

Protonowo przewodzące szkła fosforanowo-krzemianowe jako potencjalne elektrolity do średnitemperaturowych ogniw paliwowych o mniejszych wymaganiach czystości wodoru

Proton-conducting phosphate-silicate glasses as potential electrolytes for medium-temperature fuel cells with lowered hydrogen purity requirements

Maja Mroczkowska-Szerszeń¹, Karolina Majewska², Jacek Kowalczyk³, Rafał Letmanowski³,
Magdalena Dudek⁴, Maciej Siekiński³

¹ Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

² Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa, Politechnika Warszawska, ³ Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

⁴ Wydział Energetyki i Paliw, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

STRESZCZENIE: Ogniw paliwowe to jeden z głównych elementów zrównoważonych i rozproszonych systemów produkcji i magazynowania energii odnawialnej wykorzystujących wodór. Stanowią one także krytyczny element kolejnej fazy rewolucji transportowej, która polegać ma na zastąpieniu samochodów zasilanych ogniwami litowo-jonowymi przez ich „wodorowych” następców. Sprawność energetyczna w układach ogniw paliwowych teoretycznie sięga nawet 83%, jednak ze względu na niedoskonałość materiałów elektrokatalitycznych w praktyce rzadko przekracza 40%. Kolejnym poważnym ograniczeniem pracujących w temperaturze 70–80°C ogniw PEM są ekstremalne wymogi czystości wodoru. Ponadto temperatura pracy tego typu układów zapewnia ciepło resztkowe o znikomej dla zastosowań przemysłowych wartości. Z kolei konstrukcje wysokotemperaturowe (SOFC, PCCFC, MCFC) wykorzystują odmienne katalizatory, które są odporne na zatrucie, jak również produkują ciepło resztkowe o parametrach umożliwiających jego szersze zastosowanie. Niestety charakteryzują się bardzo długimi czasami rozruchu, między innymi z powodu konieczności osiągnięcia optymalnych temperatur eksploatacji. Stąd też rodzi się potrzeba opracowania konstrukcji pracujących w pośrednim zakresie temperatur, które dla wielu potencjalnych zastosowań mogą stanowić rozsądny kompromis pomiędzy dostępnymi obecnie rozwiązaniami komercyjnymi. W prezentowanym artykule omówiono zalety hipotetycznych rozwiązań średnitemperaturowych, jak również problemy, które mogą wystąpić przy ich projektowaniu. Przedstawiono również wyniki prac badawczych nad jednym z krytycznych komponentów tej konstrukcji – protonowo przewodzącym elektrolitem. W pracy opisano koncepcję opracowywanego elektrolitu opartego na interpenetrujących sieciach polikwasów nieorganicznych. Materiał taki powinien być zdolny do pracy w warunkach nawilżenia nienasyconą parą wodną, przy ograniczeniu temperaturą roboczą układu. W artykule zaprezentowano wybrane wyniki własnych prac badawczych dla układów szklanych, kompozytów fosfokrzemianowych oraz fosfokrzemianowych z dodatkami polimerowymi i ceramicznymi. Domieszkowanie matrycy szklanej mającej na celu między innymi poprawę właściwości mechanicznych wymagało jednak każdorazowej weryfikacji parametrów elektrycznych, jako że niemal każda zmiana w składzie chemicznym wpływa na własności elektrochemiczne układu. W pracy przedstawiono wybrane charakterystyki materiałowe, obejmujące analizy strukturalne FTIR, XRD i cieplne (DTA), a także wyniki zmiennoprądowych pomiarów elektrycznych EIS oraz charakterystyki prądowo-mocowe.

Słowa kluczowe: ogniw paliwowe średnitemperaturowe, elektrolity stałe, nieorganiczne membrany amorficzne, H₂, PEMFC.

