konieczność podgrzania zbiornika do temperatury ok. 150-300 °C w celu ponownego uwolnienia gazu. Aby zapobiec stratom energii, należałoby tę temperaturę obniżyć do wartości bliskiej 80 °C. Istnieją również trudności związane ze skutecznością uwalniania pochłoniętego gazu. Materiały ulegają degradacji, co powoduje, że występują straty gazu, tzn. ilość uwolnionego paliwa jest mniejsza w stosunku do wprowadzonej podczas „tankowania”.

Skroplenie gazowego wodoru wymaga dużego nakładu energii, przez co metoda staje się nieekonomiczna. Aparatura niezbędna do przechowywania cieczy o tak niskiej temperaturze wrzenia (około 20K) jest kosztowna i skomplikowana. Ponadto w czasie przechowywania wodoru w postaci ciekłej występują znaczne straty związane z jego parowaniem [19].

Do zastosowań w urządzeniach przenośnych i w przemyśle motoryzacyjnym najbardziej odpowiednim sposobem gromadzenia wodoru niezbędnego do zasilania ogniw paliwowych jest przechowywanie go w postaci gazowej w zbiornikach ciśnieniowych. Gazowy wodór może być przechowywany pod wysokim ciśnieniem, co podwyższa gęstości energii. Biorąc pod uwagę fakt, że masa gazu rośnie proporcjonalnie do ciśnienia, można przewidywać, że zwiększenie ciśnienia w zbiorniku spowoduje zwiększenie ilości zgromadzonej w nim energii. Obecnie jest technicznie możliwe przechowywanie wodoru pod ciśnieniem 20-35 MPa [20]. Na rynku dostępne są również zbiorniki wysokociśnieniowe, które umożliwiają

magazynowanie wodoru pod ciśnieniem 70 MPa. Prototypowe pojazdy zasilane ogniwami paliwowymi mogą pokonać dystans ok. 400 km tankując jednorazowo do pełna zbiorniki wysokociśnieniowe.

2. POLIMEROWE OGNIWO PALIWOWE

2.1. Zasada działania i budowa wodorowego ogniwa paliwowego

Zasada działania, jak i budowa polimerowego ogniwa paliwowego, jest pozornie prosta oraz podobna do zasady działania i budowy typowego ogniwa elektrochemicznego. Niemniej jednak do zrozumienia i wyjaśnienia reakcji oraz wszystkich zjawisk zachodzących podczas jego pracy niezbędna jest wszechstronna wiedza z zakresu elektrochemii, termodynamiki oraz elektrotechniki. Na elektrodach ogniwa zachodzą reakcje elektrochemiczne. Wodór zasilający anodę ogniwa w obecności katalizatora ulega utlenieniu zgodnie z równaniem (2.1).

Equation Chapter 2 Section 1



W wyniku utlenienia jednej cząstki gazowego wodoru powstają dwa protony oraz dwa elektrony. Reakcja ma miejsce w punkcie potrójnym styku katalizatora, membrany jonoprzewodzącej oraz materiału o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym, z którego wykonane są elektrody. W przypadku ogniw polimerowych niezbędne jest zasilanie ich gazami o dużej czystości, ponieważ zanieczyszczenia mogą powodować zatrucie katalizatora i degradację membrany [21, 22].

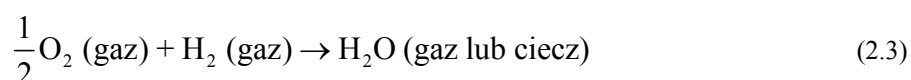
Dobrej jakości elektrolit powinien charakteryzować się dużą rezystancją elektronową, aby uniemożliwić przepływ elektronów i zmusić je do przemieszczenia na stronę katody poprzez zewnętrzny obwód elektryczny. Przepływając tym obwodem, elektrony wykonują użyteczną pracę elektryczną. Jednocześnie membrana elektrolityczna musi posiadać dużą przewodność jonową, aby umożliwić przepływ powstałych na anodzie protonów. Po stronie katody – dzięki obecności katalizatora – następuje reakcja, w której udział biorą: tlen, jony wodoru i elektrony. Reakcja zachodząca na katodzie ogniwa przebiega zgodnie z równaniem (2.2):



Z uczestniczących w reakcji reagentów tworzy się cząsteczka wody. Katoda może być zasilana czystym tlenem lub powietrzem. W drugim rozwiązaniu w reakcji bierze udział tlen

zawarty w powietrzu. W literaturze prezentowanych jest wiele prac, w których przedstawiono różnice w parametrach elektrycznych ogniw paliwowych zasilanych powietrzem lub czystym tlenem [23, 24, 25]. Doprowadzanie do katody czystego tlenu wpływa korzystnie na gęstość generowanego prądu. Niekiedy jednak zasilanie katody czystym gazem jest niemożliwe; na przykład w ogniwie z otwartą stroną tlenową niezbędne jest zasilanie go powietrzem. W reakcji bierze udział zawarty w nim tlen, a przepływający gaz dodatkowo spełnia funkcję medium chłodzącego.

Z reakcji półogniw zapisanych za pomocą wzorów (2.1) i (2.2) wynika reakcja sumaryczna:



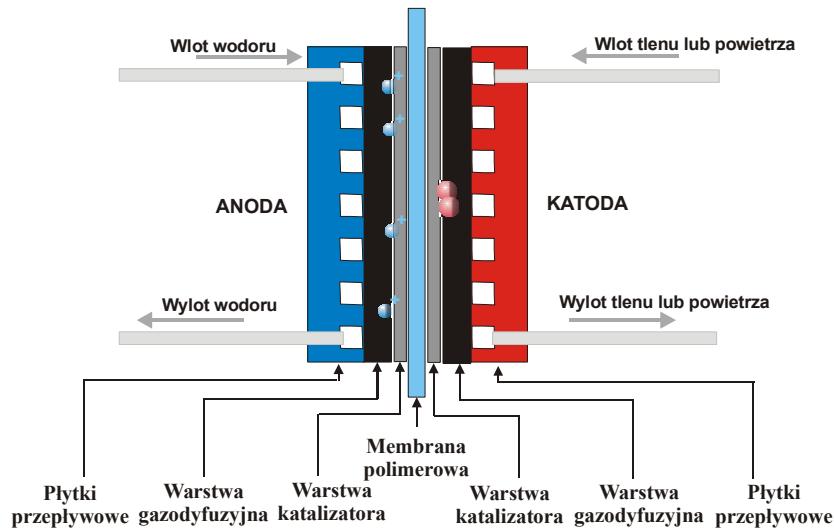
Zachodząca reakcja jest reakcją egzotermiczną, gdyż pewna część energii chemicznej paliwa zamieniana jest na energię cieplną. Pozostała część zamieniana jest na energię elektryczną, co powoduje powstanie na elektrodach różnicy potencjałów i wytworzenie siły elektromotorycznej. Teoretyczna wartość siły elektromotorycznej w warunkach normalnych (25 °C, 1013 hPa) i przy założeniu, że produktem reakcji jest woda w stanie ciekłym, wynosi 1,23 V. Z uwagi na to, że osiągnięcie przez ogniwo stuprocentowej sprawności przemiany energii nie jest możliwe, praktycznie uzyskiwana wartość napięcia jest mniejsza i wynosi około 1 V. Obniżenie napięcia mierzonego przy rozwartym układzie, jak również napięcia mierzonego w czasie przepływu prądu, wywołane jest stratami związanymi z procesami aktywacyjnymi, procesami transportu ładunku i koncentracją reagentów w pobliżu elektrod. Woda tworząca się podczas pracy ogniwa jest usuwana z układu wraz z nadmiarem gazu, którym zasilana jest katoda. Aby reakcja (2.3) mogła przebiegać w sposób ciągły, elektrony wytwarzane na anodzie muszą przepływać do katody przez zewnętrzny obwód elektryczny. Również jony H^+ , wytworzone na anodzie, muszą przedostawać się do drugiej elektrody poprzez jonoprzewodzący elektrolit, jakim jest membrana polimerowa.

Rysunek 2.1 przedstawia przekrój poprzeczny pojedynczej celi polimerowego ogniwa paliwowego.

Pojedyncza celda ogniwa zbudowana jest z następujących elementów:

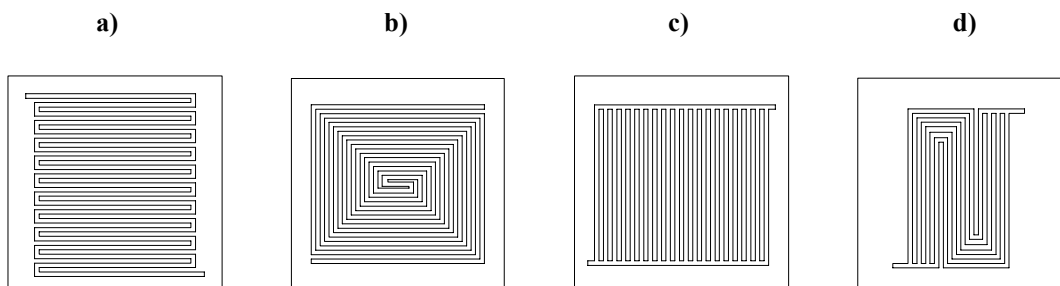
- płytek bipolarnych (nazywanych również przepływowymi lub separującymi),
- warstw gazodifuzyjnych wraz z warstwą katalizatora tworzących elektrodę,
- jonowymiennej polimerowej membrany elektrolitycznej.

Poszczególne elementy zostaną scharakteryzowane bardziej szczegółowo w dalszych rozdziałach pracy.



Rys. 2.1 Przekrój poprzeczny pojedynczej celi polimerowego ogniwa paliwowego [26]

Membrana polimerowa jest elementem ogniwa, który odpowiada w głównej mierze za jego właściwości. Po obu jej stronach umieszczone są warstwy gazodifuzyjne, które wraz z katalizatorem nazywane są elektrodami gazodifuzyjnymi. W celu zapewnienia dobrego styku między elektrodami i membraną, materiały są sprasowywane pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Tak przygotowany zestaw elektrodowo-membranowy określany jest mianem MEA (ang. *Membrane Electrode Assembly*). Elektrody sprasowane z membraną umieszczane są między płytkami, umożliwiającymi doprowadzanie gazów reakcyjnych do elektrod. W celu zapewnienia swobodnego dostępu gazów do miejsc, w których zachodzą reakcje chemiczne oraz odprowadzania powstającej na katodzie wody, w płytkach wykonywane są kanały. W zależności od konstrukcji stosowane są różne kształty kanałów. Rysunek 2.2 przedstawia przykłady najczęściej stosowanych rozwiązań.



Rys. 2.2 Przykładowe kształty geometryczne kanałów doprowadzających gazy reakcyjne: a) układ serpentynowy; b) układ spiralny; c) układ równoległy; d) układ serpentynowo-równoległy [27]

Każdy z przedstawionych powyżej przykładów ma zarówno wady, jak i zalety. Na przykład kanał serpentynowy (rys 2.2 a) czy spiralny (rys. 2.2 b) zapewnia jednakową koncentrację gazów na powierzchni elektrody, jednak takie rozwiązanie może powodować duże spadki ciśnienia na długości kanału. Utrudnione jest również odprowadzanie wody, co może doprowadzić do zablokowania kanału. Połączenia równoległe (rys 2.2 c i rys 2.2 d) sprzyjają łatwemu usuwaniu wody z układu, jednak nie zapewniają równomiernej koncentracji reagentów na powierzchni elektrod.

W skład ogniwa wchodzi również elementy, które uszczelniają konstrukcję i uniemożliwiają bezpośrednie mieszanie się atmosfery wodoru z tlenem oraz płyty końcowe wraz z podłączeniami gazów i płytki do połączeń elektrycznych. Przedostawanie się wodoru na stronę tlenową wpływa niekorzystnie na generowaną siłę elektromotoryczną, obniżając jej wartość.

W celu zwiększenia napięcia uzyskiwanego z ogniwa, którego wartość spada podczas przepływu prądu do około 0,7 V, łączy się szeregowo pojedyncze cele w tzw. stosy ogniw paliwowych. Aby zwiększyć gęstość prądu generowanego przez ogniwo, należy zwiększyć powierzchnię czynną elektrody.

2.1.1. Polimerowa, superjonowa membrana elektrolityczna

Materiały polimerowe są powszechnie stosowane w wielu dziedzinach techniki. Technologia materiałów polimerowych obecnie umożliwia wytwarzanie polimerów o doskonałych właściwościach mechanicznych, cieplnych, elektroizolacyjnych czy też elektroprzewodzących. Modyfikację właściwości materiałów uzyskuje się poprzez zastosowanie odpowiedniego procesu polimeryzacji lub wprowadzenie wypełniacza. Dzięki odpowiednim zabiegom technologicznym możliwe jest również wytworzenie polimeru, który przewodzi jonowo. W wielu przypadkach zastosowanie materiałów polimerowych umożliwia znaczne zmniejszenie masy urządzenia, które nie wpływa niekorzystnie na jego pozostałe parametry.

Mianem materiałów superjonowych określana jest grupa ciał stałych, w których nośnikami ładunku elektrycznego są jony. Dodatkowo materiały należące do wspomnianej grupy wyróżniają się dużą jonową przewodnością elektryczną σ , której wartość znacznie przewyższa przewodnictwo jonowe obserwowane w kryształach jonowych, np. NaCl. Duża wartość przewodności jonowej tych materiałów wynika z dużej koncentracji nośników prądu, jak również ich dużej ruchliwości. Wartości przewodności jonowej materiałów

superjonowych są porównywalne z wartościami osiąganymi w ciekłych roztworach elektrolitycznych [28, 29]. Do wspomnianej grupy materiałów superjonowych należą również niektóre elektrolity stałe.

Do grona przewodników superjonowych zalicza się jodek srebra, beta alumine, przewodniki szkliste i ceramiczne oraz polimery jonoprzewodzące. Z wymienionej grupy, te ostatnie cieszą się największym zainteresowaniem, ponieważ dają możliwość wytwarzania cienkich i elastycznych membran o dużej jonowej przewodności elektrycznej.

Membraną nazywana jest warstwa, będąca barierą oddzielającą dwie fazy i umożliwiającą przepływ określonym jonom, cząsteczkom, związkom itd. Membrana w swojej strukturze może być homo- lub heterogeniczna oraz symetryczna lub asymetryczna. W zależności od stanu skupienia można wyróżnić membrany znajdujące się w stanie ciekłym lub stałym. Ładunkami przenoszonymi przez membranę mogą być ładunki dodatnie (membrany kationoprzewodzące) lub ujemne (membrany anionoprzewodzące). Istnieją również membrany bipolarne. Grubości wytwarzanych membran jest różna i może wynosić kilka mikrometrów, jak również kilka centymetrów. Rezystancja elektryczna membrany może być różna w zakresie od kilku megaomów do ułamków oma. Transport masy przez membranę może odbywać się za pomocą konwekcji lub dyfuzji cząstek wywołanej obecnością pola elektrycznego, występowaniem gradientu stężenia, temperatury lub ciśnienia. Zastosowanie polimerowej membrany jonoprzewodzącej jako elektrolitu w ogniwie paliwowym typu PEMFC stawia jej określone wymagania. Elektrolityczna membrana superjonowa jest elementem ogniwa paliwowego, który spełnia następujące funkcje:

- bierze udział w procesie przenoszenia ładunku (w przypadku ogniwa polimerowego ładunkiem transportowanym przez membranę są protony),
- zapobiega bezpośredniemu mieszanemu się wodoru i tlenu,
- stanowi izolację elektronową między elektrodami.

Właściwości chemiczne i fizyczne elektrolitu polimerowego (m. in. przewodność jonowa, stabilność chemiczna, czy wytrzymałość mechaniczna) są czynnikami w sposób znaczący wpływającymi na sprawność, koszt wytworzenia i przede wszystkim stabilną i długotrwałą pracę ogniwa.

Polimerowa membrana jonowymienna zastosowana jako elektrolit w ogniwach paliwowych powinna charakteryzować się następującymi właściwościami [30-36]:

- dużą wartością przewodności jonowej (ok. 10 S/m) oraz jednocześnie dużą rezystancją elektronową,

- dużą wytrzymałością mechaniczną, aby można było wykonywać możliwie jak najcieńsze membrany o grubości ok. 10-250 μm ,
- ograniczoną przepuszczalnością gazów reakcyjnych,
- stabilnością termodynamiczną w środowisku kwaśnym i w atmosferze utleniającej,
- długim czasem życia,
- niskim kosztem produkcji.

Membrany polimerowe są elektrolitami stałymi, pracującymi w środowisku o odczynie kwaśnym. W strukturze materiału polimerowego membrany unieruchomione są aniony w formie grup SO_3^- , które znajdują się na końcach fluorowęglowych łańcuchów, stanowiących jego szkielet. Hydrofobowy szkielet matrycy zapewnia membranie odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, natomiast hydrofilowe grupy sulfonowe mają bezpośredni związek ze sposobem transportu protonu, przez co wpływają na przewodnictwo jonowe. W otoczeniu tych grup gromadzi się woda, stanowiąca ścieżkę przewodzącą dla protonów. Woda znajdująca się w membranie występuje pod kilkoma postaciami. Aby membrana wykazywała właściwości jonoprzewodzące, musi być odpowiednio zwilżona. Dotyczy to oczywiście membran jonowymiennych, w których przewodnictwo jonowe wymaga obecności wody. Stwarza to problem utrzymania należytego poziomu uwodnienia membrany w czasie pracy ogniwa, a co za tym idzie – odpowiedniego gospodarowania wodą w całym układzie. Jednocześnie konieczność utrzymywania membrany w stanie uwodnionym i wpływ uwodnienia na przewodnictwo jonowe ogranicza temperaturę pracy ogniwa do wartości nie przekraczającej temperatury wrzenia wody. Praca ogniwa w temperaturze ok. 100 $^{\circ}\text{C}$ może powodować wysychanie membrany, a to z kolei – spadek przewodnictwa jonowego; przekroczenie tej temperatury może spowodować uszkodzenia mechaniczne polimeru. W celu podwyższenia temperatury pracy ogniw polimerowych niezbędne jest opracowanie materiału, w którym występuje inny, nie związany z obecnością wody, mechanizm transportu protonu przez membranę. Obecnie trwają prace badawcze nad materiałami, które mogą pracować w temperaturach około 200 $^{\circ}\text{C}$ [37, 38, 39].

Podwyższenie temperatury pracy polimerowego ogniwa paliwowego ma na celu:

- umożliwienie zasilania ogniwa wodorem otrzymywanym z reformingu gazu ziemnego lub gazyfikacji węgla,
- poprawę kinetyki procesów katalitycznych,
- umożliwienie zastosowania materiału katalitycznego innego niż platyna,
- zwiększenie odporności katalizatora na zanieczyszczenia gazowe,

- umożliwienie łatwiejszego odzysku wydzielanej podczas pracy energii cieplnej.

Podwyższenie temperatury pracy ogniwa, umożliwiłoby uproszczenie układu polimerowego ogniwa paliwowego, zwiększyłoby jego sprawność działania oraz obniżyłoby jego koszty produkcji i eksploatacji.

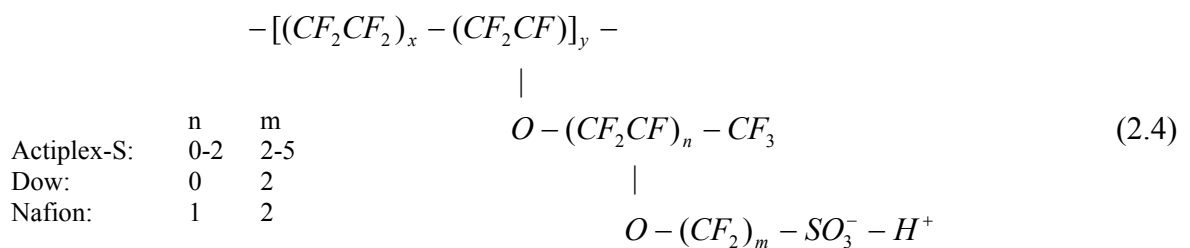
W pierwszych egzemplarzach polimerowych ogniw paliwowych, które zostały wykorzystane przez NASA na statku Gemini, rolę elektrolitu pełniła zastosowana membrana polistyrenowa z grupami sulfonowymi. Membrana ta miała jednak dużą wadę, jaką był jej krótki czas życia spowodowany degradacją materiału. Degradacja polimerowego elektrolitu była związana z procesem elektrochemicznego utleniania, na które materiał nie był odporny. Przełomowym osiągnięciem w rozwoju materiałów elektrolitycznych stosowanych w polimerowych ogniwach paliwowych było wprowadzenie przez firmę DuPont Chemical's w 1960 roku membrany perfluorowanej, której nazwa została zarejestrowana pod nazwą handlową Nafion®. W porównaniu z poprzednio stosowanym elektrolitem, nowy materiał umożliwił poprawę kinetyki reakcji zachodzących w ogniwie, miał większą przewodność jonową oraz był odporny na utlenianie elektrochemiczne, co wpłynęło na wydłużenie czasu życia.

Obecnie produkty firmy DuPont są najczęściej stosowanymi materiałami elektrolitycznymi w polimerowych ogniwach paliwowych. Istnieje wiele odmian Nafionu®: N101-IP, N111-IP, NE111F, NE101F, N112, NE1135, NE1035, N115, N117 i N1110, różniących się między sobą właściwościami chemicznymi i fizycznymi. Inni producenci (jak Asahi Chemical, Asahi Glass Company czy Dow Chemicals) są również zaangażowani w wytwarzanie membran perfluorowanych. Produkty handlowe wymienionych producentów jak: Aciplex-S®, Flemion® i Dow® znajdują także zastosowanie w polimerowych ogniwach paliwowych oraz innych urządzeniach, w których niezbędne jest zastosowanie membrany jonowymiennej. Tabela 2.1 zawiera wartości wybranych parametrów chemicznych i fizycznych membran.

Tabela 2.1 Wybrane parametry membran perfluorosulfonowych.

Rodzaj membrany	Masa równoważnikowa SO ₃ ⁻ (g/mol)	Grubość w stanie suchym (μm)	Przewodność (S/m)
Dow	800	125	11,4
Actiplex-S®	1000	120	10,8
Nafion®	1100	100	15,9

Membrany jonowymienne wytwarzane przez wyżej wymienionych producentów charakteryzują się identycznym szkieletem fluorowęglowym, który jest stabilny chemicznie. Hydrofobowy łańcuch fluorowęglowy zapewnia membranie dobre właściwości mechaniczne. Na końcu łańcucha bocznego we wzorze strukturalnym znajdują się hydrofilowe grupy sulfonowe - SO_3^- . W otoczeniu tych grup w membranie gromadzi się woda, której obecność ma bezpośredni związek z mechanizmem transportu ładunku w elektrolicie. Wzór (2.4) przedstawia ogólny wzór strukturalny perfluorosulfonowych membran jonowymiennych oferowanych przez różnych producentów. Zamieszczone wartości n i m określają występowanie grup fluorowęglowych w łańcuchu bocznym polimeru.

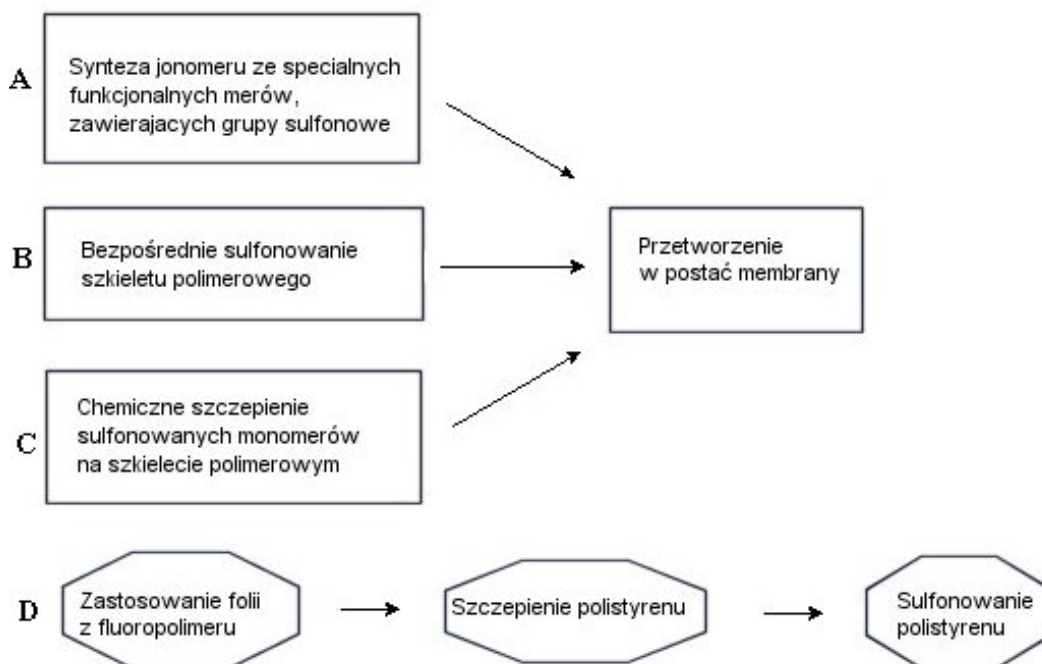


Materiały takie jak Actiplex-S, Dow i Nafion® są podobne pod względem strukturalnym i morfologicznym. Różnią się budową łańcuchów bocznych, co z kolei wpływa na ich masę równoważnikową. Masa równoważnikowa (wyrażona w g/mol) określa stosunek masy elektrolitu, w której znajduje się jeden mol grup sulfonowych. Obniżenie wartości masy równoważnikowej wpływa korzystnie na wartość przewodności jonowej materiału, ponieważ im mniejsza jest masa równoważnikowa, tym większa jest zawartość grup sulfonowych w materiale. To z kolei wiąże się bezpośrednio z przewodnictwem jonowym. Przewodność jonową membrany można zwiększyć poprzez wytworzenie elektrolitów o jak najmniejszej grubości. Zmniejszenie grubości membrany powoduje obniżenie rezystancji elektrolitu. Wpływa to również na obniżenie kosztów produkcji, ponieważ zużywana jest mniejsza ilość materiału. Jednak, z uwagi na konieczność separacji gazów reakcyjnych przez membranę, możliwość zmniejszania jej grubości jest ograniczona.

Wytwarzanie membran elektrolitycznych

Wysoka cena membran perfluorowanych w znaczący sposób przyczyniła się do rozpowszechnienia badań nad alternatywnymi metodami wytwarzania polimerowych materiałów superjonowych. Rysunek 2.3 przedstawia zestawienie opracowanych metod produkcji materiałów jonoprzewodzących. Membrany perfluorowane syntezowane są ze

specjalnych funkcjonalnych merów zawierających grupy sulfonowe (rys. 2.3 fragment A). Proces wieloetapowej polimeryzacji jonomeru jest jednak skomplikowany i trudny do przeprowadzenia. Wpływa to znacząco na wysoką cenę materiałów wytwarzanych tą metodą.

