

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE**

**POSLIJEDIPLOMSKI DOKTORSKI STUDIJ
STROJARSTVA**

KVALIFIKACIJSKI ISPIT

**POJAVA INDUKTIVNOSTI NA NISKIM
FREKVENCIJAMA U IMPEDANCIJSKOM
ODZIVU MEMBRANSKOG GORIVNOG
ČLANKA**

Ivan Pivac

Split, rujan 2016.

Kvalifikacijski doktorski rad je izrađen na Katedri za termodinamiku, termotehniku i toplinske strojeve, Zavoda za strojarstvo i brodogradnju, Fakulteta elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Splitu.

Mentor: prof. dr. sc. Frano Barbir

SADRŽAJ

1. UVOD	3
2. GORIVNI ČLANAK	4
2.1. Princip rada membranskih gorivnih članaka	5
2.2. Gubitci u membranskim gorivnim člancima	6
3. DIJAGNOSTIKA MEMBRANSKIH GORIVNIH ČLANAKA	10
3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	11
3.1.1. Mjerenje impedancijskog odziva gorivnog članka.....	12
3.1.2. Modeliranje nadomjesnog modela gorivnog članka	16
3.1.3. Pojava induktivnosti na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu	21
4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	22
4.1. Različiti uzroci pojave induktivnosti na niskim frekvencijama	23
4.1.1. Popratne kemijske reakcije s međuspojevima	23
4.1.2. Utjecaj koncentracije ugljikovog monoksida	28
4.1.3. Transport vode.....	29
4.1.4. Usporedbe s uzrocima ove pojave kod DMFC i PAFC gorivnih članaka	33
5. ZAKLJUČAK	37
LITERATURA	38
SAŽETAK	43

1. UVOD

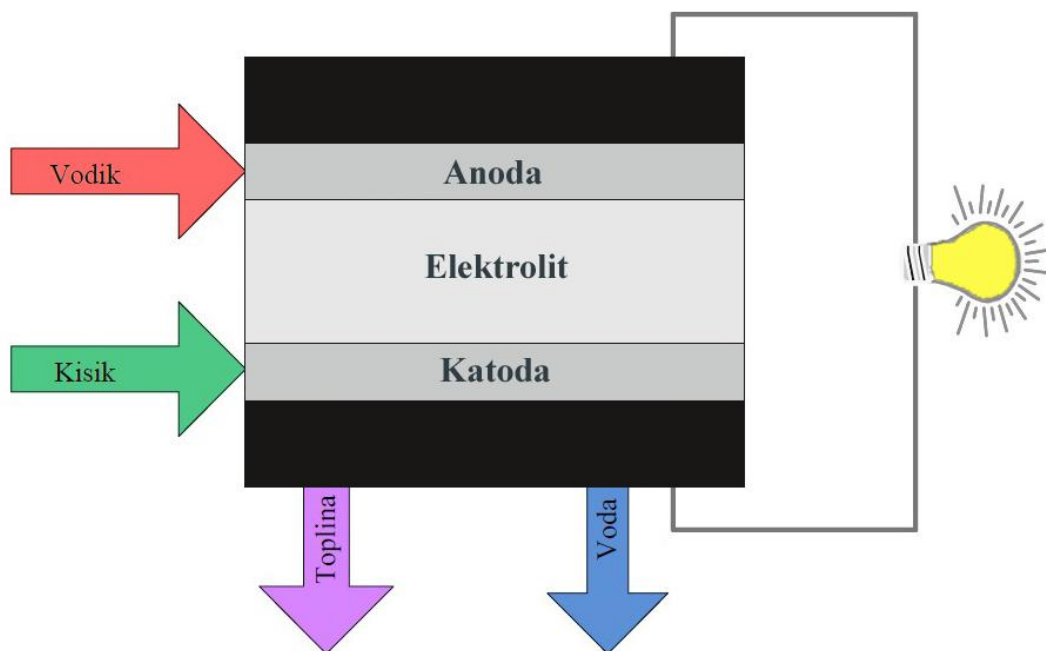
Gorivni članci (*engl. Fuel Cells, FC*) s polimernom membranom (*engl. Polymer Electrolyte Membrane* ili *Proton Exchange Membrane, PEM*), odnosno membranski gorivni članci, privlače veliku pozornost kao alternativni čisti izvori energije s visokom učinkovitošću [1–3]. Također, svoju popularnost duguju jednostavnosti, radnoj fleksibilnosti (brzo pokretanje i odziv na promjene opterećenja), relativno niskim radnim temperaturama, te širokom spektru mogućih primjena (za pogon vozila, brodova i podmornica, kao primarni i back-up sustavi u samostojećim energetske sustavima manjih snaga, u kogeneraciji u domaćinstvima...).

Provedene su brojne studije modeliranja, dijagnostike i optimizacije gorivnih članaka da bi se identificirali parametri koji utječu na performanse, a time i na samu njihovu komercijalizaciju. Jedne od raširenijih studija su i mjerenja impedancije, koja pružaju priliku za *in situ* identifikaciju i kvantifikaciju fizikalnih pojava koje utječu na performanse gorivnih članaka. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (*engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*) poznata je i u literaturi često korištena nedestruktivna metoda za modeliranje i dijagnostiku u elektrokemiji, a intenzivno se koristi i za proučavanje ponašanja membranskih gorivnih članaka [3–10]. Zasnovana je na principu nametnutog moduliranja opterećenja članka malim izmjeničnim signalom struje ili napona u određenom frekvencijskom rasponu (tipično od 10 mHz do 10 kHz), a mjere se odzivi napona ili struje kako bi se prikazala impedancija gorivnog članka, tj. mjera suprotstavljanja sustava prolasku električne struje, koja je analogna otporu, ali ovisi i o vremenu, odnosno frekvenciji. Rezultat mjerenja su komponente realne i imaginarnе impedancije, te faznog pomaka impedancije, a u funkciji frekvencije. Koriste se uzbudni valovi vrlo niske amplitude (tipično 5-10% DC struje članka ili 1-10 mV), radi minimalnog narušavanja ispitivanog elektrokemijskog sustava.

Impedancijski odzivni spektar membranskog gorivnog članka tipično pokazuje induktivne značajke na visokim frekvencijama (uzrokovane ožičenjem i mjernom opremom), ali neki autori navode i pojavu induktivne petlje na niskim frekvencijama. Međutim, tumačenje ove pojave je manje jasno, pa je do sada predloženo i više različitih objašnjenja i modela. Stoga, u ovom radu, nakon uvodnih poglavlja o gorivnom članku i dijagnostici membranskih gorivnih članaka, dan je iscrpan pregled dosadašnjih istraživanja o problemu pojave induktivnosti na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu, te zaključna razmatranja i pravac budućeg istraživanja u okviru doktorske disertacije na ovu temu.

2. GORIVNI ČLANAK

Gorivni članak je elektrokemijski uređaj koji omogućuje neposrednu (izravnu) i kontinuiranu pretvorbu kemijske energije goriva u istosmjernu električnu energiju, a nusprodukti elektrokemijske reakcije su voda i toplina (slika 2.1.). Uređaj ne sadrži pokretne dijelove i u njemu nema izgaranja. Elektrokemijski proces, koji se u njemu odvija, suprotan je procesu elektrolize vode i donekle je sličan radu galvanskog članka, jer isto proizvodi istosmjernu struju i sastoji se od dvije elektrode (anode i katode) između kojih se nalazi elektrolit. Razlikuje se po tome što zahtijeva stalan dotok reaktanata (goriva i oksidansa), pa se ne može ni isprazniti, a elektrode mu se ne podvrgavaju kemijskim promjenama i prekrivene su slojem katalizatora koji pospješuje proces pretvorbe. Najčešće korišteno gorivo na anodi je vodik (a može biti i metanol, te prirodni ili sintetički plinovi), a kao oksidans na katodi može se koristiti čisti kisik ili kisik iz zraka, koji se iz praktičnih razloga češće koristi.



Slika 2.1. Shematski prikaz gorivnog članka [1]

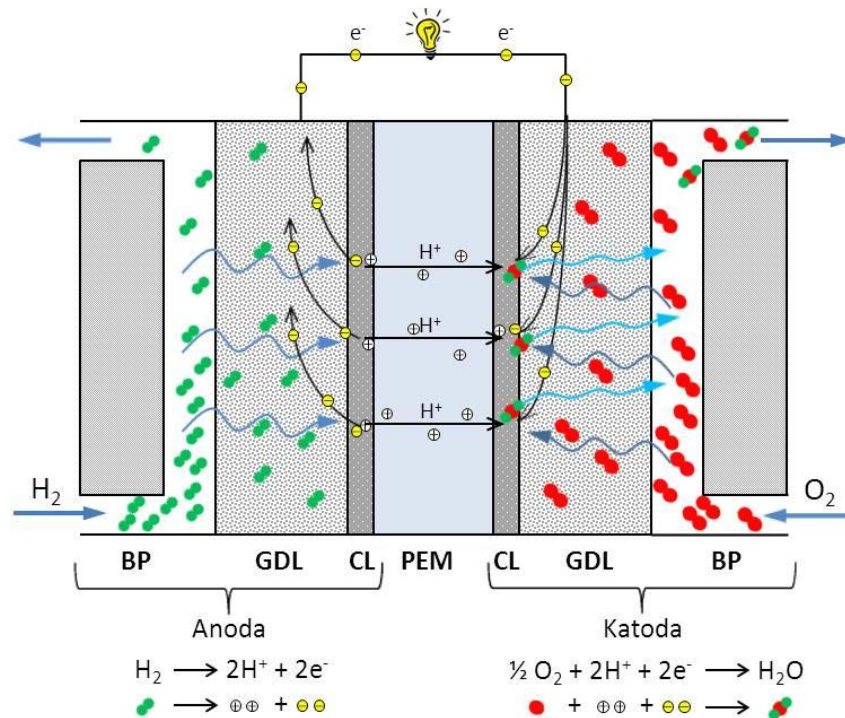
Najčešća podjela gorivnih članaka je prema vrsti elektrolita, što onda utječe i na radnu temperaturu i samu konstrukciju članka, a samim time i različitu primjenu, pa razlikujemo [1]: alkalne (AFC), s fosfornom kiselinom (PAFC), s karbonatnom talinom (MCFC), s krutim oksidom (SOFC), s polimernom membranom (PEMFC), te metanolske (DMFC) gorivne članke, koji su, zapravo, podvrsta gorivnih članaka s polimernom membranom, ali kao gorivo koriste metanol umjesto vodika.

2.1. Princip rada membranskih gorivnih članaka

Membranski gorivni članci rade na relativno nižim temperaturama u usporedbi s drugim člancima (obično između 60 °C i 80 °C), a sastavni dijelovi su:

- polimerna membrana (*engl. perfluorosulfonated acid polymer*, odnosno Nafion[®]) → propušta protone, a nepropusna je za plinove i služi kao elektrolit,
- katalitički sloj (*engl. Catalyst Layer, CL*) → aktivno mjesto odvijanja elektrokemijskih reakcija,
- plinski difuzni sloj (*engl. Gas Diffusion Layer, GDL*) → omogućava jednoliku raspodjelu goriva i oksidansa,
- (bipolarne) ploče sa strujnim kanalima (*engl. Bipolar Plates, BP*) → distribuiraju gorivo i oksidans do plinski difuznog sloja,
- brtve (*engl. gaskets*) → sprječavaju curenje goriva i oksidansa u okolinu.

Kao što je prikazano i na slici 2.2, polimerna membrana stisnuta je između dvije porozne, električno vodljive elektrode, pa se taj višeslojni sklop naziva membransko-elektrodni sklop (*engl. Membrane Electrode Assembly, MEA*). Svaku elektrodu tvore plinski difuzni sloj, uobičajeno načinjen od ugljičnih vlakana, i katalitički sloj, koji se nalazi na mjestu kontakta GDL-a s membranom, gdje je na ugljičnom nosaču nanesen tanak sloj katalizatora, i to najčešće u obliku sitnih, fino raspršenih čestica platine (do 0,5 mg/cm²).



Slika 2.2. Princip rada membranskog gorivnog članka [11]

Prije nego pristignu na mjesto reakcije, reaktantski plinovi (vodik i kisik) iz strujnih kanala moraju proći (difundirati) kroz GDL, svaki na svojoj elektrodi. Pri dolasku na anodni katalitički sloj, vodik se razlaže na protone i elektrone. Dok protoni slobodno prolaze kroz membranu, elektroni preko električno vodljivih komponenti (GDL-a i ploče s kanalima) prolaze vanjskim električnim krugom, zbog razlike potencijala na elektrodama, obavljajući koristan (električni) rad. Ponovno se susreću s druge strane membrane, pa se u katodnom katalitičkom sloju spajaju s atomima kisika tvoreći vodu, koja se iz članka odnosi zajedno sa strujom viška kisika, odnosno zraka.

Elektrokemijske reakcije u gorivnom članku, koje uključuju i neke moguće (nepovoljne) popratne reakcije u više stupnjeva, odvijaju se istovremeno na obje strane membrane, i to:

- anodna polu-reakcija (oksidacija vodika, HOR):



- katodna polu-reakcija (redukcija kisika, ORR):



- ukupna reakcija:



Pri 25 °C i 1,013 bar, teoretski napon gorivnog članka iznosi 1,23 V u slučaju da je u reakciji proizvedena voda u tekućoj fazi, a 1,18 V u slučaju da je proizvedena voda u parnoj fazi [1]. Ipak, vrijednosti napona realnog gorivnog članka značajno su niže od navedenih i to zbog različitih gubitaka koji se javljaju pri njegovom radu, pa se gorivni članci često povezuju u seriju, tvoreći tako svežanj gorivnih članaka (*engl. fuel cell stack*), kako bi ukupan napon bio viši, a samim time i praktičniji za primjenu.

2.2. Gubici u membranskim gorivnim člancima

Postoji nekoliko razloga zbog kojih radni napon članka odstupa od teoretskoga. Općenito, teoretski napon gorivnog članka pada s porastom temperature, a članci uglavnom rade na temperaturama značajno višim od 25 °C. S druge strane, teoretski napon raste s porastom parcijalnog tlaka reaktanata, a iako su im plinovi gotovo uvijek na nešto višim tlakovima u

odnosu na atmosferski tlak, svejedno dolazi do pada ukupnog napona. To se događa zbog toga što se parcijalni tlakovi odnose na tlakove plinova u katalitičkom sloju, a između strujnih kanala i katalitičkog sloja nalazi se difuzni sloj koji uzrokuje pad tlaka u odnosu na strujni kanal, što za parcijalne tlakove reaktanata znači pad tlaka, a za produkt vodu povećanje tlaka, pa i ukupni radni napon članka opada. Također, često se koristi i zrak umjesto kisika na katodi, pa je time i parcijalni tlak kisika odmah umanjen gotovo pet puta, a često se i na anodi koriste mješavine vodika s drugim plinovima. Međutim, promjena tlaka i temperature ima vrlo mali utjecaj na konačni napon, jer su gubitci nastali radom članka zapravo dominantni, a tri osnovna mehanizma, koji uzrokuju gubitak napona u članku, su [1]:

- Aktivacijska polarizacija (aktivacijski ili kinetički gubitci napona, ΔU_{akt}) - nastaje zbog inertnih reakcija na elektrodama koje se spontano odvijaju u oba smjera, a niskog su intenziteta za praktičnu primjenu, pa se dio napona koristi da bi se kemijska reakcija ubrzala. Kako je gustoća struje izmjene (intenzitet ili stopa simultanog odvijanja oksidacijske i redukcijske reakcije na elektrodi u ravnoteži) na anodi neusporedivo veća od one na katodi, aktivacijska polarizacija na anodi se često zanemaruje, a uzima se u obzir samo katodna, jer je redukcija kisika puno sporija od oksidacije vodika. Pad napona u funkciji gustoće struje, uslijed aktivacijske polarizacije, opisuje pojednostavljena Tafelova jednadžba:

$$\Delta U_{\text{akt}} = \underbrace{2,3 \frac{RT}{\alpha F}}_{b} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad i > i_0 \quad (2.4)$$

gdje su:

- i – gustoća struje, A cm^{-2} ,
- i_0 – gustoća struje izmjene, A cm^{-2} ,
- R – opća plinska konstanta, ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
- T – temperatura procesa, K,
- α – koeficijent prijenosa naboja (ovisi o reakciji i katalizatoru), $0 < \alpha < 1$,
- F – Faradayeva konstanta, ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$),
- b – Tafelov nagib.