ABSTRACT: Fuel cells are one of the key components of sustainable and distributed renewable energy production and storage systems using hydrogen. They are also a critical component of the next phase of the transportation revolution that is expected to replace lithium-ion cell-powered cars with their ‘hydrogen’ successors. Energy efficiency of the cell up to 83% is theoretically achievable, but due to the sluggish kinetics resulting from drawbacks of the electrocatalytic materials, in practice it rarely exceeds 40%. Other serious limitations include the extreme purity requirements of the hydrogen supplying the PEM cells operating at 70–80°C and the very long start-up times of their high-temperature counterparts (SOFCs, PCCFCs, MCFCs), free from formerly mentioned drawback. Due to the both different composition of the respective catalytic materials and the differences in the operational conditions they are not only significantly less prone to the catalyst poisoning, but also deliver much more effective and efficient modes of the waste heat management. Hence the need arises to develop designs operating in the intermediate temperature range, which for many potential applications can represent a reasonable compromise between currently available commercial solutions. The material presented here describes the advantages of

Autor do korespondencji: M. Mroczkowska-Szerszeń, e-mail: mroczkowska-szerszen@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 26.11.2024 r. Zatwierdzono do druku: 17.06.2026 r.

such hypothetical intermediate-temperature solutions and presents the results of research work on one of their critical components, which is a glassy proton-conducting electrolyte, utilizing interpenetrating networks of inorganic polyacids, capable of operating at the system's operational temperature-limited relative humidities of the working gases and thus, with the electrode-electrolytes system deprived of full hydration. The research results presented in the article concern glassy phospho-silicate and phospho-silicate composite systems with polymer and ceramic additives modifying their mechanical and electrical properties. Material characteristics like FTIR, XRD, DTA results as well as electrical EIS, a current-power characteristics are presented.

Keywords: medium temperature fuel cells, solid electrolytes, inorganic amorphous membranes, H₂, PEMFC.

Wprowadzenie

Ogniwa paliwowe jako wysokowydajne źródła energii w kontekście wykorzystania paliwa wodorowego

Ogniwa paliwowe stanowią główny element rozwoju zrównoważonej produkcji energii. W przeciwieństwie do klasycznych technologii, w których energia chemiczna przetwarzana jest na energię cieplną, a następnie elektryczną, ogniwa paliwowe pozwalają na produkcję energii elektrycznej bezpośrednio z paliw. Umożliwia to ominięcie ograniczenia sprawności ogniwa przez cykl Carnota, stanowiący limit obecny zawsze, gdy mowa jest o silnikach cieplnych. Teoretyczna sprawność ogniwa, w którym paliwem jest wodór, a utleniaczem tlen z powietrza, sięga nawet 82,7% (Haseli, 2018). W praktyce wartość ta jest niższa, gdyż część energii paliwa zamieniana jest w ciepło. W celu zwiększenia całkowitej wydajności ogniwa stosuje się więc kogenerację – wytwarzane ciepło „odpadowe” wykorzystywane jest jako ciepło użytkowe. Techniki te, mając niewielkie zastosowanie w niskotemperaturowych ogniwach, pracujących przy około 70°C, wraz ze wzrostem temperatury pracy ogniwa zyskują na znaczeniu. Użycie ciepła odpadowego pozwala na uzyskiwanie do 90% całkowitej sprawności dla wysokotemperaturowych ogniw typu SOFC (*solid oxide fuel cell* – stałotlenkowe ogniwo paliwowe) oraz rzędu 60% sprawności produkcji energii elektrycznej (Baldi i in., 2019). W konsekwencji ich coraz to szersza aplikacja wpisuje się w trendy związane z produkcją zielonej energii.

Produkcja wodoru odbywać może się poprzez elektrolizę wody przy użyciu energii odnawialnej czy też poprzez odpowiednią do jej rodzaju konwersję biomasy, zaś zastosowanie tego nośnika energii jako paliwa pozwala wyeliminować emisję tlenku węgla (IV) i ograniczyć produkty uboczne jedynie do wody.

Rys historyczny i przegląd dostępnych technologii

Pierwsze praktyczne zastosowanie ogniw paliwowych zaproponował w 1896 roku William W. Jacques (Grimes, b.d.). Miały one, ze względu na brak spalin, zastąpić kotły na węgiel w pociągach parowych. Mogłyby również według niego zostać użyte w domach, jak i wojsku jako generatory prądu i ciepła. Zastosowania te znajdowały się w tym czasie na etapie koncepcji, a nie konkretnych rozwiązań.