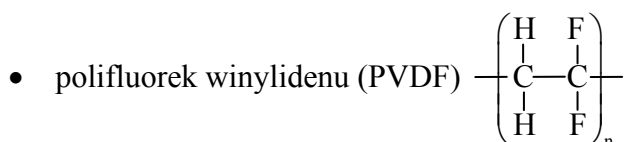


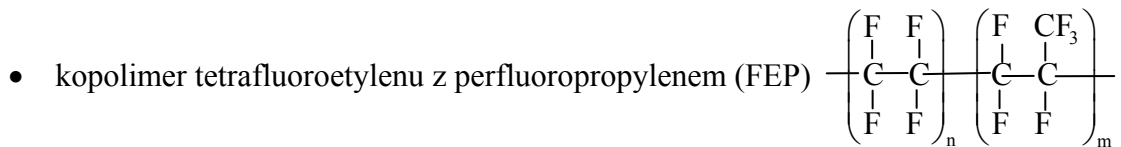
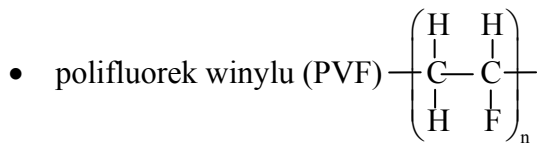
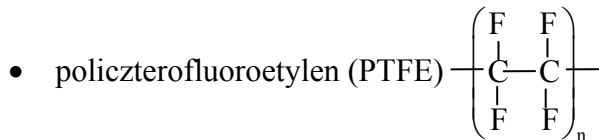
Rys. 2.3 Metody wytwarzania polimerowych membran superjonowych [40]

W miarę postępu technologicznego w tej dziedzinie opracowane zostały technologie polegające na bezpośrednim sulfonowaniu szkieletu polimerowego (rys. 2.3 fragment B) lub bazujące na sulfonowanych kopolimerach (rys. 2.3 część C). Przedstawione metody umożliwiają wytwarzanie membran jonowymiennych o różnych właściwościach fizycznych i elektrochemicznych. Jednak w wymienionych metodach nie został wyeliminowany wieloetapowy proces polimeryzacji, wpływający na wysokie koszty wytwarzania.

Obiecującą alternatywą dla membran perfluorowanych i opartych na kopolimerach mogą być membrany wytwarzane w procesie modyfikacji struktury folii polimerowych i wprowadzanie grup odpowiadających za wymianę jonów (rys. 2.3 fragment D). Modyfikacja pozwala na przekształcenie początkowo dielektrycznego materiału w przewodzącą jonowo membranę.

Materiał matrycy jest odpowiedzialny za właściwości mechaniczne końcowego produktu, jakim jest polimerowa membrana superjonowa. Powinien również cechować się odpornością chemiczną w środowisku pracy membrany. Jako polimery wyjściowe stosuje się najczęściej całkowicie lub częściowo fluorowane polimery (rys. 2.4) o grubościach 25-125 μm [41-44]:





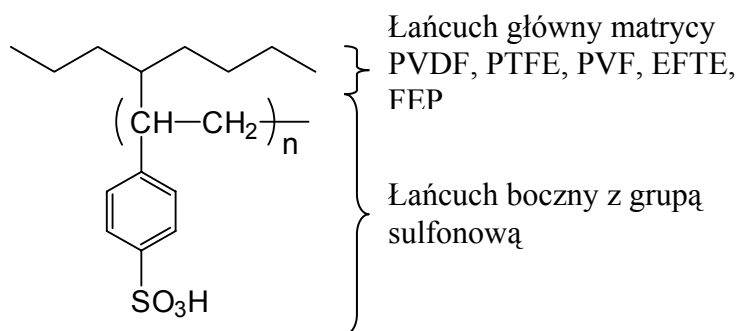
W procesie modyfikacji wyróżnić można trzy podstawowe etapy:

- aktywacja materiału matrycy,
- szczepienie styrenu,
- sulfonowanie.

Pierwszy z etapów procesu modyfikacji ma na celu wytworzenie miejsc reaktywnych. Materiał matrycy aktywować można w sposób fizyczny, przy czym najczęściej stosowane jest naświetlanie promieniowaniem pochodzącym ze źródeł radioizotopowych, naświetlanie wiązką elektronów lub naświetlanie promieniowaniem γ [45-50]. Poprzez naświetlanie wiązką elektronów uzyskiwany jest homogeniczny rozkład produktów radiolizy, natomiast naświetlanie ciężkimi cząstkami powoduje tworzenie się ścieżek. Ponadto fizyczna aktywacja matrycy powoduje powstawanie dużej ilości rodników tylko na powierzchni materiału, a nie w całej jego objętości. Pożądanym efektem jest utworzenie miejsc reaktywnych w całej objętości wyjściowego materiału. Ma to związek z późniejszym tworzeniem się w nim kanałów jonoprzewodzących. Sposobem na utworzenie miejsc aktywnych w całej objętości matrycy może być zastosowanie procesu aktywacji chemicznej, polegającej na umieszczeniu matrycy w roztworze zawierającym styren, rozpuszczalnik oraz inicjator reakcji. Zastosowanie procesu chemicznej aktywacji podczas modyfikacji matrycy polimerowej przynosi korzyści wynikające z uproszczenia etapu aktywacji. To z kolei może wpłynąć na obniżenie kosztów produkcji membran.

Kolejnym etapem jest szczepienie jednostek monomeru na szkielet polimeru wyjściowego oraz wprowadzenie grup jonowymiennych w procesie sulfonowania. Szczepienie styrenu w

przypadku fizycznej aktywacji matrycy może być przeprowadzone po procesie naświetlania materiału lub te dwa procesy mogą być przeprowadzane jednocześnie. Jednoczesna aktywacja i szczenie styrenu jest stosowana w przypadku małych dawek promieniowania, kiedy do naświetlania używane jest źródło promieniowania γ . Oddzielne przeprowadzenie tych procesów zmniejsza prawdopodobieństwo powstawania homopolimerów. Czynnikiem wpływającym na proces szczenia styrenu są: wielkość zaabsorbowanej dawki promieniowania, temperatura przeprowadzania procesu, koncentracja monomeru oraz rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika [51,52]. W procesie sulfonowania struktura przetwarzanej matrycy jest modyfikowana, wprowadzane są do niej grupy sulfonowe, które wpływają bezpośrednio na właściwości jonoprzewodzące końcowego produktu, jakim jest polimerowa membrana superjonowa. Wzór (2.5) przedstawia ogólny wzór strukturalny membran otrzymywanych poprzez modyfikacje folii fluoropolimerowej [40].



(2.5)

Membrany syntezowane na bazie fluoropolimerów charakteryzują się wartościami konduktywności podobnymi do wartości uzyskiwanych dla komercyjnych membran takich jak np. Nafion®. Brak jest doniesień literaturze przedmiotu o zastosowaniu tych membran w ogniwie paliwowym w temperaturach wyższych niż 60 °C. Poważną wadą membran szczenionych radiacyjnie, jest brak stabilności w ogniwie paliwowym w przypadku zasilania go czystym wodorem i tlenem w temperaturze pracy wyższej niż 60 °C.

2.1.2. Materiały gazodyfuzyjne i katalityczne stosowane w ogniwie PEMFC

Warstwy gazodyfuzyjne, umieszczone po obydwóch stronach membrany jonowymiennej i wchodzące w skład budowy zestawu elektrodowo-membranowego (tzw. MEA), mają na celu zapewnienie swobodnego dostępu gazów i rozprowadzenie ich w sposób równomierny do miejsc, w których zachodzą reakcje. Warstwy umieszczone po stronie katody powinny umożliwiać dodatkowo łatwe odprowadzenie wody, która jest produktem ubocznym pracy ogniwa. W przypadku nawilżania doprowadzanych gazów reakcyjnych, warstwa

gazodyfuzyjna po stronie anody również powinna być warstwą dobrze przepuszczającą i odprowadzającą wodę. Zapobiega to wsiąkaniu w nią wody co prowadzi do zablokowania dostępu gazom reakcyjnym. Gromadząca się woda może poważnie ograniczać kontakt gazów reakcyjnych z membraną i warstwą katalizatora, co wpływa niekorzystnie na pracę ogniwa.

Ogólnie, dobrej jakości warstwy gazodyfuzyjne powinny charakteryzować się:

- dobrymi właściwościami gazodyfuzyjnymi umożliwiającymi łatwą dyfuzję gazu po powierzchni i w objętości,
- dużą porowatością,
- dużą przewodnością elektronową,
- małą rezystancją,
- dużą wytrzymałością mechaniczną,
- dobrą przepuszczalnością wody.

Materiałem o odpowiedniej porowatości oraz przewodności elektrycznej jest włóknina węglowa lub papier węglowy. Materiały te są obecnie najczęściej stosowane w konstrukcjach stosów ogniw paliwowych. Poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki, warstwy gazodyfuzyjne stają się materiałem hydrofobowym, zdolnym do odprowadzania wody. Obróbka polega na impregnacji materiału czynnikiem hydrofobowym, jakim jest najczęściej żywica fluorowa, np. PTFE (policzterofluoroetylen) lub żywica fluorowa z dodatkiem sadzy [53]. Grubość warstwy, zawartość czynnika hydrofobowego, przepuszczalność gazów oraz rezystancja elektryczna są najważniejszymi parametrami, które charakteryzują materiał gazodyfuzyjny. W tabeli 2.2 zestawiono parametry materiałów gazodyfuzyjnych oferowanych przez firmę SGL Carbon Group.

Tabela 2.2 Wybrane parametry warstw gazodyfuzyjnych firmy SGL Carbon Group [54]

Właściwości materiału węglowego	GDL 20BA	GDL 24BA	GDL 30BA
Grubość (μm)	220	190	310
Masa (kg/m^2)	650	540	950
Porowatość (%)	83	84	81
Przepuszczalność powietrza ($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)	0,5	0,3	0,4
Rezystancja warstwy o przekroju jednostkowym ($\Omega \cdot \text{m}^2$)	$1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$

Głównym celem prac prowadzonych nad doskonaleniem technologii warstw gazodifuzyjnych jest zwiększenie ich przepuszczalności oraz obniżenie rezystancji elektronowej.

W skład MEA wchodzi również warstwa katalizatora, który umożliwia pracę ogniwa polimerowego w niskich temperaturach. W niektórych konstrukcjach warstwa katalizatora nakładana jest i sprasowywana bezpośrednio z membraną, do której z kolei przylega warstwa gazodifuzyjna zapewniająca kontakt elektryczny z płytą przepływową. W takiej sytuacji w budowie MEA wyróżnić można oddzielne warstwy katalizatora oraz warstwy gazodifuzyjne. Innym rozwiązaniem jest nanoszenie warstwy katalizatora na materiał gazodifuzyjny sprasowywany następnie z membraną. Otrzymany materiał gazodifuzyjny wraz z naniesionym katalizatorem nazywany jest elektrodą gazodifuzyjną.

Katalizatorem reakcji elektrochemicznych zachodzących podczas pracy ogniwa są metale szlachetne. Najczęściej stosowanym materiałem jest platyna, pierwiastek o najlepszych właściwościach katalitycznych. Wysoka cena pierwszych egzemplarzy stosów ogniw paliwowych wynikała głównie z kosztów dużej ilości stosowanego katalizatora platynowego. Jego zawartość sięgała, bowiem 50 kg/m^2 . Rozwój nanotechnologii oraz opracowanie nowych metod nanoszenia katalizatora umożliwił obniżenie zawartości platyny w warstwie katalizatora lub znajdującej się na elektrodzie gazodifuzyjnej do wartości dziesięciokrotnie mniejszych. W obecnych rozwiązaniach zawartość platynowego katalizatora wynosi $1\text{-}5 \text{ kg/m}^2$ w zależności od elektrody, której pracę wspomaga. Z uwagi na to, że procesy zachodzące na katodzie mają większy udział w sumarycznych stratach występujących w układzie, zawartość katalizatora na tej elektrodzie jest większa w porównaniu z anodą.

Celem prac badawczych dotyczących procesów katalitycznych zachodzących w ogniwie jest opracowanie nowego, tańszego materiału katalitycznego o aktywności porównywalnej z platyną. Rozważane jest wykorzystanie stopu platyny z rutenem [55, 56, 57]. Ważnym zadaniem jest również obniżenie zawartości katalizatora w ogniwie, poprzez opracowanie nowych technologii jego wytwarzania i nanoszenia. Wykorzystanie nanotechnologii umożliwiło zwiększenie powierzchni czynnej katalizatora w porównaniu z materiałem, w którym ziarna są wielkości kilku mikrometrów. Zastosowanie metody sitodruku lub natryskiwania umożliwia nanoszenie cienkich warstw katalizatora o grubości ok. $5\text{-}15 \text{ }\mu\text{m}$. Zmniejszenie rozmiaru ziaren katalizatora i zastosowanie węglowego nośnika, na którym osadzają się cząstki platyny, wpływa korzystnie na zwiększenie liczby miejsc potrójnych, w których łączą się ze sobą elektrolit, katalizator i warstwa gazodifuzyjna. W tych miejscach zachodzi reakcja elektrochemiczna i niezbędne jest zapewnienie ciągłej ścieżki przewodzącej

dla protonów i elektronów. Zastosowanie metody rozpylania do nanoszenia katalizatora umożliwiło naniesienie jednorodnej warstwy o grubości 1 μm [58-60]. Wykonanie cienkiej warstwy obniżyło straty związane z transportem masy na katodzie. Jednak ogólne parametry ogniwa z tak przygotowaną warstwą katalizatora, były gorsze w porównaniu z ogniwem zbudowanym na bazie obecnie dostępnych elektrod. Prawdopodobnym powodem były duże straty występujące na anodzie, których przyczyną mogło być utrudnione odprowadzanie wody.

2.1.3. Płytki bipolarne

Zwiększenie napięcia pracy ogniwa paliwowego do wartości umożliwiających jego zastosowanie, jest uzyskiwane poprzez utworzenie stosu ogniw składającego się z połączonych szeregowo pojedynczych cel. W tym celu konieczne jest zastosowanie płytek separacyjnych, które umieszczane są między pojedynczymi celami. Płytki bipolarne zapewniają separację gazów reakcyjnych oraz łączą elektrycznie elektrody pojedynczych cel. Jedna płytka jest jednocześnie anodą i katodą sąsiadujących ze sobą cel. Płytki są również elementami konstrukcyjnymi stosu ogniw paliwowych. Po obu stronach płytek, nazywanych również przepływowymi, wykonane są kanały doprowadzające gazy reakcyjne.

Płytki bipolarne oraz materiał z którego zostały wykonane powinien być:

- dobrym przewodnikiem elektrycznym,
- dobrym przewodnikiem ciepła,
- szczelny i nieprzepuszczalny dla gazów,
- wytrzymały mechanicznie,
- odporny na korozję w atmosferze redukcyjnej i utleniającej.

Dodatkowo mała masa materiału (w przeliczeniu na jednostkę generowanej mocy), niskie koszty wytwarzania i łatwość obróbki wpłynęłyby korzystnie na szersze wykorzystanie go w ogniwach polimerowych.

Większość z wymienionych właściwości posiada grafit, z którego wykonywane są obecnie płytki bipolarne ogniw paliwowych. Ze względu na jego dużą porowatość niezbędne jest pokrywanie go, ewentualnie impregnowanie, odpowiednią żywicą w celu uzyskania szczelnego (nieprzepuszczalnego) materiału. Grafit jest jednak materiałem bardzo kruchym. Płytki bipolarne niektórych konstrukcji wykonywane są ze stali nierdzewnej. Wykonanie płytek przepływowych ze wspomnianych materiałów jest niestety kosztowne. W przypadku grafitu wysoki koszt związany jest z kosztem samego materiału oraz jego obróbką. Natomiast

w przypadku stali nierdzewnej, wysokie koszty wiążą się ze skomplikowanym procesem obróbki materiału oraz koniecznością pokrywania warstwą zapewniającą odporność na korozję w atmosferze redukcyjnej i utleniającej. Ponadto warstwa ta powinna obniżać rezystancję styku między płytą przepływową oraz MEA.

Obiecującym rozwiązaniem wydaje się być zastosowanie kompozytów polimero-węglowych. Takie materiały posiadają bardzo ważną zaletę, jaką jest łatwość ich obróbki. Płytki bipolarne mogą być wytwarzane poprzez prasowanie lub wtryskiwanie do form materiału termoplastycznego wraz z wypełniaczem. W ten sposób możliwa jest tania masowa produkcja płytek o dowolnych kształtach. Odpowiednio dobrana matryca polimerowa powinna zapewnić materiałowi odporność na korozję i obojętność chemiczną. Natomiast wypełniacz, którym najczęściej jest grafit, odpowiada za właściwości elektro- i termoprzewodzące materiału. Ze względu na prognozy, które przewidują ogromny rozwój rynku ogniw paliwowych w najbliższych latach, wiele firm związanych z przemysłem tworzyw sztucznych już teraz zajmuje się opracowaniem materiałów na płytki bipolarne, uszczelki czy płytki końcowe. Przykładem może być kompozytowy materiał zaproponowany przez firmę Bulk Molding Compounds Inc [61]. Jest on oparty na matrycy polimerowej z nienasyconego poliestru i zawiera 70-90% jednostek wagowych sproszkowanego grafitowego wypełniacza. Również firma Fuel Cell Concepts prowadzi prace nad możliwością wykorzystania różnych materiałów termoutwardzalnych do produkcji płytek bipolarnych bazujących na fenolach. Natomiast firma Cytec Engineered Materials opracowała materiał kompozytowy na bazie żywicy epoksydowej, w którym jako wypełniacz zastosowano grafit. Jednak w porównaniu z kompozytem na bazie nienasyconego poliestru, materiał na bazie żywicy wymaga większego nakładu kosztów, co związane jest z koniecznością jego wygrzewania.

2.2. Termodynamika ogniwa paliwowego

Zasada działania niektórych generatorów energii elektrycznej jest bardzo intuicyjna i w bardzo klarowny sposób można stwierdzić, jaka forma energii przekształcana jest na energię elektryczną. W przypadku elektrowni wiatrowej energia kinetyczna wiatru wykorzystywana jest do napędzania generatora. W przypadku ogniw paliwowych zagadnienie nie jest takie proste i łatwe do zobrazowania. Źródłem energii generowanej przez ogniwo paliwowe jest energia chemiczna substratów i produktów reakcji (2.3). Energia substratów zgromadzona jest w gazach reakcyjnych. W przypadku polimerowego ogniwa paliwowego jest to energia

chemiczna zmagazynowana w wodorze i tlenie. Jak zostało omówione w poprzednich rozdziałach, są to gazy, którymi odpowiednio zasilana jest anoda i katoda ogniwa. Produktem reakcji zachodzącej w ogniwie jest woda, wydzielana jest pewna ilość energii cieplnej oraz energia elektryczna.

2.2.1. Napięcie ogniwa wodorowego

Emisja energii wydzielanej do otoczenia w wyniku zachodzących reakcji wiąże się ze zmianą wartości entalpii swobodnej w układzie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6)$$

gdzie: G – entalpia swobodna (energia swobodna Gibbsa), H – entalpia, S – entropia, T – temperatura wyrażona w kelwinach.

Zmiana entalpii swobodnej wywołana jest różnicą między entalpią swobodną produktów i substratów zachodzącej reakcji:

$$\Delta G = \Delta G_{(\text{produktów})} - \Delta G_{(\text{substratów})} \quad (2.7)$$

W przypadku reakcji zachodzącej w ogniwie według wzoru (2.3) produktem jest jeden mol cząsteczek wody, natomiast substratami są jeden mol wodoru oraz pół mola tlenu. Zapis zmiany entalpii swobodnej w przeliczeniu na mol substancji można zapisać w postaci równania:

$$\Delta \bar{g} = (\bar{g})_{H_2O} - (\bar{g})_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g})_{O_2} \quad (2.8)$$

w którym symbol $\bar{\quad}$ nad małą literą oznacza wartość funkcji dla jednego mola substancji.

Równanie jest intuicyjnie proste, lecz problem wykonania obliczeń polega na tym, że wartość entalpii swobodnej nie jest stała i zmienia się wraz z temperaturą, w której zachodzi reakcja oraz zależy od stanu skupienia otrzymywanych produktów. Tabela 2.3 zawiera wartości entalpii swobodnej reakcji zachodzącej w ogniwie paliwowym w zależności od temperatury i stanu skupienia produktu końcowego.

Tabela 2.3 Entalpia swobodna reakcji (2.3) w różnych temperaturach [62]

Stan skupienia wody	ciecz	ciecz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
Temperatura (°C)	25	80	80	100	200	400	600	800	1000
$\Delta \bar{g}_{(H_2O)}$ (kJ/mol)	-237,2	-228,2	-226,1	-225,2	-220,4	-210,3	-199,6	-188,6	-177,4

Wartość ujemna entalpii swobodnej oznacza, że układ oddaje energię do otoczenia. Inną z właściwości entalpii swobodnej jest to, że wartość jej zmiany, w przypadku przebiegu procesu izotermiczno-izobarycznego, określa maksymalną pracę nieobjętościową, jakiej może dostarczyć układ. Pod pojęciem pracy nieobjętościowej mieszczą się wszystkie rodzaje pracy, które nie powodują zwiększenia objętości układu. Można do nich zaliczyć, na przykład, pracę elektryczną lub inne rodzaje pracy mechanicznej.

Zakładając, że proces przebiega w temperaturze 25 °C oraz pod ciśnieniem 0,1 MPa całkowita wartość energii wynosi wtedy 237 kJ. Emisja tej energii związana jest z wyprodukowaniem jednego mola wody. Energia wykorzystywana jest na wykonanie pracy nieobjętościowej, związanej z przemieszczeniem elektronów przez zewnętrzny obwód elektryczny. Każdej cząsteczce wody wyprodukowanej w czasie zachodzącej reakcji i każdej cząsteczce wodoru zużytej podczas reakcji towarzyszy równoczesny przepływ dwóch elektronów. Wynika z tego, że dla jednego mola zużytych w reakcji cząsteczek wodoru przez zewnętrzny obwód elektryczny przepływa $2N_A$ elektronów, gdzie N_A jest stałą Avogadra. Stała ta jest liczbą cząstek w 1 molu substancji i wynosi $6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Zakładając, że e oznacza ładunek pojedynczego elektronu wtedy całkowita wartość ładunku przepływającego przez obwód zewnętrzny, który towarzyszy wytworzeniu 1 mola wody, wynosi:

$$-2N_A e = -2F \quad (2.9)$$

gdzie: F – stała Faradaya ($9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Inaczej mówiąc stała F jest ładunkiem jednego mola elektronów.

Praca elektryczna powodująca przepływ elektronów powiązana jest z ich ładunkiem elektrycznym oraz napięciem E ogniwa. Związek pomiędzy wymienionymi wielkościami przedstawia zależność (2.10):

$$W_{el} = -2FE \quad (2.10)$$

Zakładając, że proces zachodzący w ogniwie jest procesem odwracalnym lub inaczej mówiąc, że jest to proces bezstratny, wyprowadzana może być zależność wiążąca zmianę entalpii swobodnej z napięciem ogniwa:

$$\Delta \bar{g} = -2FE \quad (2.11)$$

z której to wyznaczyć można napięcie ogniwa wodorowego:

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}}{2F} \quad (2.12)$$

Powyższą zależność zapisać można w postaci ogólnej, która może być stosowana dla innych ogniw paliwowych oraz innych niż ogniwa paliwowe elektrochemicznych źródeł energii elektrycznej:

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}}{\nu F} \quad (2.13)$$

gdzie ν jest współczynnikiem stechiometrycznym elektronów biorących udział w reakcji.

Wykorzystując wzór (2.12), można łatwo wyznaczyć maksymalne napięcie ogniwa wodorowego, którego wartość w warunkach standardowych (25 °C, 0,1 MPa) wynosi 1,23 V i jest nazywane standardowym potencjałem odwracalnym E_G^0 . Obliczając wartość napięcia dla innych temperatur otrzymuje się wartości zamieszczone w tabeli 2.4.

Tabela 2.4 Wartości napięcia ogniwa wodorowego w warunkach bezprądowych dla różnych temperatur [62]

Stan skupienia wody	ciecz	ciecz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
Temperatura (°C)	25	80	100	200	400	600	800	1000
E (V)	1,23	1,18	1,17	1,14	1,09	1,04	0,98	0,92

Maksymalną ilością energii, jaką można uzyskać z paliwa, jest energia cieplna emitowana podczas reakcji jego spalania. Zakładając, że całkowita energia paliwa zamieniana jest na energię elektryczną, wzór (2.12) przyjmuje następującą postać:

$$E = \frac{-\Delta \bar{h}_{tw}}{2F} \quad (2.14)$$

gdzie $\Delta \bar{h}_{tw}$ jest zmianą entalpii tworzenia. Zgodnie z przyjętą notacją jest ona ujemna w przypadku, gdy energia jest emitowana przez układ do otoczenia, czyli zachodzi reakcja egzotermiczna.

Zmiana entalpii tworzenia przyjmuje różne wartości w zależności od stanu skupienia produktu reakcji. Dla wodoru, w przypadku kiedy produktem reakcji (2.3) jest woda w stanie gazowym, jej wartość wynosi 241,83 kJ/mol, natomiast kiedy produkt końcowy znajduje się w stanie ciekłym, jej wartość wynosi 285,84 kJ/mol. Z uwagi na zależność zmiany entalpii od stanu skupienia produktu końcowego otrzymuje się dwie wartości napięcia odnoszące się do większej i mniejszej wartości opałowej. Różnica między wartościami entalpii tworzenia

wynosząca 44,01 kJ/mol jest molową entalpią parowania wody. Zakładając, że reakcja zachodzi w warunkach standardowych, obliczone napięcie nazywane jest standardowym napięciem i wynosi odpowiednio dla produktu gazowego 1,25 V, a dla ciekłego 1,48 V.

2.2.2. Sprawność przetwarzania energii w ogniwie PEMFC

Teoretyczne założenie odwracalności reakcji w ogniwie paliwowym w praktyce okazuje się być niespełnione. Jest to spowodowane nieodwracalnością niektórych procesów powodujących straty w układzie. Występowanie strat powoduje, że nie cała entalpia swobodna zamieniana jest na energię elektryczną. Niezbędne jest więc wprowadzenie pojęcia sprawności ogniwa paliwowego, które określa, jaka część energii zgromadzonej w paliwie zamieniana jest na energię elektryczną, a jaka jej część tracona jest na ciepło lub w wyniku występujących innych strat.

Ważnym czynnikiem jest dobór odpowiedniego sposobu obliczenia sprawności konwersji energii. W przypadku urządzeń cieplnych do oszacowania sprawności wykorzystywana jest zasada Carnota, która w prosty sposób przedstawia jej wyliczenie.

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.15)$$

Przyczyną występowania ograniczonej sprawności silników cieplnych jest strata pewnej ilości energii cieplnej, która ma miejsce podczas pracy. Ilość utraconej energii cieplnej jest proporcjonalna do temperatury T_1 . Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku zamiany energii kinetycznej wiatru na energię elektryczną za pomocą turbin wiatrowych. Tutaj energia kinetyczna wiatru nie jest zużywana w stu procentach, ponieważ pewna część powietrza, które napędza turbinę, nie bierze udziału w poruszaniu turbiną i przepływa swobodnie pomiędzy łopatom. W przypadku konwersji 100 % energii kinetycznej wiatru na energię elektryczną za łopatom turbiny nie byłoby ruchu powietrza. W rzeczywistości energia generatora równa się energii kinetycznej wiatru pomnożonej przez 0,58. Stała nosi nazwę współczynnika Betz'a.

W przypadku obliczania sprawności ogniw paliwowych reguła Carnota nie znajduje zastosowania. Ważną sprawą jest dobór odpowiedniego sposobu obliczenia sprawności, ponieważ niektóre metody obliczeń mogą prowadzić do błędnych wyników i wniosków. Ogniwo paliwowe zasilane jest reagentami, które najczęściej w celu uzyskania energii są spalane. W związku z tym wskazane jest odniesienie ilości wyprodukowanej przez ogniwo energii elektrycznej do energii cieplnej wytworzonej w procesie spalania, zakładając, że w obydwóch procesach zużyta została taka sama ilość gazów. Energia cieplna związana jest ze

zmianą entalpii tworzenia. Sprawność ogniwa określana jest w stosunku do wartości opałowej zużywanego gazu za pomocą wzoru:

$$\eta_{\text{całk}} = \frac{\Delta \bar{g}}{\Delta \bar{h}} \cdot 100 \% \quad (2.16)$$

Na podstawie wzoru (2.16) zostały obliczone i przedstawione w tabeli 2.5 wartości sprawności ogniwa wodorowego w różnych temperaturach w odniesieniu do wyższej wartości opałowej.