- Ohmska polarizacija (ohmski gubitci napona, ΔU_{ohm}) - nastaje zbog otpora elektrolita (membrane) prolasku protona i otpora električno vodljivih komponenti članka (elektroda) prolasku elektrona:

$$\Delta U_{\text{ohm}} = i R_i = i (R_{i,i} + R_{i,e} + R_{i,k}) \quad (2.5)$$

gdje su:

- i – gustoća struje, A cm^{-2} ,
- R_i – ukupni ohmski otpor članka (sastoji se od ionskog ($R_{i,i}$), električnog ($R_{i,e}$) i kontaktnog otpora ($R_{i,k}$), gdje su električni i kontaktni otpori konstantni, dok ionski otpor ovisi o stanju membrane), $\Omega \text{ cm}^2$.

- Koncentracijska polarizacija (koncentracijski gubitci napona, ΔU_{konc}) - nastaje zbog uspostave koncentracijskog gradijenta reaktanata kroz difuzne slojeve članka, odnosno ograničenja difuzije, jer reaktanti pri pojačanoj potrošnji ne mogu dovoljno brzo doći na mjesto reakcije, pa koncentracija reaktanata na površini katalizatora opada uslijed elektrokemijske reakcije, te je potrebno neko vrijeme da bi reaktanti iz strujnih kanala difundirali kroz porozni sloj do mjesta reakcije. Iako se pad koncentracije reaktanata oko mjesta reakcije događa simultano na anodi i katodi, koncentracijski gubici na anodi su daleko manji pa se obično zanemaruju. Maksimalna, odnosno limitirajuća ili granična gustoća struje (i_L), koju članak može dati, ograničena je konačnom brzinom difuzije reaktanta prema mjestu reakcije, pa što je struja članka veća, to su i gubitci uslijed pada koncentracije veći, a analitička izraz za ukupnu koncentracijsku polarizaciju glasi:

$$\Delta U_{\text{konc}} = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.6)$$

gdje je:

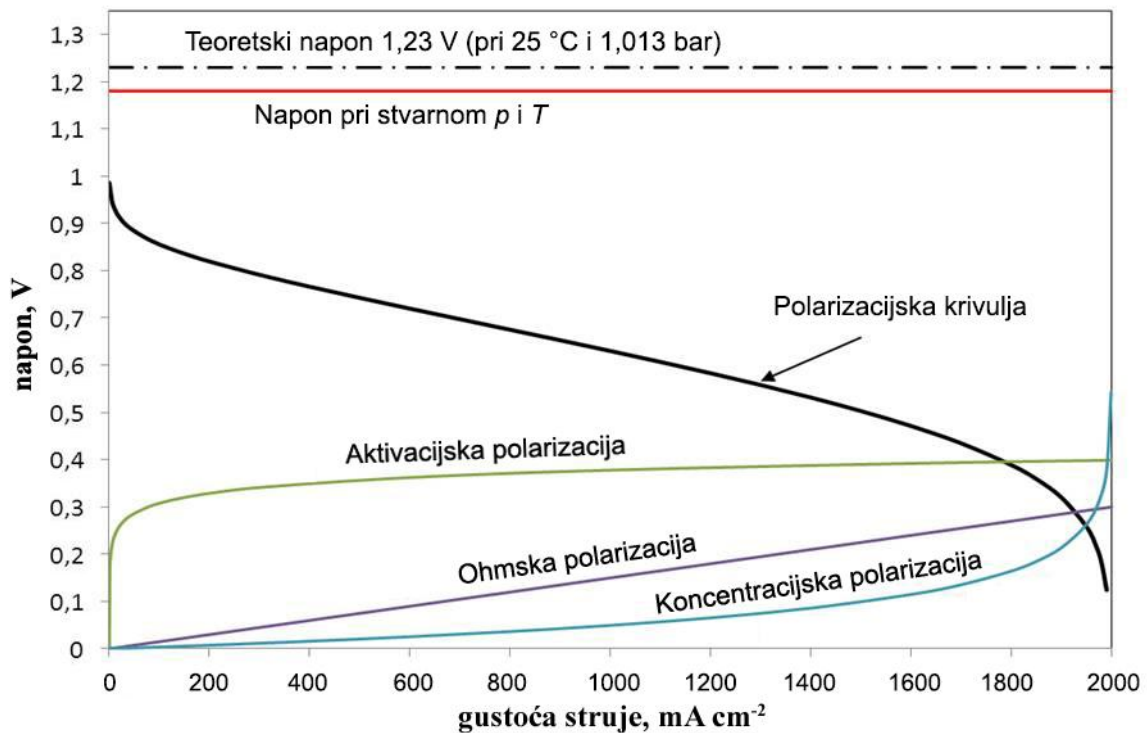
- n – broj elektrona koji prođe vanjskim strujnim krugom po utrošenoj molekuli u elektrokemijskoj reakciji.

Dodavanjem svih ovih gubitaka teoretskom naponu članka ($E_{T,P}$), pri određenoj temperaturi i tlaku, dobiva se ukupna dovoljno točna aproksimacija polarizacijske krivulje gorivnog članka:

$$E_{\text{članka}} = E_{T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) - i R_i - \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.7)$$

U literaturi, vrlo često se navodi i četvrti uzrok pada napona, tzv. gubitci propuštanja (*engl. crossover*) plinova, te unutarnjih struja, koje su rezultat kratkih spojeva (*engl. shorting*) unutar membransko-elektrodnog sklopa uzrokovanih njegovom morfologijom i procesom izrade. Iako je polimerna membrana praktički nepropusna za radne plinove i elektrone, uvijek jedna mala količina vodika (ili kisika) i elektrona difundira kroz membranu, gdje reagira s kisikom (ili vodikom) i „depolarizira“ katodu (ili anodu), pa samim time snižava napon katode (ili anode), pa tako i članka. Stoga, u gorivnom članku, i kada ne daje struju u vanjskom krugu, uvijek postoji neka mala interna struja članka koja ruši napon otvorenog strujnog kruga. Gubitci propuštanja i unutarnjih struja su gotovo uvijek prisutni u gorivnim člancima, a mogu biti značajni tek pri manjim strujama, debljim membranama, višim parcijalnim tlakovima, relativnim vlažnostima i temperaturama članka. No, strogo gledano, oni su samo drugi oblik aktivacijske polarizacije i često se mogu zanemariti (posebno propuštanje kisika).

Općenito, kao što je vidljivo i na slici 2.3, pri nižim gustoćama struje dominiraju aktivacijski gubitci (nagli rast pri nižoj gustoći struje, uz blagi rast pri višim gustoćama struja), u radnom području dominira pad napona zbog unutarnjeg ohmskog otpora članka (raste linearno s gustoćom struje gorivnog članka), a pri višim strujama dominiraju koncentracijski gubitci.



Slika 2.3. Polarizacijska krivulja gorivnog članka s doprinosima pojedinih polarizacija [11]

3. DIJAGNOSTIKA MEMBRANSKIH GORIVNIH ČLANAKA

Općenito, pri bilo kakvom radu, odnosno ispitivanju membranskog gorivnog članka, metoda „ispiranja“ ili „propuhivanja“ strujnih kanala inertnim plinom (*engl. purge*) uvijek je prvi i posljednji korak. Suhi inertni plin (dušik) koristi se kako bi istjerao ostatke radnih plinova i vode iz članka, dok mu temperatura raste do postavljene vrijednosti (na početku rada), odnosno pada do temperature okoline (na kraju rada). Također, gorivni članak prije testiranja treba i „kondicionirati“, odnosno dovesti u optimalno radno stanje, i to pod radnim uvjetima kojima će se podvrgnuti i pri testiranju, a najčešće se provodi pri konstantnom naponu, sve dok mu struja ne dosegne konstantnu vrijednost, ili obrnuto, pri konstantnoj struji. Pri postavljanju novog membransko-elektrodnog sklopa u gorivni članak za ispitivanje, potrebno je napraviti i procedure upućivanja u rad (*engl. break-in*), najčešće prema uputama proizvođača.

Najrašireniji način vrednovanja gorivnih članaka predstavlja mjerenje njegove polarizacijske krivulje (*engl. polarization curve*), odnosno radne karakteristike ovisnosti izlaznog napona (E) o gustoći struje (i), zbog čega je zovu i strujno-naponska karakteristika gorivnog članka. To je standardna elektrokemijska *in situ* tehnika, odnosno alat za određivanje gubitaka performansi gorivnih članaka, ali i svežnjeva gorivnih članaka, pri određenim radnim uvjetima. Ona nam može dati informacije o utjecaju pojedinih parametara na performanse (materijala, protoka, tlaka, temperature, relativne vlažnosti radnih plinova i sl.), koji se onda mogu odrediti i sustavno uspoređivati, ali uz identične ostale radne uvjete, testne procedure i prošlost uređaja. Također, simuliranjem i analiziranjem, te empirijskim modeliranjem ovih krivulja može se optimizirati struktura članka i njegovi radni uvjeti, a samim time i poboljšati njegove radne performanse [9]. No, ove krivulje daju informacije o članku kao cjelini, pa iako su korisni indikatori ukupnih performansi, one ne mogu dati dovoljno informacija o performansama pojedinih komponenti unutar članka. Također, ne mogu se izmjeriti pri uobičajenom radu gorivnog članka, a da se proces ne prekida, te zahtijevaju značajno vrijeme za izmjeriti ih. Nedostaci su im i što ne mogu odijeliti pojedine mehanizme jedne od drugih (npr. „plavljenje“ ili „sušenje“ membrane unutar članka ne može se razlikovati na jednoj polarizacijskoj krivulji), a ni dovoljno dobro odijeliti vremenski ovisne procese koji se odvijaju unutar gorivnog članka ili svežnja. Međutim, mjerenjem impedancije gorivnog članka, odnosno njene promjene, moguće je dobiti znatno detaljniji uvid u procese koji se odvijaju u članku, u odnosu na polarizacijsku krivulju, pa je elektrokemijska impedancijska spektroskopija, kao jedna od metoda mjerenja impedancije, detaljnije i pojašnjena u nastavku.

3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (*engl. electrochemical impedance spectroscopy*, EIS), odnosno AC impedancijska spektroskopija primijenjena u elektrokemijskom sustavu, najraširenija je metoda mjerenja impedancije gorivnih članaka [3–10]. Koriste se još i metoda mjerenja prekidanjem struje (*engl. current interrupt*, CI), metoda mjerenja izmjeničnog otpora (*engl. AC resistance*, ACR), te metoda mjerenja visokofrekvencijskog otpora (*engl. high frequency resistance*, HFR). Zajednička načela svih ovih metoda su nametanje promjene električnog stanja gorivnom članku i mjerenje struje i/ili napona koji je uzrokovan prethodnom promjenom, a zahtijevaju precizna naponska mjerenja izravno na priključnicama gorivnog članka korištenjem četiri stezaljke.

EIS se temelji na konceptu prijenosne funkcije, koja je omjer vremenske funkcije odziva i vremenske funkcije pobude nekog linearnog, vremenski nepromjenjivog, determinističkog sustava. U slučaju pobude sinusnim strujnim signalom male amplitude i kutne frekvencije, odziv sustava je sinusna strujna funkcija s manjom amplitudom i faznim pomakom, a prijenosna funkcija je impedancija:

$$Z(i\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} = |Z|e^{i\phi} = |Z|(\cos\phi + i \sin\phi) \quad (3.1)$$

gdje su:

- $V(t)$ – napon u vremenskom trenutku t , V,
- $I(t)$ – struja u vremenskom trenutku t , A,
- V_0 – amplituda naponskog signala, V,
- I_0 – amplituda strujnog signala, A,
- ω – kutna frekvencija, rad/s,
- ϕ – fazni pomak (kut) impedancije, °,
- $|Z|$ – apsolutna vrijednost impedancije, Ω ,
- i – imaginarni broj ($i = \sqrt{-1}$).

Impedancija je vektorska veličina koja se uspoređuje i analizira u Kartezijevim (Z_{re} , Z_{im}) ili, rjeđe, u polarnim koordinatama ($|Z|$, ϕ), a fizikalno predstavlja mjeru suprotstavljanja sustava prolasku električne struje, pa je analogna otporu, a ovisna o vremenu, odnosno frekvenciji.

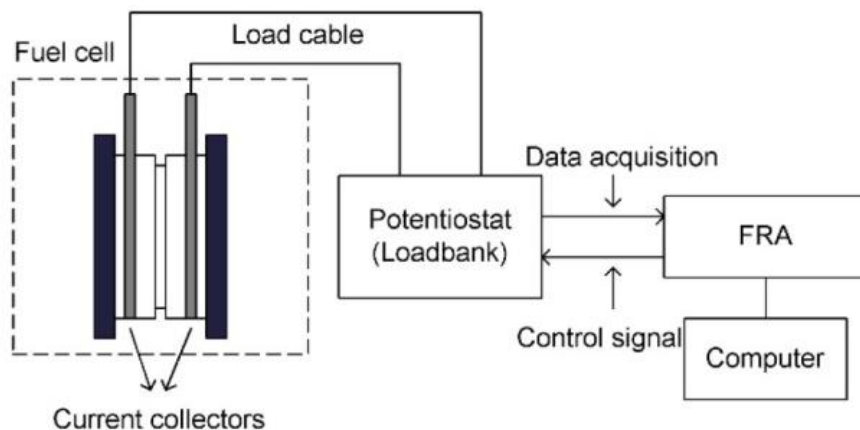
Glavna prednost EIS metode je sposobnost identificiranja doprinosa pojedinih otpora i kapaciteta u frekvencijskoj domeni na sučeljima elektroda i materijala u gorivnom članku. Također, koriste se uzbudni valovi vrlo niske amplitude, što uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava, umanjujući pogreške uzrokovane mjernom tehnikom. Ipak, ograničenja su prisutna djelomično u poteškoćama pri mjerenju i različitoj interpretaciji impedancije pri niskim frekvencijama, a o čemu će biti govora u nastavku, te činjenici da gorivni članak nije linearan i nestacionaran sustav, pa se obično primjenjuje niz pojednostavljenja i pretpostavki. Jedan od glavnih nedostataka ove metode je što ne generira lokaliziranu informaciju o određenoj pojavi, ukoliko se ne koristi nadomjesni model gorivnog članka, odnosno električni ekvivalentni krug (*engl. equivalent circuit*, EC) koji ima potrebnu razinu složenosti. Time se uvodi problem mogućeg pogrešnog zaključivanja o stanju članka, jer različiti nadomjesni modeli mogu odgovarati istim izmjerenim impedancijama, a i sami pristup analizi je poprilično intuitivan. Također, postoji mogućnost pojave „prekrivanja“ (*engl. overlapping*) različitih impedancija u impedancijskom spektru, što otežava interpretaciju i kvantifikaciju dobivenih rezultata, a zbog potrebe za izuzetno složenom opremom i dugog vremenskog perioda u kojem se mjerenje obavlja, ova metoda nije naročito praktična za primjenu u mobilnim aplikacijama.

