

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Paliw i Energii

ROZPRAWA DOKTORSKA

ZASTOSOWANIE MIKROLEKTROD DO BADANIA

WYBRANYCH REAKCJI ELEKTRODOWYCH

ZACHODZĄCYCH W OGNIWACH PALIWOWYCH

Sławomira Żurek

**Promotor:
Dr hab. Piotr Tomczyk**

Kraków 2008

SPIS TREŚCI

1. Ogniw paliwowe – charakterystyka

- 1.1. Historia ogniw paliwowych w zarysie
- 1.2. Zasada działania ogniwa paliwowego
- 1.3. Termodynamika ogniw paliwowych w zarysie
 - 1.3.1. Polaryzacja aktywacyjna
 - 1.3.2. Polaryzacja omowa
 - 1.3.3. Polaryzacja stężeniowa
- 1.4. Podział ogniw paliwowych

2. Ogniw paliwowe o największych perspektywach rozwojowych

- 2.1. Niskotemperaturowe polimerowe ogniwa paliwowe
 - 2.1.1. Zasada działania PEMFC
 - 2.1.2. Membrana polimerowa
 - 2.1.3. Elektrody
 - 2.1.4. Dystrybucja wody w ogniwie
 - 2.1.5. Wpływ CO na pracę w ogniwie
- 2.2. Wysokotemperaturowe tlenkowe ogniwa paliwowe
 - 2.2.1. Zasada działania SOFC
 - 2.2.2. Elektrolit tlenkowy
 - 2.2.3. Elektrody
 - 2.2.4. Rozwiązania materiałowe i konstrukcyjne
 - 2.2.5. Jednokomorowe ogniwo paliwowe
- 2.3. Jednokomorowe ogniwa paliwowe

3. Cel pracy

4. Proces elektrody tlenowej na granicy faz metal/YSZ

- 4.1. Wstęp
- 4.2. Część doświadczalna
- 4.3. Wyniki pomiarów i analiza uzyskanych danych
 - 4.3.1. Wyznaczenie długości granicy trzech faz badanych elektrod metalicznych
 - 4.3.2. Zależności prądu płynącego przez elektrodę tlenową od czasu polaryzacji
 - 4.3.3. Wpływ polaryzacji na impedancję układu pomiarowego
- 4.4. Wnioski

5. Mechanizm i kinetyka procesów zachodzących w jednokomorowym ogniwie paliwowym zasilanym mieszaniną CH_4+O_2

- 5.1 Układ pomiarowy jednokomorowego ogniwa paliwowego SOFC z elektrodami quasi-punktowymi
- 5.2 Napięcie ogniwa
- 5.3 Pomiar impedancji elektrod
- 5.4 Dyskusja wyników
- 5.5 Wnioski

6. Mechanizm i kinetyka elektrody tlenowej $\text{O}_2 | \text{Pt} | \text{Nafion}$

- 6.1. Wstęp
 - 6.1.1. Elektrodowa redukcja tlenu w elektrolicie polimerowym
 - 6.1.2. Procesy zachodzące na elektrodzie platynowej bez udziału tlenu w kwaśnym elektrolicie
- 6.2. Część doświadczalna
 - 6.2.1. Przygotowanie membrany z Nafionu
 - 6.2.2. Budowa układu pomiarowego
 - 6.2.3. Wyposażenie elektroniczne
 - 6.2.4. Procedura eksperymentalna

6.3. Wyniki i dyskusja pomiarów

6.3.1. Woltametria liniowa

6.3.2. Chronoamperometria

6.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

6.4. Wnioski

7. Wnioski końcowe

8. Spis rysunków

9. Spis tabel

1. Ogniwa paliwowe – charakterystyka

1.1. Historia ogniw paliwowych w zarysie

Odkrycie ogniw paliwowych (OP) zawdzięczamy szwajcarskiemu chemikowi Christianowi Friedrichowi Schönbeinowi [1]. W styczniu 1839 roku opublikował on pracę na ten temat w „Philosophical Magazine”. Na tej podstawie William Grove skonstruował pierwsze ogniwa paliwowe [2-4]. Ogniwa te wówczas nie znalazły praktycznego zastosowania i wkrótce odeszły w zapomnienie. Tylko Juliusz Verne wierzył stale w możliwość wykorzystania wodoru i tlenu jako nośników energii, pisząc w swojej sławnej powieści fantastycznej:

“Wierzę, że pewnego dnia woda zostanie wykorzystana jako paliwo, a wodór i tlen - z których się składa - użyte razem lub osobno, staną się niewyczerpalnym źródłem ciepła i światła o wydajności, jakiej węgiel nie jest w stanie zapewnić. Wierzę, że gdy zasoby węgla się wyczerpią, powinniśmy opalać i ogrzewać wodą. W przyszłości, woda zastąpi węgiel.”

[*Tajemnicza wyspa*, 1874 r.].

Lata 50-70. XX wieku to okres ponownego wzrostu zainteresowania ogniwami paliwowymi. W tym okresie miał miejsce szybki rozwój technologii elektronicznych i materiałowych, stymulowany wyścigiem kosmicznym i wojskowym między NATO a Państwami Układu Warszawskiego. W wyniku szeroko prowadzonych badań i prac wdrożeniowych ogniwa paliwowe zostały po raz pierwszy zastosowane w praktyce w pojazdach kosmicznych Apollo, Gemini oraz Skylab do zasilania układów elektrycznych tych pojazdów, przy okazji wytwarzając również wodę pitną dla potrzeb załogi.

Z początkiem lat 1970-tych zainteresowanie ogniwami paliwowymi ponownie osłabło. Było to wynikiem pewnego rozczarowania związanego z nieprzezwyciężoną barierą wysokich kosztów takich urządzeń, które sięgały 100 000 dolarów amerykańskich za kilowat uzyskanej mocy. Cena ta wynikała z konieczności stosowania drogich materiałów przy budowie trwałych i niezawodnie działających stosów ogniw paliwowych. Dalsze badania miały na celu znalezienie materiałów tańszych i bardziej odpornych na korozję w specyficznych warunkach pracy ogniw, w szczególności dotyczyło to OP wysokotemperaturowych. Osłabienie tempa rozwoju technologicznego, spowodowane stale nierozwiązanymi problemami materiałowymi, było również wynikiem niewystarczającej wiedzy na temat reakcji zachodzących na elektrodach w ogniwie paliwowym oraz braku komercyjnego przymusu z powodu niskich (stosunkowo) cen paliw kopalnych, a także

nadziei pokładanych w możliwościach wykorzystania nuklearnych źródeł energii.

W ostatnich latach XX wieku sytuacja uległa zmianie ze względu na gwałtowne poszukiwania nowych źródeł i sposobów pozyskiwania energii w okresie stale wzrastających cen surowców energetycznych. Ogromną wagę zaczęto przywiązywać również do konieczności kontrolowania ilości zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w wyniku spalania paliw kopalnych. Ocenia się obecnie, że wytwarzanie energii elektrycznej przy użyciu ogniw paliwowych powinno zmniejszyć emisję CO₂ o 40-60%, a emisję NO_x o 50-90% [5].

Dzisiaj, coraz częściej spotyka się informacje o komercyjnych i przedkomercyjnym zastosowaniach ogniw paliwowych. Przełom nastąpił pod koniec lat 1970-tych, gdy do budowy ogniwa paliwowego z kwasem fosforowym udało się z powodzeniem zastosować tanie materiały pochodzenia węglowego. W następstwie tego dokonania, w roku 1992 f-ma ONSI-UTC wprowadziła na rynek pierwszy komercyjny generator prądotwórczy z ogniwem paliwowym, jednostkę PC 25 [6-10]. Jednostka ta miała moc elektryczną 200 kW, zasilana była bezpośrednio gazem ziemnym i mogła, oprócz elektryczności, dostarczać również strumień ciepła o łącznej mocy 264 kW. Po rozprowadzeniu ponad 300 jednostek tego typu, na rynku pojawiło się szereg podobnej mocy urządzeń, wykorzystujących ogniwa paliwowe innych rodzajów, na przykład: jednostka z OP polimerowym o mocy elektrycznej 250 kW (Ballard Co.), seria produktów f-my Fuel Cell Energy (USA) o mocy od 250 kW do kilku megawatów wraz „Hot Module” (250 kW, MTU, Niemcy) z wysokotemperaturowym OP węglanowym, jak również generatory firmy Siemens-Westinghouse z wysokotemperaturowym OP stałotlenkowym współpracującym z turbiną gazową o łącznej mocy elektrycznej do 500 kW [5,7-10].

Olbrzymie zainteresowanie ogniwami paliwowymi przejawiają także firmy motoryzacyjne. Jest kilka przyczyn tego zjawiska: próby zastąpienia benzyny i oleju napędowego, tańszym i łatwiej dostępnym paliwem, dążenie do zwiększenia sprawności napędu pojazdów oraz ograniczenie emisji zanieczyszczeń. Sprawność konwersji energii chemicznej paliwa na energię mechaniczną w silnikach samochodowych, uwzględniająca również proces wydobycia i przetwarzania paliw, tzw. sprawność well-to-wheel (od szybu naftowego do kół samochodu), wynosi dla pojazdu z ogniwami paliwowymi 12-31 %, podczas gdy w przypadku napędzania ich silnikami spalinowymi szacowana jest na ok. 15 % [11]. Można powiedzieć, że obecnie każdy liczący się na rynku koncern samochodowy skonstruował prototyp lub kilka prototypów własnego pojazdu z ogniwami paliwowymi. Serie samochodów osobowych tego typu wytworzyły Daimler-Chrysler (NECAR 1-5), Honda

(FCX V1-5) oraz Toyota (FCHV3-5). Praktyczne zastosowanie znalazły już autobusy napędzane wodorem, uzyskując certyfikat dopuszczenia do ruchu w wielu miastach (Vancouver, Chicago, Frankfurt). Tylko w roku 2001 wyprodukowano następujące modele autobusów z ogniwami paliwowymi: Evobus Citaro (Ballard), Thor Bus (UTC), Scania Bus (De Nora), Man Bus (De Nora), Nino Bus (Toyota) [12].

Znaczące środki zaangażowane są przez firmy zajmujące się technologią grzewczą i klimatyzacją na badania i rozwój tzw. grzewczego ogniwa paliwowego – urządzenia dostarczającego jednocześnie energię elektryczną i ciepło dla domów jednorodzinnych, bloków mieszkalnych i gospodarstw indywidualnych (Vailland, Buderus, Plug Power). Wiele ośrodków pracuje również nad opracowaniem i wytworzeniem zasilaczy urządzeń przenośnych, których główny moduł stanowi ogniwo paliwowe. Mają one wkrótce skutecznie konkurować ze stosowanymi dzisiaj akumulatorami i ogniwami pierwotnymi. Osobną grupę producentów stanowią dostawcy sprzętu wojskowego: zakres mocy stosów ogniw paliwowych używanych w tych zastosowaniach jest ogromny: od kilku watów dla urządzeń zasilających przenośny sprzęt wojskowy (25 W, typ XX25, Ultracell) do kilkuset kilowatów dla jednostek napędowych (450 kW, okręt podwodny U214, Howaldswerke-Deutsche Werft AG) [13].

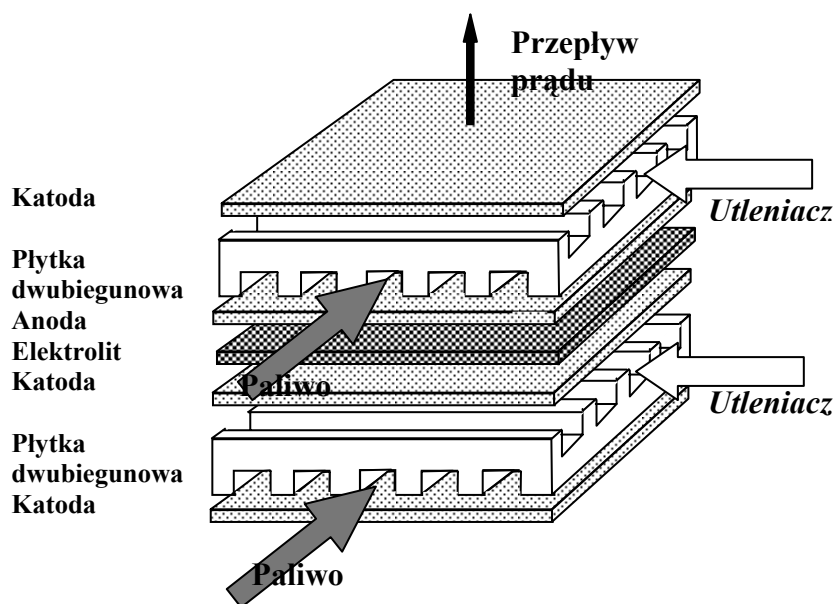
1.2. Zasada działania ogniwa paliwowego

Ogniwo paliwowe jest elektrochemicznym generatorem prądu, który w sposób ciągły zamienia energię chemiczną w energię elektryczną, w miarę jak dostarczane są paliwo i utleniacz. Zwykle pojedyncze ogniwa paliwowe łączone są w stosy, aby uzyskać lepsze parametry generatora prądotwórczego, przede wszystkim wyższe napięcia pracy i moc. Schematyczny rysunek pojedynczego ogniwa przedstawia Rys. 1.1.

Jak każde ogniwo galwaniczne, również ogniwo paliwowe składa się z dwóch elektrod i elektrolitu. Elektrolit jest jonowym przewodnikiem elektryczności i powinien charakteryzować się zanedbywalnie małym przewodnictwem elektronowym. Spełnia on w ogniwie kilka funkcji:

- bierze udział w reakcji elektrodowej,
- przenosi jon wytworzony w trakcie reakcji na jednej z elektrod do drugiej elektrody, gdzie jon ten również bierze udział w reakcji elektrochemicznej,
- oddziela od siebie paliwo i utleniacz, zapobiegając bezpośredniej reakcji między nimi (nie dotyczy to jednokomorowego ogniwa paliwowego).

Jak już wspomniano, wyróżnikiem ogniwa paliwowego w grupie ogniw galwanicznych jest ciągle dostarczanie do elektrod paliwa i utleniacza oraz wyprowadzanie na zewnątrz produktów reakcji elektrodowych. Efektem reakcji elektrodowych jest powstawanie napięcia na biegunach ogniwa, dzięki czemu może ono być użyte jako źródło stałego prądu elektrycznego.



Rys. 1.1. Schemat pojedynczego ogniwa wchodzącego w skład stosu ogniw paliwowych.

Konstrukcja ogniwa paliwowego powinna optymalizować zachodzące w nim przemiany energetyczne pod kątem sprawności, niezawodności oraz prostoty działania urządzenia. Efektywność pracy ogniwa jest wypadkową wielu czynników; istotną rolę ogrywa odpowiedni dobór paliwa i utleniacza, które powinny cechować się następującymi właściwościami:

- dużą gęstością energii zgromadzonej w paliwie,
- wysokimi szybkościami elektrodowego utleniania paliwa i redukcji utleniacza,
- dostępnością reagentów (paliwa i utleniacza),
- łatwością dostarczania reagentów w sposób ciągły do elektrod i odprowadzania produktów reakcji z układu,
- możliwością prostej i taniej konstrukcji wydajnych i trwałych elektrod, na których zachodzą reakcje z udziałem paliwa i utleniacza ,

- łatwością i bezpieczeństwem magazynowania i transportu paliwa.

Obecnie ogniwa paliwowe zasilane są paliwem i utleniaczem w postaci gazowej lub, rzadziej, ciekłej. Najczęściej stosowanym paliwem jest gazowy wodór lub lekkie związki organiczne bogate w wodór zaś utleniaczem tlen z powietrza.

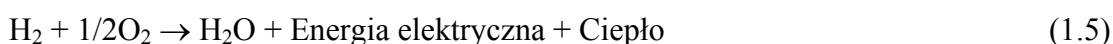
Drugim czynnikiem wpływającym zasadniczo na charakterystyki eksploatacyjne i konstrukcję ogniwa paliwowego jest zastosowany elektrolit. Chemiczny charakter elektrolitu decyduje o rodzaju paliwa i utleniacza, które mogą być stosowane do zasilania ogniwa, tolerancji ogniwa na zanieczyszczenia znajdujące się w substratach a także determinuje, na której elektrodzie powstają produkty reakcji wymagające usuwania. Przebieg reakcji elektrodowych zachodzących odpowiednio, na anodzie i katodzie takiego ogniwa paliwowego zależą, na przykład, od kwasowości elektrolitu. W przypadku elektrolitu o charakterze kwasowym reakcje elektrodowe przebiegają zgodnie z równaniami:



Zaś w przypadku elektrolitu zasadowego:



W obydwu przypadkach, reakcja sumaryczna jest więc taka sama (bilans napisano z uwzględnieniem energii elektrycznej i ciepła):



Dla elektrolitu o niskim pH, produkt reakcji – woda - powstawać będzie na katodzie, natomiast, gdy pH elektrolitu jest wysokie, woda tworzy się na anodzie. Tak więc w pierwszym przypadku H₂O będzie usuwana z ogniwa wraz ze strumieniem wypływającego

utleniacza (powietrza), podczas gdy w drugim przypadku w strumieniu niezużytego paliwa (wodoru).

Miernikiem efektywności konwersji energii chemicznej paliwa na energię elektryczną w ogniwie paliwowym jest jego sprawność elektryczna. Decydują o niej straty energetyczne występujące na elektrodach oraz w elektrolicie.

W przypadku najczęściej stosowanych elektrod gazowych, warunkiem ich efektywnego działania jest duża szybkość zachodzących reakcji. Można wyodrębnić poszczególne etapy reakcji elektrodowej: transport substratu w fazie gazowej, na przykład tlenu w powietrzu nasyconym parą wodną → rozpuszczanie substratu w elektrolicie → transport substratu w elektrolicie → przeniesienie elektronów w procesie elektrodowym i transport elektronów w elektrodzie → transport produktów w elektrolicie → wyprowadzanie produktów z elektrolitu → transport produktów w gazach wylotowych, na przykład transport pary wodnej w gazach wylotowych. Wymagania te może spełniać elektroda cechująca się następującymi właściwościami:

- dużą porowatością,
- dużym rozwinięciem powierzchni,
- dużym rozwinięciem powierzchni międzyfazowej elektrolit-gaz, która powoduje zwiększenie szybkości rozpuszczania się gazu w elektrolicie,
- krótką drogą cząsteczek gazu przez elektrodę do elektrolitu oraz przez elektrolit do elektrody (krótki czas transportu),
- dużą aktywnością katalityczną (brak ograniczeń kinetycznych),
- niskim oporem elektronowym elektrody,
- niskim oporem jonowym w pobliżu elektrody.

Istotnym warunkiem poprawnej konstrukcji ogniwa paliwowego jest także trwałość elektrod czyli ich odporność na korozję wywołaną reakcją z elektrolitem, zasilanymi gazami oraz działaniem potencjału.

Niektóre z wyżej przedstawionych wymagań są sobie przeciwstawne. Na przykład, zwiększenie porowatości elektrody zwiększa jej opór elektronowy zaś zwiększenie rozwinięcia powierzchni elektrody prowadzi do wydłużenia drogi transportu substratów i produktów, a w konsekwencji zwiększenie oporu jonowego. Jedynym wyjściem jest zatem

szukanie kompromisu. Konstrukcją, która w dużym stopniu pozwala zoptymalizować wymienione żądania jest płaska lecz trójwymiarowa porowata elektroda, wewnątrz której utrzymywana jest granica faz elektrolit – gaz. Ładunek przenoszony jest najbardziej intensywnie w tych częściach elektrody, w których elektroda ma jednoczesny kontakt z elektrolitem i gazem zasilającym. Jest to tzw. granica trzech faz: przewodnika elektronowego, przewodnika jonowego (elektrolitu) i fazy gazowej. Zawsze, niezależnie od typu ogniwa paliwowego konstruuje się elektrody gazowe z myślą o jak największym rozwinięciu obszaru granicy trzech faz.

1.3. Termodynamika ogniw paliwowych w zarysie

Dla przemiany izotermicznie - izobarycznej, maksymalna praca nieobjętościowa W_{no} , a więc w przypadku ogniwa praca elektryczna W_{el} , związana jest ze zmianą entalpii swobodnej Gibbsa (ΔG) układu następującą zależnością [8,14,15]:

$$W_{no} = W_{el} = -nFE_r = \Delta G \quad (1.6)$$

gdzie:

- W_{no} – praca nieobjętościowa
- W_{el} – praca elektryczna
- n – liczba moli elektronów uczestniczących w procesie
- F – stała Faraday’a
- E_r – napięcie odwracalne (równowagowe) ogniwa
- ΔG – zmianę entalpii swobodnej Gibbsa

W przypadku ogniw paliwowych wodorowo-tlenowych, sumaryczną reakcją zachodzącą w ogniwie jest spalanie wodoru w tlenie wyrażone równaniem (1.5), a zamiana entalpii odpowiada entalpii reakcji (1.5).

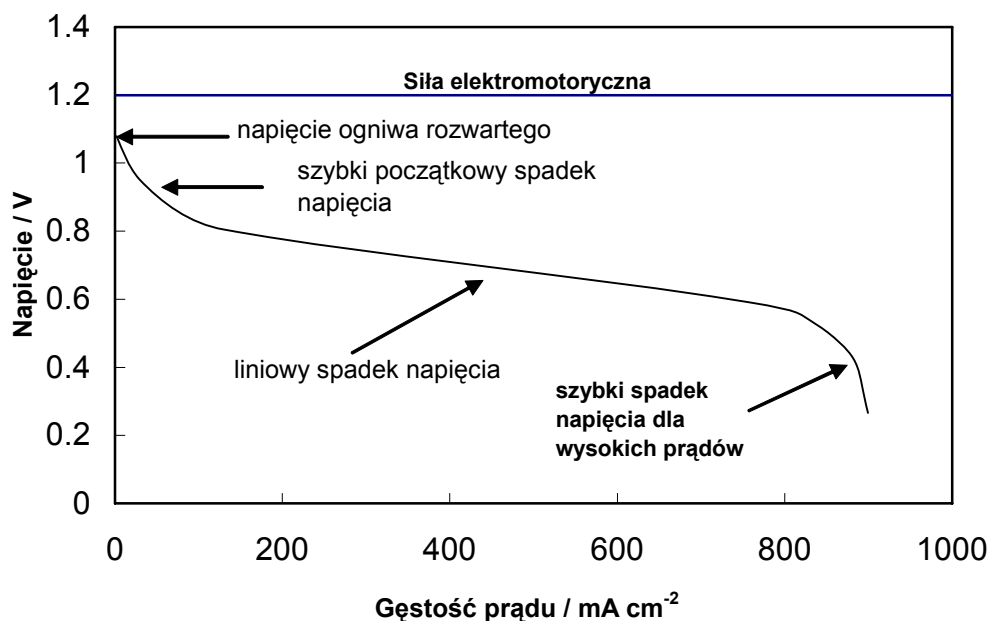
Sprawność odwracalnego ogniwa, tzw. sprawność termiczna η_{th} jest zdefiniowany jako stosunek energii elektrycznej uzyskanej z ogniwa do energii chemicznej (W_{ch}) dostarczonej wraz z paliwem:

$$\eta_{th} = W_{el}/W_{ch} = \Delta G/\Delta H \quad (1.7)$$

gdzie ΔH jest zmianą entalpii towarzyszącej reakcji zachodzącej w ogniwie. η_{th} jest maksymalną sprawnością, osiągalną tylko dla ogniwa paliwowego, w którym wszystkie reakcje elektrodowe zachodzą z nieskończenie dużą szybkością. Sprawność η_{th} zależy od warunków pracy ogniwa paliwowego, na przykład dla ogniwa paliwowego wodorowo-

tlenowego pracującego pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturach 80 i 1000°C wynosi ona odpowiednio 0.83 i 0.73.

Napięcie odwracalnego ogniwa paliwowego jest równe zawsze sile elektromotorycznej (SEM), nawet wtedy gdy pracuje ono pod dużym obciążeniem. Napięcie rzeczywistego ogniwa paliwowego jest zazwyczaj wyraźnie niższe niż SEM. Przykładową zależność napięcia od prądu dla pojedynczego ogniwa paliwowego pokazano na Rys. 1.2.



Rys. 1.2. Typowa charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa paliwowego

Należy zwrócić uwagę na to, że:

- dla zależności prądowo-napięciowej przedstawionej na Rys. 1.2 napięcie ogniwa przy braku obciążenia może być niższe niż jego siła elektromotoryczna. Spadek napięcia jest wtedy wywołany przez niepożądane reakcje występujące w ogniwie, na przykład spowodowane przenikaniem paliwa przez elektrolit z anody do katody. Miarą udziału niepożądanych reakcji zachodzących w trakcie pracy ogniwa jest sprawność faradajowska:

$$\eta_F = I/nFv \quad (1.8)$$

gdzie I jest prądem pobieranym z ogniwa, a v określa szybkość zużycia reagenta. Jeżeli w ogniwie zachodzą tylko te reakcje, dzięki którym wytwarzana jest energia elektryczna, wówczas $\eta_F = 1$;

- przy niskich gęstościach prądu obserwowany jest szybki spadek napięcia ogniwa;
- w centralnej części wykresu zależność napięcia ogniwa od gęstości prądu jest prawie liniowa;
- przy wysokich gęstościach prądu ponownie obserwowany jest szybki spadek napięcia ogniwa;
- napięcie ogniwa pod obciążeniem jest zawsze niższe od jego siły elektromotorycznej z powodu nieodwracalnych strat energetycznych.

Straty napięciowe, które zwykle nazywa się polaryzacją lub nadpotencjałem, dzielimy w zależności od przyczyn ich występowania na polaryzację aktywacyjną, polaryzację omową i polaryzację stężeniową.

Dla OP wodorowo-tlenowego, w warunkach standardowych, tzn. w temperaturze 25°C, gdy ciśnienia wszystkich reagentów i produktów są równe 1 atm.: $\Delta G^0_{298} = -229 \text{ kJmol}^{-1}$, $n = 2$ i $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$. Stąd wyliczona wartość napięcia odwracalnego w warunkach standardowych $E^0_{298} = 1,229 \text{ V}$ dla wody ciekłej ($E^0_{298} = 1,18 \text{ V}$ dla pary wodnej). W warunkach niestandardowych napięcie odwracalne ogniwa paliwowego wodorowo-tlenowego określone jest równaniem Nernsta:

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} \quad (1.9)$$

gdzie p_{H_2} , p_{O_2} , p_{H_2O} są odpowiednio, ciśnieniami cząstkowymi wodoru, tlenu i pary wodnej a R jest stałą gazową.

Jeżeli wszystkie procesy elektrochemiczne w ogniwie przebiegałyby z szybkością nieskończenie dużą, wtedy napięcie obciążonego ogniwa byłoby równe napięciu określoneму równaniem (1.9). W rzeczywistości wypadkowa szybkość procesu może być ograniczona na skutek skończonej szybkości każdego z następujących jego etapów:

- rozpuszczania się gazów zasilających ogniwo w elektrolicie,
- dyfuzji cząstek elektroaktywnych do i od elektrody,
- adsorpcji i desorpcji cząstek elektroaktywnych na elektrodzie,
- przeniesienia ładunku w procesie elektrodowym,
- przenoszenia ładunku w elektrolicie i obwodzie zewnętrznym między elektrodami ogniwa.

Reasumując, straty w ogniwie dzieli się na trzy kategorie:

- polaryzację aktywacyjną (etapy c i d), η_{akt} ,
- polaryzację stężeniową (etapy a i b), η_s ,
- polaryzację omową (etap e), η_{om} .

Napięcie obciążonego ogniwa paliwowego jest wtedy równe:

$$E = E_r - \eta_{akt,a} - \eta_{s,a} - \eta_{om} - \eta_{akt,k} - \eta_{s,k} \quad (1.10)$$

wskazniki a i k oznaczają odpowiednie polaryzacje dla anody i katody ogniwa.

1.3.1. Polaryzacja aktywacyjna

Polaryzacja aktywacyjna jest bezpośrednio związana z szybkością reakcji elektrodowych. Dla niskich szybkości reakcji elektrodowych nadpotencjał elektrody (różnica pomiędzy potencjałem elektrody a potencjałem odwracalnym) jest funkcją logarytmiczną gęstości prądu. Zależność tę opisuje równanie Tafela [16,17]

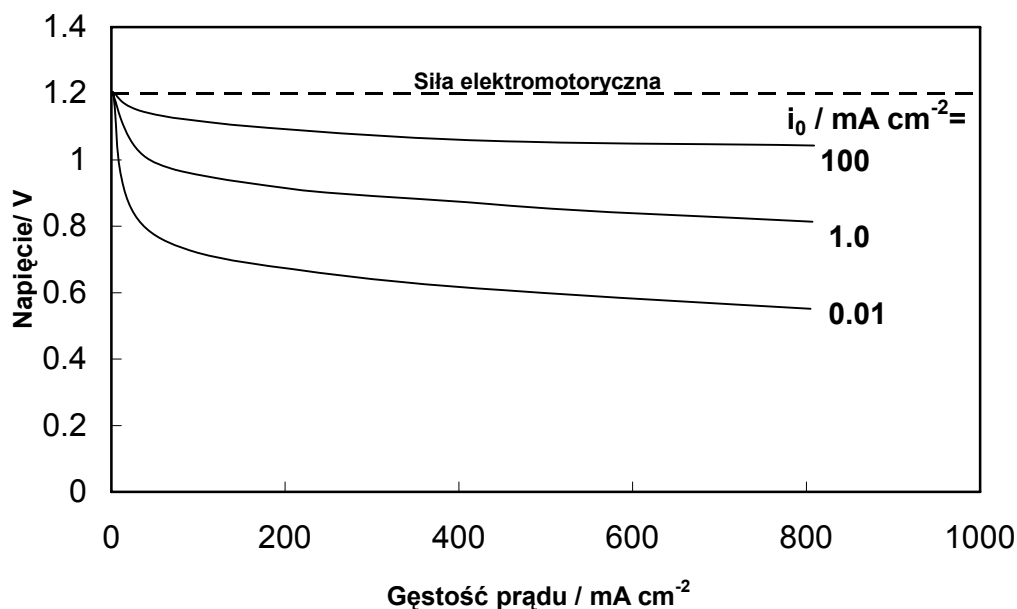
$$V = A \ln(i/i_0) \quad (1.11)$$

gdzie:

- V - potencjał elektrody,
- i - gęstość prądu,
- i_0 - gęstość prądu wymiany,
- A - stała.

Szybkość reakcji elektrodowej jest tym większa, im większy jest prąd wymiany i_0 . Teoretyczne zależności polaryzacji aktywacyjnej od gęstości prądu dla różnych wartości gęstości prądów wymiany pokazano na Rys. 1.3. Jak widać na tym wykresie, parametr i_0 ma istotny wpływ na napięcie obciążonego ogniwa. Kiedy gęstość prądu wymiany jest wyższa, polaryzacja aktywacyjna jest mniejsza. Oznacza to, że straty energii podczas pracy ogniwa paliwowego mogą być zmniejszone, gdy elektroda będzie wykonana z materiału stanowiącego dobry katalizator reakcji elektrodowej tj. kiedy charakteryzuje się większymi wartościami prądu wymiany.

Szybki początkowy spadek napięcia prądu elektrycznego ogniwa (Rys. 1.2) zazwyczaj jest przypisywany dominującemu efektowi polaryzacji aktywacyjnej. Polaryzacja aktywacyjna może występować zarówno na dodatniej (katodzie) jak i ujemnej (anodzie) elektrodzie ogniwa paliwowego.



Rys. 1.3. Teoretyczna zależność napięcia prądu elektrycznego od gęstości prądu dla ogniwa paliwowego, dla którego straty są spowodowane przez polaryzację aktywacyjną. Symulację wykonano w oparciu o równanie Tafela (1.11), dla różnych gęstości prądów wymiany (założono, że $A = 0.06 \text{ V}$)

1.3.2. Polaryzacja omowa

Polaryzacja omowa jest wynikiem oporu elektrolitu, elektrod i wszystkich połączeń elektrycznych. Spadek napięcia ogniwa jest wtedy wyrażony równaniem:

$$V = IR \quad (1.12)$$

gdzie:

I - prąd płynący przez ogniwo

R - całkowity opór ogniwa (obejmuje opór elektroniczny, jonowy i kontaktowy).

Równanie (1.12) może być także zapisane w formie:

$$V = ir \quad (1.13)$$

gdzie

- i - gęstość prądu (mA cm^{-2})
- r - oporność powierzchniowa ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$).

Straty omowe w elektrolicie mogą być zredukowane poprzez zwiększenie jego jonowej przewodności właściwej i zmniejszanie grubości. Efekt polaryzacji omowej widoczny jest najczęściej w środkowej części charakterystyk prądowo-napięciowych i przejawia się liniową zależnością między tymi parametrami (Rys.1.2).

1.3.3. Polaryzacja stężeniowa

Polaryzacja stężeniowa może być spowodowana kilkoma różnymi procesami:

- dyfuzją reagenta i/lub produktu w fazie gazowej,
- rozpuszczaniem się, reakcjami chemicznymi i adsorpcyjnymi reagentów/produktów w elektrolicie i na elektrodzie,
- dyfuzją reagentów/produktów w elektrolicie.

Dominujący wpływ polaryzacji stężeniowej na charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa występuje wtedy, gdy jeden z wyżej wymienionych procesów jest znacznie wolniejszy niż szybkość procesu elektrodowego. Z uwagi na fakt, że matematyczny opis tych procesów prowadzi do podobnej formy równania dla wszystkich przypadków, nasza dyskusja będzie przeprowadzona wyłącznie dla powolnej dyfuzji reagenta w fazie gazowej, tak jak to jest, na przykład, przy modelowaniu elektrody dyfuzyjnej polimerowego ogniwa paliwowego (opis działania i budowy polimerowego ogniwa paliwowego można znaleźć się w Rozdziale 2.1.).

Rozważmy ogniwo paliwowe wodorowo-tlenowe. Niech na elektrodzie wodór będzie zużywany szybciej niż może być dostarczany poprzez pory warstwy dyfuzyjnej. Wtedy na granicy faz elektroda/elektrolit wystąpi spadek ciśnienia paliwa. Napięcie ogniwa paliwowego może zostać wyznaczone z równania (1.9). Gdy ciśnienie wodoru spada podczas pracy ogniwa, a równocześnie inne ciśnienia pozostają stałe, napięcie ogniwa zmienia się o wartość

$$\Delta V = (RT/2F) \ln(p''_{\text{H}_2}/p'_{\text{H}_2}) \quad (1.14)$$

gdzie p''_{H_2} i p'_{H_2} oznaczają ciśnienia cząstkowe wodoru, odpowiednio, na końcu i na początku pracy ogniwa.

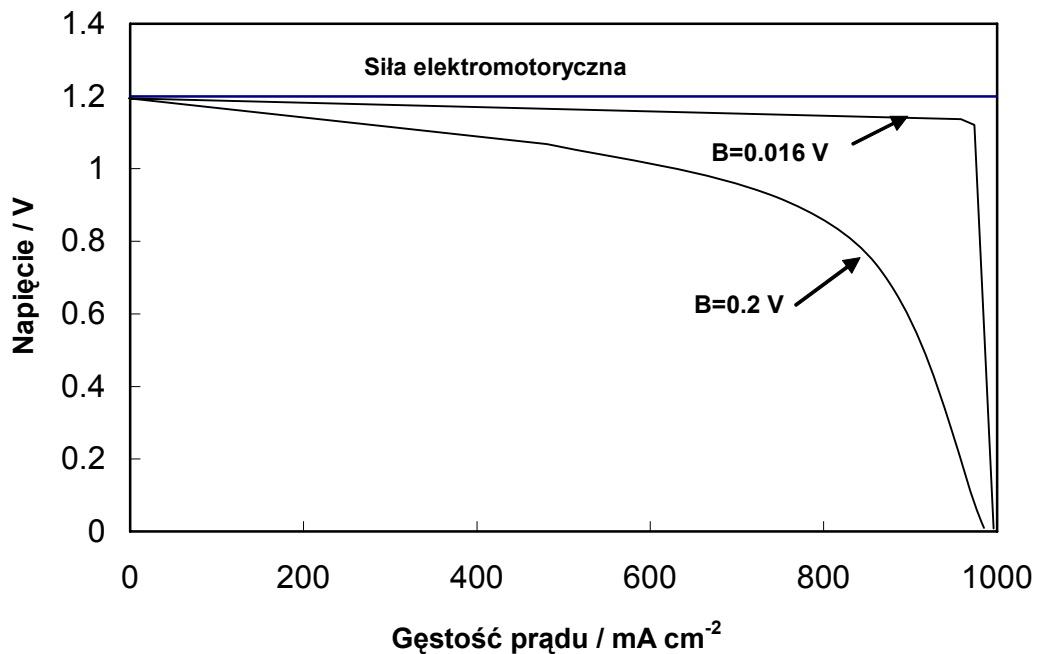
W chwili kiedy p''_{H_2} przy elektrodzie spada do zera, obserwuje się maksymalny prąd płynący przez ogniwo i_{max} . Stąd, zakładając proporcjonalność pomiędzy wytworzonym prądem a ciśnieniem paliwa na elektrodzie, otrzymujemy

$$p''_{H_2} = p'_{H_2} (1 - i/i_{max}) \quad (1.15)$$

Wprowadzając równanie (1.15) do równania (1.14), otrzymujemy:

$$\Delta V = - (RT/2F) \ln(1 - i/i_{max}) = - B \ln(1 - i/i_{max}) \quad (1.16)$$

gdzie $B = RT/2F$.



Rys. 1.4. Zależność napięcia prądu elektrycznego od gęstości prądu dla ogniwa paliwowego, dla którego straty są spowodowane przez polaryzację stężeniową. Do symulacji użyto równania (1.16) z dwoma wartościami parametru B .

Na Rys.1.4 pokazano wpływ polaryzacji stężeniowej na charakterystykę prądowo-napięciową OP. Jak widać, efekty tej polaryzacji przeważają przy wysokich gęstościach

prądu i wyrażają się gwałtownym spadkiem napięcia ogniwa. Polaryzacja stężeniowa może pojawiać się dla obydwóch elektrod, zarówno dla dodatniej (katoda) jak i ujemnej (anoda) elektrody ogniwa paliwowego.

Zależność prądowo-napięciową dla ogniwa paliwowego, w którym występują wszystkie opisane zjawiska (polaryzacje), przedstawioną na Rys. 1.2, można otrzymać przez zsumowanie efektów polaryzacji aktywacyjnej, omowej i stężeniowej.

1.4. Podział ogniw paliwowych

Istnieje kilka typów ogniw paliwowych, różniących się między sobą konstrukcją, materiałem elektrod, rodzajem elektrolitu i katalizatorów oraz temperaturą pracy.

Powszechnie stosowanym kryterium podziału ogniw paliwowych jest rodzaj elektrolitu użytego w ogniwie. Zgodnie z tym kryterium, wyróżnia się następujące typy ogniw paliwowych [8,14,18,19]:

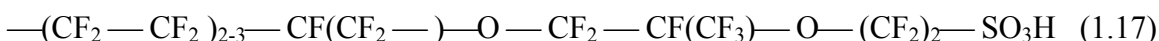
- OP polimerowe (ang. PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell lub Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell),
- OP z kwasem fosforowym (PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell),
- Węglanowe OP (MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell),
- Alkaliczne OP, (AFC: Alkaline Fuel Cell),
- Stałotlenkowe OP (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell), w obrębie tego typu ogniw paliwowych wyróżnia się ponadto:
 - Stałotlenkowe OP o geometrii rurowej (TSOFC: Tubular Solid Oxide Fuel Cell),
 - Stałotlenkowe OP o obniżonej temperaturze pracy (ITSOFC: Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell).

Charakterystykę poszczególnych ogniw paliwowych oraz podstawowe parametry ich pracy umieszczono w Tabeli 1.1. Krótki opis tych ogniw podany został w dalszej części tego rozdziału.

Tabela 1.1. Rodzaje ogniw paliwowych i ich podstawowe parametry pracy.

Typ ogniwa paliwowego	Elektrolit	Nośnik ładunku	Temp. pracy [°C]	Paliwo	Sprawność elektryczna	Moc
AFC	KOH	OH ⁻	60-250	czysty H ₂	35-55%	< 5kW
PEMFC	Stały polimer (np. Nafion)	H ⁺	50-100	czysty H ₂	35-45%	5W-250 kW
PAFC	H ₃ PO ₄	H ⁺	~220	czysty H ₂	40%	25-200 kW
MCFC	(Li,K,Na)CO ₃	CO ₃ ²⁻	~650	H ₂ , CO, CH ₄ , inne węglowodory	>50%	50 kW-10 MW
SOFC	Stały elektrolit YSZ	O ²⁻	750-1000	H ₂ , CO, CH ₄ , inne węglowodory	>50%	2 kW-10 MW

PEFC: elektrolitem w tym ogniwie jest membrana elektrolityczna o handlowej nazwie Nafion lub pochodne tego związku, będąca stałym, perfluorowanym, sulfonowanym polimerem o przybliżonej budowie:



Materiał ten jest bardzo dobrym przewodnikiem protonowym i jest jednocześnie bardzo odporny chemicznie. Można go formować w cienkie folie, których grubość może być mniejsza niż 50 μm. Odpowiednio wysokie przewodnictwo jonowe uzyskiwane jest dopiero dla silnie nawilżonego polimeru, ponieważ transport protonów ma charakter mieszany, częściowo dyfuzyjny, a częściowo „hoppingowy”, pomiędzy grupami sulfonowymi. Wynika stąd, że tego typu elektrolit polimerowy nie może pracować w temperaturach wyższych niż 100°C. W stanie wysuszenia traci przewodność oraz ulega degradacji chemicznej.

Środowisko pracy PEMFC nie ma istotnego wpływu na korozję elementów ogniwa, ponieważ jedynym płynem w ogniwie jest woda o pH ok. 5. Istotny wpływ na wydajność elektryczną systemu ma temperatura i ilość wody w membranie.

Jako paliwo musi być używany gaz bogaty w wodór z zawartością tlenu węgla

poniżej 100 ppm (CO zatrąwa katalizator, zmniejszając znacząco jego aktywną powierzchnię). Najczęściej używanym katalizatorem w tym ogniwie jest platyna, zarówno dla procesu katodowego jak i anodowego.

Bardziej szczegółowy opis działania tego typu ogniwa zostanie przedstawiony w rozdziale 2.1.

AFC: w przypadku ogniw paliwowych alkalicznych pracujących w temperaturze ok. 250°C, elektrolitem jest stężony KOH (85% wag.), zaś dla ogniw pracujących w temperaturach 120°C używa się KOH o stężeniu 35-50%wag.

Alkaliczne ogniwo paliwowe wodorowo-tlenowe jest jedną z najwcześniejszych koncepcji ogniwa paliwowego. Jego istotne zalety są następujące:

- bardzo wysoka szybkość redukcji tlenu na platynie w środowisku o odczynie silnie alkalicznym,
- niewielkie nad napięcie utleniania wodoru na tanim, i trwałym w tych warunkach, niklu,
- mniejsze problemy korozyjne niż w przypadku ogniw paliwowych z elektrolitem kwaśnym.

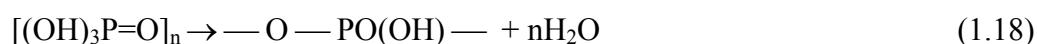
Zaletami AFC są bardzo dobre parametry pracy w porównaniu do innych ogniw paliwowych oraz szerokie spektrum możliwych do zastosowania elektrokatalizatorów, na przykład: Ni, Ag, tlenki metaliczne, spinele i metale szlachetne. Poważną wadą tego typu ogniwa jest jednak jego ogromna wrażliwość na zatrucie elektrokatalizatora przez CO. CO₂ reaguje z KOH tworząc K₂CO₃, który z kolei zmienia charakterystykę elektrolitu. W przypadku tego typu ogniwa, nawet najmniejszą ilość CO₂ zawarta w powietrzu ma negatywny wpływ na parametry jego działania, czyli utratę przewodnictwa, zmniejszenie szybkości procesów elektrodowych oraz często nieodwracalne uszkodzenie elektrod gazowych na skutek wytrącania się węglanu w ich wnętrzu. Inną wadą jest znaczna różnica ciśnień po przeciwnych stronach membrany, co podnosi koszty konstrukcyjne ogniw.

Matrycę elektrolityczną stanowi zwykle porowaty spiek chryzolitowy (krystaliczny minerał azbestu). Jako elektrody stosuje się czerń platynowo-palladową (anoda) i czerń złotowo-platynową (katoda) ze spoiwem teflonowym. Tańszym materiałem jest nikiel Ranay'a ze spoiwem teflonowym na podłożu węglowym lub elektrody z nanokrystalitami Pt. Dobrymi właściwościami cechuje się również katoda wykonana z nanokrystalitów Pt

osadzonych na węglu. Ogniwko AFC jest częściowo odporne na związki siarki oraz całkiem odporne na związki amoniakalne. Jest to efektem wysokiego pH elektrolitu.

Chociaż ogniwa AFC dorównują ogniwom PEFC gęstością powierzchniową mocy dzięki niskim stratom aktywacyjnym, to szanse na ich upowszechnienie są na razie niewielkie. Wynika to ze zbyt wysokich kosztów wytwarzania tego typu ogniw, specjaliści są również sceptyczni co do ich możliwości rozwojowych w przyszłości.

PAFC: w tym ogniwie elektrolitem jest stężony kwas orto-fosforowy. Optymalna temperatura jego pracy wynosi 220°C. Przy dużym stężeniu kwasu następuje jego polimeryzacja:



Woda wydzielona w tym procesie pozostaje silnie związana z polimerem wiązaniami wodorowymi. Struktura ta jest trwała w temperaturze powyżej 100 °C. Elektrolit ten charakteryzuje się wysokim przewodnictwem protonowym o charakterze „hoppingowym”, które polega na wędrówce wiązań chemicznych (w tym przypadku O—H) w odróżnieniu od przewodnictwa dyfuzyjnego, które polega na wędrówce całych jonów wraz z otoczką solwatacyjną. Przewodnictwo elektrolitu wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, upodabniając stężony kwas fosforowy raczej do stopionej soli niż do elektrolitu wodnego. Warunkiem stabilności pracy PAFC jest utrzymywanie stałej prężności pary wodnej nad stężonym kwasem fosforowym.

Pomimo trwałości struktury spolimeryzowanego kwasu fosforowego w temperaturze pracy ogniwa (220 °C), czas jego działania jest ograniczony trwałością stosowanych materiałów.

Matrycę elektrolityczną stanowi węglík krzemu impregnowany teflonem, zaś materiałem elektrokatalitycznym, umieszczonym w postaci zdyspergowanej na katodzie i anodzie, jest platyna. Jako materiał katalityczny stosuje się także: na katodzie stopy na bazie platyny Pt-Co-Cr, zaś na anodzie Pt-Ru. Materiał matrycy narzuca ograniczenia temperatury pracy ogniwa.

Ogniwo tego typu zasilane jest wodorem i powietrzem. W gazie paliwowym, doprowadzanym do anody, zawartość CO nie powinna przekraczać 0.1%. Ogniwko nie jest odporne na związki siarki, silnie adsorbujące się na Pt, oraz amoniakalne, reagujące z

kwaśnym elektrolitem, co prowadzi do obniżenia jego przewodnictwa. CO_2 nie reaguje z elektrolitem. Wykorzystanie jako elektrolitu stężonego kwasu ortofosforowego, który jest substancją hydrofobową, minimalizuje problemy z wyprowadzaniem pary wodnej z ogniwa. PAFC ma gorsze parametry napięciowo-prądowe aniżeli AFC z powodu wolniejszej reakcji elektrody tlenowej na katodzie. Z drugiej strony, jego zaletę stanowi możliwość wykorzystania ciepła zrzutowego, które ma dostatecznie wysoką temperaturę, aby służyć do ogrzania wody lub powietrza stosowanych do celów grzewczych lub technologicznych. Jest to najtańszy rodzaj ogniwa paliwowego. Stacjonarny generator prądotwórczy z PAFC jest jedynym skomercjalizowanym urządzeniem tego typu.

MCFC: elektrolitem w tym ogniwie jest eutektyk węglanów Li-K lub Li-Na umieszczony w ceramicznej matrycy z LiAlO_2 . Temperatura pracy tego ogniwa wynosi 600-700°C. W tej temperaturze stopione węglany wykazują wysokie przewodnictwo jonowe (są cieczami jonowymi). Ten typ ogniwa ma kilka istotnych zalet: ogniwo może być wykonane z tanich i łatwo dostępnych elementów metalowych, materiały elektrodowe nie zawierają katalizatorów w postaci metali szlachetnych (katodę stanowi tlenek niklu, a anodę nikiel), obecność CO nie stanowi zagrożenia dla pracy ogniwa, a ciepło odpadowe otrzymane w wyniku pracy ogniwa jest jego dodatkowym atutem. Może być ono wykorzystane do napędzania turbiny gazowej lub parowej, ogrzewania, suszenia, itp.

SOFC: elektrolitem w tym ogniwie paliwowym jest stały, nieporowaty tlenek metaliczny, zwykle tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru o strukturze tetragonalnej (ang. YSZ: yttrium stabilized zirconia). Temperatura pracy wynosi ok. 1000°C dla OP o geometrii rurowej, stosowanych najwcześniej w prototypowych generatorach prądotwórczych ogniw przez firmę Siemens-Westinghouse. Jako anody w tym ogniwie używa się zwykle porowate spieki Ni-ZrO_2 (cermet) albo Co-ZrO_2 , zaś katody wykonane są z LaMnO_3 dotowanego Sr. W celu obniżenia temperatury pracy SOFC poszukuje się nowych elektrolitów ceramicznych. Ostatnio bada się mieszane tlenki ceru i gadolinu, CGO, oraz tlenek bizmutu z dodatkiem itru BYO. Posiadają one przewodnictwo o prawie rząd wielkości większe od YSZ i pozwalają na pracę ogniwa w przedziale temperatur 500-800 °C. Innymi, alternatywnymi materiałami są mieszane tlenki ceru i samaru, CSO oraz ceriany i cyrkoniany metali ziem alkalicznych np. SrCeO_3 , BaZrO_3 .

Brak ciekłego elektrolitu w układzie zdecydowanie łagodzi problemy związane z

korozją, eliminuje problemy ruchu elektrolitu oraz zalewania porów elektrod. Szybkość procesów zachodzących w ogniwie jest wysoka. Największe problemy w skonstruowaniu trwałego i efektywnie działającego ogniwa SOFC związane są z występującymi różnicami rozszerzalności termicznej materiałów, z których wykonane są elementy ogniwa, trudnym procesem wytwarzania materiałów odpornych na tak wysoką temperaturę i dużą opornością elektryczną elektrolitu.

Bardziej szczegółowy opis działania tego typu ogniwa zostanie przedstawiony w Rozdziale 2.2.

Literatura cytowana

- [1] C.F. Schoenbein, *Phil. Mag.* (III), 14 (1839) 43.
- [2] W.R. Grove, *Phil. Mag.* (III), 21 (1842) 417.
- [3] W.R. Grave, *Ann. Phys. Chem.*, 48 (1843) 202.
- [4] W.R. Grave, *Phil. Transactions* (I), (1845) 351.
- [5] J.D. Speight, "The Hydrogen Cycle w Hydrogen as a Future Energy Carrier", (Ed. A. Zuttel, A. Borg Schulte, L. Schlapbach), Wiley – VCH, Weinheim, 2008, s. 43.
- [6] F.A. Brammer, „Das Brennstoffzellensystem ONSI PC 25A/C“ w H. Wendt, F. Brammer, W. Weise, „Öfentliche Energieversorgung und Hausengiesysteme mit Brennstoffzellen“, Expert Verlag, Renningen, 2002, s.23.
- [7] S. Srinivasan, "Fuel Cells. From Fundamentals to Applications", Springer, NY, 2006.
- [8] "Fuel Cell Handbook" (Fifth Edition), US Depart. of Energy, Morgantown, 2000.
- [9] "Fuel Cell Technology. Reaching Towards Commercialization." (Ed. N. Sammes), Springer, London, 2006.
- [10] "Fuel Cell Compendium" (Ed. N.P. Brandon, D. Thompsett), Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [11] R. Hohlein, G. Isenberg, R. Edinger, T. Grube, "Well-to-wheel efficiencies of different fuel choices" w "Handbook of Fuel Cells" (Ed. W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger), Wiley, Chichester, 2003.
- [12] P. Tomczyk, D. Obłąkowska, „Tendencje rozwojowe ogniw paliwowych” w „Materiały Seminarium Jakość i efektywne użytkowanie energii elektrycznej”, Kraków, 2004, s. 45.
- [13] P. Łoziński, „Zastosowania wojskowe ogniw paliwowych”. Praca magisterska, Wydział Paliw i Energii AGH, Kraków, 2006.
- [14] K. Kordesch, G. Simander, „Fuel Cells and Their Applications”, VCH, Weinheim, 1996.
- [15] P. Piel, A. Czerwiński, *Przemysł Chemiczny*, 85 (2006) 13.

- [16] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods", John Wiley & Sons, NY, 1980, s. 91.
- [17] Z. Galus, „Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej”, PWN, Warszawa, 1977, s. 68.
- [18] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [19] P. Pielą, A. Czerwiński, *Przemysł Chemiczny*, 85 (2006) 164.