Rysunek 1. Pojazd rolniczy zasilany przez ogniwo paliwowe – lata 50. XX wieku (Źródło: Allis-Chalmers Company, 1959)

Figure 1. Agricultural vehicle powered by a fuel cell – 1950 (Source: Allis-Chalmers Company, 1959)

W latach 30. XX wieku zaproponowano użycie ogniw paliwowych jako urządzenia do składowania energii. W latach 50. XX w. powstały prototypy ogniw paliwowych o dużych rozmiarach, jednak o mocach nieprzekraczających 15 kW (rysunek 1).

Misja księżycowa Apollo oraz program kosmiczny Gemini (Warshay i Prokopius, 1989) (początek lat 60. XX wieku) spowodowały olbrzymie inwestycje w badania nad ogniwami paliwowymi. Choć pierwotnie w warunkach orbitalnych zastosowane zostały ogniwa alkaliczne z elektrolitem wodnym, finalnym efektem tych prac było powstanie membran jonowoprzewodzących PEM. Ze względu na wysokie koszty produkcji i niewielką trwałość mogły być używane tylko w lotach kosmicznych, w przypadku których koszty produkcji odgrywały drugorzędną rolę. W połowie lat 60. problem trwałości membrany jonowymiennej rozwiązano w trakcie współpracy dwóch wówczas najważniejszych ośrodków badawczych firm: General Electric i DuPont.

W wyniku badań wyprodukowano membranę protonowymienną, otrzymaną w wyniku polimeryzacji kwasu trifluorowinylosulfonowego, o nazwie handlowej Nafion® (Rees, 1966). Materiał ten do chwili obecnej stanowi standard w technologii PEMFC i jest wykorzystywany (z niewielkimi modyfikacjami)

przez większość, jeśli nie przez wszystkich, producentów ogniw paliwowych stosujących membranę polimerową. Nowe materiały membranowe, takie jak polimery będące pochodnymi benzimidazolu czy sulfonowanego poli(eteroeteroketonu), są w obecnej chwili na pograniczu badań wdrożeniowych i zastosowań przemysłowych. Prowadzone prace badawcze dotyczą między innymi: polibenzimidazolu (PBI) (Hwang i in., 2014), sulfonowanych polieteroeteroketonów (sPEEK) (Xing i in., 2004), polisulfonów (PSU) (Lufrano i in., 2000), polifenilenów (sPP) (Cha i in., 2017) czy kopolimerów tlenku fenylenu i polioksofenylenu (sPPO) (Ran i in., 2015). Pracuje się również nad zastosowaniem mieszanin polimerów, w tym blend polimerów niemieszalnych (He i in., 2014; Cao i in., 2015), kopolimerów sieciowanych (Takamuku i Jannasch, 2012) i kompozytów polimeru z wypełniaczem nieorganicznym. Te ostatnie bazować mogą na Nafionie® (Adjemian i in., 2002), PBI (Krishnan i in., 2018), sPEEK (Eguizábal i in., 2011; Kim i in., 2016; Mossayebi i in., 2016), sPSU (Devrim i in., 2009) lub sPPO (Wu i in., 2010).

Cel pracy

Jak wspomniano w dalszej części pracy, ogniwa pracujące w niskich i średnich zakresach temperatur mimo licznych zalet borykają się z pewnymi problemami. W celu ich rozwiązania poszukiwane są nowe materiały, odpowiadające na wyzwania stawiane przed wspomnianymi typami ogniw. Takim materiałem są m.in. szkła fosfokrzemianowe (P_2O_5 - SiO_2), których rozwój poprzez stosowanie opisanych dalej dodatków funkcjonalnych stanowił cel badań prezentowanych w dalszej części pracy.