3.1.1. Mjerenje impedancijskog odziva gorivnog članka

Mjerenje se provodi na način da se opterećenje članka modulira (*engl. perturbation*) malim izmjeničnim signalom struje ili napona u određenom frekvencijskom rasponu, a mjere se odzivi napona ili struje kako bi se prikazala impedancija gorivnog članka u kompleksnoj ravnini. Tipični raspon frekvencija kreće se od 10 mHz do 10 kHz, uz rezoluciju od 10 točaka po dekadi, pa nakon mjerenja raspolažemo nizom mjernih podataka, što omogućuje analizu velike količine informacija o procesima koji se različitim brzinama odvijaju u sustavu, čime se razlikuje od ostalih metoda mjerenja impedancije. Kontrolirat se može signal ulaznog napona (*engl. potentiostatic mode*) ili struje (*engl. galvanostatic mode*), pri čemu je nužno osigurati stabilno stanje članka po pitanju radnih uvjeta, jer je mjerenje vremenski zahtjevno, a postoji i opasnost od pomaka (*engl. drift*) radne točke članka. Iznos amplitude izmjeničnog modulirajućeg signala također ima utjecaj na kvalitetu izmjerenog raspona, kao i na odnos signal/šum (*engl. signal to noise ratio*, S/N). Radi minimalnog narušavanja ispitivanog elektrokemijskog sustava, a u slučaju korištenja naponskog modulirajućeg signala, najčešće se

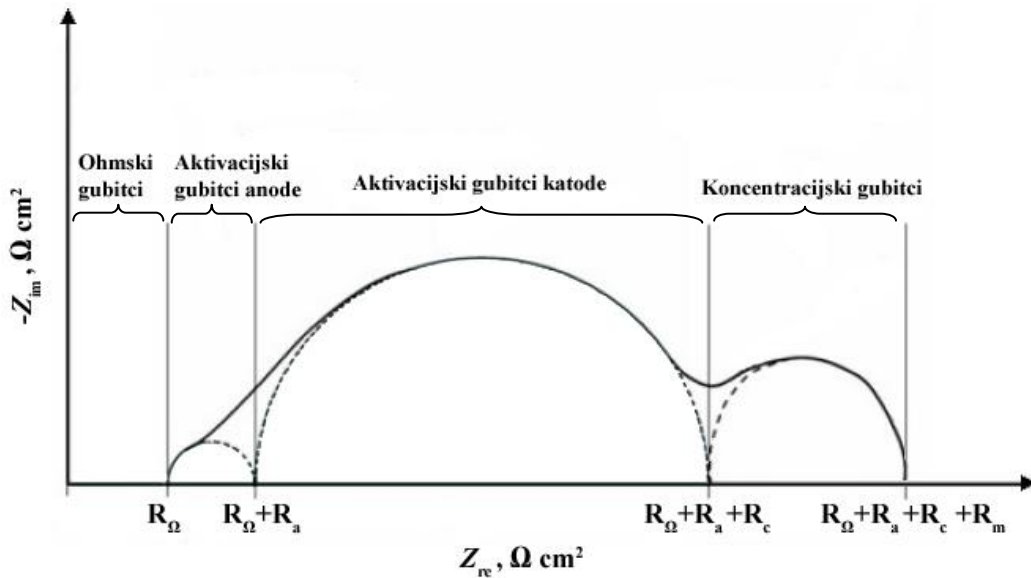
koriste amplitude 1-10 mV, dok je kod strujnog modulirajućeg signala vrijednost amplitude najčešće 5-10% iznosa istosmjernje struje membranskog gorivnog članka.

Impedancija se može mjeriti koristeći različite mjerne instrumente i tehnike, i to od jednostavnih osciloskopa, pa do „brzih Fourierovih transformacijskih analizatora“ (*engl. fast Fourier transform analyzer, FFT*). Ipak, najčešće korišteni instrument za mjerenje impedancijskog odziva je „frekvencijski analizator odziva“ (*engl. frequency response analyzer, FRA*), koji je i sastavni dio ispitne stanice Scribner Associates 890CL Teledyne Medusa iz Laboratorija za nove termoenergetske tehnologije FESB-a u Splitu, zajedno s potencijostatom (galvanostatom), kojim se pri elektrokemijskom ispitivanju uspostavlja i održava željena vrijednost napona ili struje. Pri mjerenju napona, FRA generira AC strujni modulirajući signal i prima odziv malog poremećaja gorivnog članka, koji zatim analizira i vraća vrijednosti AC impedancija za postavljeni raspon frekvencija, a shematski prikaz konfiguracije je na slici 3.1.



Slika 3.1. Shematski prikaz konfiguracije za mjerenje impedancije gorivnog članka [6]

Skup izmjerenih vrijednosti impedancija, odnosno realne ($Z_{re} = |Z|\cos\phi$) i imaginarne ($Z_{im} = |Z|\sin\phi$) komponente impedancije pri različitim frekvencijama, čini izmjereni impedancijski spektar. Impedancijski spektar membranskog gorivnog članka najčešće se prikazuje Nyquistovim dijagramom, odnosno impedancijskim prikazom u kompleksnoj ravnini, koji je pojednostavljeno prikazan na slici 3.2, uz naznačene poveznice impedancije gorivnog članka s fizikalnim mehanizmima gubitaka.

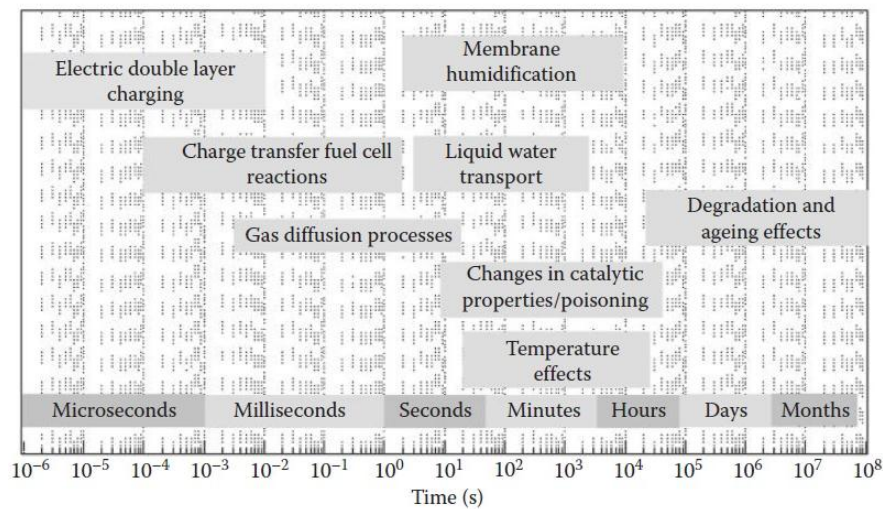


Slika 3.2. Pojednostavljeni Nyquistov prikaz impedancije membranskog gorivnog članka

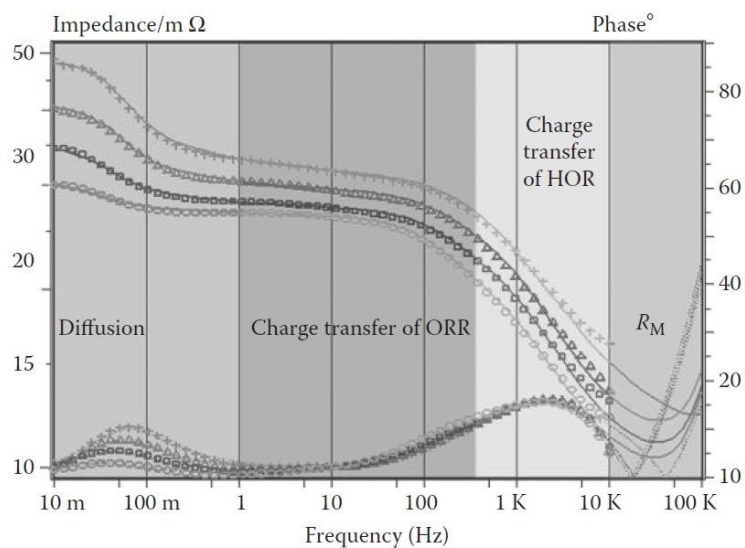
Kao što je vidljivo iz slike 3.2, impedancijski odziv membranskog gorivnog članka sastoji se od nekoliko komponenata. Na najvišim frekvencijama, impedanciju uzrokuju uglavnom samo ohmski gubitci (R_{Ω}), što predstavlja odmak impedancijske krivulje od y-osi. Na nešto nižim frekvencijama, prisutni su otpori prijenosu naboja (*engl. charge transfer resistance*, R_{ct} ili *Faradaic resistance*, R_f) i kapaciteti nabijanja/izbijanja električnog dvostrukog sloja (*engl. double layer capacitance*, C_{dl}) na granici faza elektroda/elektrolit anode i katode, koji daju informacije o pojavama adsorpcije ili desorpcije na granici faza. Otpor katode je znatno viši od anode, jer se brzina kemijske reakcije, a i sam prijenos vodika kroz slojeve članka, odvijaju znatno brže nego reakcija i prijenos kisika ili zraka, pa se otpor anode često zanemaruje. Na najnižim frekvencijama, impedanciju uglavnom uzrokuju koncentracijski gubitci, odnosno efekti uzrokovani prijenosom tvari (difuzijom i/ili migracijom) kroz slojeve članka, gdje udaljenost po x-osi od ishodišta do presjecišta s impedancijskom krivuljom na $\sim 0,3$ Hz predstavlja ukupni otpor gorivnog članka (*engl. total resistance*, Total R, slika 3.11.). Međutim, stvarni izmjereni impedancijski odziv membranskog gorivnog članka je, ipak, nešto drugačiji od ovog pojednostavljenog, a detaljnije o tome u potpoglavlju 3.1.3.

Nedostatak Nyquistovog prikaza je u tome što frekvencije nisu istaknute dovoljno jasno, a u nekim elektrokemijskim procesima može postojati i više različitih sporih stupnjeva reakcije, koji rezultiraju različitim vremenskim konstantama (slika 3.3.), pa se koristi i Bodeov prikaz (slika 3.4.) u kojem se može uočiti eventualno postojanje prijelomnih frekvencijskih točaka, ali i razdvajanje procesa u velikom rasponu amplituda impedancija i frekvencija.

Pojava većeg broja vremenskih konstanti u impedancijskom spektru temelj je za odjeljivanje i karakterizaciju pojedinih procesa primjenom tehnike EIS.



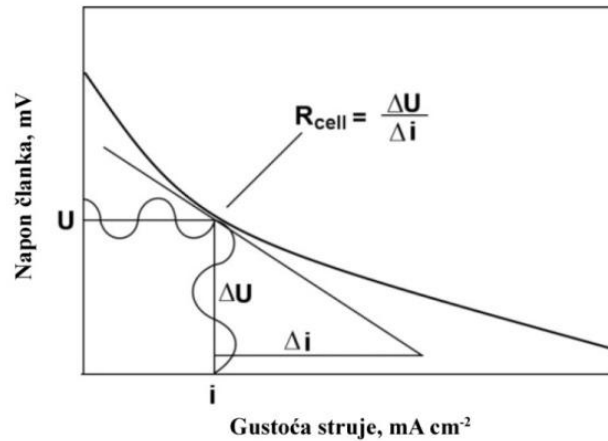
Slika 3.3. Pregled širokog raspona dinamičkih procesa u gorivnom članku [9]



Slika 3.4. Bodeov prikaz usporedbe impedancija i faznog kuta pri različitim gustoćama struje za H_2/O_2 , a s ciljem razdvajanja različitih procesa u ovisnosti o rasponu frekvencija [9]

Poveznicu između EIS mjerenja i polarizacijske krivulje predstavlja polarizacijski otpor članka izmjeren na određenom naponu (slika 3.5.), koji odgovara tangenti polarizacijske krivulje na tom naponu, tj. negativni nagib polarizacijske krivulje jednak je polarizacijskom otporu u cijelom impedancijskom rasponu frekvencija [6]. Polarizacijski otpor predstavlja AC impedancija kada frekvencija dostiže nulu, a tada jedino ohmske komponente članka imaju primjetan utjecaj. Dobivanje polarizacijskog otpora gorivnog članka zahtjeva ekstrapolaciju iz

simulirane EIS impedancije na vrlo niskim frekvencijama (~ 1 nHz) ili sumiranje pojedinih otpora, koji se mogu dobiti prilagođavanjem (*engl. fitting*) izmjerenih rezultata cijelog raspona frekvencija s nadomjesnim modelom gorivnog članka [6].



Slika 3.5. Grafički prikaz poveznice između mjerenja impedancije i polarizacijske krivulje [6]

3.1.2. Modeliranje nadomjesnog modela gorivnog članka

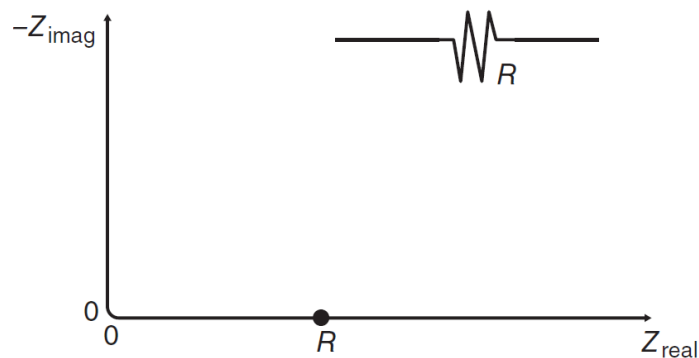
Samim mjerenjem impedancije ne dobiva se dovoljno precizan uvid u stanje gorivnog članka, ukoliko se nužno ne napravi i nadomjesni model. Analogiju međufazne granice elektroda/elektrolit, odnosno katalitičkog sloja na kojem se odvija elektrokemijska reakcija, s električnim krugom može se iskoristiti u cilju predočavanja cijelog elektrokemijskog sustava povezivanjem fizikalnih i/ili kemijskih svojstava sustava s elementima kruga i izvlačenjem njihovih numeričkih vrijednosti, koje bi se prilagodile izmjerenim rezultatima i služile za identificiranje pojedinih pojava unutar samog članka.