2. Ogniwa paliwowe o największych perspektywach rozwojowych

2.1. Niskotemperaturowe polimerowe ogniwa paliwowe

Historia polimerowych ogniw paliwowych sięga roku 1957, kiedy to Willard T. Grubb opracował technologię wytwarzania prototypowej membrany polimerowej przewodzącej protonowo i szybko opatentował zasady jej użycia w ogniwie paliwowym [1-3]. Zalety gazoszczelnej membrany polimerowej z jonową przewodnością czynną zostały natychmiast docenione pomimo jej wad, które ujawniły się na początku testów (niskie gęstości prądu, membrana miała skłonność do wysychania w miejscach przegrzania). W pierwszym okresie ewoluowała także angielska nazwa polimerowego ogniwa paliwowego. Ogniwo to najpierw znane było pod nazwą Ion Exchange Membrane FC (IEMFC), potem Solid Polymer Electrolyte FC (SPEFC) albo Polymer Membrane FC (PMFC) i w końcu Polymer Electrolyte Membrane FC (PEMFC) albo Proton Exchange Membrane FC (z takim samym skrótem: PEMFC).

Pierwsze membrany polimerowe wykonywano z sulfonowanych fenoli albo sulfonowanego polistyrenu. We wczesnych latach 70-tych firma DuPont wynalazła Nafion (sulfonowany politetrafluoroetyl), który charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami: wysoką trwałością chemiczną i termiczną (do 100°C) oraz wyłącznie jonową przewodnością elektryczną. Od tej pory datuje się szybki rozwój PEMFC: po pierwszych zastosowaniach w technice kosmicznej (Gemini), przyszła kolej na liczne testy generatorów energii elektrycznej stosowanych w:

- stacjonarnych źródłach elektryczności (generator typu Mk 6000 wyprodukowany przez firmę Ballard, moc elektryczna: 250 KW),
- jednostkach napędowych
- okrętów podwodnych (Howaldswerke-Deutsche Werft AG, typy U212 i U214),
- samolotów (Lafayette),
- samochodów i autobusów (prawie wszyscy główni producenci samochodów w tym między innymi: Daimler Chrysler: Nocar 1-5, Nebus, Honda: V1-4 FCX, Toyota: FCHV 3-5, RAV4, Hino Bus, De Nora: Neoplan, Scania, Ballard: Phase Two Bus i Phase Three Bus, Georgetown Bus, Evobus Citaro),
- generatorach domowego użytku do wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej, zwanych czasami „grzewczymi ogniwami paliwowymi” (Vaillant, Plug Power, De Nora),

- zasilaczach przenośnych (telefony komórkowe, laptopy).

Paliwem w PEMFC w początkowej fazie ich rozwoju był wyłącznie czysty wodór. W latach 50-tych i na początku 60-tych zaczęto również używać metanol jako paliwo (ang. Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) [4-6]. Poza oczywistymi zaletami takiego generatora prądotwórczego, ogniwo z bezpośrednim utlenianiem CH₃OH na anodzie wykazuje jednak dwie poważne wady:

- niska szybkość elektROUTLENIANIA metanolu, która wynika ze skomplikowanego mechanizmu tego procesu, jest główną przyczyną dużej polaryzacji anody ogniwa pracującego pod obciążeniem,
- przenikanie metanolu przez membranę elektrolityczną na stronę katodową ogniwa powoduje spadek jego napięcia. To zjawisko pogłębia się w trakcie pracy ogniwa z powodu solwatacji protonów przez cząsteczki metanolu.

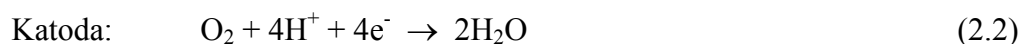
Pomimo tych problemów nadal prowadzone są intensywne badania nad wdrożeniem i rozwojem DMFC. W szczególności badania te dotyczą nowych katalizatorów reakcji anodowej. Postęp w tym zakresie może skutkować znaczną poprawę parametrów tego typu ogniw [7-9]. Niewielkie ogniwa paliwowe służące do zasilania telefonów komórkowych i laptopów są już przetestowane i wkrótce będą dostępne na rynku. Alternatywnym paliwem dla metanolu w PEMFC może być kwas mrówkowy [10,11].

2.1.1. Zasada działania

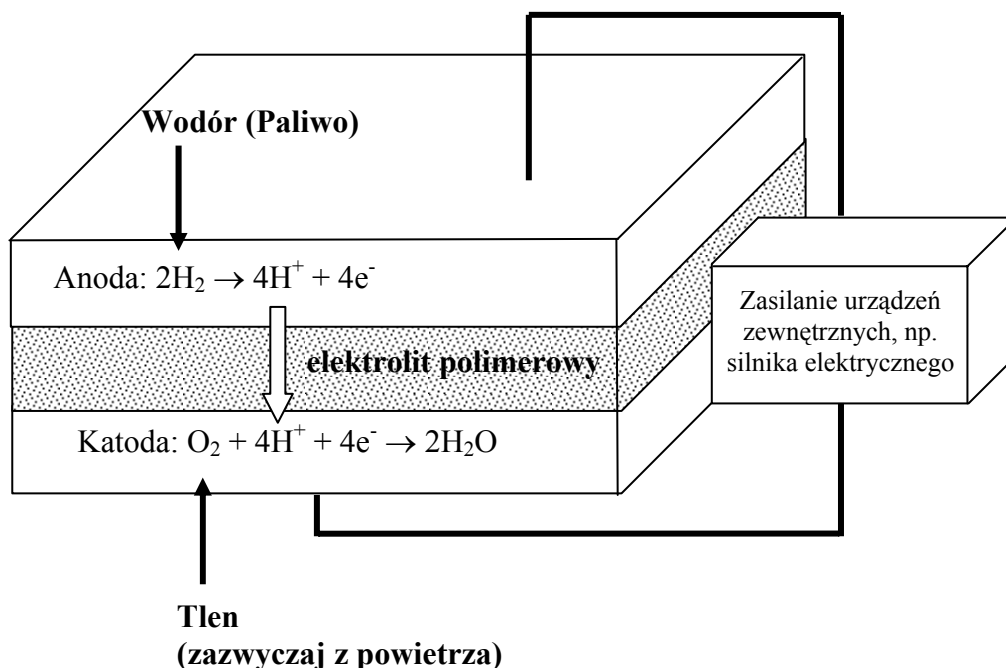
W ogniwie paliwowym polimerowym wodorowo-tlenowym, gazowy wodór dostarczany jest od strony porowatej anody, następnie dyfunduje poprzez jej pory do elektrolitu, gdzie następuje jego elektrolityczne utlenianie zgodnie z równaniem:



Utworzone na granicy faz anoda|elektrolit polimerowy jony wodoru są transportowane poprzez membranę do katody. Na katodzie, jony H⁺ reagują z tlenem dostarczonym do elektrody i pobierają elektrony płynące przez obwód zewnętrzny:



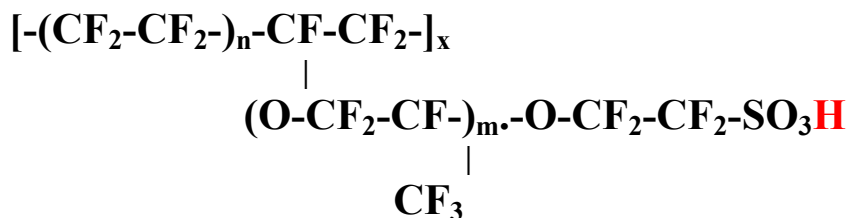
Schemat przepływów i reakcji w ogniwie PEMFC-H₂ pokazano na Rys. 2.1.



Rys. 2.1. Przepływy i reakcje w PEMFC-H₂

2.1.2. Membrana polimerowa

W chwili obecnej, w ogniwach paliwowych PEMFC jako elektrolit standardowy używany jest polimer o handlowej nazwie Nafion lub jego pochodne. Główny łańcuch polimeru utworzony jest z politetrafluoretylenu z sulfonową grupą funkcyjną, która może być zjonizowana do SO³⁻ i H⁺. (Rys. 2.2).



n = od 5 do 13

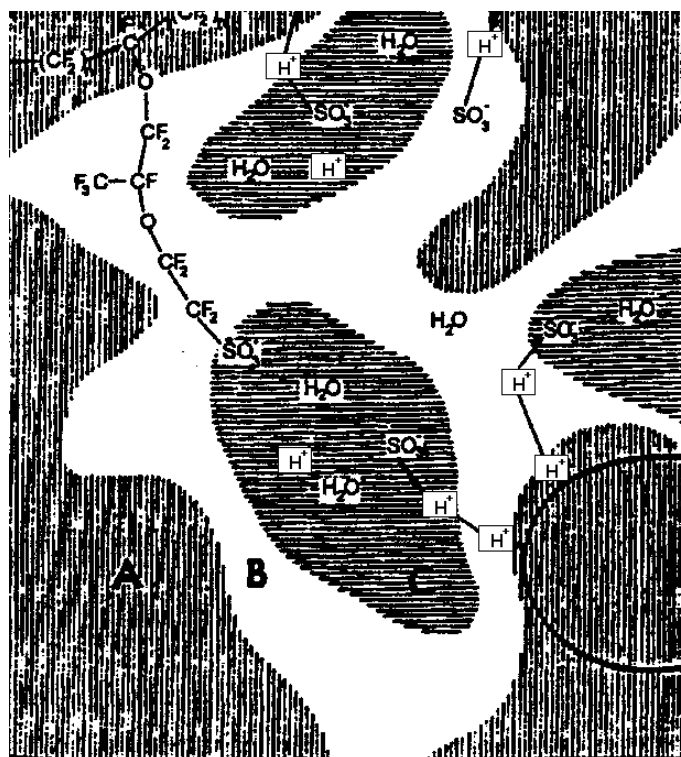
x = ca. 1000

m = od 1 do 3

Rys. 2.2. Chemiczna struktura Nafionu [12].

Ponieważ grupy sulfonowe są mocno hydrofilowe, absorbują wodę, tworząc

hydrofilowe obszary wewnątrz hydrofobowego medium (Rys. 2.3).



Rys. 2.3. Schemat morfologiczny Nafionu: A - obszar hydrofobowy, B – solwatowane grupy sulfonowe, C – faza uwodniona [12].

Grupy sulfonowe mogą przyłączać się do głównego łańcucha polimeru w przeciwieństwie do jonów H^+ , które mogą migrować swobodnie. Ruchliwość jonów H^+ zależy od ilości wody wokół grupy sulfonowej. Dlatego też dystrybucja wody w trakcie pracy ogniwa PEMFC jest tak istotna dla zapewnienia jego efektywnego działania.

Zasadniczą zaletą zastosowania polimeru w ogniwach paliwowych jest możliwość formowania bardzo cienkiego elektrolitu (50 - 175 μm). W ten sposób zespół elektroda – elektrolit - elektroda jest znacznie cieńszy niż w przypadku innych ogniw paliwowych. Dlatego też stos z ogniw PEMFC ma budowę zwartą i cechuje go duża gęstość mocy. Może więc stanowić odpowiedni napęd dla różnego rodzaju pojazdów, takich jak samochody, autobusy, okręty, łodzie i samoloty.

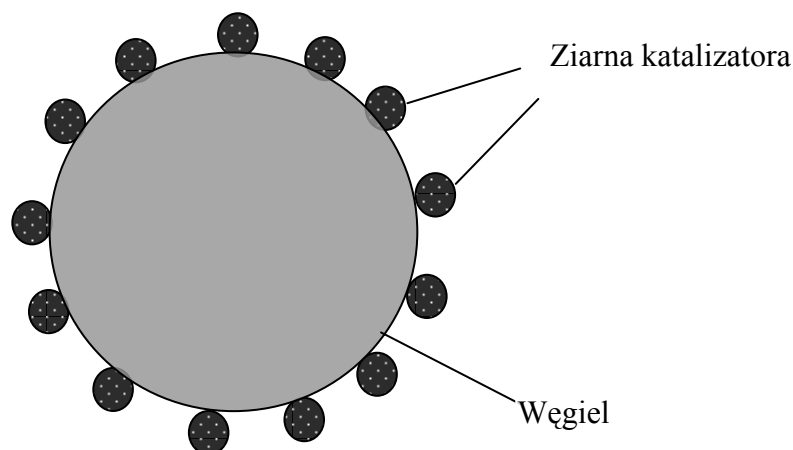
Olbrzymią wadą polimerowego ogniwa paliwowego jest jego cena. W przypadku typowego stosu ogniw służących do napędu samochodu, procentowy udział kosztów elektrolitu w stosunku do ceny całego stosu wynosi tylko 2%, chociaż obecnie ceny membran polimerowych nie są niskie: Nafion można zakupić za ok. 700 $\$/m^2$, zaś jego pochodne,

produkowane z myślą o zastosowaniach przemysłowych, za 50-150 \$/m² [13,14]. Pozostałe elementy ogniwa są znacznie droższe: procentowy udział kosztów katalizatora (Pt) wynosi 41%, elektrod dyfuzyjnych 15% a płytek bipolarnych 20%.

2.1.3. Elektrody

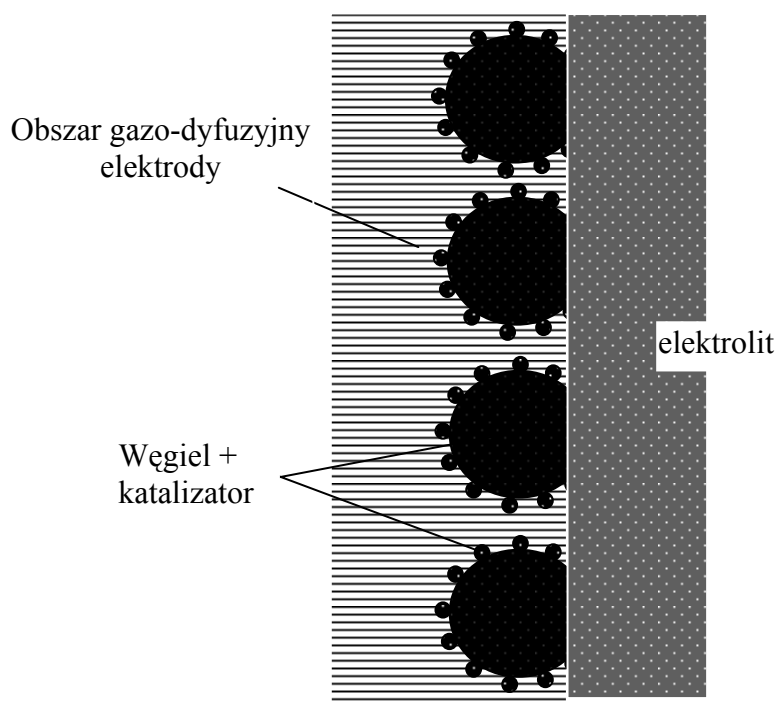
Szybkość procesów elektrodowych w PEMFC jest niska. Dla ich przyspieszenia muszą być stosowane odpowiednie katalizatory. Ich celem jest zmniejszenie strat energetycznych występujących podczas pracy OP będących skutkiem polaryzacji aktywacyjnej. Materiał elektrody musi być dobrym przewodnikiem, musi być mechanicznie i chemicznie trwały oraz odporny na korozję.

Dla przyspieszenia zarówno procesu anodowego jak i katodowego jako katalizatora najczęściej używa się platyny. Platyna w elektrodach występuje w formie rozproszonych, małych aglomeratów na cząstkach węgla tak jak to jest pokazane schematycznie na Rys. 2.4 [15].



Rys. 2.4. Struktura cząstki węglowej z katalizatorem

W nowoczesnych ogniwach typu PEMFC zastosowane są tak zwane elektrody gazowo-dyfuzyjne. Strukturę elektrody w wyidealizowanej formie przedstawiono na Rys. 2.5. W celu poprawy kontaktu elektrody z elektrolitem i poszerzenia strefy reakcji, elektrody poddaje się impregnacji w roztworze polimeru w wyższych alkoholach. Po impregnacji są one następnie sprasowane z elektrolitem w podwyższonej temperaturze.



Rys. 2.5. Schemat wyidealizowanej elektrody PEMFC

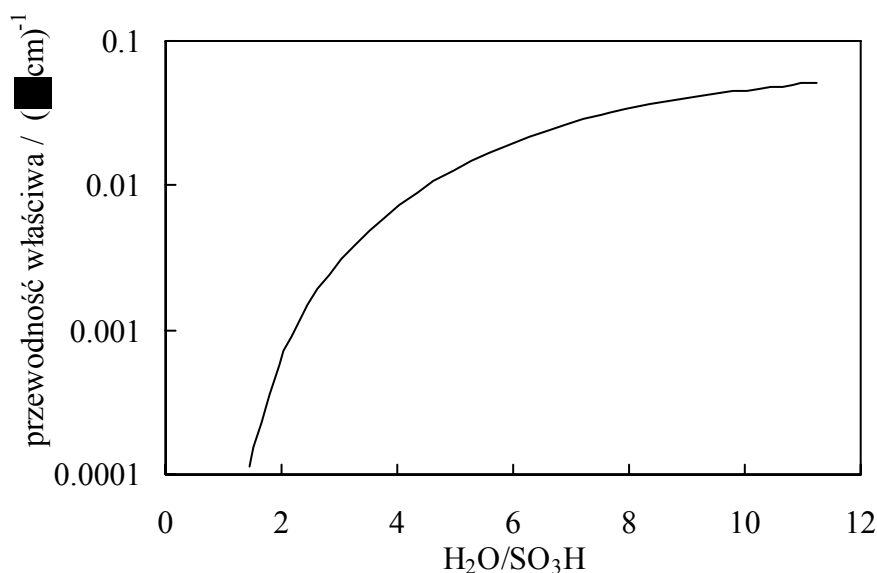
2.1.4. Dystrybucja wody w ogniwie

W trakcie pracy ogniwa PEMFC, na jego katodzie wytwarzana jest woda w fazie ciekłej. Teoretycznie, ta ilość wody powinna zapewnić odpowiednie nawilżenie membrany polimerowej. Dobre nawilżenie membrany polimerowej jest niezbędne dla zapewnienia wysokiej przewodności jonowej elektrolitu. Zależność przewodności właściwej Nafionu od zawartości wody została przedstawiona na Rys. 2.6 [12]. Z drugiej strony, nadmiar wody może powodować zalewanie porów elektrod i blokowanie przepływu gazu do elektrolitu. To z kolei zmniejsza sprawność ogniwa paliwowego oraz jest częstym powodem jego niestabilne działanie. Stopień nawilżenie membrany może być kontrolowany wielkością strumienia tlenu (powietrza) przepływającego przez komorę katodową, ponieważ nadwyżka utleniacza wypływająca z ogniwa unosi z sobą cząsteczki pary wodnej.

Cząsteczki wody mogą dyfundować przez cienką membranę elektrolitu na stronę anodową. Ruch tych cząsteczek jest jednak powstrzymywany na skutek oddziaływania z jonami H^+ , które płyną od anody do katody. Maksymalna liczba cząsteczek wody, które mogą być transportowane przez pojedynczy jon H^+ przekracza dwa. Dlatego też, kiedy w ogniwie płyną wysokie prądy, membrana może być nadmiernie osuszana po stronie anodowej, chociaż po stronie katodowej jest odpowiednio nawilżona. Środkiem zaradczym

jest nawilżanie paliwa dostarczanego do ogniwa.

Wynika stąd, że dystrybucja wody w trakcie pracy ogniwa PEMFC jest jednym z najistotniejszych czynników wpływających na parametry pracy ogniwa. Niestety, nie jest to problem łatwy do rozwiązania.



Rys. 2.6. Zależność właściwej przewodności jonowej Nafionu od molowego stosunku wody do grupy sulfonowej [12].

2.1.5. Wpływ CO na pracę ogniwa

Ponieważ temperatura pracy PEMFC jest niska, poważnym problemem jest zatrucie centrów katalitycznych anody (katalizatorem jest zdyspergowana platyna) przez CO znajdujące się w paliwie wytwarzanych, na przykład, na drodze reformingu węglowodorów lub zgazowania węgla [1-3]. Zawartość 100 ppm tlenku węgla w paliwie może spowodować spadek napięcia pracy ogniwa aż o 100 mV, zwłaszcza przy wysokich wartościach gęstości prądu [16-18]. Aby katalizator platynowy pracował efektywnie, zawartość CO w paliwie musi być utrzymywana na odpowiednio niskim poziomie.

Ogniwo paliwowe może tolerować wyższe stężenia CO, gdy pracuje w wyższych temperaturach. Jednakże wymaga to zastosowania nowych, wysokotemperaturowych membran polimerowych. Rozwój membran wysokotemperaturowych przebiega w kilku kierunkach [19-22]:

- modyfikacja politetrafluoretylenu z grupami sulfonowymi, takich jak Nafion, uzyskana

na drodze wchłanianie specjalnie dobranych substancji, które zatrzymują wodę w układzie, na przykład SiO_2 ,

- zastępowanie wody w membranie przez solwatowane protony;
- używanie takich polimerów, które mogą absorbować kwasy z grupami tlenowymi i w ten sposób zmieniać jonowy mechanizm przewodności (na mechanizm Grotthusa).

Innym sposobem zmniejszenia negatywnego wpływu CO zawartego w paliwie na jakość działania ogniwa, jest wprowadzenie pewnej ilości tlenu do komory anodowej PEMFC. W ten sposób CO może być selektywnie utleniane do CO_2 . Metoda ta powoduje jednak dodatkowe zużycie wodoru w bezpośredniej reakcji pomiędzy H_2 a O_2 (zużycie to nie przekracza zazwyczaj kilku procent) i w efekcie powoduje nieznaczne zmniejszenie sprawności elektrycznej ogniwa.

Okazało się również, że stop Pt/Ru jest skuteczniejszym katalizatorem dla utleniania wodoru w mediach kwasowych, a także jest bardziej odporny na zatrucie CO. Badania w tym zakresie są w toku [18,23].

2.2. Wysokotemperaturowe tlenkowe ogniwa paliwowe

Elektrolitem w ogniwie paliwowym stałotlenkowym jest spiek ceramiczny o przewodnictwie jonowym; nośnikami ładunku są w nim najczęściej jony O^{2-} . Pomimo, że koncepcja tego typu OP narodziła się pod koniec XIX w., to dynamiczny ich rozwój ma miejsce dopiero od około trzydziestu lat i był on stymulowany głównie osiągnięciami firmy Westinghouse. Cechą charakterystyczną stosów, wytwarzanych i testowanych przez tę firmę, jest geometria rurowa ogniw paliwowych. Dzisiaj, instalacje budowane w oparciu o zasadę SOFC osiągnęły stan przedkomercyjny właśnie dla tego typu OP. Intensywne badania o charakterze podstawowym, rozwojowym i wdrożeniowych prowadzone są dla ogniw o geometrii planarnej, a także dla nowych koncepcji zastosowania elektrolitu ceramicznego o przewodności protonowej oraz OP jednokomorowego. Zaletą wszystkich ogniw typu SOFC, podobnie jak węglanowego ogniwa paliwowego, jest wysoka temperatura pracy wynosząca od 600 do 1000 °C. W tym zakresie temperatur:

- gaz ziemny może być łatwo przetworzony do wodoru w wyniku reformingu prowadzonego wewnątrz ogniwa. Proces ten zachodzi bezpośrednio w komorze anodowej, w przypadku elektrolitów przewodzących za pośrednictwem jonów tlenkowych z wykorzystaniem wody będącej produktem reakcji elektroutleniania H_2 .

Unika się w ten sposób stosowania reformerów zewnętrznych, co sprawia, że instalacja może być bardziej zwarta. W endotermicznej reakcji reformingu wykorzystuje się ponadto ciepło odpadowe, wytwarzane w trakcie pracy ogniwa;

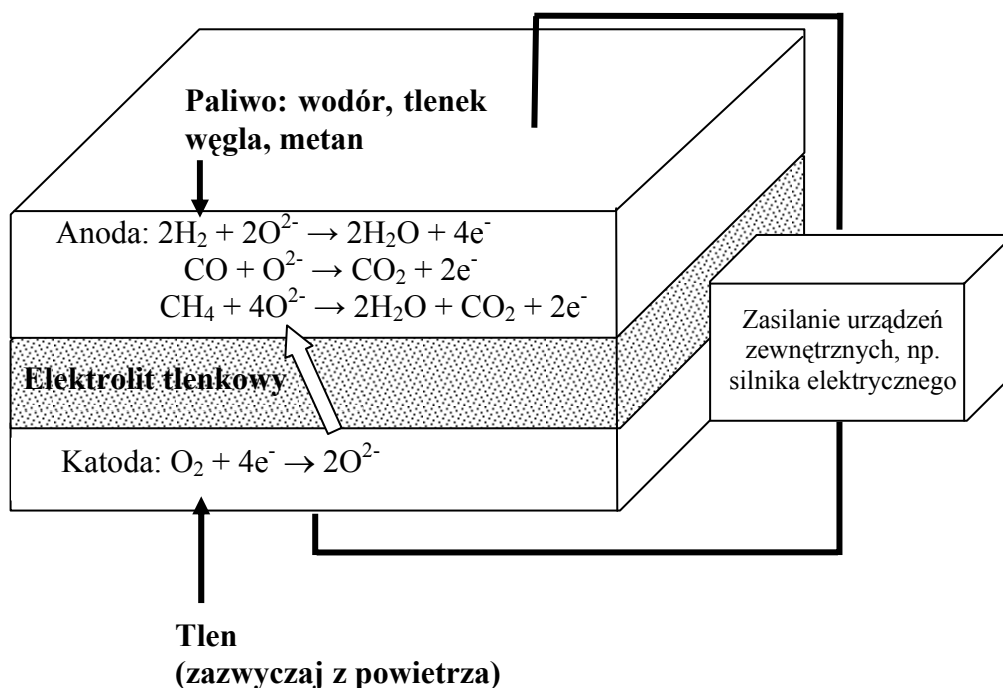
- w warunkach pracy OP wysokotemperaturowych reakcje elektrodowe są na tyle szybkie, że nie ma konieczności stosowania efektywnego, ale drogiego katalizatora platynowego. Zastosowanie tanich materiałów elektrodowych może mieć decydujący wpływ na cenę ogniw paliwowych, w szczególności przy ich masowej produkcji;
- wysoka temperatura pracy ogniw typu SOFC powoduje, że ciepło zrzutowe może być bardzo efektywnie wykorzystane w systemach zintegrowanych z silnikami cieplnymi (turbiny gazowe lub parowe).

W pierwszych latach XXI w. demonstracyjne jednostki generatorów z ogniwami paliwowymi SOFC osiągnęły moce elektryczne do 25 kW dla OP o geometrii planarnej (Ceramic Fuel Cell Ltd., Sulzer) oraz do 300 kW dla OP o geometrii rurowej (Siemens-Westinghouse) [24]. W 2001 r. Siemens-Westinghouse zainstalował jednostkę o mocy elektrycznej 100 kW, zasilaną gazem ziemnym pracującą pod ciśnieniem atmosferycznym. Test przeprowadzono w miejscowości Westvoort (Holandia), potem instalacja została przeniesiona do Parku Energii w Essen. System o mocy 220 kW, pracujący pod podwyższonym ciśnieniem, został zbudowany i zamontowany w Edison, Południowa Kalifornia, w 2001 r. Jednostka 300 kW została uruchomiona w 2002 r. we Włoszech (Edison Spa) a generator 250 kW w Hanowerze i w Norwegii przez Norske Shell (2003 r.). Dla tej ostatniej instalacji testowano również możliwości oddzielenia CO₂ z gazów wylotowych i jego magazynowania w strukturach geologicznych (sekwestracja). Zintegrowane ogniwa typu SOFC z turbinami gazowymi, wymiennikami ciepła i pełnym recyklingiem gazów zapewniają optymalne wykorzystanie energii chemicznej paliwa i osiągają sprawności zintegrowane przekraczające 80% (sprawność elektryczna wynosi ponad 50%). Przewiduje się jednak, że ich komercyjne zastosowanie nie nastąpi wcześniej niż w latach 2010-2015. Spodziewane zastosowania to, na przykład, układy zintegrowane CHP (Combined Heat and Power Generation) w energetyce rozproszonej (do kilku megawatów), zasilanie w ciepło i energię elektryczną domów jednorodzinnych (do 10 kW) oraz jako dodatkowy generator energii elektrycznej w pojazdach (APU – Auxiliary Power Unit, 5-10 kW, na przykład prototypy firma Delphi oraz Rolls-Royce). Główną zaletą tych ogniw jest różnorodność paliw, które mogą być w nich stosowane: gaz ziemny, biogaz ze zgazowania biomasy i gaz fermentacyjny, czysty wodór, wodór ze zgazowania węgla, pre-reformowane

gazy z paliw ciekłych (benzyna, olej napędowy), itp. Niestety, koszty budowy tych ogniw są ciągle zbyt wysokie a ich „czas życia” zbyt krótki, aby mogły one zdobyć trwałą pozycję na rynku energetycznym. Koszty instancji SOFC wynoszą obecnie od 2500 do 4500 \$/kW, w zależności od sposobu zasilania i wielkości jednostki. Przewiduje się, że koszty te w przypadku nowych rozwiązań i masowej ich produkcji spadną do około 400 \$/kW po roku 2010.

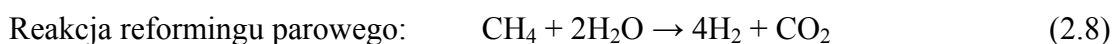
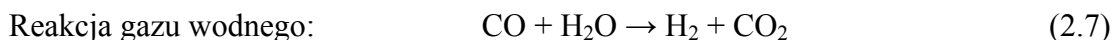
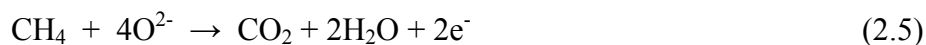
2.2.1. Zasada działania

Schemat ogniwa paliwowego typu SOFC o geometrii planarnej przedstawiono na Rys.2.7. Najczęściej stosowanym elektrolitem w ogniwach paliwowych stałotlenkowych jest tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (ang. Yttrium Stabilized Circonia: YSZ), rolę elektrod pełnią porowate spieki, zazwyczaj wykonane z perowskitu lantanowo-strontowo-manganowego (LSM) o strukturze regularnej (katoda) oraz cermetu Ni-YSZ.



Rys.2.7. Schemat ogniwa paliwowego stałotlenkowego z opisem reakcji elektrochemicznych zachodzących na obu elektrodach. Powietrze lub czysty tlen są dostarczane do komory katodowej, a wodór, CO lub metan do komory anodowej.

Na elektrodach SOFC zachodzą reakcje, których równania stechiometryczne podane zostały poniżej. Ogniwo może być zasilane wodorem, a także tlenkiem węgla i metanem.



Chociaż bezpośrednio utleniania CO i metanu, przebiegające zgodnie z równaniami (2.4) i (2.5), jest możliwe w warunkach pracy ogniwa, to jednak kinetycznie uprzywilejowane są sekwencje reakcji gazu wodnego (2.7) i reformingu parowego (2.8), poprzedzające bezpośrednie elektROUTLENIANIE WODORU (równanie (2.3)).

2.2.2. Elektrolit tlenkowy

Jak już napisano poprzednio, najczęściej stosowanym elektrolitem w SOFC jest tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ). YSZ charakteryzuje się dobrymi parametrami mechanicznymi i elektrycznymi, chociaż wysoka temperatura pracy ogranicza obszary jego zastosowań, również w technologii ogniw paliwowych.

Tlenek cyrkonu występuje w trzech odmianach krystalograficznych: regularnej (c), tetragonalnej (t) i jednoskośnej (m). Uważa się, że w temperaturze pokojowej termodynamicznie trwałą jest struktura jednoskośna [25]. Metastabilność faz wysokotemperaturowych w niskich temperaturach, zarówno w postaci proszku jak i w postaci wypraski, próbowano wytłumaczyć przy pomocy różnych teorii, hipotez i wyjaśnień.

Przyczyn tego zjawiska szukano już w początkowej fazie preparatyki ZrO_2 , tj. termicznego rozkładu amorficznych uwodnionych cyrkonianów jako źródła soli cyrkonowych i samych soli cyrkonowych. Davis [26] i Srinivasan [27,28] wiążą metastabilność t- ZrO_2 z wartością pH podczas strącania oraz szybkością strącania. Weber i Schwartz [29] uważają, że wielkość ziarna ma istotny wpływ na temperaturę przemiany fazowej $t \rightarrow m$, a Krauth i Meyer [25] wykazują, że wpływ na stabilność t- ZrO_2 ma powierzchniowa energia Gibbsa. Szacują oni, że graniczna wielkość ziarna wymagana dla stabilizacji fazy t wynosi ok. 170 Å. Większe krystality mogą przechodzić w stabilną fazę m. Metastabilność fazy c wymaga tak małych kryształów, że obserwowano tylko jej stan bezpostaciowy [30]. Dodatek tlenków

dwuwartościowych (np. Ca^{2+} , Mg^{2+}), trójwartościowych (np. Y^{3+} , Sc^{3+} , Ln^{3+}) lub czterowartościowych (np. Ce^{4+}) pozwala na stabilizację faz t- i c- ZrO_2 w niskich temperaturach. Kationy te zastępują część jonów Zr^{4+} i, ze względu na konieczność zachowania elektroneutralności układu, tworzą wakancje w podsieci tlenowej.

Subbarao [31] sugerował, że wielkość, ładunek i stężenie kationów dotowanych może wpływać na stabilizację. Mitsuhashi *et al.* [32] wykazali, że metastabilność fazy t zależy od energii odkształcającej, podczas, gdy Heuer *et al.* [33] oraz Yoshimura [34] postulowali wpływ czynników kinetycznych w niskich temperaturach. Morinaga *et al.* [35] uważają z kolei, że tworzenie się wakancji indukuje ładunek w strukturze elektronowej, np. ładunki kowalencyjne, które wpływają na stabilizację. Livage *et al.* [36] sugerowali, że wakancje tlenowe odgrywają istotną rolę w stabilizacji dla wysokich temperatur, zarówno dotowanego, jak i niestechiometrycznego ZrO_2 . Wielu autorów uważa, że metastabilność jest równoczesnym wynikiem kilku mechanizmów. Hannink *et al.* [37] utrzymują, że stabilność fazy t jest efektem równowagi pomiędzy energiami: chemiczną, odkształceń i międzywarstwową. Problem jednakże w tym, że metody kontrolowania mechanizmów odpowiedzialnych za stabilność t- i c- ZrO_2 są jak dotąd nieznanne.

Dla elektrolitów stałych wyróżniamy dwa mechanizmy przewodnictwa jonowego: są nimi mechanizm wakacyjny oraz mechanizm międzywęzłowy. Oba z nich są ściśle powiązane ze strukturą elektrolitu. Mechanizm wakacyjny polega na przeskakiwaniu jonów w wolne miejsca znajdujące się w podsieci. Natomiast w mechanizmie międzywęzłowym nośnik ładunku porusza się w sieci krystalicznej pomiędzy jonami.

Przewodnictwo jonowe w elektrolicie jest procesem aktywowanym termicznie. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się stężenie nośników prądu oraz ich ruchliwość, dzięki czemu przewodnictwo jonowe rośnie. W przypadku przewodnictwa wakacyjnego, wielkość przewodnictwa jest tym wyższa im wyższe jest stężenie wakancji. Dla osiągnięcia tego celu, do kryształu jonowego wprowadza się pierwiastek o innej wartościowości niż wartościowość jonów kryształu. Pod wpływem temperatury stężenie defektów a także ich ruchliwość wzrasta, między innymi na skutek rozrywania defektów złożonych oraz „rozpuszczania” agregatów powstałych w wyniku domieszkowania. Zależność ruchliwości defektów od temperatury opisuje równanie Arrheniusa [38]:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (2.9)$$

2.2.3. Elektrody

Tlenkowe ogniwa paliwowe z elektrolitem stałym stanowią jedyną grupę OP, w których z powodzeniem zastosowano elektrody wytworzone z materiałów o przewodnictwie mieszanym jonowo-elektronowym (ang. MIEC: Mixed Ionic Electronic Conductance) [39]. W sposób znakomity zwiększa to obszar, w którym zachodzą reakcje elektrodowe, przyczyniając się do zmniejszenia polaryzacji obciążonych ogniw, a w konsekwencji do podniesienia ich sprawności elektrycznej oraz zwartości budowy. Elektrody mają strukturę porowatych spieków; pozwala to na rozprzestrzenianie się gazu paliwowego i utleniacza w całej objętości elektrody, przy czym porowatość ta powinna być coraz mniejsza w miarę zbliżania się do granicy faz elektroda | elektrolit dla zintensyfikowania dyfuzji sieciowej tlenu w tym obszarze. Materiały z których wykonane są elektrody powinny poza tym wykazywać się trwałością chemiczną, w szczególności w miejscach kontaktu z elektrolitem, współczynnikiem rozszerzalności termicznej zbliżonym do współczynnika rozszerzalności elektrolitu oraz dobrą z nim adhezją.

Obecnie używane katody wykonane są najczęściej z tlenków typu $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-y}$, gdzie Ln oznacza metale z grupy lantanowców a $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. Związki te wykazują wakacyjne przewodnictwo jonowe oraz przewodnictwo elektronowe wynikające z mieszanej walencyjności M^{3+}/M^{4+} . Materiały anodowe to z reguły cermety Ni/YSZ, Co/YSZ lub Ni/Ce(Sm,Gd)O₂. Przewodnictwo jonowe tych związków pochodzi od obecności wakacji tlenowych w YSZ lub Ni/Ce(Sm,Gd)O₂ zaś elektronowe związane jest z pojawianiem się ścieżki perkolacyjnej przy zawartości Ni lub Co powyżej 30% wagowych.

2.2.4. Rozwiązania materiałowe i konstrukcyjne

Jak już wspomniano wcześniej, ogniwa SOFC są konstruowane w geometrii rurowej lub płaskiej (planarnej). Każde z tych rozwiązań ma swoje zalety i wady.

W przypadku ogniw rurowych unika się problemów związanych z ich uszczelnieniem, natomiast są one drogie w produkcji, a uzyskiwane moce z jednostki powierzchni nie są duże (ok. 0.2 W/cm²). Z tego powodu, ich stosy o dużej mocy wymagają sporo miejsca do zainstalowania ale za to mogą pracować bardzo długo bez widocznych objawów degradacji (jedna z prób testu w Westvoort trwała nieprzerwanie przez 67 000 h).

Ogniwa wytwarzane w konfiguracji planarnej pozwalają osiągać znacznie wyższe gęstości mocy (do 2 W/cm²) a proces ich produkcji można łatwo zautomatyzować. Planarne SOFC są cienkie, możliwa jest więc ich zwarta konstrukcja, w efekcie uzyskuje się duże

moce przy małych gabarytach stosów (ok. 1 kW/dcm³). Ich główne wady to: trudności z uszczelnieniem płyt ogniwi i płyt interkonektorów oraz dość szybka degradacja (osiągnięto jak dotąd tylko kilka tysięcy godzin nieprzerwanej pracy). Wysokie temperatury pracy SOFC są przyczyną istotnych problemów materiałowych, dotyczących zwłaszcza interkonektorów, uszczelnień i obudów ogniwi, szczególnie dolegliwych w przypadku ich planarnej konfiguracji. Z tego powodu podejmuje się próby obniżenia temperatury pracy tych ogniwi do 600-700°C. Ta grupa OP określana jest angielskim skrótem ITSOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell). W obniżonych temperaturach, obudowy i płyty interkonektorów mogą być wykonane ze specjalnie zaprojektowanych, tanich stali ferrytycznych. Jako materiały uszczelniające mogą być użyte również niedrogie szkło, muskowitz lub srebro. Z obniżeniem temperatury pracy ogniwi ITSOFC rośnie oporność elektrolitu, w konsekwencji rośnie polaryzacja omowa, co prowadzi do dramatycznego spadku sprawności elektrycznej ogniwa. Konieczne jest więc podjęcie działań, które przeciwdziałają temu zjawisku [40]. Jednym z rozwiązań jest zmniejszenie grubości elektrolitu YSZ stosowanego w ogniwach z suportem elektrolitowym (ESC: Electrolyte Supported Cell) ze standardowej grubości 130-180 μm, odpowiednio do 10 μm i 1 μm dla ogniwi o suportcie anodowym (ASC: Anode Supported Cell) i suportcie metalowym (MSFC: Metal Supported Fuel Cell). Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie innego materiału jako elektrolitu, o dużo większym przewodnictwie jonowym niż YSZ, np. tlenku cyrkonu dotowanego skandem – ScDZ (ang. Scandium Doped Zirconia), tlenku ceru dotowanego gadolinem – GDC (Gadolinium Doped Ceria), galanianu lantanu – LaGaO₃, cyrkonianu baru – BaZrO₃, itp. Typowym przykładem takiego nowego elektrolitu o strukturze perowskitu jest związek La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,2}Mg_{0,2}O_{3-y} (LSGM). Wszystkie wymienione wyżej nowe materiały, oprócz niewątpliwiej zalety jaką jest ich wysokie przewodnictwo jonowe, mają również wady, m.in. niskie wytrzymałości mechaniczne, wykazują przewodnictwo elektronowe w atmosferze redukcyjnej (GDC), niektóre komponenty związków odparowują w temperaturach powyżej 600°C (np. Ga z LSGM).

Konsekwencją obniżenia temperatury pracy elektrolitu jest konieczność zastosowania nowych materiałów elektrodowych pracujących efektywnie w zmienionych warunkach [41,42]. Typowy materiał katodowy La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-y} często zastępowany jest kompozytem LSM/YSZ lub perowskitem o większym przewodnictwie jonowo-elektronowym, La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-y} (LSFC). Również tradycyjny materiał anodowy, cermet Ni/YSZ, zastępowany jest cermetami Ni/GDC lub Ni/YSZ z dodatkami GDC i metalicznej miedzi. W tym ostatnim przypadku uzyskujemy możliwość bezpośredniej reakcji węglowodorów na

powierzchni anody, bez potrzeby ich wstępnego reformingu z parą wodną (reakcja 2.8). Dla klasycznej anody cermetowej Ni/YSZ zawsze nawilża się paliwo tak aby stosunek pary wodnej do metanu nie był mniejszy niż dwa. Unika się w ten sposób katalitycznego formowania się węgla na cząsteczkach metalicznego Ni i poprzez to blokowania powierzchni aktywnej katalizatora, a w konsekwencji szybkiej degradacji ogniwa w trakcie pracy [15,18].

2.2.5. Jednokomorowe ogniwo paliwowe

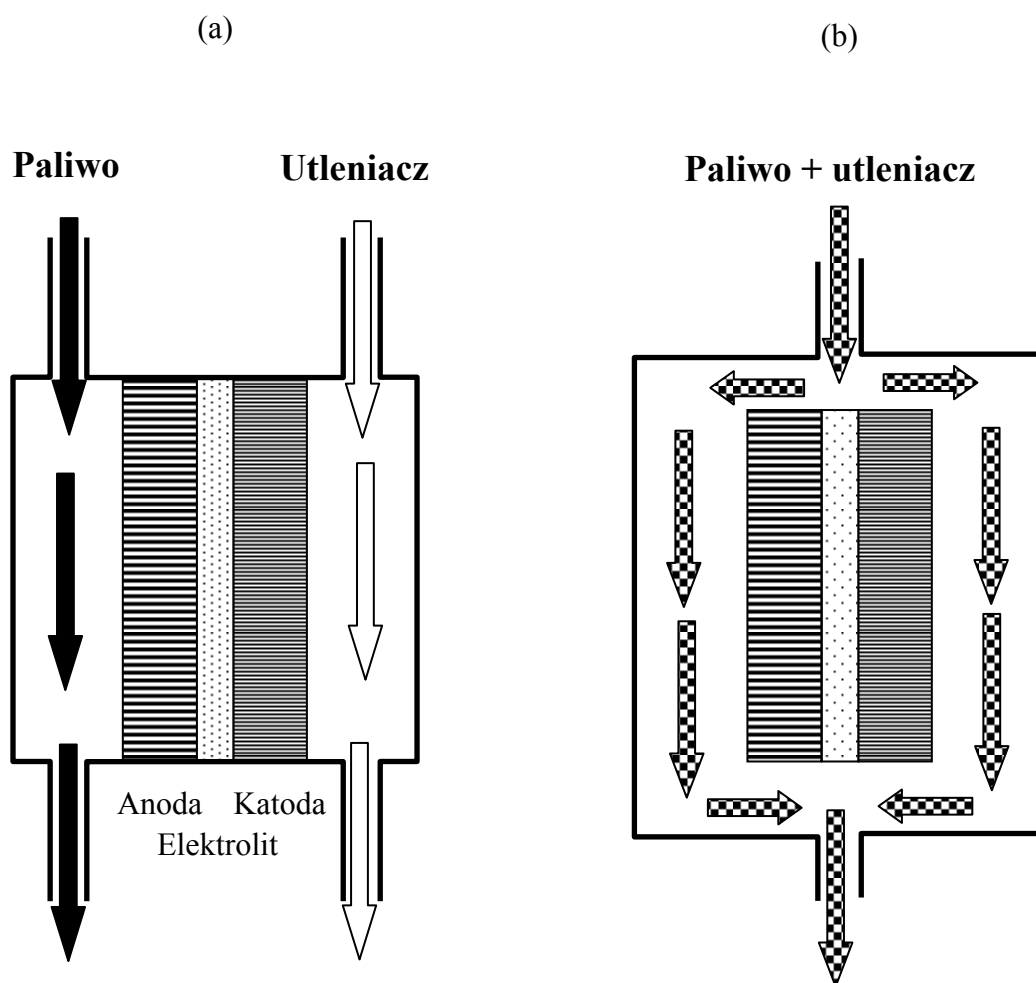
Konwencjonalne ogniwo paliwowe stałotlenkowe jest zbudowane z dwóch oddzielnych komór – anodowej i katodowej (Rys.2.8a). Komora anodowa zasilana jest paliwem, a katodowa utleniaczem. Procesy zachodzące na elektrodach muszą być różne, choćby ze względu na różne reagenty biorące udział w reakcjach. Teoretycznie materiał z jakiego wykonane są elektrody może być taki sam. Zasadniczą wadą takiego rozwiązania jest konieczność uszczelnienia obu komór, aby zapobiec mieszaniu się paliwa z utleniaczem.

Jednokomorowe ogniwo paliwowe, zasilane jest mieszaniną paliwa i utleniacza, która JEDNOCZEŚNIE podawana jest na obydwie elektrody (Rys.2.8b). Elektrody w tym ogniwie muszą być wykonane z różnych materiałów, o różnych właściwościach elektrokatalitycznych. Materiał z jakiego wykonana jest anoda powinien być elektrokatalizatorem utleniania paliwa, zaś materiał katody powinien promować redukcję utleniacza. W ten sposób na elektrodach powstaje różnica potencjałów a ogniwo staje się źródłem prądu po połączeniu elektrod obwodem zewnętrznym.

Klasycznym przykładem laboratoryjnego modelu jednokomorowego ogniwa paliwowego jest ogniwo z elektrolitem YSZ, zasilane mieszaniną metanu i powietrza [43-47]. Taki układ eliminuje problem nieszczelności komór gazowych, który stanowi najpoważniejszą wadę stałotlenkowego OP. Powstają one najczęściej w trakcie okresowego rozgrzewania i schładzania ogniwa. Fakt, że ogniwo to zasilane jest mieszaniną metanu i powietrza powoduje, że nie jest również konieczne stosowanie zewnętrznych reaktorów do konwersji metanu, ani dostosowywanie konstrukcji ogniwa do wewnętrznego reformingu CH_4 . W efekcie ogniwo takie cechuje prostota konstrukcyjna, rokująca o jego niezawodności oraz niskich kosztach konstrukcyjnych i eksploatacyjnych.

W ogniwie paliwowym jednokomorowym metanowo-powietrznym, materiał z jakiego wykonana jest anoda, oprócz wymienionych we wstępie właściwości elektrokatalitycznych, powinien zwiększać szybkość reakcji częściowego utleniania metanu (reakcja 1 w Tabeli 2.1). Materiał katody powinien promować reakcję redukcji tlenu (reakcja 3 w Tabeli 2.1). Właściwości katalityczne materiałów elektrodowych idealnego ogniwa paliwowego

metanowo-powietrznego zostały podsumowane w Tabeli 2.1. Jedną z możliwych par takich materiałów jest platyna i złoto.



Rys. 2.8. Schemat budowy stałotlenkowego ogniwa paliwowego: a) dwukomorowego i b) jednokomorowego.

Tabela 2.1. Właściwości katalityczne materiałów elektrodowych idealnego jednokomorowego ogniwa paliwowego metanowo-powietrznego

Lp.	Reakcja	Anoda	Katoda
1	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Dobre	Złe
2	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Dobre	Złe
3	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$	Złe, obojętne, dobre	Dobre
4	$\text{CH}_4 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{CO} + 2\text{e}^-$	Dobre, obojętne, złe	Złe

Istotny wpływ na przebieg reakcji elektrodowych ma także skład mieszaniny metanu i tlenu. Załóżmy, że ogniwo paliwowe jednokomorowe zasilane jest mieszaniną powietrza i metanu w ten sposób, że na początku udział tlenu w mieszaninie znacznie przewyższa udział metanu a potem stopniowo maleje. Wtedy, dla wybranych stosunków stechiometrycznych, na „anodzie” ogniwa zachodzi sekwencja reakcji chemicznych i elektrodowych przedstawiona w Tabeli 2.2.

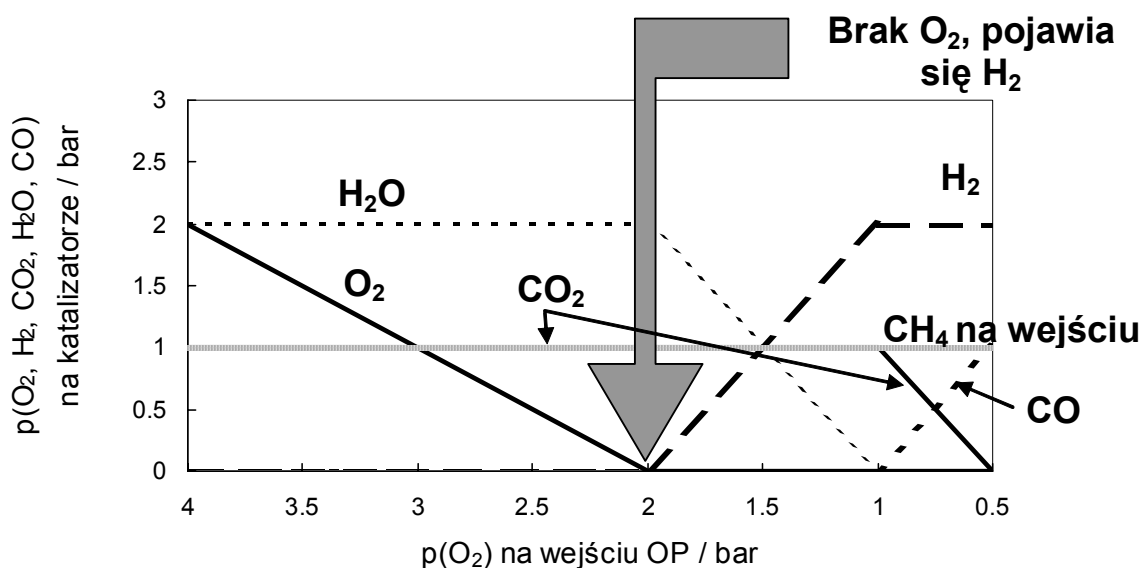
Tabela 2.2. Sekwencja reakcji chemicznych i elektrodowych na „anodzie” idealnego jednokomorowego ogniwa paliwowego metanowo-powietrznego w zależności od stosunku metanu do tlenu w mieszaninie zasilającej

Lp.	Reakcja chemiczna	Reakcja elektrodowa
1	$\text{CH}_4 + 8\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{O}_2$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
2	$\text{CH}_4 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$	
3	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Brak reakcji
4	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
5	$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	

W wyniku reakcji częściowego utleniania metanu (Reakcje 1 i 2 w Tabeli 2.2), której katalizatorem jest materiał „anody”, w pobliżu elektrody maleje stężenie metanu i tlenu; tworząca się woda i dwutlenek węgla nie biorą udziału w procesach elektrodowych. Póki jednak tlen znajduje się w nadmiarze, na materiale „anody” stale zachodzą reakcje elektrodowe z udziałem tlenu (reakcje elektrody tlenowej). Gdy stosunek stechiometryczny CH_4/O_2 w mieszaninie zasilającej wzrasta do wartości 0.5, wtedy w pobliżu elektrody znika tlen i nie zachodzą na niej żadne procesy elektrodowe (Reakcja 3 w Tabeli 2.2). Gdy stężenie metanu w mieszaninie zasilającej będzie dalej wzrastać, na elektrodzie pojawi się wodór, który ulegać będzie elektrotlenianiu. Elektroda stanie się więc elektrodą wodorową, „prawdziwą” anodą ogniwa paliwowego. Zmiany lokalnych ciśnień cząstkowych produktów gazowych powstających w wyniku reakcji chemicznych zachodzących na materiale anodowym w funkcji ciśnienia cząstkowego O_2 w mieszaninie zasilającej, pokazane zostały schematycznie na Rys. 2.9.

Tymczasem na katodzie, ze względu na specyficzne właściwości katalityczne

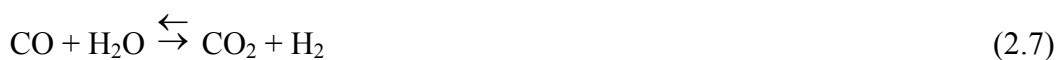
materiału tej elektrody, nie będzie zachodziła reakcja częściowego utleniania metanu, a dominującym procesem elektrodowym będzie zawsze reakcja elektrody tlenowej (Reakcja 3 w Tabeli 2.1). Tak więc, jeżeli stosunek ciśnień cząstkowych w mieszaninie zasilającej $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) > 0.5$, wtedy dominującymi procesami na anodzie i katodzie będą odpowiednio reakcje elektROUTLENIA wodoru i elektROREDUKCJI tlenu a ogniwo będzie zachowywać się podobnie jak ogniwo paliwowe wodorowe-tlenowe.