Główne problemy eksploatacyjne

Dehydratacja a temperatury pracy

W przypadku praktycznie wszystkich ogniw z membraną polimerową wykorzystywane są fluoropolimery. Temperatura pracy takich układów jest zazwyczaj optymalizowana wokół 70°C. Wynika to z konieczności zapewnienia odpowiedniego bilansu wodnego membrany. Przy jego analizie należy wziąć pod uwagę zarówno czysto fizyczny proces parowania wody, jak również to, że właściwości transportowe materiału polimerowego zależą silnie od jego stopnia nawodnienia. Protony są w tym przypadku transportowane w formie hydratowanej, co oznacza przeniesienie wraz z każdym z nich średnio czterech cząsteczek wody ze strony wodorowej na tlenową ogniwa. Oznacza to w konsekwencji konieczność nawilżania zasilającego ogniwo wodoru i pojawiające się zwłaszcza w chwili zimnego startu ogniwa problemy „zalewania” jego strony tlenowej (Kim i Hong, 2008; Yang i in., 2019).

W temperaturze powyżej 100°C dochodzi do silnego wysychania membrany i spadku jej przewodności. Związany z tym wzrost strat cieplnych powoduje, że proces może nabierać charakteru lawinowego. W skrajnych przypadkach prowadzi to nie tylko do utraty zdolności operacyjnej ogniwa lub jego przyspieszonego zużycia, lecz także do nagłych sytuacji awaryjnych (Du i in., 2020; Pahon i in., 2021).

Wrażliwość na trucizny katalizatorowe

Standardowe ogniwo paliwowe PEMFC, wyposażone w elektrolit typu Nafion®, musi pracować w reżimie temperaturowym do 100°C. Obecność najmniejszych ilości zanieczyszczeń w zasilającym je wodorze dość szybko prowadzi do zatrucia katalizatora.

Zanieczyszczenie paliwa wodorowego związkami siarki czyni takie zatrucie nieodwracalnym (Chin i Howard, 1986). Natomiast tlenek węgla (II) obecny w paliwie także prowadzi do zatrucia, ale w tym przypadku odwracalnego. Wpływ tego zjawiska można ograniczyć na przykład poprzez zastosowanie katalizatora mieszanego typu Pt-Ru (Bergmann i in., 2010; Haider i in., 2021). W obu przypadkach zatrucie prowadzi do dezaktywacji elektrokatalitycznych centrów aktywnych. Ich funkcję pełnią najczęściej nanocząstki metalu. Dezaktywacja tych centrów bezpośrednio obniża wydajność procesu utleniania paliwa, najważniejszego dla pracy ogniwa. W konsekwencji mamy do czynienia ze spadkiem gęstości prądu reakcji elektrodowych, a więc i mocy elektrycznej układu wytwórczego, i wreszcie do zakończenia procesu produkcji energii.

W zależności od rodzaju trucizny katalizator musi być więc poddany wymianie (najczęściej w postaci kompletnego MEA) albo (o ile to możliwe) regeneracji. Te działania jednak wydatnie podwyższają ogólny koszt eksploatacji oraz jednostkowy koszt wytworzonej energii. Sposobem, w jaki można sobie poradzić z tym problemem, jest użycie wysoce oczyszczonych gazów reakcyjnych. Nie likwiduje to jednak samego źródła problemu, jednocześnie przerzucając ogólny wysoki koszt użytkowania w inne miejsce, jakim jest wysoka cena zakupu lub przygotowania skrajnie czystych gazów reakcyjnych (Oh i Ju, 2015). Należy tu wspomnieć, że w związku z wysoką wrażliwością na zatrucie katalizatora w tym zakresie temperatur komercyjnie dostępne ogniwa typu PEMFC mają poważne problemy z pracą w warunkach zasilania ich wodorem wytwarzanym *in situ* w zewnętrznym reformerze metanu pochodzącego z gazu ziemnego. Uniemożliwiło to m.in. komercjalizację przez firmę Ballard® opartego na takiej właśnie kombinacji technologii rozwiązania modułowego o mocy 200 kW (Kohlstruck, 2001).