Izbor načina modeliranja ovisi o samom problemu koji se želi riješiti, a postoje nadomjesni modeli kojima je primarni cilj simulacija stvarnih fizikalnih pojava u članku, te modela kojima je cilj ostvariti maksimalnu moguću prilagođenost modela izmjerenoj impedanciji. Modeliranje se načelno provodi generiranjem nadomjesnog električnog kruga s idealnim elementima (otporima, kondenzatorima, zavojnicama), ali i sa specifičnim elektrokemijskim elementima (Warburgovim difuzijskim elementima ili konstantno-faznim CPE elementima), čija bi impedancija trebala biti identična izmjerenoj impedanciji. No, glavni nedostatak ovakvog modeliranja je činjenica da se povećavanjem broja elemenata nadomjesnog kruga poboljšava sličnost između izmjerene impedancije i modela, ali raste i opasnost od pogrešnog identificiranja pojava unutar članka zbog prevelike složenosti kruga.

U nadomjesnom modelu svaka komponenta kruga proizlazi iz fizikalnog procesa unutar gorivnog članka i ima svoje karakteristično impedancijsko ponašanje, čija je veličina odziva uvjetovana s parametrima svakog elementa kruga, te njihove međuovisnosti (serijska veza za procese koji se odvijaju slijedno, a paralelna za procese koji se odvijaju istovremeno), a to su:

- Pasivni elementi, koji ne proizvode struju ili napon [5]:
 - Otpornik (R) - nema imaginarnu komponentu impedancije, jer mu je fazni pomak 0, tj. struja mu je u fazi s naponom, te mu je impedancija neovisna o frekvenciji i predstavlja točku R na x -osi Nyquistovog prikaza (slika 3.6.):

$$Z_R = \frac{V(t)}{I(t)} = R \quad (3.2)$$

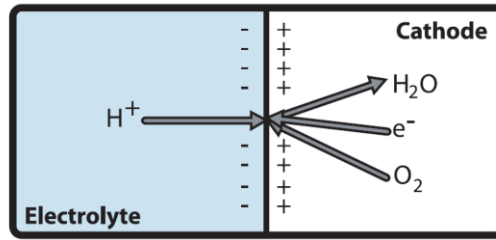


Slika 3.6. Simbol otpornika i Nyquistov prikaz impedancijskog odziva [3]

- Kondenzator (C) - nema realnu komponentu impedancije, nego samo imaginarnu, koja je funkcija kapaciteta (C) i kutne frekvencije (ω), a struja mu je uvijek 90° van faze, u odnosu na pad napona kroz njega, pa mu prethodi:

$$Z_C = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{i\omega C} \quad (3.3)$$

Paralelna veza otpornika (R_f) i kondenzatora (C_{dl}) fizikalno predstavlja elektrokemijsku reakciju na granici faza elektroda/elektrolit, gdje se događa značajno razdvajanje naboja (tipično ponašanje kondenzatora), odnosno akumuliranje elektrona u elektrodi na granici faza, a protona u elektrolitu, dok otpore prijenosu naboja predstavlja otpornik (slika 3.7.).

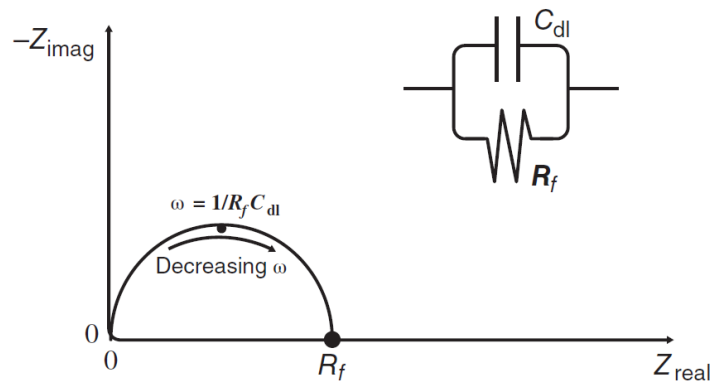


Slika 3.7. Fizikalna prezentacija elektrokemijske reakcije na granici faza [3]

Na visokim frekvencijama, kondenzator u RC modelu ponaša se kao kratki, zatvoreni krug, pa mu impedancija teži 0 (sva struja je preusmjerena samo kroz njega), a na niskim frekvencijama, blizu DC, ponaša se kao otvoreni krug i impedancija mu teži beskonačnoj vrijednosti (sva struja ide kroz otpornik):

$$Z_{RC} = \frac{1}{\frac{1}{R_f} + i\omega C_{dl}} = \frac{R_f}{1 + i\omega R_f C_{dl}} = \frac{R_f}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{\omega R_f \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.4)$$

gdje je $\tau = R_f C_{dl}$ i predstavlja vremensku konstantu, odnosno mjeru jačine reakcije ili procesa, a inverzno predstavlja maksimalnu imaginarnu komponentu impedancije (slika 3.8.).



Slika 3.8. Simbol RC modela i Nyquistov prikaz impedancijskog odziva [3]

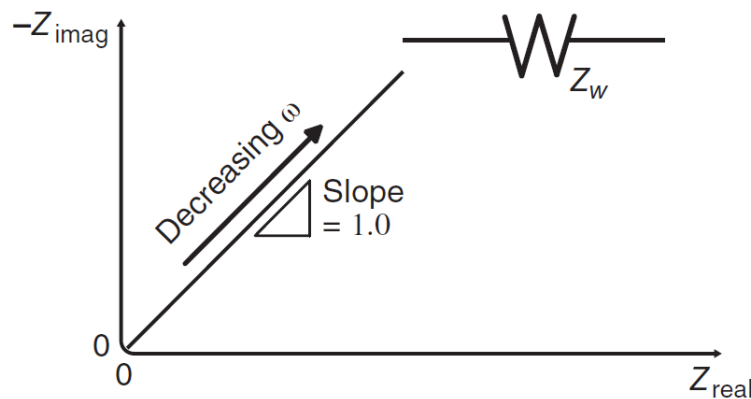
- Zavojnica (L) - struja joj je, također, 90° van faze, u odnosu na pad napona kroz nju, ali joj je fazni pomak suprotnog smjera, pa zaostaje za naponom. Na niskim frekvencijama se ponaša kao zatvoreni krug, dok na visokim frekvencijama postiže visoke vrijednosti impedancije:

$$Z_L = \frac{V(t)}{I(t)} = i\omega L \quad (3.5)$$

- Beskonačni elementi ovisni o frekvenciji [6]:
 - Warburgov otpor ili beskonačni Warburg (W) - otpor povezan s prijenosom tvari u elektrokemijskom procesu za beskonačno tanki difuzijski sloj, tj. difuzijski element ovisan o kutnoj frekvenciji ω i Warburgovom koeficijentu σ , koji predstavlja učinkovitost prijenosa tvari do ili od mjesta reakcije, a ovisi o difuznosti i brzini kemijske reakcije, te koncentraciji:

$$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - i) \quad (3.6)$$

Predstavlja serijski spoj otpornika ($R_f = \sigma \omega^{-1/2}$) i kondenzatora ($C_{dl} = \sigma \omega^{-1/2}$), gdje realni i imaginarni dio impedancije imaju isti iznos, pa u Nyquistovom prikazu generira pravac pod kutom 45° od x -osi, tj. s nagibom 1 (slika 3.9.).



Slika 3.9. Simbol beskonačnog Warburgovog elementa i Nyquistov prikaz njegovog impedancijskog odziva s padom frekvencije [3]

- Konstantno-fazni element (*engl. constant phase element, CPE*) - modificirani kapacitivni element, neintuitivno otkriven u istraživanjima odziva stvarnih sustava, a fizikalno se uvodi zbog prostorne raspodijeljenosti, odnosno nehomogenosti kondenzatora u članku, te fizikalno može pojednostavljeno predstavljati kondenzator koji propušta:

$$Z_{CPE} = [q(i\omega)^n]^{-1} \quad (3.7)$$

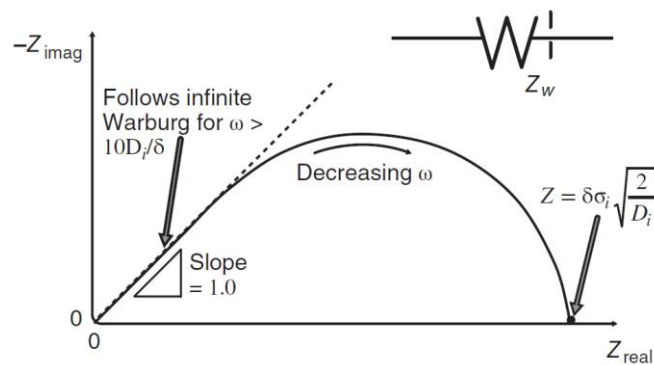
gdje eksponent n predstavlja svojstva kapacitivnog sloja, odnosno fazni pomak, a q je faktor proporcionalnosti, čije fizikalno značenje ovisi o n (tablica 2.1.).

Tablica 2.1. Fizikalno značenje koeficijenta q u ovisnosti o eksponentu n [6]

n	CPE	q	jedinice
1	kondenzator	C	$F = \Omega^{-1} s$
0	otpornik	R^{-1}	Ω^{-1}
-1	zavojnica	L^{-1}	$H^{-1} = \Omega^{-1} s^{-1}$
0,5	Warburg	σ^{-1}	$\Omega s^{-1/2}$

- Ograničeni elementi ovisni o frekvenciji [6]:
 - Ograničeno-porozni Warburg (W_o) ili difuzijski element „O“ - opisuje linearnu difuziju u homogenom difuzijskom sloju s konačnom debljinom δ , a ovisan je i o Warburgovom koeficijentu σ , kutnoj frekvenciji ω , te difuzijskom koeficijentu D_i . Na visokim frekvencijama ili kada je δ velika, impedancija mu teži beskonačnoj vrijednosti, poput beskonačnog Warburga, a na niskim frekvencijama ili kada je δ mala, teži vrijednostima što bliže x -osi (slika 3.10.):

$$Z_{W_o} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - i) \tanh \left(\delta \sqrt{\frac{i\omega}{D_i}} \right) \quad (3.8)$$



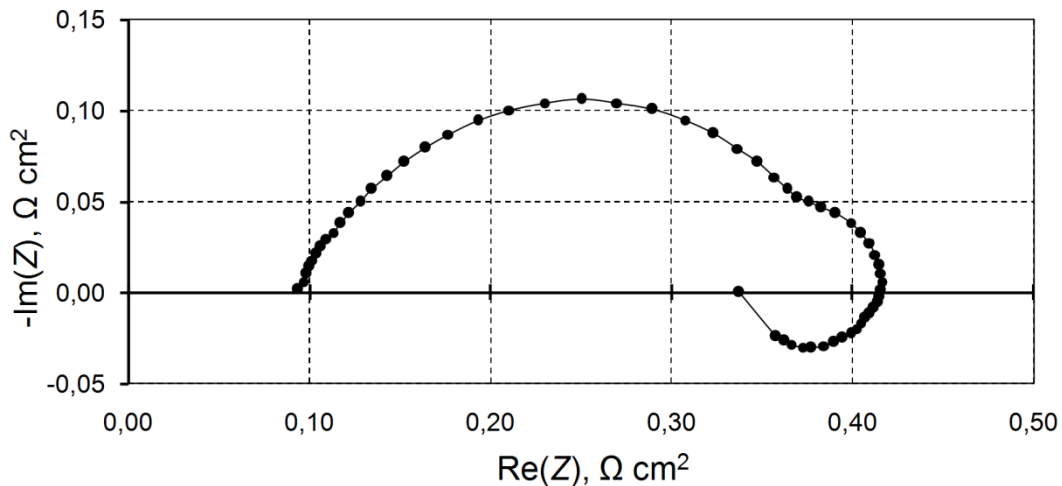
Slika 3.10. Simbol ograničeno-poroznog Warburgovog elementa i Nyquistov prikaz njegovog impedancijskog odziva s padom frekvencije [3]

- Ograničeni konstantno-fazni element (*engl. bounded constant phase element, BCPE*) - opisuje impedanciju ograničenog homogenog sloja s CPE ponašanjem, a uz pomoć strukturalnih parametara q , n i R_0 :

$$Z_{BCPE} = [q(i\omega)^n]^{-1} \tanh R_0 q(i\omega)^n \quad (3.9)$$

3.1.3. Pojava induktivnosti na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu

U praksi, tipični izmjereni impedancijski spektar membranskog gorivnog članka (slika 3.11.), kao što je već rečeno u potpoglavlju 3.1.1, razlikuje se od onog pojednostavljenog sa slike 3.2, i to prvenstveno zbog pojave induktivnosti na niskim frekvencijama (nižim od $\sim 0,1$ Hz), odnosno prisutnosti dodatne induktivne petlje (*engl. inductive loop*), čija je pojava već zabilježena u literaturi [12–34] i predstavlja induktivno ponašanje elektrokemijskog sustava. Također, u mjernom rasponu od 4 kHz do 10 mHz, prisutni su i vidljivi ohmski gubici (odmak krivulje od y -osi), te aktivacijski gubici katode (veći polukrug na višim frekvencijama) i koncentracijski gubici (manji polukrug na nižim frekvencijama), dok su aktivacijski gubici anode prisutni na najvišim frekvencijama (u blizini prvog presjecišta s x -osi), ali i djelomično skriveni u dominantnim aktivacijskim gubiticima katode.



Slika 3.11. Tipični izmjereni impedancijski spektar membranskog gorivnog članka (50 cm^2 MEA, pri 15 A, $65 \text{ }^\circ\text{C}$, 0,5 bar(g), 100% RH, $S_{\text{H}_2}=2$ i $S_{\text{zrak}}=4$)

U tipičnom impedancijskom spektru membranskog gorivnog članka moguća je i pojava induktivnih značajki na visokim frekvencijama, a u literaturi se objašnjavaju ožičenjem i korištenom mjernom opremom, koja nije sastavni dio gorivnog članka pa se zato i ne smatraju dijelom impedancijskog odziva membranskog gorivnog članka, te se mogu isključiti iz daljnjih analiza. Međutim, objašnjenja uzroka pojave induktivnih značajki na niskim frekvencijama u literaturi su vrlo različita, pa su tako različiti i njihovi nadomjesni modeli, što zahtjeva dublju i detaljniju analizu dosadašnjih istraživanja i trenutnih spoznaja o ovom problemu.

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Općenito, u literaturi većina znanstvenih radova, koja se bavi istraživanjem gorivnih članaka koristeći EIS metodu mjerenja impedancije, a među njima i nekolicina vrlo citiranih radova u ovom području [35–48], nije pokazala nikakvu induktivnu petlju na niskim frekvencijama u izmjerenom impedancijskom odzivu, a razlozi su različiti (mišljenje kako je ova pojava uzrokovana nekim vanjskim utjecajem, a ne procesom unutar gorivnog članka, pa je zanemarena, ili se zbog ograničenosti mjerne opreme pri tako niskim frekvencijama nije ni mogla primijetiti, ili su traženi neki drugi ciljevi istraživanja, pa ovo nije bilo relevantno...). Ipak, Roy i Orazem [19], pokazali su da, kada je postignuto ravnotežno stanje u radu, induktivnu petlju na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu se može povezati s nekim nedefiniranim fizikalnim procesom, koji se događa unutar gorivnog članka, a ne s nekom nestacionarnom pojavom uzrokovanom vanjskim utjecajem, poput mjerne opreme i sl. Također, područje niskih frekvencija u Nyquistovom dijagramu je pod utjecajem većih kondenzatora u nadomjesnom modelu, koji su ekvivalenti većim vremenskim konstantama, a time i sporijim reakcijama, a kako su one upravo i najvažnije u nadziranju gorivnih članaka, izmjerena impedancija u tom području zapravo pruža i najkorisnije informacije. Iako je tada mjerna nesigurnost veća zbog potrebe za dužim mjerenjem, te se sustav ipak postupno mijenja tijekom samog mjerenja, raspon frekvencija se ne smije ograničiti na višim razinama, jer se time može pogrešno interpretirati rezultate, pa bi eksperimentalni postav svakako trebalo prilagoditi na način da se impedancije pri niskim frekvencijama mogu izmjeriti u kvazistabilnim uvjetima [49], a induktivnu petlju potrebno je uzeti u obzir i kod prilagođavanja modela eksperimentalnim podacima, radi dobivanja realnih parametara [33].