Rys. 2.9. Zmiany lokalnych ciśnień cząstkowych produktów gazowych powstających w wyniku reakcji chemicznych zachodzących na materiale anodowym w funkcji ciśnienia cząstkowego O_2 w mieszaninie zasilającej

Podana powyżej sekwencja reakcji chemicznych i elektrodowych w uproszczony sposób tłumaczy zasadę działania wysokotemperaturowego, jednokomorowego ogniwa paliwowego stałotlenkowego, zasilanego mieszaniną CH_4 +powietrze. Pominięto tutaj zupełnie wpływ innych reakcji, które również zachodzą w warunkach pracy tego ogniwa i komplikują ten prosty mechanizm jego działania:

- reakcja gazu wodnego



- reakcja reformingu parowego



- reakcje wydzielania węgla



i towarzyszące im reakcje elektrodowe:

- elektrotlenianie CO (stowarzyszone z reakcją (2.7))



- elektrotlenianie węgla (stowarzyszone z reakcjami (2.10), (2.11), (2.12))



- elektrotlenianie metanu do wody i ditlenku węgla (alternatywne do Reakcji 4 w Tabeli 2.1)



Literatura cytowana

- [1] W.T. Grubb, Proceedings of the 11th Annual Battery Research Development Conference, Asbury Park, NY, PSC Publications Committee, NY, 1957, s.5.
- [2] W.T. Grubb, US Patent No. 2,913,511, 1957.
- [3] W.T. Grubb, J. Phys. Chem., 63 (1959) 55.
- [4] K. Kordesch, A. Marko, Oesterr. Chemiker Ztg., 52 (1961) 125.
- [5] M.W. Breiter, Electrochemical Processes in Fuel Cells, Springer-Verlag, 1969.
- [6] V.S. Bagotsky, Y.B. Vasiliev, O.A. Khazova, J. Electroanal. Chem., 81 (1977) 229.
- [7] M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 60 (1975) 267.
- [8] J. McBreen, S. Mukerjee, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 3399.
- [9] T. Wasita, Metanol and CO oxidation w Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications (ed. W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A.Lamm), John Wiley&Sons, 2003, t.2, s.604.
- [10] X. Yu, P.G. Pickup, J. Power Sources, 182 (2008) 124.
- [11] C. Rise, S. Ha, R.I. Masel, A. Wieckowski, J. Power Sources, 115 (2003) 13.
- [12] H. Wendt, G. Kreysa, Electrochemical Engineering, Springer, Berlin, 1999, s. 201.
- [13] J. Muller, G.F.K. Colbow, D. Wilkinson, Transport/kinetic limitations and efficiency losses w Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications (ed. W.

- Vielstich, H.A. Gasteiger, A.Lamm), John Wiley&Sons, 2003, t.4, s.847.
- [14] R. Kruger, P. Schmitz, F. Dubel, Clean, Smooth Driving – the Potential of Fuel Cells, AVL – Engine and Environment 2001, Proceedings, s. 383.
- [15] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley&Sons, Chichester, 2000, s.66.
- [16] S. Srinivasan, D.J. Manko, H. Koch, M.A. Enayetullah, A.J. Appleby, J. Power Sources, 29 (1990) 367.
- [17] D. Thompsett, Catalyst for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell w Fuel Cell Technology Handbook (ed. G. Hoogers), CRC Press, Boca Raton, 2003, Rozdział 6.
- [18] Fuel Cell Handbook, Wydanie piąte, U.S. Department of Energy, Morgantown, 2000, s.3.
- [19] L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Gorgi, S. Turtu, J. Appl. Electrochem., 31 (2001) 325.
- [20] N. Miyaki, J.S. Wainright, R.F. Savinell, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A905.
- [21] R.F. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, M. Litt, C.Regers, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) L46.
- [22] M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, Electrochim. Acta, 45 (2000) 1395.
- [23] D. Thompsett, Pt alloys as oxygen reduction catalysts w Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications (ed. W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A.Lamm), John Wiley&Sons, 2003, t.3, s.468.
- [24] P. Tomczyk, Z. Rak, Ogniwa paliwowe – stan obecny i perspektywy w Nowe kierunki wytwarzania i wykorzystania energii. Zrównoważone systemy energetyczne (ed.W. Wójcik), Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin, 2005, s.60.
- [25] A. Krauth, H. Mayer, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 42 (1965) 61.
- [26] B.H. Devis, J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984) C168.
- [27] R. Srinivasan, R.J. De Angelis, B.H. Davis, J. Mater. Res., 1 (1986) 583.
- [28] R. Srinivasan, R.J. De Angelis, M.B. Harris, S.F. Simpson, B.H. Davis, J. Mater. Res. 3 (1988) 787.
- [29] B.C. Weber, M.A. Schwarz, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 34 (1957) 61.
- [30] R.C. Garvie, J. Phys. Chem., 69 (1965) 1238.
- [31] E.C. Subbarao, Zirconia – an Overview w Advances in Ceramics. Science and Technology of Zirconia (ed. A.H. Heuer, L.W. Hobbs), Columbus, The American Ceramic Society, 1981, t.3, s.1.

- [32] T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1974) 97.
- [33] A. H. Heter, N. Claussen, W.M. Kriven, M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 642.
- [34] M. Yoshimura, *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 67 (1988) 1950.
- [35] M. Morita, H. Adach, M. Tsukada, *J. Phys. Chem. Solids*, 44 (1983) 301.
- [36] J. Livage, K. Doi, C. Mazieres, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 349.
- [37] R.H.J. Hannink, K.A. Johnson, R.T. Pascoe, R.C. Garvie, *Microstructural Changes During Isothermal Ageing of a Calcia Partially Stabilized Zirconia Alloy w Advances in Ceramics. Science and Technology of Zirconia* (ed. A.H. Heuer, L.W. Hobbs), Columbus, The American Ceramic Society, 1981, t.3, s.116.
- [38] W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolyty stałe, WN-T*, Warszawa, 1995, s.10.
- [39] P. Tomczyk, *J. Power Sources*, 160 (2006) 858.
- [40] Y.D. Zhen, A.I.Y. Tok, S.P. Jiang, F.Y.C. Boey, *J. Power Sources*, 179 (2008) 69.
- [41] F. Maury, E. Boehm, J.M. Bassat, J.C. Grenier, J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1200.
- [42] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *A review on the status of the anode materials for solid oxide fuel cells w Fuel Cells Compendium* (ed. N.P. Brandon, D. Thompsett), Elsevier, Amsterdam, 2005, s.215.
- [43] P. Moseley, D. Williams, *Nature*, 463 (1990) 23.
- [44] K. Asuno, T. Hibino, H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3241.
- [45] T. Hibino, Y. Kuwahara, S. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 2821.
- [46] T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 89.
- [47] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokunu, S-I. Yosida, M. Sano, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2888.

3. Cel pracy

Jak zostało to już opisane w Rozdziale 1.2, we współczesnych ogniwach paliwowych elektrody wykonane są z materiałów porowatych - takie rozwiązanie pozwala na podniesienie gęstości mocy czerpanej z ogniwa dzięki:

- zwielokrotnieniu czynnej powierzchni elektrody w stosunku do jej powierzchni geometrycznej,
- bezpośredniemu dostępowi gazu zasilającego, poprzez pory otwarte elektrod, do elektrolitu. W ten sposób intensyfikuje się rozpuszczanie paliwa (utleniacza) w elektrolicie.

Ponieważ procesy elektrodowe zachodzą na granicy faz elektroda|elektrolit, można się więc spodziewać, że w obciążonym OP prądy o największej gęstości będą płynąć w obszarze sąsiedztwa trzech faz: gazu zasilającego, elektrody i elektrolitu (ang. Three Phase Boundary: TPB). Inwencji naukowców i konstruktorów zawdzięczamy rozwiązania zapewniające zwiększenie gęstości występowania obszarów TPB w ogniwie; jest to droga do poprawy efektywności działania ogniwa paliwowego poprzez zmniejszenie polaryzacji aktywacyjnej w trakcie jego eksploatacji pod obciążeniem. W zależności od warunków pracy OP stosowane są różne rozwiązania dla podniesienia wydajności reakcji elektrodowych: optymalizacja dystrybucji elektrolitów płynnych w porach elektrod (na drodze impregnacji elektrod czynnikiem niezwilżanym przez elektrolit lub odpowiedniego doboru rozmiarów porów w elektrodach i matrycy elektrolitu), wstępna impregnacja elektrod elektrolitem polimerowym i ich sprasowywanie z membraną w przypadku PEMFC oraz zastosowanie elektrod o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowy w SOFC [1].

Prace mające na celu określenie mechanizmu i kinetyki reakcji elektrodowych podejmowane są często w układzie pomiarowym nawiązującym do budowy ogniwa paliwowego. Dyskusja wyników pomiarów uzyskanych dla takiego układu prowadzona jest poprzez symulację procesów zachodzących na elektrodach porowatych z odpowiednim rozkładem obszarów TPB [2,3]. Niestety, stopień komplikacji układu powoduje konieczność wprowadzenia wielu uproszczeń modelowych i stosowania przybliżeń obliczeniowych, zwiększając obszar niepewności dla wyznaczonych w ten sposób wielkości.

Bezpośrednie zastosowanie elektrod wykonanych z materiałów litych (nieporowatych),

umożliwia wykorzystanie dobrze znanych elektrochemicznych metod pomiarowych dla uzyskania cennych informacji o badanym procesie; dyskusja otrzymanych na tej drodze wyników jest zatem znacznie prostsza i bardziej jednoznaczna. Takie badania prowadzone były najczęściej w układach odpowiadających warunkom pracy ogniw paliwowych z elektrolitem ciekłym (AFC, PAFC, MCFC). W przypadku elektrolitów stałych, elektrody lite stosowane były w pomiarach znacznie rzadziej ze względu na trudności doświadczalne i interpretacyjne: przy czym częściej dla elektrolitów polimerowych [4-7] niż dla ceramicznych elektrolitów tlenkowych [8-11]. Celem tej rozprawy doktorskiej było opracowanie procedur i wykazanie przydatności użycia elektrod litych do badań procesów zachodzących w ogniwach paliwowych z elektrolitami stałymi. W tym przypadku, warunki pomiaru w jednoznaczny sposób faworyzują zastosowanie mikroelektrod (duże elektrody lite hamowałyby dostęp reagenta gazowego do elektrolitu, zachowywałyby się więc jak elektrody blokujące). Użycie mikroelektrod ma również szereg innych zalet: (1) umożliwia lub ułatwia badanie kinetyki reakcji elektrodowych, (2) pozwala na niezależne wyznaczenie wybranych wielkości charakteryzujących układ pomiarowy, na przykład stężenia i współczynnika dyfuzji anionów w elektrolicie polimerowym (przy spełnieniu warunków sferycznej geometrii dyfuzji do elektrody), (3) pozwala na wykonanie badań w wybranym obszarze elektrolitu (ma to szczególne znaczenie dla elektrolitów ceramicznych o strukturze ziarnowej), (4) eliminuje lub obniża wpływ oporu omowego na wyniki pomiarów, w szczególności dla elektrolitów o niskiej przewodności jonowej.

Kierowano się dwoma kryteriami doboru przedmiotu badań:

(1) powinny one dostarczyć nowych informacji o procesach zachodzących w ogniwach paliwowych o największych perspektywach rozwojowych: PEMFC, SOFC i OP jednokomorowym,

(2) warunki pomiarów powinny być istotnie różne w każdym rozpatrywanym przypadku.

W kolejnych rozdziałach pracy opisano badania z użyciem mikroelektrod: reakcji elektrody tlenowej na granicy faz metal|YSZ (Rozdział 4), procesów zachodzących w jednokomorowym ogniwie paliwowym zasilanym mieszaniną CH_4+O_2 (Rozdział 5) oraz reakcji elektrody tlenowej $\text{O}_2|\text{Pt}|$ elektrolit polimerowy (Rozdział 6). Dwa Rozdziały, 4 i 5, dotyczą procesów zachodzących w wysokotemperaturowym ogniwie paliwowym z elektrolitem tlenkowym. Temperatura pomiarów, opisanych w tych rozdziałach, wynosiła 600-950°C. W pierwszym z nich badany jest katodowy proces redukcji tlenu, którego ograniczenia kinetyczne stanowią jedną z głównych przyczyn obniżenia sprawności wytwarzania energii elektrycznej w SOFC. W Rozdziale 5, główny nacisk położony został na

badanie procesów z udziałem paliwa (CH_4) dostarczanego do jednokomorowego ogniwa paliwowego. W Rozdziale 6, ostatnim w części doświadczalnej pracy, pomiary przeprowadzono dla elektrolitu polimerowego, w temperaturze pokojowej. I tutaj, podobnie jak w Rozdziale 4, przedmiotem badań była katodowa reakcja redukcji tlenu, która również obniża istotnie sprawność konwersji energii w PEMFC.

Układy pomiarowe, procedury przygotowawcze i pomiarowe a także budowa mikroelektrod zastosowanych w doświadczeniach przeprowadzonych dla ceramicznego elektrolitu tlenkowego (Rozdziały 4 i 5) oraz elektrolitu polimerowego (Rozdział 6), muszą różnić się od siebie w sposób zasadniczy. Jest to pochodną nie tylko ograniczeń wynikających z warunków pomiarów (pomiary wysoko- i niskotemperaturowe), ale również z właściwości elektrolitów i ze specyfiki badanych procesów (inne są etapy kontrolujące ich szybkości). Dążeniem autorki tej pracy było wykazanie, że pomimo tak istotnych różnic w charakterze prowadzonych badań z użyciem mikroelektrod, mogą one dostarczyć nowych, wartościowych informacji o każdym z badanych procesów.

Literatura cytowana

- [1] P. Tomczyk, J. Power Sources, 160 (2006) 858.
- [2] E. Fontes, Handbook of Fuel Cell Modelling, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 2003.
- [3] M. Eikerling, A. Kornyshev, A.A. Kulikovskiy, Physical modeling of fuel cells and their components, w Bard-Stratmann Encyclopedia of Electrochemistry, t.5, Electrochemical Engineering, Wiley, 2007, s. 447.
- [4] A. Parathasarathy, C.R. Martin, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 916.
- [5] F.N. Büchi, M. Wakizoe, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 927.
- [6] P. D. Beattie, V.I. Basura, S. Holdcroft, J. Electroanal. Chem., 468 (1999) 180.
- [7] S. Mitsushima, N. Araki, N. Kamiya, K. Ota, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A1370.
- [8] J. Fleig, Solid State Ionics, 161 (2003) 279.
- [9] M.W. Breiter, K. Leeb, G. Fafilek, J. Electroanal. Chem., 434 (1997) 129.
- [10] M.W. Breiter, K. Leeb, G. Fafilek, Electrochim. Acta, 43 (1998) 325.
- [11] M. Sase, D. Ueno, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawaga, J. Mizusaki, J. Phys.Chem. Solids, 66 (2005) 343.

4. Reakcja elektrody tlenowej na granicy faz Au | YSZ

4.1. Wstęp

W Rozdziale 2.4. opisano właściwości elektrolitu tlenkowego YSZ. Dzięki intensywnym badaniom prowadzonym od wielu lat, zostały one dość dobrze poznane. Znacznie mniej wiadomo na temat mechanizmu reakcji zachodzących z udziałem tego elektrolitu, a przedstawiane na ten temat opinie są często rozbieżne [1-5]. Jest to zagadnienia pierwszorzędnej wagi dla wysokotemperaturowych stałotlenkowych ogniw paliwowych (SOFC), ponieważ niskie szybkości procesów elektrodowych są, obok polaryzacji omowej, główną przyczyną znaczącego obniżenia sprawności elektrycznej tych ogniw.

Polaryzacja katod SOFC, $|E|$, często przekracza 0.3 V w ciągu kilku-kilkudziesięciu tysięcy godzin pracy ogniwa paliwowego pod obciążeniem. Polaryzacja ta powinna być jak najmniejsza, ponieważ istotnie wpływa na efektywność konwersji energii w ogniwie (poprzez obniżenie tzw. sprawności napięciowej ogniwa). Regułą jest, że w trakcie pracy ogniwa następuje stopniowy wzrost polaryzacji, który zmusza użytkowników do sukcesywnego zmniejszenia czerpanego z niego prądu (wyprowadzanej mocy). Jedynym udokumentowanymi przypadkami odmiennego zachowania są ogniwa paliwowe stałotlenkowe z katodami z LSM (związek tlenków lantanu, strontu i manganu) lub LSCo (związek tlenków lantanu, strontu i kobaltu), dla których w czasie pierwszych kilku dni (godzin) pracy pod obciążeniem stałoprądowym następuje wyraźna poprawa ich parametrów eksploatacyjnych (spadek polaryzacji). Poprawę parametrów pracy SOFC tłumaczy się zmianami w obszarze granicy faz elektroda|elektrolit, chociaż badacze nie są zgodni co do przyczyn tych zmian. Wiąże się je z:

- zmianami mikrostrukturalnymi [6],
- zanikiem zjawisk pasywacyjnych [7],
- zwiększeniem szybkości powierzchniowej reakcji wymiany tlenu [8],
- tworzeniem się wakuacji tlenowych na powierzchni LSM [9],
- spadkiem oporności kontaktowej [10],
- przyspieszeniem dysocjacji powierzchniowej tlenu i jego dyfuzji [11].

Również w doświadczeniach z litymi elektrodami metalicznymi, prowadzonymi w

warunkach odpowiadających warunkom pracy SOFC, zaobserwowano podobne zjawisko. Zauważono, że bezwzględne wartości prądów, płynących przy stałej, ujemnej polaryzacji napięciowej przez złote elektrody „grzebieniowe” naniesione na elektrolit z YSZ, wzrastają wraz z czasem trwania doświadczenia; autorzy pracy zjawisko to wiązali ze zmianami strukturalnymi elektrolitu wywołanymi wysokimi napięciami przyłożonych do elektrod impulsów (ok. -1.0 V) [12,13]. Zmiany strukturalne elektrolitu są także prawdopodobną przyczyną tzw. „nieodwracalnego zachowania” (ang. irreversible behaviour) mikroelektrod platynowych umieszczonych na powierzchni YSZ. Jednym z przejawów tego „zachowania” jest pętla histerezy widoczna na krzywych chronowoltametrycznych realizowanych z niską szybkością nakładania potencjału [14-16].

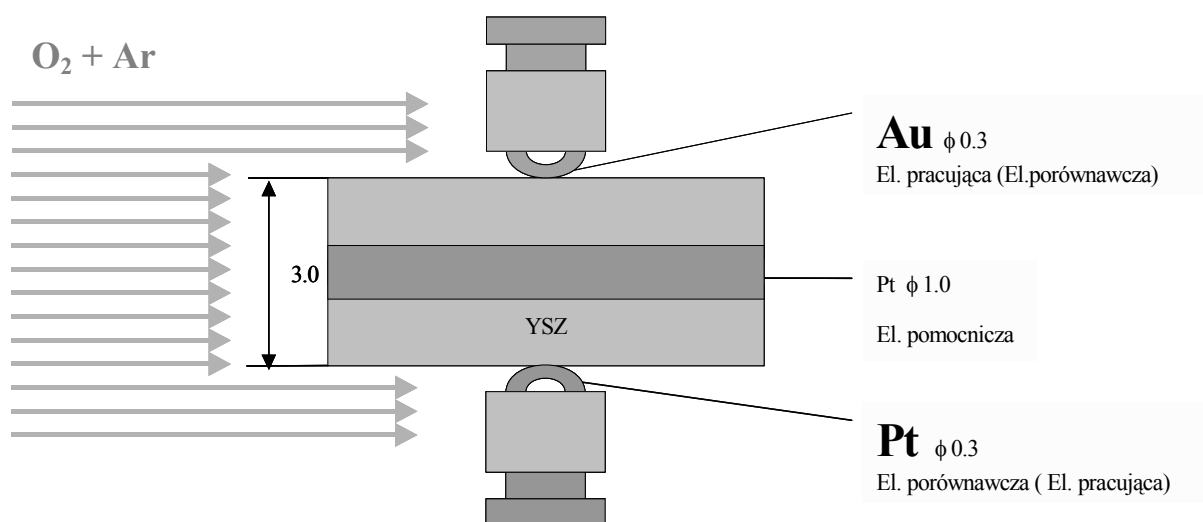
Celem rozprawy doktorskiej, prezentowanej w tej części pracy, jest określenie wpływu długotrwałej polaryzacji mikroelektrod metalicznych znajdujących się w kontakcie z elektrolitem YSZ na wielkość płynącego w ogniwie prądu. Badania ograniczono do polaryzacji ujemnych, ponieważ reakcje katodowe w SOFC mają dominujący wpływ na charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa. W pracy tej badania przeprowadzono głównie dla mikroelektrod wykonanych ze złota, z następujących powodów:

- jak już wspomniano, w artykule Rutmana, Raza i Riessa [12] podano, że bezwzględny wzrost prądów płynących przez złote elektrody „grzebieniowe” wywołany jest wysokimi ujemnymi napięciami polaryzacji. We wstępnych doświadczeniach jakie zostały przeprowadzone w tej pracy zauważono, że podobne efekty uzyskuje się dla złotych elektrod quasi-punktowych przy dużo niższych bezwzględnych wartościach nadpotencjałów;
- w dotychczas publikowanych pracach, „nieodwracalne zachowanie” obserwowano jedynie dla mikroelektrod platynowych. W pracy postanowiono sprawdzić, czy pojawia się ono również dla mikroelektrod wykonanych z innych materiałów niż Pt, w pierwszej kolejności zdecydowano się na Au. Dalsze badania z użyciem mikroelektrod platynowych, srebrnych, złotych oraz z LSM są obecnie kontynuowane. Ze wstępnych danych uzyskanych dla elektrod wykonanych z tych materiałów wynika, że opisane wcześniej zjawiska występują, choć w różnym stopniu, dla wszystkich wymienionych materiałów. Wskazuje to na istotę zmian strukturalnych zachodzących w samych elektrolicie pod wpływem przyłożonego napięcia;
- w stosunku do innych metali, na przykład takich jak Ag i Pt, warunki tworzenia się kontaktu pomiędzy Au i elektrolitem YSZ są najlepsze: srebro w zakresie temperatur 600-

800°C, w jakim przeprowadzono pomiary, staje się zbyt miękkie, zaś platyna jest nieco za twarda. Dla uzyskania odpowiedniego doświadczenia wybrano więc materiał elektrodowy zapewniający optymalne warunki pomiaru. Tym niemniej w pracy przedstawiono również wyniki wstępnych eksperymentów z elektrodami z Pt.

4.2. Część doświadczalna

Pomiary realizowane były w układzie pomiarowym, którego schematyczny rysunek przedstawiony został na Rys. 4.1.



Rys. 4.1 Schemat układu pomiarowego

Elektrolit YSZ (domieszkowany 8% tlenku itru) w ogniwie pomiarowym miał kształt dysku o średnicy ok. 10 mm i grubości ok. 3 mm. Został on spieczony w temperaturze 1570°C z proszku o następujących parametrach: powierzchnia właściwa $\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$, średnia wielkość ziaren $< 0.5 \mu\text{m}$, spiekalność $\sim 98\%$ dla $T_s < 1300^\circ\text{C}$, czystość próbki $> 99.95\%$. Elektrolit został wykonany w Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Płaskie powierzchnie dysku zostały wypolerowane najpierw wodoodpornym korundowym papierem ściernym (3000), a potem pastą diamentową ($1 \mu\text{m}$). Quasi-punktowe elektrody, wykonane z drutów Au i Pt o średnicy 0.3 mm, umieszczono po obydwu stronach elektrolitu. Druty te przewleczono poprzez otwory w dwudrożnym koronkowym koronku, który umocowano w ten sposób na elektrolicie, że kontakt z nim miały odcinki metalu znajdujące się pomiędzy kanalikami koronka (Rys. 4.1.). Jedną z elektrod wykonano z drutu

złotego, drugą z drutu platynowego. Elektroda pracującą była zasadniczo elektroda z Au, jednak ze względu na symetrię układu, mogła nią być również elektroda z Pt. Ta druga konfiguracja stosowana była dla wstępnych badań elektroredukcji tlenu na granicy faz Pt|YSZ. Elektrody i elektrolit umieszczono w specjalnie skonstruowanym uchwycie korundowym, który umożliwiał lekkie ściśnięcie całego układu przy pomocy sprężyn z siłą ok. 0.5 N. Uchwyt ten wprowadzono następnie do zasklepionej jednostronnie rury ceramicznej, której wnętrze mogło być gazoszczelnie izolowane od atmosfery zewnętrznej. W końcu cały układ pomiarowa wsuwano do komory poziomego pieca elektrycznego.

Elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy o średnicy 1 mm umieszczony na podkładzie z pasty platynowej w rowku wyłobionym dookoła bocznej ścianki dysku z YSZ (Rys. 4.1). Powierzchnia kontaktu tej elektrody z elektrolitem była wielokrotnie większa od powierzchni kontaktu każdej z quasi-punktowych elektrod z Pt i Au.

Całe ogniwo pomiarowe było bezpośrednio omywane strumieniem mieszaniny gazów $O_2 + Ar$, której wlot do naczynia znajdował się przy bocznej ścianie elektrolitu, oddalony od niej o kilka milimetrów. Doświadczenia przeprowadzono dla trzech różnych składów mieszanin, w których ciśnienie cząstkowe tlenu wynosiło $p_{O_2} = 0.01, 0.1$ lub 1.0 bara. Szybkość przepływu tej mieszaniny przez naczynie pomiarowe wynosiła $15-20 \text{ cm}^3/\text{minutę}$, a jej skład był kontrolowany przez system masowych regulatorów przepływu gazów.

Przed doświadczeniem ogniwo wygrzewano w temperaturze $950-1000^\circ\text{C}$ w ciągu ok. jednej godziny. W tych warunkach złoto i platyna miękną, a dociskane do dysku poprzez sprężyny, zwiększają pole powierzchni kontaktu pomiędzy metalem i YSZ. Następnie temperaturę układu obniżano do temperatury pomiaru. W tej temperaturze ogniwo pozostawało przez ok. doby, przy czym przez cały czas zachowywano przepływ zadanej mieszaniny gazowej $O_2 + Ar$ nad ogniwem. Pomiary wykonano w trzech temperaturach: $600, 700$ i 800°C .

W trakcie doświadczeń wykorzystano głównie dwie techniki pomiarowe: chronoamperometrię (ang. Chronoamperometry: CA) oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy: EIS). Ze względu na długi czas stabilizowania się układu, krzywe CA dla mikroelektrod z Au były zapisywane w okresie nie krótszym niż 15 godzin; dla wstępnych pomiarów z elektrodami z Pt, czas pomiaru wynosił 3.5 godziny. Elektroda pracująca była w trakcie doświadczeń poddawana polaryzacji, jej nadpotencjał zmieniano w zakresie od -0.05 do -0.3 V , w każdym kolejnym pomiarze zmniejszano nadpotencjał o -0.05 V . Pomiędzy polaryzacjami elektroda była

odłączana od obwodu zewnętrznego i pozostawała w spoczynku przez ok. 30 godzin. Przed rozpoczęciem polaryzacji, w stanie niespolaryzowanym, oraz na końcu polaryzacji, pod napięciem, dokonywano pomiaru impedancji elektrody.

Pomiary elektrochemiczne wykonano przy pomocy elektrochemicznej stacji roboczej z modułem impedancyjnym (Impedance Spectrum Analyser) IM5D, wyprodukowanej przez Zahner Elektrik, Kronach (RFN). Zależności chronoamperometryczne (CA) wyznaczono korzystając z opcji programowej PVI, dostarczonej przez producenta wraz ze sprzętem. Pomiary EIS były wykonywane w zakresie częstotliwości od 0.02 do 100 000 Hz, przy czym amplituda sinusoidalnego sygnału napięciowego wynosiła 10 mV. Analizę otrzymanych danych impedancyjnych wykonano przy pomocy programu wykorzystującego dopasowanie nieliniowej regresji zespolonej metodą najmniejszych kwadratów (ang. Complex Nonlinear Regression Least-Squares: CNRLS). Program ten został również dostarczony przez producenta wraz z analizatorem IM5D.

4.3. Wyniki pomiarów i analiza uzyskanych danych

4.3.1. Wyznaczenie długości granicy trzech faz badanych elektrod metalicznych

W warunkach, w jakich przeprowadzono doświadczenia, tj. dla elektrod metalicznych w bezpośrednim kontakcie z elektrolitem, procesy elektrodowe zachodzą wyłącznie na granicy trzech faz (ang. Three Phase Boundary, TPB). Długości tej granicy wyznaczono w oparciu o dwa niezależnie przeprowadzone pomiary, których metodyki opisano poniżej dla przykładowej mikroelektrody z Au (pomiar wykonywany był w temperaturze 800°C).

4.3.1.1. Oszacowanie długości granicy trzech faz z pomiarów geometrycznych

Po zakończeniu doświadczenia, rozmontowaniu naczynia i wyjęciu elektrod, zostały one poddane oględzinom pod mikroskopem skaningowym. Widoczna na obrazie mikroskopowym, spłaszczona część drutu metalowego odpowiadała tej części elektrody, która znajdowała się w bezpośrednim kontakcie z elektrolitem. Miała ona kształt elipsy. Długość granicy trzech faz równa była obwodowi elipsy i została bezpośrednio oszacowana z pomiarów geometrycznych - wynosiła ona 2.60 mm. Bardziej szczegółowy opis metodyki pomiarowej wraz z fotografią powierzchni elektrody został zamieszczony w pracy [17].

4.3.1.2. Oszacowanie długości granicy trzech faz z pomiarów elektrochemicznych

Długość granicy trzech faz dla mikroelektrody metalicznej o kształcie kolistym może zostać również wyznaczona w oparciu o równanie Newmanna [18]:

$$R_{el} = \frac{\pi}{2l_{TPB}^{\circ} \sigma_{el}} \quad (4.1)$$

gdzie R_{el} jest opornością elektrody wyznaczoną metodą impedancyjną, σ_{el} przewodnością właściwą elektrolitu zaś l_{TPB}° długością granicy trzech faz dla elektrody doskonale kolistej. Elektrody, użyte w pracy, nie miały jednak kształtu kołowego ale kształt eliptyczny. Z tej przyczyny, rzeczywista długość granicy trzech faz dla tych elektrod jest większa od l_{TPB}° i wynosi:

$$l_{TBP} = \gamma l_{TPB}^{\circ} \quad (4.2)$$

$$\gamma = 0.75(\xi + 1) - 0.5\sqrt{\xi} \quad (4.3)$$

gdzie $\xi = a/b$, a i b są, odpowiednio, dużą i małą półosią elipsy. Dla wszystkich elektrod używanych w opisanych doświadczeniach, parametr deformacji był w przybliżeniu taki sam i równał się $\xi \cong 2.9$. Zgodnie a równaniem (4.3), czynnik $\gamma \cong 2.1$.

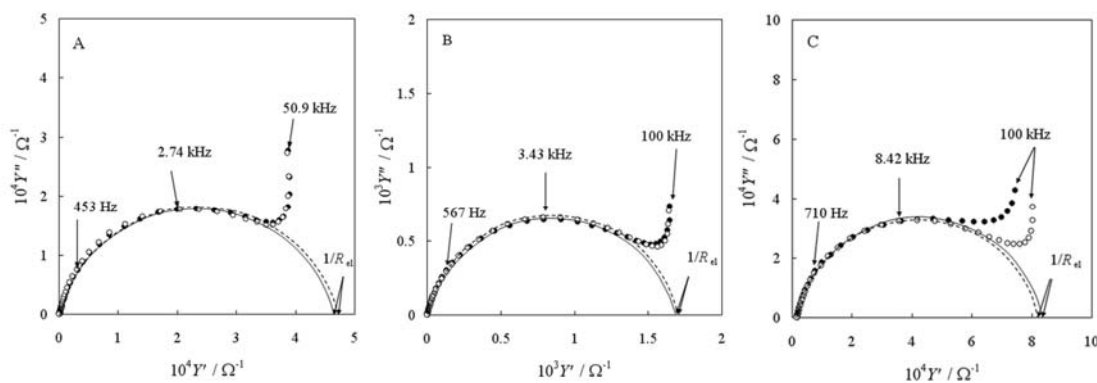
Obliczenie długości granicy trzech faz przy pomocy równań (4.1)-(4.3), nie jest możliwe bez znajomości oporności elektrody R_{el} oraz właściwej przewodności elektrolitu σ_{el} . Dla elektrolitu użytego w tej pracy $\sigma_{el} = 0.020 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; wielkość tę wyznaczono z pomiarów wykonanych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. W pomiarze tym, obydwie płaskie powierzchnie elektrolitu pokryto elektrodami porowatymi. Założono, że zachowują się one jak elektrody doskonale odwracalne. Dla uwiarygodnienia uzyskanego w tym pomiarze wyniku, w Tabeli 4.1 zebrano wielkości przewodności właściwych elektrolitu $\text{ZrO}_2+(8-10\%)\text{Y}_2\text{O}_3$ w temperaturze 800°C , wyznaczone przez różnych badaczy.

Tabela 4.1. Przewodności właściwe elektrolitu YSZ (8-10% Y_2O_3) w temperaturze 800°C , wyznaczone przez różnych badaczy.

Odnośnik literaturowy	$\sigma_{el} / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
[19]	0.028
[20]	0.020
[21]	0.014
[22]	0.010
[23]	0.020

Rozrzut wyników, przedstawionych w Tabeli 4.1, odzwierciedla raczej różne warunki wytwarzania próbek, takie jak na przykład różna temperatura i czas ich zgrzewania, oraz cechy materiałów wsadowych (rozmiar cząstek, czystość, zgrzewalność), niż pochodzi z błędów pomiarowych.

R_{el} , oporność elektrolitu, została oszacowana z wykresów admitancyjnych w przestrzeni zespolonej, których przykłady przedstawione zostały na Rys. 4.2. Dane pomiarowe w tych współrzędnych można w sposób łatwy przybliżyć półokręgiem, który reprezentuje admitancję polaryzacyjną elektrody tlenowej. Punkt przecięcia półokręgu z osią Y' , znajdujący się po prawej stronie wykresu, odpowiada przewodności elektrolitu. Jak jest to widoczne na Rys. 4.2, admitancja elektrolitu $1/R_{el}$ nie zależy ani od czasu trwania doświadczenia ani od polaryzacji elektrody. Bezpośrednie wyznaczenie oporności elektrody z wykresów impedancji w przestrzeni zespolonej okazało się mniej dokładne niż z wykresów admitancyjnych, ze względu na zbyt małą liczbę punktów i stosunkowo znaczny ich rozrzut w pożądanym zakresie wysokich częstotliwości. Dla omawianej w tym rozdziale, przykładowej serii pomiarowej przeprowadzonej w temperaturze 800°C , dla mikroelektrody z Au, $R_{el} = 606\text{-}622 \Omega$.



Rys. 4.2. Wykres admitancji elektrody tlenowej w przestrzeni zespolonej. (A): mikroelektroda z Au, 700°C , $p_{\text{O}_2} = 0.1$ bara; (B): mikroelektroda z Au, 800°C , $p_{\text{O}_2} = 0.1$ bara; (C): mikroelektroda z Pt, 800°C , $p_{\text{O}_2} = 0.1$ bara. \circ elektrody niespolaryzowane, \bullet polaryzacja elektrod: -0.3 V.

Wprowadzając do równań (4.1)-(4.3): $\gamma = 2.1$, $\sigma_{el} = 0.020 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ oraz $R_{el} = 606\text{-}622 \Omega$, obliczono długość granicy trzech faz $l_{\text{TPB}} = 2.65\text{-}2.72$ mm. Wartość ta jest w przybliżeniu równa wartości l_{TPB} wyznaczonej z pomiarów geometrycznych, które opisane zostały w Części 4.3.1.1. W dalszej części pracy, długości granicy trzech faz dla elektrod pracujących

wyznaczano najczęściej z pomiarów EIS. Metoda ta pozwalała na natychmiastowe zauważenie jakichkolwiek zmian w geometrii układu pomiarowego podczas pomiarów trwających często kilka tygodni bez przerwy, a zgodność wyników uzyskanych tą metodą jest bardzo dobra z wynikami uzyskanymi bardziej pracochłonnym i kłopotliwym sposobem geometrycznym.

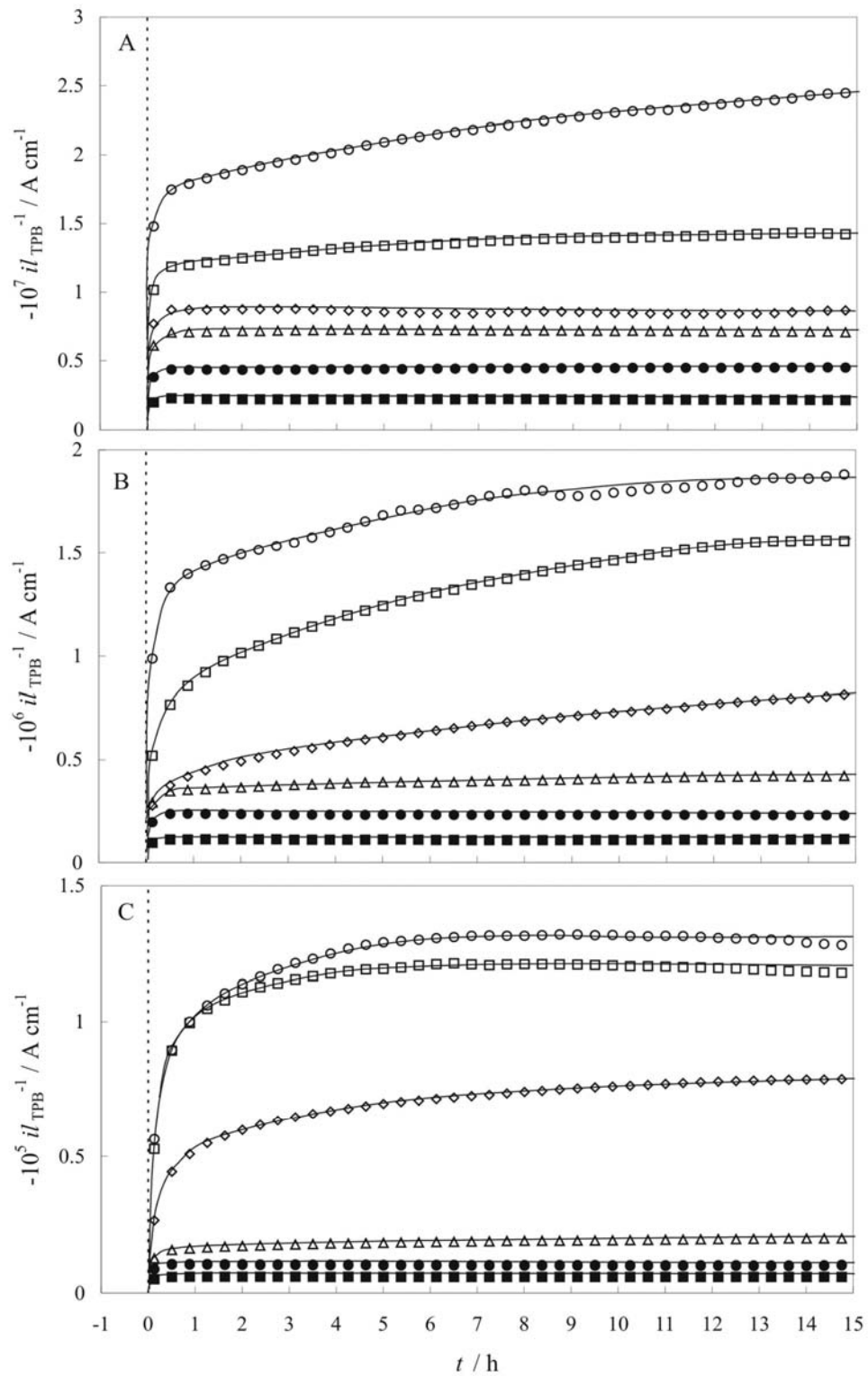
Z powodu znacznie mniejszej plastyczności Pt niż Au w podwyższonych temperaturach, długość granicy trzech faz dla mikroelektrod platynowych była prawie dwukrotnie niższa od l_{TPB} mikroelektrod ze złota w tych samych warunkach doświadczalnych (temperatura pomiaru 800°C, początkowe przegrzanie do 950-1000°C). Wynosiła ona 1.32-1.45 mm.

4.3.2. Zależności prądu płynącego przez elektrodę tlenową od czasu polaryzacji

Na Rys. 4.3 pokazane zostały typowe zależności prądów płynących przez mikroelektrodę z Au od czasu, w którym była ona polaryzowana napięciem ujemnym. Na rysunku pokazano jedynie wyniki uzyskane w temperaturze 800°C, chociaż podobne doświadczenia wykonano również w temperaturach 600 i 700°C. W temperaturach 700 i 800°C, pomiary przeprowadzono dla trzech różnych ciśnień cząstkowych tlenu nad układem $p_{O_2} = 0.01, 0.1$ i 1.0 bara, zaś w temperaturze 600° jedynie dla $p_{O_2} = 0.1$ bara. Wielkości prądów na Rys. 4.3 zostały znormalizowane względem długości granicy trzech faz l_{TPB} , wyznaczonej zgodnie z procedurą opisaną w Części 4.3.1.2. Stałe wielkości prądów płynących przez elektrodę ustalały się bardzo powoli, w szczególności dla wysokich nadpotencjałów ujemnych; z tego powodu czas przeprowadzania pomiarów (polaryzacji) wynosił nie mniej niż 15 godzin. Każda, przedstawiona na Rys. 4.3, rodzina zależności dla danego ciśnienia cząstkowego tlenu, składa się z sześciu krzywych, które zostały wyznaczone dla następujących nadpotencjałów nałożonych na elektrodę pracującą: -0.05, -0.1, -0.15, -0.2, -0.25 oraz -0.3 V.

Wyznaczone zależności prądu od czasu polaryzacji charakteryzują się następującymi właściwościami:

- (a) jak już zaznaczono poprzednio, dla polaryzacji bardziej ujemnych niż -0.15 V, wielkość prądów płynących przez elektrodę stabilizowała się bardzo wolno. W tych przypadkach, zależności miały z reguły charakter asymptotyczny. W zakresie nadpotencjałów mniej ujemnych niż -0.15 V, prądy osiągały wartości stałe znacznie szybciej, zazwyczaj po

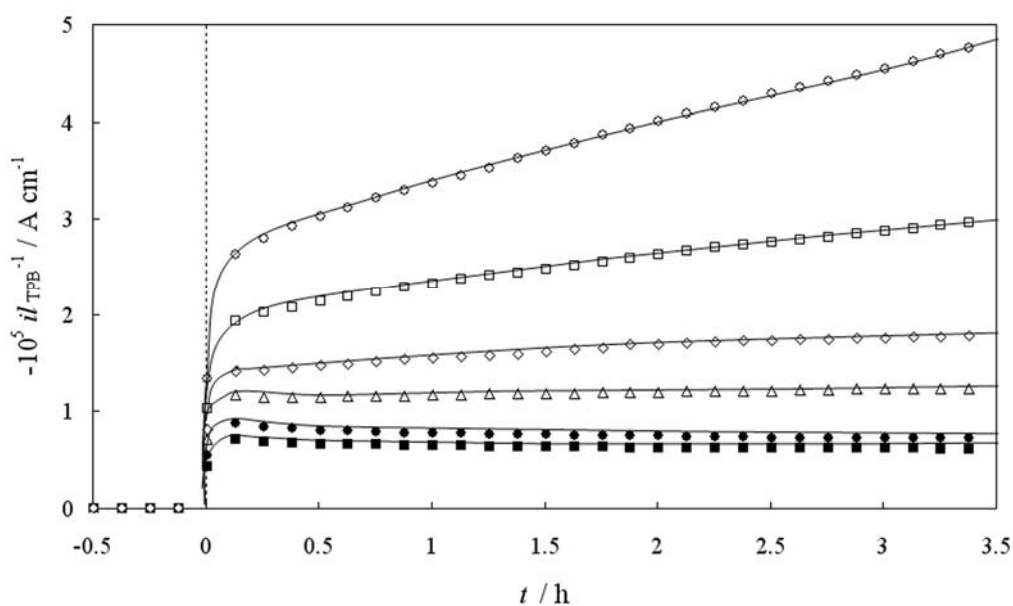


Rys. 4.3. Zależności znormalizowanych wzgl. długości granicy trzech faz prądów płynących przez mikroelektrodę z Au. Temperatura pomiaru: 800°C. Nadpotencjały nałożone na elektrodę: ■: -0.05 V; ●: -0.1 V; △: -0.15 V; ◇: -0.2 V; □: -0.25 V i ○: -0.3 V. (A): $p_{O_2} = 0.01$ bara; (B): $p_{O_2} = 0.1$ bara, (C): $p_{O_2} = 1$ bar.

czasie polaryzacji nie dłuższym niż 1-3 godzin;

- (b) zazwyczaj, bezwzględne wartości prądów wykazywały tendencje wzrostową z czasem trwania polaryzacji. Jedynie dla $p_{O_2} = 0.01$ bara w temperaturze 700°C , po gwałtownym wzroście bezwzględnej wartości prądu w momencie włączenia polaryzacji, prądy te zaczynały stopniowo spadać.

Podobne zależności otrzymane dla mikroelektrody z Pt pod ciśnieniem $p_{O_2} = 0.1$ bara w temperaturze 800°C , przedstawione zostały na Rys. 4.4. Ponieważ pomiary te miały charakter wstępny, czas ich trwania został ograniczony do 3.5 godziny. Wielkości bezwzględne prądów znormalizowanych względem l_{TPB} dla elektrody platynowej były wyraźnie wyższe niż prądy zmierzone dla elektrody złotej w tych samych warunkach pomiarowych.



Rys.4.4. Zależności prądów znormalizowanych względem długości granicy trzech faz dla mikroelektrody z Pt od czasu polaryzacji. Temperatura pomiaru: 800°C . $p_{O_2} = 0.1$ bara. Oznaczenia jak na Rys. 4.3.

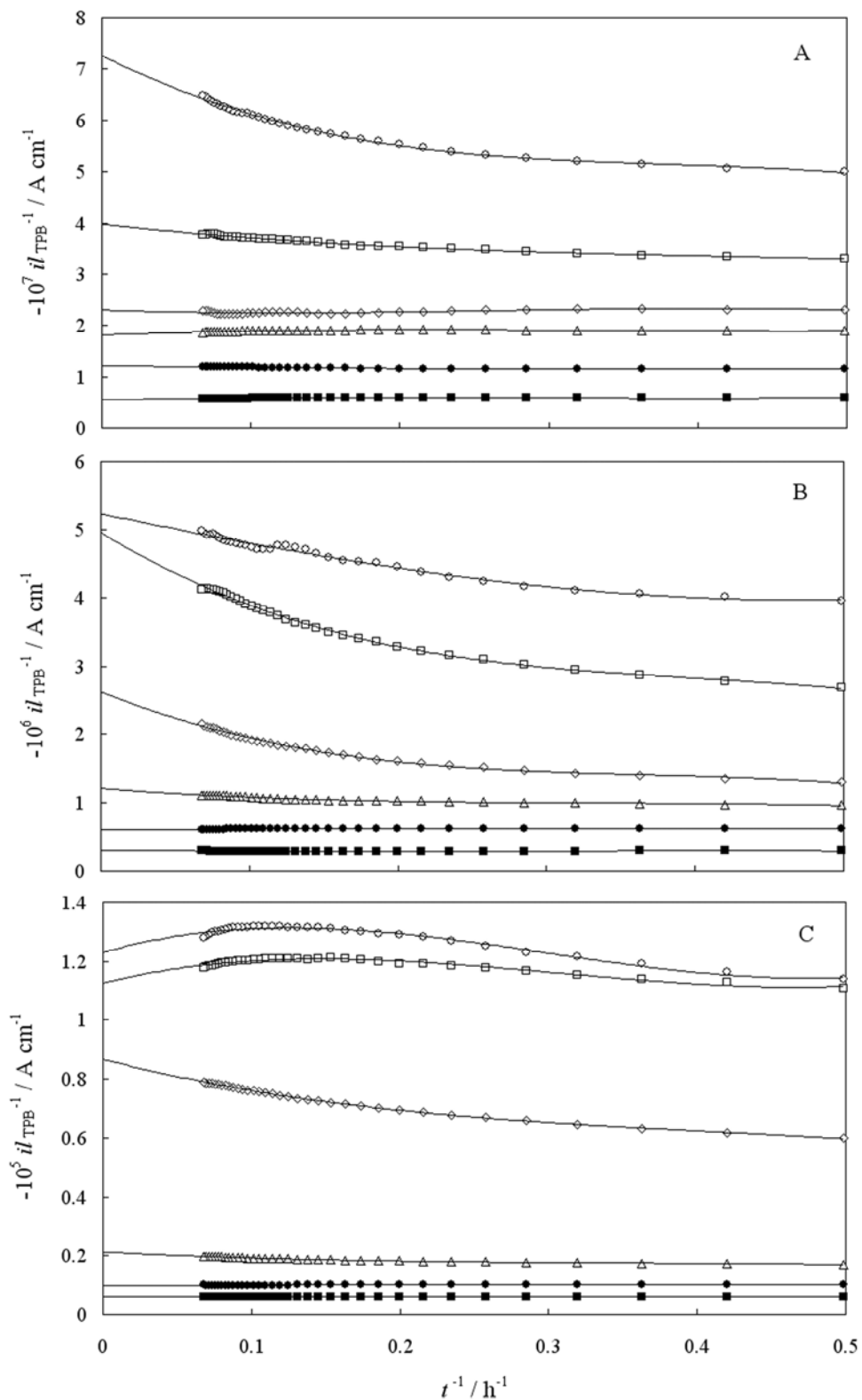
Obserwowany wzrost bezwzględnych wartości prądów z czasem polaryzacji oraz poprawa parametrów eksploatacyjnych ogniwa SOFC, opisana w Części 4.1 tej rozprawy, mogłyby wskazywać na podobne źródło obydwóch zjawisk. Wzrost prądu w trakcie stałonapięciowej polaryzacji elektrody nie zdarza się często - wytłumaczenie tego rzadkiego

zjawiska mogłoby być bardzo pomocne dla zrozumienia mechanizmu elektrody tlenowej, w której elektrolitem jest YSZ. Asymptotyczny wzrost prądu wywołanego impulsem potencjałowym może być, w rozpatrywanym przypadku, wynikiem następczej reakcji katalitycznej poprzedzanej nieodwracalną lub quasi-odwracalną reakcją wymiany ładunku. Niestety, w literaturze nie znaleziono rozwiązania teoretycznego opisującego odpowiedź prądową układu w warunkach pomiaru chronoamperometrycznego, chociaż takie rozwiązanie jest znane, na przykład, dla chronowoltamperometrii [24]. Rozwiązania teoretyczne przewidują asymptotyczną zbieżność do stałej, nie-zerowej wielkości prądu w warunkach doświadczenia chronoamperometrycznego dla reakcji katalitycznej towarzyszącej odwracalnemu procesowi wymiany ładunku, E_rC' [25-27]. W przypadku elektrody tlenowej $O_2|metal|YSZ$, jej zachowanie wskazuje jednak na to, że proces wymiany ładunku jest najprawdopodobniej quasi-odwracalny. Podobne efekty jak opisane powyżej, mogą być również wynikiem rozszerzenia strefy reakcji na skutek polaryzacji stałym impulsem napięciowym (występowanie takiego zjawisko postulowane było w pracach [12,13]). W tym przypadku, mechanizm reakcji może odgrywać drugorzędną rolę w kształtowaniu charakteru odpowiedzi prądowej.