Tabela 2.5 Sprawność ogniwa wodorowego dla różnych temperatur w odniesieniu do wyższej wartości opałowej [62]

Stan skupienia wody	Temperatura (°C)	Sprawność (%)
ciecz	25	83
ciecz	80	80
gaz	100	79
gaz	200	77
gaz	400	74
gaz	600	70
gaz	800	66
gaz	1000	62

Na podstawie wartości przedstawionych w tabeli 2.5 można przypuszczać, że ogniwo osiąga lepsze parametry elektryczne pracując w niższych temperaturach. Jednak z pomiarów przeprowadzonych podczas badań wynika, że napięcie ogniwa w wyższych temperaturach jest wyższe. Jest to związane ze zmniejszeniem się występujących strat, które wpływają na wartość napięcia ogniwa.

2.2.3. Równanie Nernsta

Równanie Nernsta wyraża związek między siłą elektromotoryczną ogniwa a składem układu reagującego. Aktywności reagentów oraz produktów reakcji wprowadzają zmianę w wartości entalpii swobodnej. W przypadku reakcji (2.3) zachodzącej w ogniwie, równanie uwzględniające zmianę entalpii swobodnej ma następującą postać:

$$\Delta \bar{g} = \Delta \bar{g}^o - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2.17)$$

gdzie: $\Delta \bar{g}^0$ – zmiana entalpii swobodnej w warunkach standardowych,

R – stała gazowa, której wartość wynosi $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dzieląc powyższe równanie przez czynnik $-vF$ i wykorzystując równanie (2.13) otrzymuje się zależność uwzględniającą wpływ aktywności produktów i substratów reakcji na siłę elektromotoryczną:

$$E = E^0 + \frac{RT}{vF} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2.18)$$

gdzie E^0 – siła elektromotoryczna ogniwa, gdy ciśnienie jest równe ciśnieniu standardowemu.

Powyższe równanie nazywane jest równaniem Nernsta, a wartość napięcia wyznaczonego przy jego użyciu – napięciem Nernsta, które oznaczane jest często symbolem E_N [63].

Modyfikując równanie (2.18) można wyprowadzić zależność opującą wpływ ciśnienia parcjalnego reagentów i produktów reakcji na siłę elektromotoryczną ogniwa. Dla gazu idealnego, prawdziwą pozostaje zależność aktywności od ciśnienia parcjalnego:

$$a = \frac{P}{P^0} \quad (2.19)$$

gdzie: P – ciśnienie parcjalne gazu, P^0 – ciśnienie standardowe.

Zakładając, że gazy reakcyjne doprowadzane do ogniwa zachowują się jak gazy doskonałe oraz uwzględniając zależność (2.19) i przyjmując, że ciśnienie parcjalne wyrażone jest w barach ($P^0=1 \text{ bar}$), otrzymuje się następujące równanie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{vF} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.20)$$

gdzie P_{H_2} – ciśnienie parcjalne wodoru, P_{O_2} – ciśnienie parcjalne tlenu, P_{H_2O} – ciśnienie wody.

W przypadku zasilania katody powietrzem, a nie czystym tlenem, ciśnienie parcjalne tlenu jest ułamkiem całkowitego ciśnienia doprowadzanego powietrza. Taka sama sytuacja występuje, kiedy anoda zasilana jest wodorem pochodzącym z reformera. Wtedy to doprowadzany gaz jest mieszaniną wodoru oraz, na przykład, dwutlenku węgla. Ciśnienia parcjalne tlenu i wodoru są więc częścią ciśnienia całkowitego doprowadzanych gazów:

$$P_{H_2} = \alpha P \quad (2.21)(a)$$

$$P_{O_2} = \beta P \quad (2.21)(b)$$

$$P_{H_2O} = \delta P \quad (2.21)(c)$$

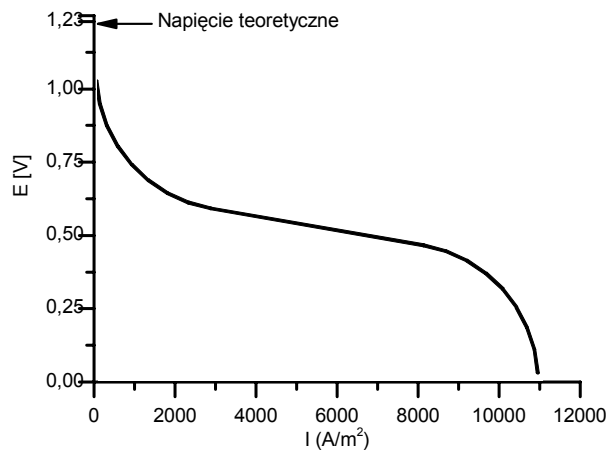
gdzie P – ciśnienie całkowite panujące w układzie, α , β i δ – stałe określające masę molową i stężenie wodoru, tlenu i wody.

Podstawiając równania (2.21)(a)-(c) do równania (2.20) możliwe jest wyprowadzenie wzoru uwzględniającego wpływ ciśnienia całkowitego oraz wpływ ciśnień parcjalnych reagentów i produktów reakcji zachodzącej w ogniwie na wartość siły elektromotorycznej:

$$E = E^0 + \frac{RT}{\nu F} \ln\left(\frac{\alpha \cdot \beta^{1/2}}{\delta}\right) + \frac{RT}{2\nu F} \ln(P) \quad (2.22)$$

2.2.4. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa polimerowego

Przykładowy kształt charakterystyki napięciowo-prądowej polimerowego ogniwa paliwowego przedstawiony został na rys. 2.7. Jak widać, rzeczywiste napięcie mierzone w stanie bezprądowym, nazywane napięciem przy rozwartym obwodzie, jest niższe od wartości teoretycznej.



Rys. 2.4 Przykładowy kształt charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa paliwowego

W polimerowym ogniwie paliwowym wartość napięcia pojedynczej celi wynosi około 1 V. Dla małych gęstości prądu charakterystyka jest nieliniowa i występuje spadek napięcia nazywany nadnapięciem aktywacyjnym, który spowodowany jest wolną kinetyką reakcji zachodzących na powierzchni elektrod. W miarę zwiększania gęstości prądu następuje dalszy spadek napięcia i charakterystyka staje się liniowa. W tej części charakterystyki dużą rolę odgrywa, bowiem rezystancja elektronowa warstw gazodyfuzyjnych oraz rezystancja

elektrolitu, która utrudnia przepływ protonów. Ze względu na związek strat z rezystancją, straty nazywane są stratami omowymi. Dla dużych gęstości prądu dochodzących do około 10000 A/m^2 występuje nagły spadek napięcia. W tej części charakterystyka zdeterminowana jest przez nierównomierną koncentrację reagentów na powierzchni elektrod, spowodowaną zużywaniem wodoru i tlenu oraz ograniczoną prędkością dyfuzji gazów. Dlatego też spadek napięcia wywołany tymi procesami nazywany jest nadnapięciem dyfuzyjnym. Na charakterystykę prądowo-napięciową i parametry elektryczne ogniwa wpływa również przepuszczalność wodoru przez membranę polimerową oraz występowanie przewodnictwa elektronowego w elektrolicie.

2.2.5. Opis strat aktywacyjnych, omowych i koncentracyjnych

Dołączenie obciążenia do pracującego ogniwa paliwowego powoduje spadek napięcia mierzonego na jego elektrodach. Pojawiające się odchyłki od napięcia odwracalnego określane są różnie przez różne grupy naukowców. I tak na przykład fizycy określają takie zachowanie polaryzacją, elektrochemicy – nadnapięciem, energetycy – stratami energii, a termodynamicy – nieodwracalnością. Podstawy związane z nadnapięciami występującymi na elektrodach w czasie zachodzenia na nich reakcji elektrochemicznych opracował Tafel [64, 65]. Na podstawie eksperymentów wyznaczony został ogólny wzór opisujący zależność nadnapięcia od logarytmu z gęstości prądu płynącego w układzie. Zależność ta jest prostoliniowa i można ją opisać równaniem noszącym obecnie nazwę równania Tafela:

$$\chi = A \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.23)$$

gdzie: χ – wartość nadnapięcia, A – stała, I_0 – gęstość prądu wymiany. Należy zauważyć, że równanie pozostaje prawdziwe tylko wtedy, gdy $I > I_0$.

Prąd wymiany definiowany jest jako prąd elektronów przepływających między elektrodami a elektrolitem w chwili, gdy układ ogniwa jest rozwarty. W tej sytuacji przez układ nie płynie prąd i pozornie nie zachodzi żadna reakcja. Faktycznie przebiegają jednak dwa równoważące się procesy:



Elektrony przepływają z elektrody do elektrolitu i z powrotem. Prąd wytworzony przepływem elektronów w przypadku, gdy elektrody ogniwa pozostają elektrycznie niepołączone,

nazywany jest prądem wymiany. Większa wartość I_0 oznacza większą aktywność elektrod i szybszą kinetykę reakcji. Ponadto bardziej prawdopodobny jest przepływ elektronów w jednym określonym kierunku.

W chwili, kiedy w układzie zaczyna płynąć prąd, którego wartość przekracza wartość prądu wymiany, na charakterystyce występuje nieliniowy spadek napięcia. Spowodowany jest on ograniczoną szybkością przebiegu reakcji związanej z przenoszeniem ładunku poprzez złącze elektroda-elektrolit. Stała A we wzorze (2.23) dla nadnapięcia aktywacyjnego określana jest wzorem:

$$A = \frac{RT}{\alpha \nu F} \quad (2.25)$$

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

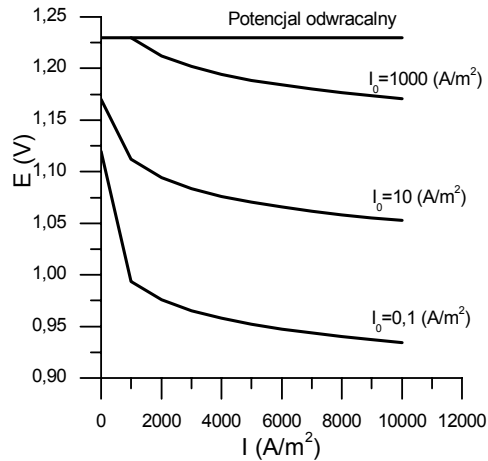
Współczynnik α jest proporcjonalny do energii elektrycznej, jaka jest zużywana na zmianę prędkości reakcji elektrochemicznej. Dla elektrody wodorowej współczynnik ten przyjmuje wartość 0,5, natomiast dla elektrody tlenowej mieści się w zakresie 0,1-0,5.

Przy założeniu, że oprócz polaryzacji aktywacyjnej w układzie nie występuje żaden inny rodzaj strat – napięcie ogniwa wyrazić można wzorem:

$$E = E^0 - \frac{RT}{\alpha \nu F} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.26)$$

gdzie: E^0 – napięcie odwracalne ogniwa określone wzorem (2.13).

Pożądanym jest, aby gęstość prądu wymiany była w ogniwie paliwowym jak największa, ponieważ nadnapięcie pojawia się w chwili, kiedy gęstość prądu I płynącego w układzie przewyższy gęstość prądu I_0 . Jak widać na rys. 2.5, im wyższa jest wartość gęstości prądu wymiany, tym mniejsza jest wartość nadnapięcia aktywacyjnego obniżającego napięcie ogniwa.



Rys. 2.5 Charakterystyki prądowo-napięciowe dla trzech wartości gęstości prądu wymiany uwzględniające istnienie strat aktywacyjnych [62]

Wartość nadnapięcia aktywacyjnego jest sumą spadków napięć występujących na anodzie i katodzie ogniwa. Jednak w przypadku ogniwa wodorowego straty aktywacyjne na anodzie są mniejsze w porównaniu ze stratami na katodzie i mogą być pomijane w obliczeniach. Przykładowe wartości gęstości prądu wymiany w ogniwie wodorowym pracującym w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym wynoszą odpowiednio na katodzie $1 A/m^2$ oraz na anodzie $2000 A/m^2$.

Wynika z tego, że podwyższenie temperatury pracy ogniwa wpłynęłoby korzystnie na obniżenie strat aktywacyjnych. Jako inne czynniki, które miałyby pozytywny wpływ na wartość tego nadnapięcia wymienić można zastosowanie bardziej wydajnego katalizatora lub rozbudowanie powierzchni czynnej elektrody. Ważnym jest również utrzymanie wysokiej i niezmiennej koncentracji reagentów, co może być osiągnięte poprzez użycie czystych gazów lub zwiększenie ich ciśnienia.

W miarę zwiększania wartości gęstości prądu charakterystyka staje się liniowa. W środkowym obszarze dominujący wpływ na jej kształt zaczyna mieć rezystancja układu. Największy udział w sumarycznej wartości rezystancji mają: rezystancja jonowa elektrolitycznej membrany polimerowej, rezystancja elektronowa elektrod, rezystancja jonowa elektrod i rezystancja połączeń między elektrodami a płytkami przepływowymi oraz rezystancja elektronowa samych płytek. Wartości rezystancji przekroju jednostkowego najczęściej stosowanego elektrolitu, jakim jest Nafion® 117, podawane przez różnych autorów mieszczą się w przedziale $1,12 \cdot 10^{-5} - 2,45 \cdot 10^{-5} \Omega m^2$ [66-69]. Szeroki przedział wartości wynika ze stosowania przez badaczy różnych metod pomiarowych oraz

wykorzystywania podczas pomiarów płytek przepływowych o różnych kształtach. Duży wpływ mają również warunki, w jakich prowadzone są pomiary, ponieważ na rezystancję membrany duży wpływ mają: temperatura, wilgotność i ciśnienie doprowadzanych gazów oraz temperatura samej membrany. Straty omowe występujące w układzie można wyrazić następującym wzorem:

$$\chi = IR = ir \quad (2.27)$$

w którym: I – rezystancja całkowita, R – prąd ogniwa, i – gęstość prądu wyrażona w A/m^2 , r - rezystancja przekroju jednostkowego wyrażona w Ωm^2 .

Dla dużych gęstości prądu charakterystyka staje się ponownie nieliniowa i następuje gwałtowny spadek napięcia. Spowodowany jest on ograniczoną dyfuzją w warstwach gazodyfuzyjnych substratów i produktów zachodzących reakcji, prowadzi to do zmiany koncentracji reagentów w pobliżu elektrod. Aby ogniwo mogło pracować w sposób ciągły, niezbędne jest nieprzerwane dostarczanie gazów reakcyjnych. Przykładowe parametry warstw gazodyfuzyjnych, które zostały zebrane w tabeli 2.2 potwierdzają ich ograniczoną przepuszczalność dla gazów. W przypadku, gdy katoda zasilana jest powietrzem, to przepływ przez układ prądu o dużej gęstości powoduje szybkie zużywanie tlenu zawartego w powietrzu. Zużywanie gazu prowadzi do zmiany jego koncentracji w pobliżu elektrody, ponieważ prędkość jego dostarczania jest mniejsza od zapotrzebowania. Podobne zjawisko występuje na anodzie, na której zużycie dużej ilości wodoru w czasie przepływu prądu o dużej gęstości powoduje obniżenie koncentracji paliwa. Innym czynnikiem ograniczającym dyfuzję gazów jest woda wytwarzana na katodzie. Niekiedy jej odpływ od miejsca powstania jest utrudniony i powoduje zatykanie warstw gazodyfuzyjnych, przez co ogranicza dyfuzję gazu. Przepływ nawilżonych gazów reakcyjnych, które w niektórych warunkach pracy mogą ulegać kondensacji na elektrodach, również prowadzi do ograniczenia przepuszczalności warstw gazodyfuzyjnych. Zmniejszenie przepuszczalności warstw gazodyfuzyjnych powoduje natomiast obniżenie ciśnień parcjalnych tlenu i wodoru. Straty wywołane ograniczoną dyfuzją i zmianą koncentracji reagentów nazywane są stratami dyfuzyjnymi lub koncentracyjnymi, natomiast nadnapięcie powstające w skutek ograniczonej dyfuzji nazywa się nadnapięciem dyfuzyjnym.

Zmianę napięcia związaną ze zmianą ciśnienia lub ciśnienia parcjalnego można wyrazić zależnością (2.28), która wyprowadzona została przy wykorzystaniu wzoru (2.20).

$$\Delta E = \frac{RT}{\nu F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.28)$$

Następnie, w celu wyprowadzenia zależności opisującej zmianę ciśnienia związaną ze zużywaniem gazu, należy wprowadzić pojęcie prądu maksymalnego I_{\max} , jaki można uzyskać przy maksymalnej prędkości z jaką gaz może być dostarczany do układu. Zakładając, że w chwili, gdy w układzie nie płynie prąd ciśnienie wynosi P_1 i maleje ono liniowo do zera gdy płynący prąd osiągnie wartość I_{\max} , wtedy ciśnienie P_2 dla dowolnej wartości płynącego prądu wyrażone jest wzorem:

$$P_2 = P_1 \left(1 - \frac{I}{I_{\max}} \right) \quad (2.29)$$

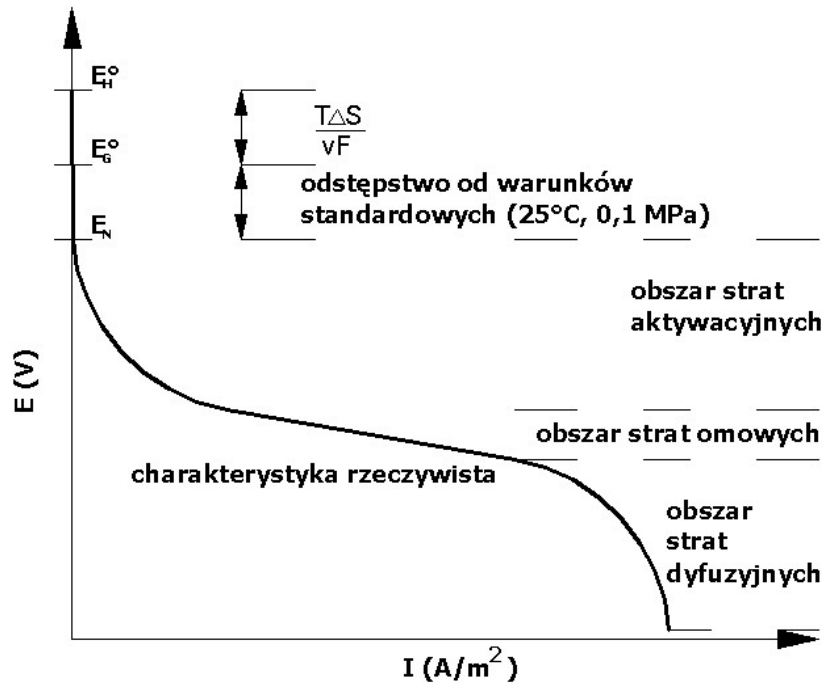
Podstawiając wzór (2.29) do zależności (2.28) otrzymuje się wzór opisujący wartość nadnapięcia dyfuzyjnego:

$$\Delta E = -\frac{RT}{\nu F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\max}} \right) \quad (2.30)$$

Wzór (2.31) opisuje rzeczywistą charakterystykę prądowo-napięciową polimerowego ogniwa paliwowego i uwzględnia wszystkie zachodzące (podczas jego pracy) procesy nieodwracalne.

$$E = E^0 - IR - \frac{RT}{\alpha \nu F} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) + \frac{RT}{\nu F} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\max}} \right) \quad (2.31)$$

Charakterystyka przedstawiona na rys. 2.6 wyznaczona została na podstawie równania (2.31). Zaznaczono na niej obszary dominującego wpływu poszczególnych rodzajów strat oraz trzy wartości napięć (E_H^0 , E_G^0 , E_N) dla $I=0$. Wartość E_H^0 opisana jest wzorem (2.14) przy założeniu, że całkowita energia zgromadzona w paliwie (zmiana entalpii) zamieniana jest na energię elektryczną. Jeśli jednak układ wykonuje pracę nieobjętościową, np. pracę elektryczną, wówczas maksymalną wartością energii jaka może być uwolniona w takim procesie jest energia związana ze zmianą entalpii swobodnej. Przy takich założeniach napięcie ogniwa określone jest wzorem (2.12). Na rys. 2.6 oznaczono je symbolem E_G^0 . Napięcie oznaczone symbolem E_N , nazywane napięciem Nernsta, uwzględnia wpływ aktywności reagentów i produktów zachodzącej reakcji.

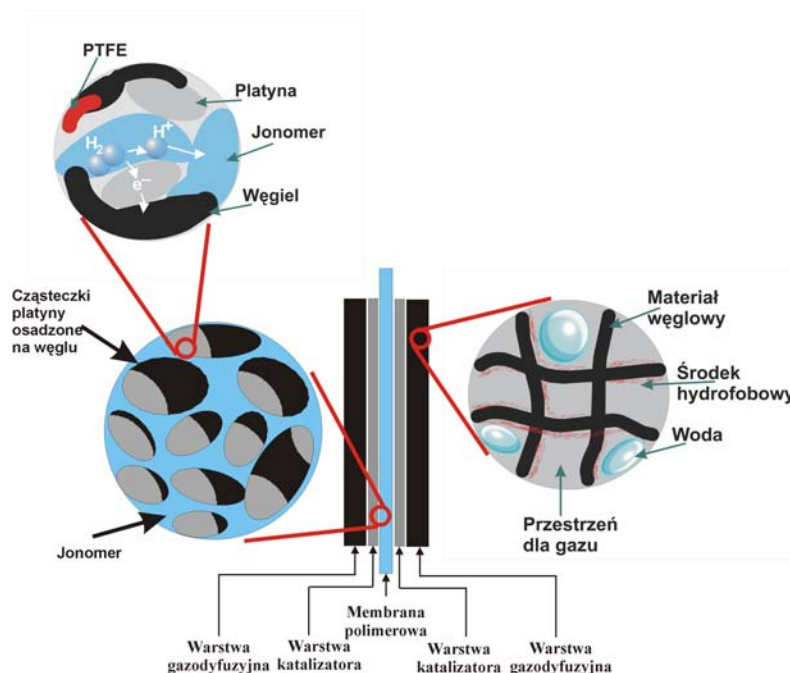


Rys. 2.6 Charakterystyka napięciowo-prądowa ogniwa paliwowego

2.3. Transport ładunku w polimerowym ogniwie paliwowym

Nośnikiem ładunku transportowanym przez membranę elektrolityczną w polimerowym ogniwie paliwowym jest proton, czyli dodatni jon wodorowy H^+ . Zgodnie z opisem dotyczącym budowy i zasady działania ogniwa paliwowego, konstrukcja anody i katody powinna zapewniać swobodny przepływ elektronów i protonów. Ścieżka przewodnictwa protonowego rozpoczyna się na anodzie, na której – pod wpływem katalizatora – doprowadzany wodór ulega procesowi utleniania. Reakcja anodowa zachodzi w punkcie potrójnego styku jonoprzewodzącego elektrolitu, katalizatora i elektronoprzewodzącego materiału węglowego, z którego składa się warstwa gazodyfuzyjna. Rysunek 2.7 przedstawia schematycznie przekrój membrany i elektrod gazodyfuzyjnych, pokazane zostały również „ścieżki” przepływu produktów reakcji zachodzącej na anodzie. Elektrony pochodzące z reakcji (2.1) przepływają przez elektronoprzewodzący materiał elektrody i płytki przepływowe, a dalej zewnętrznym obwodem elektrycznym w kierunku katody. Natomiast protony przepływają na stronę katody dzięki jonoprzewodzącym właściwościom jonomeru i membrany polimerowej. Najważniejszą część „drogi”, po której porusza się proton w czasie przepływu pomiędzy elektrodami, stanowi superjonowa membrana polimerowa. Jonoprzewodzący charakter membrany jest ściśle związany z obecnością wody, która tworzy ścieżkę protonoprzewodzącą w elektrolicie. Mechanizm transportu protonu w membranie jest

porównywany do przemieszczania się tego jonu w wodzie [70]. Dlatego stopień zwilżenia membrany ma duży wpływ na właściwości jonoprzewodzące materiału polimerowego. W punkcie potrójnym po stronie katody zachodzi reakcja (2.2), w której udział biorą protony, elektrony oraz cząsteczki tlenu. Produktem zachodzącej reakcji jest m. in. woda. Z tego względu warstwa gazodifuzyjna przedstawiona na rys. 2.7 zawiera środek hydrofobowy, który zapobiega gromadzeniu się wody.



Rys. 2.7 Budowa warstwy gazodifuzyjnej oraz warstwy katalizatora

Przeprowadzone eksperymenty potwierdzają współistnienie w membranie różnych postaci wody [71-75]. Pierwszą z nich jest woda objętościowa. Cząsteczki wody w tej postaci połączone są z innymi cząsteczkami wody lub grupami sulfonowymi SO_3^- . Jak można przypuszczać, ten rodzaj wody gromadzi się w pobliżu hydrofilowych miejsc materiału. Istnienie w membranie wody objętościowej obserwowane jest w przypadku dużego stopnia uwodnienia materiału elektrolitycznego. Innym rodzajem wody jest woda gazowa, którą stanowią pojedyncze cząsteczki przyłączone do łańcucha głównego materiału polimerowego. Badania potwierdziły również występowanie w membranie cząsteczek wody związanych z jednej strony z hydrofobowym łańcuchem polimeru, a z drugiej – z innymi cząsteczkami wody.

Obecnie znane są i opisywane w literaturze dwa mechanizmy dotyczące transportu protonu w wodzie, które umożliwiają jego przemieszczanie przez polimerową membranę superjonową [76-79].

Pierwszy z nich, opisany przez Grotthussa, nosi obecnie nazwę od jego nazwiska lub określany jest jako mechanizm wolnego protonu. Polega on na przemieszczaniu się pojedynczego jonu H^+ , który przyłącza się do grup SO_3^- związanych z łańcuchem polimerowym lub tworzy wiązania wodorowe z sąsiadującymi cząsteczkami wody. Powoduje to powstawanie i rozpadanie się kompleksów H_3O^+ (jon hydronowy), $H_5O_2^+$ (jon Zundela) lub $H_9O_4^+$ (jon Eigena) [80]. Można przypuszczać, że występują również inne konfiguracje, jednakże dominującymi kompleksami są H_3O^+ , $H_5O_2^+$ i $H_9O_4^+$. Charakteryzują się one krótkim czasem życia, który wraz z szybkością ich powstawania wpływa na dynamikę transportu protonu. Jon hydronowy H_3O^+ tworzy się z cząsteczki wody oraz nadmiarowego protonu. Drugi z kompleksów, nazywany jonem Zundela, składa się z dwóch cząsteczek wody połączonych nadmiarowym protonem. Ostatni z wymienionych kompleksów, nazywany jonem Eigena, utworzony jest z jonu hydronowego oraz trzech połączonych z sobą cząsteczek wody. Przemieszczanie się środka ładunku protonowego możliwe jest dzięki tworzeniu się kompleksów $H_9O_4^+$ z dwóch kompleksów $H_5O_2^+$ i następujący kolejno ich rozpad. Czas przemiany jednego kompleksu w drugi wynosi około 10^{-4} ns. Przemieszczenie ładunku w membranie polimerowej wiąże się również z przeorientowaniem się dipoli wody związanych z tworzeniem i rozrywaniem wiązania wodorowego.