Ipak, u nekolicine autora [12–34] zabilježena je prisutnost barem nekoliko induktivnih točaka ili čak cijela induktivna petlja, te je kao takva predstavljala i zanimljiv predmet istraživanja. Iscrpnim pregledom literature iz ovog područja [50], ustanovljeno je da su objašnjenja uzroka nastanka ove pojave vrlo različita, pa su tako različiti i nadomjesni modeli, ali se, ipak, mogu načelno poopćiti i povezati u tri grupe. Prva grupa uzroka bi bile uzastopne heterogene popratne kemijske reakcije s nekoliko adsorbiranih međuspojeva [12, 15, 16, 20–22, 33], koje mogu utjecati i na degradaciju membrana ili pojedinih elektroda gorivnog članka, a samim time i na njihovo smanjenje trajnosti, što je ključni problem u komercijalizaciji ove tehnologije. Koncentracija ugljikovog monoksida (CO) na platini pri konstantnom opterećenju u katalitičkom sloju također uzrokuje pojavu induktivne petlje [13, 14], koja se povećava s

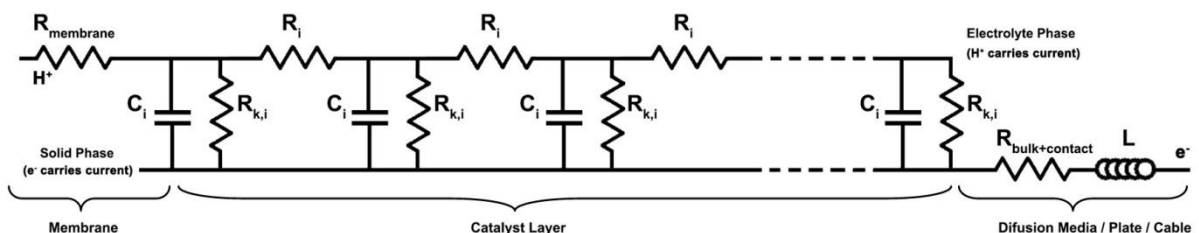
vremenom, a može se povezati s procesom površinske relaksacije na anodi, kao posljedicom oksidacije vodika i ugljikovog monoksida. Također, CO uzrokuje i nepovratnu degradaciju karakteristika članka, odnosno značajno povećanje impedancije, već u koncentracijama od 100 ppm. Ipak, ukoliko članak kao gorivo koristi izrazito čisti vodik (više od 99,999%), a što je uglavnom slučaj u većini do sada provedenih istraživanja, ovaj uzrok se može isključiti. Posljednju grupu uzroka induktivne pojave na niskim frekvencijama, prema nekim novijim studijama [17, 18, 23, 28, 29, 31, 32], mogu činiti karakteristike transporta vode. Također, dan je pregled i nekoliko studija provedenih i na svežnjevima membranskih gorivnih članaka [24–26, 30, 34], gdje su eksperimentalno također uočene induktivne petlje, te su provedena i neka dodatna modeliranja samih svežnjeva, ali dodatna objašnjenja uzroka ove pojave nisu dana, već se pozivaju na prethodna istraživanja ovoga fenomena na jediničnim membranskim gorivnim člancima. Na samom kraju, dan je pregled i usporedba nekolicine radova o ovoj induktivnoj pojavi kod metanolskih gorivnih članaka [51–54] i gorivnih članaka s fosfornom kiselinom [55], kako bi se dobio bolji uvid i drugačiji pogled na ovu pojavu, koja je prisutna i u drugim srodnim tehnologijama.

4.1. Različiti uzroci pojave induktivnosti na niskim frekvencijama

4.1.1. Popratne kemijske reakcije s međuspojevima

Jedan od prvih radova u kojemu je eksperimentalno primijećena pojava induktivnosti na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu membranskog gorivnog članka prezentirali su Antoine i ostali [12]. Oni su primijetili to specifično induktivno ponašanje na katodi, a povezali su ga s prisutnošću i relaksacijom barem dva adsorbirana međuspoja u reakciji redukcije kisika na katodi (ORR). Nakon početne brze kemijske adsorpcije kisika u ravnoteži, s uključenom vrlo niskom parcijalnom pokrivenošću, počinje prvi elektrokemijski stupanj reakcije protoniranja molekule kisika, ujedno i korak koji određuje brzinu reakcije (*engl. rate determining step*, RDS), a mogući adsorbirani međuspojevi u redukciji kisika na katodi su O_{ads} , OH_{ads} i O_2H_{ads} . Kada se vrijednost prenapona (*engl. overpotential*) povećava, induktivna petlja postaje razmjerno izraženija, a odgovara kinetici reakcije, relaksaciji adsorbiranih međuspojeva obogaćenih kisikom i difuziji. Modeliranje ove pojave provedeno je korištenjem homogenog matematičkog modela plavljenja, koji simulira impedancijske spektre, a verificiran je s ECE-Damjanovic mehanizmom na nanočesticama platine unutar Nafion[®]-a.

Makharia i ostali [15], u cilju karakterizacije katodnog katalitičkog sloja, eksperimentalno su dobili induktivne petlje na niskim frekvencijama, i to u mjerenjima do 0,01 Hz s vodikom na anodnoj, a čistim kisikom na katodnoj strani, ali nisu ulazili u uzroke ove pojave, već su se pozvali na ranije objašnjenje Antoineta i ostalih [12]. Također, ekstrapolirali su impedancijske krivulje u području najnižih frekvencija do točke ponovnog sjecišta s x -osi, koja je određena pomoću nagiba polarizacijske krivulje na odgovarajućoj gustoći struje. U njihovom slučaju, brza kinetika vodika rezultirala je zanemarivim doprinosom anodnog katalitičkog sloja ukupnoj impedanciji. U analizi je korišten makro-homogeni model transmisijske (prijenosne) linije (slika 4.1.) porozne elektrode (katode) membranskog gorivnog članka, kojeg su razvili Eikerling i Kornyshev [35] kao aproksimaciju konačnim razlikama odgovarajućih diferencijalnih jednadžbi, a numerički je prilagođen izmjerenim impedancijskim odzivima na različitim nižim istosmjernim strujama (do $0,2 \text{ A cm}^{-2}$). Nazvan je i „agglomerate structure model“ jer predstavlja okrupnjavanje (aglomeraciju) čestica ugljika s politetrafluoretilenom (PTFE), koji služi kao hidrofobno sredstvo za očuvanje dobre plinske poroznosti sloja, a izvedena analitička rješenja za nekoliko posebnih slučajeva otkrivaju odnose između strukturalnih slojeva i impedancijskog spektra. Diskretizirana transmisijska linija sa m elemenata (aglomerata) oponaša kontinuiranu električnu mrežu katalitičkih slojeva, odnosno mrežu otpornika i kondenzatora, gdje je impedancija sloja određena ne samo kinetikom procesa prijenosa naboja nego i elektronskim i ionskim otporom komponenata sloja u kojem se reakcija odvija. Promjena u bilo kojem dijelu međufaznog područja elektroda/elektrolit uzrokuje promjene u impedancijskim odzivima članka, što može biti indicacija za neoptimalne radne uvjete ili degradaciju slojeva. Opći model uključuje ohmske gubitke u elektrolitu, gubitke zbog difuzije kisika, procese prijenosa naboja na granici faza i nabijanje/izbijanje električnog dvostrukog sloja. Međutim, model ne predviđa induktivnu petlju na niskim frekvencijama (ispod 0,1 Hz), pa eksperimentalni podaci značajno odstupaju od simuliranih u rasponu niskih frekvencija. Također, u model je uvedena zavojnica (L), koja ovdje predstavlja induktivnost sustava uzrokovanog ožičenjem i kabelima, ali ona doprinosi odzivu isključivo na visokim frekvencijama.



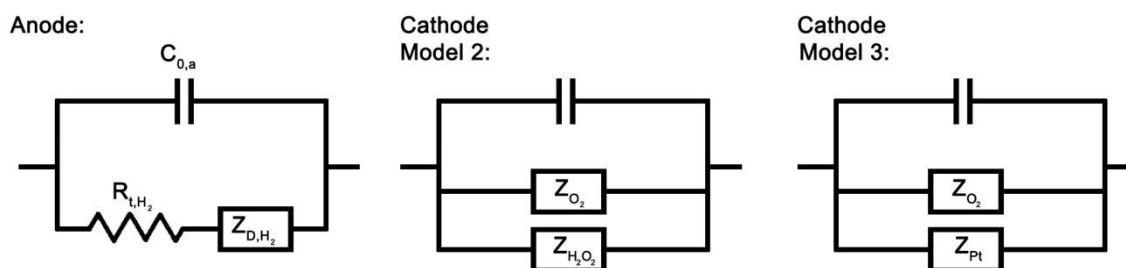
Slika 4.1. Model transmisijske linije porozne elektrode gorivnog članka predstavljen u obliku električnog ekvivalentnog kruga [50]

Franco i Tembely [20] razvili su tranzijentni mehanistički model usmjeren na pojavu starenja, a koji obuhvaća i oksidaciju/otapanje, ali i okrupnjavanje (aglomeraciju) čestica platine, te pojavu adsorbiranih međuspojeva u ORR na katodi. Numerički model je implementiran u programskim paketima Matlab-Simulink/Femlab, a simulacije su provedene u frekvencijskom području od 0,1 do 10^6 Hz. Neki od dobivenih numeričkih rezultata bili su kvalitativno u skladu s nekim ranije objavljenim eksperimentalnim i teorijskim rezultatima, a neki su zahtijevali i dodatne eksperimentalne provjere. U svakom slučaju, induktivne petlje na niskim frekvencijama su obuhvaćene u simuliranim odzivima katodnog impedancijskog spektra, a objašnjene su adsorpcijom međuspojeva na katalitičkoj površini katode [56, 57].

Kuhn i ostali [21] prilagodili su kinetički model ORR-a, razvijen prema kinetičkoj teoriji, eksperimentalno dobivenom katodnom impedancijskom spektru. Model obuhvaća kisik (O) i peroksid (OH) kao adsorbirane međuspojeve na česticama platine. Zanimljivo, u svim eksperimentalnim mjerenjima impedancije na deset različitih gustoća struje pronašli su istu karakterističnu frekvenciju (7,8 Hz) u točki imaginarnog impedancijskog maksimuma na induktivnoj petlji (označili su je kao točku TP), što je dokaz tvrdnji da je uzrok ove pojave proces neovisan o potencijalu (naponu), a uzrok induktivne pojave na niskim frekvencijama povezali su sa formiranjem adsorbiranog OH od adsorbiranog O u redukciji kisika na katodi. Kako se pokazalo da je ovaj stupanj reakcije neovisan o potencijalu i gustoći struje, onda je time objašnjena i frekvencijska neovisnost impedancije na točki TP. Ipak, u konačnici su zaključili da je potreban najmanje jedan popratni kemijski stupanj u reakciji redukcije kisika na katodi koji bi objasnio dobivene eksperimentalne podatke.

Roy i ostali [22] razvili su dva različita mehanistička impedancijska modela katode (slika 4.2.), koji uključuju formiranje vodikovog peroksida (H_2O_2) i/ili oksida platine (PtO) uz naknadno otapanje platine (Pt), kao međuspojeva nastalih u redukciji kisika na katodi i mogućih uzroka pojave induktivnosti na niskim frekvencijama impedancijskog odziva. Inače, vodikov peroksid se smatra kemijski degradirajućim sredstvom za materijale koji se koriste u gorivnim člancima (membrane, elektrode), te je njegova pojava u radnim uvjetima već zabilježena u literaturi i ranije, a otapanje platine, i s tim povezano smanjenje katalitičke aktivnosti, također dovodi do smanjenja performansi gorivnog članka. Njihov predloženi model 2 uključuje formiranje H_2O_2 kao međuspoja u prvom stupnju dvostupanjske reakciji redukcije kisika na katodi, a u drugom stupnju se formira H_2O , uz jednostupanjsku reakciju oksidacije vodika na anodi. U literaturi je već poznato da propuštanje (*engl. crossover*) vodika na katodu pospješuje reakciju kisika s

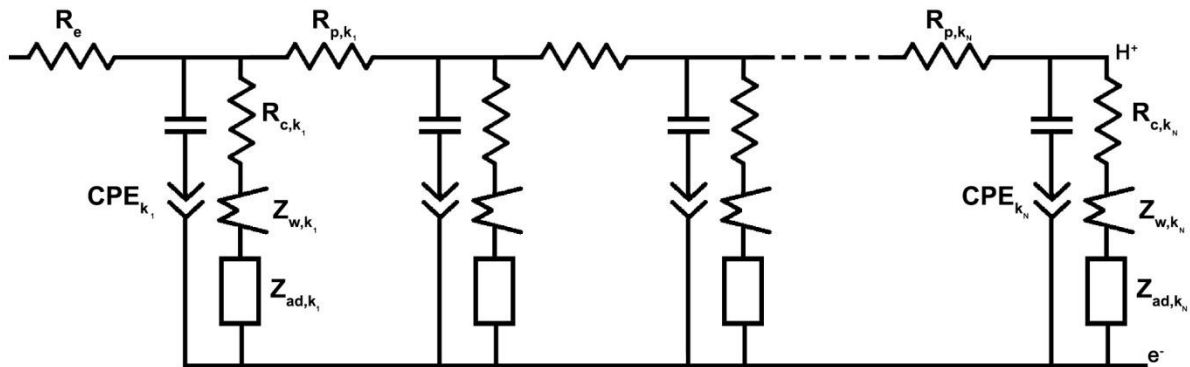
vodikom na katodi, generirajući hidroksilne i hidroperoksilne radikale, koji dalje reagiraju proizvodeći H_2O_2 na katodi. Općenito, formiranje H_2O_2 pomoću dva elektrona je puno vjerojatnije od formiranja vode s četiri elektrona u ORR pri katodnom potencijalu nanočestica platine na ugljikovom nosaču, ali je i ono teoretski moguće zbog propuštanja kisika na anodu. S druge strane, njihov predloženi model 3 uključuje jednostupanjsku reakciju redukcije kisika na katodi, ali u sprezi s otapanjem platine kao katalizatora, uz jednostupanjsku reakciju oksidacije vodika na anodi. Pretpostavka modela otapanja platine je nastanak tankog površinskog sloja oksida platine kao međuspoja u reakciji, a u cilju indirektnog utjecaja na ORR na katodi mijenjajući efektivnu stopu reakcije i samim time kontrolu induktivne petlje. Stoga, zaključili su da model koji obuhvaća samo HOR na anodi i ORR bez uključenih posrednih reakcija i površinskih međuspojeva ne može objasniti pojavu induktivnosti na niskim frekvencijama. Oba njihova modela pokazala su se sposobna obuhvatiti ovu pojavu i prilagoditi se eksperimentalno dobivenim impedancijskim odzivima na svim gustoćama struja obuhvaćenim u razmatranju. Međutim, osim problema dva različita objašnjenja ove pojave, pa time i dva različita modela, postoji mogućnost i da su oba mehanizma uzročnici ove pojave, pa i da utječu istovremeno.