Generatory prądotwórcze wyposażone w stałotlenkowe ogniwa paliwowe, powinny być tak zaprojektowane aby mogły pracować nieprzerwanie przez wiele tysięcy godzin. Z tego względu, poznanie i wytłumaczenie efektów długotrwałej polaryzacji elektrod jest bardzo ważne elementem prac rozwojowych i wdrożeniowych dla tych urządzeń. Kierując się taką potrzebą, w pracy podjęto próbę określenia asymptotycznej wielkości prądów znormalizowanych $(il_{TPB}^{-1})_{\infty}$, które odpowiadają tym wielkościom po nieskończeniu długim czasie polaryzacji. Dla wyznaczenia $(il_{TPB}^{-1})_{\infty}$, współczynniki równania

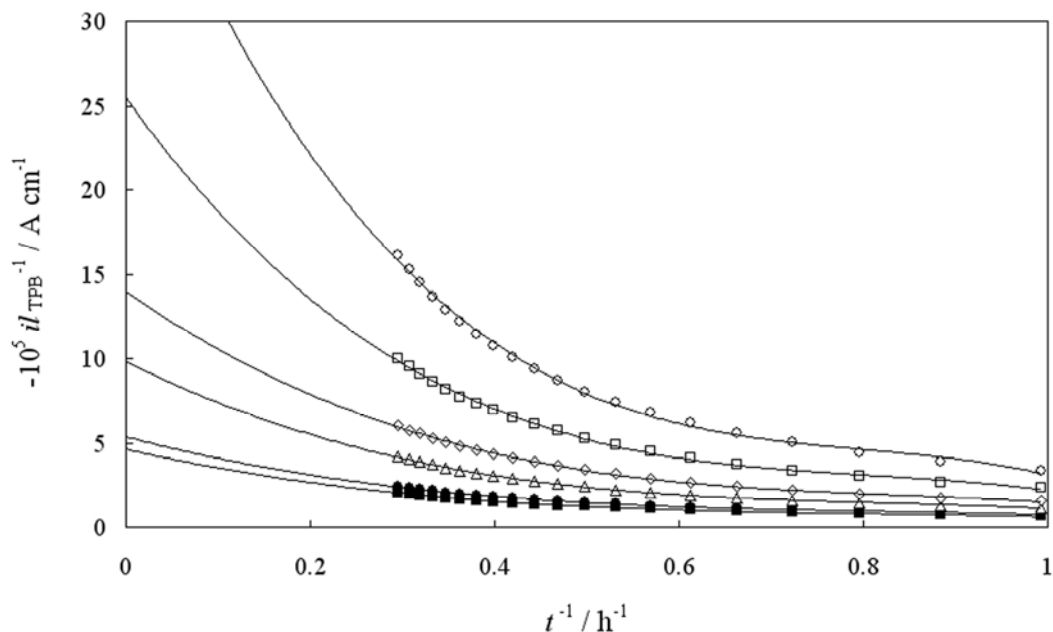
$$il_{TPB}^{-1} = (il_{TPB}^{-1})_{\infty} \pm const_1 / t \pm const_2 / t^2 \pm const_3 / t^3 \quad (4.4)$$

dopasowano metodą najmniejszych kwadratów do punktów doświadczalnych. Wielomian (4.4) pozwala na przybliżenie nawet bardzo skomplikowanych przebiegów zależności prądów płynących przez elektrodę od czasu polaryzacji; jego wartość graniczna dla $t \rightarrow \infty$ wynosi $(il_{TPB}^{-1})_{\infty}$. Dla zobrazowania charakteru przebiegu zależności (4.4), w szczególności w zakresie długich czasów polaryzacji, wykresy przedstawiono we współrzędnych (il_{TPB}^{-1}) wzgl. $1/t$. Dane pomiarowe dla mikroelektrod z Au i Pt pokazane zostały w nowych współrzędnych, odpowiednio, na Rys. 4.5 i 4.6.



Rys.4.5. Zależności prądów znormalizowanych płynących przez mikroelektrodę z Au od odwrotności czasu polaryzacji. Linie ciągłe przedstawiają przebieg równania (4.4), dopasowanego do punktów doświadczalnych. Warunki pomiaru i oznaczenia jak na Rys. 4.3.

Dla większej dokładności dopasowania w zakresie długich czasów polaryzacji, dane uzyskane w pierwszej godzinie polaryzacji dla mikroelektrody z Pt i w pierwszych dwóch godzinach polaryzacji dla mikroelektrody Au, zostały pominięte. Oczywiście, w przypadku tych zależności CA, dla których prądy stabilizują się szybko (zazwyczaj dla polaryzacji mniej ujemnych niż -0.15 V), stałe $const_1$, $const_2$ i $const_3$ w równaniu (4.4) są w przybliżeniu równe zero.



Rys. 4.6. Zależności prądów znormalizowanych płynących przez mikroelektrodę z Pt od odwrotności czasu polaryzacji. Linie ciągłe przedstawiają przebieg równania (4.4), dopasowanego do punktów doświadczalnych. Warunki pomiaru i oznaczenia jak na Rys. 4.4.

Na Rys. 4.7 przedstawiono wykresy Allena-Hicklinga [28] we współrzędnych $\log\{(il_{TPB}^{-1})_{\infty}/[1-\exp(nFE/RT)]\}$ wzgl. E , gdzie F jest stałą Faraday'a, R stałą gazową a T temperaturą bezwzględną. Założono, że liczba elektronów biorących udział w procesie $n = 2$. Prądy wymiany, znormalizowanych względem l_{TPB} , oraz tak zwane współczynniki Tafela αn , obliczone z przedstawionych na Rys. 4.7 zależności, zostały zamieszczone w Tabeli 4.2.

Wyniki obliczeń potwierdzają, że zgodnie z oczekiwaniami, znormalizowane prądy wymiany rosną wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia cząstkowym tlenu. Potwierdzają one również i to, że platyna jest dla elektroredukcji tlenu znacznie lepszym katalizatorem niż złoto. Różnice pomiędzy współczynnikami Tafela, wyliczonymi dla poszczególnych serii pomiarowych, są dość znaczne. Duży rozrzut tych danych może wynikać ze słabej powtarzalności wyników pomiarów z mikroelektrodami osadzonymi na stałych

przewodnikach tlenkowych, „efektu pamięci”, a także specyfiki samego układu badanego. Mimo tych rozbieżności, można z dużym prawdopodobieństwem wnioskować, że we wszystkich rozpatrywanych warunkach pomiarowych współczynniki Tafela mają zbliżone wartości, a więc mechanizm reakcji jest taki sam: niezależny od cząstkowego ciśnienia tlenu i materiału elektrody. Jeżeli przyjmie się takie założenie, wtedy średnia wartość współczynnika Tafela dla wszystkich danych zamieszczonych w Tabeli 4.2 wynosi $(\alpha n)_{sr} = 0.85 \pm 0.19$.

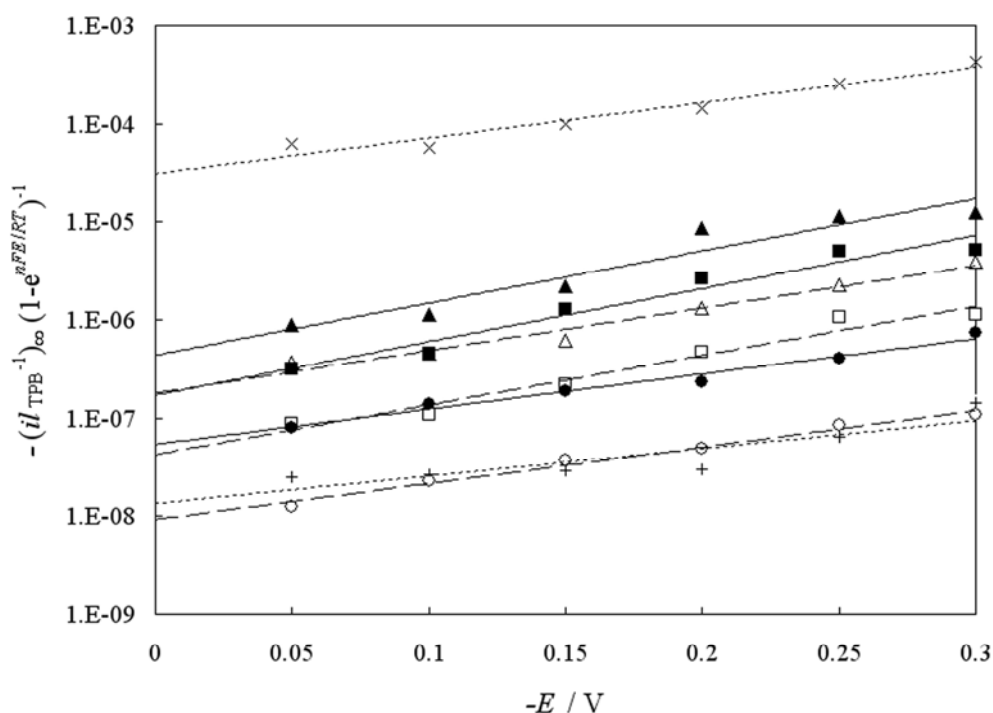
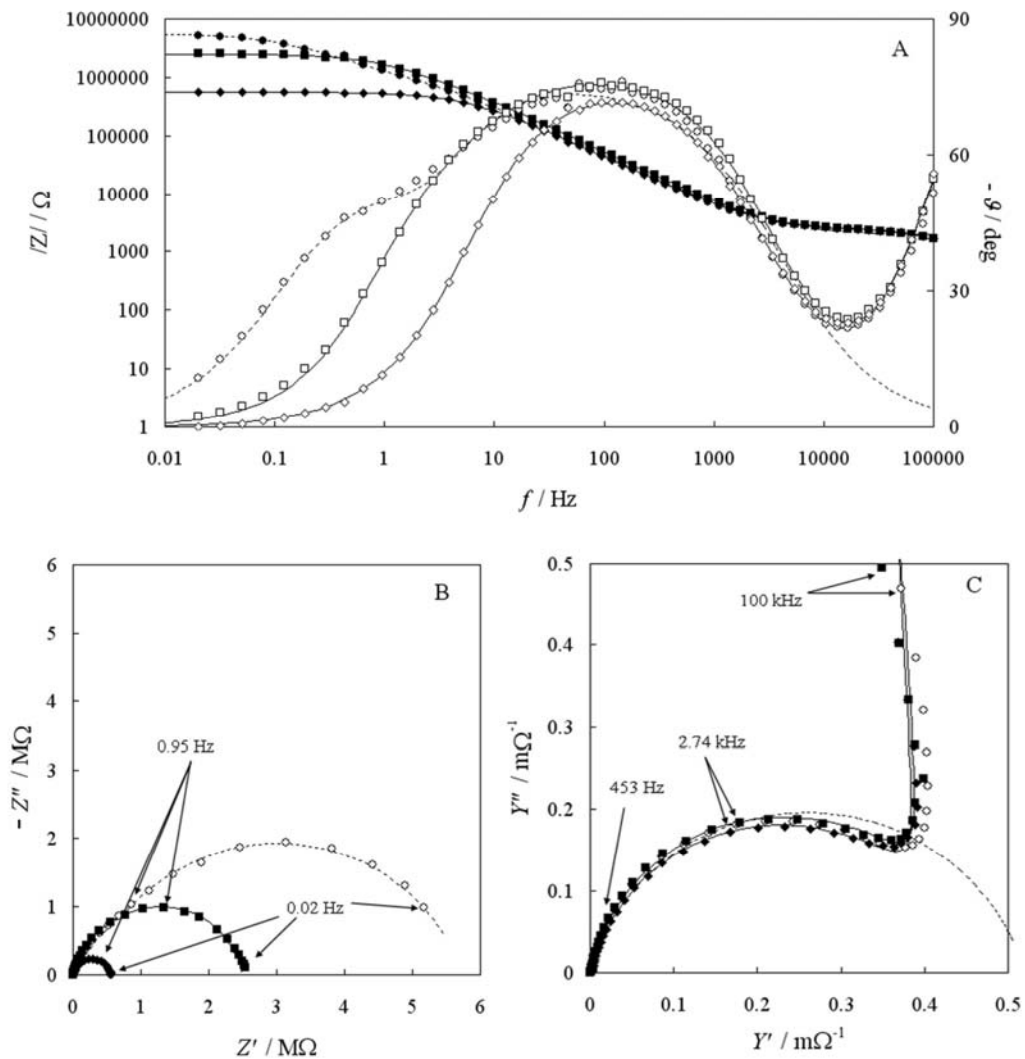


Fig. 4.7. Wykresy Allena-Hicklinga dla prądów znormalizowanych oszacowanych dla nieskończenie długiego czasu polaryzacji. $+$: mikroelektroda z Au, 600°C, $p_{O_2} = 0.1$ bara; \circ , \square , \triangle : mikroelektroda z Au, 700°C, odpowiednio, $p_{O_2} = 0.01$, 0.1 and 1.0 bar; \bullet , \blacksquare , \blacktriangle : mikroelektroda z Au, 800°C, odpowiednio $p_{O_2} = 0.01$, 0.1 i 1 bar, oraz \times : mikroelektroda z Pt, 800°C, $p_{O_2} = 0.1$ bara.

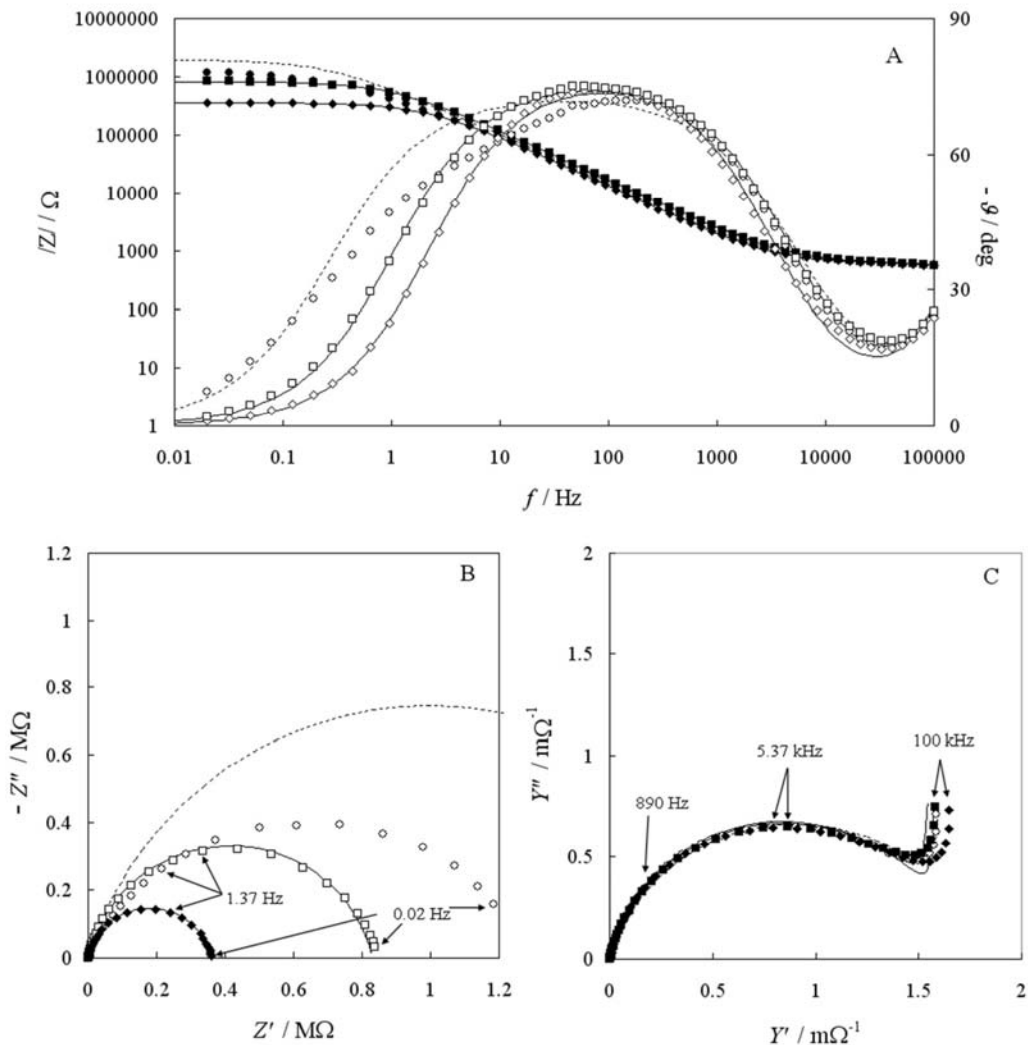
4.3.3. Wpływ polaryzacji na impedancję układu pomiarowego

Pomiar impedancji spolaryzowanych elektrod był zawsze wykonywany pod koniec trwania impulsu polaryzacyjnego, po zakończeniu zapisu przebiegu chronoamperometrycznego, tj. po około 15 godzinach trwania polaryzacji. Potem elektroda była odłączana od obwodu zewnętrznego i pozostawała „w spokoju” przez około 30 godzin. Pod koniec tego okresu wykonywano pomiar impedancji elektrody niespolaryzowanej. Nawet po tak długim okresie „relaksacji” elektrody widoczny był „efekt pamięci”, tzn.

impedancja nie powracała do wartości zmierzonych na początku doświadczenia. Im potencjał polaryzacji był bardziej ujemny, tym „efekt pamięci” był wyraźniej widoczny. Dla zminimalizowania wpływu tego zjawiska na wyniki pomiarów, kolejne potencjały polaryzacji były zawsze coraz bardziej ujemne. Na Rys. 4.8 i 4.9 przedstawiono typowe zależności Bodego oraz wykresy impedancji i admitancji w przestrzeni zespolonej dla niespolaryzowanej i spolaryzowanej mikroelektrody z Au pod ciśnieniem $p_{O_2} = 0.1$ bara, odpowiednio w temperaturze 700 i 800°C.



Rys. 4.8. Wykresy Bodego (A), impedancji (B) i admitancji (C) w przestrzeni zespolonej dla mikroelektrody z Au w temperaturze 700°C pod ciśnieniem cząstkowym tlenu $p_{O_2} = 0.1$ bara. Polaryzacje: ○, ●: 0 V, □, ■: -0.15 V i ◇, ◆: -0.3 V. Linie odpowiadają widmom impedancyjnym układu zastępczego przedstawionego na Rys. 4.10, dopasowanych metodą CRNLS do punktów doświadczalnych.



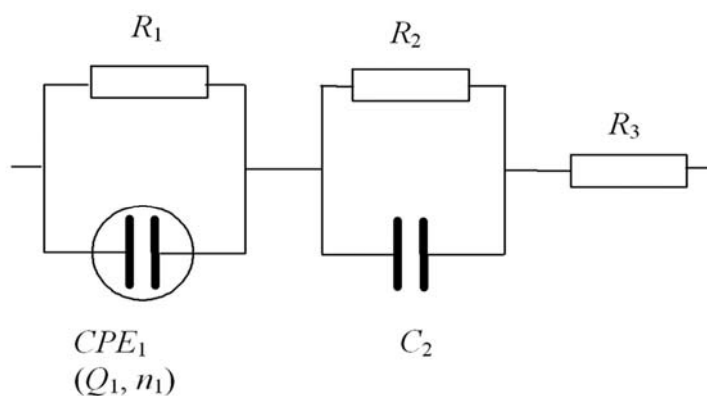
Rys. 4.9. Wykresy Bodego (A), impedancji (B) i admitancji (C) w przestrzeni zespolonej dla mikroelektrody z Au w temperaturze 800°C pod ciśnieniem cząstkowym tlenu $p_{O_2} = 0.1$ bara. Oznaczenia jak na Rys. 4.8.

Linie na tych wykresach reprezentują widma impedancyjne względnie prostego układu zastępczego, pokazanego na Rys. 4.10; parametry elementów składowych tego układu oszacowano na drodze dopasowania metodą CRLNS impedancji układu zastępczego do punktów doświadczalnych. Impedancja elementu *CPE* w tym układzie jest zdefiniowana równaniem:

$$Z_Q = 1 / [Q(j\omega)^n] \tag{4.5}$$

gdzie ω jest prędkością kątową, $j = (-1)^{1/2}$, Q jest stałą a n może się zmieniać od -1

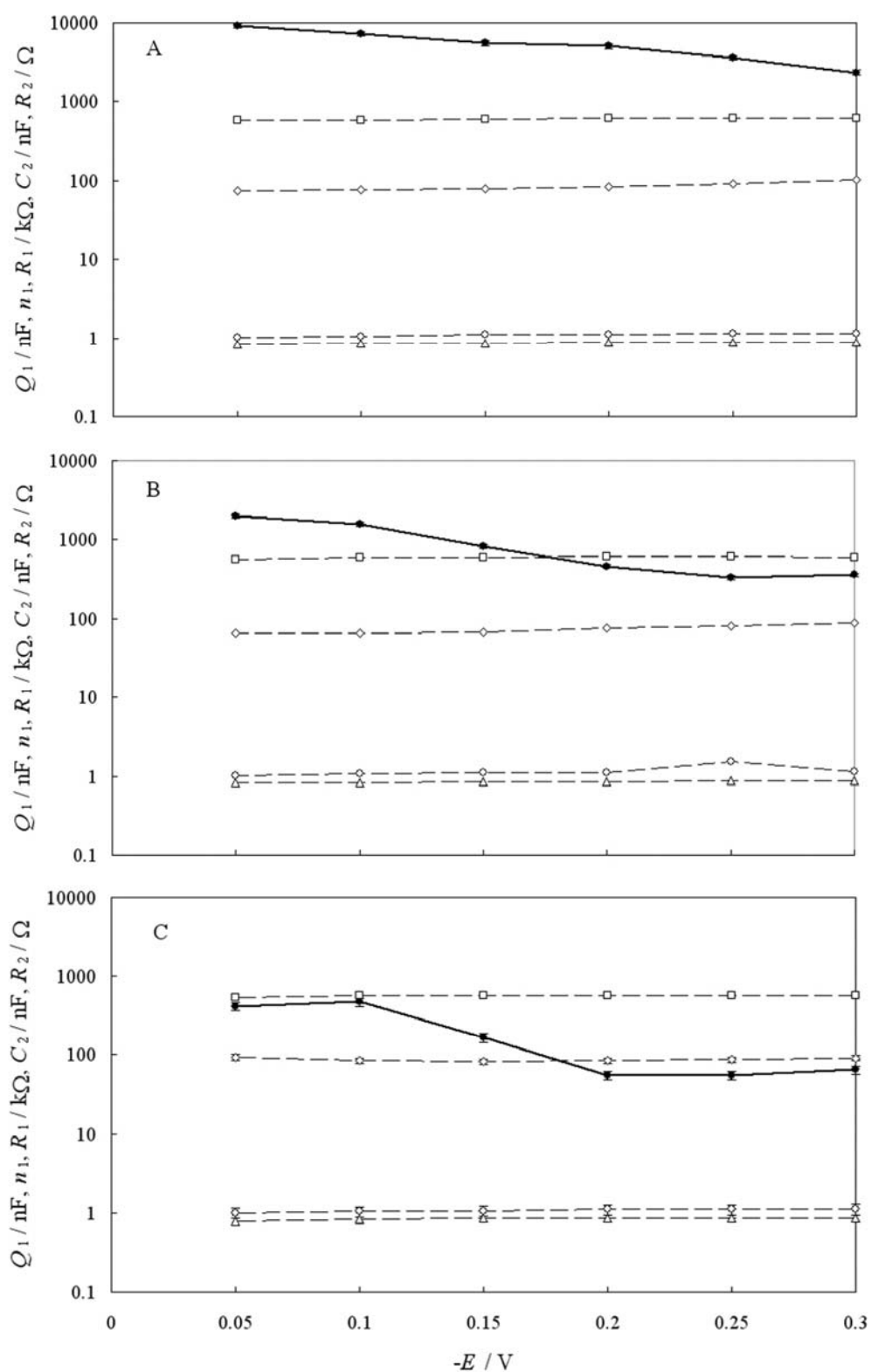
(doskonała indukcyjność) do 1 (doskonała pojemność). Proponowany układ zastępczy mógł być z powodzeniem zastosowany do modelowania wyłącznie spolaryzowanych mikroelektrod z Au (linie ciągłe na Rys. 4.8 i 4.9). Okazało się przy tym, że wartości R_2 odpowiadają opornościom elektrolitu R_{el} , wyznaczonym z wykresów admitancyjnych, których przykłady przedstawiono na Rys. 4.2. Niestety, dla niespolaryzowanych mikroelektrod z Au i Pt próby dopasowania elementów układu zastępczego pokazanego na Rys. 4.10 nie powiodły się. Na Rys. 4.8 i 4.9 w zakresie, odpowiednio, wysokich i niskich częstotliwości, widoczne są znaczne rozbieżności pomiędzy punktami doświadczalnymi a liniami przerywanymi, przedstawiającymi spektra impedancyjne układu zastępczego.



Rys. 4.10. Układ zastępczy stosowany dla modelowania spolaryzowanych mikroelektrod z Au.

Zależności parametrów elementów układu zastępczego od nadpotencjału, dla mikroelektrod z Au w temperaturze 800°C, przedstawione zostały na Rys. 4.11. Jak widać, jedynie oporność polaryzacyjna R_1 jest silnie zależna od przyłożonego nadpotencjału; wartości pozostałych parametrów pozostają w przybliżeniu stałe w całym zakresie stosowanych polaryzacji. Identyczne zależności zachodzą również dla pomiarów wykonanych w temperaturze 700°C. Wykresy przedstawione na Rys. 4.11 uwydatniają kluczowy wpływ wymiany ładunku na szybkość reakcji elektrody tlenowej $O_2|Au|YSZ$. Nie należy przy tym zapominać o zjawisku powodującym bezwzględny wzrost prądu płynącego przez elektrodę wraz z wydłużającym się czasem polaryzacji, które jednak jest dopiero widoczne w trakcie długotrwałych pomiarów chronoamperometrycznych, opisanych w Części 4.3.2.

Założmy jednak, że reakcja elektrody tlenowej jest kontrolowana wyłącznie przez szybkość wymiany ładunku, a zachowanie się elektrody może być symulowane obwodem



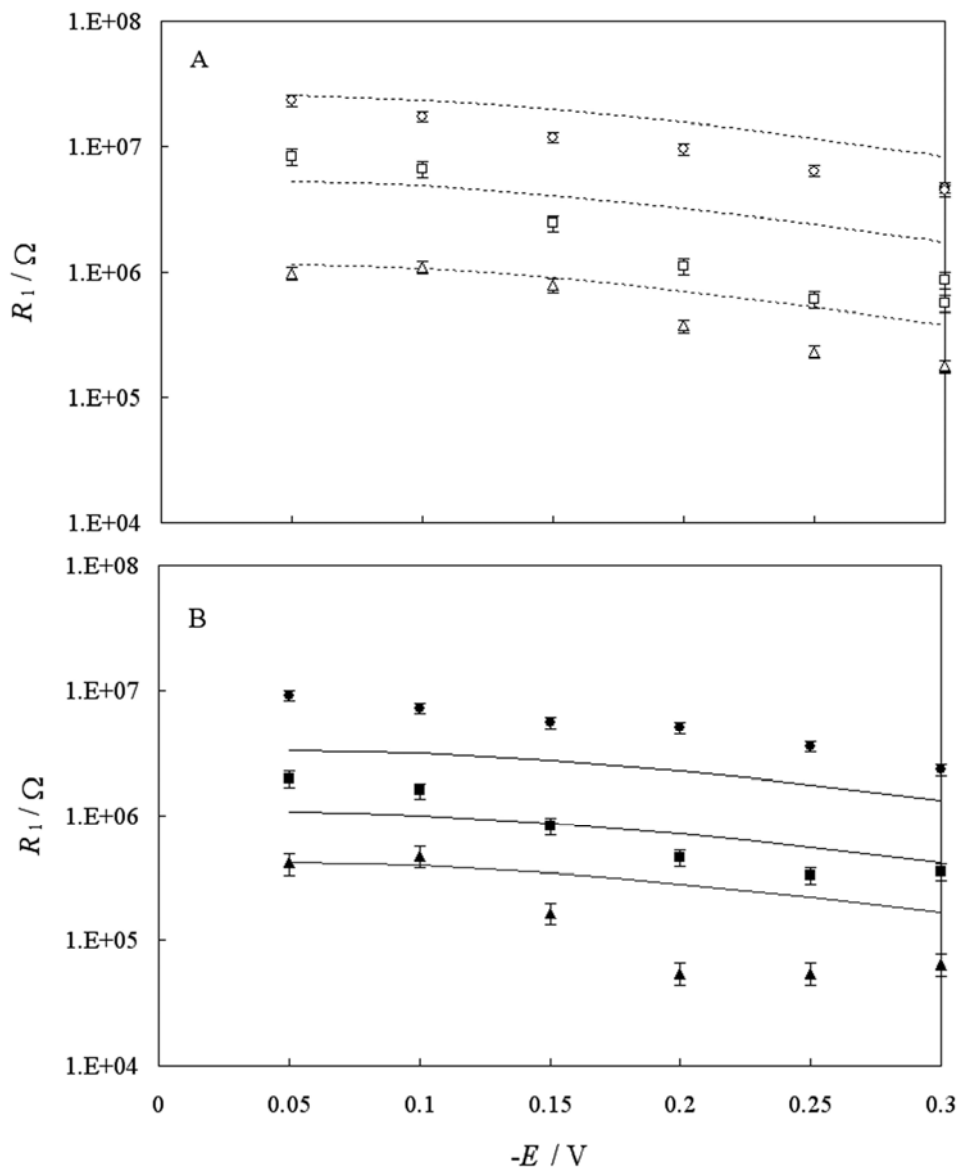
Rys. 4.11. Zależności parametrów elementów układu zastępczego, przedstawionego na Rys. 4.10, od nadpotencjału. \diamond : Q_1 , \triangle n_1 , \bullet : R_1 , \circ C_2 : and \square : R_2 . Mikroelektroda z Au, temperatura pomiaru: 800°C, ciśnienie cząstkowe tlenu (A): $p_{O_2} = 0.01$ bara, (B): $p_{O_2} = 0.1$ bara and (C): $p_{O_2} = 1.0$ bar.

zastępczym przedstawionym na Rys. 4.10. Wtedy:

$$R_1 = [E - i(R_2 + R_3)]/i \quad (4.6)$$

gdzie

$$i = i_0 \exp(-cnFE/RT)[1 - \exp(nFE/RT)] \quad (4.7)$$



Rys. 4.12. Porównanie zależności oporności wymiany ładunku oszacowanej poprzez dopasowanie CLNRS do charakterystyk impedancyjnych (punkty) i obliczonych przy pomocy równań (4.5) i (4.6) z użyciem danych uzyskanych z pomiarów chronoamperometrycznych (linie). Mikroelektrody z Au, temperatura pomiaru: (A) 700°C and (B) 800°C, ciśnienie cząstkowe tlenu p_{O_2} : ○, ●: 0.01 bara; □, ■: 0.1 bara and △, ▲: 1.0 bar.

Na Rys. 4.12 przedstawiono porównanie wartości R_1 obliczonych przy pomocy równań (4.6) i (4.7) z wartościami parametru R_1 dopasowanego metodą CNRLS. W obliczeniach użyto wartości prądów wymiany i_0 i współczynników αn , które zostały wyznaczone z pomiarów chronoamperometrycznych (Tabela 4.2) oraz przyjęto, że $R_2(700^\circ\text{C}) = 2.22 \text{ k}\Omega$, $R_2(800^\circ\text{C}) = 567 \Omega$, $R_3 \cong 0 \Omega$ i $n = 2$. Przebieg zależności przedstawionych na Rys. 4.12 wskazuje, że stosunkowo dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi i dopasowanymi wielkościami R_1 uzyskuje się dla elektrod „najsłabiej” spolaryzowanych, tj. w zakresie polaryzacji mniej ujemnych niż -0.15 V . Podobny jakościowo charakter zależności wyznaczonych z równań (4.6) i (4.7) i otrzymanych z pomiarów EIS widoczny jest dla najniższego cząstkowego ciśnienia tlenu $p_{\text{O}_2} = 0.01 \text{ bara}$. Ponieważ pomiary EIS były wykonywane zawsze w końcowym okresie trwania polaryzacji a otrzymane wyniki nie były ekstrapolowane do nieskończenie długiego czasu jej trwania (tak jak dla pomiarów chronoamperometrycznych), można było więc oczekiwać, że zgodność wyników otrzymanych obydwojma sposobami będzie najgorsza dla tych przypadków, dla których prądy ustalały się bardzo wolno. Rzeczywiście, prądy CA stabilizowały się najwolniej w zakresie polaryzacji -0.15 do -0.25 V dla pomiarów, w których $p_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ bara}$ i dla tych danych rozbieżność jest największa. Potwierdza to wcześniej przedstawioną hipotezę, że szybkość reakcji elektrody tlenowej na granicy faz $\text{Au}|\text{YSZ}$ jest kontrolowana szybkościami wymiany ładunku i zjawiska wywołanego polaryzacją elektrody.

4.4. Wnioski

1. W Rozdziale 4. przedstawiono wyniki pomiarów wykonanych metodami chronoamperometryczną oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dla elektrody tlenowej na granicy faz $\text{Au}|\text{YSZ}$ w następujących warunkach doświadczalnych: zakres nadpotencjałów $-E = 0 - 0.3 \text{ V}$, cząstkowe ciśnienie tlenu $p_{\text{O}_2} = 0.01, 0.1, 1.0 \text{ bar}$, temperatury pomiaru $600, 700, 800^\circ\text{C}$. Wykazano, że równanie Newmanna może być z powodzeniem stosowane do wyznaczenia długości granicy trzech faz dla mikroelektrod metalicznych.
2. Prądy płynące przez elektrodę, na którą nałożony został stały nadpotencjał bardziej ujemny niż -0.15 V stabilizują się po stosunkowo długim okresie czasu. Z tego powodu zdecydowano się na wyznaczenie wielkości asymptotycznych tych prądów, odpowiadających nieskończenie długiemu czasowi polaryzacji. Stosując tak przybliżone

wielkości prądów, po ich znormalizowaniu względem długości granicy trzech faz, wyznaczono odpowiadające im prądy wymiany i współczynniki Tafela badanej reakcji elektrodowej.

3. Charakterystyki impedancyjne elektrod były wyznaczane po około 15 godzinach ich polaryzacji. Do modelowania tych charakterystyk zastosowano stosunkowo prosty układ zastępczy, składający się z dwóch równoległych obwodów R_1 -CPE i R_2 -C, połączonych szeregowo. Jedyne oporność polaryzacyjna R_1 wykazywała silną zależność od przyłożonego nadpotencjału; wartości pozostałych parametrów pozostawały w przybliżeniu stałe, w całym zakresie stosowanych polaryzacji. Z dalszej analizy danych wynikało, że elektroda tlenowa $O_2|Au|YSZ$ jest pod mieszaną kontrolą szybkości wymiany ładunku oraz zjawiska wywołanego ujemną polaryzacją elektrody.

Literatura cytowana

- [1] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 117 (1999) 203.
- [2] O.J. Velle, T. Norby, P. Kofstad, *Solid State Ionics*, 47 (1991) 161.
- [3] A. M. Svensson, S. Sunde, K. Nisancioglu, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1390.
- [4] S. B. Adler, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125.
- [5] H.M. Deng, M.-Y. Zhou, B. Abeles, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 75.
- [6] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, K. Schmid, V. Krebs, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 223.
- [7] S.P. Jiang, J.G. Love, *Solid State Ionics*, 138 (2001) 183.
- [8] F.S. Baumann, J. Fleig, M. Konuma, U. Starke, H.-U. Habermeier, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2074.
- [9] X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Chan, *Solid State Ionics*, 167 (2004) 379.
- [10] S.P. Jiang, *J. Power Sources*, 124 (2003) 390.
- [11] W. Wang, S.P. Jiang, *ECS Transactions*, 7 (1) (2007) 875.
- [12] J. Rutman, S. Raz, I. Riess, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1771.
- [13] A. Hashibon, S. Raz, I. Riess, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 167.
- [14] L. Bay, T. Jacobsen, *Solid State Ionics*, 93 (1997) 201.
- [15] T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, L. Bay, M. Juhl Jørgensen, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1019.
- [16] T. Jacobsen, L. Bay, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2177.
- [17] A. Raźniak, P. Tomczyk, *Materials Science – Poland*, 26 (2008) 195.
- [18] J. Newmann, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 501.
- [19] O. Yomomato, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2423.

- [20] M.F. Trubilja, V.S. Stubicam, *Solid State Ionics*, 49 (1991) 89.
- [21] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563.
- [22] J.F. Baumard, P. Abelard w *Defect Structure and Transport Properties of ZrO₂-Based Electrolytes*”, *Advances in Ceramics*, (Ed. N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heurer), American Ceramic Society, Coloumbus, OH., 1984, t. 12, s. 555.
- [23] *Fuel Cell Handbook*. 5th edition by EG&G Services Parsons Inc., Science Application International Corporation, US Department of Energy, Morgantown, 2000, s. 8-5
- [24] R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- [25] J. M. Saveant, E. Vianello, w *Advances in Polarography*, Ed. J.S. Longmuir, Pergamon Press, N.Y. 1960, t.1, s. 367.
- [26] R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- [27] L. Rampazzo, *J. Electroanal. Chem.*, 14 (1967) 117.
- [28] P.A. Allen, A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 1626.

5. Mechanizm i kinetyka procesów zachodzących w jednokomorowym ogniwie paliwowym zasilanym mieszaniną CH_4+O_2

Zasadę działania i budowę jednokomorowego ogniwa paliwowego przedstawiono w Rozdziale 2.3. Klasycznym jego przykładem jest ogniwo $\text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Au}$ zasilane mieszaniną metanu i powietrza, które jako pierwsze ogniwo tego typu zostało skonstruowane i przebadane [1-5]. W dalszym toku prac nad jednokomorowymi ogniwami paliwowymi wykazano, że znacznie lepszymi parametrami pracy cechują się, zasilane mieszaniną $\text{CH}_4 + \text{powietrze}$, ogniwa $\text{Ni}|\text{YSZ}|\text{LSM}$ oraz $(\text{GDC})\text{Ni}|\text{YSZ}|\text{LSM}(\text{MnO}_2)$ [Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.].

5.1. Układ pomiarowy jednokomorowego ogniwa paliwowego SOFC z elektrodami quasi-punktowymi

Badania opisane w tym rozdziale realizowane były w układzie odpowiadającym jednokomorowemu ogniwu paliwowemu $\text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Au}$ zasilanego mieszaniną metanu i powietrza. Układ ten różnił się od skonstruowanych dla celów użytkowych ogniw paliwowych jednokomorowych tym, że zamiast zazwyczaj stosowanych elektrod porowatych o rozwiniętych powierzchniach, użyto metaliczne elektrody quasi-punktowe. Wynikało to z głównego celu pracy, którym było badanie mechanizmu i kinetyki reakcji elektrodowych zachodzących w modelu tego typu ogniwa paliwowego. Z tego też powodu wprowadzono do układu dodatkową elektrodę pomocniczą.

Doświadczenia opisane w tej pracy realizowane były w układzie pomiarowym, opisanym w Części 4.2; schematyczne przedstawienie ogniwa pomiarowego pokazane zostało na Rys. 4.1. Elektrolitem ogniwa był krążek z YSZ (domieszkowany 8% tlenku itru), którego charakterystyka podana została również w Części 4.2.

Platyna, w przeciwieństwie do złota, jest bardzo dobrym katalizatorem dla reakcji częściowego utleniania metanu (Reakcja 1. w Tabeli 2.1), znana jest również jej wysoka aktywność katalityczna dla reakcji elektrotleniania wodoru i elektroredukcji tlenu (odpowiednio, Reakcje 2. i 3. w Tabeli 2.1). Złoto może być również zaliczane do metali katalizujących redukcję tlenu, chociaż jego właściwości pod tym względem są znacząco gorsze od platyny. Metale te spełniają więc warunki przedstawione w Tabeli 2.1, które powinny być spełnione, aby jednokomorowe ogniwo paliwowe działało efektywnie.

Cały układ był bezpośrednio omywany strumieniem gazowej mieszaniny

CH₄+powietrze, której wlot do naczynia znajdował się tuż przy bocznej ścianie elektrolitu, oddalony od niej o kilka milimetrów. Szybkość przepływu tej mieszaniny wynosiła 15-20 cm³/minutę, a jej skład był kontrolowany przez system masowych regulatorów przepływu gazów.

Przed doświadczeniem ogniwo wygrzewano w temperaturze 950-1000°C w ciągu ok. jednej godziny, w celu poprawy jakości kontaktu między metalicznymi elektrodami a elektrolitem YSZ, a także dla ustabilizowania warunków geometrycznych pomiaru. Po zakończeniu doświadczenia, powierzchnie kontaktu elektrod z Pt i Au z elektrolitem YSZ zostały oszacowane w oparciu o pomiary optyczne, w których posłużono się mikroskopem metalurgicznym; wynosiły one odpowiednio 0.02-0.03 oraz 0.5-0.8 mm².

Następnie obniżano temperaturę do 750°C. W celu zapewnienia podobnych warunków w każdej serii pomiarowej i zminimalizowania efektu długotrwałej pamięci elektrolitu [6-8, Rozdział 4], przed rozpoczęciem pomiarów ogniwo utrzymywane było w temperaturze 750°C w atmosferze powietrza przez okres 24 godzin.

Pomiary napięcia ogniwa i impedancji elektrod quasi-punktowych mogły być wykonywane jednocześnie dzięki wykorzystaniu procedur pomiarowych zawartych w oprogramowaniu elektrochemicznej stacji pomiarowej IM5d, f-my Zahner Elektrik, Kronach. Gdy mierzona była impedancja mikroelektrody z Pt, wtedy mikroelektroda z Au służyła jako elektroda porównawcza i odwrotnie, gdy mierzona była impedancja mikroelektrody z Au, wtedy mikroelektroda z Pt służyła jako elektroda porównawcza. Zazwyczaj, zakres częstotliwości stosowany w pomiarach impedancyjnych wynosił 0.1 do 500,000 Hz. Amplituda napięciowego sinusoidalnego impulsu polaryzacyjnego wynosiła 10 mV. Obwody zastępcze dopasowywane były w oparciu o metodę najmniejszych kwadratów dla regresji nieliniowej w płaszczyźnie zespolonej (CNRLS). Program ten stanowił wyposażenie fabryczne dostarczone przez producenta aparatury.

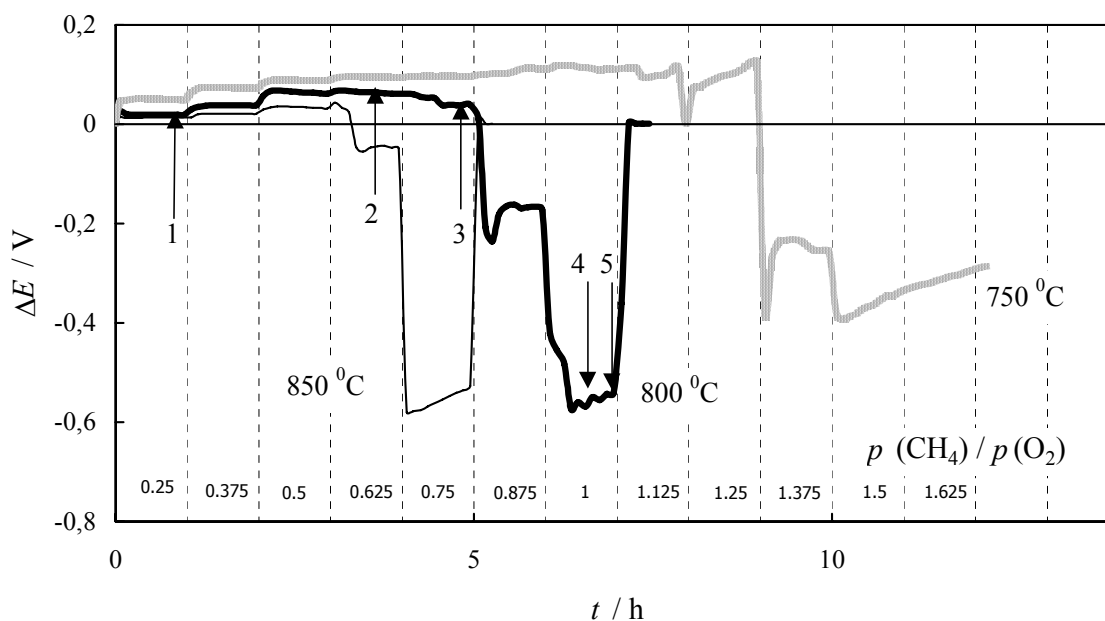
5.2. Napięcie ogniwa

Pomiary prowadzone były w zakresie temperatur od 700 do 950°C. Najpierw do naczynia wprowadzane było powietrze; napięcie pomiędzy quasi-punktowymi elektrodami z Pt i Au (napięcie ogniwa) wynosiło wtedy $\Delta E = 0.000$ V bez względu na temperaturę. Po ok. 1 godzinie od ustabilizowania się temperatury, do naczynia wprowadzano mieszaninę CH₄+powietrze, przy czym zawartość metanu na początku doświadczenia odpowiadała stosunkowi ciśnień cząstkowych $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 0.25$. Co godzinę stężenie metanu było

podnoszone o stałą wartość tak, że stosunek $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)$ był równy 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75... w kolejnych godzinach eksperymentu. Postępowanie to było kontynuowane aż do momentu gdy napięcie ogniwa spadało do znacznych wartości ujemnych ($\Delta E < -0.35 \text{ V}$). Od tej chwili pomiary wykonywane były jeszcze przez jedną godzinę, następnie do naczynia wprowadzano z powrotem powietrze i po ustaleniu się napięcia 0.000 V, kończono serię pomiarową.

Zachowanie się ogniwa było niezależne od prędkości przepływu mieszaniny gazowej w zakresie od 5 do 1000 cm^3/min . Oznaczało to, że w tym zakresie prędkości zasilania gazem, stężenie metanu w pobliżu elektrod było takie samo jak w mieszaninie, która wpływała do naczynia. Prędkość przepływu gazu podczas doświadczenia ustalono na 15-20 cm^3/min .

Typowe zależności napięcia ogniwa od składu mieszaniny zasilającej i czasu pokazane zostały na Rys. 5.1 w trzech temperaturach pomiarowych: 750, 800 i 850 °C.



Rys. 5.1. Zależności napięcia ogniwa od składu mieszaniny zasilającej w trzech temperaturach pomiarowych: 750, 800 i 850 °C.

Na podstawie przedstawionych zależności można zauważyć, że:

1. Na początku doświadczenia, kiedy stężenie metanu jest niskie, obserwowany jest

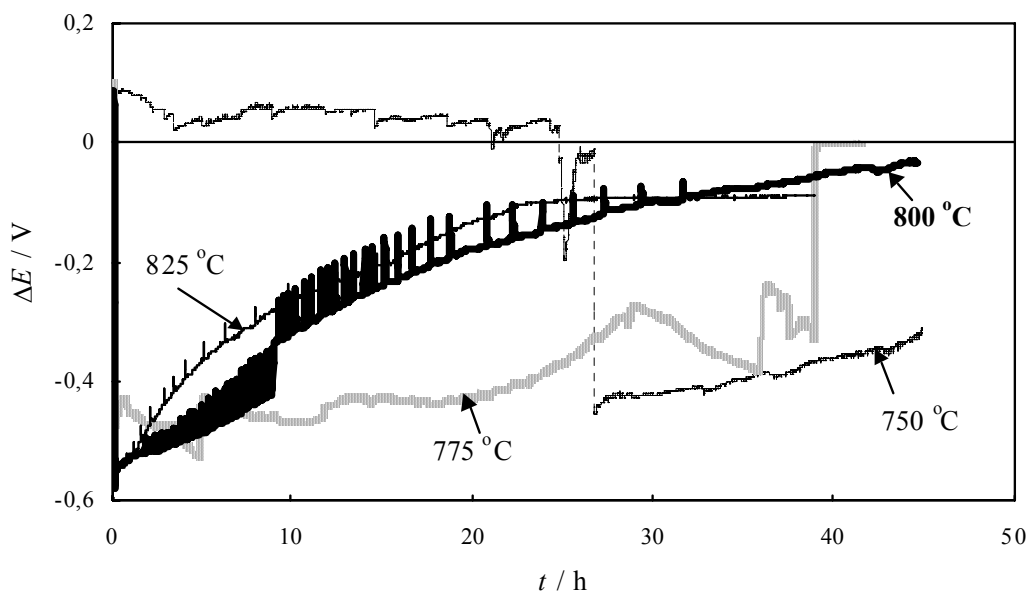
niewielki wzrost napięcia ogniwa. Wzrasta ono stopniowo wraz ze wzrostem stężenia CH_4 . W przypadku prawidłowo działającego jednokomorowego ogniwa paliwowego oczekiwane jest ujemne napięcie ogniwa, a więc obserwowany efekt był przeciwny do oczekiwanego.

2. Następnie napięcie ogniwa stabilizowało się. Czas trwania tego plateau napięciowego był tym dłuższy im temperatura pomiaru była niższa.
3. Ostatnim etapem był gwałtowny spadek napięcia ogniwa do wartości $- (0.4 - 0.6) \text{ V}$ w momencie, gdy na elektrodzie Pt zniknął tlen a pojawiał się wodór (Reakcje 2-4. w Tabeli 2.2). Spadek ten często następował dwustopniowo.
4. Im temperatura pomiarowa była niższa, tym zmiana ta następowała dla wyższych zawartości metanu w powietrzu. Może to wynikać z wzrastającej wraz z temperaturą szybkości częściowego utleniania metanu na katalizatorze platynowym (Reakcja 1. w Tabeli 2.1).

Wyznaczono również zależności napięcia ogniwa od czasu, który upłynął od rozpoczęcia zasilania ogniwa mieszaniną CH_4 +powietrze dla różnych temperatur pomiarowych. Badania te przeprowadzono w zakresie temperatur $600\text{-}825^\circ\text{C}$. Utrzymywano stałe stężenie mieszaniny $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 1$. Dla temperatur poniżej 700°C nie zaobserwowano nagłej zmiany napięcia ogniwa do wartości ujemnych przez co najmniej 50 godzin. Zależności napięcia ogniwa od czasu jego zasilania dla temperatur powyżej 700°C pokazano na Rys. 5.2.

Dla temperatur 800 i 825°C , napięcie ogniwa było dodatnie przez kilka pierwszych minut trwania eksperymentu, $\Delta E \cong + 0.1\text{V}$, a następnie obserwowano gwałtowny spadek napięcia do wartości $\Delta E \cong - 0.6\text{V}$. Następnie, napięcie ogniwa wzrastało stopniowo do wartości $\Delta E = - (0.05\text{-}0.1)\text{V}$. Dla temperatury 775°C wzrost napięcia ogniwa nie jest tak szybki jak w temperaturach powyżej 800°C i ma przebieg nieregularny. W temperaturze 750°C , gwałtowna zmiana napięcia ogniwa zachodziła dopiero po ok. 25 godzinach od momentu wprowadzenia mieszaniny CH_4 +powietrze do naczynia pomiarowego. Widać tu ścisły związek pomiędzy temperaturą a zależnością napięcia ogniwa od czasu. Im temperatura była wyższa tym wcześniej pojawiała się gwałtowna zmiana napięcia ogniwa. Nieregularne skoki i piki widoczne w tych zależnościach mogą oznaczać, że na powierzchni elektrod osadzał się związek stały. Istotnie, po długotrwałym działaniu ogniwa w zakresie ujemnych napięć, elektroda pracująca z Pt i elektroda pomocnicza pokryte były warstwą

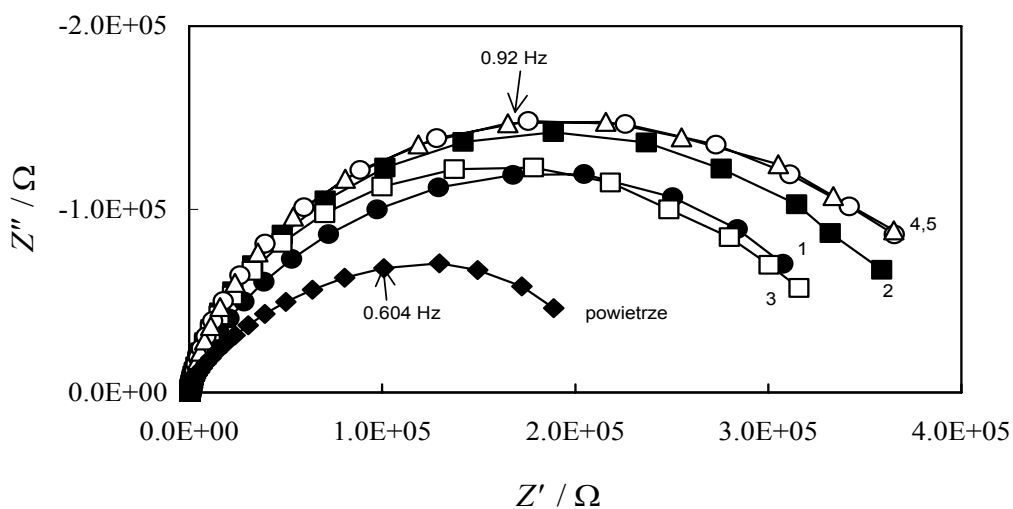
węgla w postaci sadzy i/lub jego włókien. Czasami, oprócz elektrod z Pt, węglem pokryta była cała powierzchnia ogniwa. To powodowało zwarcie elektrod ogniwa.



Rys.5.2. Zależność napięcia ogniwa dla różnych temperatur pomiarowych [$p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)=1$].

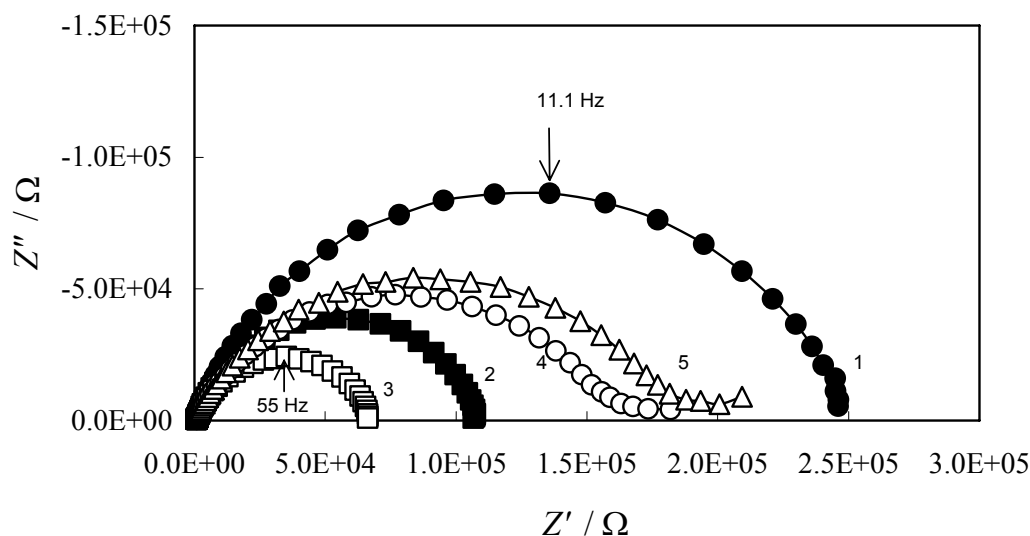
5.3. Pomiary impedancji elektrod

Pomiary impedancji elektrod wykonano w temperaturze 800°C, w momentach wskazanych strzałkami na Rys.5.1. Wykresy impedancyjne Nyquista, dla obydwóch badanych quasi-punktowych elektrod z Au i Pt, dla potencjału spoczynkowego, przedstawione zostały odpowiednio, na Rys. 5.3 i 5.4.