W drugim mechanizmie zakłada się, że do przemieszczenia się przez membranę proton wykorzystuje nośnik, którym może być na przykład cząsteczka wody. Jon wodorowy przyłączony do cząsteczki wody tworzy z jon hydronowy H_3O^+ , który dyfunduje w środowisku wodnym. Możliwe jest również tworzenie i dyfundowanie innych kompleksów. Jednak im większy kompleks tym mniejsza jest prędkość dyfuzji.

2.4. Warunki pracy ogniwa polimerowego

Teoretyczna wartość napięcia idealnego ogniwa wodorowego, obliczona dla warunków normalnych przy założeniu, że proces jest odwracalny wynosi 1,23 V. Wzrost wartości gęstości prądu w idealnym układzie nie powoduje spadku napięcia, a charakterystyka prądowo-napięciowa jest linią prostą. Dla ogniw rzeczywistych na charakterystyce pojawiają się obszary nieliniowe, z powodu występujących strat w postaci:

- nadnapięcia aktywacyjnego,
- strat omowych,
- nadnapięcia dyfuzyjnego,

Straty te powodują spadek napięcia dla zwiększających się wartości gęstości prądu.

Dlatego w ogniwie rzeczywistym nawet napięcie mierzone w układzie rozwartym jest niższe od wartości teoretycznej i osiąga wartość ok. 1 V. Na charakterystyce przedstawionej na rys. 2.6 dla ogniwa rzeczywistego wyróżnić można trzy główne obszary strat, które powodują spadek napięcia. Początkowe dość gwałtowne obniżenie napięcia na charakterystyce związane jest z obszarem strat aktywacyjnych. Wynikają one z powolności procesów zachodzących na powierzchni elektrod. Część napięcia tracona jest na przebieg reakcji chemicznych zachodzących na elektrodach. Większe straty aktywacyjne występują w ogniwach pracujących w niższych temperaturach. Wraz ze wzrostem gęstości prądu charakterystyka staje się liniowa, co związane jest z występowaniem strat omowych. Wynikają one z występującej rezystancji elektronowej elementów ogniwa oraz rezystancji jonowej materiału, z którego został wykonany elektrolit. Ostatni nieliniowy odcinek charakterystyki jest przyczyną zmiennej koncentracji gazów reakcyjnych na powierzchni elektrod, która pojawia się podczas pracy ogniwa. Może to być spowodowane wolną dyfuzją reagentów i produktów reakcji przez warstwy gazodifuzyjne lub dyfuzję gazów poprzez elektrolit.

Poprzez optymalizację warunków pracy ogniwa i ich właściwy dobór można minimalizować występowanie strat, co wpływa na poprawę osiąganych parametrów elektrycznych. Dobór optymalnych warunków pracy wpływa na poprawę sprawności oraz obniżenie kosztów produkcji energii elektrycznej. Wśród najważniejszych czynników mających wpływ na pracę ogniwa wymienić należy: temperaturę ogniwa, temperaturę i wilgotność gazów reakcyjnych oraz ich ciśnienie i prędkość przepływu.

2.4.1. Wpływ ciśnienia gazów na parametry elektryczne ogniwa polimerowego

Układy niskociśnieniowe charakteryzują się wprawdzie dużą sprawnością, jednak stosując wysokie ciśnienie gazów można uzyskać większe moce przy takich samych rozmiarach ogniwa. W celu uzyskania dużej sprawności pracy ogniwa należy dobrać optymalne ciśnienie pracy.

Zwiększenie ciśnienia gazów doprowadzanych do ogniwa od wartości p_1 do wartości p_2 powoduje wzrost napięcia opisany wzorem (2.32) [61]:

$$\Delta V = C \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (2.32)$$

w którym parametr $C=0,03-0,06$ V zależnie od wpływu ciśnienia na gęstość prądu wymiany. Wzrost napięcia związany jest ze zmniejszeniem strat aktywacyjnych na katodzie ogniwa. Poprzez zwiększenie ciśnienia pracy ogniwa możliwe jest osiągnięcie większych wartości prądu, ponieważ zmniejszają się straty koncentracyjne występujące w obszarze dużych prądów na charakterystyce prądowo-napięciowej. Jest to związane ze zmniejszeniem strat powodowanych transportem masy w układzie ogniwa.

2.4.2. Wpływ temperatury pracy na parametry elektryczne ogniwa PEMFC

Polimerowe ogniwo paliwowe osiąga najlepsze parametry elektryczne pracując w temperaturze 60-80 °C [81-83]. Podniesienie temperatury ogniwa oraz temperatury gazów reakcyjnych do tego poziomu wpływa na zmniejszenie energii aktywacji procesów zachodzących na elektrodach i wynikających z tego strat aktywacyjnych. Ponadto zwiększa się ruchliwość nośników ładunku. Jednak zbyt wysoka temperatura może powodować wysychanie membrany i zanik przewodnictwa jonowego, które związane jest bezpośrednio z obecnością wody w membranie. Jednocześnie wzrost temperatury powoduje zwiększenie prężności pary wodnej w materiale elektrolitu, co może doprowadzić do mechanicznego uszkodzenia polimeru.

W celu umożliwienia podniesienia temperatury pracy polimerowego ogniwa paliwowego niezbędne jest opracowanie materiału elektrolitycznego, w którym transport protonów nie jest związany z obecnością wody w układzie.

2.4.3. Wpływ wilgotności na parametry elektryczne ogniwa

Stopień zwilżenia membrany ma bezpośredni wpływ na przewodnictwo jonowe elektrolitu, gdyż mechanizm transportu ładunku jest ściśle związany z obecnością wody w membranie [95-97]. Zapewnienie odpowiedniego nawilżenia polimerowego elektrolitu oraz odpowiednie gospodarowanie wodą w układzie ogniwa jest znaczące dla poprawnej i stabilnej pracy ogniwa. Doprowadzane gazy reakcyjne powinny być nawilżane, natomiast nadmiar wody powstającej w wyniku reakcji chemicznej na katodzie – usuwany. W przypadku konstrukcji zamkniętych, nadmiar wody powinien być usuwany wraz z gazem wychodzącym z ogniwa. Zbyt duża ilość wody w ogniwie może powodować zatykanie warstwy gazodifuzyjnej i utrudniać dostęp gazów reakcyjnych do warstwy katalizatora. Ponadto woda gromadząca się w kanałach przepływowych powoduje wzrost różnicy ciśnień między wlotem i wylotem gazów z ogniwa. Woda przepływająca przez stos może również przenosić

zabrudzenia, które negatywnie wpływają na parametry ogniwa. Z drugiej strony, zbyt mała zawartość wody w membranie może powodować pogorszenie się jej przewodności jonowej.

W literaturze proponowanych jest wiele rozwiązań, które mogłyby być pomocne w wyeliminowaniu problemu wynikającego z konieczności nawilżania gazów i utrzymania odpowiedniego stopnia uwodnienia membrany. Jednym z nich jest opracowanie materiału jonoprzewodzącego o dużej odporności na wysychanie. Innym z proponowanych rozwiązań jest opracowanie membrany superjonowej, która zachowywałaby wysoką wartość przewodności jonowej nawet w warunkach niskiego poziomu jej uwodnienia.

2.4.4. Wpływ prędkości przepływu gazów reakcyjnych na charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa

Dla każdej konstrukcji ogniwa paliwowego niezbędne jest wyznaczenie odpowiedniej prędkości przepływu reagentów, dla których możliwie duża część energii chemicznej paliwa przetwarzana jest na energię elektryczną. W celu podniesienia sprawności układu poprzez zapewnienie całkowitego zużycia paliwa stosowane są układy recyrkulacyjne, które nadmiar nie przereagowanego paliwa kierują ponownie do gazowego obiegu zasilającego. W konstrukcjach stosów, w których nie został zastosowany wodny układ chłodzenia, przepływ gazów powinien być odpowiednio duży, aby mógł odprowadzić energię cieplną emitowaną podczas pracy ogniwa.

3. TEZY, CEL I ZAKRES PRACY

Prognozy dotyczące wykorzystania technologii wodorowej do wytwarzania energii elektrycznej i zastosowania jej w przemyśle motoryzacyjnym są bardzo obiecujące i przewidują, że w przeciągu kilkunastu lat stanie się ona komercyjnie dostępna. Obecnie przyczynami powstrzymującymi komercjalizację ogniw polimerowych są między innymi: wysoka cena polimerowych materiałów elektrolitycznych wynikająca ze skomplikowanej technologii wytwarzania i krótki czas życia membrany wywołany jej degradacją.

Celem rozprawy doktorskiej była syntaza membran jonowymiennych na bazie polifluorku winylidenu i wykorzystanie podczas procesu wytwarzania wyłącznie chemicznej aktywacji matrycy oraz zbadanie wpływu warunków pracy ogniwa na jego parametry elektryczne. Na podstawie przeglądu literatury przedstawionego we wcześniejszych rozdziałach oraz własnego doświadczenia doktoranta zaproponowana została teza rozprawy doktorskiej, która brzmi:

Możliwe jest zastąpienie aktywacji fizycznej aktywacją chemiczną w procesie technologicznym wytwarzania fluoropolimerowych membran superjonowych.

Istotne jest określenie warunków pracy ogniwa zbudowanego na bazie nowo opracowanych materiałów elektrolitycznych, gdyż ich wpływ na przewodność jonową elektrolitu i zachodzące procesy elektrochemiczne warunkuje parametry elektryczne ogniwa.

Opracowanie nowych polimerowych elektrolitów protonoprzewodzących jest istotne, ponieważ na rynku nadal brak jest materiałów charakteryzujących się właściwościami, które umożliwiłyby komercyjne wykorzystanie ogniw polimerowych. Przygotowanie nowych materiałów wymaga opracowania nowej technologii wytwarzania. Obiecującą alternatywą dla stosowanych membran perfluorowanych bazujących na kopolimerach mogą być membrany wytwarzane poprzez modyfikację struktury folii polimerowych i wprowadzanie grup jonowymiennych. Modyfikacja pozwala na przekształcenie początkowo dielektrycznego materiału w membranę o jonowym charakterze przewodnictwa elektrycznego. Użycie podczas syntezy wyłącznie chemicznej aktywacji daje możliwość wykorzystania stosowanych odczynników wielokrotnie, co może wpłynąć na obniżenie kosztów produkcji membran. Ponadto kontrolowanie parametrów przeprowadzanej syntezy powinno umożliwić

wytwarzanie membran o odpowiednich właściwościach (stopień szczeplenia, stopień sulfonowania, chłonność wody), które wpływają na przewodność jonową elektrolitu.

Podczas działania ogniwa polimerowego istotnym jest dobór i utrzymanie odpowiednich warunków jego pracy. W ten sposób można minimalizować występujące w układzie straty, co wpływa na poprawę osiąganych parametrów elektrycznych. Dobór optymalnych warunków pracy ma wpływ na poprawę sprawności oraz obniżenie kosztów produkcji energii elektrycznej.

Czynnikami wpływającymi na pracę ogniwa PEM są między innymi:

- temperatura ogniwa i doprowadzanych gazów reakcyjnych,
- ciśnienie reagentów gazowych,
- wilgotność doprowadzanych gazów.

Całość przeprowadzonych prac eksperymentalnych można podzielić na część technologiczną związaną z syntezą membran i pomiarem ich właściwości (chemicznych i fizycznych) oraz na część związaną z pomiarem parametrów elektrycznych ogniw polimerowych w zależności od różnych warunków pracy. W ostatniej części pracy zaprezentowane zostały rozwiązania aplikacyjne ogniwa paliwowego w zasilaczu awaryjnym oraz w skuterze elektrycznym.

W części technologicznej prowadzone były prace mające na celu opracowanie nowych materiałów elektrolitycznych poprzez ich syntezę na bazie matrycy PVDF. W procesie chemicznej aktywacji użyte zostały rozpuszczalniki, które w różny sposób oddziaływały na matrycę. Następnie prowadzone były procesy szczeplenia styrenu i sulfonowania. Po każdym etapie próbki folii polimerowej były ważone w celu wyznaczenia stopnia szczeplenia i stopnia sulfonowania, co było pomocne w określeniu wpływu parametrów prowadzonego procesu na właściwości membrany. Kolejne etapy procesu technologicznego syntezy materiału elektrolitycznego miały na celu dalszą modyfikację jego właściwości. W ostatnim etapie syntezy membran były one poddane procesowi hydratacji i ponownie ważone w celu wyznaczenia ich chłonności wody. Poziom uwodnienia może mieć bezpośredni wpływ na przewodność jonową elektrolitu. Po ukończeniu wszystkich etapów syntezy początkowo dielektryczny materiał wyjściowej matrycy uzyskiwał ostatecznie właściwości jonoprzewodzące. Mierzona była wytrzymałość mechaniczna każdej próbki, ponieważ membrana polimerowa zastosowana jako elektrolit powinna być odporna mechanicznie i wytrzymywać różnice ciśnień między katodą i anodą, które mogą mieć miejsce w ogniwie. Następnie w celu oszacowania właściwości jonoprzewodzących zsyntezowanych membran

wykonywano pomiary widm impedancyjnych za pomocą metody spektroskopii impedancyjnej.

Elektrolity o najlepszych właściwościach wykorzystano w konstrukcji pojedynczej celi ogniwa polimerowego i zmierzono jego parametry elektryczne. Pojedynczą celę skonstruowano według wcześniej przygotowanego projektu. Opracowany został również projekt stosu polimerowych ogniw paliwowych małej mocy. Według projektów wykonano poszczególne elementy konstrukcyjne.

Wykonanie pomiarów wpływu warunków pracy ogniwa paliwowego na jego parametry elektryczne wymagało przygotowania warsztatu badawczego w postaci stanowiska pomiarowego. W tym celu opracowano projekt konstrukcji, według którego zbudowane zostało profesjonalne stanowisko pomiarowe. Umożliwia ono badanie wpływu temperatury, ciśnienia gazów, prędkości ich przepływu oraz wilgotności na parametry elektryczne ogniwa. Zastosowane układy umożliwiają również wykonywanie pomiarów odpowiedzi czasowej ogniwa na zmieniające się obciążenie.

Część pomiarowa polegała na przeprowadzeniu serii pomiarów parametrów elektrycznych i charakterystyk prądowo-napięciowych ogniwa w konfiguracji pojedynczej celi, w której jako elektrolit zastosowane zostały nowo opracowane materiały. Pomiary wykonywano w różnych warunkach pracy ogniwa. Ich celem było wyznaczenie warunków pracy (temperatura, wilgotność i skład gazów), w których ogniwo osiąga najlepsze parametry elektryczne – generuje największą moc. Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych w różnych warunkach pracy wykonano również dla komercyjnego stosu polimerowych ogniw paliwowych. Charakterystyki zmierzono w zależności od ciśnienia gazów reakcyjnych, ich wilgotności oraz prędkości doprowadzania do elektrod oraz temperatury stosu. Wykonano także pomiary czasowej odpowiedzi stosu ogniw na zmieniające się obciążenie.

W końcowym etapie części eksperymentalnej komercyjny stos polimerowych ogniw paliwowych wykorzystano jako źródło energii elektrycznej w zasilaczu awaryjnym. Wykonano również prototypowy układ zasilania skutera elektrycznego, w którym jako dodatkowe źródło zasilania napędu zainstalowano ogniwo paliwowe.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Polimerowe, superjonowe membrany elektrolityczne

4.1.1. Przygotowanie próbek

Synteza membran elektrolitycznych

W syntezie nowych materiałów elektrolitycznych zastosowana została wyłącznie chemiczna aktywacja matrycy wyjściowej w celu utworzenia centrów aktywnych niezbędnych do przeprowadzenia dalszej modyfikacji. Jako materiał wyjściowej matrycy wybrano handlową folię PVDF. Wybór podyktowany był odpowiednimi właściwościami, jakimi powinien charakteryzować się materiał matrycy. Powinien on być odporny na kwaśne środowisko, w jakim pracuje polimerowe ogniwo paliwowe, ponadto powinien być stabilny w temperaturze do 100 °C oraz być odporny mechanicznie. Próbki folii z polifluorku winylidenu o gęstości $1,76 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ zakupione zostały w Goodfellow Cambridge Ltd. Próbki o powierzchni $0,1 \times 0,1 \text{ m}^2$ i grubości 50 μm z bezbarwnego, anizotropowego materiału PVDF przemywane były alkoholem i suszone do uzyskania stałej masy. Maksymalna temperatura pracy materiału, podana przez producenta, wynosiła 135-150 °C.

W pierwszym etapie procesu chemicznej obróbki matryca polimerowa nasączana była roztworem zawierającym kolejno: styren, rozpuszczalnik, środek sieciujący oraz inicjator polimeryzacji wolnorodnikowej.

Następnie stosowano metodę polimeryzacji (szczepienia styrenu) w roztworze, która polegała na umieszczeniu próbki membrany w roztworze i pozostawienie jej w temperaturze 70-80 °C do chwili, gdy układ osiągnie konsystencję gęstego syropu. Po zakończeniu polimeryzacji folie przemywano w chloroformie i suszono w temperaturze 70 °C, a następnie określano stopień szczepienia poprzez wyznaczenie względnego przyrostu masy.

Reakcje sulfonowania (wprowadzenia grup jonowymiennych do zaszczepionego polistyrenu) prowadzono w temperaturze pokojowej stosując roztwór kwasu chlorosulfonowego w 1,2-dichloroetanie.

Sulfonowane membrany przemywano tetrahydrofuranem, metanolem i dejonizowaną wodą do uzyskania stałego pH. Po wysuszeniu ważono suche próbki i mierzono ich grubość.

Mechanizm przewodzenia protonu w polimerowym ogniwie paliwowym związany jest z obecnością wody w membranie [77, 78]. W celu osiągnięcia odpowiedniego poziomu

uwodnienia elektrolitu, membrany poddawane były procesowi hydratacji. Przed uwodnieniem próbki moczone były w roztworze zasadowym, co powodowało przekształcenie materiału jonowymiennego w formę soli. Następnie przemywano je wodą dejonizowaną do uzyskania stałego pH. W następnej kolejności stosowano moczenie w roztworze kwasowym i po przemyciu dejonizowaną wodą ponownie otrzymywano silnie „kwaśną formę” grup jonowymiennych w membranie.

Następnie membrany uwadniano umieszczając je w wodzie dejonizowanej w podwyższonej temperaturze. Po wyjęciu z kąpeli nadmiar wody usuwano z powierzchni membran bibułą filtracyjną i określano (wagowo) chłonność wody. Gotowe membrany przechowywano w eksykatorach w wodzie dejonizowanej, zabezpieczając przed wysuszeniem.

Membrany komercyjne

W celu porównania właściwości nowo opracowanych membran w przeprowadzanych pomiarach wykorzystane zostały również komercyjne materiały membran wytwarzane przez firmę FuMa-Tech GmbH. Próbki membran oznaczone zostały przez producenta symbolami FT-FTN 950 oraz FT-FKH 950. Producent deklaruje, że obydwie membrany przeznaczone są do zastosowań w ogniwach paliwowych lub elektrolizerach. Zarówno materiał serii FT-FTN, jak i FT-FKH jest jonowoprzewodzącym, fluorowanym kopolimerem kwasu sulfonowego. Membrany zachowują stabilność chemiczną w całym zakresie wartości pH.

Każdy pomiar parametrów ogniwa paliwowego, w którym rolę elektrolitu spełniała membrana firmy FuMa-Tech GmbH, poprzedzała specjalna procedura przygotowująca membranę do pracy w ogniwie. W pierwszym etapie próbka umieszczana była w naczyniu zawierającym 3 % roztwór nadtlenku wodoru (H_2O_2). Naczynie umieszczane było w komorze grzejnej, w której panowała temperatura 60 °C. Wygrzewanie trwało 2 godziny. Zabieg miał na celu utlenienie wszystkich zanieczyszczeń, które mogły zgromadzić się w membranie i blokować centra jonowymienne materiału. W celu powtórnego doprowadzenia membrany do „kwaśnej formy”, w której wszystkie kationy wymienione zostają na jony H^+ umieszczano ją w 1 molowym roztworze H_2SO_4 . Moczenie w kwasie trwało 1 godzinę. Następnie membrana przemywana była wodą demineralizowaną w celu usunięcia nadmiaru kwasu i uwadniana w temperaturze 80 °C przez godzinę. Po zastosowaniu opisanej obróbki chemicznej membrana elektrolityczna była gotowa do umieszczenia w ogniwie.

4.1.2. Pomiary właściwości fizycznych, mechanicznych i elektrochemicznych materiałów elektrolitycznych

Właściwości fizyczne polimerowych elektrolitów

Próbki ważone były na wadze laboratoryjnej Mettler-Toledo AG 245 umożliwiającej przeprowadzenie pomiaru z dokładnością do $1 \cdot 10^{-4}$ g. Przyrosty masy każdej próbki wyznaczone były po poszczególnych etapach modyfikacji. **Equation Chapter 4 Section 1**

Stopień szczepienia (DOG), stopień sulfonowania (DOS), stopień absorpcji wody - obliczano jako względny, procentowy przyrost masy ze stosunku przyrostu masy próbki (po szczepieniu, sulfonowaniu, uwodnieniu) do masy próbki przed modyfikacją, jak np.:

$$DOG = \frac{m_k - m_p}{m_p} * 100\% \quad (4.1)$$

gdzie: m_p – początkowa masa próbki (przed szczepieniem),
 m_k – końcowa masa próbki (po szczepieniu).

Chłonność wody obliczano jako stosunek masy membrany w stanie uwodnionym do jej masy w stanie suchym.

Liczbę hydratacji – ilość cząsteczek wody przypadająca na jedną grupę sulfonową – wyznaczano stosując wzór literaturowy [86]:

$$\lambda = \frac{N(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{SO}_3\text{H})} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \left\{ M(\text{styren}) \left[1 + \frac{(\text{DOG})}{100} \right] + \frac{(\text{DOG})}{100} \frac{(\text{DOS})}{100} M(\text{SO}_3\text{H}) \right\}}{M(\text{H}_2\text{O}) \frac{(\text{DOG})}{100} \frac{(\text{DOS})}{100} m_s} \quad (4.2)$$

w którym: $m(\text{H}_2\text{O})$ - masa zaabsorbowanej wody, m_s – masa suchej membrany.

Grubość próbek mierzono po szczepieniu, sulfonowaniu i hydratacji na grubościomierzu SOMET, z dokładnością do 1 μm .

Właściwości mechaniczne materiałów

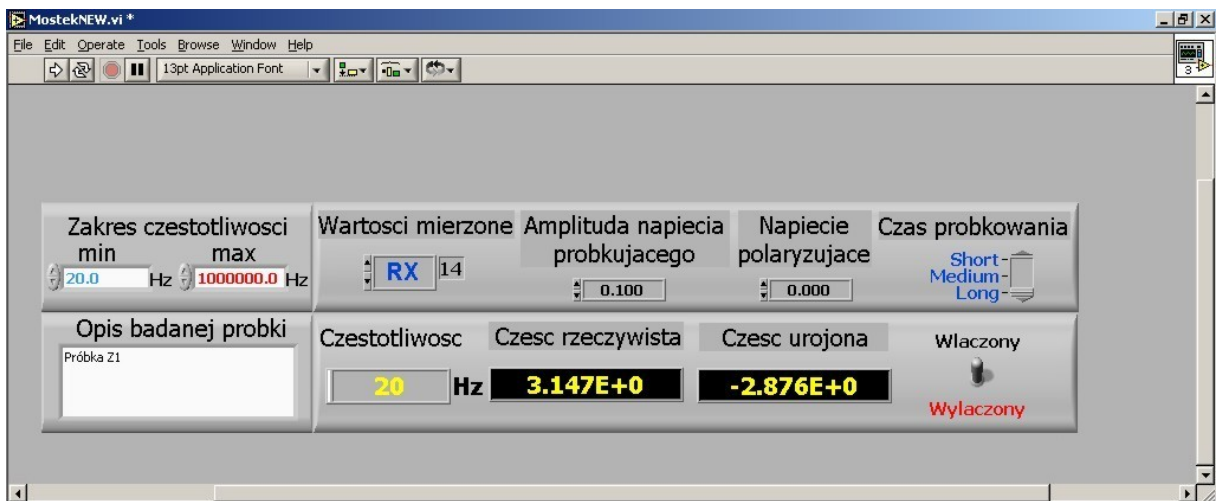
Badania wytrzymałościowe wykonano dla próbek z folii handlowej, membran w stanie suchym i uwodnionym. Właściwości mechaniczne: wytrzymałość na rozciąganie (R_r) oraz wydłużenie przy rozerwaniu (ϵ_r) mierzone było przy użyciu maszyny wytrzymałościowej INSTRON model 6025/5500E ze szczękami pneumatycznymi i głowicą 1 kN. Prędkość

posuwu napędzanego uchwytu maszyny ustawiona została na $3,3 \cdot 10^{-5}$ m/sek, temperatura otoczenia, w której wykonywany był pomiar wynosiła 22 °C, a wilgotność względna powietrza 40%.

Przewodność jonowa membran elektrolitycznych

Przewodność jonowa materiału elektrolitycznego determinuje parametry elektryczne kompletnego ogniwa paliwowego. Powinno się ją określać dla każdego elektrolitu na etapie prowadzonych prac technologicznych. Jedną z metod służących do wyznaczania przewodności jonowej materiałów elektrolitycznych jest zmiennoprądowa metoda spektroskopii impedancyjnej. Wynikiem pomiarów wykonywanych tą metodą są widma impedancyjne.

Pomiary przeprowadzono za pomocą mostka RLC firmy Hewlett Packard (model 4284A). Sterowanie i gromadzenie danych odbywało się za pośrednictwem komputera PC i stworzonej specjalnie do tego celu aplikacji, której panel sterowniczy widoczny jest na rys. 4.1.



Rys. 4.1 Widok panelu kontrolnego aplikacji do obsługi mostka

Pomiar widm impedancyjnych próbek elektrolitów prowadzony był w przedziale częstotliwości od 20 Hz do 1 MHz, amplituda napięcia próbki dla każdego pomiaru wynosiła 100 mV. Zestaw elektrod wraz z membraną umieszczany był w pojedynczej celi pomiarowej ogniwa widocznej na rys. 4.7. Pomiary widm impedancyjnych wykonywane były w funkcji temperatury.

4.1.3. Wyniki przeprowadzonych pomiarów

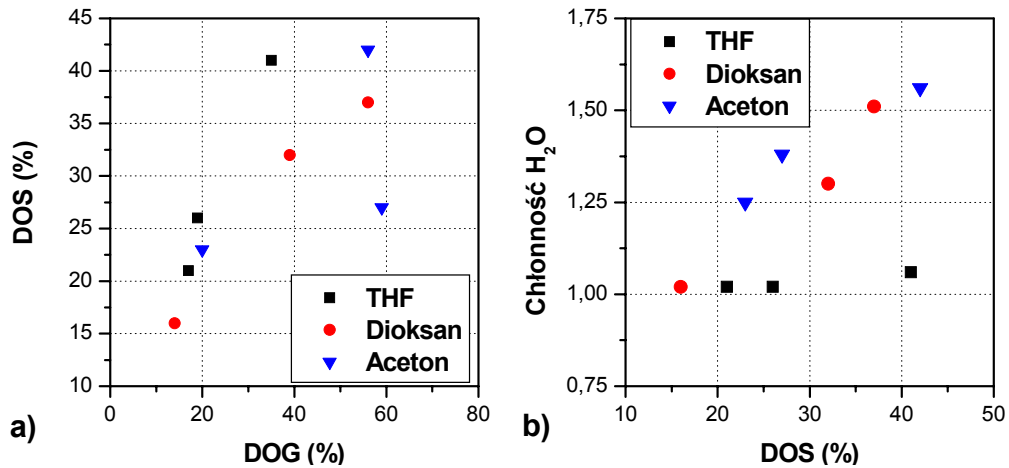
Właściwości fizyczne zsyntezowanych membran

W tabeli 4.1 przedstawione zostały właściwości fizyczne kilku membran jonowymiennych zsyntezowanych na bazie matrycy PVDF. Membrany otrzymano stosując w procesie syntezy różne spęczniające rozpuszczalniki. Porównując właściwości otrzymanych membran można stwierdzić, że zastosowany rozpuszczalnik (tetrahydrofuran, dioksan, aceton) ma wpływ na: uzyskany stopień szczypania, chłonność wody oraz stopień hydratacji. Membrany o najlepszych właściwościach fizycznych uzyskano, gdy w reakcjach aktywacji chemicznej stosowano aceton. Parametry tych membran są porównywalne z membranami otrzymywanymi przy zastosowaniu fizyko-chemicznej aktywacji matrycy na bazie PVDF [31, 34, 41, 42, 49, 51].