Slika 4.2. Model anode i dva različita modela mehanizama uzroka pojave induktivnosti na niskim frekvencijama katode predstavljene u obliku električnih ekvivalentnih krugova [50]

Cruz-Manzo i Chen [30] primijetili su pojavu induktivne petlje na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu membranskog gorivnog svežnja s četiri članka. Međutim, oni nisu dali objašnjenje uzroka ove pojave, već su se pozvali na ranija objašnjenja drugih [15, 22]. U cilju obuhvaćanja ove pojave u modelu (slika 4.3.), predložili su svojevrsnu modifikaciju njihovog ranije razvijenog električnog ekvivalentnog kruga prema kinetičkoj teoriji jednostavne elektrode [58], ali su još uključili dodatne električne elemente ($Z_{Ad,k}$), koji predstavljaju adsorbirane međuspojeve u dvostupanjskoj redukciji kisika na katodi [59]. Zanimljivo, u provedenoj simulaciji parametar Z_{Ad} rezultirao je negativnim brojem, te je rastao s gustoćom struje, i to za

svaki članak u svežnju. Njegove negativne vrijednosti objašnjene su sa smanjenjem pokrivenosti elektrode ugljikovim monoksidom, te daljnjom oksidacijom ugljikovog monoksida s već oksidiranim međuspojevima prisutnima na granici elektroda/elektrolit [59].



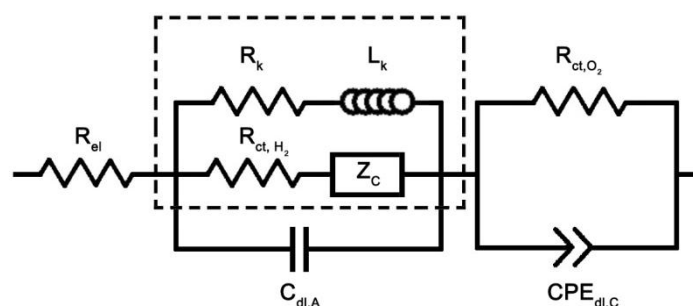
Slika 4.3. Model transmisijske linije membranskog gorivnog svežnja s četiri članka predstavljen u obliku električnog ekvivalentnog kruga [50]

Setzler i Fuller [33] povezali su pojavu induktivne petlje na niskim frekvencijama sa relaksacijom oksidnog sloja na platini, ali su naveli i mogućnost da uzrok ove pojave može biti i nakupljanje vode u membrani [23, 28, 29]. Iako su oba objašnjenja, po njima, teoretski moguća, jedino oksidni sloj značajno doprinosi pojavi induktivne petlje u impedancijskom odzivu u postavljenim uvjetima ispitivanja u ovome radu. Razvijeni fizikalni model uključuje sloj oksida, stvaranje topline, te utjecaj fizičkih komponenti gorivnog članka, pri čemu se rast oksida tretira kao odvojeni proces i neovisno je modeliran o kinetičkom modelu redukcije kisika na katodi, ali je povezan s ORR kinetikom preko upražnjenih adsorpcijskih mjesta. Međutim, izotermalni model može predvidjeti induktivnu petlju i preko utjecaja nakupljanja vode u membrani. S porastom gustoće struje, povećano stvaranje vode uzrokuje pad otpora prolasku protona kroz membranu, ali samo u slučaju ako je frekvencija dovoljno niska da membrana apsorbira dodatno stvorenu vodu. Ova modulacija otpora membrane je efektivno negativna impedancija, pa tako uzrokuje pojavu induktivne petlje. Međutim, kada se u obzir uzme prijenos topline, temperatura gorivnog članka raste na višim gustoćama struje djelomično ili potpuno kompenzirajući povećanje dodatno stvorene vode, ali odziv ovlažene membrane može biti i obrnut, te u konačnici rezultirati kapacitivnom petljom, odnosno pozitivnom impedancijom. U postavljenim uvjetima ispitivanja u ovome radu, stvorena toplina u potpunosti kompenzira nakupljanje vode u membrani, u toj mjeri da je mala kapacitivna petlja dobivena modelom tek na 1600 mA cm^{-2} .

Nasuprot tome, eksperimentalna mjerenja Schneidera i ostalih [23] provedena su na nižoj temperaturi, nižoj relativnoj vlažnosti ulaznih plinova i protoku, te s većom aktivnom površinom gorivnog članka, a rezultirala su većom induktivnom petljom zbog stvorene vode. Prema tome, stvorena vode nije bila odgovorna za pojavu induktivnosti u eksperimentalnim uvjetima u ovome radu [33], ali svakako može biti i glavni uzrok ove pojave u nekim drugim uvjetima ispitivanja, a o čemu će biti govora u potpoglavlju 4.1.3.

4.1.2. Utjecaj koncentracije ugljikovog monoksida

Za razliku od ostalih, Wagner i Schulze [13], te Wagner i Gülzow [14], pokazali su jaku vremensku ovisnost impedancijskog odziva, te povećanje induktivne petlje na niskim frekvencijama (ispod 3 Hz) tijekom eksperimentalnog istraživanja utjecaja trovanja anode ugljikovim monoksidom pri konstantnom opterećenju. Uzrok pojave induktivnosti pripisali su procesu površinske relaksacije zbog oksidacije vodika i CO na anodi. U njihovom predloženom nadomjesnom modelu u obliku ekvivalentnog kruga (slika 4.4.), zavojnica se pojavljuje dva puta. Međutim, parazitska induktivnost ožičenja, vidljiva u području visokih frekvencija impedancijskog spektra, skrivena je unutar otpornika R_{el} , koji predstavlja otpor elektrolita, a „kinetička“ induktivnost predstavljena zavojnicom L_K uglavnom određuje oblik impedancijskog spektra u području niskih frekvencija, te je dio vremenski ovisne impedancije površinske relaksacije Z_F , odnosno Faradayeve impedancije na neravnotežnom potencijalu. Na slici 4.4., Faradayeva impedancija shematski je prikazana kao okvir koji obuhvaća paralelnu vezu serijski spojenog R_{ct,H_2} (otpornik anodnog prijenosa naboja) i Z_C (impedancija konačne difuzije) sa Z_K (impedancija relaksacije, serijska veza otpornika relaksaciji R_K i zavojnice L_K). Ipak, ukoliko se kao gorivo koristi izrazito čisti vodik (više od 99,999%), a što je uglavnom slučaj u većini do sada provedenih eksperimentalnih istraživanja, utjecaj ugljikovog monoksida, kao uzroka pojave induktivnosti na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu, može se isključiti.



Slika 4.4. Ekvivalentni krug korišten u istraživanju utjecaja ugljikovog monoksida na anodi [50]

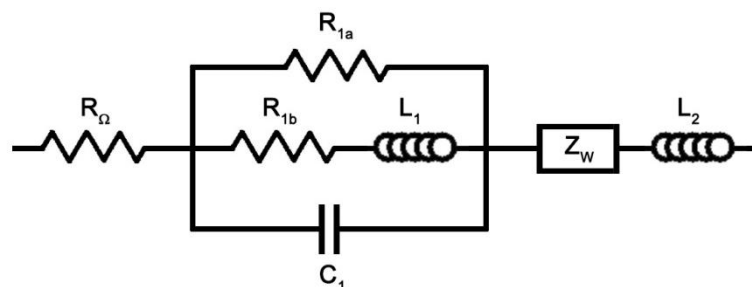
4.1.3. Transport vode

Wiezell i ostali [17] razvili su model gorivnog članka s vodikom na obje strane membrane, koji se sastoji od homogenog matematičkog modela aktivnog sloja porozne vodikove elektrode i jednodimenzionalnog modela transporta vode u membrani. Ovisno o moduliranju (*engl. perturbation*), odnosno relaksaciji profila vode u membrani, impedancijski odziv može pokazati induktivno ponašanje na niskim frekvencijama. Dodatna induktivna petlja povezana je s promjenama performansi vodikove elektrode s koncentracijom vode, a zbog promjena nastalih u kinetici ili provodljivosti protona. Na niskim frekvencijama, kada moduliranje na anodnoj i katodnoj strani počne međudjelovati, tada može početi i transport vode s katodne na anodnu stranu, te smanjenje ukupnog otpora membrane, što rezultira induktivnom petljom. Prema tome, induktivne petlje su povezane s transportom vode na anodnoj strani membrane, a frekvencijski raspon na kojem se one počinju pojavljivati ovisi o difuzivnosti vode i debljini membrane, pa bi učinak trebao biti najizraženiji pri uvjetima niže relativne vlažnosti i debljim membranama. U svrhu verifikacije njihovog modela, u eksperimentalnom dijelu istraživanja [18], napravili su mjerenja impedancije gorivnog članka s vodikom na obje strane membrane. Također, razvili su i primijenili novi pristup mjerenju impedancije na gorivnom polučlanku (*engl. half-cell*), koji se temelji na poroznoj pseudo-referentnoj elektrodi u eksperimentalnom postavu s četiri elektrode. Rezultate simulacije usporedili su s eksperimentalnim, u frekvencijskom rasponu od 100 kHz do 6 mHz, ali induktivna petlja na niskim frekvencijama u impedancijskom mjerenju nije dobivena, što je objašnjeno na način da se induktivne petlje pojavljuju izvan korištenog mjernog frekvencijskog raspona. Drugim riječima, model nije u potpunosti eksperimentalno potvrđen.

U eksperimentalnom istraživanju pri niskoj relativnoj vlažnosti, Schneider i ostali [23] dobili su induktivnu petlju u impedancijskom odzivu na frekvencijama ispod 1 Hz, a povezali su je sa sporim vezanjem vode od strane elektrolita na višoj gustoći struje, te oslobađanjem vode na nižoj gustoći struje. Spori proces povezan sa stvaranjem induktivne petlje na nižim relativnim vlažnostima smanjuje ukupne polarizacijske gubitke prema višim gustoćama struja, pa je tako povezan sa sporim vlaženjem polimera s vodom nastalom u redukciji kisika na katodi, što može biti i indikacija ograničenja performansi gorivnog članka. Izmjenični strujni signal korišten tijekom impedancijskih mjerenja u konačnici narušava stanje vlažnosti membrane na nižim frekvencijama, što je posljedica promjene brzine stvaranja vode na katodi i promjene toka vode na anodi. Stoga, impedancijski odziv membrane na niskim frekvencijama ponaša se prema vremenski konstantnoj karakteristici promjene vlažnosti membrane sa strujom gorivnog članka.

U njihovoj kombinaciji lokalnih impedancijskih mjerenja s neutronsom radiografijom na nižim relativnim vlažnostima, induktivne petlje na niskim frekvencijama postaju jako izražene samo u lokalnim impedancijskim spektrima dobivenim u lokalno suhim područjima članka, dok je u području lokalnog „plavljenja“, odnosno pojave kondenzacije, pojava induktivne petlje bila gotovo potpuno odsutna. Prema tome, prisutnost induktivne petlje na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu gorivnog članka u uvjetima 100% relativne vlažnosti treba pripisati nekim drugim sporim procesima, koji nisu suštinski ovisni o relativnoj vlažnosti, poput popratnih kemijskih reakcija s međuspojevima u ORR ili formiranja PtO.

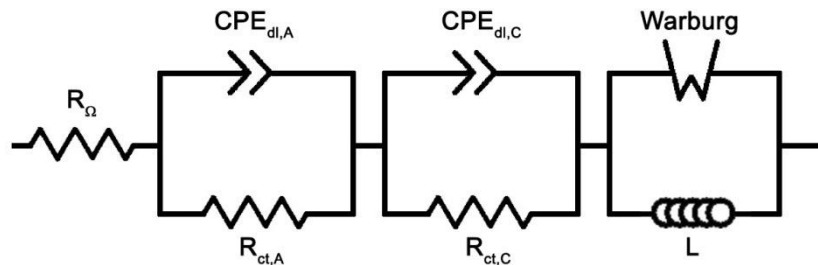
Danzer i Hofer [24] predložili su četiri različita impedancijska modela membranskog gorivnog članka u obliku ekvivalentnog kruga, ali samo RLC-W model (slika 4.5.) može (u teoriji) obuhvatiti induktivnu petlju na niskim frekvencijama impedancijskog spektra. Međutim, u njihovim eksperimentalnim mjerenjima korišten je raspon frekvencija između 0,2 Hz i 10 kHz, pa, stoga, nisu ni dobili induktivnu petlju, jer je njihova donja granica mjernog frekvencijskog raspona bila previsoka da je obuhvati. Prema tome, u nastavku njihove analize na različitim radnim točkama koristili su drugačiji model od spomenutog, a koji je bez zavojnice, jer im je bio dovoljno dobar u prilagođavanju njihovim nepotpuno izmjerenim impedancijskim spektrima, a s manjim brojem elemenata, pa RLC-W model tako uopće nije eksperimentalno verificiran.



Slika 4.5. RLC-W model membranskog gorivnog članka u obliku ekvivalentnog kruga [50]

Dhirde i ostali [26] dobili su induktivne petlje na niskim frekvencijama u impedancijskim odzivima Ballardovog membranskog gorivnog svežnja s 47 članaka (NexaTM), pri različitim uvjetima opterećenja za raspon struja od 5 do 40 A, a dobiveni eksperimentalni rezultati objavljeni su i u prethodnom eksperimentalnom istraživanju iste istraživačke grupe, Dale i ostali [25]. Također, razvili su i potvrdili nadomjesni model gorivnog svežnja predstavljenog ekvivalentnim krugom (slika 4.6.), koji, osim membranskog otpornika u seriji s dvije petlje paralelno vezanih otpornika s konstantno-faznim elementom za anodu i katodu, sadrži i dodatnu petlju paralelno

vezanog Warburgovog elementa (W) i zavojnice (L). Warburgov element predstavlja prijenos tvari, odnosno difuzijske procese na nižim frekvencijama, a zavojnica predstavlja induktivne efekte na najnižim frekvencijama. Međutim, oni nisu ulazili u uzroke ove pojave, već su se pozvali na ranija objašnjenja drugih [12, 15, 22, 23].