Rys. 5.3. Wykresy impedancyjne Nyquista dla elektrody z Au dla potencjału spoczynkowego.

Temperatura pomiaru = 800 °C; liczby odpowiadają warunkom pomiarów oznaczonych na Rys. 5.1.



Rys. 5.4. Wykresy impedancyjne Nyquista elektrody z Pt dla potencjału spoczynkowego. Warunki pomiaru i oznaczenia jak na Rys. 5.3.

Można zauważyć, że impedancje elektrody z Au, wyznaczone dla różnych czasów trwania eksperymentu odpowiadających różnym składom mieszaniny CH_4 +powietrze, nie różnią się od siebie znacząco (większa różnica widoczna jest jedynie dla czystego powietrza). Oznacza to, że na elektrodzie z Au przeważa podczas całego eksperymentu ten sam proces elektrodowy, a jest nim redukcja tlenu znajdującego się w mieszaninie.

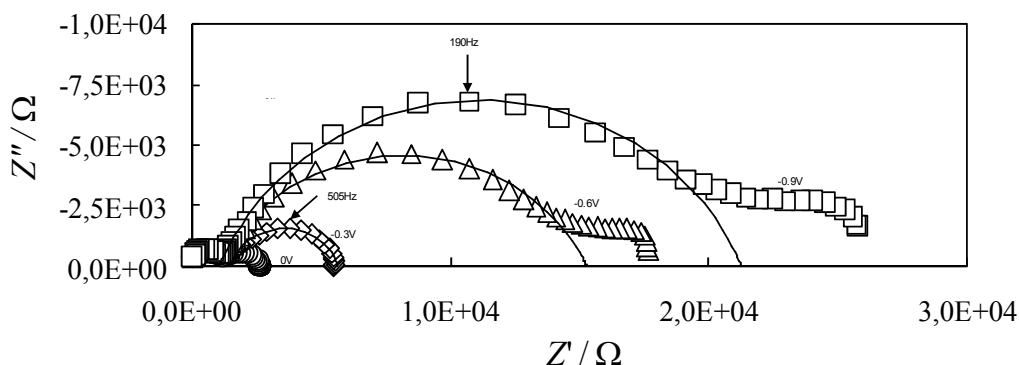
W przeciwieństwie do impedancji elektrody z Au, impedancje elektrody z Pt zmieniają się bardzo wyraźnie. Jest to zgodne z oczekiwaniami, ponieważ platyna, katalizując reakcje częściowego utleniania metanu, powoduje istotne zmiany stężenia reagentów w pobliżu elektrody. Jak to opisano wcześniej, przy zmniejszaniu udziału O_2 w mieszaninie CH_4 +powietrze, po pewnym czasie elektroda ta przestaje być elektrodą tlenową a zaczyna być elektrodą wodorową. Taka zmiana skutkuje nie tylko zmianą potencjału spoczynkowego elektrody ale również zmianą jej impedancji.

Dla lepszego wyjaśnienia zachowania quasi-punktowej elektrody z Pt, zmierzono jej impedancję w funkcji potencjału przyłożonego do elektrody w zakresie od 0 do -1.0 V. Pomiary te wykonano gdy:

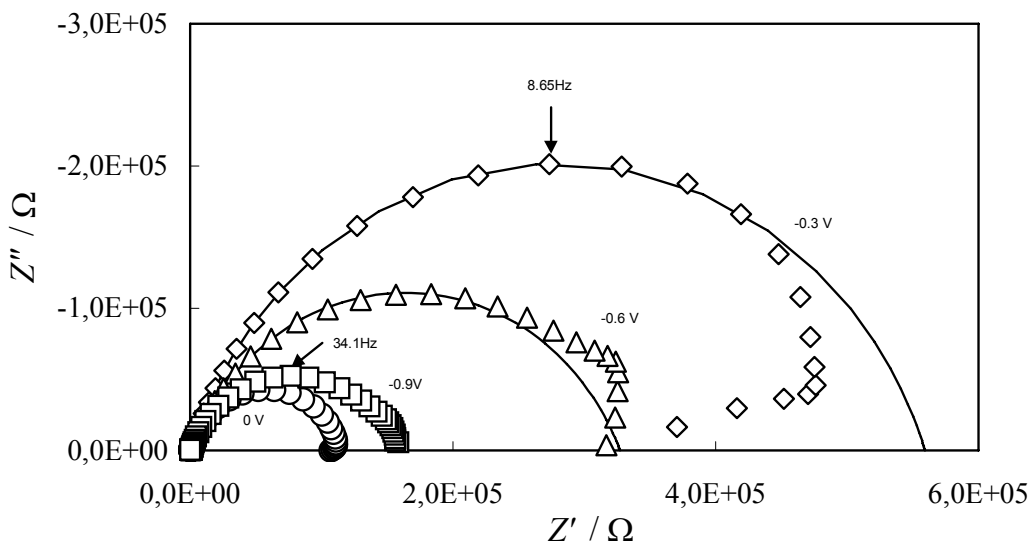
- elektroda omywana była powietrzem, (Rys. 5.5)
- elektroda omywana była mieszaniną CH_4 +powietrze, tuż przed gwałtowną

zmianą napięcia ogniwa od wartości dodatnich do ujemnych, (Rys. 5.6)

- elektroda omywana była mieszaniną CH_4 +powietrze, tuż po gwałtownej zmianie napięcia ogniwa od wartości dodatnich do ujemnych, (Rys. 5.7)



Rys. 5.5. Krzywe na wykresie Nyquista przedstawiające impedancję quasi-punktowej elektrody z Pt w temperaturze 800°C dla różnych polaryzacji względem elektrody z Au: (o) 0.0 V, (\diamond) -0.3 V, (Δ)

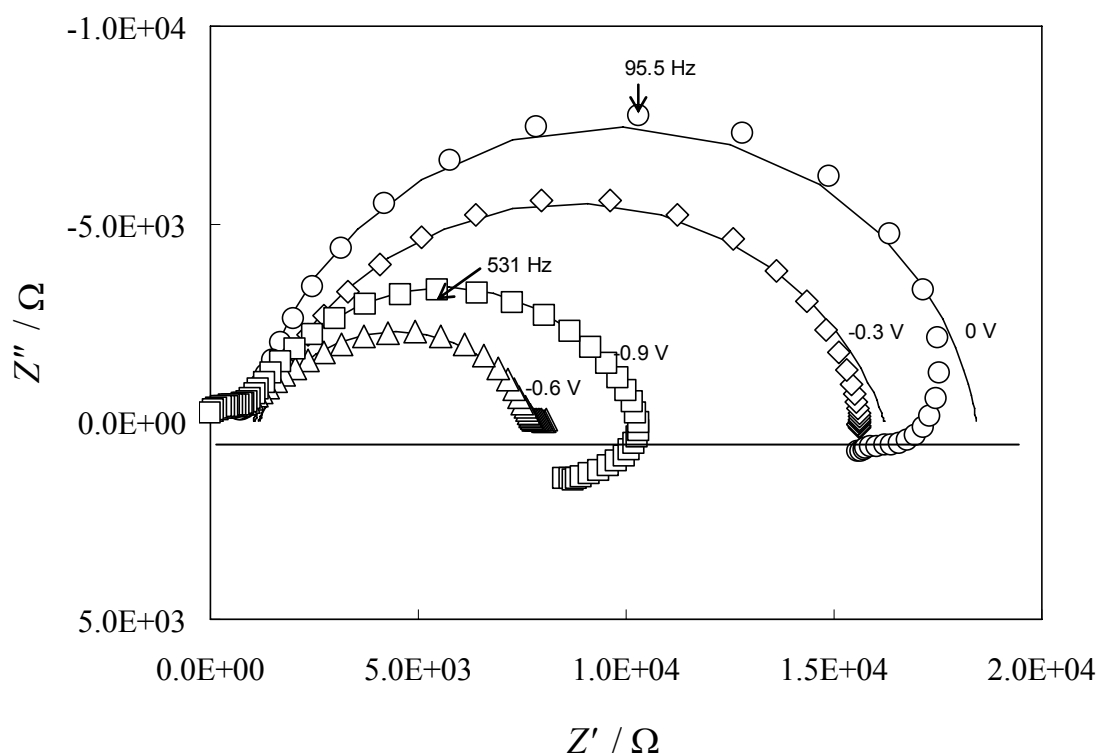


-0.6 V oraz (\square) -0.9 V. Elektroda omywana jest powietrzem.

Rys 5.6. Krzywe na wykresie Nyquista przedstawiające impedancję quasi-punktowej elektrody z Pt w temperaturze 800°C dla różnych polaryzacji względem elektrody z Au. Oznaczenia jak dla Rys. 5.5. CH_4 +powietrze [$p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)=0.75$]

Wszystkie otrzymane charakterystyki impedancyjne we współrzędnych zespolonych miały podobny kształt zależności; można było na nich wyodrębnić dwa półokręgi. Półokrąg w zakresie wysokich częstotliwości charakteryzuje z reguły impedancję kontaktową elektrod i

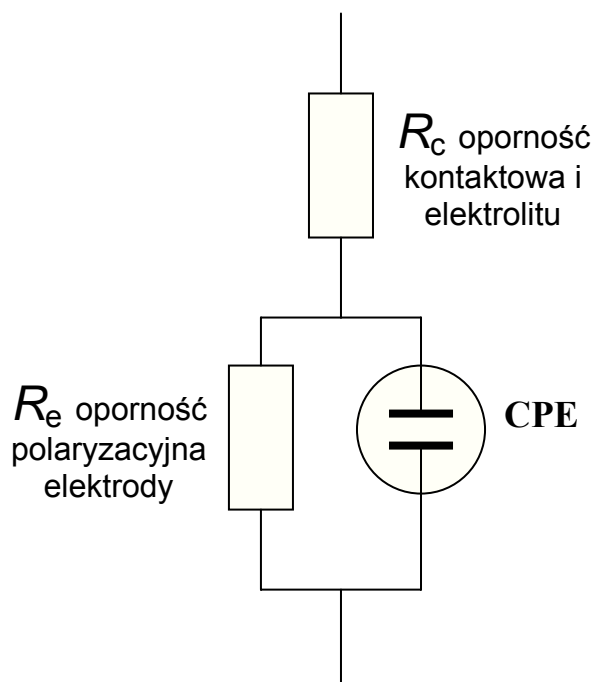
impedancję elektrolitu zaś półokrąg w zakresie niskich częstotliwości charakteryzuje polaryzację aktywacyjną, jak wykazano w Części 4.3.3 oraz, na przykład, w pracach [9-11]. Przyjeliśmy, że w zakresie niskich częstotliwości (pomiędzy 20-1000 Hz), odpowiedź prądowa układu może być modelowana odpowiedzią prądową układu zastępczego o schemacie przedstawionym na Rys. 5.8. Wartości R_c , R_e oraz Q i n (dla elementu CPE zdefiniowanego zgodnie z równaniem (4.5)) określono poprzez dopasowanie odpowiedzi prądowej układu zastępczego do danych doświadczalnych. Dla niskich częstotliwości zaobserwowano nieregularne odchylenia. Podobne zjawisko, zwane pętlą indukcyjności zaobserwowano dla procesów elektrodowych występujących na granicy faz metal | elektrolit YSZ [6-8,12-15]. Można to tłumaczyć wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy elektrodą pracującą a porównawczą [12], nagromadzeniem się pośrednich cząstek w wieloetapowym procesie elektrodowym [8], wzrostem stopnia pokrycia cząstkami zaadsorbowanymi [15] lub osadzaniem węgla [13].



Rys. 5.7. Krzywe na wykresie Nyquista przedstawiające impedancję quasi-punktowej elektrody z Pt w temperaturze 800°C dla różnych polaryzacji względem elektrody z Au. Oznaczenia jak dla Rys. 5.5. CH_4 +powietrze [$p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)=0.875$].

Dla mikroelektrody z Pt w atmosferze czystego powietrza i mieszaninie CH_4 +powietrze przed nagłą zmianą napięcia ogniwa $R_c = 1.1 \pm 0.1 \text{ k}\Omega$. Wyznaczone na

drodze dopasowania do zależności doświadczalnych, wartości te były prawie niezależne od składu atmosfery gazowej w naczyniu oraz ΔE . Zgodnie z procedurą opisaną w Części 4.3.1.2, przyjmując w obliczeniach $\sigma_{el} = 0.02 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, równe przewodności YSZ z zawartością 8-10% Y_2O_3 w $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $r = 0.01 \text{ cm}$, otrzymujemy $R_{el} = 1.2 \text{ k}\Omega$. Wartość ta jest bardzo zbliżona do wartości R_c otrzymanych z pomiarów impedancyjnych i oznacza, że oporność kontaktowa elektrody Pt jest zaniedbywalnie mała w stosunku do oporu elektrolitu.



Rys. 5.8. Schemat układu zastępczego

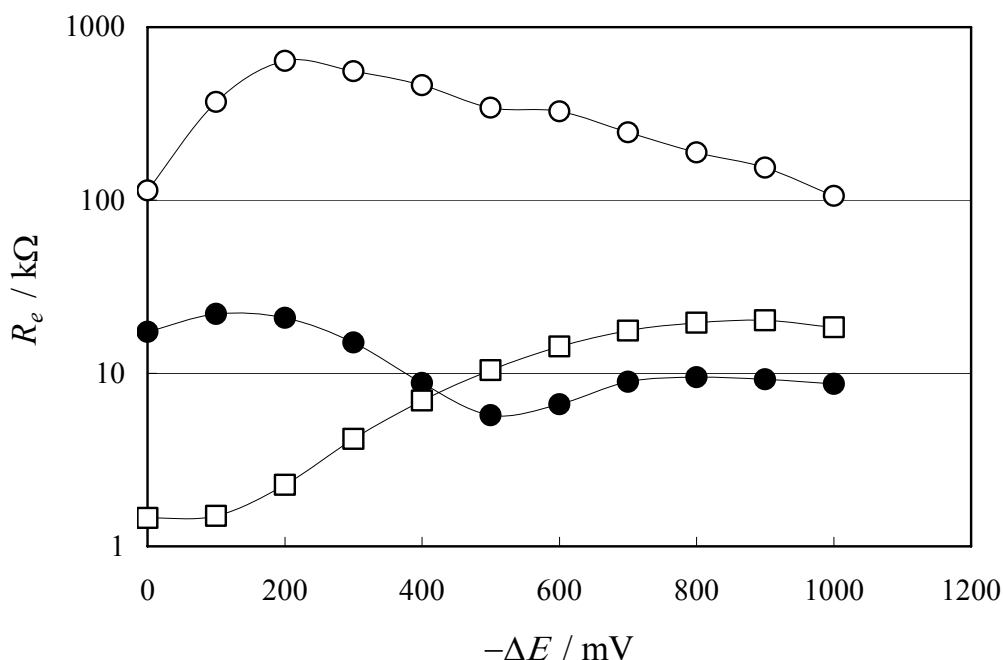
Po nagłej zmianie napięcia ogniwa do wartości ujemnych, wartości „oporności elektrolitu” spadają i wynoszą średnio $R_c = 0.6 \pm 0.3 \text{ k}\Omega$. Zmiana napięcia ogniwa wpływa więc na wartość R_c , chociaż nie powinna ona ulegać zmianie. Wprawdzie relatywny spadek R_c jest znaczący (powyżej 45%), to jednak różnica pomiędzy tymi dwoma wartościami tylko nieznacznie przekracza sumaryczny błąd oszacowania. Z drugiej strony osadzanie węgla się po zmianie napięcia ogniwa może spowodować wzrost powierzchni kontaktu elektrody z Pt. Z tego powodu, zjawisko to może mieć istotny wpływ na spadek R_c .

Przed nagłą zmianą potencjału elektrody Pt, dla elementu CPE wartości Q wahają się między 27 a 68 nF s^{n-1} zaś wartości n od 0.73 do 0.91. Wykazano, że pojemność warstwy podwójnej na granicy faz Pt|YSZ może wynosić do $1300 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [16]. Dla elementu CPE, pojemność jaką reprezentuje, wyrażona jest równaniem [17]:

$$C = R_e^{(1-n)/n} Q^{1/n} \quad (5.1)$$

Posługując się równaniem (5.1) można oszacować pojemność warstwy podwójnej dla użytej w tych pomiarach mikroelektrody z Pt, na podstawie danych uzyskanych w pomiarach spektroskopii impedancyjnej. Pojemność ta wynosi 770-1150 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, a więc nie odbiega od wartości podanej w literaturze. Po nagłej zmianie napięcia ogniwa, Q zmienia się od 13 do 26 nFs^{n-1} a n od 0.75 do 0.83.

Opierając się na proponowanym mechanizmie reakcji w jednokomorowym ogniwie paliwowym może wyjaśnić charakter zależności R_e od różnicy potencjałów między mikroelektrodami z Pt i Au. Zależność ta pokazana została na Rys. 5.9.



Rys 5.9. Zależność R_e od różnicy potencjałów między elektrodami z Pt i Au. Warunki doświadczenia: (□) powietrze atmosferyczne, (○) $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 0.75$, pomiar wykonany przed gwałtowną zmianą napięcia ogniwa, (●) $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)=0.875$, pomiar wykonany po zmianie napięcia ogniwa. Temperatura: 800°C.

Z charakteru zależności pokazanych na Rys. 5.9 wynika, że:

- a) opór R_e jest najwyższy tuż przed gwałtowną zmianą napięcia ogniwa od wartości dodatnich do ujemnych. Opory R_e wyznaczone z danych pomiarowych uzyskanych po zmianie napięcia ogniwa oraz w atmosferze powietrza są o około jeden rząd wielkości niższe.

Oznacza to, że stężenia gazów elektroaktywnych w pobliżu mikroelektrody z Pt są zdecydowanie niższe tuż przed zmianą napięcia ogniwa niż po tej zmianie lub w atmosferze powietrza. Odpowiada to stanom, które przedstawione zostały w Tabeli 2.2, a więc sytuacji gdy na elektrodzie tlen zużywany jest całkowicie w reakcji z CH₄ (Reakcja 3) a nie pojawia się jeszcze wodór wytwarzany w Reakcji 4;

b) minima na zależnościach R_e od różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami pojawiają się dla wartości ok. 0 V, gdy mikroelektroda z Pt znajduje się w atmosferze powietrza i dla wartości ok. -0.5 V po gwałtownej zmianie napięcia ogniwa. Wskazuje to na zmianę charakteru procesu elektrodowego na mikroelektrodzie z Pt. W atmosferze czystego powietrza dominuje oczywiście reakcja elektrody tlenowej, o potencjale standardowym równym ok. 0 V względem stosowanej elektrody porównawczej. Po gwałtownej zmianie napięcia ogniwa zaczyna przeważać reakcja o znacznie niższym potencjale standardowym, którą najprawdopodobniej jest reakcja elektrody wodorowej, powstającej w wyniku rozkładu metanu. Minimum zależności R_e od potencjału elektrody pojawia się wtedy, gdy na przykład, transport cząstek elektroaktywnych wywołujących proces elektrodowy (w tym wypadku półnieskończona dyfuzja liniowa) ma wpływ na proces elektrodowy. Minimum to pojawia się wtedy przy $E_s = E_{1/2} + (RT/nF) \ln(\alpha/1-\alpha)$, gdzie $E_{1/2}$ jest potencjałem półfali a α jest współczynnikiem symetrii [18].

5.4. Dyskusja wyników

Częściowe utlenianie jest jednym z najczęściej wykorzystywanych procesów konwersji metanu do gazu syntezowego. Reakcje częściowego utleniania CH₄ mogą być katalizowane przez wiele różnych substancji, w tym metale szlachetne. Jednym z najbardziej efektywnych katalizatorów jest platyna [19], podczas gdy złoto jest znacznie mniej aktywne [20,21].

Sekwencję reakcji częściowego utleniania [22], dla wzrastającej zawartości metanu w powietrzu podano w Tabeli 5.1 (reakcje nieelektrodowe). Tym reakcjom towarzyszy wytwarzanie pary wodnej i reakcja gazu wodnego. Produkty reakcji nieelektrodowych mogą brać udział w procesach elektrodowych na elektrodach z Pt i Au, których równania zaproponowano w ostatniej kolumnie Tabeli 5.1 (reakcje elektrodowe).

Na początku doświadczenia, dla pierwszego zastosowanego w doświadczeniach stężenia CH₄ odpowiadającego $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 0.25$, reakcję chemiczną opisującą proces elektrodowy zapisano symbolicznie w Tabeli 5.1 pod numerem 1. Ponieważ CO₂ i H₂O są elektrochemicznie obojętne, to jedynym reagentem, który może być zredukowany na

elektrodzie jest O₂. Gdy zawartość CH₄ w powietrzu jest niska, na obydwóch elektrodach, z Pt i Au, dominuje reakcja redukcji tlenu. Stężenie O₂ na elektrodzie z Pt spada ze wzrostem zawartości CH₄, ponieważ platyna jest dobrym katalizatorem dla częściowego utleniania metanu. Na elektrodzie z Pt, pojawia się CO i H₂, kiedy $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) > 0.5$ (Tabela 5.1, Reakcje 3 i 4). Przy braku tlenu przejawia się to nagłą zmianą napięcia ogniwa do wartości ujemnych w porównaniu do potencjału standardowego elektrody tlenowej.

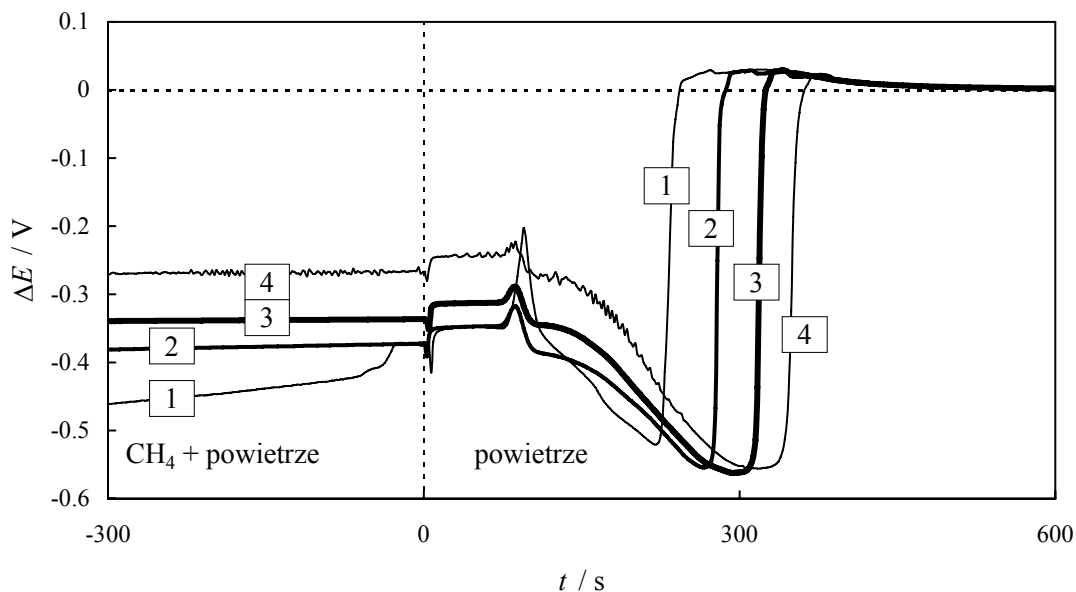
Tabela 5.1. Sekwencja głównych reakcji nieelektrodowych i elektrodowych zachodzących na elektrodach z Pt i Au, wraz ze wzrastającym stężeniem metanu w mieszaninie z tlenem (powietrzem).

Lp.	Elektroda	$p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)$	Reakcja nieelektrodowa	Reakcja elektrodowa
1.	Pt	0.125	$\text{CH}_4 + 8\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$
2.		0.5	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	\updownarrow Nagła zmiana napięcia ogniwa
3.		0.667	$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	
4.		1.0	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
		> 1.0	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	
5.		≥ 0.125	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{C} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{e}^-$
		> 0.5	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	
		> 0.667	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	
6.	Au	≥ 0	mały wpływ reakcji	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$ \updownarrow Potencjał mieszany
7.		≥ 0.125	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
8.		≥ 0.125		$\text{CH}_4 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{CO} + 2\text{e}^-$
9.		≥ 0.125		$\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$

Au nie jest tak dobrym katalizatorem reakcji częściowego utleniania metanu jak Pt. Przez to, nawet przy wysokich stężeniach CH₄, tylko niewielka część O₂ jest zużywana na elektrodzie z Au podczas reakcji zamieszczonej w Tabeli 5.1 pod numerem 7. Au jest również gorszym katalizatorem niż Pt dla reakcji wodoru z tlenem, której produktem jest woda. W efekcie na elektrodzie z Au mogą być wytwarzane niewielkie ilości wodoru, w przeciwieństwie do elektrody z Pt, gdzie w wyniku reakcji pojawia się woda. Równoczesna obecność O₂ i H₂ na elektrodzie z Au powoduje powstanie potencjału mieszanego. Powstający potencjał mieszany może prowadzić do bezpośredniego utleniania metanu na granicy faz Au|YSZ [4,23] (Tabela 5.1, reakcje pod numerami 8 i 9). W związku z tym, potencjał spoczynkowy elektrody Au jest przesunięty w stronę potencjałów ujemnych. To zjawisko tłumaczy dodatnie napięcia ogniwa Pt|YSZ|Au dla niskich stężeń CH₄ w powietrzu.

W zasadzie, stan stacjonarny elektrod gazowych powinien ustalać się bardzo szybko. Trudno jest jednak zrozumieć, dlaczego okres poprzedzający gwałtowną zmianę napięcia ogniwa jest tak długi, zwłaszcza dla niskich temperatur, np. ok. 25 h dla $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 1$ w temperaturze 750°C (Rys. 5.2). Zjawisko to można wyjaśnić osadzaniem się węgla na quasi-punktowych elektrodach (Tabela 5.1, reakcje pod numerem 5) i późniejsze elektroutlenianie tego węgla do CO [24-26].

Po otwarciu naczynia pomiarowego po pomiarze, w szczególności po kilkugodzinnej pracy ogniwa w warunkach skutkujących wysokimi napięciami ujemnymi, łatwo można było zauważyć, że elektrody platynowe (quasi-punktowa elektroda indykatorowa i elektroda pomocnicza) pokryte były grubą warstwą węgla. Węgiel ten może współuczestniczyć w procesach elektrodowych (Tabela 5.1, reakcja pod numerem 5). Potencjał standardowy reakcji pod numerem 5, w temperaturze pomiarów, wynosi ok. -1.0 V [27,28]. Tak więc elektroutlenianie węgla może mieć również swój udział w gwałtownej zmianie napięcia ogniwa do wartości ujemnych. Wskazuje na to dalszy, kilkuset-milivoltowy spadek napięcia ogniwa po zmianie mieszaniny zasilającej ogniwo z CH₄+powietrze na czyste powietrze na końcu doświadczenia (Rys.5.10). Ten dodatkowy spadek napięcia trwał tym dłużej im dłuższy był czas pracy ogniwa po gwałtownej zmianie napięcia do wartości ujemnych, tzn. im dłuższy był czas osadzania się węgla.



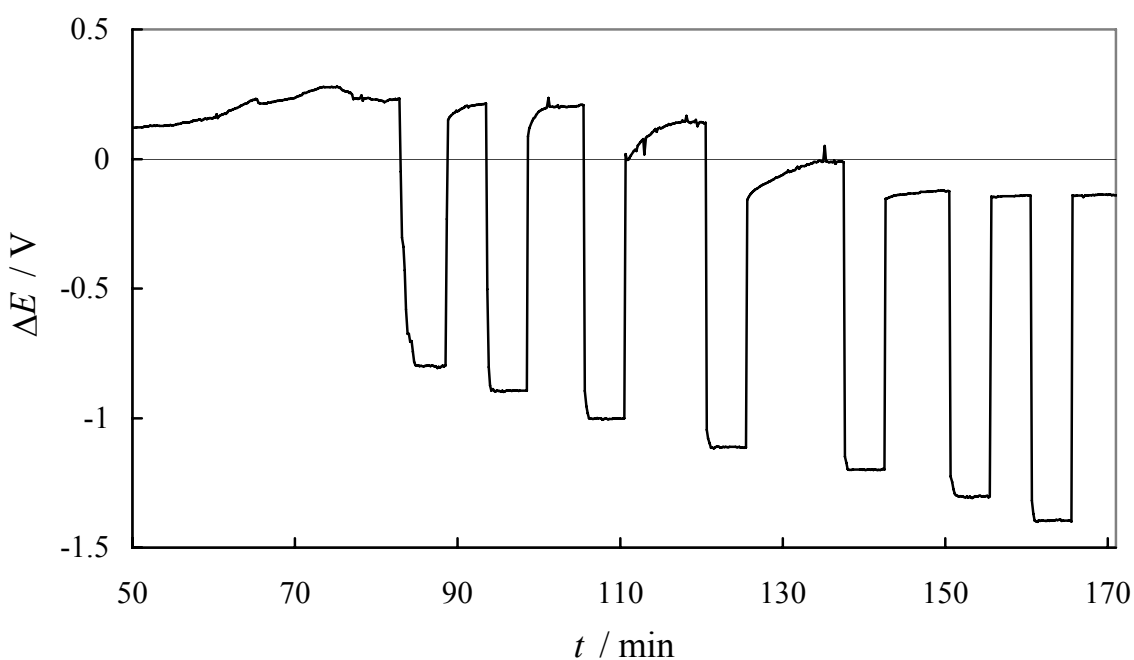
Rys. 5.10 Napięcie ogniwa po zmianie mieszanki zasilającej ogniwo z CH_4 +powietrze na czyste powietrze pod koniec trwania doświadczenia.

Reakcje zebrane w Tabeli 5.1 mogą tłumaczyć zależność R_e dla elektrody Pt przedstawioną na Rys. 5.9. W atmosferze powietrza zachodzą tylko procesy charakterystyczne dla elektrody tlenowej. Z tego powodu, wartości R_e osiągają minimum przy $\Delta E \cong 0\text{V}$. Po wprowadzeniu mieszanki CH_4 +powietrze i tuż przed gwałtowną zmianą napięcia ogniwa w pobliżu elektrody z Pt prawie nie ma O_2 , H_2 , i CO , które są aktywne w reakcjach elektrodowych. Stąd wysokie wartości R_e . Po gwałtownej zmianie napięcia ogniwa, przy elektrodzie pojawia się CO , H_2 i prawdopodobnie C , które mogą uczestniczyć w procesach elektrodowych. Tak więc gwałtowna zmiana napięcia ogniwa jest wynikiem zmiany mechanizmu reakcji elektrodowych zachodzących na granicy faz $\text{Pt}|\text{YSZ}$. W warunkach standardowych potencjały ostatnio rozpatrywanych reakcji względem standardowej elektrody tlenowej wynoszą ok. -1.0V w zakresie temperatur stosowanych w tej pracy [27,28]. To tłumaczy, dlaczego minimum R_e przesuwa się do bardziej ujemnych potencjałów i pojawia się przy $\Delta E \cong -0.5\text{V}$.

Wystąpienie gwałtownej zmiany napięcia ogniwa przy wyższych wartościach stosunku $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)$ dla niższych temperatur może być związane ze spadkiem szybkości reakcji w tym zakresie temperatur.

Na Rys.5.1, przedstawiającym zależności napięcia ogniwa ΔE od składu mieszanki zasilającej, widać bardzo wyraźnie, że gwałtowna zmiana napięcia ogniwa do wartości ujemnych ma miejsce dla tym niższej zawartości metanu w powietrzu im wyższa jest

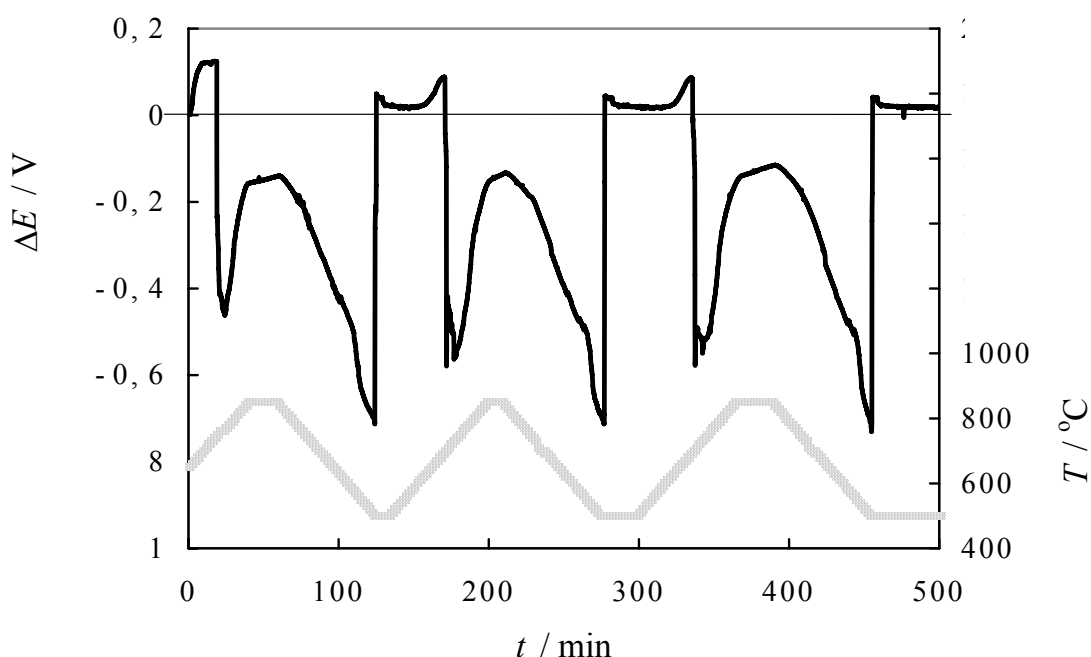
temperatura pracy ogniwa. Można to wyjaśnić wzrastającą wraz z temperaturą szybkością reakcji częściowego utleniania metanu na katalizatorze platynowym (Tabeli 5.1, reakcja po numerem 1). Przyspieszenie tej reakcji może być wywołane również na innej drodze, poprzez polaryzację katalizatora platynowego w kontakcie z elektrolitem YSZ. Zjawisko to znane jest w literaturze jako tzw. efekt NEMCA (ang. Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) lub promocja elektrochemiczna (ang. electrochemical promotion) [29-31]. W trakcie doświadczeń z jednokomorowym ogniwem paliwowym Pt|YSZ|Au, podjęte zostały próby sprawdzenia wpływu krótkotrwałej polaryzacji mikroelektrody z Pt na napięcie ogniwa. Spodziewano się, że polaryzacja mikroelektrody z Pt wywoła zmianę napięcia ogniwa do wartości ujemnych dla niższych stężeń CH_4 niż zazwyczaj było to obserwowane. Na Rys.5.11 przedstawione zostały wyniki takiej próby, przeprowadzone w temperaturze 800°C .



Rys.5.11 Wpływ krótkotrwałej polaryzacji elektrody Pt na napięcie ogniwa. Temperatura: 800°C , ogniwo było zasilane mieszaniną CH_4 +powietrze o składzie: $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 0.75$.

Ogniwo zasilane było mieszaniną CH_4 +powietrze o wzrastającej stopniowo zawartości metanu aż do momentu gdy odpowiadała ona stosunkowi $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 0.75$. Wtedy rozpoczęto polaryzację elektrody Pt pięciominutowymi impulsami stałonapięciowymi, począwszy od -0.8 V . Każdy następny impuls miał potencjał niższy od poprzedniego o 0.1 V , aż do osiągnięcia napięcia -1.4 V . Impulsy rozdzielone były 10-cio minutowym okresem

oczekiwania, w czasie którego notowano napięcie ogniwa rozwartego, niespolaryzowanego impulsem zewnętrznym. Z wykresu widać, że rzeczywiście, po polaryzacji impulsem -1.2 V , napięcie ogniwa spadło do wartości ok. -0.2 V i pozostało na tym poziomie do końca doświadczenia. Choć przedstawione obserwacja dowodzą słuszności przeprowadzonego rozumowania, to jednak licznie przeprowadzone próby wykazały, że przedstawiony efekt występuje w sposób dość nieregularny i obejmuje tylko bardzo wąski zakres stężeń metanu ($p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) \cong 0.75$). Poniżej tego zakresu nie da się go wywołać nawet impulsami o potencjale równym aż -2.0 V , zaś powyżej niego zmiana napięcia następuje, co oczywiste, samoistnie.



Rys. 5.12. Efekt pamięci termicznej YSZ w jednokomorowym ogniwie paliwowym.

W literaturze, można spotkać się również ze zjawiskiem opisywanym jako termiczny efekt pamięci elektrolitu YSZ (ang. thermal memory) [32-34]. Zjawisko to polega z grubsza na tym, że nawet po schłodzeniu elektrolitu o kilkaset stopni, cechuje się on dalej reaktywnością nabytą w wyższych temperaturach. W szczególności dotyczy to półogniwa $\text{Pt}|\text{YSZ}$ w atmosferze tlenu. W podjętej próbie wyznaczono temperaturę, w której pojawia się gwałtowna zmiana napięcia ogniwa do wartości ujemnych przy ogrzewaniu ogniwa i temperaturę w jakiej napięcie to wzrasta do wartości dodatnich przy schładzaniu ogniwa (swoisty efekt „histerezy temperaturowej”). Stężenie metanu w mieszaninie zasilającej ogniwo odpowiadało $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 0.625$. Przeprowadzono trzy cykle ogrzewania-

schładzania i dla każdego z nich otrzymano bardzo podobne wyniki, które przedstawiono na Rys. 5.12. Wynika z nich, że obserwowana „histereza temperaturowa” wynosi ponad 200 °C. Wskazuje to na występowanie termicznego efektu pamięci również w układzie jednokomorowego ogniwa paliwowego Pt|YSZ|Au zasilanego mieszaniną metanu i powietrza.

5.5. Wnioski

1. Przetestowano model jednokomorowego ogniwa paliwowego, które składało się z dwóch mikroelektrod z Pt i Au oraz elektrolitu z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (o zawartości 8% Y_2O_3). Przeanalizowano zależności napięcia ogniwa oraz impedancji elektrod w funkcji temperatury oraz stężenia CH_4 w powietrzu. W pomiarach zastosowano quasi-punktowe elektrody metalowe, które pozwoliły na uzyskanie informacji o kinetyce procesów elektrodowych. Wykazano, że przy wzrastającym stężeniu CH_4 w mieszaninie z powietrzem, w pewnym momencie obserwowana jest gwałtowna zmiana napięcia ogniwa z wartości dodatnich na ujemne. Efekt ten może być wyjaśniony różnymi aktywnościami katalitycznymi Pt i Au względem reakcji częściowego utleniania metanu. Powodują one, że na elektrodzie z Au, nawet dla wysokich stężeń CH_4 , stale dominuje reakcja elektrody tlenowej, podczas gdy na elektrodzie z Pt stężenia elektroaktywnych gazów (tlenu i wodoru wytworzonego z CH_4) zmieniają się. Stężenia te są najmniejsze tuż przed gwałtowną zmianą napięcia ogniwa z wartości dodatnich na ujemne. Także węgiel, osadzający się na elektrodach Pt, może ulegać elektroutlenianiu podczas pracy ogniwa.
2. Przebadano również wpływ krótkotrwałych polaryzacji elektrody z Pt oraz cyklicznych zmian temperatury na pracę ogniwa (odpowiednio, efekt NEMCA oraz termiczny efekt pamięci). Wykazano, że o ile efekt NEMCA nie ma istotnego wpływu na zachowanie się badanego ogniwa, to „histereza temperaturowa”, określana jako wpływ temperatury na napięcie ogniwa w trakcie jego ogrzewania i schładzania, wynosi aż 200 °C.

Literatura cytowana

- [1] P. Moseley, D. Williams, Nature, 463 (1990) 23.
- [2] K. Asuno, T. Hibino, H. Iwahara, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 3241.
- [3] T. Hibino, Y. Kuwahara, S. Wang, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2821.
- [4] T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, Solid State Ionics, 127 (2000) 89.
- [5] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokunu, S.-I. Yosida, M. Sano, J. Electrochem.

- Soc., 147 (2000) 2888.
- [6] T. Jacobsen, L. Bay, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2177.
- [7] L. Bay, T. Jacobsen, *Solid State Ionics*, 93 (1997) 201.
- [8] T. Jacobsen, B. Zachar-Christansen, L. Bay, M. Juhl Jorgensen, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1019.
- [9] N. Bonanos, B.C.H. Steele, P. Butler, w *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*, ed. J. R. Macdonald (John Willey & Sons, New York, 1987), s. 191.
- [10] N. Matsui, M. Takigawa, *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 926.
- [11] T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, and T. Kawada, *Solid State Ionics*, 86–88, 1259 (1996).
- [12] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 47.
- [13] S. Onuma, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, H. Inaba, H. Tagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 920.
- [14] G. O. Lauvstad, R. Tunold, S. Sunde, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) E506.
- [15] B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 49 (1991) 139.
- [16] L.S. Wang, S.A. Barnett, *J. Electrochem. Soc. Lett.*, 139 (1992) L89.
- [17] T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, L. Ray, S. Skaarup, w *17th Riso Int. Symp. on Materials Science*, Roskilde (Denmark), 1996.
- [18] A. Lasia, w *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. B.E. Conway, J. Bockris, R. White, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, t. 32, s. 143.
- [19] P.M. Tornaiainen, X. Chu, L.D. Schmidt, *J. Catal.*, 146 (1994) 1.
- [20] M.A. Kahlich, A. Gasteriger, R. Behm, *J. Catal.*, 171 (1997) 93.
- [21] G. Bethe, H. Kung, *Appl. Catal. A*, 194 (2000) 43.
- [22] J.R. Rostrup-Nielsen, K. Aasberg-Petersen, w *Handbook of Fuel Cells-Fundamental, Technology and Applications*, ed. W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, JohnWiley and Sons, Ltd., 2003, t. 3, s. 159.
- [23] W.J. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 21.
- [24] T.M. Gür, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 29 (1990) 766.
- [25] T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2621.
- [26] S. Onuma, A. Kaimai, K.-I. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Inaba, H. Tagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 920.
- [27] K. Sasaki, Y. Teraoka, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A885.
- [28] J.R. Selman, H.C. Maru, w *Advances in Molten Salt Chemistry*, ed. G. Mamantov, J.

Bronstein, Plenum Press, New York, 1981, t. 4, s. 176.

[29] A.D. Frantzis, S. Bebelis, C. G. Vayenas, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 863.

[30] C. G. Vayenas, S.I. Bebelis, *Solid State Ionics*, 94 (1997) 267.

[31] C. G. Vayenas, S.I. Bebelis, I. V. Yentekakis, *Catalysis Today*, 11 (1992) 303.

[32] T. Jacobsen, L. Bay, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2177.

[33] L. Bay, T. Jacobsen, *Solid State Ionics*, 93 (1997) 201.

[34] A. J. McEvoy, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 159.

6. Mechanizm i kinetyka elektrody tlenowej $O_2 | Pt | Nafion$

6.1. Wstęp

Największe udziały w spadku sprawności polimerowego ogniwa paliwowego (PEMFC) mają polaryzacja aktywacyjna katody oraz polaryzacja omowa wywołana opornością elektrolitu [1-3]. Z tych przyczyn, w czołowych ośrodkach badawczych na świecie prowadzone są intensywne prace, których celem jest poprawa parametrów pracy ogniwa PEMFC, poprzez zastosowanie nowych, lepszych i tańszych elektrolitów polimerowych oraz katalizatorów elektrodowej redukcji tlenu.

Najczęściej stosowanym elektrolitem w niskotemperaturowych ogniach paliwowych z membraną protonowymienną jest polimer, którego główny łańcuch utworzony jest z politetrafluoroetylu z sulfonową grupą funkcyjną. Na rynku komercyjnym są dostępne różne odmiany tego elektrolitu pod takimi nazwami handlowymi jak Nafion, Aciplex-S, Flemion, Dow i BAM [1-3]. Chronologicznie, pierwszy w tej grupie został wyprodukowany Nafion (Dupont), którego właściwości zostały szerzej omówione w Części 2.1.2. Nafion stanowi, w pewnym sensie, elektrolit standardowy, do którego porównuje się właściwości innych elektrolitów polimerowych.

Powszechnie stosowanym katalizatorem w niskotemperaturowych ogniach paliwowych, w tym PEMFC, jest platyna. Dla obniżenia kosztów wytwarzania tych ogni, wprowadza się ją w formie zdyspergowanej do warstwy powierzchniowej porowatych elektrod węglowych znajdujących się w bezpośrednim kontakcie z elektrolitem. Platyna uważana jest za standardowy katalizator dla polimerowych ogni paliwowych.

Badania bezpośredniej redukcji tlenu na granicy faz $Pt | stały elektrolit polimerowy$ zostały podjęte w latach 1990tych [4-12]. „Bezpośrednio” oznacza w tym kontekście, że układ pomiarowy nie zawierał innych, oprócz wymienionych, substancji uczestniczących pośrednio lub bezpośrednio w analizowanym procesie. Z reguły, w doświadczeniach używane były mikroelektrody z Pt o średnicy równej albo 50 albo 100 μm . Stosowane w pomiarach różnorodnie elektrochemiczne techniki pomiarowe, pozwalały na wyznaczenie:

- parametrów kinetycznych elektrodowej redukcji tlenu,
- wielkości transportowych dla tlenu rozpuszczonego w membranie polimerowej,
- wybranych wielkości fizyko-chemicznych charakteryzujących membranę.

Pomiary te wykonywane były dla różnych ciśnień cząstkowych tlenu (1 do 5 barów) w zakresie temperatur 25 - 90°C. Ten typ pomiarów jest szczególnie przydatny dla testowania nowych rodzajów membran polimerowych dla PEMFC; tak wykonane badania pozwalają bowiem na uzyskanie wielu informacji na temat właściwości membrany bez konieczności budowy drogiego modelu laboratoryjnego ogniwa paliwowego.

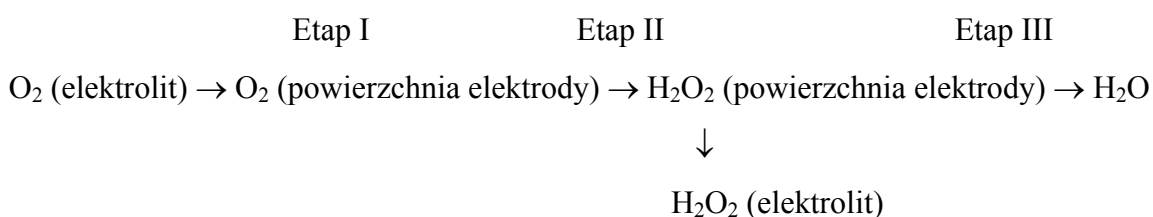
Celem przedstawionej w tym rozdziale pracy była weryfikacja metodologii stosowanie mikroelektrod do analizy procesów zachodzących na granicy faz Pt|elektrolit polimerowy. W żadnym z wcześniej przeprowadzonych badań [4-12], nie używano elektrod o różnych średnicach, doświadczenia wykonywano stosując tylko jeden rodzaj (wymiar) elektrody. W tej pracy zastosowano elektrody o średnicach w zakresie od 0.02 do prawie 1 mm, jednym z jej celów było określenie wpływu wielkości elektrody na otrzymane wyniki. Doświadczenia przeprowadzone były w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem cząstkowym tlenu równym 1.0 bar, dla elektrolitu z Nafionu, całkowicie nasyconego wodą.

6.1.1. Elektrodowa redukcja tlenu w elektrolicie polimerowym

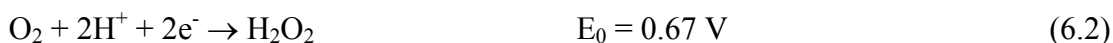
Redukcja tlenu w elektrolicie polimerowym zachodzi w kilku etapach. Mechanizm tej reakcji nie jest całkowicie zrozumiany do dziś. Ogólne równanie reakcji ma postać:



Dla elektrolitów wodnych o odczynie alkalicznym postulowane są następujące etapy reakcji (6.1) [13]:



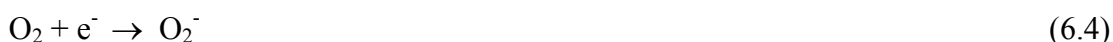
Natomiast w środowisku kwaśnym, odpowiadającym elektrolitowi polimerowemu, w trakcie redukcji tlenu prawdopodobnie tworzy się nadtlenek wodoru [2]:



Sekwencja reakcji (6.2) i (6.3) jest jedną z możliwości realizacji sumarycznego procesu (6.1).

W przypadku elektrolitów polimerowych postuluje się również następującą etapy reakcji:

- *Etap I:* adsorpcja i jonizacja tlenu na elektrodzie Pt



- *Etap II:* powstawanie nadtlenu wodoru



- *Etap III:* rozkład nadtlenu wodoru w elektrolicie



Dopuszcza się również rozkład zaadsorbowanego na powierzchni elektrody nadtlenu wodoru:



albo alternatywnie reakcję elektrodową przebiegającą zgodnie z równaniem:



Tlen, który jest chemisorbowany na powierzchni platyny może ulegać desorpcji:



zaś tlen cząsteczkowy, który powstaje podczas takiej reakcji (6.9) może reagować jeszcze raz z protonem H^+ .

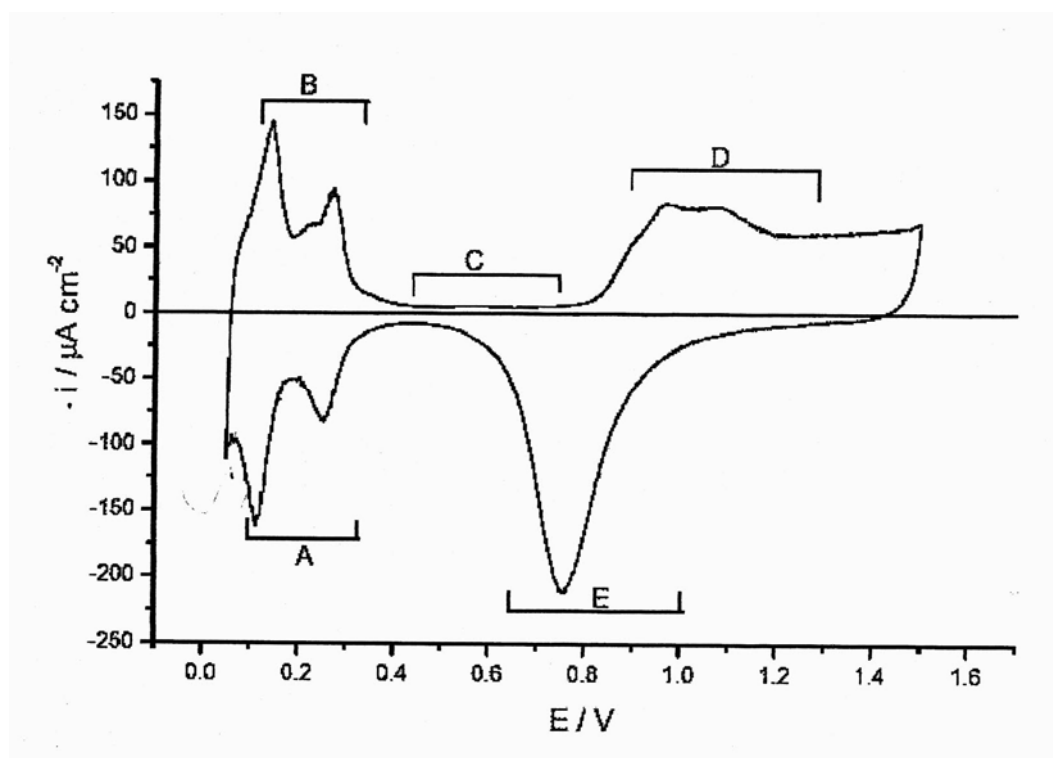
6.1.2. Procesy zachodzące na elektrodzie platynowej bez udziału tlenu w kwaśnym elektrolicie wodnym.

Otrzymywane w takich warunkach zależności stanowią o tle, na które nakłada się sygnał pochodzący od badanej reakcji elektrody tlenowej. Na Rys. 6.1 przedstawiono przykładową krzywą uzyskaną metodą chronowoltamperometrii cyklicznej dla elektrody platynowej

zanurzonej w 1 M roztworze wodnym H_2SO_4 w warunkach beztlenowych [14]. Dla pozbycia się resztek tlenu rozpuszczonego w roztworze, został on przepłukany gazem obojętnym przed doświadczeniem. Atmosfera tego gazu była utrzymywana również nad układem w trakcie wykonywania pomiaru.

Zakres potencjałów nakładanych na elektrodę został na wykresie podzielony na obszary, w obrębie których zachodzą charakterystyczne grupy procesów. W obszarze A i B widoczne są piki chronowoltamperometryczne odpowiadające redukcji jonów hydroniowych z wytworzeniem wodoru zaadsorbowanego na powierzchni metalu i wody (obszar A) oraz utleniania zaadsorbowanego wodoru (obszar B). Dla bardziej dodatnich potencjałów (obszar C), prawie nie obserwuje się przepływu prądu, świadczy to o braku istotnych reakcji elektrodowych w tym zakresie potencjałów.