Tabela 4.1. Właściwości fizyczne membran otrzymanych metodą polimeryzacji w roztworze

Etap polimeryzacji				Etap sulfonowania		Hydratacja			
styren/ rozpuszczalnik + 1% DVB	Próbka	DOG (%)	d (μm)	DOS (%)	d (μm)	chłonność H_2O (g/g)	stopień absorpcji (%)	λ	d (μm)
tetrahydrofuran (THF)	Y ₁	17	56	21	59	1,02	1,7	4	62
	Y ₂	19	55	26	57	1,02	2,4	5	61
	Z ₁	35	60	41	67	1,06	6,3	9	69
dioksan	III ₂	14	50	16	53	1,02	4,8	10	55
aceton	2''	39	60	32	66	1,30	49	39	73
	B	56	68	37	69	1,51	51	43	74
	3'	59	66	27	65	1,38	38	53	75
	1	20	56	23	60	1,25	45	50	64
	2	56	67	42	73	1,56	52	60	81
bez divinylobenzenu (DVB)	A	23	58	33	60	1,12	29	41	62

Wyniki pomiarów właściwości fizycznych, takich jak stopień szczypania, stopień sulfonowania i chłonność wody zestawione zostały w formie wykresów na rys. 4.2 a) i b). Wykresy przedstawiają zależności stopnia sulfonowania od stopnia szczypania styrenu (rys. 4.2 a) oraz chłonności wody od stopnia sulfonowania (rys. 4.2 b). Różnymi kształtami wyróżnione zostały punkty pomiarowe otrzymane dla próbek wytworzonych metodą polimeryzacji w roztworze przy użyciu różnych konfiguracji rozpuszczalników.



Rys. 4.2 Właściwości fizyczne (stopień szczeplenia i sulfonowania oraz chłonność wody) materiałów elektrolitycznych na bazie matrycy PVDF przedstawione w formie wykresów $DOS=f(DOG)$ – wykres (a) oraz $Chłonność\ H_2O=f(DOS)$ – wykres (b)

Analizując rys. 4.2 (a) można stwierdzić, że zdolność przyłączania grup sulfonowych przez materiały wytworzone przy użyciu tetrahydrofuranu i dioksanu rośnie wraz ze wzrostem wyznaczonego dla nich stopnia szczeplenia styrenu. W przypadku syntezy materiałów w obecności acetonu występuje drobne odstępstwo od tej reguły, np. dla próbki 3', dla której stopień szczeplenia wynosi 59%, natomiast stopień sulfonowania jest mały i wynosi zaledwie 26%. Największą zależność stopnia sulfonowania od stopnia szczeplenia matrycy wyjściowej wykazują próbki syntezowane w obecności tetrahydrofuranu. Materiały wytworzone przy użyciu dwóch pozostałych rozpuszczalników (dioksanu i acetonu) wykazują podobne zależności stopnia sulfonowania od stopnia szczeplenia. Chłonność wody przez próbki zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia sulfonowania (rys. 4.2 (b)). Wychwyt wody przez próbki zależy od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika. Próbki o podobnym stopniu sulfonowania (syntezowane w obecności tetrahydrofuranu i acetonu) wykazują duże różnice do wychwytu wody. Najmniejszą zależność chłonności wody od stopnia sulfonowania wykazywały próbki wytworzone przy użyciu tetrahydrofuranu. Zależność jest tak mała, że praktycznie można stwierdzić, że zdolność wychwytu wody dla tej serii próbek nie zależy od ich stopnia sulfonowania. Dla próbek wytworzonych przez zastosowanie dwóch pozostałych rozpuszczalników charakter zależności jest podobny, przy czym próbki wykonane w obecności acetonu charakteryzują się lepszą zdolnością do wychwytu wody.

Właściwości mechaniczne membran

Wytrzymałość mechaniczna membran jonowymiennych jest istotnym czynnikiem decydującym o trwałości ogniwa paliwowego. Zapewnia ją, podobnie jak stabilność chemiczną i termiczną – matryca polimerowa.

Stosowana w pracy anizotropowa matryca z PVDF, o stopniu krystaliczności około 60%, wykazuje wytrzymałość na rozciąganie 80,23 MPa w kierunku wzdłużnym i 50,15 MPa w kierunku poprzecznym; wydłużenia względne rejestrowane przy zerwaniu próbki dla tych kierunków wynoszą odpowiednio 208 % i 3 %.

Proces modyfikacji przekształcający matrycę w polimerowy elektrolit pociąga za sobą zmiany w strukturze materiału wyjściowego. Z danych krystalograficznych wynika, że zarówno proces szczepienia, jak i sulfonowania powoduje wprowadzenie do matrycy obszarów amorficznych, co zmniejsza krystaliczność układu oraz wytrzymałość mechaniczną membran (tabela 4.2).

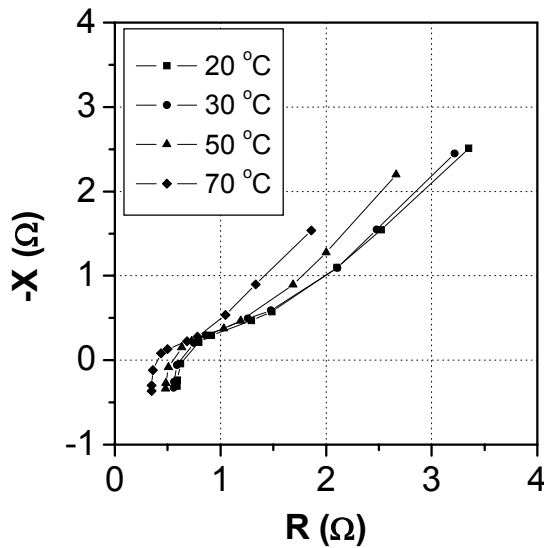
Tabela 4.2. Wybrane właściwości mechaniczne membran sieciowanych DVB [34]

DOG (%)	Stan uwodnienia membrany	d (μm)	R _r (MPa)	ε _r (%)
75	sucha	71	40,4	169
	zwilżona	95	7,1	35
104	sucha	72	28,2	53
	zwilżona	100	8,7	28
133	sucha	88	21,8	60
	zwilżona	120	6,0	34
175	sucha	95	22,6	80
	zwilżona	144	0,7	12

Membrany w stanie suchym, niezależnie od stopnia szczepienia, wykazują wytrzymałość na rozciąganie na poziomie 20-40 MPa. Hydratacja membran znacznie pogarsza zarówno wytrzymałość na rozciąganie, jak i wydłużenie przy zerwaniu. Najlepsze parametry mechaniczne wykazują membrany, których stopień szczepienia jest mniejszy niż 100%, tzn. bezwzględny przyrost masy po reakcji szczepienia jest mniejszy niż masa wyjściowej matrycy.

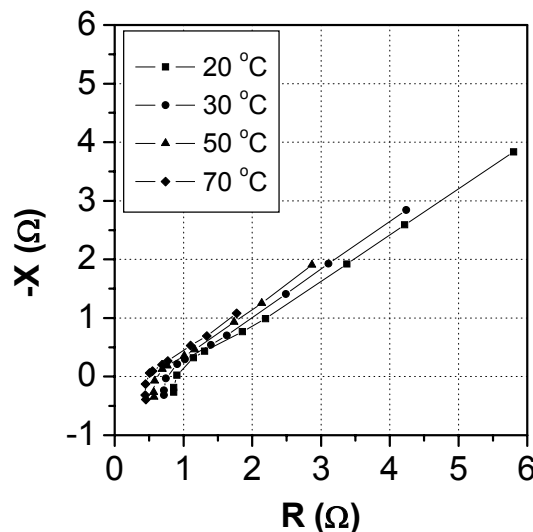
Przewodność jonowa materiałów elektrolitycznych

Wyniki pomiarów widm impedancyjnych wykonanych w temperaturze 20°C, 30°C, 50°C i 70°C dla ogniwa z membraną Y₂, której właściwości fizyczne przedstawione zostały w tabeli 4.1, przedstawiono na rys. 4.3.



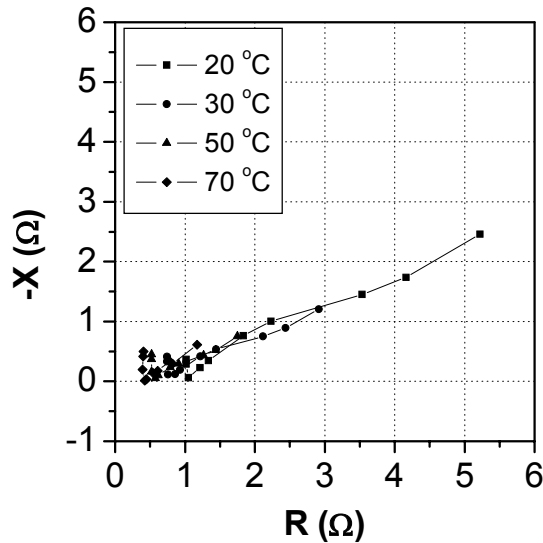
Rys. 4.3. Widma impedancyjne ogniwa z membraną Y_2 , zakres częstotliwości pomiarowych 20 Hz – 1 MHz, napięcie próbkujące 20 mV

Wzrost temperatury powoduje zmniejszenie rezystancji ogniwa więc punkty przecięcia się charakterystyk z osią X na rys. 4.3 przesuwają się w stronę mniejszych wartości części rzeczywistej impedancji.



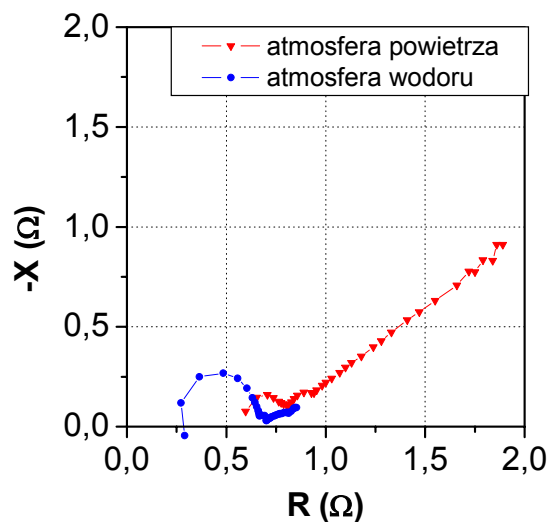
Rys. 4.4 Widma impedancyjne ogniwa z membraną elektrolityczną 1, zakres częstotliwości pomiarowych 20 Hz – 1 MHz, napięcie próbkujące 20 mV

Podobną tendencję wykazują ogniwa pracujące z innymi nowo opracowanymi materiałami elektrolitycznymi. Różnice w kształtach mierzonych charakterystyk, widocznych na rys. 4.4 i rys. 4.5 mogą wynikać z różnej prędkości procesów elektrochemicznych zachodzących na elektrodach.



Rys. 4.5 Widma impedancyjne ogniwa z membraną 2'', zakres częstotliwości pomiarowych 20 Hz – 1 MHz, napięcie próbkujące 20 mV

Widma impedancyjne ogniwa z membraną FT-FTN (membrana na bazie PVDF o grubości 200 μm dostarczona przez FuMA-Tech GmbH) przedstawione na rys. 4.6 zostały zmierzone w temperaturze pokojowej z zastosowaniem korekty (odjęta została rezystancja szeregową doprowadzeń elektrycznych).



Rys. 4.6 Widma impedancyjne ogniwa z membraną FT-FTN, temperatura pokojowa, zakres częstotliwości pomiarowych 20 Hz – 1 MHz, napięcie próbkujące 20 mV

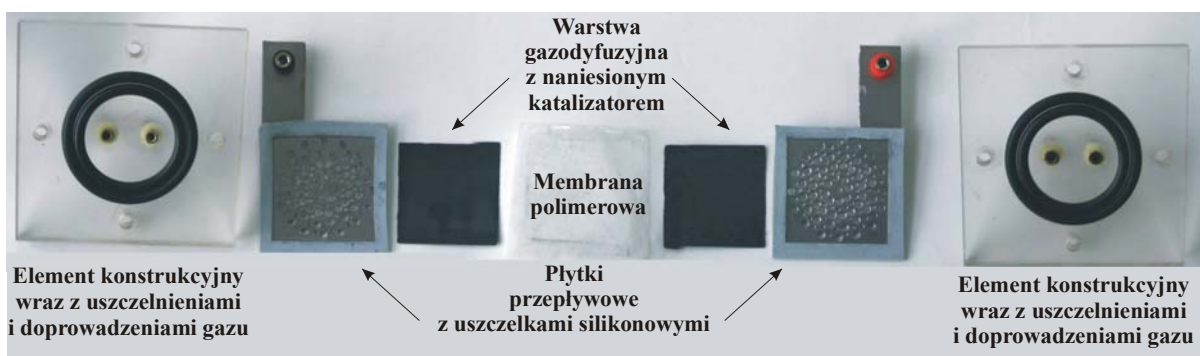
Wyniki pomiarów widm impedancyjnych (części rzeczywistej i urojonej impedancji) membran zszyntezowanych w ramach pracy oraz komercyjnej membrany FT-FTN są porównywalne, co może świadczyć o porównywalnym przewodnictwie jonowym materiałów. Prawie niewidoczne półkole na charakterystyce zmierzonej dla membrany FT-FTN w

atmosferze powietrza (najmniejsze wartości bezwzględne R i X) staje się wyraźne w czasie pomiaru prowadzonego w wodorze. Ma to związek z ładunkiem akumulowanym w materiale. W pierwszym przypadku jest on bardzo mały (półkole na charakterystyce nie jest widoczne) natomiast w atmosferze wodoru, kiedy protony wprowadzane są do materiału membrany, na charakterystyce powstaje półkole odpowiadające równoległemu połączeniu rezystancji membrany i pojemności ładunku w niej zgromadzonego.

4.2. Pomiary parametrów elektrycznych polimerowych ogniw paliwowych

4.2.1. Konstrukcja celi pomiarowej

Elementy konstrukcji celi pomiarowej, takie jak membrana polimerowa, warstwy gazodifuzyjne z katalizatorem, płytki przepływowe ze stali nierdzewnej oraz inne elementy konstrukcji przedstawione zostały na rys. 4.7. Główną częścią ogniwa PEMFC jest układ warstw gazodifuzyjnych wraz z katalizatorem i elektrolitem [87-90].



Rys. 4.7 Elementy konstrukcji celi pomiarowej ogniwa paliwowego typu PEMFC

Do budowy ogniw użyte zostały membrany polimerowe wytworzone na bazie matrycy z PVDF (patrz tabela 4.1) oraz membrany komercyjne dostarczone przez firmę FuMa-Tech. Membrany o powierzchni $6 \times 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ były wycinane z większych kawałków zsyntezowanego materiału.

Warstwy gazodifuzyjne o powierzchni $25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ przygotowano z papieru węglowego z firmy SGL Carbon typ GDL 31Ba. Warstwa katalizatora, w postaci pasty zawierającej platynę, nakładana była metodą sitodruku. Tak przygotowane elektrody wygrzewane były w temperaturze $400 \text{ }^\circ\text{C}$ przez godzinę, w celu usunięcia nośnika organicznego znajdującego się w paście. Ważenie przygotowanych kawałków papieru węglowego po wycięciu, nałożeniu pasty i jej wygrzaniu umożliwiło wyznaczenie zawartości katalizatora. Pomiarów dokonano

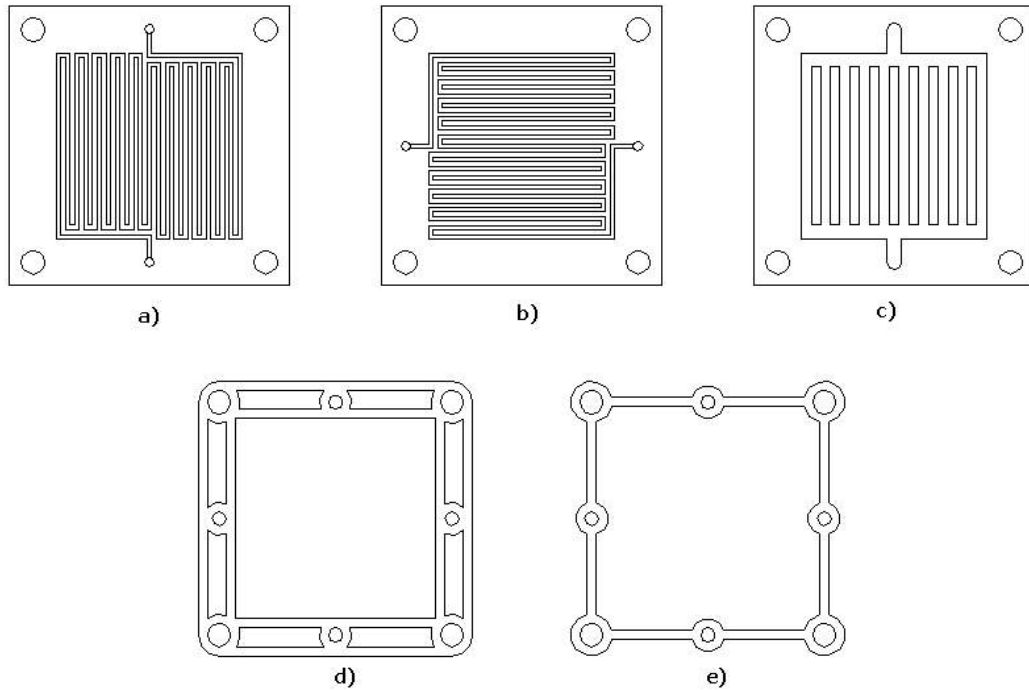
na wadze laboratoryjnej Mettler-Toledo AG 245. Średnia zawartość katalizatora na elektrodzie po jej wygrzaniu wynosiła 100 kg/m^2 .

Płytki przepływowe w przedstawionym modelu ogniwa wykonano ze stali nierdzewnej o grubości $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Zastosowane wcześniej mosiężne elementy ulegały korozji w kwaśnym środowisku w jakim pracuje polimerowe ogniwo paliwowe. Wykonane otwory umożliwiały dostęp gazu do warstwy gazodifuzyjnej. W komercyjnych ogniwach stosuje się grafitowe płytki przepływowe z kanałami dla gazów o różnym kształcie, który ma również wpływ na parametry ogniwa. Przygotowana konstrukcja pojedynczej celi pomiarowej była jednak wystarczająca do przeprowadzenia badań.

Membranę wraz z warstwami gazodifuzyjnymi znajdującymi się po jej obydwu stronach umieszczano między płytkami przepływowymi i zamykano w konstrukcji wykonanej z tworzywa sztucznego, w której znajdowały się rurki umożliwiające doprowadzanie i odprowadzanie gazów reakcyjnych. Uszczelnienie miejsca między membraną a płytkami przepływowymi wykonane zostały z silikonu, do uszczelnienia miejsca styku płytek przepływowych z płytkami z tworzywa użyto uszczeltek gumowych.

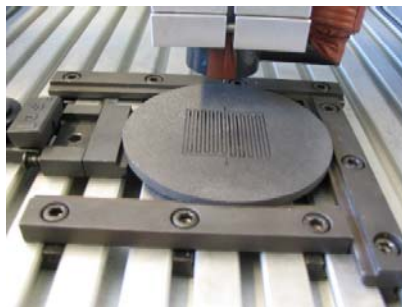
4.2.2. Projekt i konstrukcja prototypowego ogniwa polimerowego małej mocy

Projekt prototypowej konstrukcji ogniwa wykonano w programie AutoCAD. Zaproponowane zostały dwa rozwiązania konstrukcyjne. Pierwsza konstrukcja – z otwartą stroną powietrzną – umożliwia doprowadzenie tlenu z powietrza za pomocą zewnętrznego wentylatora. Zaletą tego rozwiązania jest łatwe odprowadzanie powstającej na katodzie wody oraz chłodzenie poprzez swobodny przepływ powietrza. Druga konstrukcja – z zamkniętą stroną powietrzną – wymagała zastosowania chłodzenia wodą.



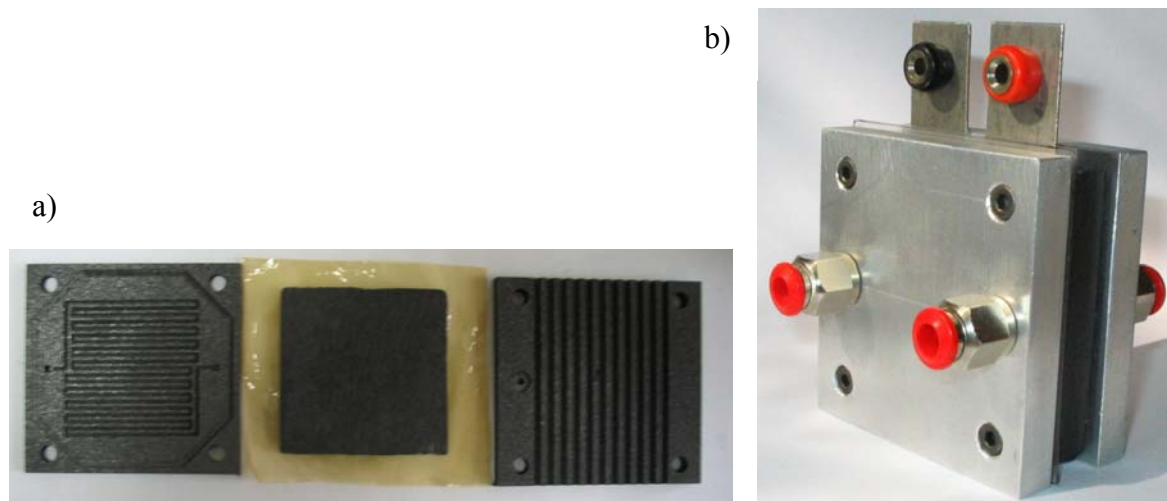
Rys. 4.8 Schematy elementów prototypowej konstrukcji ogniwa paliwowego wykonane w programie AutoCAD, a) – schemat płytki grafitowej z kanalikami doprowadzającymi powietrze, b) – schemat płytki grafitowej z kanalikami doprowadzającymi wodór, c) – płytka z kanalikami wodnymi, d) i e) – schematy elementów uszczelniających

Projekty poszczególnych elementów konstrukcji zostały przetransferowane do oprogramowania sterującego frezarką STEP FOUR 540 sterowaną komputerowo. W płytkach grafitowych o grubości 5 mm wykonane zostały kanały oraz otwory umożliwiające przepływ gazów.



Rys. 4.9 Płytkę grafitową w trakcie procesu frezowania

Następnie płytki zostały zaimpregnowane próżniowo żywicą w celu ograniczenia ich przepuszczalności gazów. Proces impregnacji trwał 1 godzinę, w tym czasie płytki zanurzone były w naczyniu z żywicą i umieszczone w suszarce próżniowej. Podwyższenie temperatury do 100 °C wpływało korzystnie na obniżenie lepkości żywicy, przez co mogła ona swobodnie penetrować pory materiału grafitowego.



Rys. 4.10 Grafitowe płytki przepływowe z membraną i elektrodami (a) złożona konstrukcja stosu (b)

4.2.3. Komercyjne polimerowe ogniwo paliwowe

Pomiary wykonywane były również na komercyjnym stosie polimerowych ogniw paliwowych, którego parametry zestawione zostały w tabeli 4.3. Nominalna moc zainstalowanej jednostki, gwarantowana przez producenta wynosi 500 W. Możliwe jest jednak osiągnięcie większych mocy, do ok. 1 kW w krótkich przedziałach czasowych. Aby nie dopuścić do przegrzania należy jednak kontrolować temperaturę stosu poprzez pomiar temperatury gazów wylotowych, medium chłodzącego i obudowy stosu.

Tabela 4.3 Parametry stosu polimerowych ogniw paliwowych [91]

Parametry elektryczne	
Napięcie nominalne (stałe) 10 V	Moc nominalna gwarantowana przez producenta 500* W
Prąd nominalny 50 A	Sprawność ogniwa >40% dla 500 W
Nominalna gęstość prądu 5000 A/m ² dla 0,7 V (mierzone dla pojedynczej celi)	Ilość cel 16, efektywna powierzchnia elektrod 0,01 m ²
Parametry doprowadzanego wodoru	Parametry doprowadzanego powietrza
Czystość H ₂ CO < 1ppm	Przepływ nominalny 35 dm ³ /min
Przepływ nominalny 7,5 dm ³ /min	Sprawność zużycia 40% dla 500 W
Wilgotność 70-95% RH	Wilgotność 70-90% RH
Ciśnienie gazu wchodzącego 0,1-0,25 MPa	Ciśnienie gazu wchodzącego 0,1-0,25 MPa
Warunki pracy	
Temperatura 70-80 °C	Medium chłodzące woda dejonizowana
Ciśnienie gazów 0,1-0,25 MPa	Prędkość przepływu medium chłodzącego 3,5 dm ³ /min

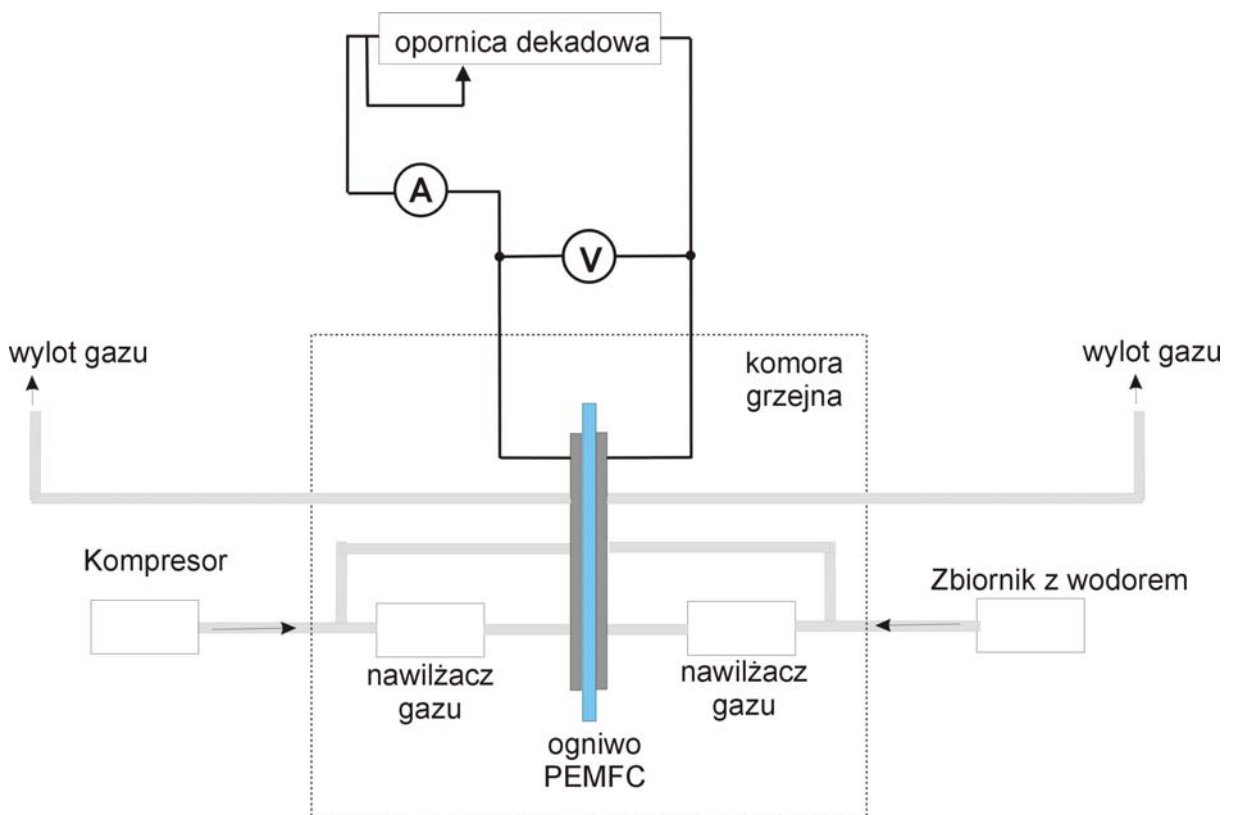
*- maksymalna moc uzyskana podczas pomiarów charakterystyk ogniwa wynosiła 1000 W

4.2.4. Opis przygotowanych stanowisk pomiarowych

Stanowisko do pomiarów parametrów pojedynczej celi ogniwa

W celu umożliwienia kontroli temperatury pracy ogniwa, w którym jako elektrolit wykorzystana została nowo opracowana membrana superjonowa, umieszczano je w komorze grzejnej (rys. 4.11). Wewnątrz komory znajdowały się również nawilzacze, co miało na celu wyeliminowanie różnic temperatur między ogniwem a doprowadzanymi gazami.