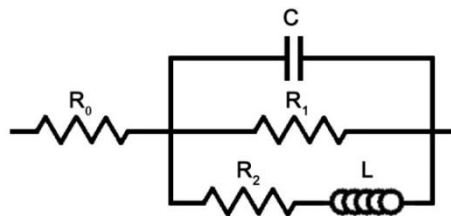


Slika 4.6. Nadomjesni model membranskog gorivnog svežnja u obliku ekvivalentnog kruga za raspon struja od 5 do 40 A [50]

U eksperimentalnom istraživanju, Holmström i ostali [28] pojavu dodatne petlje na frekvencijama od 1 Hz pa do 5 mHz pripisuju karakteristici transporta vode u membrani, gdje se kapacitivni dio petlje pripisuje isušivanju anode i dijelovima membrane koji su joj najbliži, dok se induktivni dio petlje pripisuje ponovnom ovlaživanju membrane i anode s vodom nastalom u redukciji kisika na katodi, odnosno promjeni stanja vlažnosti membrane, a samim time i njene provodljivosti. Zanimljivo, induktivna petlja se pojavila na frekvenciji $1/L^2$, gdje je L debljina membrane, odnosno na oko 50 mHz, a karakteristična frekvencija u točki imaginarnog impedancijskog maksimuma na induktivnoj petlji iznosila je oko 9 mHz, što potvrđuje pretpostavku da je uzrok ove pojave nekakav spori proces. Na niskim frekvencijama (ispod 100 mHz), voda s katodne strane dolazi na anodnu i povećava sadržaj vode u cijeloj membrani, a smanjuje njen ukupni otpor, što dovodi do pojave induktivne petlje u impedancijskom odzivu. Na anodi se koncentracija vode smanjuje pri frekvenciji od oko 100 mHz, što odgovara kapacitivnoj petlji, dok na nižim frekvencijama, kada moduliranje zahvaća cijelu membranu, koncentracija vode na anodi ponovo raste zbog vode s katodne strane, što uzrokuje induktivnu petlju u impedancijskom odzivu na frekvenciji od oko 10 mHz. Koncentracija vode na katodi također raste i dostiže svoj maksimum na istoj frekvenciji kao i na anodi, što opet uzrokuje induktivnu petlju u impedancijskom odzivu. U dijelu modeliranja iste istraživačke grupe, Wiezell i ostali [29], razvijen je jednofazni matematički model membransko-elektrodnog sklopa, koji uključuje transport vode u membrani, kinetiku anode i katode, te prijenos tvari u strujnim kanalima i GDL-u na anodi i katodi. Međutim, model je ograničen na uvjete niske relativne

vlažnosti, te je izotermalan, što nije primjenjivo na višim gustoćama struja. Ipak, simulirani impedancijski odzivi su se dobro prilagodili eksperimentalnim podacima, posebno na nižim frekvencijama, a koristili su Nelder–Mead simplex algoritam u programskom paketu Matlab.

Rezaei Niya i Hoorfar [31] predložili su nadomjesni model ohmskih gubitaka membranskog gorivnog članka, koji se temelji na analitičkim izrazima, a predstavljen je u obliku električnog ekvivalentnog kruga (slika 4.7.). Model uključuje ohmski otpor membrane (R_0), vremenski ovisan proces transporta vode kroz membranu od katodnog katalitičkog sloja pa do membrane i GDL-a (R_1 - C petlja), te transport vode u katodnom GDL-u (R_2 - L petlja). Njihovo objašnjenje uzroka pojave induktivnosti na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu je upravo transport vode u katodnom GDL-u, pa je, stoga, njihov model i vrlo dobro obuhvaća.



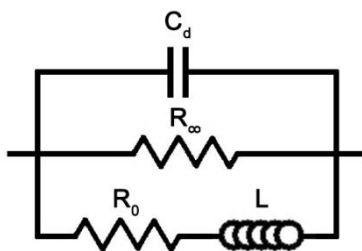
Slika 4.7. Nadomjesni model ohmskih gubitaka membranskog gorivnog članka u obliku ekvivalentnog kruga [50]

Na temelju stupnja uzbude i algoritma Fourierove transformacije, Bao i Bessler [32] razvili su fizikalni dvodimenzionalni impedancijski model membranskog gorivnog članka za brzi izračun impedancijskog spektra bez korištenja električnog ekvivalentnog kruga, gdje su sve jednadžbe rješavali u programskom paketu COMSOL Multiphysics. U njihovim simulacijama induktivne petlje su se pojavile tek na 16 mHz, i to samo u uvjetima vrlo niske relativne vlažnosti (10% RH) i pri srednjim gustoćama struja, gdje dominiraju ohmski gubitci. Pojavu induktivne petlje na niskim frekvencijama su pripisali sporom procesu transporta vode u membrani, odnosno difuznom toku vode ili gradijentu vezanja vode u membrani. Da bi dodatno potvrdili ova objašnjenja, proveli su dvije simulacije s različitim debljinama membrane. Induktivna petlja im se pojavila za membranu debljine 175 μm , dok je za debljinu 10 μm izostala, zbog intenzivnijeg difuznog toka vode koji je utjecao na smanjenje otpora membrane. Prema tome, zaključili su da bi ovaj sustav, koji uključuje membranu i vodu, u stvarnosti mogao postići ravnotežu kroz nekoliko dana, pa da se induktivne petlje promijene ili uopće ne pojave. Međutim, oni nisu izvršili nikakva impedancijska mjerenja u cilju provjere njihovog modela.

4.1.4. Usporedbe s uzrocima ove pojave kod DMFC i PAFC gorivnih članaka

U istraživanju metanolskih gorivnih članaka (DMFC), Arico i ostali [51] eksperimentalno su dobili impedancijske odzive s potpuno (na 1 mA cm^{-2}) ili djelomično (na 50 mA cm^{-2}) vidljivom induktivnom petljom na niskim frekvencijama, a objasnili su je pojavom adsorbiranog međuspoja unutar kemijske reakcije, jer je on na nižoj gustoći struje uključen u korak koji određuje brzinu reakcije (RDS). Također, našli su i nekoliko primjera u literaturi gdje su O_{ads} i OH_{ads} stabilni međuspojevi u reakciji redukcije kisika, dok su u modeliranju koristili jednostavni model elektrolitnog tankog filma na poroznoj elektrodi, kojeg su razvili Springer i Raistrick [60], gdje se pretpostavlja da se porozna elektroda sastoji od niza uniformnih i paralelnih cilindričnih pora, čije su unutarnje površine natopljene tankim slojem elektrolita.

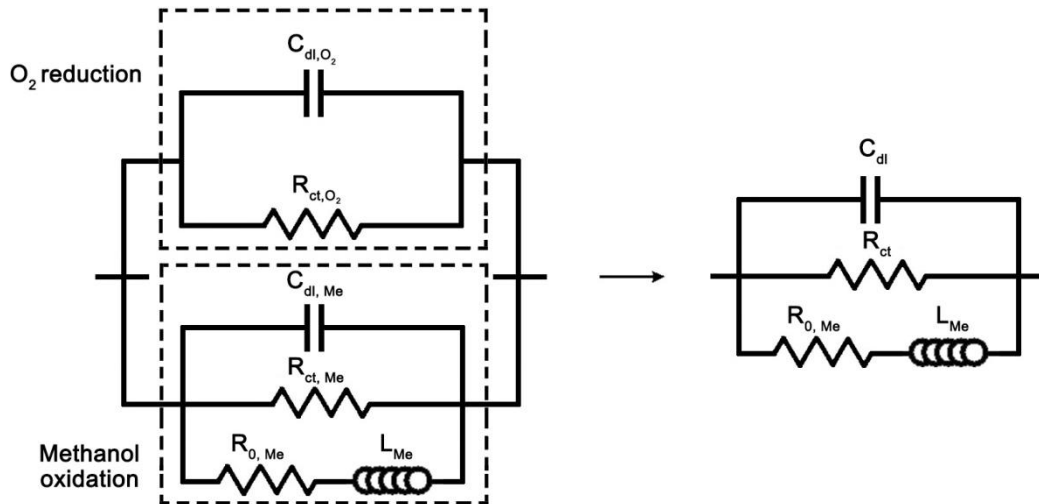
Kada su isključili utjecaj koncentracijskih gubitaka uslijed ograničenja difuzije, tako što su koristili izrazito visoke stehiometrijske omjere protoka reaktanata, Müller i ostali [52] su dobili induktivnu petlju na niskim frekvencijama u anodnom impedancijskom odzivu metanolskog gorivnog članka, koja se smanjuje s rastom gustoće struje i anodnog potencijala. Pojavu induktivnosti su objasnili s prisutnošću jednog izrazitog adsorbiranog međuspoja u elektrooksidaciji metanola na anodi, što je u skladu s najčešće prihvaćenim reakcijskim mehanizmom kinetike elektrooksidacije metanola, prema kinetičkoj teoriji Harringtona i Conwaya [61] za reakcije koje uključuju adsorbirane međuspojeve, i to CO_{ads} kao dominantnu vrstu, za vrijeme reakcije vodika na Ni elektrodi. Za njihov nadomjesni model (slika 4.8.) karakteristična je zavojnica L , kojoj su dali i mehanističko objašnjenje. Općenito, induktivno ponašanje znači da strujni signal prati modulaciju napona s faznim kašnjenjem, a kod metanolskih gorivnih članaka, rastom napona očito slijedi i povećanje struje s faznim kašnjenjem. Prema tome, induktivno ponašanje su povezali sa sporim procesom relaksacije pokrivnog CO_{ads} sloja, a smanjuje se s povećanjem napona. No, taj proces zahtijeva određeno vrijeme da bi se uspostavilo ravnotežno stanje nakon moduliranja napona, kao i odgovarajuća struja, pa ovo fazno kašnjenje predstavlja induktivno ponašanje anode u impedancijskom odzivu metanolskog gorivnog članka. U predloženom modelu, element R_0 se koristi za izmjenu faznog kašnjenja, R_∞ je povezan s dijelom strujnog odziva koji se pojavljuje bez promjene u relaksaciji pokrivnog sloja, a C_d je povezan s preraspodjelom naboja na anodi.



Slika 4.8. Nadomjesni model Faradayeve impedancije na anodi metanolskog gorivnog članka u obliku ekvivalentnog kruga [50]

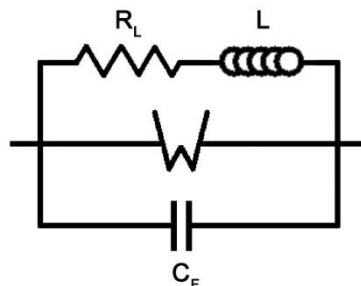
Piela i ostali [53] došli su do saznanja da je samo jedan adsorbirani međuspoj dovoljan za pojavu induktivne petlje na niskim frekvencijama u anodnom impedancijskom odzivu metanolskog gorivnog članka s nanočesticama platine (Pt) i rutenija (Ru). To ukazuje na različiti mehanizam elektrooksidacije metanola na Pt-Ru elektrodi, u odnosu na elektrodu samo sa Pt, gdje se spojevi na površini kisika nadmeću s metanolom za ista adsorpcijska mjesta, dok to nije slučaj kod Pt-Ru elektrode, jer je velika razlika u afinitetu molekula metanola i vode prema mjestima s Pt i Ru. U njihovom katodnom impedancijskom odzivu metanolskog gorivnog članka jasno je vidljiva pojava induktivnosti na niskim frekvencijama u prisutnosti značajnog propuštanja (*engl. crossover*) metanola, a u predloženom modelu (slika 4.9.) predstavlja je zavojnica L_{Me} , koja može poslužiti i kao dijagnostički alat. Općenito, manje pokretni adsorbirani međuspojevi, poput CO_{ads} , dominiraju u impedancijskom ponašanju. Kada je kinetička struja u funkciji pokrivenosti adsorbiranim međuspojem, a odziv pokrivenosti na promjenu elektrodnog potencijala spor, tada postoji vremensko kašnjenje izmjeničnog modulirajućeg signala napona i vremena potrebnog za postizanje ravnotežnog stanja, pa to predstavlja induktivnost. Stoga, njihov nadomjesni model katode, po uzoru na anodni model Müllera i ostalih [52], također uzima u obzir utjecaj poroznosti, a pretpostavlja prisutnost jednog adsorbiranog međuspoja u katodnoj reakciji, kao i u anodnoj, te je uvedena i impedancija transporta kisika na katodi. Aktivna površina na katodi je podijeljena u dva odvojena dijela, gdje jedan predstavlja reakciju redukcije kisika, a drugi oksidaciju propuštanja metanola. Kao što je vidljivo na slici 4.9, dodatnim pojednostavljenjem modela dobiva se električni ekvivalentni krug identičan nadomjesnom modelu anode sa slike 4.8, koji može dovoljno dobro obuhvatiti pojavu induktivnosti na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu nastalu uslijed sporog odziva prisutnog pokrivnog CO sloja na promjene elektrodnog potencijala na katodi. Dodatno, u eksperimentalnom dijelu istraživanja, mjerili su impedancijski odziv i gorivnog članka s vodikom na anodi, te zrakom na katodi,

gdje su zabilježili veliku sličnost u obliku i veličini s odzivima metanolskog gorivnog članka, ali bez pojave induktivnosti na niskim frekvencijama. Vjerojatni razlog odsustva induktivne petlje u impedancijskom odzivu je bilo korištenje previsoke donje granice mjernog frekvencijskog raspona (0,1 Hz), što nije bilo dovoljno za obuhvaćanje ove pojave.



Slika 4.9. Nadomjesni model impedancije na katodi metanolskog gorivnog članka u obliku ekvivalentnog kruga [50]

Schulz i ostali [54] predložili su nadomjesni model metanolske oksidacije s uključenim difuzivnim ponašanjem na anodi mikro-metanolskog gorivnog članka (slika 4.10.). Za razliku od nadomjesnog modela Faradayeve impedancije na anodi metanolskog gorivnog članka (slika 4.8.), ovdje je difuzijski Warburgov element (W) zamijenio otpornik prijenosa naboja, jer je on već njegov dio u parametru R_W . Model se vrlo dobro prilagodio njihovim eksperimentalnim podacima, a obuhvaća i induktivnu petlju na niskim frekvencijama. Ipak, autori nisu dali jasna fizikalna objašnjenja elemenata predloženog modela, a ni objašnjenje uzroka pojave induktivnosti na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu.



Slika 4.10. Nadomjesni model metanolske oksidacije s uključenim difuzivnim ponašanjem na anodi mikro-metanolskog gorivnog članka u obliku ekvivalentnog kruga [50]

S druge strane, u istraživanju gorivnih članaka s fosfornom kiselinom (PAFC), Pyun i ostali [55] eksperimentalno su dobili impedancijske odzive s vidljivom induktivnom petljom na niskim frekvencijama u slučaju prisutnosti kisika i zraka, što im je sugeriralo da se redukcija kisika odvija uz formiranje međuspojeva (npr. H_2O_2) na suhoj Pt-C elektrodi, gdje je prijelaz kapacitivne petlje u induktivnu, uz prethodno vlaženje, uzrokovan promjenom u mehanizmu i kinetici redukcije kisika, a koja je uzrokovana ograničenom opskrbom otopljenog kisika kroz elektrolit unutar uskih pora Pt-C elektrode. Rezultate impedancijskih mjerenja su usporedili sa simuliranim vrijednostima dobivenima s Epelboinovim matematičkim modelom ORR kinetike na Pt-C elektrodi s uključenim formiranjem međuspojeva [56].

5. ZAKLJUČAK

Iscrpnim pregledom literature utvrđena je evidentna prisutnost induktivne petlje na niskim frekvencijama u impedancijskom odzivu membranskog gorivnog članka u svim radnim uvjetima, te se ona, stoga, više ne može zanemarivati u mjerenjima, analizama i modeliranju.

Uzrok pojave induktivnosti na niskim frekvencijama su svakako fizikalni procesi unutar gorivnog članka, a načelno se mogu poopćiti i svrstati u tri grupe mogućih uzroka, i to: popratne kemijske reakcije s međuspojevima, utjecaj koncentracije ugljikovog monoksida (ukoliko se kao gorivo ne koristi izrazito čisti vodik) i transport vode. Dakle, tumačenje ove pojave još uvijek nije u potpunosti razjašnjeno ili je dvosmisleno, a otvorena je mogućnost i da više uzroka može postojati istovremeno.