Powyżej 0.8 V ma miejsce formowanie się tlenków platyny (obszar D). Po zmianie kierunku polaryzacji w obszarze E widoczny jest symetryczny pik prądowy odpowiadający procesowi redukcji tej warstwy tlenkowej.



Rys. 6.1. Krzywa woltametrii cyklicznej dla elektrody z Pt w 1 M roztworze wodnym H_2SO_4 w atmosferze gazu obojętnego. Szybkość nakładania potencjału: 5 mV/s [14].

6.2. Część doświadczalna.

6.2.1. Przygotowanie membrany z Nafionu

Elektrolit protonowy stanowiła membrana z Nafionu 117, wyprodukowanego przez firmę Dupont. Przed zmontowaniem badanego ogniwa, membranę tę poddawano następującej procedurze przygotowawczej [9]:

- najpierw, w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych, zanurzono ją w 3% roztworze wodnym H_2O_2 ($80^\circ C$) przez ok. 2 godziny,
- w ciągu kolejnych dwóch godzin była ona umieszczona w 15% roztworze wodnym H_2SO_4 o temperaturze $100^\circ C$. Po wyjęciu z tej kąpieli, elektrolit był przemywany dejonizowaną wodą,
- tak oczyszczona membrana była przechowywana w ciemności w dejonizowanej wodzie do dnia eksperymentu,
- tuż przed umieszczeniem jej w ogniwie, w celu podniesienia stężenia jonów wodorowych, pozostawiono ją na okres 30 minut w 70% roztworze wodnym HNO_3 w temperaturze $80^\circ C$.

6.2.2. Budowa układu pomiarowego

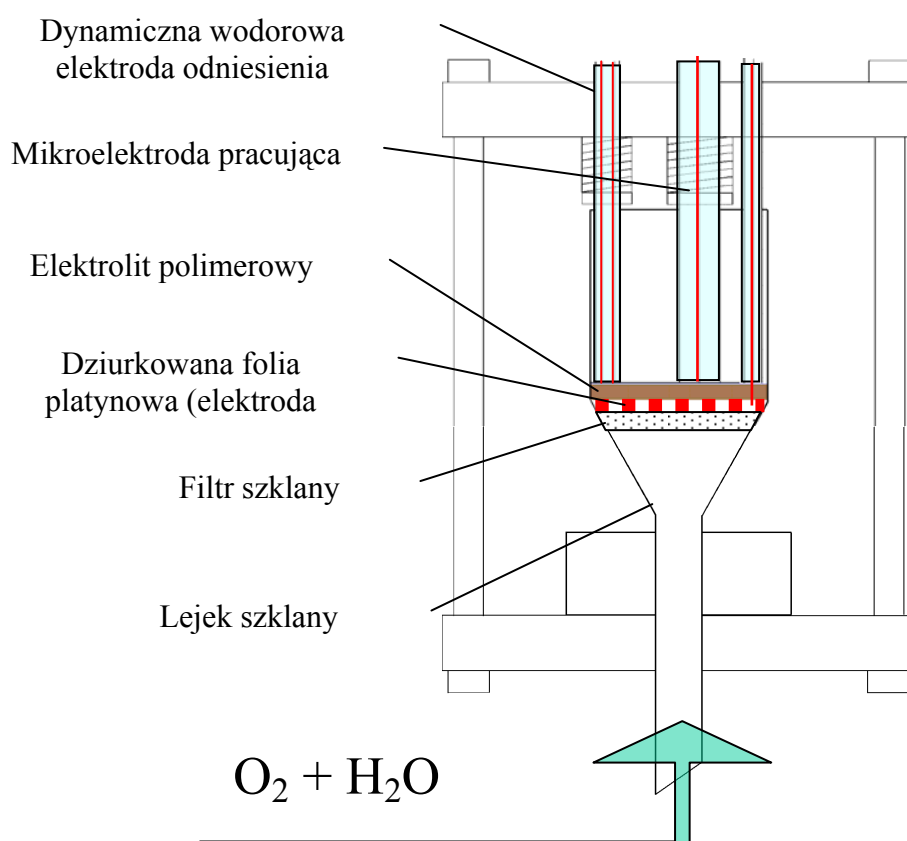
W trakcie doświadczeń używano klasycznego trójelektrodowego układu pomiarowego. Schemat takiego układu jest pokazany na Rys.6.2. Układ ten składał się z elektrody pracującej i przeciwelektrody, umieszczonych po przeciwległych stronach polimerowego elektrolitu. Potencjały były mierzone względem dynamicznej elektrody wodorowej (ang. Dynamic Hydrogen Electrode: DHE). Szczegółowe opisy elementów ogniwa przedstawione zostały poniżej.

6.2.2.1. Elektroda pracująca

Elektrodę pracującą stanowił drut platynowy (producent: Mennica, Polska) wtopiony w grubościenną szklaną kapilarę. Koniec tej kapilary, a wraz z nią drut platynowy, został zszlifowany a następnie wypolerowany przy użyciu karborundowego papieru ściernego o wielkości ziarna 800, 1500 oraz 4000 a następnie pasty zawierającej drobiny diamentu o średnicy 3 i 1 μm (spray, produkt firmy Struers, Dania). W ten sposób uzyskano płaską elektrodę metalową w kształcie koła, osłoniętą izolatorem szklanym.

W dotąd opublikowanych pracach o redukcji tlenu na mikroelektrodach z Pt w elektrolicie polimerowym, wyniki uzyskane były wyłącznie na elektrodzie o jednym tylko wymiarze, np. o średnicy 50 (lub 100) μm . W tych pomiarach używano dziewięciu elektrod o średnicach wynoszących od ok. 0.02 do 1 mm. W związku z tym, w przedstawionej pracy możliwe było określenie wpływ wielkości elektrod na charakterystykę otrzymanego sygnału. Parametry elektrod pracujących, użytych w opisanych poniżej pomiarach, zostały podane w Tabeli 6.1.

Po wypolerowaniu, przed umieszczeniem w naczyniu pomiarowym, powierzchnie elektrod były oczyszczane w gorącym kwasie azotowym przez ok. 30 minut. Po ich wypłukaniu przechowywano je w dejonizowanej wodzie do czasu zamontowania w ogniwie.



Rys.6.2. Schematyczny rysunek układu pomiarowego

6.2.2.2. Elektroda odniesienia

W pomiarach stosowano dynamiczną elektrodę wodorową, dostosowaną do pomiarów w elektrolicie polimerowym. DHE została skonstruowana w następujący sposób: dwa

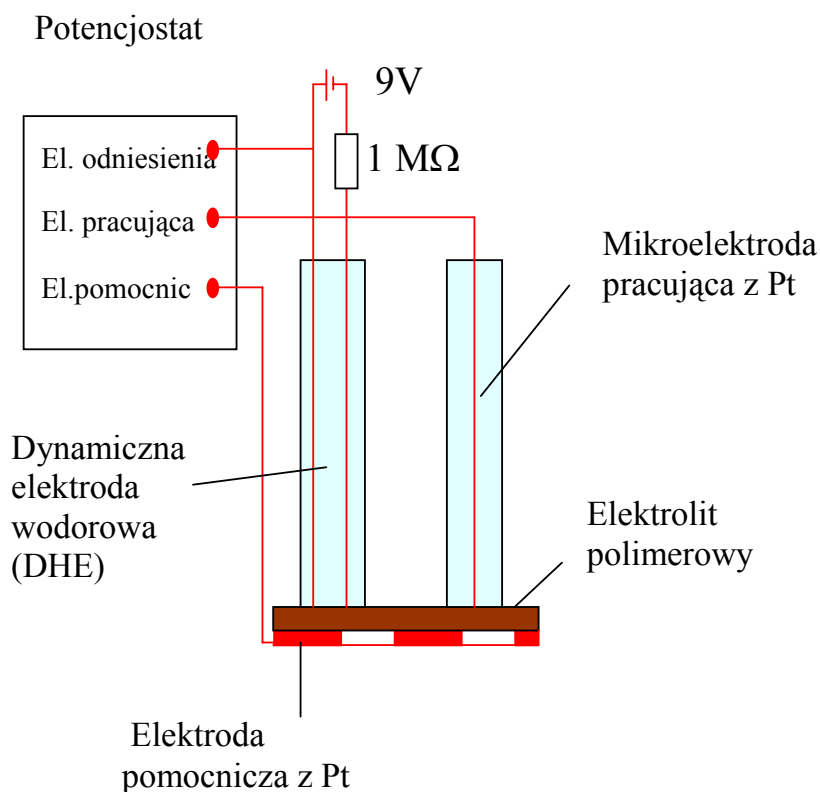
platynowe druty o średnicy 100 μm zostały zatopione w dwudrożnej kapilarze szklanej; następnie koniec kapilary został tak zeszlifowany, że powstały dwie odizolowane od siebie koliste elektrody z Pt. Te elektrody były następnie pokryte galwanostatycznie czernią platynową. Elektroliza prowadzona była w kwasie chloroplatynowym przez ok. 10 minut prądem o natężeniu 1 mA. W końcu, powierzchnie elektrod pokrywano roztworem alkoholowym Nafionu (Aldrich) i po jego wysuszeniu montowano w ogniwie.

Tabela. 6.1. Elektrody pracujące z Pt użyte w doświadczeniach

Lp.	Średnica / mm	Pow. / mm^2
1	0.95	0.709
2	0.5	0.196
3	0.34	0.090
4	0.33	0.083
5	0.1	0.0079
6	0.1	0.0079
7	0.1	0.0079
8	0.05	0.0020
9	0.021	0.00035

Tak skonstruowaną elektrodę, w kontakcie z elektrolitem polimerowym, obciążano przez opornik 1 $\text{M}\Omega$ prądem pochodzącym z baterii typu 6F22 (9V). Układ ten wymuszał przepływ prądu elektrycznego między drutami platynowymi elektrody odniesienia. Do drutu platynowego przyłączonego do ujemnego bieguna baterii dopływały z Nafionu jony H^+ i redukowały się do wodoru, który adsorbował się na czerni platynowej. W efekcie, ustalał się na niej stan quasi-stacjonarny, zbliżony do stanu równowagi na standardowej gazowej elektrodzie wodorowej. Względem tak skonstruowanej elektrody odniesienia mierzone były potencjały elektrody pracującej w trakcie pomiaru.

Schematyczny rysunek układu pomiarowego, obrazującego położenie elektrody odniesienia, elektrody pracującej i przeciwelektrody, a także połączeń tych elektrod z potencjostatem, pokazane zostały na Rys. 6.3.



Rys. 6.3. Schematyczne przedstawienie elektrody odniesienia i jej połączeń z potencjostatem, elektrodą pracującą i przeciwelektrodą oraz elektrolitem

6.2.2.3. Przeciwelektroda

Przeciwelektrodę stanowiła perforowana folia platynowa o wymiarach 30 mm x 20 mm x 0.3 mm. Kontakt elektryczny z tą elektrodą zapewniał przyspawany do niej drut platynowy o średnicy 0.5 mm. Przed doświadczeniem, folia platynowa została pokryta niewielką ilością roztworu Nafionu w wyższych alkoholach, który po wysuszeniu tworzył cienką warstwę polimeru. Warstwa ta poprawiała kontakt elektryczny między przeciwelektrodą a elektrolitem polimerowym. Gaz był doprowadzany do membrany polimerowej przez szklany filtr lejka i otwory w przeciwelektrodzie.

6.2.3. Wyposażenie elektroniczne

Pomiary były prowadzonym przy użyciu elektrochemicznego zestawu AUTOLAB z potencjostatem PGSTAT-30 (Utrecht - Holandia). Program producenta sterujący pracą stacji

elektrochemicznej umożliwia stosowanie różnorodnych elektrochemicznych metod badawczych oraz ich kombinacji.

Pomiary wykonano zazwyczaj w atmosferze czystego tlenu dostarczanego do naczynia z prędkością 10-20 ml/minutę, którą regulowano za pomocą elektronicznego przepływomierza (Betaerg, Polska).

6.2.4. Procedura eksperymentalna

Cały układ pomiarowy był zazwyczaj montowany 12-15 godzin przed rozpoczęciem pomiarów. Elektrody w naczyniu pomiarowym były dociskane do stałej membrany polimerowej za pośrednictwem sprężyn, których napięcia kontrolowano za pomocą nakrętek motylkowych nakręcanych na trzy gwintowane prowadnice. Gaz wprowadzony do ogniwa był nawilżany w płuczce z dejonizowaną wodą. Pomiary prowadzone były w temperaturze otoczenia, nawilżacz zaś umieszczony był w termostacie, wewnątrz którego utrzymana była temperatura 50-55°C. Przed rozpoczęciem doświadczenia, membrana była nawilżana za pośrednictwem gazu przepływającego przez naczynie w okresie 12-15 godzin. W tym okresie, elektroda pracująca polaryzowana była cyklicznie impulsami chronowoltamperometrycznymi w zakresie od 0.1 do 1.4 V z prędkością zmiany potencjału 100 mV/s. Skanowanie elektrody przed pomiarem usuwa z jej powierzchni zanieczyszczenia, w rezultacie zdecydowanie podnosząc jakość otrzymywanego impulsu. Potencjał elektrody pracującej był mierzony okresowo dla sprawdzenia czystości układu elektrochemicznego; wynosił on zazwyczaj 1.00 ± 0.05 V.

6.3. Wyniki i dyskusja pomiarów

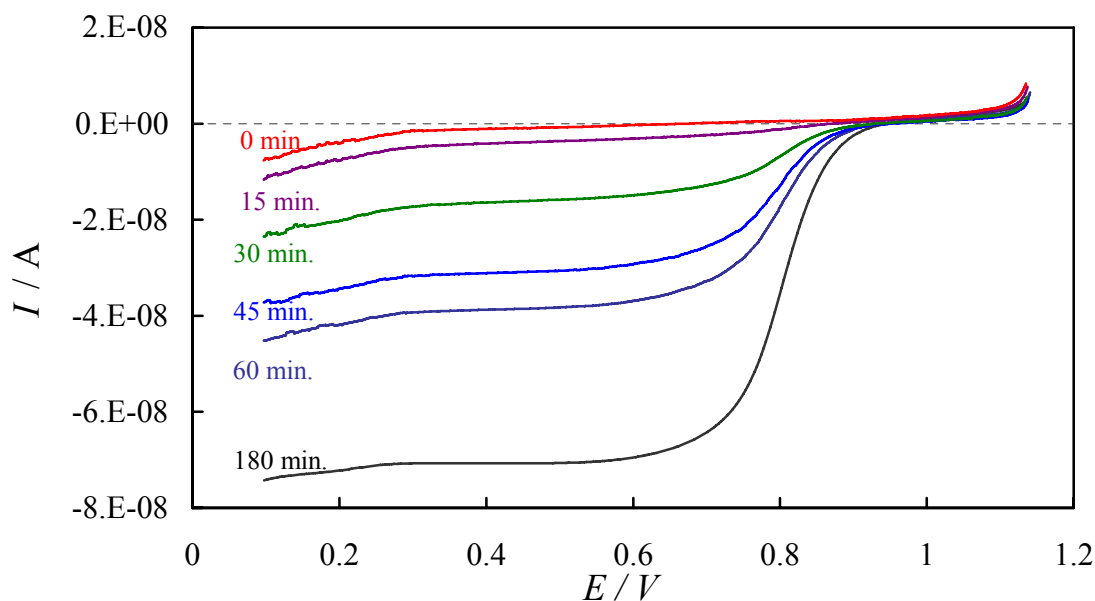
W pomiarach wykorzystywano trzy podstawowe elektrochemiczne metody pomiarowe, a mianowicie woltametrię liniową (ang. Linear Scan Voltammetry: LSV), chronoamperometrię (ang. chronoamperometry: CA) i elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy: EIS). Serie pomiarowe były zwykle poprzedzane badaniami chronowoltamperometrycznym. Dla jednoznacznego zidentyfikowania impulsu prądowego pochodzącego od redukcji tlenu zostało przeprowadzone następujące doświadczenie:

- najpierw do naczynia został wprowadzony argon w celu usunięcia z membrany rozpuszczonego w niej tlenu,

- później, wprowadzono ponownie tlen do naczynia i rozpoczęto systematyczny zapis krzywych woltametrycznych.

W trakcie doświadczenia używano mikroelektrodę Nr 5 (Tabela 6.1) o średnicy 100 μm . Szybkość zmiany potencjału wynosiła 5 mV/s.

Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 6.4.

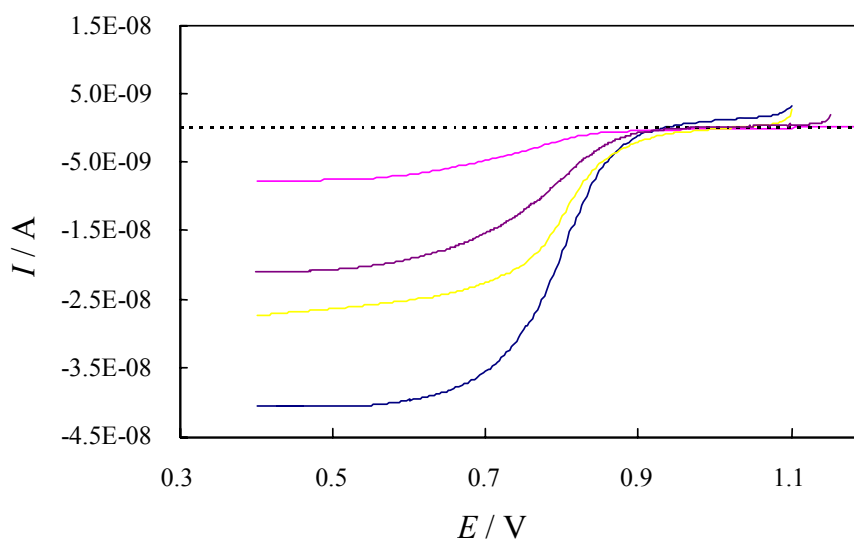


Rys. 6.4. Wpływ czasu nasycania membrany tlenem na przebieg krzywych chronowoltametrycznych. Mikroelektroda z Pt o średnicy 100 μm , szybkość zmiany potencjału: 5 mV/s.

Po wprowadzeniu tlenu do naczynia, w zakresie potencjałów od 0.9 do 0.6 V pojawia się odpowiedź prądowa w kształcie fali, której wysokość wzrasta wraz z upływem czasu. Po ok. 3 godzin, jej wysokość ustalała się; oznaczało to, że membrana z Nafionu została nasycona tlenem. Dla potencjałów poniżej 0.5 V, prąd tej fali osiąga stałą wartość. Ta stała wartość jest przypisywana prądowi granicznemu, który jest cechą charakterystyczną dla krzywych chronowoltamperometrycznych otrzymanych na mikroelektrodach o średnicach $d \leq 100 \mu\text{m}$ skanowanych z bardzo niską szybkością zmiany potencjału (poniżej 10 mV/s). W tym miejscu należy podkreślić, że odpowiedź prądowa elektrody jest wynikiem nakładania się prądów redukcji tlenu i tlenków platyny znajdujących się na powierzchni elektrody. Występowanie prądu granicznego dla odpowiednio małych mikroelektrod przy niskich wartościach skanowania, jest ważnym kryterium czystości układu i poprawności jego działania.

6.3.1 Woltametria liniowa

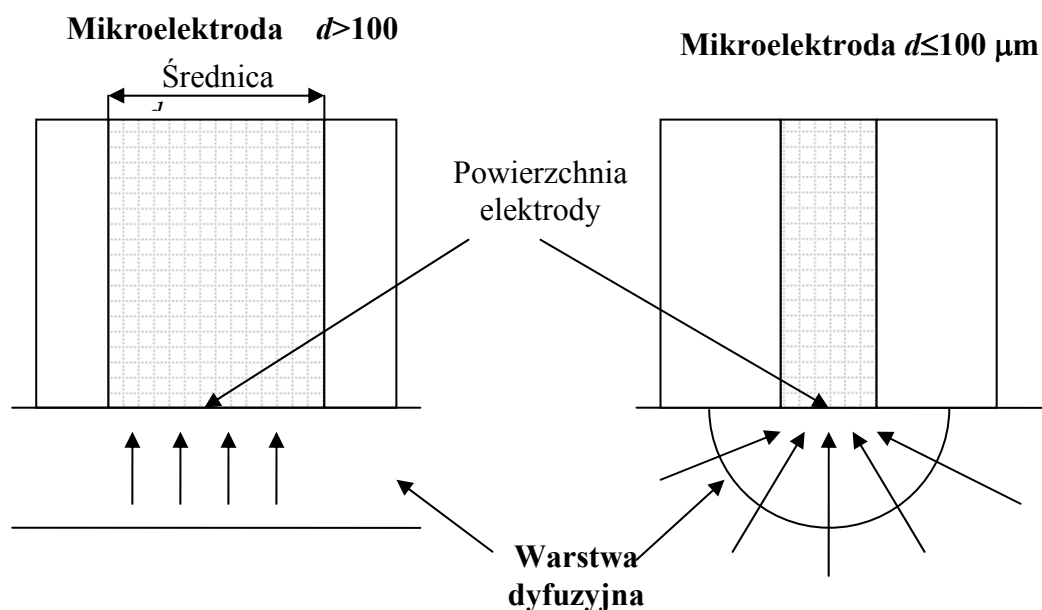
Jak wspomniano wcześniej, prąd graniczny pojawia się tylko dla niskich szybkości skanowania (ok. 5 V/s) i wyłącznie dla mikroelektrod o średnicach poniżej 100 μm (Rys. 6.5).



Rys. 6.5. Krzywe woltametryczne dla mikroelektrod o średnicach: 21 μm (linia różowa), 50 μm (linie fioletowa i żółta) i 100 μm (niebieska linia). Szybkość zmiany potencjału: 2 mV/s.

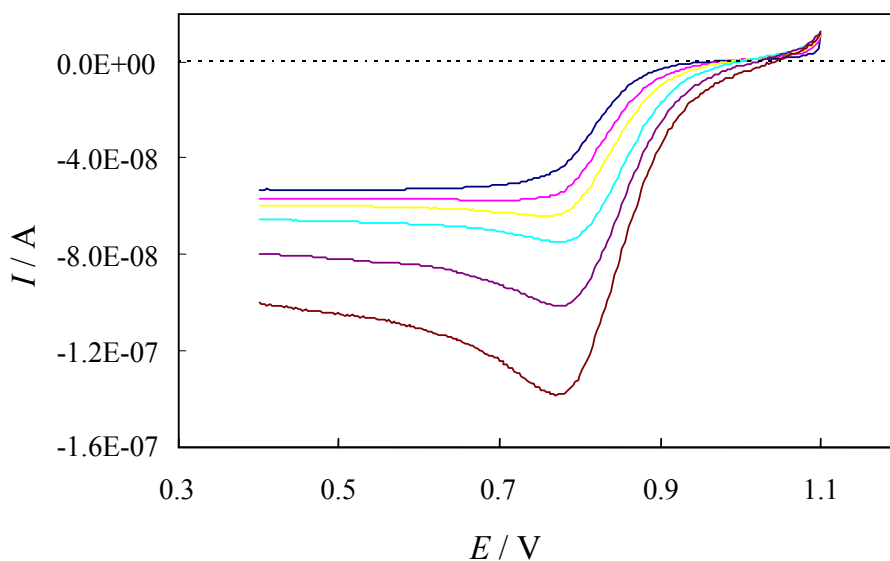
Ta właściwość krzywych chronowoltamperometrycznych nie występowała z dwóch powodów zarówno w zakresie wyższych szybkościach zmiany potencjału jak też dla mikroelektrod o średnicach $d > 100 \mu\text{m}$, użytych w tej pracy:

- (a) prąd przypisany redukcji tlenków platyny jest relatywnie dużo wyższy gdy stosowane są wysokie szybkości skanowania (jest to proces powierzchniowy) niż prąd pochodzący od redukcji tlenu rozpuszczonego w membranie polimerowej;
- (b) gęstość prądu dyfuzji jest znacznie wyższa dla mikroelektrod o odpowiednio małych średnicach. Wynika to z geometrii dyfuzji, która zmienia się wraz z rozmiarem elektrod z półnieskończonej sferycznej na półnieskończoną liniową (Rys 6.6).

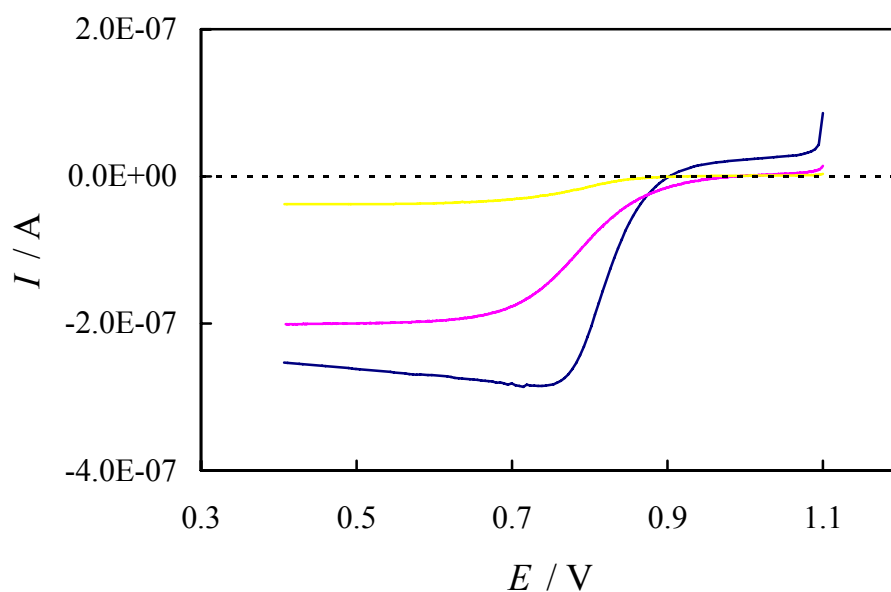


Rys. 6.6. Geometria dyfuzji w zależności od wielkości mikroelektrody

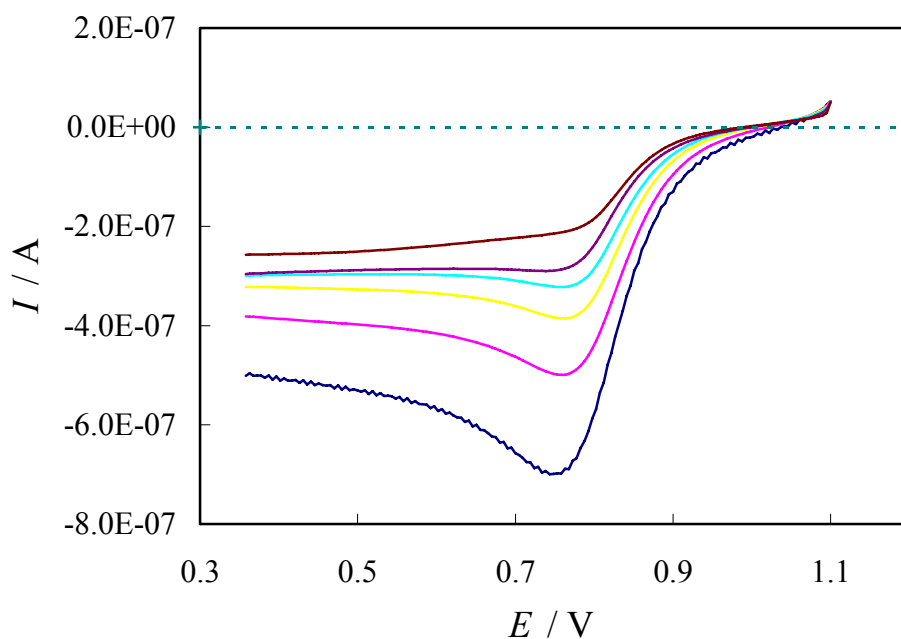
W wielu pracach mikroelektrody, dla których dominującą rolę odgrywa sferyczna geometria dyfuzji nazywa się ultramikroelektrodami. W tej pracy, warunki odpowiadające ultramikroelektrodom są spełnione, jeżeli $d \leq 100 \mu\text{m}$. Jednak ze względu na stale istniejące kontrowersje dotyczące pojęcia „ultramikroelektrody”, nazwa ta nie będzie używana, a wymiary mikroelektrod będą określone w tekście.



Rys. 6.7. Wpływ szybkości zmiany potencjału na krzywe woltametryczne. Mikroelektroda o średnicy $100 \mu\text{m}$. Szybkości zmiany potencjału: 1 mV/s (linia ciemnoniebieska), 5 mV/s (linia różowa), 10 mV/s (linia żółta), 20 mV/s (linia niebieska), 50 mV/s (linia fioletowa) i 100 mV/s (linia brązowa).



Rys. 6.8. Krzywe woltametryczne dla mikroelektrod o średnicach: 100 μm (linia żółta), 300 μm (linia różowa) i 500 μm (linia niebieski). Szybkość zmiany potencjału 1 mV/s.



Rys. 6.9. Wpływ szybkości zmiany potencjału na przebieg krzywych woltametrycznych dla największej mikroelektrody użytej w doświadczeniu o średnicy ok. 1 mm. Szybkości zmiany potencjału: 1 mV/s (linia brązowa), 5 mV/s (linia fioletkowa), 10 mV/s (linia niebieska), 20 mV/s (linia żółta), 50 mV/s (linia różowa) i 100 mV/s (linia ciemnoniebieska).

Z powodów wymienionych w punktach (a) i (b), zamiast fali prądowej pojawia się pik prądu w zakresie potencjałów 0.8 - 0.9 V (Rys. 6.7, 6.8 i 6.9). Odpowiedzi prądowe o tym kształcie są znacznie trudniejsze do analizy niż krzywe o kształcie fali polarograficznej, dla której charakterystyczne jest występowanie prądu granicznego.

Gdy szybkość reakcji elektrochemicznej jest kontrolowana wyłącznie szybkością przeniesienia ładunku, to ważne parametry procesu elektrodowego, takie jak gęstość prądu wymiany i współczynnik przeniesienia nazywany również współczynnikiem symetrii, współczynnikiem transmisyjnym lub współczynnikiem Tafela, mogą być wyznaczone z równania Tafela. Redukcja tlenu na platynie w środowisku kwaśnym jest kontrolowana zarówno szybkością dyfuzji jak i szybkością wymiany ładunku. Dlatego, dyskusja wyników pomiarów, uzyskanych w tej pracy, wymaga zastosowania zmodyfikowanego równania Tafela [15]:

$$\eta_c = 2.303 \cdot \frac{RT}{\beta F} \cdot \log j_0 - 2.303 \cdot \frac{RT}{\beta F} \cdot \log \frac{j_{lim}}{j_{lim} - j_c} \quad (6.1)$$

gdzie η_c – nadpotencjał katodowy,

j_{lim} – gęstość prądu granicznego,

j_0 – gęstość prądu wymiany,

β - współczynnikiem przeniesienia ładunku dla procesu redukcji,

F – stała Faraday'a

R – uniwersalna stała gazowa

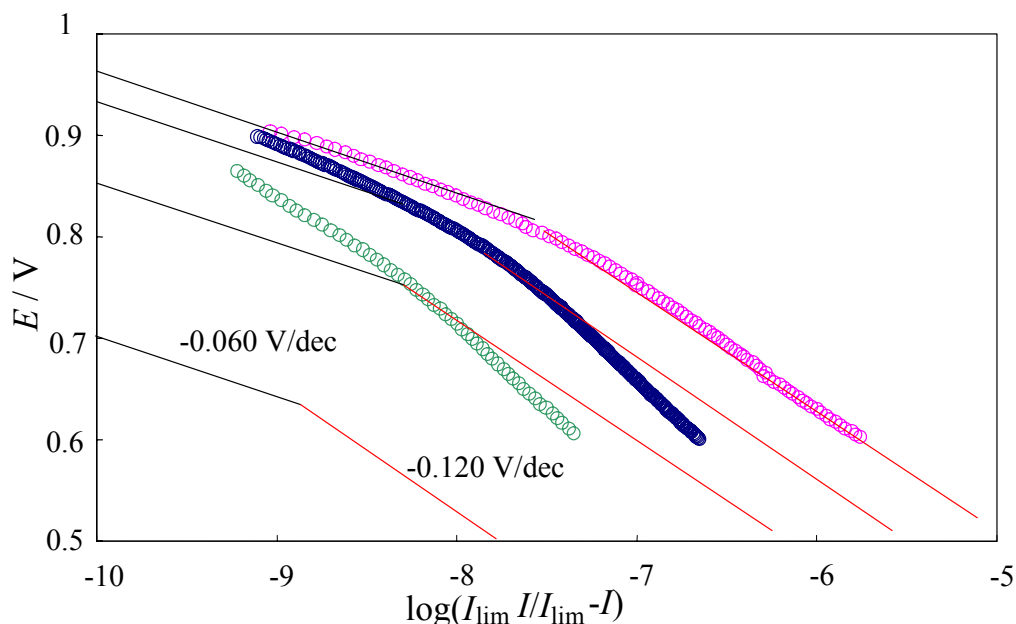
T – temperatura bezwzględna

Dla danych uzyskane metodą LSV dla mikroelektrod o średnicy $d \leq 100 \mu\text{m}$, polaryzowanych wolno zmieniającym się potencjałem (poniżej 10 mV/s), we współrzędnych nadpotencjał katody vs. $\log[j_{lim}/(j_{lim} - j)]$, można teoretycznie przewidzieć występowanie dwóch obszarów [4,6,7,10,11]:

(1) przy niskich gęstościach prądu, dane powinny podążać za linią prostą o nachyleniu -60 mV/dekadę - ten obszar odpowiada redukcji tlenków platyny;

(2) przy wysokich gęstościach prądu, nachylenie prostej na której leżą punkty doświadczalne powinno wynosić -120 mV/dekadę - ten obszar odpowiada redukcji tlenu na platynie, która nie jest pokryta warstwą tlenków.

Uzyskano zależności dla mikroelektrod Nr 7, 8 i 9 (Tabela 6.1) o różnych średnicach (odpowiednio, 100, 50 i 21 μm) zostały przedstawione na Rys. 6.10.



Rys. 6.10. Zależności potencjału od $\log(I_{\text{lim}}/I - I)$ dla trzech najmniejszych mikroelektrod użytych w pomiarach. Średnice mikroelektrod: 100 μm (niezapełnione różowe punkty), 50 μm (niezapełnione granatowe punkty) i 21 μm (niezapełnione zielone punkty). Proste o nachyleniu -0.060 i -0.120 V/dec zostały również pokazane na wykresie (odpowiednio, linie czarne i czerwone).

Na wykresach przedstawionych na Rys 6.10, dla każdej z trzech najmniejszych mikroelektrod użytych w tych pomiarach, widoczne są wyraźnie dwa opisane powyżej obszary (1) i (2). Jednakże, tylko dla elektrody o średnicy 100 μm , nachylenie zależności doświadczalnej podąża za przewidywanymi wartościami teoretycznie, tj. -0.060 V/dec dla niskich wartości prądów i -0.120 V/dec dla wysokich wartości prądów. Odchylenia od przebiegów teoretycznych są tym większe im mniejsza jest średnica elektrod. Rozbieżności te można tłumaczyć występowaniem dodatkowych zjawisk na krawędziach elektrod, których względny wpływ jest większy dla mniejszych elektrod. Również kontakt elektryczny pomiędzy elektrodą a elektrolitem polimerowym dla elektrod o małych średnicach może być

gorszy – jest to spowodowane „zagłębieniem się” elektrody w stosunku do otaczającego ją szkła w trakcie polerowania.

6.3.2. Chronoamperometria

Gdy najwolniejszym etapem reakcji elektrochemicznej jest półnieskończona dyfuzja liniowa, to prąd graniczny I_{lim} , płynący przez elektrodę polaryzowaną stałym potencjałem, jest opisany równaniem Cottrella [1,15]:

$$I_{\text{lim}} = nFA \cdot \frac{D_b^{1/2} c_b}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (6.2)$$

gdzie D_b i c_b oznaczają, odpowiednio współczynnik dyfuzji i stężenie elektroaktywnego depolaryzatora w roztworze, A jest powierzchnią elektrody a t czasem polaryzacji. Równanie (6.2) nie pozwala na niezależne wyznaczenie D_b i c_b . W przypadku mikroelektrod o $d > 100 \mu\text{m}$ dominuje liniowa dyfuzja półnieskończona (Rys. 6.6). Dla tych mikroelektrod, niezależne wyznaczenie D_b i c_b tlenu rozpuszczonego w membranie polimerowej nie było więc możliwe. Jedynym parametrem, który może być wyznaczony jest iloczyn $D_b^{1/2} c_b$.

Kiedy w doświadczeniu stosowane są mikroelektrody o $d \leq 100 \mu\text{m}$, sytuacja jest inna. W tym przypadku dominuje dyfuzja sferyczna i prąd graniczny jest określony przez zmodyfikowane równanie Cottrella [16-18]:

$$I_{\text{lim}} = nFA \cdot \frac{D_b^{1/2} c_b}{\pi^{1/2} t^{1/2}} + \pi n F D_b c_b r \quad (6.3)$$

gdzie r jest promieniem mikroelektrody. Równanie (6.3) można również zapisać w formie:

$$I_{\text{lim}} = at^{-1/2} + b \quad (6.4)$$

gdzie $a = nFAD_b^{1/2} c_b^{1/2} \pi^{-1/2}$ i $b = \pi n F D_b c_b r$. Dane chronoamperometryczne zaprezentowane we współrzędnych I vs $(t^{-1/2})$, powinny układać się na linii prostej, zaś wyznaczone nachylenie i punkt przecięcia prostej z osią odciętych mogą posłużyć do obliczenia D_b i c_b . Można bowiem łatwo wykazać, że:

$$D_b = \frac{b^2 r^2}{\pi a^2} \quad (6.5)$$

$$c_b = \frac{a^2}{nFr^3 b} \quad (6.6)$$

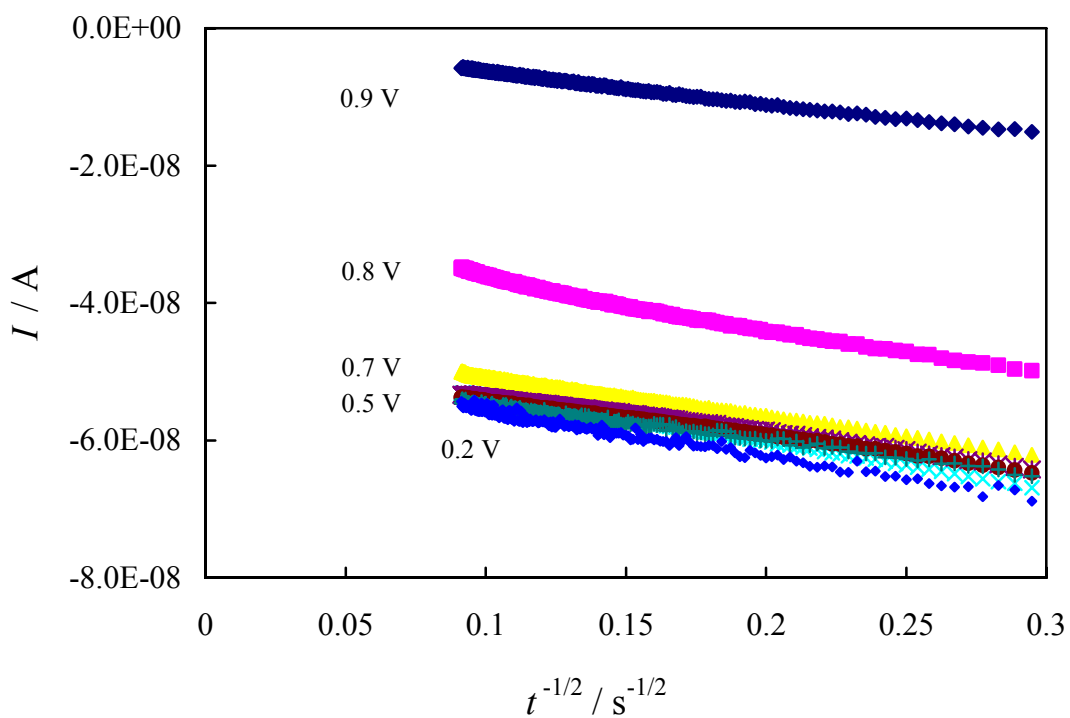
Wartości D_b i c_b mogą zostać wyznaczone z największą dokładnością wtedy, gdy wartości współczynników a i b będą zbliżone. Wynika to z postaci funkcyjnej równania (6.4). Można wykazać, że w takim przypadku, czas pomiaru chronoamperometrycznego powinien wynosić:

$$t = r^2 / \pi D_b \quad (6.7)$$

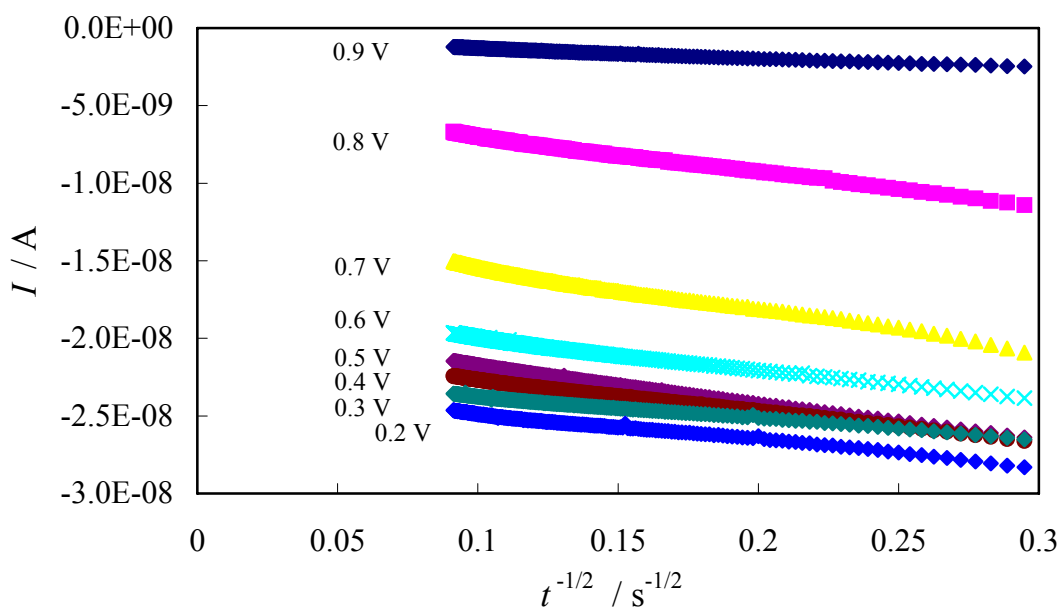
Zakładając, że $D_b = (1-10) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, zalecany czas pomiarów CA dla mikroelektrod o średnicach 100, 50 i 21 μm zawiera się, odpowiednio, w przedziałach czasowych 0.8-7.7, 0.2-2.0 i 0.03-0.35 s.

Trzeba się jednak liczyć również z tym, że tuż po włączeniu polaryzacji elektrody największy udział w prądach płynących przez elektrodę ma prąd pojemnościowy. Prądy te związane są z ładowaniem warstwy podwójnej i mogą przewyższyć wiele razy prądy dyfuzyjne. Dlatego też zakresy czasów, dla których analizuje się dane muszą być dobierane ze szczególną ostrożnością. Podstawowym kryterium doboru jest oczywiście spełnienie liniowej zależności prądu od parametru $t^{-1/2}$. Na Rys. 6.11, 6.12 i 6.13, przedstawiono zależności prądu CA od $t^{-1/2}$ dla trzech mikroelektrod, odpowiednio, o średnicach 100, 50 i 21 μm . Dla mikroelektrod o średnicach 100 i 50 μm , regresje liniowe mogły być dopasowane do punktów doświadczalnych z dużą dokładnością, można więc było dokładnie wyznaczyć D_b i c_b . Niestety, dla najmniejszej mikroelektrody o średnicy 21 μm (Rys. 6.13) kryterium liniowości nie jest spełnione. Dlatego też te wyniki zostały pominięte w obliczeniach.

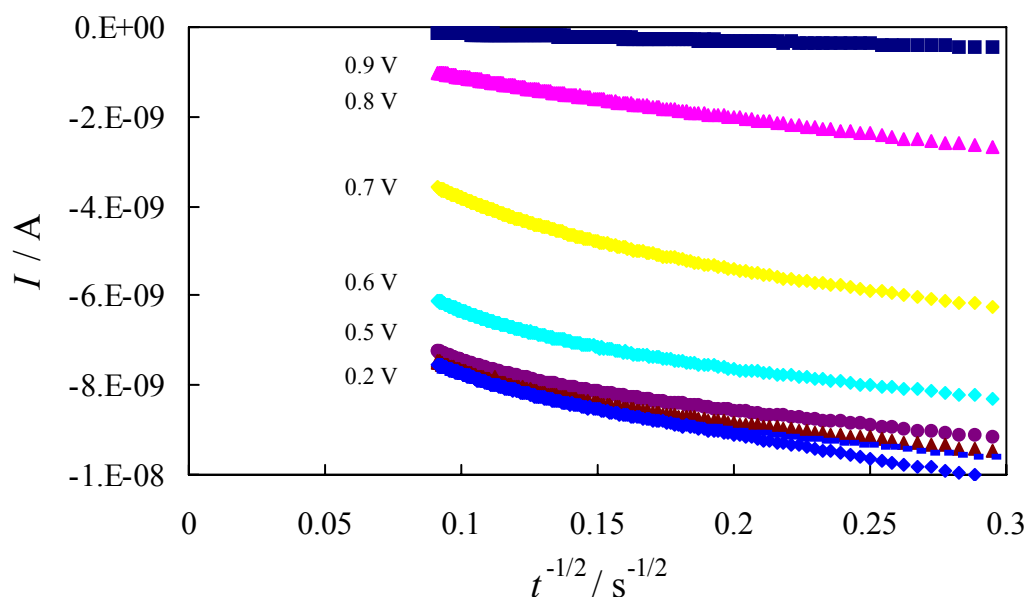
Oczywiście, równanie (6.3) jest słuszne wyłącznie dla prądów granicznych. Dlatego też, tylko dane otrzymane dla polaryzacji elektrody potencjałami od 0.6 do 0.2 V zostały uwzględnione w obliczeniach. W zakresie tych potencjałów obserwowano prąd graniczny na krzywych chronowoltamperometrycznych. W Tabeli 6.2 podano wyznaczone w tej pracy wartości współczynnika dyfuzji D_b i stężenia tlenu rozpuszczonego w membranie naftionowej c_b . Wartości te porównano z wynikami uzyskanymi przez innych autorów. W Tabeli 6.2 podano również wartości iloczynów $D_b c_b$ i $D_b^{1/2} c_b$.



Rys. 6.11. Zależność prądu płynącego przez mikroelektrodę o średnicy 100 μm od parametru $t^{-1/2}$. Potencjały impulsów polaryzacyjnych podano obok punktów doświadczalnych.



Rys. 6.12. Zależność prądu płynącego przez mikroelektrodę o średnicy 50 μm od parametru $t^{-1/2}$. Potencjały impulsów polaryzacyjnych podano obok punktów doświadczalnych



Rys. 6.13. Zależność prądu płynącego przez mikroelektrodę o średnicy 21 μm od parametru $t^{-1/2}$. Potencjały impulsów polaryzacyjnych podano obok punktów doświadczalnych

Tabela 6.2. Współczynniki dyfuzji i stężenie tlenu rozpuszczonego w Nafionie 117 wyznaczone z pomiarów chronoamperometrycznych.

Źródło	$10^6 D_b / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$10^6 c_b / \text{mol cm}^{-3}$	$10^{12} D_b c_b / \text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$	$10^9 c_b D_b^{1/2} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
Ta praca (100 μm)	5.9 ± 1.6	1.4 ± 0.4	7.9 ± 0.3	3.3 ± 0.5
Ta praca (50 μm)	2.7 ± 1.7	3.4 ± 1.8	6.8 ± 0.8	4.6 ± 1.1
[6]	1.0	9.3	9.3	9.3
[9]	2.6	4.8	12.5	7.74
[10]	6.0			

Wyznaczone w tej pracy współczynniki dyfuzji są trochę wyższe, zaś stężenia rozpuszczonego tlenu nieco niższe w porównaniu do danych literaturowych. W artykule [10] można jednak znaleźć wyższą wartość współczynnika dyfuzji, niż obliczone w tej pracy. Stosunkowo duże rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi na podstawie pomiarów wykonanych w takich samych warunków doświadczalnych dla elektrod o średnicach 100 i 50 μm , wskazują na to, że procedura wyznaczania D_b i c_b jest bardzo wrażliwa na nawet niewielkie błędy doświadczalne, które wpływają na dokładność dopasowań równań (6.5) i

(6.6). Te same powody są prawdopodobnie również przyczyną rozbieżności pomiędzy wynikami opublikowanymi w pracach [6,9,10].

6.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.

Pomiary metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) były przeprowadzone zawsze po zakończeniu serii pomiarów woltametrycznych i chronoamperometrycznych. Pomiary impedancyjne wykonywano stosując elektrochemiczną stację roboczą AUTOLAB, wyposażoną w moduł do spektroskopii impedancyjnej FRA2. Zazwyczaj zakres częstotliwości pomiarowej wynosił 0.005 do 1 000 000 Hz, zaś amplituda napięcia sinusoidalnego 10 mV. Do analizy danych impedancyjnych używano programu wykorzystującego metodę najmniejszego odchylenia kwadratowego zespolonej regresji nieliniowej (ang. Complex Non-linear Regression Least Squares, CNRLS). Program ten stanowił wyposażenie fabryczne elektrochemicznej stacji roboczej.

Pomiary EIS przeprowadzono dla różnych potencjałów. Zazwyczaj rozpoczynano je dla potencjału spoczynkowego elektrody pracującej, tj. ok. 1.0 V wzgl. DHE. Każdy następny pomiar prowadzono dla potencjału niższego o 0.1 V od poprzedniego. Po włączeniu polaryzacji, na przykład 0.9 V, elektrodę pracującą pozostawiano na 0.5 do 1 godziny, aż do momentu, gdy prąd płynący przez elektrodę osiągał stałą wartość. Wtedy rozpoczynano pomiar impedancji układu, który trwał ok. 30 minut. Następnie potencjał obniżano o kolejne 0.1 V (dla warunków odpowiadających podanemu przykładowi, do 0.8 V) i powtarzano całą procedurę.

Wyniki pomiarów impedancyjnych mogą zostać zaprezentowane w różnych współrzędnych. Właściwy wybór współrzędnych znacznie ułatwia dyskusję otrzymanych wyników. Dane uzyskane w tej pracy przedstawione zostały w trzech najczęściej stosowanych typach wykresów:

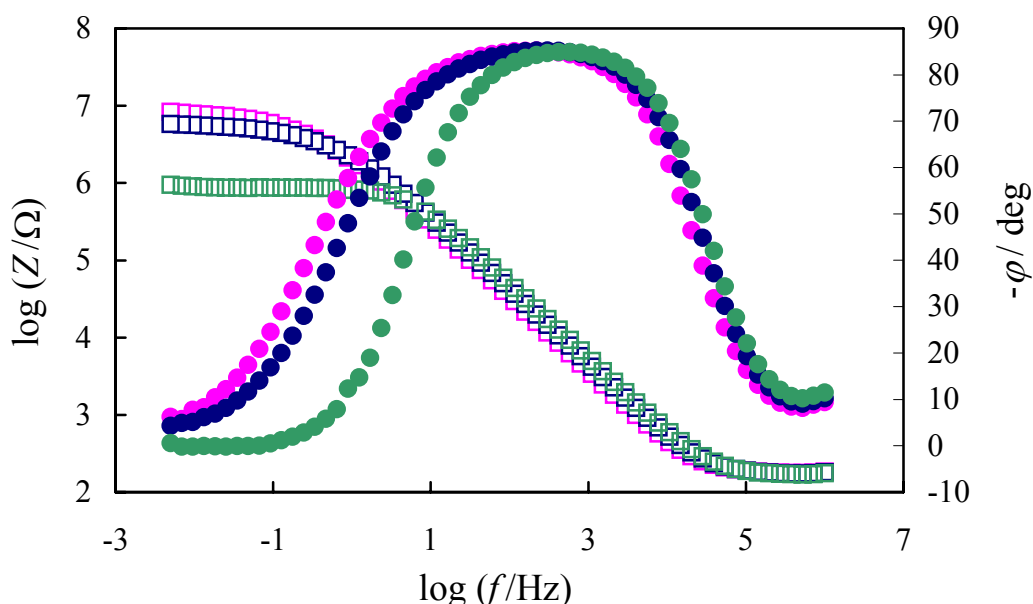
- wykres Bode'go: pokazuje zależność logarytmu modułu impedancji ($\log|Z|$) i kąta przesunięcia fazowego (φ) od logarytmu częstotliwości ($\log f$). Pomimo, że wykres ten przedstawia dane w całym, nawet bardzo szerokim zakresie częstotliwości, ich interpretacja jest niełatwa, ponieważ nie ma żadnych, bezpośrednich związków pomiędzy zachowaniem się tych zależności a elementami układu zastępczego;
- wykres impedancji we współrzędnych zespolonych (również znany jako wykres Cole-Cole albo wykres Nyquista): pokazuje zależność składowej urojonej od składowej rzeczywistej impedancji. Wykres ten jest szczególnie przydatny dla analizy danych w zakresie niskich częstotliwości, tj. badania kinetyki procesu elektrodowego, dyfuzji, itp.