Wydajność a warunki pracy

Ogniwa paliwowe, niezależnie od rodzaju swojej konstrukcji, obdarzone są dodatkowo dwiema niekorzystnymi cechami

wymuszającymi dla większości zastosowań ich funkcjonalne sprzężenie z dodatkowymi ogniwami galwanicznymi (Hwang i Chang, 2012) lub superkondensatorami (Koubaa i in., 2020). Pierwszą z nich jest wrażliwość ogniwa na chwilowe skoki obciążenia, zwłaszcza te prowadzące do jego przeciążenia powyżej mocy znamionowej. W zależności od poziomu przeciążenia ogniwo albo nie jest w stanie dostarczyć oczekiwanego prądu, albo jego przepływ wiąże się z gwałtownym spadkiem jego napięcia roboczego. Dodatkowo zmiana obciążenia wymaga zmiany intensywności przepływu gazów roboczych, co również wymaga czasu. Ponadto częste pojawianie się takich stanów wiąże się z utratą żywotności ogniwa (Ao i in., 2020), a nawet może doprowadzić do jego niespodziewanej awarii. Jako przykład praktyczny można tu rozpatrzyć stos PEMFC o mocy 2 kW i napięciu 28,8 V pracujący w obwodzie obciążanym prądem znamionowym 70 A (Horizon Educational). Szacuje się, że dla stabilnej pracy ogniwa i skutecznego działania zabezpieczeń nadprądowych konieczne jest połączenie go z pojemnością około 1 F.

Drugim problemem jest tu zdecydowanie niższa wydajność ogniwa w okresie pomiędzy jego „zimnym” startem (Liang i in., 2022) a uzyskaniem przez elementy czynne stosu stabilnej temperatury pracy wynoszącej dla ogniw wykorzystujących Nafion® około 70°C. W zależności od gabarytów ogniwa i jego początkowej temperatury okres ten dla małych (1–2 kW) stosów wynosi około 30–90 sekund, a dla większych jednostek od kilku do kilkunastu minut. Oznacza to, że potrzeby energetyczne odbiornika muszą być w tym okresie zaspokojone przez zespół ogniw galwanicznych dysponujących nie tylko odpowiednio zwymiarowaną pojemnością, ale i wydajnością prądową.

Na chwilę obecną możliwe jest połączenie dwóch powyższych funkcji w jednym komponencie elektrochemicznym, jakim może być na przykład kondensator litowo-jonowy (LIC) (Macias i in., 2021) czy też akumulator węglowo-ołowiowy (tzw. Ultrabateria) (Huang i in., 2016).

Zastosowanie takich rozwiązań dla ogniw PEMFC jest konieczne, gdyż przy ich braku pojawia się często niekorzystna z punktu widzenia trwałości ogniwa sytuacja, w której ogniwo pracuje w warunkach znikomego obciążenia. Określana jako praca w gorącej rezerwie jest co do swoich skutków zbliżona do sytuacji, w której „nagazowane” ogniwo zostaje odłączone od reszty układu (Jia i in., 2007). W obu przypadkach problem zmniejszenia trwałości wynika w tej sytuacji z dużego potencjału międzyelektrodowego (bliskiego teoretycznej wartości SEM, a więc 1,23 V dla $I = 0$). Pojawia się wtedy ryzyko przyspieszonej degradacji oksydacyjnej membrany nafionowej (Yu i in., 2011) oraz grafitu, będącego nośnikiem katalizatora po stronie elektrody tlenowej (Maass i in., 2008). Wynika ono z relatywnie dużego stężenia wolnych rodników

ponadtlenkowych i nadtlenkowych (O_2^- i O_2^{2-}) powstających na katalizatorze z tlenu gazowego.

Abstrahując od kwestii elektrolitu i ograniczeń związanych z warunkami pracy ogniwa oraz zawartego w nim katalizatora, kolejne (licząc od powstania pierwszych PEMFC) prawie 60 lat rozwoju tej technologii przyniosło wymierny postęp zarówno w obszarze trwałości, parametrów użytkowych, jak i kosztocłonności finalnego produktu. Ogniwa tej konstrukcji wyszły poza obszar zastosowań specjalistycznych i znalazły zastosowanie w rozwiązaniach komercyjnych. Są nimi zasilane samochody (Toyota), wózki widłowe i autobusy (Ballard) czy też elektrowozy (Deutsche Bahn). Ogniwo niskotemperaturowe wciąż pozostaje jednak uzależnione zarówno od zasilania wodorem wysokiej czystości, jak i od wykorzystania katalizatorów opartych o nanostrukturyzowane cząstki platynowców. Rozglądając się po polskich, ale także i europejskich czy amerykańskich ulicach i autostradach, trudno jest jednak dostrzec zarówno samochody napędzane wodorowym ogniwem paliwowym, jak i stacje przeznaczone do ich tankowania wodorem. Niezależnie od medialnego entuzjazmu dotyczącego tego rozwiązania wydaje się ono obecnie rozwiązaniem niszowym, chociaż nieco bardziej użytecznym niż pokazany na rysunku 1 wodorowy ciągnik rolniczy.