Z danych literaturowych wiadomo, że doprowadzane gazy powinny mieć temperaturę równą lub o 5-15 °C wyższą od temperatury ogniwa [92, 93]. Nawilzacze wypełnione były wodą dejonizowaną. Wilgotność doprowadzanych gazów nie była kontrolowana. Jeżeli gaz przepływał przez płuczkę przyjmowano, że jego wilgotność wynosi 100 %, a jeżeli doprowadzany był bezpośrednio do ogniwa (z ominięciem płuczki) przyjmowano, że jego wilgotność wynosi 0 %. Wodór ze zbiornika doprowadzany był do celi pod ciśnieniem atmosferycznym. Pod tym samym ciśnieniem do katody celi doprowadzano powietrze zawierające tlen niezbędny do zajścia reakcji chemicznej. Przepływ powietrza wymuszano za pomocą kompresora.

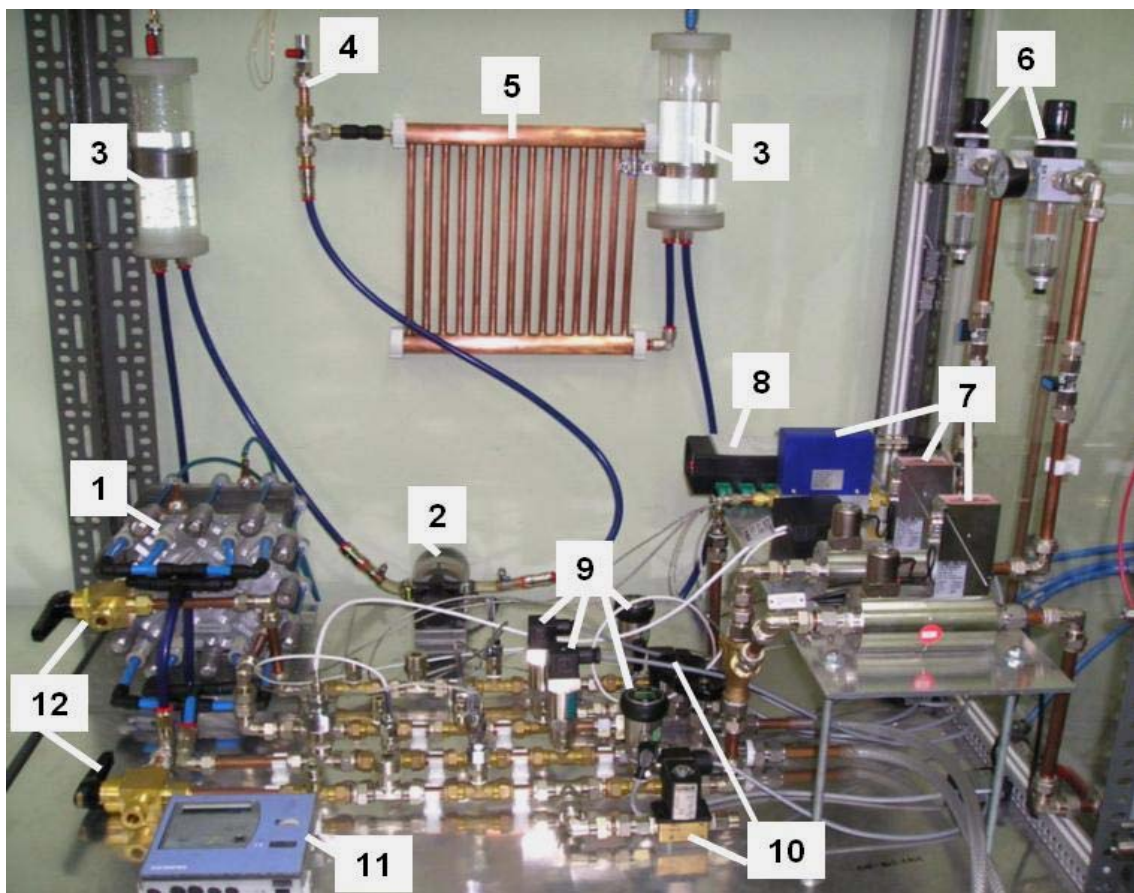


Rys. 4.11 Schemat stanowiska do pomiarów elektrycznych pojedynczej celi ogniwa paliwowego typu PEMFC

W skład obwodu elektrycznego, służącego do pomiaru parametrów elektrycznych ogniw, wchodziły dwa multimetry do pomiaru napięcia i prądu płynącego w układzie. Ogniwo obciążone było opornicą dekadową.

Stanowisko do pomiarów parametrów elektrycznych stosów ogniw paliwowych

Kolejnym etapem prowadzonych prac badawczych nad ogniwami paliwowymi było przygotowanie projektu i budowa stanowiska pomiarowego do pomiarów parametrów elektrycznych stosów ogniw paliwowych. Prezentowane stanowisko umożliwia prowadzenie badań wpływu warunków pracy stosów o mocy elektrycznej do 1 kW na parametry elektryczne. Zaproponowany układ stanowiska oraz dobór zakresów pracy jego elementów (przepływomierzy gazowych, czujników ciśnienia) umożliwia również testowanie obiektów o mniejszych mocach w układzie pojedynczej celi. Rysunek 4.12 przedstawia widok zbudowanego stanowiska pomiarowego z zaznaczonymi elementami konstrukcyjnymi.



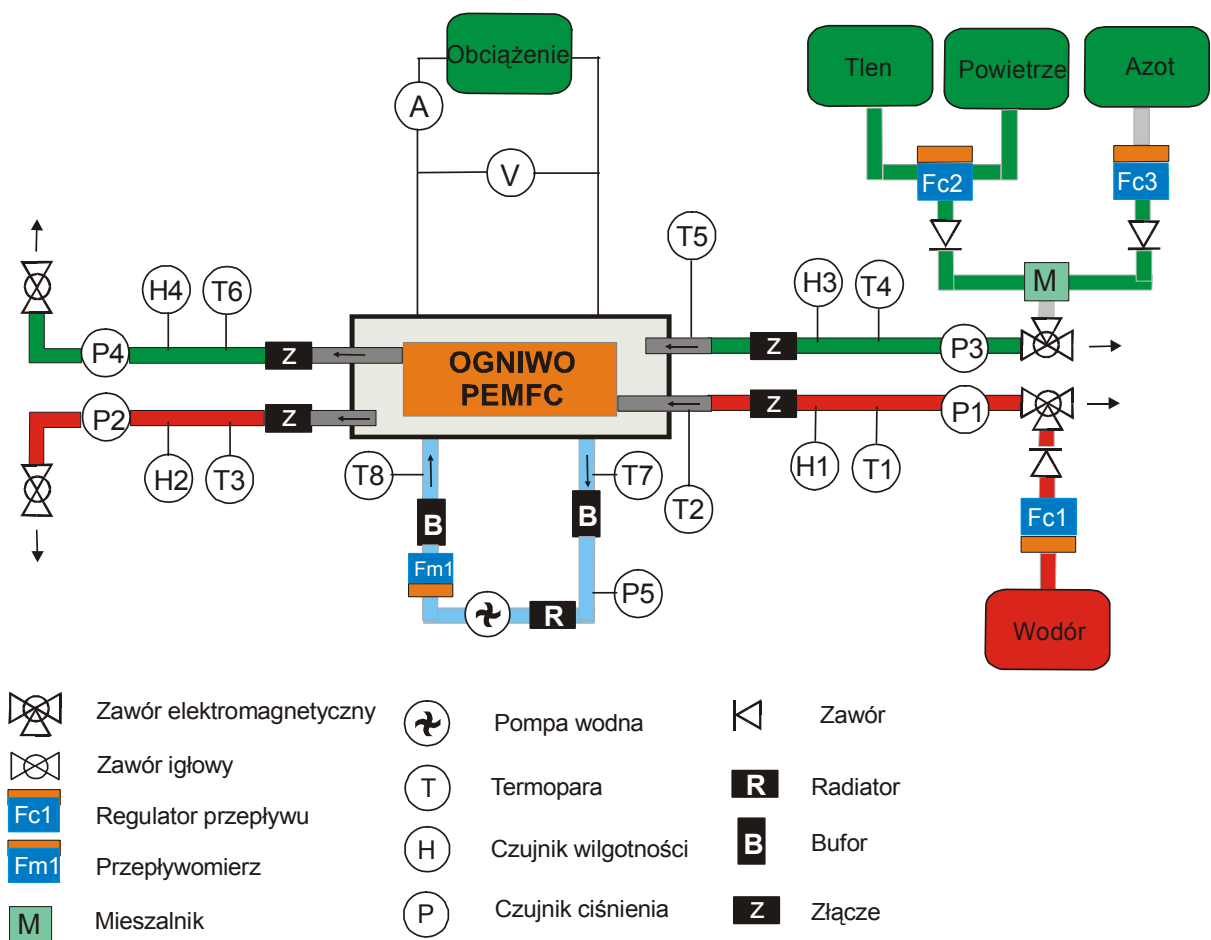
Rys. 4.12 Widok stanowiska pomiarowego, 1 – stos ogniw paliwowych, 2 – pompa wodna układu chłodzenia, 3 – bufor wodny, 4 – odpowietrznik układu chłodzenia, 5 – wymiennik ciepła, 6 – zespoły redukcyjno-filtrujące, 7 – przepływomierze gazowe, 8 – wzmacniacz sygnału termopar, 9 – czujniki ciśnienia, 10 – elektrozawory, 11 – ciepłomierz ultradźwiękowy, 12 – zawory trójdrożne

Projekt stanowiska pomiarowego

Rysunek 4.13 przedstawia schemat ideowy stanowiska pomiarowego w skład, którego wchodzi następujące układy:

- układ zasilania w gazy reakcyjne,
- układ pomiaru warunków pracy,
- układ regulowanego obciążenia elektrycznego,
- układ chłodzenia,
- układ sterowania.

Na schemacie zaznaczone zostały elementy wymienionych układów. Wszystkie elektroniczne urządzenia umieszczone w układzie, takie jak czujniki i regulatory zasilane są napięciem stałym 24 V. Napięcie zasilające zapewnia zainstalowany zasilacz impulsowy o mocy 120 W. Sterowanie pracą stanowiska realizowane jest za pośrednictwem komputera PC.



Rys. 4.13 Schemat ideowy stanowiska pomiarowego [94]

W celu zapewnienia bezpieczeństwa osobom pracującym przy stanowisku, w pomieszczeniu, w którym się ono znajduje, zainstalowany został czujnik wodoru wraz z centralą detekcyjną i sygnalizatorem akustyczno-optycznym. Elementem wykrywającym obecność gazu jest sensor katalityczny. Zakres pomiaru czujnika wynosi 100 % dolnej granicy wybuchowości (DGW). Stan alarmowy sygnalizowany jest po przekroczeniu 10 % DGW, której wartość dla wodoru wynosi 4 % (objętościowe).

Układ doprowadzenia gazów reakcyjnych

Układ zasilania w gazy reakcyjne składa się ze zbiorników, zaworów redukcyjnych, filtrów, układów filtrująco-redukcyjnych oraz trzech przepływomierzy masowych. Zbiorniki wodoru, tlenu i azotu, w których gazy przechowywane są pod ciśnieniem 15 MPa zapewniają stały dopływ reagentów. Powietrze dostarczane jest za pomocą kompresora. W urządzeniu umieszczony jest zbiornik, w którym gaz gromadzony jest pod ciśnieniem 10 MPa. Skład doprowadzanych do ogniwa gazów oraz prędkość ich przepływu są kontrolowane za pomocą trzech przepływomierzy masowych. Przedziały wartości mierzonych i kontrolowanych prędkości przepływu zostały dobrane w taki sposób, aby można było zapewnić zasilanie gazami ogniwa dużej i małej mocy. Zakres pomiaru i regulacji prędkości przepływu wodoru wynosi 1-20 dm³/min oraz powietrza i azotu 4-100 dm³/min. Regulacja i pomiar prędkości przepływu gazów, odbywa się za pomocą analogowych wejść-wyjść o zakresie 0-10 V, w które wyposażone są zainstalowane urządzenia. Zastosowanie trzech przepływomierzy daje możliwość przygotowania dowolnej mieszanki gazu oraz przeprowadzenia pomiarów parametrów elektrycznych ogniwa w zależności od składu doprowadzanego gazu reakcyjnego. Ciśnienie w układzie regulowane jest ręcznie za pomocą zaworów igłowych umieszczonych na wylocie nieużytych gazów z ogniwa. Natomiast na wlocie gazów, zainstalowane zostały zespoły połączonych elektrycznie, „normalnie zamkniętych” zaworów elektromagnetycznych i czujników ciśnienia. Czujniki wyposażone są w regulowane dwustanowe wyjście analogowe. Poprzez ustawienie górnych progów w czujnikach można zapobiegać przekroczeniu maksymalnego ciśnienia panującego w układzie. Na wylotach układu zasilającego zainstalowane zostały rotametry, które umożliwiają pomiar zużycia gazów przez ogniwo.

Układ pomiaru warunków pracy

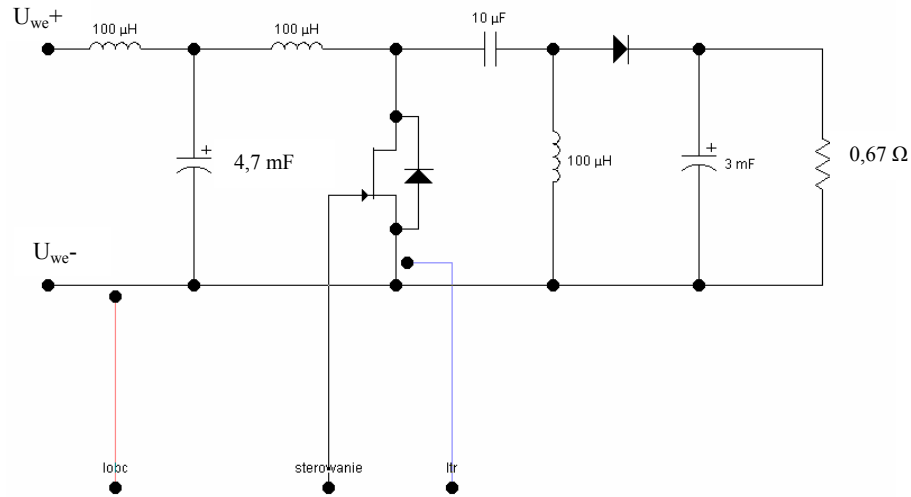
Zasadniczą częścią skonstruowanego stanowiska są czujniki umożliwiające pomiar temperatury, wilgotności i ciśnienia wlocie i wylocie gazów reakcyjnych z ogniwa. Stan

aktualnych odczytów widoczny jest na monitorze komputera. Pomiar temperatury gazów realizowany jest za pomocą termopar typu K, umieszczonych wewnątrz przewodu gazowego. Przed przesłaniem do komputera sygnał z termopar jest wzmacniany za pomocą specjalnie przygotowanego układu elektronicznego. Konstrukcja wzmacniacza sygnału oparta jest na układach scalonych przeznaczonych do współpracy z termoparami typu K. Do pomiaru wilgotności reagentów doprowadzanych do ogniwa i gazów opuszczających stos zastosowano moduł z polimerowym czujnikiem wilgotności Humicap® 180 z podgrzewaną sondą. Podgrzewana sonda zapobiega kondensacji wody na czujniku w czasie pomiarów. Zastosowany czujnik umożliwia pomiar wilgotności w zakresie 0-100 % wilgotności względnej (RH) z dokładnością ± 2 % RH kiedy wartości wilgotności jest mniejsza od 90 % RH oraz z dokładnością ± 3 % RH kiedy wartości wilgotności mieści się w przedziale 90-100 % RH. Moduł wyposażony jest w wyjście napięciowe 0-10 V wyskalowane w jednostkach wilgotności. Do pomiaru i kontroli ciśnienia gazów na wlocie zastosowano przetwornik ciśnienia OMNI-P1 z dwoma regulowanymi progami, służącymi doysterowania zaworu elektromagnetycznego. Na wyjściu gazów umieszczony został przetwornik ciśnienia EPS1 z wyjściem prądowym 4-20 mA. Wszystkie sygnały z zainstalowanych czujników doprowadzane są do karty pomiarowej, skalowane programowo i zapisywane w pliku tekstowym.

Układ obciążenia do pomiaru charakterystyk elektrycznych ogniwa

Układ obciążenia aktywnego jest układem energoelektronicznym. Jego zadaniem jest rozproszenie energii elektrycznej źródła napięcia nie wyższego niż 20 V prądu stałego. Zakres obciążeń nominalnych dla źródła o napięciu 10V wynosi od zera do 100 A, czyli do 1 kW. Parametry układu obciążenia dobrane zostały stosownie do wartości prądów i napięć możliwych do osiągnięcia podczas badań ogniw o różnej mocy.

Podstawą układu obciążenia, przedstawionego schematycznie na rys. 4.14 jest przetwornica podwyższająca napięcie, umożliwiając użycie obciążenia zastępczego w granicach $0,67 \Omega$ na wyjściu przetwornicy.



Rys. 4.14 Uproszczony schemat elektryczny układu mocy obciążenia aktywnego

W przypadku pomiarów jednostek większej mocy, układami zabezpieczającymi obciążenie przed przeciążeniami są sprzężenia zwrotne układu sterowania prądu w gałęzi tranzystora oraz sprzężenie całkowitego prądu obciążenia. Pozwala to na ograniczenie ryzyka uszkodzenia układu poprzez nadmierne przeciążenia.

Układ sterowania stanowi specjalizowany zintegrowany analogowy sterownik firmy STMicroelectronics SG3525 oraz regulator potencjometryczny umieszczony na panelu zewnętrznym.

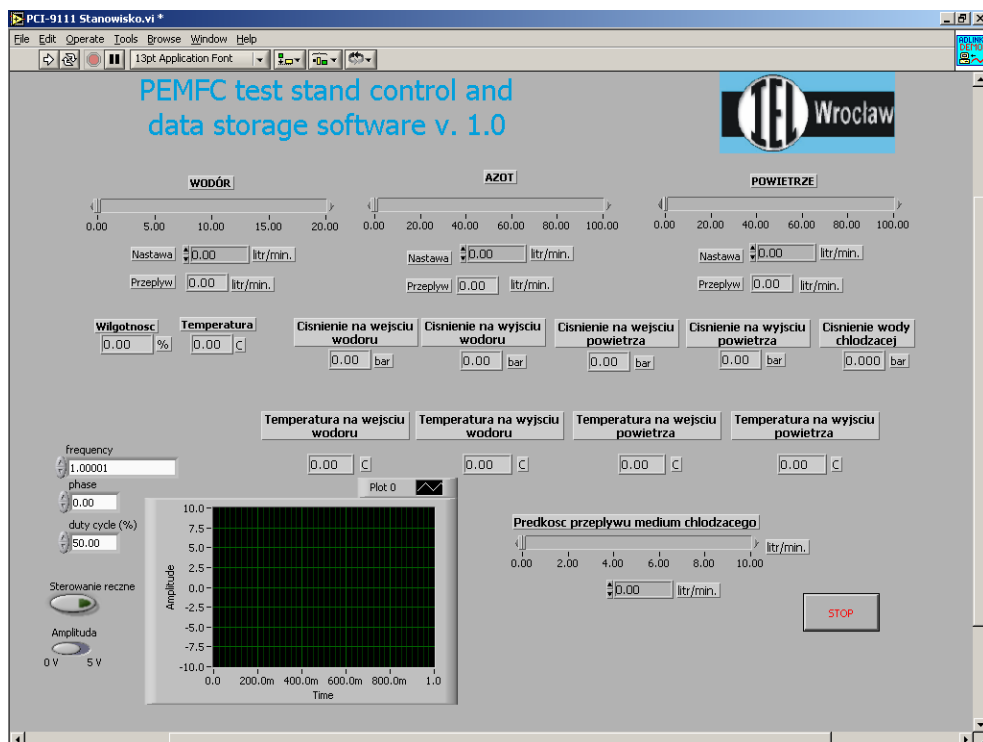
Układ chłodzenia

Egzotermiczna reakcja syntezy wody, jaka zachodzi w ogniwie podczas jego pracy, powoduje wydzielanie się ciepła. Niezbędne jest więc wyposażenie stanowiska pomiarowego w układ chłodzący. Jego zadaniem jest utrzymanie odpowiedniej temperatury pracy badanej jednostki. Medium chłodzącym jest woda dejonizowana. Energia cieplna rozpraszana jest na radiatorze wykonanym z rurek miedzianych, przez które przepływa medium chłodzące. Do wymuszenia przepływu medium zastosowana została pompa membranowa RD5S. Wydajność pompy może być regulowana poprzez zmianę stałego napięcia zasilania w zakresie od zera do 24 V. Ze względu na skoki ciśnienia medium chłodzącego obserwowane podczas pracy pompy membranowej, zainstalowano dwa naczynia buforujące. Znajdują się one na wlocie i wylocie wody z pompy. Pomiar ciśnienia w obiegu wody realizowany jest za pomocą czujnika ciśnienia o zakresie pomiarowym od zera do 0,25 MPa. Jego sygnał wyjściowy 0-10 V doprowadzany jest do karty pomiarowej zainstalowanej w komputerze. W układzie chłodzącym zamontowany został również ciepłomierz ultradźwiękowy. Umożliwia on pomiar

mocy cieplnej generowanej przez ogniwo oraz następnie – po uwzględnieniu parametrów elektrycznych – oszacowanie mocy całkowitej jednostki.

Układ sterowania stanowiskiem pomiarowym

Gromadzenie danych pomiarowych dotyczących warunków pracy oraz sterowanie niektórymi z nich realizowane jest za pomocą komputera. Sygnały z czujników doprowadzane są do paneli zaciskowych typu DIN-37D, a następnie za pomocą przewodów podłączone są do kart pomiarowych zainstalowanych w komputerze. W analogiczny sposób podłączone zostały urządzenia sterujące. W rozwiązaniu zastosowano dwie karty PCI firmy Adlink. Pierwszą z nich jest 16-kanałowa, 12-bitowa karta pomiarowa (gromadzenia danych) PCI-9111 DG z częstotliwością próbkowania wynoszącą 100 kHz. Umożliwia ona przetwarzanie analogowych sygnałów napięciowych 0-10 V na postać cyfrową i ich dalszą obróbkę. W przypadku sensorów wyposażonych w wyjście prądowe o zakresie 4-20 mA, sygnał napięciowy zbierany jest z rezystora. Drugą z zainstalowanych kart jest 8-kanałowa, 16-bitowa karta pomiarowa PCI-6208V wyposażona w wyjścia analogowe. Umożliwia ona sterowanie urządzeniami poprzez przetwarzanie i generację sygnałów napięciowych w zakresie 0-10 V. Panel kontrolny aplikacji sterującej stworzonej w środowisku LabView przedstawia rys. 4.15.



Rys. 4.15 Widok panelu sterowniczego aplikacji komputerowej

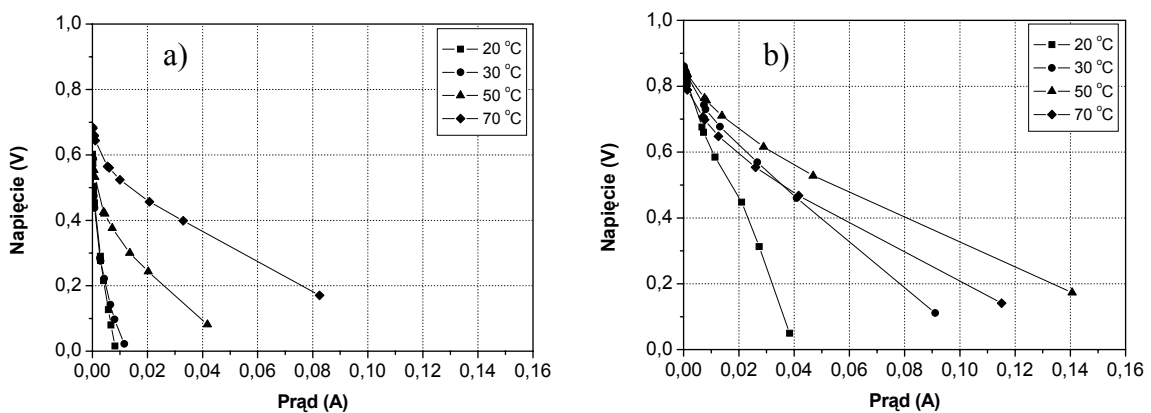
Sygnaly generowane przez czujniki skalowane są w programie zgodnie z ich zakresami pomiarowymi. Aktualne wartości odczytów wyświetlane są w czasie rzeczywistym na panelu kontrolnym aplikacji komputerowej oraz zapisywane do pliku o wprowadzonej przez wykonującego pomiar nazwie.

4.2.5. Wyniki pomiarów charakterystyk pojedynczej celi ogniwa polimerowego

Pomiar wpływu temperatury na charakterystykę prądowo-napięciową celi ogniwa z nowo opracowaną membraną

Temperatura jest czynnikiem, który ma znaczący wpływ na reakcje elektrochemiczne zachodzące podczas pracy ogniwa paliwowego. Wyższa temperatura obniża energię aktywacji reakcji elektrochemicznych. W układach o dużej mocy stosowane są systemy chłodzące w celu zapewnienia odpowiedniej temperatury pracy. Odzyskiwane ciepło może być wykorzystywane do ogrzewania obiektów, przy których pracują jednostki ogniw paliwowych. W przypadku pomiarów prowadzonych w układzie pojedynczej celi, ilość ciepła wydzielającego się podczas pracy ogniwa była zbyt mała, żeby mogła być zaobserwowana.

Przeprowadzone pomiary charakterystyk pracy ogniwa w zależności od temperatury wykazały duży, niemniej jednak zróżnicowany, jej wpływ na parametry elektryczne ogniwa. Ich celem było wyznaczenie optymalnej temperatury pracy ogniw działających z nowo opracowanymi materiałami elektrolitycznymi. Wyższa temperatura obniża energię aktywacji procesów zachodzących w ogniwie i wpływa korzystnie na mechanizm przewodzenia jonów przez membranę. Z drugiej strony jednak prowadzi niekiedy do wysuszenia materiału elektrolitycznego, co skutkuje zanikiem przewodnictwa jonowego.