Półkola i linie odpowiadają bezpośrednio obwodom RC , wykazują kontrolę dyfuzyjną procesu, itp.;

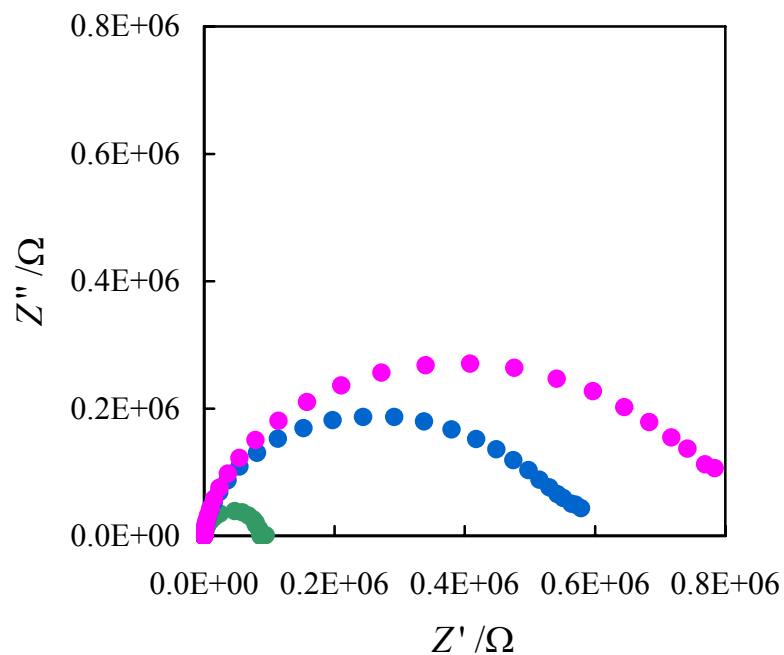
- wykres admitancji we współrzędnych zespolonych: pokazuje zależność składowej urojonej od składowej rzeczywistej admitancji (odwrotność impedancji). Wykres tego typu jest bardzo przydatny dla dyskusji danych EIS dla wysokich częstotliwości tj. w tym zakresie gdzie dominują właściwości elektrolitu, na przykład jego opór jonowy.

Pomiary EIS zostały przeprowadzone dla wszystkich elektrod opisanych w Tabeli 6.1. Jednak ze względu na ogromną ilość wyników pomiarowych, w tej pracy przedstawiono prawie wyłącznie dane uzyskane dla elektrod o średnicach 950 i 100 μm . Są to największe elektrody stosowane w opisanych w tym rozdziale badaniach, w których dominuje, odpowiednio, dyfuzja półnieskończona liniowa i półnieskończona sferyczna. W dyskusji wyników oraz wnioskach końcowych tego rozdziału uwzględniono jednak dane uzyskane dla wszystkich użytych w pomiarach elektrod.

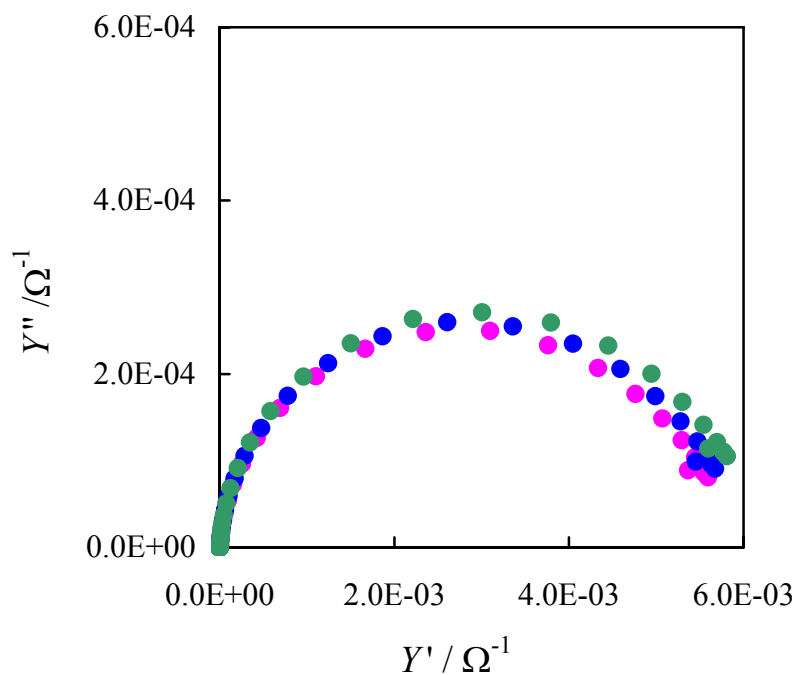
Wykresy Bode'go, impedancji i admitancji we współrzędnych zespolonych dla mikroelektrody o średnicy 1000 μm w zakresie potencjałów 0.8 do 1.0 V są pokazane na Rys. 6.14, 6.15 i 6.16. W zakresie niższych potencjałów (0.4 do 0.8 V), takie wykresy są przedstawione, odpowiednio, na Rys. 6.17, 6.18 i 6.19. Taki sam zbiór wykresów dla mikroelektrody o średnicy 100 μm został pokazany na Rys. 6.20, 6.21, 6.22, 6.23, 6.24 i 6.25.



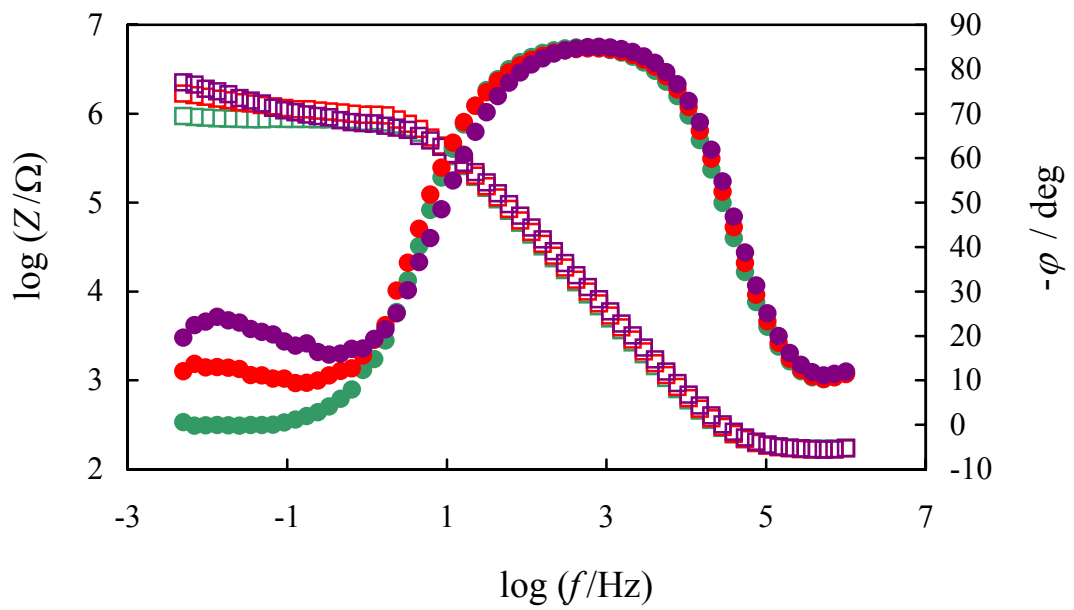
Rys. 6.14. Wykres Bode'go dla mikroelektrody o średnicy 950 μm (zakres wysokich potencjałów). Kolory różowy, niebieski i zielony odpowiadają odpowiednio potencjałom 1.0, 0.9 i 0.8 V. Niezapełnione punkty oznaczają moduł impedancji, zaś zapełnione kąt przesunięcia fazowego.



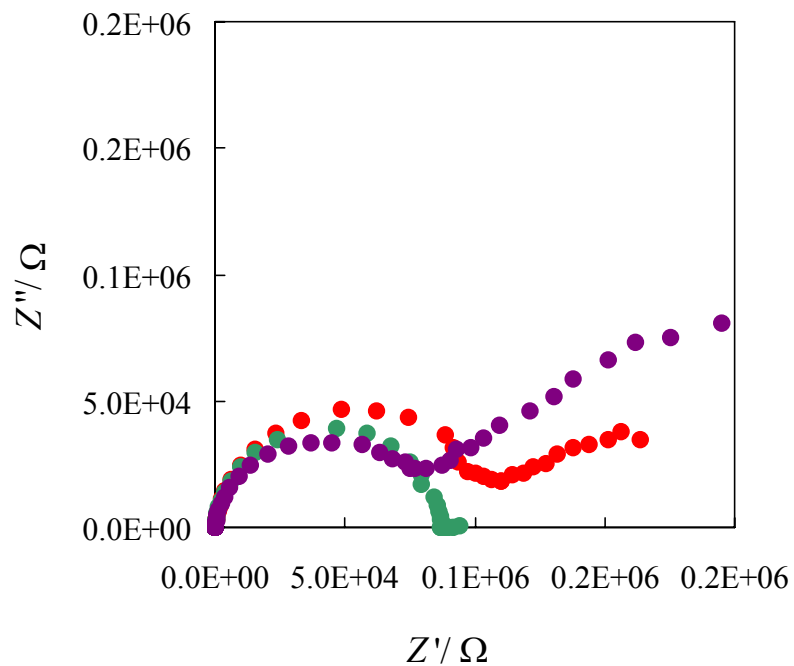
Rys. 6.15. Impedancja mikroelektrody o średnicy 950 μm we współrzędnych zespolonych (zakres wysokich potencjałów). Oznaczenia potencjałów jak na Rys. 6.14.



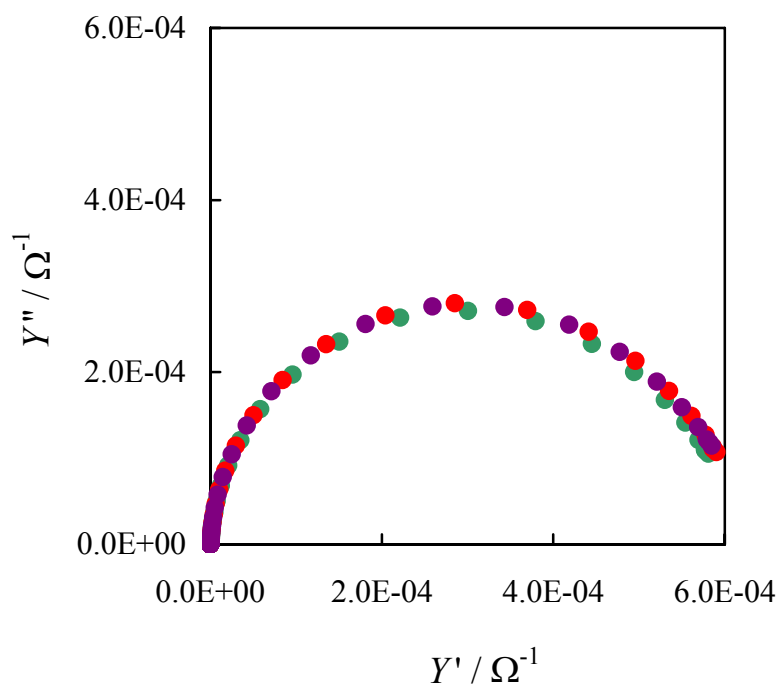
Rys. 6.16. Wykres admitancji mikroelektrody o średnicy 950 μm we współrzędnych zespolonych (zakres wysokich potencjałów). Oznaczenia potencjałów jak na Rys. 6.14.



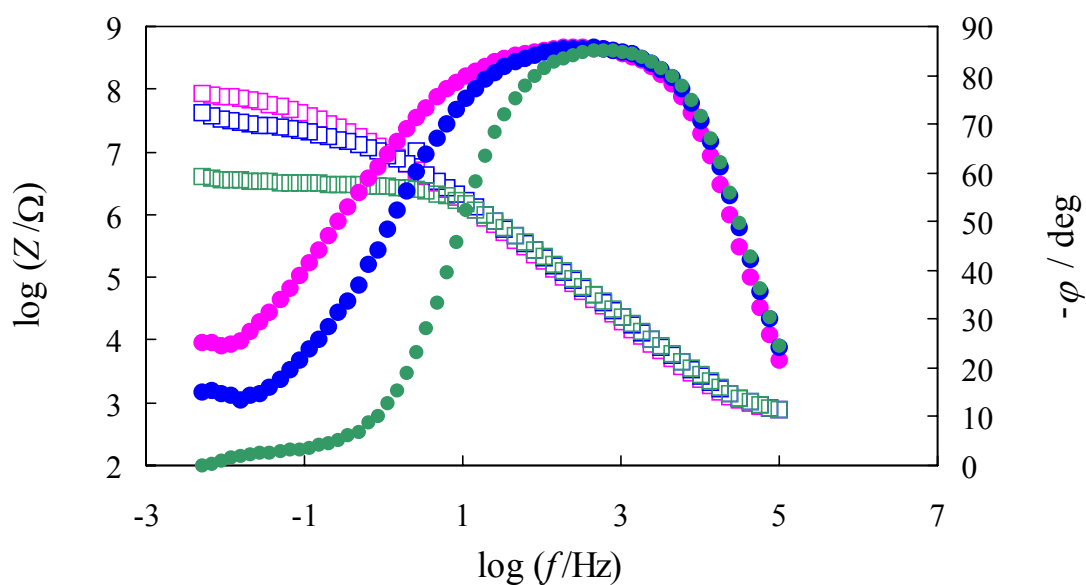
Rys. 6.17. Wykres Bode'go dla mikroelektrody o średnicy 950 μm (zakres niskich potencjałów). Kolory zielony, czerwony i fioletowy odpowiadają odpowiednio potencjałom 0,8, 0,6 i 0,4 V. Niezapełnione punkty oznaczają moduł impedancji, zaś pełne kąt przesunięcia fazowego.



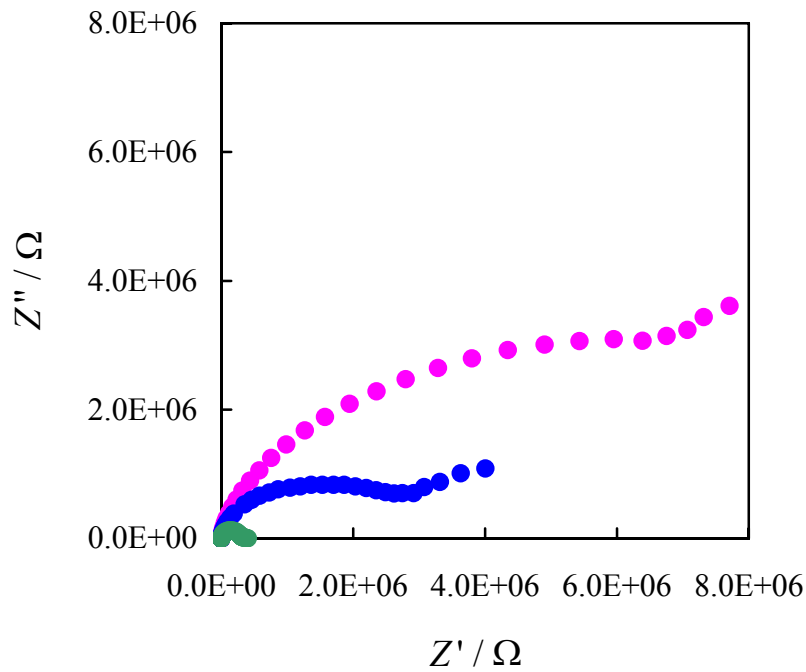
Rys. 6.18. Impedancja mikroelektrody o średnicy 950 μm we współrzędnych zespolonych (zakres niskich potencjałów). Oznaczenia potencjałów jak na Rys. 6.17.



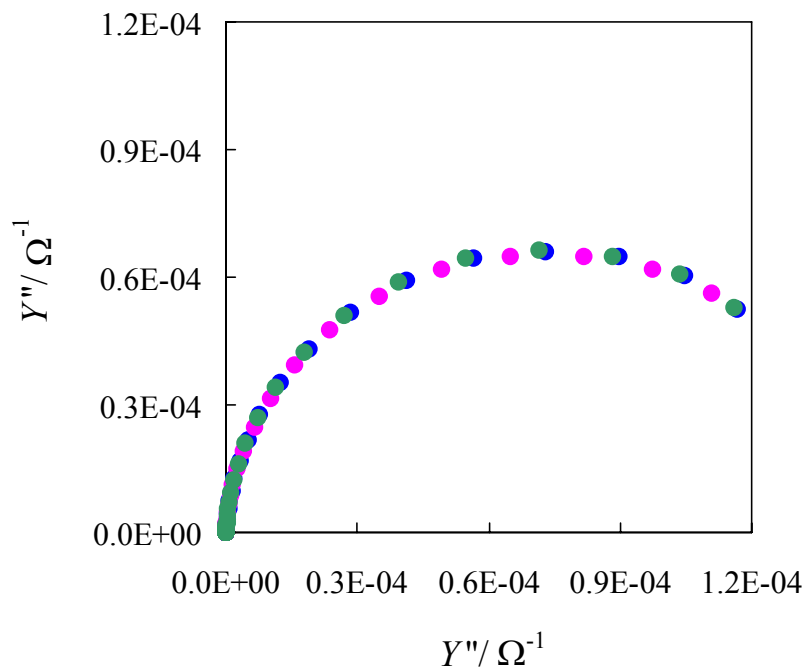
Rys. 6.19. Wykres admitancji mikroelektrody o średnicy 950 μm we współrzędnych zespolonych (zakres niskich potencjałów). Oznaczenia potencjałów jak na Rys. 6.17.



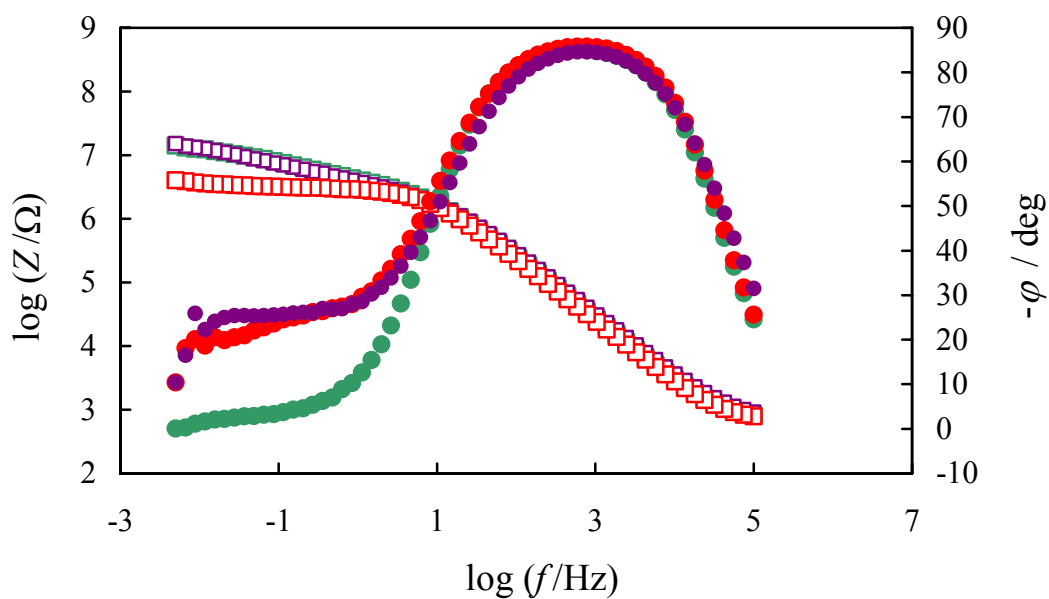
Rys. 6.20. Wykres Bode'go mikroelektrody o średnicy 100 μm (zakres wysokich potencjałów). Kolory różowy, niebieski i zielony odpowiadają odpowiednio potencjałom 1.0, 0.9 i 0.8 V. Niezapełnione punkty oznaczają moduł impedancji, zaś zapełnione kąt przesunięcia fazowego.



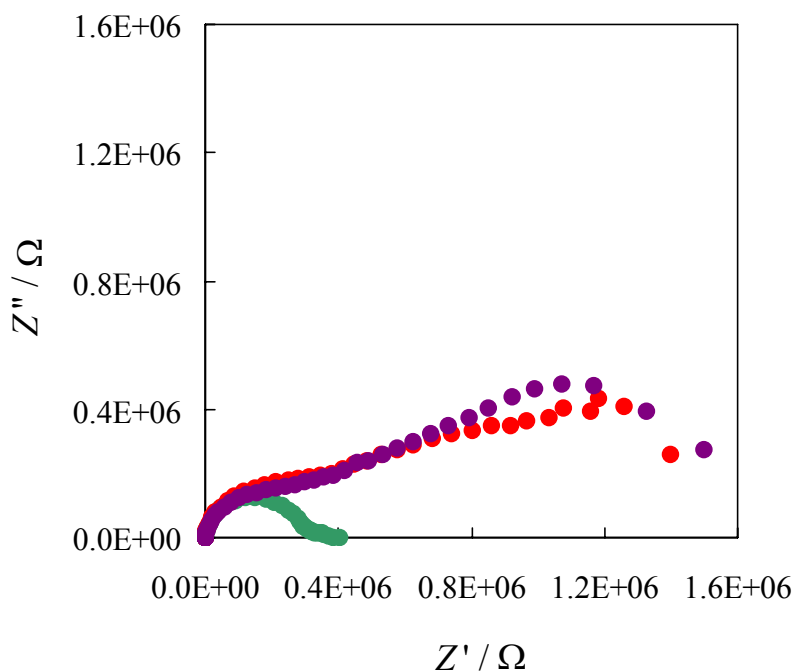
Rys. 6.21. Impedancja mikroelektrody o średnicy 100 μm we współrzędnych zespolonych (zakres wysokich potencjałów). Oznaczenia potencjałów jak na Rys. 6.20.



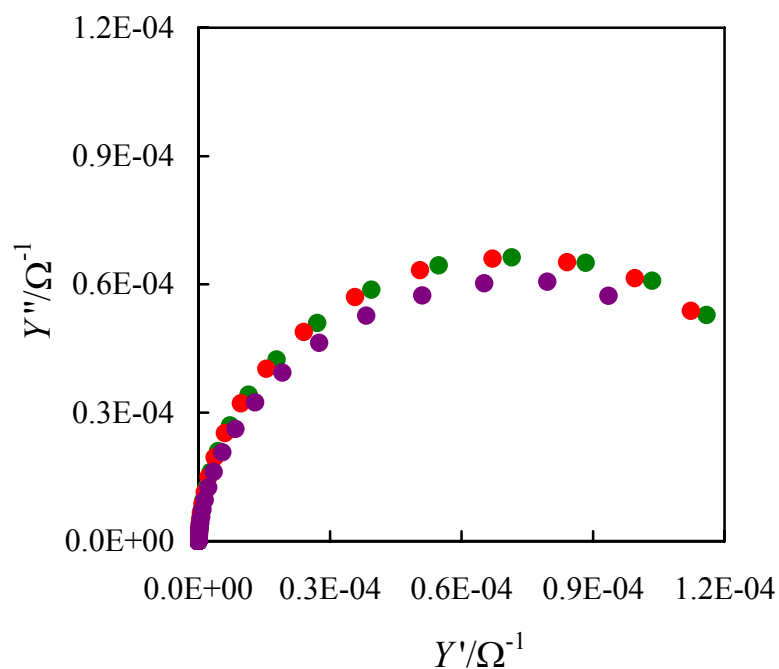
Rys. 6.22. Wykres admitancji mikroelektrody o średnicy 100 μm we współrzędnych zespolonych (zakres wysokich potencjałów). Oznaczenia potencjałów jak na Rys. 6.20.



Rys. 6.23. Wykres Bode'go dla mikroelektrody o średnicy 100 μm (zakres niskich potencjałów). Kolory zielony, czerwony i fioletowy odpowiadają odpowiednio potencjałom 0.8, 0.6 i 0.4 V. Niezapełnione punkty oznaczają moduł impedancji, zaś pełne kąt przesunięcia fazowego.



Rys. 6.24. Impedancja mikroelektrody o średnicy 100 μm we współrzędnych zespolonych (zakres niskich potencjałów). Oznaczenia potencjałów jak na Rys. 6.23.



Rys. 6.25. Wykres admitancji mikroelektrody o średnicy 100 μm we współrzędnych zespolonych (zakres niskich potencjałów). Oznaczenia potencjałów jak na Rys. 6.23.

W oparciu o wstępną analizę przedstawionych danych można sformułować następujące wnioski:

- (i) charakter widm impedancyjnych różni się zasadniczo w zakresie wysokich ($E > 0.8 \text{ V}$) i niskich ($E < 0.8 \text{ V}$) potencjałów dla wszystkich badanych elektrod. W zakresie wysokich potencjałów na wykresie Nyquista (Rys. 6.15 i 6.21) zobaczyć można jedno zdeformowane półkole. Średnica tego półkola silnie zależy od potencjału i maleje wraz z jego spadkiem. Dla potencjału 0.8 V, w przypadku prawie wszystkich badanych elektrod, pojawia się niezdeformowane półkole (Rys. 6.18 i 6.24). Średnica tego półkola nie zależy od potencjału w zakresie niskich potencjałów. Poniżej 0.8 V, oprócz tego półkola, pojawiają się także inne kształty zależności impedancyjnych. Dla wyższych częstotliwości jest to odcinek prostoliniowy o nachyleniu pomiędzy 25 a 45°. Dla niższych częstotliwości zależność ta przyjmuje kształt łuku.

- (ii) Na wykresie admitancji we współrzędnych zespolonych widoczne jest pojedyncze półkole. Kształt i wymiar tego półkola są niezależne w całym zakresie stosowanych potencjałów, a więc reprezentuje on admitancję tych elementów, które są niezależne od potencjału, takim jak admitancja połączeń, admitancja kontaktowa i przewodność membrany polimerowej.

Modelując badane elektrody odpowiednimi układami zastępczymi należy uwzględnić zarówno wnioski przedstawione powyżej jak i te, które były wyciągnięte z pomiarów woltametrycznych i chronoamperometrycznych:

- Dla potencjałów powyżej 0.8 V, na elektrodzie tworzy się warstwa tlenków platyny. Warstwa ta jest redukowana poniżej 0.8 V, co skutkuje zmianą współczynnika pochylenia zależności E vs. $\log[I I_{\text{lim}}/(I_{\text{lim}} - I)]$ na zmodyfikowanym wykresie Tafela (Rys. 6.10). Występowanie tego zjawiska objawia się zmianą charakteru widm impedancyjnych w zakresie wysokich i niskich potencjałów, w sposób opisany w punkcie (i). Dlatego obwód zastępczy zastosowany do modelowania zachowania się elektrod dla potencjałów powyżej 0.8 V musi zawierać elementy reprezentujące warstwę tlenku platyny. Elementy te nie powinny występować w układach zastępczych użytych do modelowania elektrod dla potencjałów poniżej 0.8 V.
- Występowanie prądu granicznego na krzywych chronowoltamperometrycznych o niskiej prędkości nakładania potencjału (Rys. 6.8) świadczy o ważnej roli dyfuzji w procesie elektrochemicznej redukcji tlenu na elektrodzie z Pt w kontakcie z elektrolitem polimerowym. W przypadku wykresów impedancji w przestrzeni zespolonej, liniowe odcinki zależności na Rys. 6.18 i 6.24 mogą być przypisane dyfuzji (punkt (i)). Wskazuje to na konieczność umieszczenia w obwodzie zastępczym elementów reprezentujących dyfuzję depolaryzatora. Impedancja Warburga [19]:

$$Z_w = \frac{1}{Y_w \sqrt{j\omega}} \quad (6.8)$$

modeluje dyfuzję półnieskończoną, gdzie $j = \sqrt{-1}$, ω jest prędkością kątową i Y_w jest parametrem dopasowania. W przypadku, gdy elektrolitem jest cienka membrana

przewodząca jonowo, obszar dyfuzji jest ograniczony grubością membrany. Takie warunki mogą być modelowane przy pomocy tzw. elementu O [19]:

$$Z_o = \frac{1}{Y_w \sqrt{j\omega}} \tanh(B\sqrt{j\omega}) \quad (6.9)$$

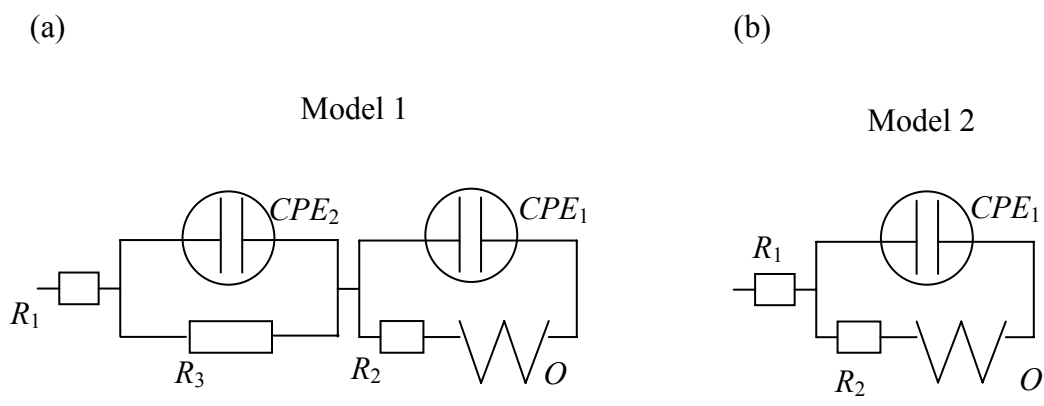
gdzie $B = \delta D_b^{-1/2}$, D_b jest współczynnikiem dyfuzji a δ grubością elektrolitu.

- Bardzo często można zaobserwować, że dane doświadczalne na zespolonym wykresie impedancji układają się na półkolach, których środek leży poniżej osi składowej rzeczywistej impedancji [15,19]. Dane te można modelować impedancją układu składającego się z równolegle połączonego opornika i elementu stałofazowego (ang. Constant Phase Element: CPE). Impedancja elementu CPE jest wyrażona równaniem (4.5).
- W przypadku mikroelektrod o $d \leq 100 \mu\text{m}$, należy również uwzględnić sferyczną geometrię dyfuzji do elektrody. Wykazano, że elementem, który dobrze modeluje ten efekt jest dodatkowy opór połączony równolegle z impedancją Warburga [20].

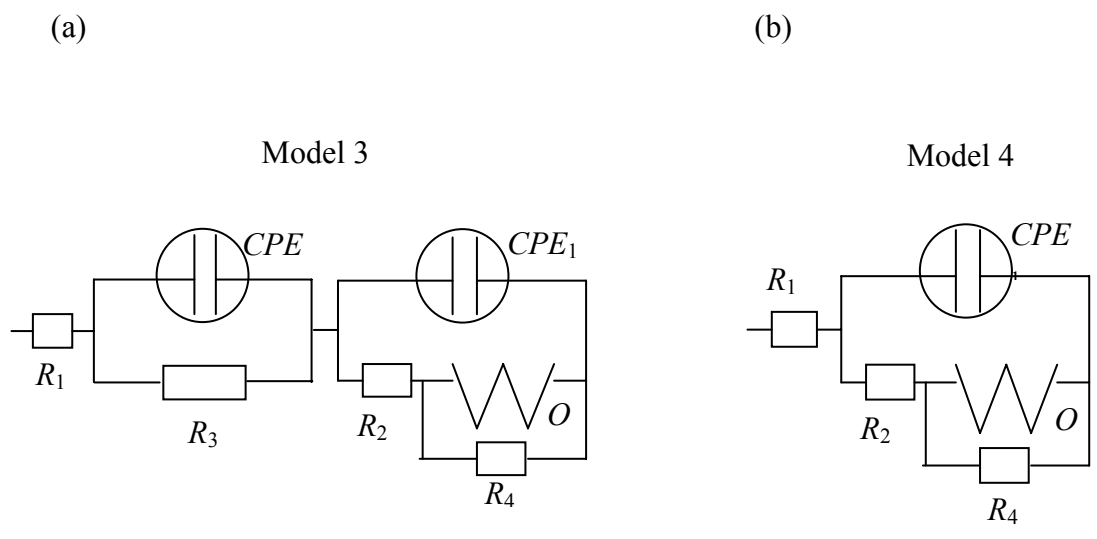
Uwzględniając wszystkie wyżej wymienione uwagi zaprojektowano następujące obwody zastępcze (przedstawione na Rys. 6.26 i 6.27), które mają symulować zachowanie się stosowanych mikroelektrod:

- Model Nr 1, Rys. 6.26a: mikroelektrody $d > 100 \mu\text{m}$, $E > 0,8 \text{ V}$,
- Model Nr 2, Rys. 6.26b: mikroelektrody $d > 100 \mu\text{m}$, $E \leq 0,8 \text{ V}$,
- Model Nr 3, Rys. 6.27a: mikroelektrody $d \leq 100 \mu\text{m}$, $E > 0,8$,
- Model Nr 4, Rys. 6.27b: mikroelektrody $d \leq 100 \mu\text{m}$, $E \leq 0,8$.

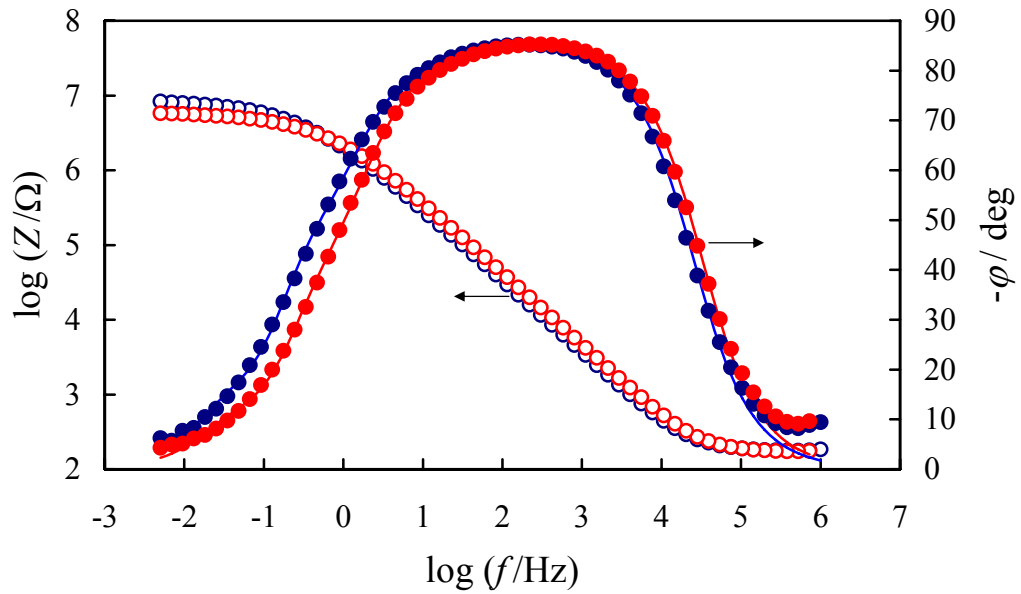
Jakość dopasowań uzyskanych przy pomocy układów zastępczych przedstawionych na Rys. 6.26. i 6.27. pokazana została na Rys. 6.28. i 6.29. Punkty odpowiadają punktom doświadczalnym, linie dopasowaniom odpowiadającym impedancji (admitancji) układów zastępczych. W przypadku mikroelektrod o średnicy $d \leq 100 \mu\text{m}$, obliczenie przeprowadzono dla obydwóch modeli Nr 3 i 4, aby wykazać, że jedynie Model Nr 4 pozwala uzyskać satysfakcjonujące przybliżenie.



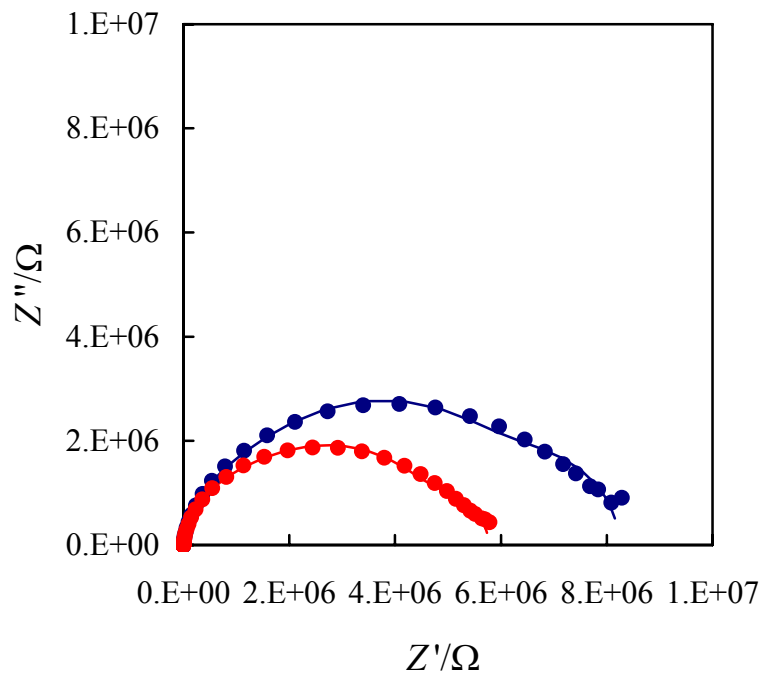
Rys. 6.26. Układy zastępcze dla mikroelektrod o średnicy $d > 100 \mu\text{m}$: (a) $E > 0.8\text{V}$, (b) $E \leq 0.8\text{V}$. R_1 odpowiada nieskompensowanemu oporowi; R_3 i CPE_2 modelują warstwę tlenków platyny; R_2 , CPE_1 i O są elementami zmodyfikowanym obwodu Randlesa-Ershlera (oporność wymiany ładunku, pojemność warstwy podwójnej i dyfuzja z ograniczonego obszaru)



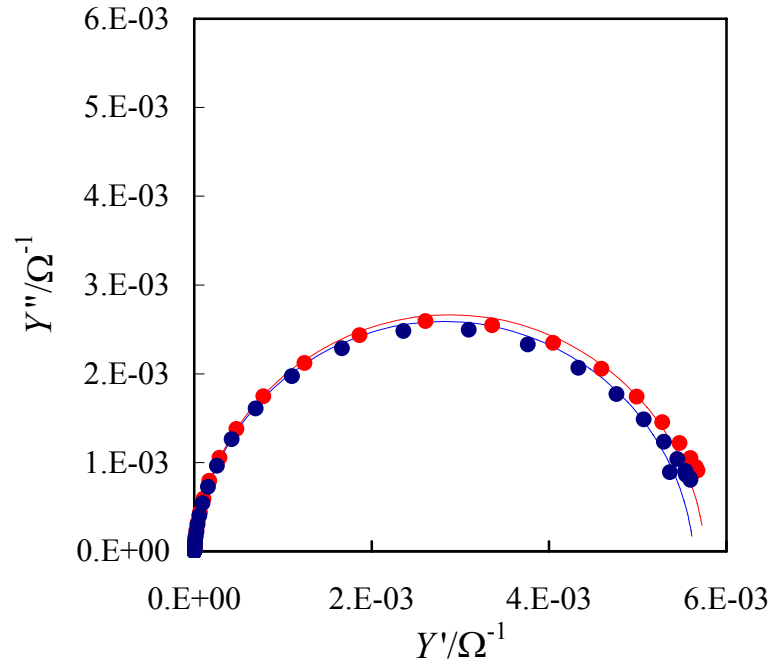
Rys. 6.27. Obwody zastępcze dla mikroelektrod o średnicy $d \leq 100 \mu\text{m}$: (a) $E > 0.8\text{V}$, (b) $E \leq 0.8\text{V}$. R_4 jest dodatkowym oporem stosowanym dla uwzględnienia geometrii sferycznej dyfuzji do mikroelektrody. Pozostałe oznaczenia jak na Rys. 6.26.



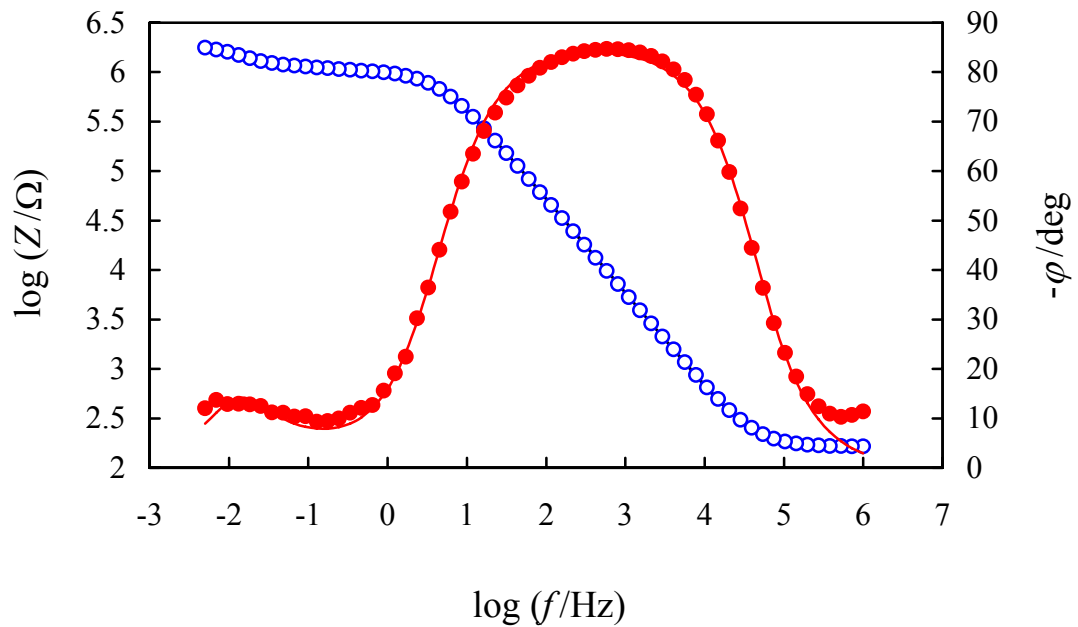
Rys. 6.28. Dokładność dopasowania dla Modelu 1 (linia). Wykres Bode'go. Mikroelektroda o średnicy 950 μm . Niebieskie i czerwone punkty przedstawiają wartości doświadczalne wyznaczone, odpowiednio, dla $E = 1.0 \text{ V}$ i 0.9 V .



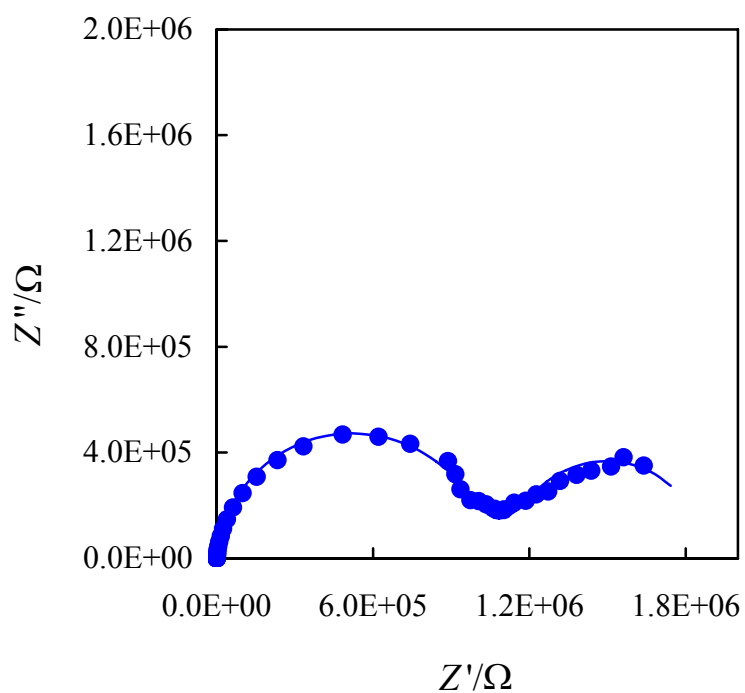
Rys. 6.29. Dokładność dopasowania dla Modelu 1. Wykres impedancji w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy 950 μm . Inne oznaczenia jak na Rys. 6.28.



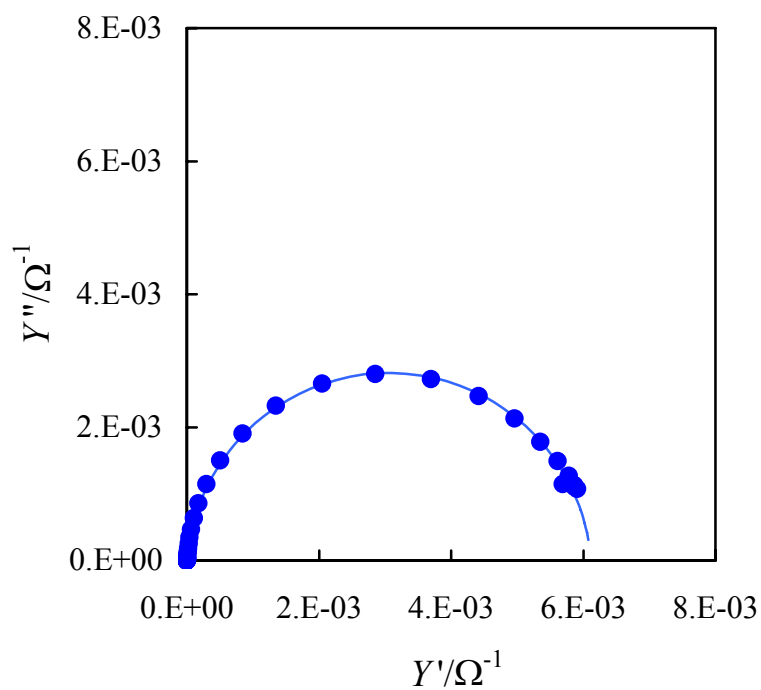
Rys.6.30. Dokładność dopasowania dla Modelu 1. Wykres admitancji w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy 950 μm . Inne oznaczenia jak na Rys. 6.28.



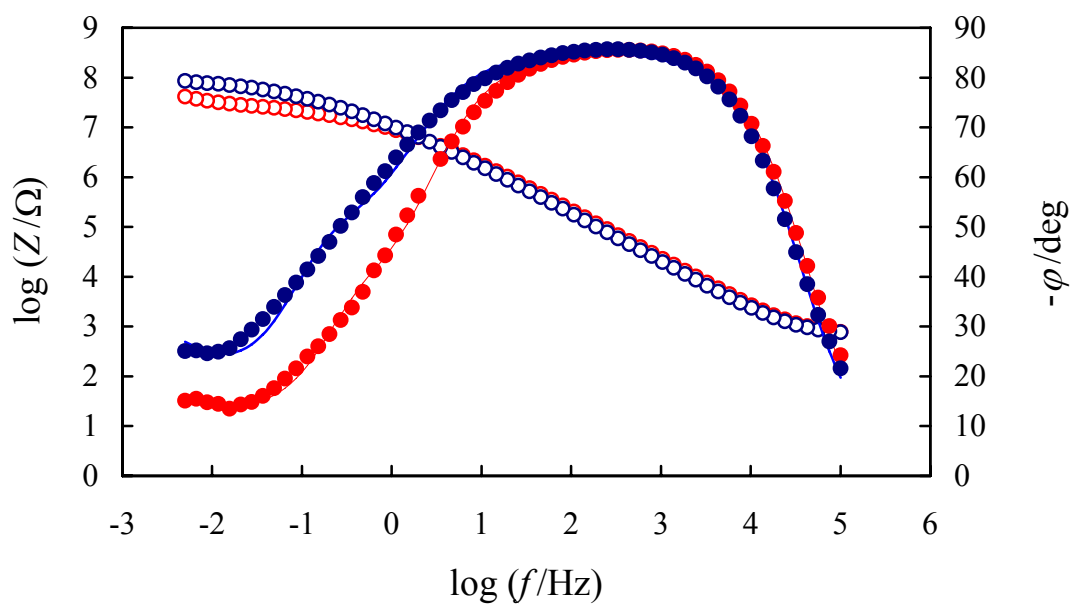
Rys. 6.31. Dokładność dopasowania dla Modelu 2 (linia). Wykres Bode'go. Mikroelektroda o średnicy 950 μm . Niebieskie i czerwone punkty odpowiadają, odpowiednio, modułowi impedancji i kątowni przesunięcia fazowego, dla $E = 0.6 \text{ V}$.



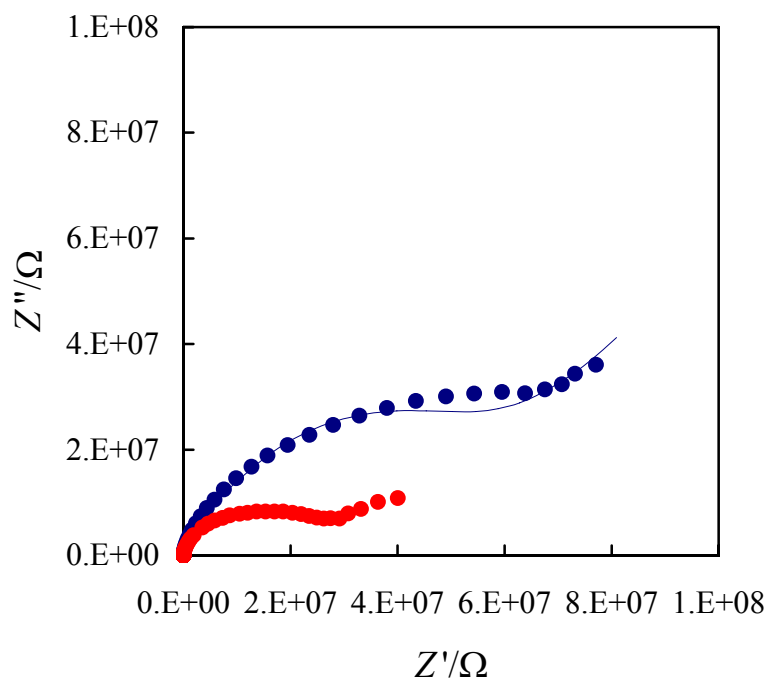
Rys.6.32. Dokładność dopasowania dla Modelu 2. Wykres impedancji elektrody w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy 950 μm . $E = 0.6 \text{ V}$.



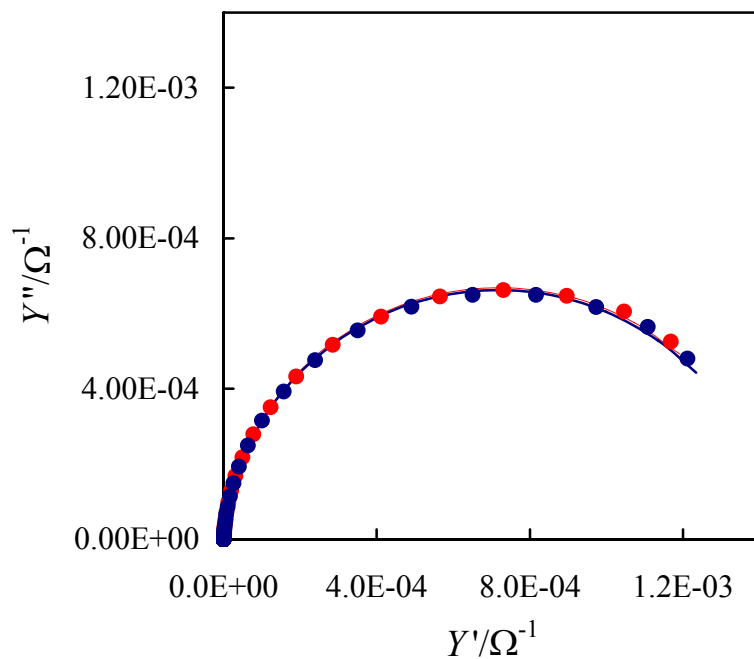
Rys.6.33. Dokładność dopasowania dla Modelu 2. Wykres admitancji elektrody w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy 950 μm . $E = 0.6 \text{ V}$.



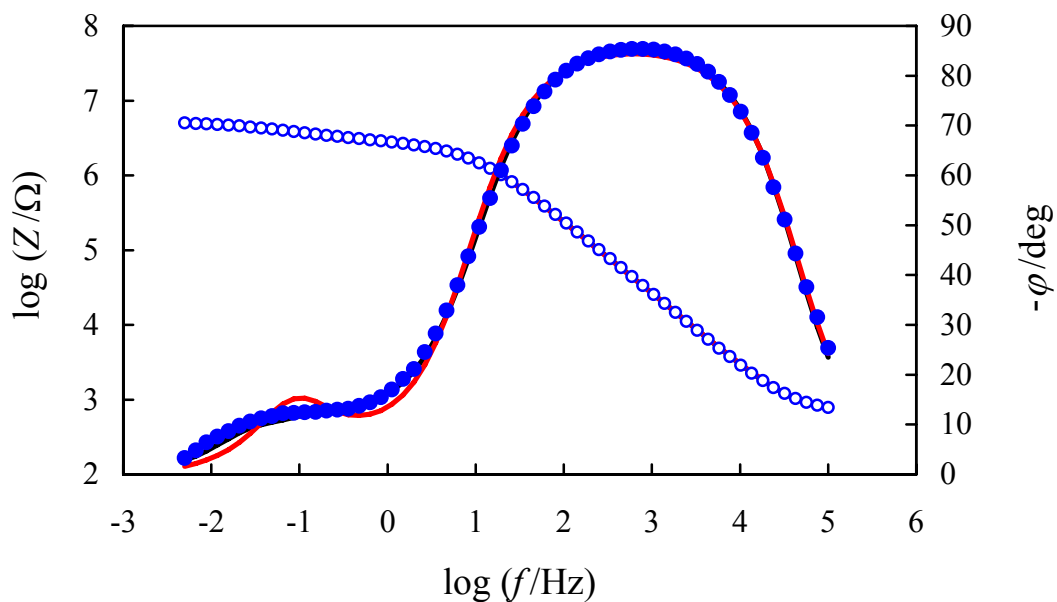
Rys. 6.34. Dokładność dopasowania dla Modelu 3 (linia). Wykres Bode'go. Mikroelektroda o średnicy 100 μm . Niebieskie i czerwone punkty przedstawiają wartości doświadczalne wyznaczone, odpowiednio, dla $E = 1.0 \text{ V}$ i 0.9 V .