Dosadašnji impedancijski modeli su poprilično raznoliki i relativno ograničene primjene (određene gustoće struje, svojstava membrane ili radnih parametara), a samo rijetki mogu obuhvatiti ili predvidjeti specifične značajke, poput pojave induktivne petlje na nižim frekvencijama, pa se eksperimentalni rezultati nerijetko poprilično razlikuju od simuliranih u tim područjima. Fizikalna objašnjenja elemenata modela su često nepotpuna, dvosmislena ili nedorečena, a sami modeli su uglavnom nedovoljno (ili uopće nisu) verificirani s kvantitativnom usporedbom rezultata simulacije i eksperimentalnih podataka, što povećava vjerojatnost dodjeljivanja pogrešnog fizikalnog značenja određenom elementu. Također, u nekim slučajevima se potpuno identični elementi različito interpretiraju.

Iz svega navedenog nameće se zaključak kako dosadašnji modeli, ako ne daju dovoljno dobro poklapanje s izmjerenim podacima na cijelom rasponu frekvencija i pri različitim radnim uvjetima, očito ni ne obuhvaćaju sve prisutne procese koji se ondje događaju. Stoga, cilj budućeg istraživanja i očekivani doprinos u doktorskoj disertaciji je razviti novi, poboljšani impedancijski model, koji će obuhvatiti i objasniti procese odgovorne za induktivno ponašanje membranskih gorivnih članaka na niskim frekvencijama, a koji bi bio primjenjiv u različitim radnim uvjetima (velikom rasponu gustoća struja, tlaku, temperaturi, vlažnosti...). Također, novi model primijeniti u istraživanju degradacije membranskog gorivnog članka, a s ciljem pronalaska elemenata predloženog modela na koje je degradacija izvršila utjecaj.

LITERATURA

- [1] Barbir, F.: “PEM Fuel Cells: Theory and Practice”, 2nd Edition, Elsevier Academic Press, 2012.
- [2] Larminie, J.; Dicks, A.: “Fuel Cell Systems Explained”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 2003.
- [3] O’hayre, R.; Cha, S.-W.; Colella, W. G.; Prinz, F. B.: “Fuel Cell Fundamentals”, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 2016.
- [4] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R.: “Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 2005.
- [5] Orazem, M. E.; Tribollet, B.: “Electrochemical Impedance Spectroscopy”, John Wiley & Sons, 2008.
- [6] Yuan, X.-Z.; Song, C.; Wang, H.; Zhang, J.: “Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications”, Springer, 2010.
- [7] Lvovich, V. F.: “Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena”, John Wiley & Sons, 2012.
- [8] Lasia, A.: “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications”, Springer, 2014.
- [9] Wang, H.; Yuan, X.-Z.; Li, H.: “PEM Fuel Cell Diagnostic Tools”, CRC Press/Taylor & Francis Group, 2012.
- [10] Zhang, J.; Zhang, H.; Wu, J.; Zhang, J.: “PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis”, Elsevier B.V, 2013.
- [11] Bezmalinović, D.: “Analiza i primjena razlikovnih polarizacijskih krivulja za procjenu degradacije membranskih gorivnih članaka”, doktorska disertacija, FESB, Sveučilište u Splitu, 2015.
- [12] Antoine, O.; Bultel, Y.; Durand, R.: “Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®]”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 499, no. 1, pp. 85–94, 2001.
- [13] Wagner, N.; Schulze, M.: “Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt-Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC)”, *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 25–26, pp. 3899–3907, 2003.
- [14] Wagner, N.; Gülzow, E.: “Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell”, *J. Power Sources*, vol. 127, no. 1–2, pp. 341–347, 2004.
- [15] Makharia, R.; Mathias, M. F.; Baker, D. R.: “Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 5, pp. A970–A977, 2005.

-
- [16] Baker, D.; Gu, W.; Mathias, M. F.; Murphy, M. W.; Neyerlin, K. C.: “Low-Frequency Impedance of Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Meet. Abstr.*, vol. MA2005-01, p. 1519, 2006.
- [17] Wiezell, K.; Gode, P.; Lindbergh, G.: “Steady-State and EIS Investigations of Hydrogen Electrodes and Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells: I. Modeling”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 4, pp. A749–A758, 2006.
- [18] Wiezell, K.; Gode, P.; Lindbergh, G.: “Steady-State and EIS Investigations of Hydrogen Electrodes and Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells: II. Experimental”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 4, pp. A759–A764, 2006.
- [19] Roy, S. K.; Orazem, M. E.: “Error Analysis of the Impedance Response of PEM Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 8, pp. B883–B891, 2007.
- [20] Franco, A. A.; Tembely, M.: “Transient Multiscale Modeling of Aging Mechanisms in a PEFC Cathode”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 7, p. B712, 2007.
- [21] Kuhn, H.; Wokaun, A.; Scherer, G. G.: “Exploring single electrode reactions in polymer electrolyte fuel cells”, *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 6, pp. 2322–2327, 2007.
- [22] Roy, S. K.; Orazem M. E.; Tribollet, B.: “Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 12, pp. B1378–B1388, 2007.
- [23] Schneider, I. A.; Bayer, M. H.; Wokaun, A.; Scherer, G. G.: “Impedance Response of the Proton Exchange Membrane in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 8, pp. B783–B792, 2008.
- [24] Danzer, M. A.; Hofer, E. P.: “Analysis of the electrochemical behaviour of polymer electrolyte fuel cells using simple impedance models”, *J. Power Sources*, vol. 190, no. 1, pp. 25–33, 2009.
- [25] Dale, N. V.; Mann, M. D.; Salehfar, H.; Dhirde, A. M.; Han, T.-H.: “ac Impedance Study of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Under Various Loading Conditions”, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 7, no. 3, p. 31010, 2010.
- [26] Dhirde, A. M.; Dale, N. V.; Salehfar, H.; Mann, M. D.; Han, T.-H.: “Equivalent Electric Circuit Modeling and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell Stack Using Impedance Spectroscopy”, *Ieee Trans. Energy Convers.*, vol. 25, no. 3, pp. 778–786, 2010.
- [27] Mamlouk, M.; Scott, K.: “Analysis of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes using electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 16, pp. 5493–5512, 2011.
- [28] Holmstrom, N.; Wiezell, K.; Lindbergh, G.: “Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS: I. Experimental”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 8, pp. F369–F378, 2012.
- [29] Wiezell, K.; Holmstrom, N.; Lindbergh, G.: “Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS: II. Modeling”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 8, pp. F379–F392,

- 2012.
- [30] Cruz-Manzo, S.; Chen, R.: “An Electrical Circuit for Performance Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cell Stacks Using Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. F1109–F1115, 2013.
- [31] Rezaei Niya, S. M.; Hoorfar, M.: “Process modeling of the ohmic loss in proton exchange membrane fuel cells”, *Electrochim. Acta*, vol. 120, pp. 193–203, 2014.
- [32] Bao, C.; Bessler, W. G.: “Two-dimensional modeling of a polymer electrolyte membrane fuel cell with long flow channel. Part II. Physics-based electrochemical impedance analysis”, *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 675–682, 2015.
- [33] Setzler, B. P.; Fuller, T. F.: “A Physics-Based Impedance Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Exhibiting Low-Frequency Inductive Loops”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 6, pp. F519–F530, 2015.
- [34] Meyer, Q.; Ronaszegi, K.; Pei-June, G.; Curnick, O.; Ashton, S.; Reisch, T.; Adcock, P.; Shearing, P. R.; Brett, D. J. L.: “Optimisation of air cooled, open-cathode fuel cells: Current of lowest resistance and electro-thermal performance mapping”, *J. Power Sources*, vol. 291, pp. 261–269, 2015.
- [35] Eikerling, M.; Kornyshev, A. A.: “Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 475, no. 2, pp. 107–123, 1999.
- [36] Wagner, N.: “Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 2002, pp. 859–863, 2002.
- [37] Cooper, K. R.; Smith, M.: “Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement”, *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1088–1095, 2006.
- [38] Wagner, N.; Kaz, T.; Friedrich, K. A.: “Investigation of electrode composition of polymer fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 25, pp. 7475–7482, 2008.
- [39] Malevich, D.; Halliop, E.; Peppley, B. A.; Pharoah, J. G.; Karan, K.: “Effect of Relative Humidity on Electrochemical Active Area and Impedance Response of PEM Fuel Cell”, *ECS Trans.*, vol. 16, no. 2, pp. 1763–1774, 2008.
- [40] Brunetto, C.; Moschetto, A.; Tina, G.: “PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy”, *Electr. Power Syst. Res.*, vol. 79, no. 1, pp. 17–26, 2009.
- [41] Jang, J. H.; Jeon, S.; Cho, J. H.; Kim, S.-K.; Lee, S.-Y.; Cho, E.; Kim, H.-J.; Han, J.; Lim, T.-H.: “Complex Capacitance Analysis of Ionic Resistance and Interfacial Capacitance in PEMFC and DMFC Catalyst Layers”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 11, pp. B1293–B1300, 2009.
- [42] Liu, Y.; Murphy, M. W.; Baker, D. R.; Gu, W.; Ji, C.; Jorne, J.; Gasteiger, H. A.: “Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes:

- Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 8, pp. B970–B980, 2009.
- [43] Young, A. P.; Stumper, J.; Gyenge, E.: “Characterizing the Structural Degradation in a PEMFC Cathode Catalyst Layer: Carbon Corrosion”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 8, pp. B913–B922, 2009.
- [44] Malevich, D.; Pharoah, J. G.; Peppley, B. A.; Karan, K.: “On the Determination of PEM Fuel Cell Catalyst Layer Resistance from Impedance Measurement in H₂/N₂ Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 41, no. 1, pp. 721–732, 2011.
- [45] Tsampas, M. N.; Brosda, S.; Vayenas, C. G.: “Electrochemical impedance spectroscopy of fully hydrated Nafion membranes at high and low hydrogen partial pressures”, *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 28, pp. 10582–10592, 2011.
- [46] Kondratenko, M. S.; Gallyamov, M. O.; Khokhlov, A. R.: “Performance of high temperature fuel cells with different types of PBI membranes as analysed by impedance spectroscopy”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2596–2602, 2012.
- [47] Malevich, D.; Jayasankar, B. R.; Halliop, E.; Pharoah, J. G.; Peppley, B. A.; Karan, K.: “On the Determination of PEM Fuel Cell Catalyst Layer Resistance from Impedance Measurement in H₂/N₂ Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 12, pp. F888–F895, 2012.
- [48] Suzuki, T.; Murata, H.; Hatanaka, T.; Morimoto, Y.: “Analysis of the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *R&D Rev. Toyota CRDL*, vol. 39, no. 3, pp. 33–38.
- [49] Rezaei Niya, S. M.; Hoorfar, M.: “Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review”, *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 281–293, 2013.
- [50] Pivac, I.; Barbir, F.: “Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells – A review”, *J. Power Sources*, vol. 326, pp. 112–119, 2016.
- [51] Aricò, A. S.; Alderrucci, V.; Antonucci, V.; Ferrara, S.; Recupero, V.; Giordano, N.; Kinoshita, K.: “ac impedance spectroscopy of porous gas diffusion electrode in sulphuric acid”, *Electrochim. Acta*, vol. 37, no. 3, pp. 523–529, 1992.
- [52] Müller, J. T.; Urban, P. M.; Hölderich, W. F.: “Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes”, *J. Power Sources*, vol. 84, pp. 157–160, 1999.
- [53] Piela, P.; Fields, R.; Zelenay, P.: “Electrochemical Impedance Spectroscopy for Direct Methanol Fuel Cell Diagnostics”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 10, pp. A1902–A1913, 2006.
- [54] Schulz, T.; Weinmüller, C.; Nabavi, M.; Poulidakos, D.: “Electrochemical impedance spectroscopy analysis of a thin polymer film-based micro-direct methanol fuel cell”, *J. Power Sources*, vol. 195, no. 22, pp. 7548–7558, 2010.
- [55] Pyun, S.-I.; Ryu, Y.-G.: “A study of oxygen reduction on platinum-dispersed porous

-
- carbon electrodes at room and elevated temperatures by using a.c. impedance spectroscopy”, *J. Power Sources*, vol. 62, pp. 1–7, 1996.
- [56] Epelboin, I.; Keddam, M.; Lestrade, J. C.: “Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions”, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 56, pp. 264–275, 1973.
- [57] Gabrielli, C.: “Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis”, *Solartron Instrum. Group, Ref. No. 004/83 (Farnborough, England)*, pp. 16–20, 1983.
- [58] Cruz-Manzo, S.; Chen, R.: “A generic electrical circuit for performance analysis of the fuel cell cathode catalyst layer through electrochemical impedance spectroscopy”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 694, pp. 45–55, 2013.
- [59] Ciureanu, M.; Wang, H.: “Electrochemical Impedance Study of Electrode-Membrane Assemblies in PEM Fuel Cells: I. Electro-oxidation of H₂ and H₂/CO Mixtures on Pt-Based Gas-Diffusion Electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 11, pp. 4031–4040, 1999.
- [60] Springer, T. E.; Raistrick, I. D.: “Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion (Edited by S. Srinivasan; S. Wagner; H. Wroblowa)”, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, vol. 87–12, p. 152, 1987.
- [61] Harrington, D. A.; Conway, B. E.: “ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates - I. Kinetic theory”, *Electrochim. Acta*, vol. 32, no. 12, pp. 1703–1712, 1987.

SAŽETAK

Impedancijska mjerenja membranskih gorivnih članaka pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije tipično pokazuju induktivne značajke na visokim frekvencijama (uzrokovane ožičenjem i mjernom opremom), ali neki autori navode i pojavu induktivne petlje na niskim frekvencijama. Međutim, tumačenje ove pojave je manje jasno, pa je do sada predloženo i više različitih objašnjenja i modela, a u ovome radu se ona detaljno razmatraju. Uzrok pojave induktivnosti na niskim frekvencijama su svakako fizikalni procesi unutar gorivnog članka, a načelno se mogu poopćiti i svrstati u tri grupe mogućih uzroka: popratne kemijske reakcije s međuspojevima, utjecaj koncentracije ugljikovog monoksida (ukoliko se kao gorivo ne koristi izrazito čisti vodik) i transport vode. Dosadašnji impedancijski modeli su poprilično raznoliki i relativno ograničene primjene, te često ne daju dovoljno dobro poklapanje s izmjerenim podacima na cijelom rasponu frekvencija i pri različitim radnim uvjetima, a samim time očito ni ne obuhvaćaju sve prisutne procese koji se ondje događaju. Također, fizikalna objašnjenja elemenata modela su često nepotpuna, dvosmislena ili nedorečena, a u nekim slučajevima se potpuno identični elementi različito interpretiraju. Potreba za novim, poboljšanim impedancijskim modelom, koji će obuhvatiti i objasniti procese odgovorne za induktivno ponašanje membranskih gorivnih članaka na niskim frekvencijama, a koji bi bio primjenjiv u različitim radnim uvjetima, i dalje postoji.

Ključne riječi: membranski gorivni članak (PEM), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), induktivnost na niskim frekvencijama, popratne kemijske reakcije s međuspojevima, transport vode