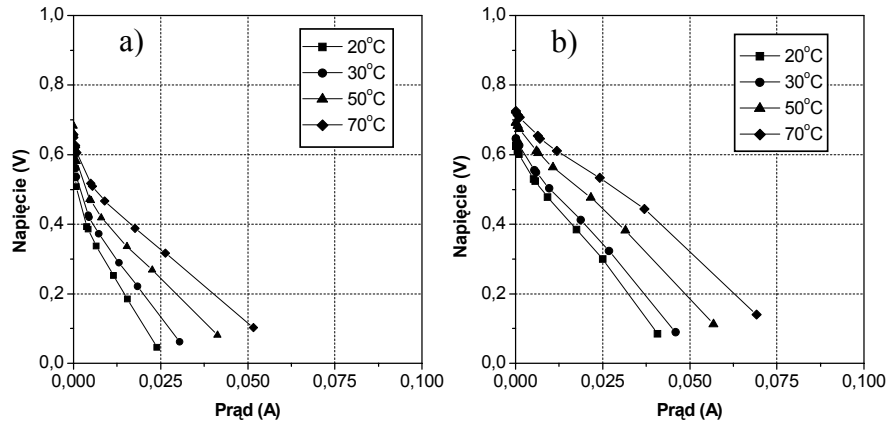


Rys. 4.16 Wpływ temperatury na charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa z membraną B (a) oraz z membraną Z₁ (b); wodór oraz powietrze nawilżane; ciśnienie atmosferyczne

Na rys. 4.16 przedstawiono wyniki pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw pracujących z membranami w syntezie, których jako rozpuszczalnik użyty został aceton (rys. 4.16 a) i tetrahydrofuran (rys. 4.16 b). Dla ogniwa pracującego z membraną B obserwowana jest duża zależność parametrów elektrycznych od temperatury, przy czym ogniwo osiąga największą moc w temperaturze 70 °C. W przypadku ogniwa pracującego z membraną Z₁ również obserwowany jest korzystny wpływ wyższej temperatury na parametry elektryczne ogniwa. Niemniej jednak w temperaturze 70 °C prąd i napięcie maleje, czego prawdopodobnym powodem jest wysychanie membrany. Wiąże się to bezpośrednio z niższymi wartościami chłonności wody otrzymanymi dla próbek membran wykonanych w obecności tetrahydrofuranu, co widoczne jest na rys. 4.2 b.

Pomiar wpływu nawilżania gazów reakcyjnych na charakterystykę prądowo-napięciową celi ogniwa z nowo opracowaną membraną

Pomiary wpływu nawilżania gazów reakcyjnych na charakterystyki prądowo-napięciowe przeprowadzono w dwóch konfiguracjach. W pierwszej z nich doprowadzane gazy reakcyjne były suche, w drugiej – gazy przepuszczane były przez płuczki wodne w celu ich nawilżenia. Wilgotność doprowadzanych gazów nie była kontrolowana ani mierzona. Przyjęto, że w pierwszym przypadku wilgotność doprowadzanych gazów wynosi 0 %, natomiast w drugim układzie, kiedy gazy przepływały przez nawilżacze, ich wilgotność wynosiła 100 %. Wyniki pomiarów ogniwa, pracującego z membraną 3', przeprowadzonych w tych dwóch konfiguracjach przedstawione są odpowiednio na rys. 4.17 a) i b). Nawilżenie gazów ma korzystny wpływ na parametry ogniwa. Wskazuje na to wzrost wartości prądu i napięcia dla układu, w którym zastosowane zostały nawilżacze. Jest to bezpośrednio związane z mechanizmem przewodzenia protonów przez membranę jonoprzewodzącą, który wymaga obecności wody w układzie. W przypadku nawilżania gazów reakcyjnych wartość prądu zmierzona w tych samych temperaturach była większa o ok. 0,02 A.



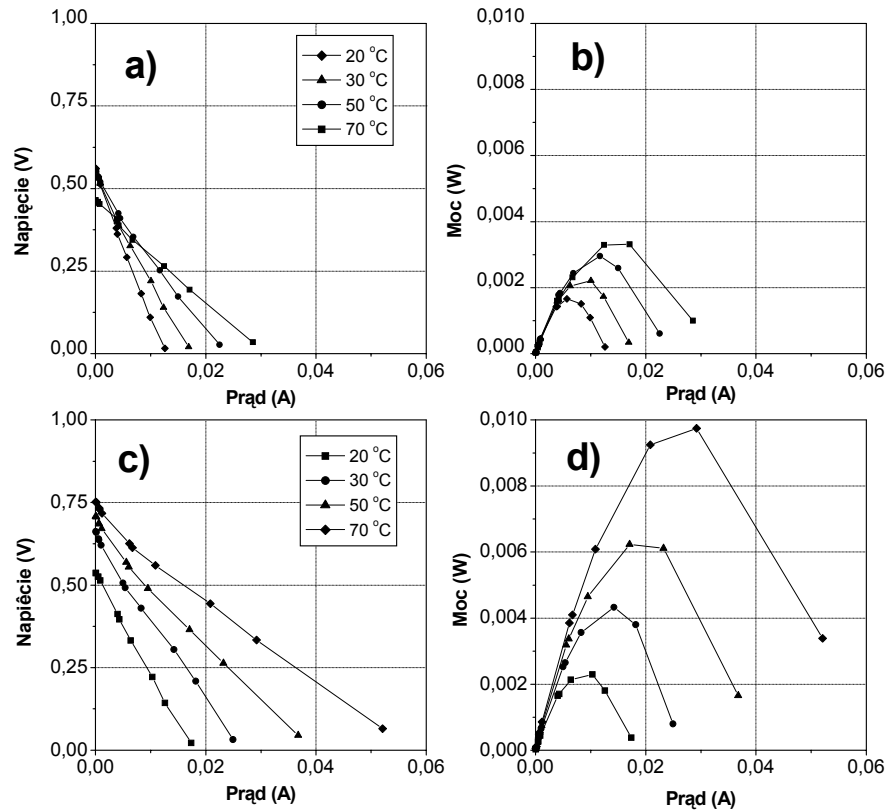
Rys. 4.17 Wpływ nawilżania gazów na charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa pracującego z membraną 3'; wodor i powietrze suche a) i nawilżane b); gazy pod ciśnieniem atmosferycznym

Niski poziom wilgotności membrany powoduje zanik przewodnictwa jonowego, natomiast nadmierna ilość wody w układzie może zatykać warstwy gazo-dyfuzyjne i utrudniać kontakt gazów reakcyjnych z warstwą katalizatora. Ponadto woda przepływająca przez ogniwo może nieść ze sobą zabrudzenia zgromadzone poza nim, które mogą wpływać niekorzystnie na elementy membranę i katalizator. Utrudnieniem w utrzymaniu odpowiedniego stopnia zwilżenia membrany w ogniwach paliwowych są zmiany zawartości wody, spowodowane jej powstawaniem podczas pracy ogniwa. Monitorowanie ilości wody w układzie, jak również możliwość kontroli i pomiaru wilgotności gazów na wlocie i wylocie z ogniwa, jest bardzo ważne w przypadku, kiedy stosowane są bardzo wydajne stopy ogniw paliwowych o dużej mocy.

Pomiar wpływu składu gazów reakcyjnych na charakterystykę prądowo-napięciową celi ogniwa z nowo opracowaną membraną

Skład gazów reakcyjnych ma znaczący wpływ na parametry elektryczne oraz stabilność pracy ogniwa paliwowego. Szczególnie groźne są zanieczyszczenia związkami siarki i tlenkiem węgla, które mogą znajdować się w gazie zasilającym anodę, jeżeli pochodzi on z reformingu gazu ziemnego. Zanieczyszczenia powodują pogorszenie właściwości katalitycznych katalizatora i degradację materiału elektrolitycznego [84, 85]. Istotny jest również dobór gazu zasilającego katodę ogniwa. W celu sprawdzenia parametrów elektrycznych ogniwa zasilanego tlenem i powietrzem wykonano serię pomiarów, których wyniki przedstawiono na rys. 4.18. Pomiary wykonane zostały w zakresie temperatur ogniwa

20-70 °C, nawilżane gazy podawane były pod ciśnieniem atmosferycznym, prędkość przepływu wodoru wynosiła 11 cm³/min, natomiast tlenu i powietrza 17 cm³/min.



Rys. 4.18 Napięcie i moc w funkcji prądu ogniwa pracującego z membraną 2; ogniwo zasilane wodorem i powietrzem a) i b) oraz wodorem i tlenem c) i d); gazy nawilżane; ciśnienie atmosferyczne

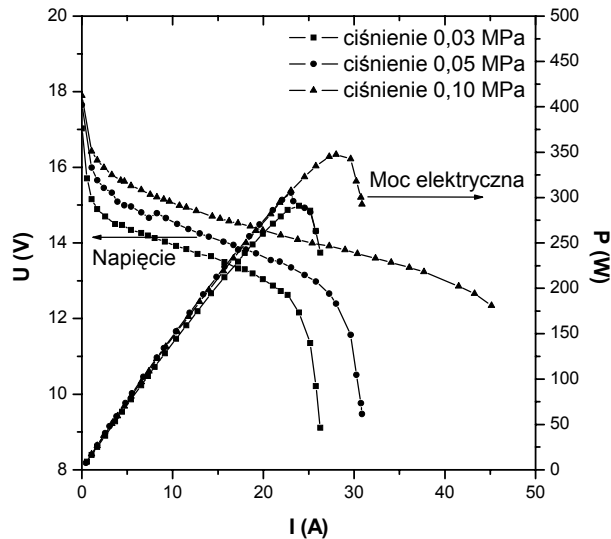
Zasilanie katody czystym tlenem miało korzystny wpływ na wartość prądu wytwarzanego przez ogniwo w całym zakresie temperatur. Wnioskować można, że sprawność reakcji zachodzącej na katodzie, w przypadku zasilania jej czystym tlenem, jest większa niż w przypadku zasilania ogniwa powietrzem. Z rys 4.18 b) i d) wynika, że zasilanie katody tlenem daje ponad dwukrotny wzrost generowanej mocy w porównaniu z zasilaniem tego samego ogniwa powietrzem.

4.2.6. Wyniki pomiarów parametrów elektrycznych komercyjnego stosu ogniw polimerowych

Wpływ ciśnienia gazów reakcyjnych na charakterystykę prądowo-napięciową

Pomiary wpływu ciśnienia na charakterystyki prądowo-napięciowe przeprowadzone zostały dla trzech różnych wartości ciśnienia. Nie nawilżane gazy reakcyjne podawane były

do ogniwa z prędkością $10 \text{ dm}^3/\text{min}$. Temperatura stosu utrzymywana była na poziomie $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Charakterystyki zmierzone zostały dla trzech wartości ciśnienia: 0,03, 0,05 i 0,10 MPa. Podczas pierwszych prób, ze względów bezpieczeństwa, nie wykonywano pomiarów dla maksymalnego ciśnienia roboczego, którego wartość wynosi $0,25 \text{ MPa}$ (patrz tabela 4.2).

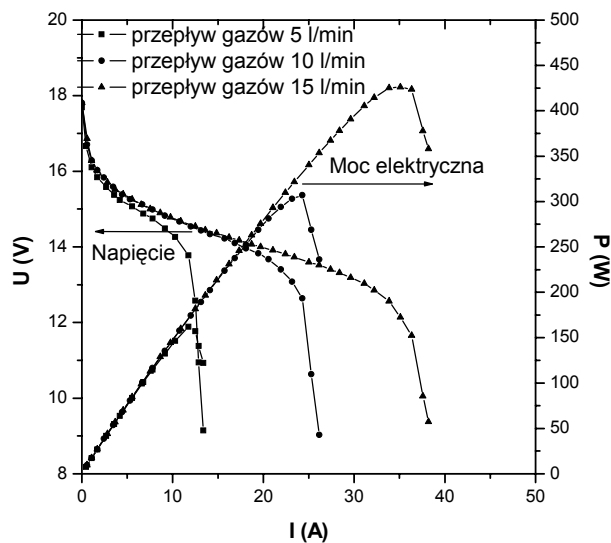


Rys. 4.19 Wpływ ciśnienia gazów reakcyjnych na charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa komercyjnego; temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$; prędkość przepływu powietrza i wodoru $10 \text{ dm}^3/\text{min}$

Teoretyczny opis wpływu ciśnienia gazów na charakterystyki prądowo-napięciowe został przedstawiony w podrozdziale 2.4.1. Wykonane pomiary potwierdziły, że podwyższanie ciśnienia roboczego wpływa na wartość mierzonego napięcia. Wartości napięć wzrastają wraz ze wzrostem ciśnienia gazów. Wzrost ciśnienia wpływa na zmniejszenie strat aktywacyjnych. Zakres wartości parametru C , wyliczonej według wzoru (2.32), wynosił $0,02\text{-}0,04 \text{ V}$, co jest zgodne z wartościami podawanymi w literaturze. Spadek napięcia w obszarze dużych wartości prądu na charakterystyce zmierzonej dla ciśnienia $0,1 \text{ MPa}$ pojawił się dopiero dla wartości prądu większej od 45 A . Efekt ten był związany ze zmniejszeniem strat wynikających z różnicy koncentracji reagentów gazowych w różnych miejscach na elektrodach ogniwa. W przypadku charakterystyk mierzonych dla ciśnienia $0,03$ i $0,05 \text{ MPa}$ spadek napięcia obserwowany był już dla prądów odpowiednio 25 i 30 A . Ograniczenie mocy do 350 W wynikało prawdopodobnie ze zmniejszonego, w stosunku do nominalnego ($35 \text{ dm}^3/\text{min}$), przepływu powietrza wynoszącego podczas pomiaru $10 \text{ dm}^3/\text{min}$.

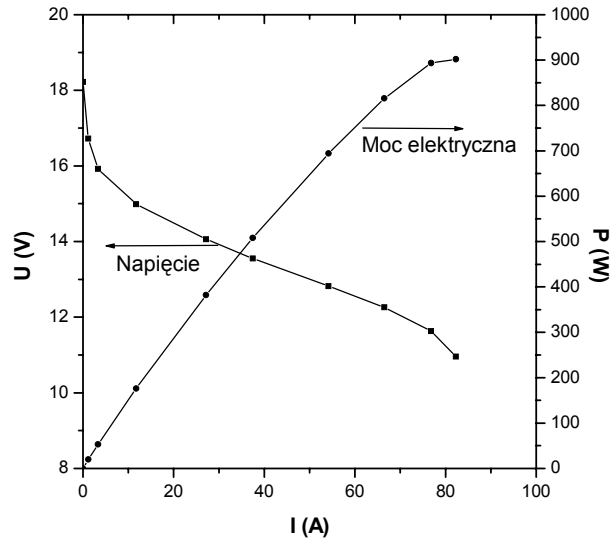
Wpływ prędkości przepływu gazów reakcyjnych na parametry elektryczne stosu

Pomiary wpływu prędkości przepływu gazów reakcyjnych na charakterystyki prądowo-napięciowe przeprowadzone zostały dla trzech wartości przepływu. Nie nawilżane gazy reakcyjne podawane były do ogniwa pod ciśnieniem 0,03 MPa. Charakterystyki zmierzone zostały dla trzech wartości prędkości przepływu wynoszących: 5, 10 i 15 dm³/min. Następnie wykonano pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej dla przepływów nominalnych, podanych przez producenta i zamieszczonych w tabeli 4.2.



Rys. 4.20 Wpływ prędkości przepływu gazów na charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa komercyjnego; ciśnienie doprowadzanych gazów 0,03 MPa

Dla wszystkich przepływów obserwowany był duży wpływ strat związanych z koncentracją gazów w pobliżu elektrod. Efekt widoczny był jako zakrzywienie się charakterystyki i gwałtowny spadek napięcia dla większych wartości prądu. W przypadku przedstawionych wyników pomiaru większy wpływ na osiągnięte parametry miała prędkość przepływu powietrza, ponieważ zakres pomiaru nie obejmował nominalnej prędkości przepływu podanej przez producenta. Nominalna wartość prędkości przepływu wodoru mieściła się w zakresie pomiarowym i dla przepływów powyżej 7,5 dm³/min gaz podawany był w nadmiarze.



Rys. 4.21 Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa komercyjnego zmierzona dla przepływów nominalnych gazów; wodór $7,5 \text{ dm}^3/\text{min}$; powietrze $35 \text{ dm}^3/\text{min}$; ciśnienie $0,03 \text{ MPa}$

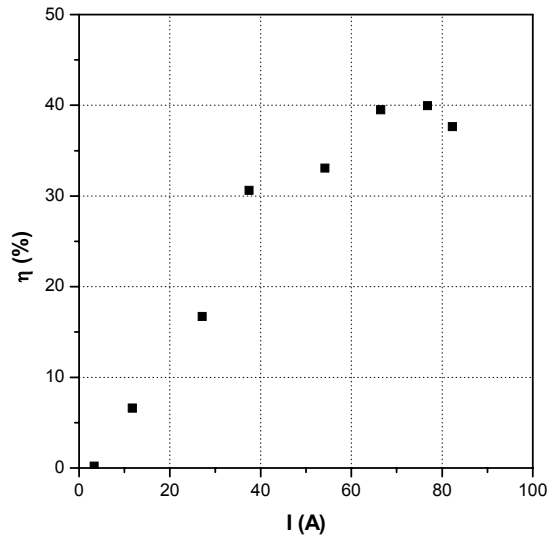
W następnej kolejności, w celu określenia sprawności ogniwa wykonano pomiar dla nominalnych przepływów gazów podanych przez producenta i zamieszczonych w tabeli 4.2. Tak jak w poprzednich przypadkach doprowadzane gazy nie były nawilżane. Ciśnienie mierzone na wyjściach reagentów z ogniwa wynosiło $0,03 \text{ MPa}$. Wyniki pomiaru przedstawia rys. 4.21. Jak widać możliwe było osiągnięcie mocy około 1 kW .

Rysunek 4.22 przedstawia wykres sprawności ogniwa w funkcji generowanego prądu. Do obliczenia sprawności ogniwa wykorzystano wzór (4.3) [62]:

$$\eta = \mu_f \frac{V_c}{1,48} * 100\% \quad (4.3)$$

gdzie: V_c – napięcie na pojedynczej celi ogniwa, μ_f – współczynnik zużycia paliwa.

Wartość współczynnika zużycia paliwa (μ_f) została obliczona jako różnica ilości gazów wpływających i wypływających z ogniwa. Ilość gazu opuszczającego stos była mierzona za pomocą rotametry umieszczonego na wyjściu wodoru z ogniwa.

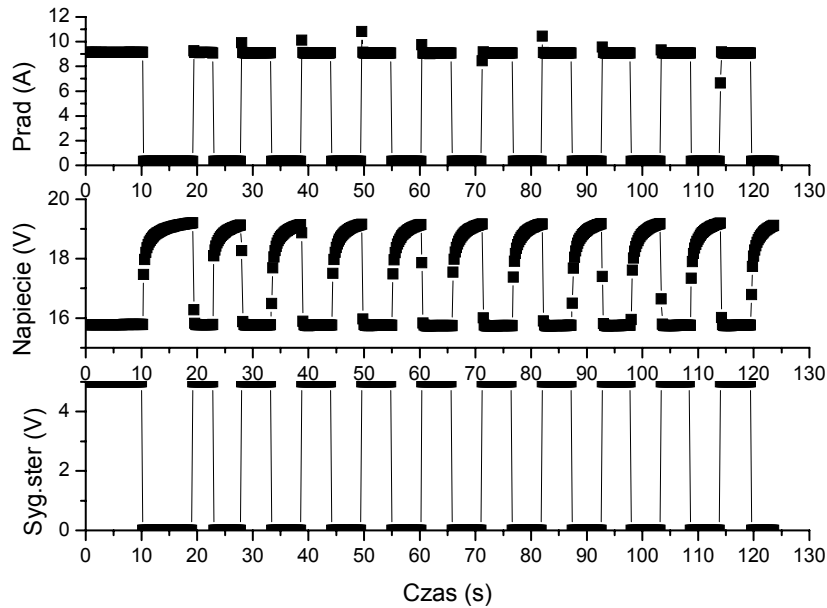


Rys. 4.22 Zależność sprawności ogniwa w funkcji prądu; nominalne prędkości przepływu gazów; ciśnienie 0,03 MPa

Osiągnięta 40 % wartość sprawności dla mocy dochodzącej do 1 kW jest zadawalająca. Sprawność podawana przez producenta dla mocy 500 W jest większa od 40%.

Reakcja stosu ogniw na zmianę obciążenia

Rysunek 4.23 przedstawia wyniki pomiaru „odpowiedzi” ogniwa na zmieniające się obciążenie. Zamieszczone charakterystyki przedstawiają zmianę prądu i napięcia ogniwa w czasie. W trakcie pomiaru ogniwo zasilane było wodorem z prędkością 7 dm³/min, natomiast nawilżane powietrze doprowadzane było z prędkością 20 dm³/min. Ciśnienie gazów wynosiło 0,03 MPa. Pomiar wartości napięcia na ogniwie i spadku napięcia na boczniku (pośredni pomiar wartości prądu) prowadzony był z prędkością 5 odczytów na sekundę. Obciążenie ogniwa dołączane było za pomocą układu elektronicznego sterowanego sygnałem napięciowym. Pomiar został zapoczątkowany po minucie od chwili uruchomienia ogniwa.



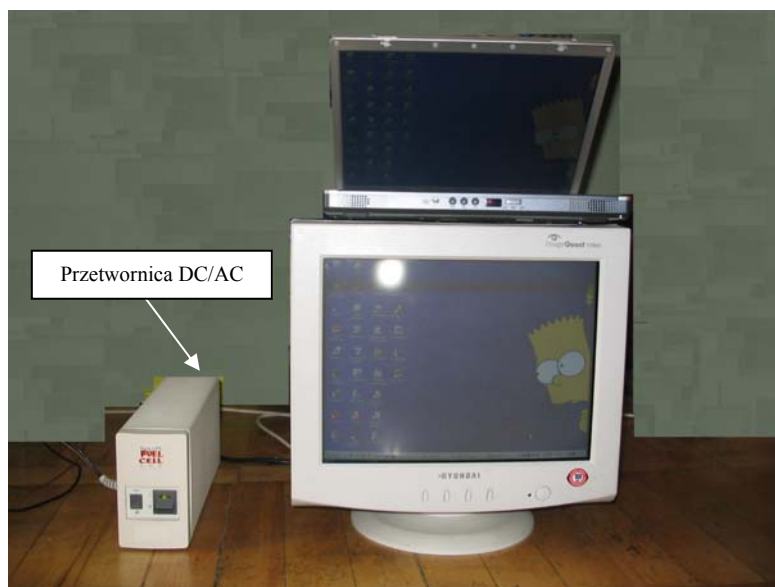
Rys. 4.23 Odpowiedź ogniwa na zmienne obciążenie

Na charakterystyce widoczny jest pik prądowy związany prawdopodobnie z przepływem w chwili zwiększenia obciążenia ładunku nagromadzonego na elektrodach. Wysokość piku była tym większa, im większe były zmiany obciążenia. Wartość prądu po wystąpieniu piku stabilizowała się do poziomu wartości prądu generowanego przez ogniwo w trakcie konwersji energii chemicznej paliwa na energię elektryczną. Dokładne wytłumaczenie występującego zjawiska wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań przy użyciu dokładniejszej aparatury służącej do rejestracji przebiegu sygnałów.

4.3. Zastosowanie polimerowego ogniwa paliwowego

4.3.1. Zasilacz awaryjny z modulem ogniwa paliwowego

Wykorzystanie ogniwa paliwowego w konstrukcji zasilacza awaryjnego wydłuża znacznie jego czas pracy i uniezależnia stosowanie go od dostępności do sieci energetycznej [98, 99, 100]. Komercyjne ogniwo paliwowe wykorzystane zostało w konstrukcji awaryjnego zasilacza służącego do zasilania zestawu komputerowego (rys. 4.24). Źródłem energii elektrycznej podczas przeprowadzonej próby było polimerowe ogniwo paliwowe, którego parametry, charakterystyki i warunki pracy zostały opisane we wcześniejszych rozdziałach rozprawy i przedstawione w tabeli 4.3.

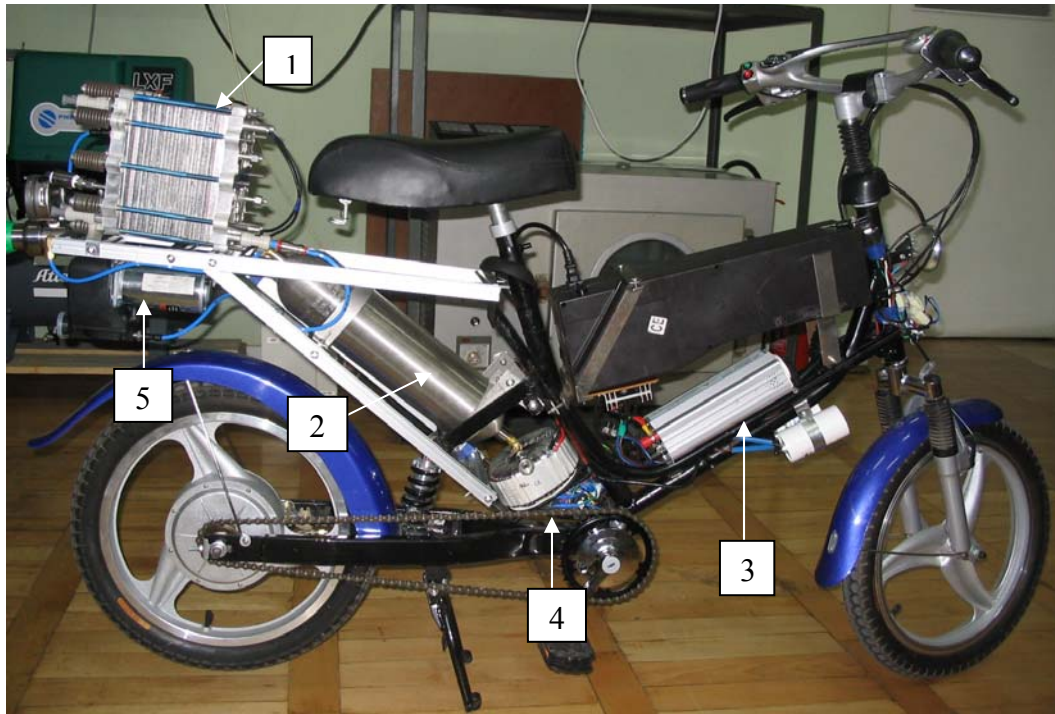


Rys. 4.24 Zestaw komputerowy zasilany ogniwem paliwowym

Kilkunastominutowa próba wykonana została kilkakrotnie i dała pozytywny wynik. Podczas zasilania zestawu komputerowego zasilaczem, którego źródłem energii elektrycznej było ogniwo paliwowe, nie zaobserwowano żadnych różnic w działaniu urządzeń w porównaniu z zasilaniem ich z sieci.

4.3.2. Skuter elektryczny zasilany ogniwem paliwowym

W drugim zastosowaniu stos polimerowych ogniw paliwowych wykorzystany został do zasilania napędu skutera elektrycznego. Takie rozwiązanie pozwala na znaczne wydłużenie zasięgu pojazdu [101, 102]. W dowolnej chwili ogniwo paliwowe może przejąć funkcję zasilania, którą pełni akumulator. Zastosowanie ogniwa paliwowego jako źródła energii elektrycznej zasilającej silnik pojazdu umożliwiło wydłużenie jego zasięgu o około 30 km. Pojazd wraz z zainstalowanymi elementami widoczny jest na rys. 4.25.