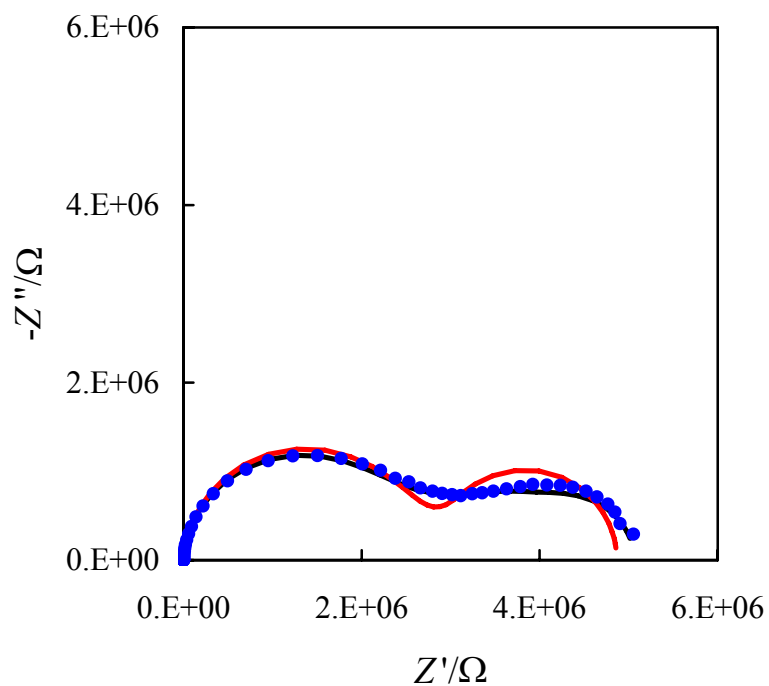
Rys.6.35. Dokładność dopasowania dla Modelu 3. Wykres impedancji elektrody w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy 100 μm . Inne oznaczenia jak na Rys. 6.34.



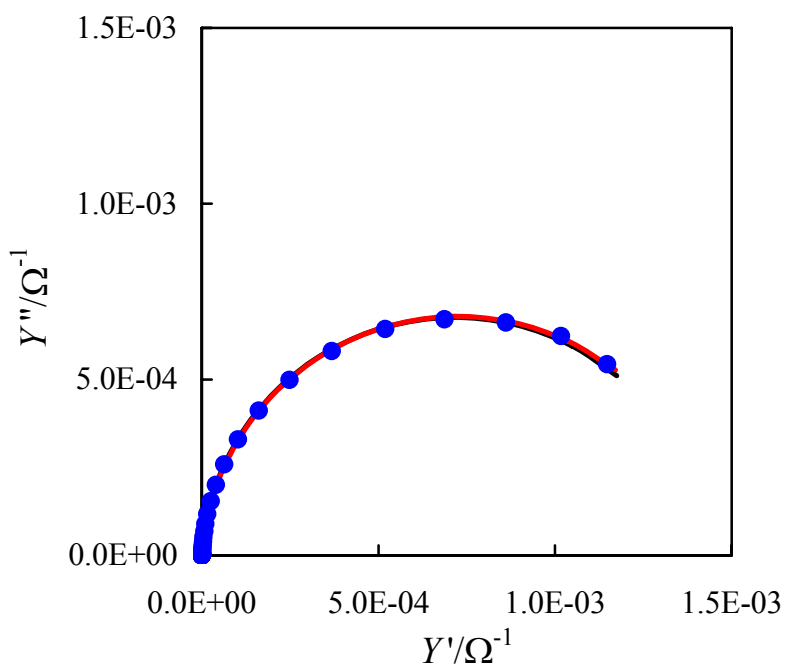
Rys. 6.36. Dokładność dopasowania dla Modelu 3. Wykres admittance w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy 100 μm . Inne oznaczenia jak na Rys. 6.34.



Rys. 6.37. Dokładność dopasowania dla Modelu 3 (czerwona linia) i Modelu 4 (czarna linia). Wykres Bode'go. Mikroelektroda o średnicy 100 μm . $E = 0.7 \text{ V}$.



Rys. 6.38. Dokładność dopasowania dla Modelu 3 (czerwona linia) i Model 4 (czarna linia). Wykres impedancji elektrody w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy 100 μm . $E = 0.7 \text{ V}$.



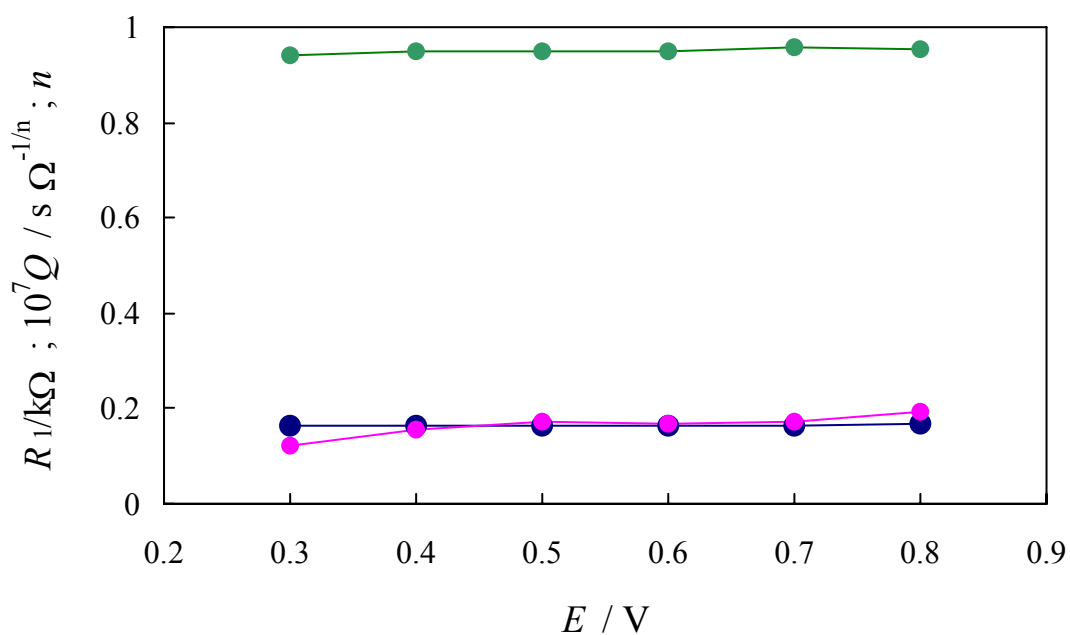
Rys. 6.39. Dokładność dopasowania dla Modelu 3 (czerwona linia) i Model 4 (czarna linia). Wykres admitancji elektrody w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy 100 μm . $E = 0.7 \text{ V}$.

Jednym z możliwych testów rzetelności wyników otrzymanych na drodze dopasowania obwodów zastępczych jest analiza zależności otrzymanych parametrów od potencjału. Na Rys. 6.40. i 6.41. pokazano te zależności dla mikroelektrody o średnicy 950 μm , zaś na Rys. 6.42. i 6.43. dla mikroelektrody o średnicy 100 μm .

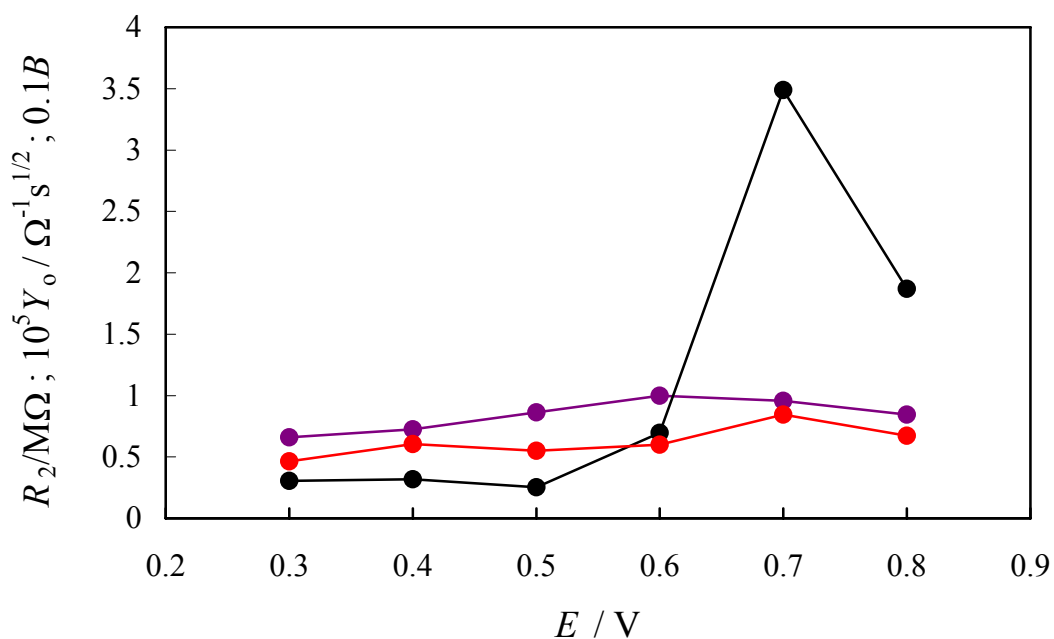
Parametry R_1 (nieskompensowana oporność = oporność kontaktowa + oporność jonowa polimeru) i $B = \delta/D_b^{1/2}$, który powinien być niezależny od potencjału elektrody, są rzeczywiście niezależne od E [8]. Ponadto, wartości parametru B wyznaczone dla mikroelektrod o średnicach 100 μm i 950 μm są prawie takie same, równe ok. $5 \text{ s}^{1/2}$. Współczynnik dyfuzji tlenu rozpuszczonego w Nafionie, wyznaczony z pomiarów CA w tej pracy wynosił ok. $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Używając w obliczeniach tę wartość współczynnika dyfuzji oraz wyznaczoną z pomiarów impedancyjnych wartość b , łatwo można wyliczyć δ - grubość membrany nafionowej. Jest ona równa ok. 0.1 mm. Grubość polimeru, określona przez producenta, wynosi 0.007 in. = 0.175 mm. Podczas doświadczenia membrana jest z dużą siłą ścisnana między elektrodą pracującą a przeciwelektrodą. Powoduje to, że rzeczywista grubość membrany w trakcie pomiaru jest dużo mniejsza, prawdopodobnie bliższa 0.1 mm niż 0.175 mm.

Zależność nieskompensowanego oporu R_1 i oporność wymiany ładunku R_2 powinny być liniową funkcją odwrotności powierzchni geometrycznej elektrod. Na Rys. 6.44 przedstawiono te zależności uwzględniając pomiary wykonane dla wszystkich elektrod użytych w tej pracy z wyjątkiem największej ($d = 950 \mu\text{m}$). Dane zostały zaprezentowane w skali podwójnie logarytmicznej, z powodu ogromnej różnicy pomiędzy polem powierzchni dla największej i najmniejszej elektrody (cztery rzędy wielkości różnicy). Założono, że R_1 reprezentuje przede wszystkim oporność jonową elektrolitu polimerowego (pokrycie powierzchni elektrody przed pomiarem alkoholowym roztworem Nafionu miało właśnie na celu poprawę jakości kontaktu pomiędzy elektrodą a elektrolitem, a więc maksymalne zmniejszenie oporności kontaktowej). Ponieważ

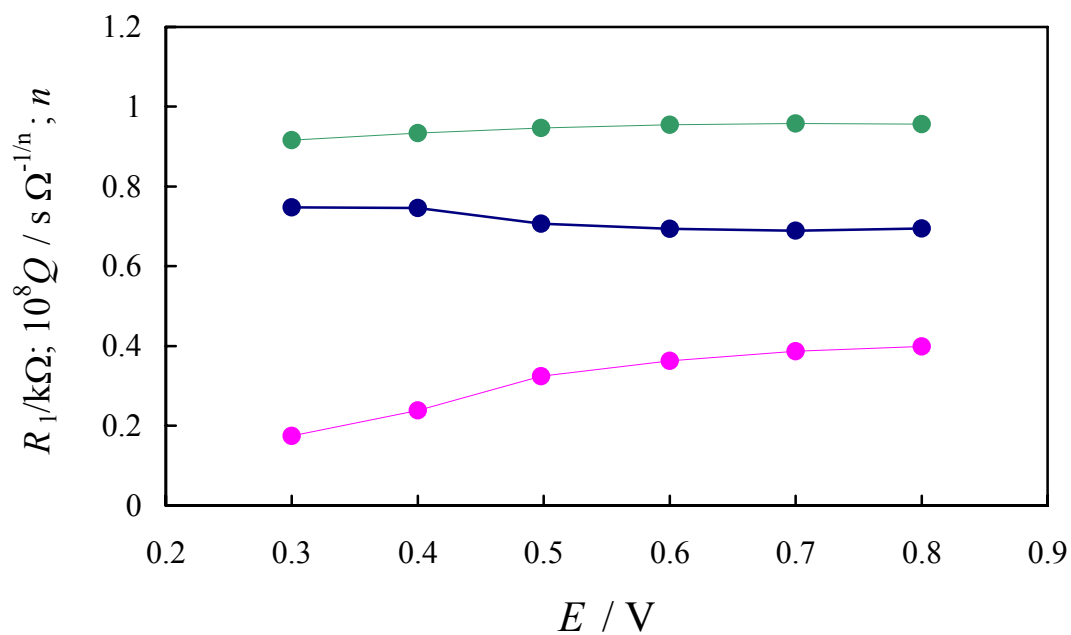
$$R_1 = (1/\gamma_e)(\delta/A) \tag{6.10}$$



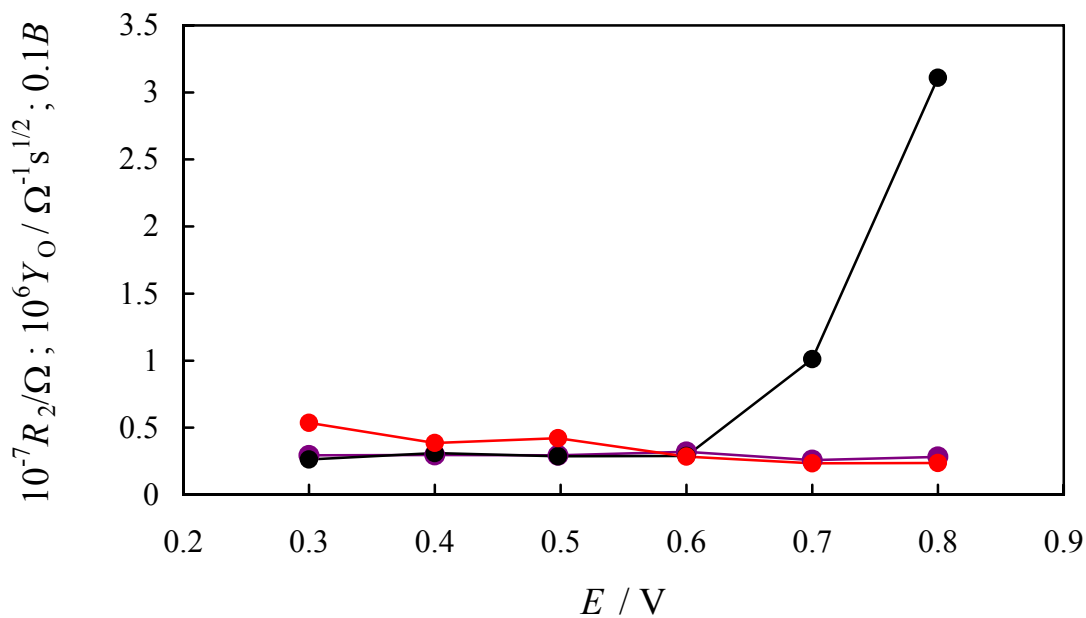
Rys. 6.40. Zależność parametrów dopasowania dla Modelu 2 od potencjału elektrody. Mikroelektroda o średnicy 950 μm . Wartości parametrów odpowiadają punktom o następujących kolorach: R_1 - niebieski, Q - różowy, n - zielony.



Rys. 6.41. Zależność parametrów dopasowania dla Modelu 2 od potencjału elektrody. Mikroelektroda o średnicy 950 μm . Wartości parametrów odpowiadają punktom o następujących kolorach: R_2 - fioletowy, Y_0 - czarny i B - czerwony.

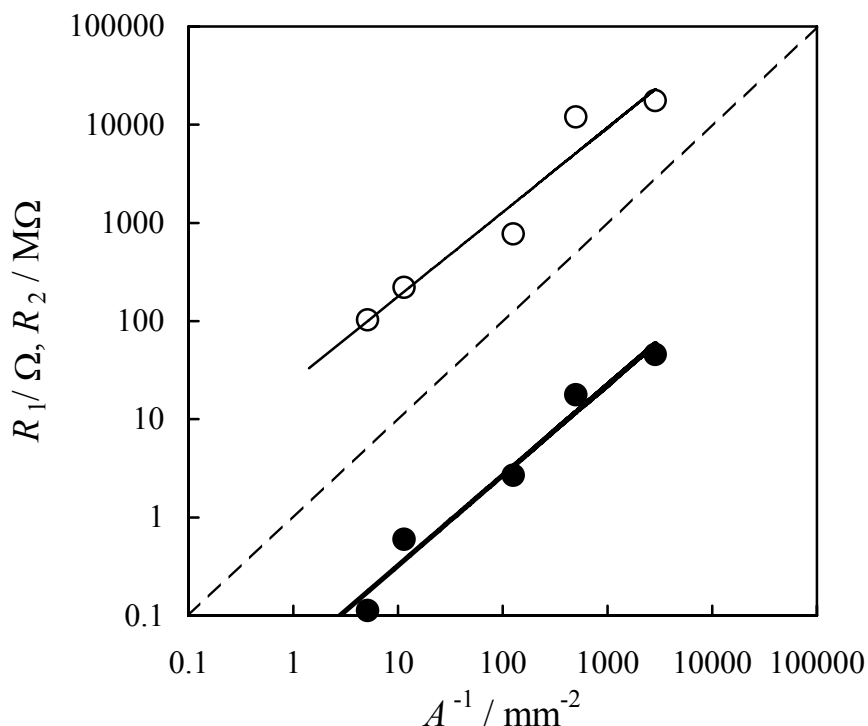


Rys. 6.42. Zależność parametrów dopasowania dla Modelu 4 od potencjału elektrody. Mikroelektroda o średnicy 100 μm . Wartości parametrów odpowiadają punktom o następujących kolorach: R_1 - niebieski, Q - różowy, n - zielony.



Rys. 6.43. Zależność parametrów dopasowania dla Modelu 4 od potencjału elektrody. Mikroelektroda o średnicy 100 μm . Wartości parametrów odpowiadają punktom o następujących kolorach: R_2 - fioletowy, Y_o - czarny i B - czerwony.

zależność R_1 od $1/A$ powinna być liniowa (γ_e jest przewodnością jonową elektrolitu). Założono również, że współczynnik szorstkości dla wszystkich elektrod jest taki sam, ponieważ były one przygotowywane w ten sam sposób. Rzeczywiście, na Rys. 6.44. widać, że zależność $\log R_1$ i $\log R_2$ od logarytmu z odwrotności powierzchni elektrody jest zależnością liniową, a współczynniki pochylenia tych zależności są bliskie przewidywanemu teoretycznie pochyleniu 45° .



Rys. 6.44. Zależność oporności nieskompensowanej R_1 (○) i oporności wymiany ładunku R_2 (●) od odwrotności powierzchni geometrycznej elektrody.

Równanie (6.10) może być również zastosowane do wyznaczenia γ_e , przewodności jonowej elektrolitu. W obliczeniach użyto wartość $R_1 A = 0.11 \Omega \text{ cm}^2$, oszacowaną w oparciu o zależność przedstawioną na Rys. 6.44 oraz $\delta = 0.01 \text{ cm}$, wyznaczoną w oparciu o wyniki pomiarów impedancyjnych. W ten sposób obliczona przewodność membrany nafionowej wynosi $\gamma_e = 0.09 \pm 0.04 \text{ S cm}^{-1}$. Krytyczny przegląd danych o przewodności Nafionu 117 można znaleźć w artykule S. Slade'a i wsp. [21]. W warunkach odpowiadających opisanemu w tej pracy doświadczeniu (membrana w pełni nasycona wodą w temp 20-30°C), wyznaczone przez różnych autorów przewodności γ_e różnią się od siebie znacznie i wynoszą od 0.068 do

0.080 S cm⁻¹ [21]. Prawdopodobnie, ta duża rozbieżność cytowanych danych jest spowodowana odmiennymi metodykami preparatyki membrany przed pomiarem (głównie, sposobem podnoszenia stężenia jonów wodorowych). Mając na względzie tę uwagę, można powiedzieć, że otrzymana zgodność obliczonej wartości γ_e z danymi literaturowymi potwierdza rzetelność przeprowadzonych dopasowań, jak również, pośrednio, rzetelność wyznaczenia D_b z pomiarów chronoamperometrycznych.

Gorszą zgodność uzyskuje się pomiędzy impedancjami Warburga wyznaczonymi w obrębie tej samej serii pomiarowej dla różnych potencjałów; powinny one mieć takie same wartości, tymczasem są dużo niższe jeżeli Modele 1 i 3 stosuje się do symulacji danych uzyskanych w zakresie potencjałów $E > 0.8$ V, niż w przypadku Modeli 2 i 4 stosowanych do symulacji danych uzyskanych w zakresie potencjałów $E \leq 0.8$ V (Y_w wzrasta co najmniej o jeden rząd wielkości). Należy jednak wziąć pod uwagę, że w zakresie wysokich potencjałów, procesem dominującym jest redukcja tlenków platyny; w tych warunkach transport masy odgrywa mniejszą rolę a układ zastępczy powinien składać się z elementów R(RQ)(RQ), charakterystycznych, na przykład, dla elektrody metalicznej w kontakcie ze stałym, ceramicznym przewodnikiem jonowym.

Wartości parametrów n dla wszystkich elementów stałofazowych CPE użytych w obwodach zastępczych są bliskie 1.0. Oznacza to, że elementy te zachowują się jak idealne kondensatory – świadczy to o dobrym doborze stosowanych modeli i poprawnym przygotowaniu układu.

W zasadzie, jedyne obszerne badania wykonane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dla reakcji elektrody tlenowej w układzie mikroelektroda|Nafion, zostały przeprowadzone przez Parthasarathy'ego i wsp. [8]. Warunki doświadczalne, w jakich wykonano cytowaną pracę, były zbliżone do opisanych w tym Rozdziale, z wyjątkiem wilgotności atmosfery w układzie, która była niższa. Dokonując jednak porównania widm uzyskanych w obydwu pracach, widać zasadnicze różnice między nimi. W szczególności, różnice te uwidaczniają się na wykresie Bode'go, obrazującym zależność parametrów odpowiedzi prądowej układu od częstotliwości. Po dość uciążliwej analizie, okazało się, że wynikają one z odmiennych wartości pojemności warstwy podwójnej C_{dl} . W pracy [8] została ona oszacowana na 1.4-3.2 $\mu\text{F cm}^{-2}$ w zakresie potencjałów 0.35-0.75 V; w oparciu o dane uzyskane w tych pomiarach obliczono, że wynosi od 12 do 40 $\mu\text{F cm}^{-2}$ dla elektrod o różnych średnicach w zakresie potencjałów 0.3 –0.8 V. Wartości C_{dl} w wodnych roztworach elektrolitów są równe 16-50 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Obniżenie wartości C_{dl} w pracy [8] tłumaczone było

zanieczyszczeniami elektrolitu substancjami organicznymi. W opisanych w tym Rozdziale doświadczeniach, podobny efekt nie występował lub, jeżeli miał miejsce, to jego wpływ na wyniki pomiarów był znacznie mniejszy.

6.4. Wnioski

1. W pracy przedstawiono wyniki badań reakcji elektrody tlenowej zachodzącej na granicy faz Pt|elektrolit polimerowy Nafion 117. W badaniach zastosowano mikroelektrody pracujące o różnych średnicach: 21, 50, 100, 330, 500 i 950 μm . Doświadczenia przeprowadzono stosując następujące elektrochemiczne metody pomiarowe:
 - liniową woltometrię cykliczną,
 - chronoamperometrię,
 - elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną.
2. Wykazano, że mechanizm redukcji tlenu jest inny w dwóch obszarach potencjałowych:
 - gdy E (mierzone względem dynamicznej elektrody wodorowej) > 0.8 V, wtedy proces zachodzi na trwałej warstwie tlenków platyny, która pokrywa powierzchnię elektrody,
 - gdy $E \leq 0.8$ V, wtedy reakcja przebiega przy czystym metalu nie pokrytym warstwą tlenków platyny.
3. Na podstawie pomiarów chronoamperometrycznych wyznaczono współczynniki dyfuzji i stężenie tlenu rozpuszczonego w elektrolicie polimerowym. W temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 bara są one równe:
$$D_b = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$
$$c_b = 2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$$
4. Doświadczenia przeprowadzone metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) wykazały, że również charakterystyki impedancyjne różnią się znacznie w tych dwóch obszarach potencjałowych. Dyskusję danych przeprowadzono w oparciu o modelowanie elektrod obwodami zastępczymi. Obwody te uwzględniały następujące zjawiska, wpływające na charakter widm impedancyjnych:
 - obecność warstwy tlenków platyny na powierzchni elektrody dla $E > 0.8$ V,
 - dyfuzję do elektrody z obszaru o ograniczonej grubości,
 - sferyczną geometrię dyfuzji dla elektrod o średnicy $d \leq 100 \mu\text{m}$.

Krytyczna dyskusja wyznaczonych parametrów elementów układów zastępczych potwierdziła, że modelują one poprawnie badany układ pomiarowy.

Literatura cytowana

- [1] Fuel Cell Technology Handbook (ed. G. Hoogers), CRC Press, Boca Raton (2003).
- [2] K.Kordesch, G. Simader, Fuel Cells, VCH, Weinheim (1996).
- [3] Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications (ed. W. Vielstich, A. Lamm, H.A.Gasteiger), Wiley, Chichester (2003).
- [4] A. Parthasarathy, C. R. Martin, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 916.
- [5] S. Srinivasan, O.A. Velev, A.Parthasarathy, D.J. Manko, A.J. Appleby, J. Power Sources, 36 (1991) 299.
- [6] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Appleby, C.R. Martin, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2530.
- [7] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Appleby, C.R. Martin, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2856.
- [8] A. Partharathy, B. Dave, S. Srinivasan, A.J. Appleby, C.R. Martin, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1634.
- [9] F.N. Buchi, M. Wakizoe, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 927.
- [10] V.I. Basura, P.D. Beattie, S. Holdcroft, J. Electroanal. Chem., 458 (1998) 1.
- [11] P.D. Beattie, V.I. Basura, S. Holdcroft, J. Electroanal. Chem., 468 (1999) 180.
- [12] S. Mutsushima, N. Araki, N. Kamiya, K-I.Ota, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A1370.
- [13] N.K. Mendiratta, Ph.D.Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (2000).
- [14] A. Angerstein – Kozłowska, B.E. Conway, W.B.A. Sharp, J. Electroanal. Chem., 9 (1973) 43.
- [15] A.J. Bard, L.R. Faulkner, “Electrochemical Methods”, J. Willey and Sons, N.Y. (1980).
- [16] K. Aoki, J. Osteryoung, J. Electrochem. Soc., 125 (1981) 315.
- [17] C.P. Winlove, H.K. Parker, R.K.C. Oxenham, J. Electroanal. Chem., 170 (1984) 293.
- [18] D.R. Lawson, L.D. Whiteley, C.R. Martin, M.N. Szentirmay, J.I. Song, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2247.
- [19] A. Lasia w “Modern Aspects of Electrochemistry” (ed. B.E. Conway, J. Bocris, R. White), Kluwer Academic / Plenum Publishers, N.Y. 1999, t.32, s.143.
- [20] P.G. Bruce, A. Lisowska – Olesiak, P. Los, J. Electroanal. Chem., 367 (1994) 279.
- [21] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, J. Electrochem. Soc., 149 (2002)

A1556.

7. Wnioski końcowe

Układy pomiarowe, stosowane w tej pracy, różnią się zasadniczo od ogniw paliwowych w jednym elemencie: strukturze elektrod. W zasadzie, we wszystkich współczesnych konstrukcjach ogniw paliwowych stosowane są elektrody porowate ponieważ, w stosunku do elektrod litych, pozwalają one na zwielokrotnienie gęstości mocy czerpanej z ogniwa. Wymóg odpowiednio wysokiej mocy właściwej ogniwa paliwowego (stosunek mocy do masy lub/i objętości generatora) stanowi bardzo często o powodzeniu jego zastosowania komercyjnego.

Cel tej pracy był jednak odmienny: opracowanie procedur i wykazanie przydatności użycia mikroelektrod z materiałów litych w badaniach, umożliwiających uzyskanie wartościowe informacji o procesach zachodzących w ogniwach paliwowych z elektrolitami stałymi. Prowadzone w tych warunkach badania mechanizmu i kinetyki procesów elektrodowego wykazują się szeregiem zalet, ponieważ: (i) ułatwiają dyskusję danych pomiarowych, gdyż sam układ geometryczny elektrod jest dużo prostszy, (ii) pozwalają na niezależne wyznaczenie wybranych wielkości charakteryzujących badany układ, na przykład stężenia i współczynnika dyfuzji anionów w elektrolicie polimerowym (przy spełnieniu warunków sferycznej geometrii dyfuzji do elektrody), (iii) pozwalają na wykonanie badań w wybranym obszarze elektrolitu (ma to szczególne znaczenie dla elektrolitów ceramicznych o strukturze ziarnowej), (iv) eliminują lub obniżają wpływ oporu omowego na wyniki pomiarów, w szczególności dla elektrolitów o niskiej przewodności jonowej. Często, bez informacji uzyskanych w takich pomiarach, dalszy rozwój OP nie byłby możliwy.

Wybierając reakcje elektrodowe, które były przedmiotem przedstawionych w tej pracy rozważań, kierowano się dwoma kryteriami : (a) powinny one dostarczyć nowych informacji o procesach zachodzących w ogniwach paliwowych o największych perspektywach rozwojowych: PEMFC, SOFC i OP jednokomorowym, (b) warunki pomiarów powinny być istotnie różne w każdym rozpatrywanym przypadku. W wyniku dokonanego doboru, wykonano badania:

1. elektrody tlenowej na granicy faz Au | tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ): opisane w Rozdziale 4;
2. testy modelu jednokomorowego ogniwa paliwowego, które składało się z mikroelektrod z Pt i Au oraz elektrolitu YSZ: opisane w Rozdziale 5;
3. elektrody tlenowej na granicy faz Pt | elektrolit polimerowy Nafion 117: opisane w

Rozdziale 6.

Poniżej przedstawiono bardziej szczegółowe wnioski wynikające z dyskusji tych pomiarów:

Ad.1.

- 1.1. Pomiary wykonano metodami chronoamperometryczną (CA) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) w następujących warunkach doświadczalnych: zakres nadpotencjałów $-E = 0 - 0.3$ V, cząstkowe ciśnienie tlenu $p_{O_2} = 0.01, 0.1, 1.0$ bara, temperatury pomiaru 600, 700 i 800°C.
- 1.2. Wykazano przydatność równania Newmanna do wyznaczenia długości granicy trzech faz dla mikroelektrod metalicznych.
- 1.3. Ze względu na długi czas stabilizowania się prądów płynących przez ogniwo, krzywe chronoamperometryczne były zapisywane w okresie nie krótszym niż 15 godzin dla elektrod z Au (w przypadku pomiarów o charakterze wstępnym z elektrodami Pt, nie krótszym niż 3.5 godziny). Wyznaczono wielkości asymptotyczne $(il_{TPB}^{-1})_{\infty}$, odpowiadające prądom znormalizowanym względem długości granicy trzech faz, płynącym przez układ po nieskończeniu długim czasie. Stosując tak przybliżone wielkości prądów, wyznaczono odpowiadające im prądy wymiany i współczynniki Tafela badanej reakcji elektrodowej.
- 1.4. Wyznaczano charakterystyki impedancyjne elektrod po 15-godzinnej polaryzacji. Do ich modelowania zastosowano stosunkowo prosty układ zastępczy, składający się z dwóch równoległych obwodów R_1 -CPE i R_2 -C, połączonych szeregowo. Jedynie oporność polaryzacyjna R_1 wykazywała silną zależność od przyłożonego nadpotencjału; wartości pozostałych parametrów pozostawały w przybliżeniu stałe w całym zakresie stosowanych polaryzacji.
- 1.5. W oparciu o dyskusję wyników uzyskanych metodami CA i EIS wykazano, że szybkość reakcji elektrody tlenowej $O_2 | Au | YSZ$ jest pod mieszaną kontrolą szybkości wymiany ładunku oraz zjawiska wywołanego ujemną polaryzacją elektrody.

Ad 2.

- 2.1. Przetestowano model jednokomorowego ogniwa paliwowego, które składało się z dwóch mikroelektrod z Pt i Au oraz elektrolitu YSZ. Przeanalizowano zależności

napięcia ogniwa oraz impedancji elektrod w funkcji temperatury (700 - 950°C) oraz stężenia CH₄ w powietrzu. Wykazano, że przy wzrastającym stężeniu CH₄ w mieszaninie z powietrzem, w pewnym momencie obserwowana jest gwałtowna zmiana napięcia ogniwa z wartości dodatnich na ujemne. Efekt ten może być wyjaśniony różnymi aktywnościami katalitycznymi Pt i Au względem reakcji częściowego utleniania metanu. Powodują one, że na elektrodzie z Au, nawet dla wysokich stężeń CH₄, stale dominuje reakcja elektrody tlenowej, podczas gdy na elektrodzie z Pt stężenia elektroaktywnych gazów (tłenu i wodoru wytworzonego z CH₄) zmieniają się. Stężenia te są najmniejsze tuż przed gwałtowną zmianą napięcia ogniwa z wartości dodatnich na ujemne.

- 2.2. Na podstawie danych pomiarowych uzyskanych metodą EIS oszacowano pojemność warstwy podwójnej dla użytej w tych pomiarach mikroelektrody Pt. Wynosiła ona 770-1150 μF/cm², jest to wartość nie odbiegająca od danych opublikowanych w pracach innych autorów. Po nagłej zmianie napięcia ogniwa, wartość pojemności Q elementu CPE, modelującego warstwę podwójną, zmienia się od 13 do 26 nFsⁿ⁻¹ zaś n od 0.75 do 0.83. Zjawisko to tłumaczone było wydzielaniem się na elektrodzie z Pt węgla, pochodzącego z rozkładu CH₄. Węgiel był widoczny po demontażu układu badawczego - wykazano, że może on ulegać elektroutlenianiu podczas pracy ogniwa.
- 2.3. Przebadano wpływ krótkotrwałych polaryzacji elektrody z Pt oraz cyklicznych zmian temperatury na pracę ogniwa (odpowiednio, efekt NEMCA oraz termiczny efekt pamięci). Wykazano, że o ile efekt NEMCA nie ma istotnego wpływu na zachowanie się badanego ogniwa, to „histereza temperaturowa”, określana jako wpływ temperatury na napięcie ogniwa w trakcie jego ogrzewania i schładzania, wynosi aż 200 °C.

Ad 3.

- 3.1. Badania reakcji elektrody tlenowej zachodzącej na granicy faz Pt | elektrolit polimerowy Nafion 117 wykonano w temperaturze pokojowej, w atmosferze czystego tlenu. Zastosowano mikroelektrody pracujące o różnych średnicach: 21, 50, 100, 330, 500 i 950 μm. Doświadczenia przeprowadzono stosując następujące elektrochemiczne metody pomiarowe:
 - liniową woltometrię cykliczną (LSV),
 - chronoamperometrię,
 - elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną.

3.2. Potwierdzono, że mechanizm redukcji tlenu jest inny w dwóch obszarach potencjałowych:

- gdy E (mierzone względem dynamicznej elektrody wodorowej) > 0.8 V, wtedy proces zachodzi na trwałej warstwie tlenków platyny, która pokrywa powierzchnię elektrody,
- gdy $E \leq 0.8$ V, wtedy reakcja przebiega na czystym metalu nie pokrytym warstwą tlenków platyny.

Wyodrębnienie występowanie tych dwóch obszarów jest możliwe we współrzędnych potencjał vs. $\log[j/j_{lim}/(j_{lim}-1)]$ dla danych uzyskanych metodą LSV na mikroelektrodach o średnicach $d \leq 100$ μm , polaryzowanych wolno zmieniającym się potencjałem (poniżej 10 mV/s). Cechują się one innymi współczynnikami pochylenia zależności, które teoretycznie wynoszą -0.060 i -0.120 V/dekadę. Uzyskane dane dla elektrod o trzech różnych średnicach (100, 50 i 21 μm) pokazują, że odchylenia od przebiegów teoretycznych są tym większe im mniejsza jest średnica elektrod. Rozbieżności te można tłumaczyć występowaniem dodatkowych zjawisk na krawędziach elektrod.

3.3. Na podstawie pomiarów chronoamperometrycznych wyznaczono współczynniki dyfuzji D_b i stężenie tlenu rozpuszczonego w elektrolicie polimerowym c_b . Dzięki użyciu mikroelektrod o średnicy $d \leq 100$ μm i zastosowaniu zmodyfikowanego równania Cottrella wyznaczono niezależnie wartości D_b i c_b :

$$D_b = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$c_b = 2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$$

3.4. Doświadczenia przeprowadzone metodą EIS wykazały, że również charakterystyki impedancyjne elektrod różnią się znacznie w tych dwóch obszarach potencjałowych. Dyskusję danych przeprowadzono w oparciu o modelowanie elektrod obwodami zastępczymi. Obwody te uwzględniały następujące zjawiska, wpływające na charakter widm impedancyjnych:

- obecność warstwy tlenków platyny na powierzchni elektrody dla $E > 0.8$ V,
- dyfuzję do elektrody z obszaru o ograniczonej grubości,
- sferyczną geometrię dyfuzji dla elektrod o średnicy $d \leq 100$ μm .

Krytyczna dyskusja wyznaczonych parametrów elementów układów zastępczych potwierdziła, że modelują one poprawnie badany układ pomiarowy.

Opierając się jedynie na wynikach przedstawionych w tej pracy, można stwierdzić, że zastosowanie mikroelektrod do badania procesów elektrodowych zachodzących w ogniwach

paliwowych może stanowić wartościowe rozszerzenie wiedzy o tych procesach, a tym samym, w istotnym stopniu może przyczynić się do udoskonalenia działania tych urządzeń. Badania takie mogą okazać się szczególnie cenne dla elektrolitów stałych polimerowych i ceramicznych, stosowanych w OP. W tych przypadkach istnieją ogromne potencjalne możliwości udoskonalenia i rozwinięcia technik i metodyk pomiarowych z użyciem mikroelektrod. Praca powyższa wykazuje, że mimo istotnie różnic, wynikających z odmiennych charakterów procesów oraz warunków doświadczalnych, w każdym z badanych przypadków udało się uzyskać wartościowe informacje o mechanizmie i kinetyce badanych reakcji.

8. Spis rysunków.

- Rys. 1.1. Schemat pojedynczego ogniwa wchodzącego w skład stosu paliwowego.
- Rys. 1.2. Typowa charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa paliwowego.
- Rys. 1.3. Teoretyczna zależność napięcia prądu elektrycznego od gęstości prądu dla ogniwa paliwowego, dla którego straty są spowodowane przez polaryzację aktywacyjną. Symulację wykonano w oparciu o równanie Tafela (1.11), dla różnych gęstości prądów wymiany (założono, że $A = 0.06$ V).
- Rys. 1.4. Zależność napięcia prądu elektrycznego od gęstości prądu dla ogniwa paliwowego, dla którego straty są spowodowane przez polaryzację stężeniową. Do symulacji użyto równania (1.16) z dwoma wartościami parametru B .
- Rys. 2.1. Przepływy i reakcje w PEMFC-H₂.
- Rys. 2.2. Chemiczna struktura Nafionu.
- Rys. 2.3. Schemat morfologiczny Nafionu.
- Rys. 2.4. Struktura cząstki węglowej z katalizatorem.
- Rys. 2.5. Schemat wyidealizowanej elektrody PEMFC.
- Rys. 2.6. Zależność właściwej przewodności jonowej Nafionu od molowego stosunku wody do grupy sulfonowej.
- Rys. 2.7. Schemat ogniwa z tlenkowym elektrolitem ceramicznym wraz z opisem reakcji elektrochemicznych zachodzących na obu elektrodach.
- Rys. 2.8. Schemat budowy stałotlenkowego ogniwa paliwowego: a) dwukomorowego i b) jednokomorowego.
- Rys. 2.9. Zmiany lokalnych ciśnień cząstkowych produktów gazowych powstających w wyniku reakcji chemicznych zachodzących na materiale anodowym w funkcji ciśnienia cząstkowego O₂ w mieszaninie zasilającej.
- Rys. 4.1. Schemat układu pomiarowego.
- Rys. 4.2. Wykres admitancji elektrody tlenowej w przestrzeni zespolonej. (A): mikroelektroda z Au, 700°C, $p_{O_2} = 0.1$ bara; (B): mikroelektroda z Au, 800°C, $p_{O_2} = 0.1$ bara; (C): mikroelektroda z Pt, 800°C, $p_{O_2} = 0.1$ bara. ○ elektrody niespolaryzowane, ● polaryzacja elektrod: -0.3 V.
- Rys. 4.3. Zależności znormalizowanych wzgl. długości granicy trzech faz prądów płynących przez mikroelektrodę z Au. Temperatura pomiaru: 800°C.

- Rys.4.4. Zależności prądów znormalizowanych względem długości granicy trzech faz dla mikroelektrody z Pt od czasu polaryzacji. Temperatura pomiaru: 800°C. $p_{O_2} = 0.1$ bara.
- Rys.4.5. Zależności prądów znormalizowanych płynących przez mikroelektrodę z Au od odwrotności czasu polaryzacji.
- Rys. 4.6. Zależności prądów znormalizowanych płynących przez mikroelektrodę z Pt od odwrotności czasu polaryzacji.
- Rys. 4.7. Wykresy Allena-Hicklinga dla prądów znormalizowanych oszacowanych dla nieskończenie długiego czasu polaryzacji.
- Rys. 4.8. Wykresy Bodego (A), impedancji (B) i admitancji (C) w przestrzeni zespolonej dla mikroelektrody z Au w temperaturze 700°C pod ciśnieniem cząstkowym tlenu $p_{O_2} = 0.1$ bara.
- Rys. 4.9. Wykresy Bodego (A), impedancji (B) i admitancji (C) w przestrzeni zespolonej dla mikroelektrody z Au w temperaturze 800°C pod ciśnieniem cząstkowym tlenu $p_{O_2} = 0.1$ bara.
- Rys. 4.10. Układ zastępczy stosowany dla modelowania spolaryzowanych mikroelektrod z Au.
- Rys. 4.11. Zależności parametrów elementów układu zastępczego, przedstawionego na Rys. 4.10, od nadpotencjału.
- Rys. 4.12. Porównanie zależności oporności wymiany ładunku oszacowanej poprzez dopasowanie CLNRS do charakterystyk impedancyjnych (punkty) i obliczonych przy pomocy równań (4.5) i (4.6) z użyciem danych uzyskanych z pomiarów chronoamperometrycznych
- Rys. 5.1. Zależności napięcia ogniwa od składu mieszaniny zasilającej i w trzech temperaturach pomiarowych: 750, 800 i 850 °C.
- Rys.5.2. Zależność napięcia ogniwa dla różnych temperatur pomiarowych [$p(CH_4)/p(O_2)=1$].
- Rys. 5.3. Wykresy impedancyjne Nyquista dla elektrody z Au dla potencjału spoczynkowego. Temperatura pomiaru = 800 °C.
- Rys. 5.4. Wykresy impedancyjne Nyquista elektrody z Pt dla potencjału spoczynkowego.
- Rys. 5.5. Krzywe na wykresie Nyquista przedstawiające impedancję quasi-punktowej elektrody z Pt w temperaturze 800°C dla różnych polaryzacji względem elektrody z Au.

- Rys 5.6. Krzywe na wykresie Nyquista przedstawiające impedancję quasi-punktowej elektrody z Pt w temperaturze 800°C dla różnych polaryzacji względem elektrody z Au.
- Rys. 5.7. Krzywe na wykresie Nyquista przedstawiające impedancję quasi-punktowej elektrody z Pt w temperaturze 800°C dla różnych polaryzacji względem elektrody z Au.
- Rys. 5.8. Schemat układu zastępczego
- Rys 5.9. Zależność R_e od różnicy potencjałów między elektrodami z Pt i Au. Temperatura: 800°C.
- Rys. 5.10. Napięcie ogniwa po zmianie mieszaniny zasilającej ogniwo z CH₄+powietrze na czyste powietrze pod koniec trwania doświadczenia.
- Rys.5.11. Wpływ krótkotrwałej polaryzacji elektrody Pt na napięcie ogniwa. Temperatura: 800°C, ogniwo było zasilane mieszaniną CH₄+powietrze o składzie: $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2) = 0.75$.
- Rys. 5.12. Efekt pamięci termicznej YSZ w jednokomorowym ogniwie paliwowym.
- Rys. 6.1. Krzywa woltametrii cyklicznej dla elektrody z Pt w 1 M roztworze wodnym H₂SO₄ w atmosferze gazu obojętnego. Szybkość nakładania potencjału: 5 mV/s [14].
- Rys. 6.2. Schematyczny rysunek układu pomiarowego
- Rys. 6.3. Schematyczne przedstawienie elektrody odniesienia i jej połączeń z potencjostatem, elektrodą pracującą i przeciwelektrodą oraz elektrolitem
- Rys. 6.4. Wpływ czasu nasycania membrany tlenem na przebieg krzywych chronowoltametrycznych. Mikroelektroda z Pt o średnicy 100 μm, szybkość zmiany potencjału: 5 mV/s.
- Rys. 6.5. Krzywe woltametryczne dla mikroelektrod o średnicach: 21μm, 50μm i 100 μm. Szybkość zmiany potencjału: 2 mV/s.
- Rys. 6.6. Geometria dyfuzji w zależności od wielkości mikroelektrody.
- Rys. 6.7. Wpływ szybkości zmiany potencjału na krzywe woltametryczne. Mikroelektroda o średnicy 100 μm.
- Rys. 6.8. Krzywe woltametryczne dla mikroelektrod o średnicach: 100 μm, 300 μm i 500 μm. Szybkość zmiany potencjału 1 mV/s.
- Rys. 6.9. Wpływ szybkości zmiany potencjału na przebieg krzywych woltametrycznych dla największej mikroelektrody użytej w doświadczeniu o średnicy ok. 1 mm.

- Rys. 6.10. Zależności potencjału od $\log(I_{\text{lim}}/I_{\text{lim}}-I)$ dla trzech najmniejszych mikroelektrod użytych w pomiarach.
- Rys. 6.11. Zależność prądu płynącego przez mikroelektrodę o średnicy 100 μm od parametru $t^{-1/2}$.
- Rys. 6.12. Zależność prądu płynącego przez mikroelektrodę o średnicy 50 μm od parametru $t^{-1/2}$.
- Rys. 6.13. Zależność prądu płynącego przez mikroelektrodę o średnicy 21 μm od parametru $t^{-1/2}$.
- Rys. 6.14. Wykres Bode'go dla mikroelektrody o średnicy 950 μm (zakres wysokich potencjałów).
- Rys. 6.15. Impedancja mikroelektrody o średnicy 950 μm we współrzędnych zespolonych (zakres wysokich potencjałów).
- Rys. 6.16. Wykres admitancji mikroelektrody o średnicy 950 μm we współrzędnych zespolonych (zakres wysokich potencjałów).
- Rys. 6.17. Wykres Bode'go dla mikroelektrody o średnicy 950 μm (zakres niskich potencjałów).
- Rys. 6.18. Impedancja mikroelektrody o średnicy 950 μm we współrzędnych zespolonych (zakres niskich potencjałów).
- Rys. 6.19. Wykres admitancji mikroelektrody o średnicy 950 μm we współrzędnych zespolonych (zakres niskich potencjałów).
- Rys. 6.20. Wykres Bode'go mikroelektrody o średnicy 100 μm (zakres wysokich potencjałów).
- Rys. 6.21. Impedancja mikroelektrody o średnicy 100 μm we współrzędnych zespolonych (zakres wysokich potencjałów).
- Rys. 6.22. Wykres admitancji mikroelektrody o średnicy 100 μm we współrzędnych zespolonych (zakres wysokich potencjałów).
- Rys. 6.23. Wykres Bode'go dla mikroelektrody o średnicy 100 μm (zakres niskich potencjałów).
- Rys. 6.24. Impedancja mikroelektrody o średnicy 100 μm we współrzędnych zespolonych (zakres niskich potencjałów).
- Rys. 6.25. Wykres admitancji mikroelektrody o średnicy 100 μm we współrzędnych zespolonych (zakres niskich potencjałów).

- Rys. 6.26. Układy zastępcze dla mikroelektrod o średnicy $d > 100 \mu\text{m}$: (a) $E > 0.8\text{V}$, (b) $E \leq 0.8\text{V}$.
- Rys. 6.27. Obwody zastępcze dla mikroelektrod o średnicy $d \leq 100 \mu\text{m}$: (a) $E > 0.8\text{V}$, (b) $E \leq 0.8\text{V}$.
- Rys. 6.28. Dokładność dopasowania dla Modelu 1 (linia). Wykres Bode'go. Mikroelektroda o średnicy $950 \mu\text{m}$.
- Rys. 6.29. Dokładność dopasowania dla Modelu 1. Wykres impedancji w przestrzeni zespolonej.
- Rys. 6.30. Dokładność dopasowania dla Modelu 1. Wykres admitancji w przestrzeni zespolonej.
- Rys. 6.31. Dokładność dopasowania dla Modelu 2 (linia). Wykres Bode'go. Mikroelektroda o średnicy $950 \mu\text{m}$.
- Rys. 6.32. Dokładność dopasowania dla Modelu 2. Wykres impedancji elektrody w przestrzeni zespolonej.
- Rys. 6.33. Dokładność dopasowania dla Modelu 2. Wykres admitancji elektrody w przestrzeni zespolonej.
- Rys. 6.34. Dokładność dopasowania dla Modelu 3 (linia). Wykres Bode'go. Mikroelektroda o średnicy $100 \mu\text{m}$.
- Rys. 6.35. Dokładność dopasowania dla Modelu 3. Wykres impedancji elektrody w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy $100 \mu\text{m}$.
- Rys. 6.36. Dokładność dopasowania dla Modelu 3. Wykres admitancji w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy $100 \mu\text{m}$.
- Rys. 6.37. Dokładność dopasowania dla Modelu 3 i Modelu 4. Wykres Bode'go. Mikroelektroda o średnicy $100 \mu\text{m}$. $E = 0.7\text{V}$.
- Rys. 6.38. Dokładność dopasowania dla Modelu 3 i Modelu 4. Wykres impedancji elektrody w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy $100 \mu\text{m}$. $E = 0.7\text{V}$.
- Rys. 6.39. Dokładność dopasowania dla Modelu 3 i Modelu 4. Wykres admitancji elektrody w przestrzeni zespolonej. Mikroelektroda o średnicy $100 \mu\text{m}$. $E = 0.7\text{V}$.
- Rys. 6.40. Zależność parametrów dopasowania dla Modelu 2 od potencjału elektrody. Mikroelektroda o średnicy $950 \mu\text{m}$.
- Rys. 6.41. Zależność parametrów dopasowania dla Modelu 2 od potencjału elektrody. Mikroelektroda o średnicy $950 \mu\text{m}$.

Rys. 6.42. Zależność parametrów dopasowania dla Modelu 4 od potencjału elektrody.
Mikroelektroda o średnicy 100 μm .

Rys. 6.43. Zależność parametrów dopasowania dla Modelu 4 od potencjału elektrody.
Mikroelektroda o średnicy 100 μm .

Rys. 6.44. Zależność oporności nieskompensowanej R_1 i oporności wymiany ładunku R_2 od odwrotności powierzchni geometrycznej elektrody.

9. Spis tabel.

Tabela 1.1 Typy ogniw paliwowych i ich podstawowe parametry pracy

Tabela 2.1. Właściwości katalityczne materiałów elektrodowych idealnego jednokomorowego ogniwa paliwowego metanowo-powietrznego

Tabela 2.2. Sekwencja reakcji chemicznych i elektrodowych na „anodzie” idealnego jednokomorowego ogniwa paliwowego metanowo-powietrznego w zależności od stosunku metanu do tlenu w mieszaninie zasilającej

Tabela 4.1. Przewodności właściwe elektrolitu YSZ (8-10%Y₂O₃) w temperaturze 800°C, wyznaczone przez różnych badaczy.

Tabela 5.1. Sekwencja głównych reakcji nieelektrodowych i elektrodowych zachodzących na elektrodach z Pt i Au, wraz ze wzrastającym stężeniem metanu w mieszaninie z tlenem (powietrzem).

Tabela 6.1. Elektrody pracujące z Pt użyte w doświadczeniach

Tabela 6.2. Współczynniki dyfuzji i stężenie tlenu rozpuszczonego w Nafionie 117 wyznaczone z pomiarów chronoamperometrycznych.