Rys. 4.25 Skuter elektryczny zasilany ogniwem paliwowym: 1 – stos polimerowych ogniw paliwowych, 2 – zbiornik na wodór, 3 – przetwornica DC/AC, 4 – transformator układu prostowniczego, 5 – kompresor

Spośród wielu sposobów magazynowania wodoru w proponowanym rozwiązaniu wybrano metodę magazynowania paliwa w zbiorniku ciśnieniowym.



Rys. 4.26 Zbiornik ciśnieniowy do magazynowania wodoru

W celu zapewnienia odpowiedniej ilości paliwa zasilającego ogniwo paliwowe w konstrukcji uwzględniono zainstalowanie zbiornika o pojemności $3,5 \text{ dm}^3$, w którym gaz gromadzony jest pod ciśnieniem $12,4 \text{ MPa}$. Zbiornik umożliwia zgromadzenie około 35 g wodoru, którego objętość pod ciśnieniem $0,1 \text{ MPa}$ (ciśnienie, z jakim gaz podawany jest do ogniwa) wynosi 434 dm^3 . Zainstalowany stos ogniw paliwowych do wygenerowania mocy 500 W wymaga zasilania paliwem z prędkością $7,5 \text{ dm}^3/\text{min}$, co dla godzinnej pracy ogniwa daje objętość 450 dm^3 . Ilość zmagazynowanego w zbiorniku paliwa wystarcza więc na zasilanie ogniwa przez jedną godzinę.

Poprawność doboru zbiornika magazynującego paliwo potwierdzają również obliczenia teoretyczne. Biorąc pod uwagę wartość gęstości energii, która dla wodoru znajdującego się w warunkach normalnych i przy założeniu, że produktem reakcji jest para wodna, wynosi 3,20 kWh/m³. Przy takich założeniach ilość zgromadzonego paliwa wystarczyłaby do generowania mocy 1,4 kW przez godzinę. Obliczenie to nie uwzględnia jednak sprawności przetwarzania energii chemicznej paliwa na energię elektryczną przez ogniwo, która w przypadku zainstalowanej jednostki o mocy 500 W wynosi ok. 40 %. Uwzględniając sprawność ogniwa oraz napięcie na pojedynczej celi wynoszące ok. 0,7 V otrzymuje się moc 650 W. Taka moc może być generowana w czasie jednej godziny z paliwa zgromadzonego w zbiorniku ciśnieniowym przedstawionym na rys. 4.26.

Istotnym problemem było dopasowanie parametrów elektrycznych sygnału generowanego przez ogniwo paliwowe i przetwarzanego w dalszej części przez przetwornicę do wymagań stawianych przez silnik elektryczny zainstalowany w skuterze. Parametry wymagane przez silnik elektryczny pojazdu oraz parametry elektryczne sygnałów w układzie zawiera tabela 4.4. W celu dopasowania zastosowany został dodatkowo układ prostowniczy. Zadaniem układu prostowniczego jest zamiana zmiennego sygnału uzyskiwanego na wyjściu z przetwornicy na sygnał stały niezbędny do zasilania silnika elektrycznego pojazdu. Bezpośrednie zasilanie silnika ogniwem paliwowym nie było możliwe ze względu na różnicę napięć i prądów generowanych sygnałów.

Tabela 4.4 Wartości napięć i prądów elementów napędu elektrycznego skutera

	Parametry elektrycznego silnika	Parametry elektryczne akumulatora	Parametry ogniwa paliwowego	Parametry przetwornicy DC/AC	Parametry zasilania elektrycznego silnika skutera
Napięcie stałe	35-40 V	36 V	10-19 V	-	40 V
Napięcie przemienne	-	-	-	230 V	-
Prąd	5-15 A	12 A	max 50 A	3 A	5-15 A
Moc	250-430* W	430 W	500÷1000 W	do 600 W	do 600 W

* - moc chwilowa

5. PODSUMOWANIE

Rozprawa doktorska dotyczyła technologii wodorowej wykorzystywanej do wytwarzania energii elektrycznej przy użyciu ogniw paliwowych. Praca zawiera omówienie zagadnień materiałowych związanych z technologią wytwarzania elektrolitów polimerowych, pomiarowych dotyczących pomiarów parametrów pracy ogniw paliwowych oraz ich aplikacją w urządzeniach stacjonarnych i pojazdach.

W wyniku przeprowadzonych prac eksperymentalnych zsyntezowano membrany protonowymienne na bazie matrycy z plifluorku winylidenu. Podczas technologicznego procesu produkcji wykorzystano metodę chemicznej aktywacji wyjściowej matrycy. Odpowiedni dobór warunków cyklu reakcji przekształcających matrycę z PVDF w elektrolit stały, pozwolił kontrolować takie właściwości membran jak: stopień szczepienia, stopień sulfonowania oraz chłonność wody. Parametry fizyczne membran można regulować między innymi poprzez zmianę stężenia reagenta sulfonującego oraz czasu sulfonowania. Stosując metodę chemicznej aktywacji do produkcji membran jonowymiennych można przewidywać znaczne obniżenie kosztów wytworzenia z uwagi na to, że zastosowane odczynniki chemiczne mogą być używane wielokrotnie. Parametry opracowanych materiałów potwierdzają, że metoda chemicznej aktywacji może być stosowana w procesie wytwarzania membran jonowymiennych.

Pomiary właściwości fizycznych i elektrochemicznych nowo opracowanych materiałów elektrolitycznych potwierdziły możliwość zastosowania ich jako membrany w polimerowym ogniwie paliwowym. Parametry elektryczne przygotowanej, pojedynczej celi ogniwa polimerowego mierzone były w zależności od różnych warunków pracy na specjalnie zaprojektowanym i skonstruowanym stanowisku pomiarowym. Porównując parametry elektrochemiczne membran o różnych właściwościach fizycznych i mierzonych w różnych warunkach pracy można stwierdzić, że największą moc ogniwa polimerowe z nowo opracowanymi materiałami osiągają w temperaturze 70 °C. Jedynie w przypadku ogniwa z membraną Z₁ występowało pogorszenie parametrów elektrycznych w tej temperaturze. Korzystny wpływ na charakterystyki prądowo-napięciowe miało nawilżanie gazów reakcyjnych zasilających ogniwo. Zasilanie pojedynczej celi ogniwa tlenem wpłynęło na zwiększenie wydzielanej przez nie mocy elektrycznej. Obserwowano prawie dwukrotny wzrost mocy w porównaniu do ogniwa zasilanego powietrzem.

W ramach pracy wykonano również pomiary wpływu warunków pracy (ciśnienia, prędkości przepływu gazów) komercyjnego stosu ogniw paliwowych na jego parametry elektryczne. Wyznaczenie optymalnych warunków pracy stosu było trudne ze względu na wzajemne oddziaływanie wszystkich parametrów wpływających na pracę ogniwa. Kontrolowanie i utrzymanie stałej wartości ciśnienia było utrudnione, ponieważ ciśnienie zmienia się wraz ze zwiększeniem zużywania gazów reakcyjnych przez ogniwo. Dodatkowo na ciśnienie pracy wpływa temperatura ogniwa paliwowego. Z kolei na temperaturę wpływa energia cieplna wydzielająca się podczas pracy stosu. Temperatura stosu była utrzymywana na stałym poziomie za pomocą układu chłodzącego. Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów można stwierdzić, że badane ogniwo może pracować osiągając nominalną (500 W), a nawet większą (1 kW) moc już pod ciśnieniem 0,03 MPa. Nie jest konieczne stosowanie wysokiego ciśnienia określonego przez producenta na 0,25 MPa. Potwierdzono dane techniczne podane przez producenta ogniwa, dotyczące nominalnej prędkości przepływu gazów. Największą moc ogniwo osiągało przy prędkości przepływu wodoru wynoszącej 7,5 dm³/min i powietrza 35 dm³/min.

Zmierzony w ramach prac eksperymentalnych krótki czas rozruchu ogniwa oraz jego szybka odpowiedź na zmieniające się obciążenie, umożliwiło zastosowanie go jako źródło energii elektrycznej w zasilaczu awaryjnym oraz jako zasilanie w skuterze elektrycznym. Konstrukcja zarówno zasilacza na bazie ogniwa paliwowego, jak również modelu skutera z ogniwem paliwowym, potwierdziła możliwość zastosowania technologii ogniw w rozwiązaniach stacjonarnych i w przemyśle motoryzacyjnym. Otrzymane wyniki testowe obydwóch urządzeń, potwierdzają przekonanie, że technologia wodorowa oraz ogniwa paliwowe są przyszłością gospodarki energetycznej oraz przemysłu motoryzacyjnego.

LITERATURA

- [1] F.L. Pope, *Modern practice of the electric telegraph*, D. van Nostrand Publisher, New York, 1881.
- [2] W. Grove, *On the Gas Voltaic Battery*, Philosophical Magazine, Series 3, Vol 127, 1839.
- [3] J.J. Fontanella, M. C. Wintersgill, R. S. Chen, Y. Wu, S.T. Greenbaum, *Charge Transport and water molecular motion in variable molecular weight Nafion membranes: high pressure electrical conductivity and NMR*, Vol. 40, No. 13-14, Electrochimica Acta, 1995, pp. 2321-2326.
- [4] H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręk, *Ogniwa paliwowe, nowe kierunki rozwoju*, Wiadomości chemiczne, Wrocław 2005.
- [5] J. Benavente, *Transport of H^+ ions across a polymeric porous media*, Vol. 97, Solid State Ionics, 1997, pp. 339-345.
- [6] C. Marr, X. Li, *An engineering model of proton exchange membrane fuel cell performance*, vol. 50, ARI, 1998, pp. 190-200.
- [7] A. Chapotot, G. Pourcelly, C. Gavach, F. Lebon, *Electrotransport of proton and divalent cations through modified cation exchange membranes*, Vol. 386, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, pp. 25-37.
- [8] Z. Qi, M.C. Lefebvre, P.G. Pickup, *Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers*, Vol. 453, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, pp. 89-106.
- [9] T. Norby, *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*, Vol. 125, Solid State Ionics, 1999, pp. 1-11.
- [10] Strony internetowe producentów sprzętu elektronicznego.
- [11] K. Tuber, M. Zobel, H. Schmidt, Ch. Hebling, *A polymer electrolyte membrane fuel cell system for powering portable computers*, Vol. 122, Journal of Power Sources, 2003, pp. 1-8.
- [12] M.S. Wilson, Ch. Zawodzinski, G. Bender, T.A. Zawodzinski, D.N. Busick, *PEMFC stacks for power generation*, Proceedings of the 200 DOE Hydrogen Program.
- [13] G. Alberti, M. Casciola, *Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects*, Vol. 144, Solid State Ionics, 2001, pp. 3-16.
- [14] P. Bujło, J. Chmielowiec, G. Paściak, *Wykorzystanie ogniwa paliwowego do zasilania napędu skutera elektrycznego* Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr 44, seria: Konferencje nr 18, 2006.

- [15] J. Rifkin, *The hydrogen economy: the creation of the worldwide energy web and the redistribution of power on earth*, Jeremy P. Tarcher/Penguin, New York, 2003.
- [16] W. Przygocki, A. Włochowicz, *Fulereny i nanorurki: właściwości i zastosowanie*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [17] B. Staliński, J. Terpilowski, *Wodór i wodorki*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1987.
- [18] D. Sperling, J.S. Cannon, *The hydrogen energy transition : moving toward the post petroleum age in transportation*, Biennial Asilomar Conference on Transportation and Energy 9, Pacific Grove, 2003.
- [19] P.J. Nowacki, *Wodór jako nowy nośnik energii*, Ossolineum, Wrocław, 1983.
- [20] A. Muc, *Projektowanie kompozytowych zbiorników ciśnieniowych*, Politechnika Krakowska, Kraków, 1999.
- [21] B. Mattsson, H. Ericson, L.M. Torell, F. Sundholm, *Degradation of a fuel cell membrane, as revealed by micro-Raman spectroscopy*, Vol. 45, *Electrochimica Acta*, 2000, pp. 1405-1408.
- [22] J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, S. Knights and M. Bos, *Relationships between water management, contamination and lifetime degradation in PEFC*, Vol. 3, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, pp. 99-106.
- [24] O. Savadogo, B. Xing, *Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) based on acid-doped polybenzimidazole (PBI)*, Vol. 3, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, pp. 345-349.
- [25] S. Escribano, P. Aldebert, *Electrodes for hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells*, Vol. 77, *Solid State Ionics*, 1995, pp. 318-323.
- [26] P. Bujło, J. Chmielowiec, A. Halama, G. Paściak, B. Mazurek, *Nowe elektrolity polimerowe dla ogniw paliwowych typu PEM*, *Wiadomości Chemiczne*, Ogniwa paliwowe nowe kierunki rozwoju, Wrocław 2005, str. 17-32.
- [27] T. Mennola, *Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells*, Helsinki University of Technology, 2000.
- [28] W. Jakubowski, *Przewodniki superjonowe, właściwości fizyczne i zastosowania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1988.
- [29] W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolity stałe, właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.

- [30] H. Chang, P. Koschany, C. Lim, J. Kim, *Materials and processes for light weight and high power density PEM fuel cells*, Vol. 3, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, pp. 55-59.
- [31] J.M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, *Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells*, Vol. 147, Solid State Ionics, 2002, pp. 189-194.
- [32] P. Bujło, *Polymer membrane fuel cell based on PVDF matrix*, 11th International Workshop on High Voltage Engineering, Karpacz, 2002.
- [33] P. Bujło, *Polymer, superionic membranes for PEM fuel cell application*, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr 39, seria: Konferencje nr 14, 2003.
- [34] P. Bujło, J. Chmielowiec, A. Halama, G. Paściak, *PVDF-based membranes for fuel cell applications*, International Conference on Advances in Processing, Testing and Application of Dielectric Materials, Wrocław, 2004.
- [35] P. Bujło, B. Mazurek, *Membranes with ionic conductivity for fuel cells*, 1st Polish-Finnish Symposium on Functional Sol-Gel Materials, Wrocław, 2005.
- [36] P. Bujło, J. Chmielowiec, A. Halama, G. Paściak, *Investigations of Electrolytes for PEM Fuel Cell Applications*, Vol. 514-516, Materials Science Forum, 2006, pp 437-447.
- [37] G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, *Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160 °C)*, Vol. 185, Journal of Membrane Science, 2001, pp. 73-81.
- [38] G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, *Inorgano-organic proton conducting membranes for fuel cells and sensors at medium temperatures*, Vol. 172, Journal of Membrane Science, 2000, pp. 233-239.
- [39] B. Zhu, I. Albinsson, B.E. Mellander, G. Meng, *Intermediate-temperature proton-conducting fuel cells-present experience and future opportunities*, Vol. 125, Solid State Ionics, 1999, pp. 439-446.
- [40] A. Halama, A. Gasperowicz, *Opracowanie metody otrzymywania polimerowego elektrolitu dla ogniwa paliwowego typu PEMFC*, Dokumentacja Techniczna IEL\OW, Nr. 500-9340-26, 2002, Wrocław.
- [41] J.A. Kerres, *Development of ionomer membranes for fuel cells*, Vol. 185, Journal of Membrane Science, 2001, pp. 3-27.
- [42] V. Tricoli, N. Carretta, *Polymer electrolyte membranes formed of sulfonated polyethylene*, Vol. 4, Electrochemistry Communications, 2002, pp. 272-276.

- [43] P. Bujło, J. Chmielowiec, A. Halama, G. Paściak, *Main and basic issues connected with PEMFC's production and operation*, International Conference on Clean, Efficient & Safe Urban Transport CESURA'03, Gdańsk, 2003.
- [44] M.M.E. Jacob, S.R.S. Prabaharan, S. Radhakrishna, *Effect of PEO addition on the electrolytic and thermal properties of PVDF-LiClO₄ polymer electrolytes*, Vol. 104, Solid State Ionics, 1997, pp. 267-276.
- [45] F.N. Buchi, B. Gupta, O. Haas, G.G. Scherek, *Study of radiation grafted FEP-g-Polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells*, Vol. 40, No. 3, Electrochimica Acta, 1995, pp. 345-353.
- [46] T. Kai, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura, *Preparation of hollow-fiber membranes by plasma-graft filling polymerization for organic-liquid separation*, Vol. 170, Journal of Membrane Science, 2000, pp. 61-70.
- [47] F. Finsterwalder, G. Hambitzer, *Proton conductive thin films prepared by plasma polymerization*, Vol. 185, Journal of Membrane Science, 2001, pp. 105-124.
- [48] B. Bae, B.H. Chun, H.Y. Ha, I.H. Oh, D. Kim, *Preparation and characterization of plasma treated PP composite electrolyte membranes*, Vol. 202, Journal of Membrane Science, 2002, pp. 245-252.
- [49] N. Chen, L. Hong, *Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride)*, Vol. 146, Solid State Ionics, 2002, pp. 377-385.
- [50] D.I. Ostrovskii, L.M. Torell, M. Paronen, S. Hietala, F. Sundholm, *Water sorption properties of and the state of water in PVDF based proton conducting membranes*, Vol. 97, Solid State Ionics, 1997, pp. 315-321.
- [51] S. Hietala, M. Koel, E. Skou, M. Elomaa, F. Sundholm, *Thermal stability of styrene grafted and sulfonated proton conducting membranes based on poly(vinylidene fluoride)*, Vol. 8, Journal of Materials Chemistry, No. 5, 1998, pp. 1127-1132.
- [52] P. Bujło, J. Chmielowiec, A. Halama, G. Paściak, *Ogniwa paliwowe typu PEMFC – problemy związane z wytwarzaniem i użytkowaniem*, V Konferencja Naukowa Postępy w Elektrotechnologii, Jamrozowa Polana, 2003.
- [53] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua, *Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells*, Vol. 43, No.24, Electrochimica Acta, 1998, pp. 3675-3680.
- [54] Dane katalogowe produktów firmy SGL Carbon Group.

- [55] E. Antolini, L. Giorgi, F. Cardellini, E. Passalacqua, *Physical and morphological characteristics and electrochemical behaviour in PEM fuel cells of Pt/Ru catalysts*, Vol. 5, Journal of Solid State Electrochemistry, 2001, pp. 131-140.
- [56] Z. Samec, A. Trojanek, E. Samcowa, *Ion and pore fluid transport properties of Nafion membrane separating two electrolyte solution Part II Kinetics of the Ru ion transfer*, Vol. 388, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, pp. 25-34.
- [57] A.J. Dickinson, L.P.L. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Preparation of a Pt Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications*, Vol. 47, Electrochimica Acta, 2002, pp. 3733-3739.
- [58] S. Hirano, J. Kim, S. Srinivasan, *High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes*, Vol. 42, No. 10, Electrochimica Acta, 1997, pp. 1587-1593.
- [59] Feldmeyer, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *Nanoscope Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts*, Vol. 3, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, pp. 199-206.
- [60] N. Cunningham, E. Irissou, M. Lefevre, M.C. Denis, D. Guay, J.P. Dodelet, *PEMFC anode with very low Pt loadings using pulsed laser deposition*, Vol. 6, Electrochemical and Solid State Letters, No. 7, 2003, pp. 125-128.
- [61] R. Leaversuch, *Fuel cell jolt plastics innovation*, <http://www.plastictechnology.com>.
- [62] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons, New York 2000.
- [63] P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999, Warszawa.
- [64] B. Andreaus, A.J. McEvoy, G.G. Scherer, *Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy*, Vol. 47, Electrochimica Acta, 2002, pp. 2223-2229.
- [65] P. Jeevanandam, S. Vasudevan, *Arrhenius and non-Arrhenius conductivities in intercalated polymer electrolytes*, Vol. 109, No. 18, JOURNAL of Chemical Physics, 1998, pp. 8109-8117.
- [66] F.N. Büchi, G.G. Scherer, *In-situ resistance measurements of Nafion® 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells*, Vol. 404, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, pp. 37-43.
- [67] F.N. Büchi, G.G. Scherer, *In-situ resistance measurements of Nafion membranes in polymer electrolyte fuel cells*, Vol. 404, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, pp. 37-43.

- [68] J.J. Fontanella, M. C. Wintersgill, R. S. Chen, P.E. Stallworth, S.T. Greenbaum, *High pressure NMR and electrical conductivity studies in acid form Nafion membranes*, Vol. 40, No. 3, *Electrochimica Acta*, 1995, pp. 309-313.
- [69] M. Cappadonia, J.W. Erning, S.M. Saberi Niaki, U. Stimming, *Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content*, Vol. 77, *Solid State Ionics*, 1995, pp. 65-69.
- [70] A. Chernyshev, R. Pomes, S. Cukierman, *Kinetic isotope effects of proton transfer in aqueous and methanol containing solutions, and gramicidin A channels*, Vol. 103, *Biophysical Chemistry*, 2003, pp. 179-190.
- [71] K. Asaka, N. Fujiwara, K. Oguro, K. Onishi, S. Sewa, *State of water and ionic conductivity of solid polymer electrolyte membranes in relation to polymer actuators*, Vol. 505, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, pp. 24-32.
- [72] D. Ostrovskii, M. Paronen, F. Sundholm, L.M. Torell, *State of water in sulfonated poly(vinyl fluoride) membranes: an FTIR study*, Vol. 116, *Solid State Ionics*, 1999, pp. 301-310.
- [73] M. Elomaa, S. Hietala, M. Paronen, N. Walsby, K. Jokela, R. Serimaa, M. Torkkeli, T. Lahtinen, G. Sundholm, F. Sundholm, *The state of water and nature of ion clusters in crosslinked proton conducting membranes of styrene grafted and sulfonated poly(vinylidene fluoride)*, Vol. 10, *Journal of Materials Chemistry*, 2000, pp. 2678-2684.
- [74] M. Watanabe, H. Igarashi, H. Uchida, F. Hirasawa, *Experimental analysis of water behaviour in Nafion electrolyte under fuel cell operation*, Vol. 399, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, pp. 239-241.
- [75] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, *The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes*, Vol. 40, No. 3, *Electrochimica Acta*, 1995, pp. 297-302.
- [76] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, *Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane*, Vol. 502, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, pp. 1-14.
- [77] P. Bujło, J. Chmielowiec, A. Halama, G. Paściak, *Transport ładunku w polimerowym ogniwie paliwowym*, IX Krajowe Sympozjum Przewodniki Szybkich Jonów, Wrocław/Borowice, 2004.
- [78] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup, S. Walbran, *Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes*, Vol. 105, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, pp. 3646-3662.

- [79] T. Kallio, Ch. Slevin, G. Sundholm, P. Holmlund, K. Kontturi, *Proton transport in radiation-grafted membranes for fuel cells as detected by SECM*, Vol. 5, *Electrochemistry Communications*, 2003, pp. 561-565.
- [80] K.D. Kreuer, *On the complexity of proton conduction phenomena*, Vol. 136-137, *Solid State Ionics*, 2000, pp. 149-160.
- [81] P.D. Beattie, V.I. Basura, S. Holdcroft, *Temperature and pressure dependence of O₂ reduction at Pt Nafion 117 and Pt BAM 407 interfaces*, Vol. 468, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, pp. 180-192.
- [82] S.F. Au, K. Hemmes, N. Woudstra, *The influence of operating temperature on the efficiency of combined fuel cell and power systems*, Vol. 149, *Journal of the Electrochemical Society*, No. 7, 2002, pp. 879-885.
- [83] T. Thampan, S. Malhotra, J. Zhang, R. Datta, *PEM Fuel Cell as a Membrane Reactor*, Vol. 67, *Catalyst Today*, 2001, pp. 15-32.
- [84] P.D. Beattie, F.P. Orfino, V.I. Basura, K. Zychowska, J. Ding, C. Chuy, J. Schmeisser, S. Holdcroft, *Ionic conductivity of proton exchange membranes*, Vol. 503, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, pp. 45-56.
- [85] C. Boyer, S. Gamburgzev, O. Velez, S. Srinivasan, A. J. Appleby, *Measurements of proton conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion electrodes*, Vol. 43, No. 24, *Electrochimica Acta*, 1998, pp. 3703-3709.
- [86] T. Lehtinen, G. Sundholm, S. Holmberg, P. Bjornbom, F. Sundholm, M. Bursell, *Electrochemical characterization of PVDF-based proton conducting membranes for fuel cells*, Vol. 43, No. 12-13, *Electrochimica Acta*, 1998, pp. 1881-1890.
- [87] J. Itonen, F. Jaouen, G. Lindbergh, G. Sundholm *A novel polymer electrolyte fuel cell for laboratory investigations and in-situ contact resistance measurements*, Vol. 46, *Electrochimica Acta*, 2001, pp. 2899-2911.
- [88] J. Divisek, H.F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt, U. Stimming, *Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels*, Vol. 43, No. 24, *Electrochimica Acta*, 1998, pp. 3811-3815.
- [89] M. Wakizoe, O.A. Velez, S. Srinivasan, *Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes*, Vol. 40, No. 3, *Electrochimica Acta*, 1995, pp. 335-344.
- [90] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, M. Yoshitake, *Characterization of Flemion membranes for PEFC*, Vol. 43, No. 24, *Electrochimica Acta*, 1998, pp. 3749-3754.
- [91] Instrukcja obsługi wraz ze specyfikacją ogniwa paliwowego.

- [92] D.R. Sena, E.A. Ticianelli, V.A. Paganin, E.R. Gonzalez, *Effect of water transport in a PEFC at low temperatures operating with dry hydrogen*, Vol. 477, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, pp. 164-170.
- [93] P. Bujło, J. Chmielowiec, G. Paściak, *Test stand for fuel cell investigations*, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr 42, seria: Konferencje nr 16, 2005.
- [94] P. Bujło: *Test stand for PEM fuel cell investigations*, 12th International Workshop on High Voltage Engineering, Lubbenau, 2004.
- [95] H.J. Soto, W. Lee, J.W. van Zee, M. Murthy, *Effect of transient ammonia concentrations on PEMFC performance*, Vol. 6, Electrochemical and Solid State Letters, No. 7, 2003, pp. 133-135.
- [96] M. Schulze, M. Lorenz, N. Wagner, E. Gulzow, *XPS analysis of the degradation of Nafion*, Vol. 365, JOURNAL of Analytical Chemistry, 1999, pp. 106–113.
- [97] J.D. Kim, Y.I. Park, K. Kobayashi, M. Nagai, M. Kanimatsu, *Characterization of CO tolerance of PEMFC by ac impedance spectroscopy*, Vol. 140, Solid State Ionics, 2001, pp. 313-325.
- [98] P. Bujło, J. Chmielowiec, G. Paściak, *Ogniwa paliwowe – ekologiczne generatory energii*, Nowa Elektrotechnika, 2005 nr 3 (7).
- [99] P. Bujło, J. Chmielowiec, G. Paściak, J. Perz, L. Wolski, A. Wójtowicz, *Uninterruptible power supply with fuel cell module*, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej nr 43, seria: Konferencje nr 17, 2006.
- [100] P. Bujło, J. Chmielowiec, B. Mazurek, G. Paściak, *Testing of 500 W Electric Power PEM Fuel Cell Stack for APU Application*, International Congress of Young Scientists on Hydrogen, First Edition, Turyn, 2005.
- [101] P. Bujło, *Skuter elektryczny zasilany ogniwem paliwowym*, Nowa Elektrotechnika, 2006 nr 3 (19).
- [102] P. Bujło, J. Chmielowiec, G. Paściak, D. Pióro, *Ogniwa paliwowe – ekologiczne i wysokosprawne generatory energii*, Ekonatura ogólnopolski miesięcznik ekologiczny ISSN 1731-6944, 2006 nr 7 (32).