Poszukiwania nowych rozwiązań i wdrożone technologie

Rozwiązaniem, które mogłoby częściowo niwelować oba wspomniane wcześniej ograniczenia, może być praca ogniwa w podwyższonej (względem PEMFC) temperaturze, nieprzekraczającej w tym przypadku 200°C. W tych warunkach odporność katalizatora platynowego na zatrucie oboma typami trucizn katalizatorowych jest znacznie lepsza (podniesienie temperatury ze 100°C do 175°C pozwala podnieść stężenie tlenku węgla (II) z 20 ppm do 3% przy zachowaniu wydajności względnej 90% (Li i in., 2003), podniesienie temperatury ze 120°C do 160°C pozwala na sześciokrotne zmniejszenie spadku napięcia przy 10 ppm tlenku siarki (IV) (SO₂) (Schonvogel i in., 2021)), a wydajność katalityczna jest zdecydowanie wyższa (przy wzroście temperatury ze 125°C do 200°C wzrost gęstości mocy o 40% (Lobato i in., 2010)). Wyższa temperatura pracy jest atrakcyjnym czynnikiem także z innego powodu. Wtórna kogeneracja ciepła jest wysoce efektywniejsza, gdy temperatura początkowa powstającego produktu ubocznego (woda/para) z racji temperatury pracy ogniwa jest o wiele wyższa niż tej otrzymywanej w wyniku pracy ogniwa paliwowego, w którym zastosowano niskotemperaturowy polimerowy elektrolit. Wykorzystanie powstającego podczas uzyskiwania energii ciepła zwiększa mniej więcej dwukrotnie ogólną sprawność ogniwa, rozumianą jako ogół procesów energetycznych zachodzących w ogniwie (do około 80%) w stosunku do 60% strat wynikających z pracy samego ogniwa jako źródła energii

elektrycznej. Ciepło, które powstaje w wyniku reakcji zachodzących w ogniwie, jest źródłem czystej energii cieplnej, którą można wykorzystać zarówno do ogrzewania pomieszczeń, jak i w dowolnym procesie technologicznym wymagającym dostarczenia ciepła. W chwili obecnej rozwiązania takie realizowane są na podstawie ogniw pracujących na kwasie fosforowym (PAFC $T = 180\text{--}220^\circ\text{C}$ (Kim i in., 2020)), stopionych węglanach (MCFC $T = 550\text{--}650^\circ\text{C}$ (Izurietta i in., 2022)) lub też ceramicznych elektrolitach tlenkowych wykonanych zazwyczaj ze stabilizowanego itrem ditlenku cyrkonu – YSZ (SOFC $T = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ (Dwivedi, 2020)). Większość proponowanych rozwiązań komercyjnych tych typów może być dostosowana albo do zasilania wodorem, albo – w przeważającej liczbie przypadków – gazem ziemnym. W przypadku ogniw PAFC w module ogniwa zintegrowany zostaje zewnętrzny reformer metanu. Systemy MCFC i SOFC mogą natomiast pracować w trybie reformingu wewnętrznego, w którym konwersja metanu do czynnika roboczego zachodzi bezpośrednio we wnętrzu ogniwa. Warto zauważyć, że nawet w przypadku ogniwa PAFC wrażliwość katalizatora platynowego na jego zatrucie tlenkiem węgla (II) jest na tyle obniżona, że wodór zasilający takie urządzenie może zawierać nawet około 1,5% tlenku węgla (II) (Gang i in., 1995) (w odróżnieniu od 1 ppm potrzebnego dla bezawaryjnego funkcjonowania ogniwa typu PEMFC). Wszystkie trzy wymienione typy ogniw pozostają jednak wrażliwe na zatrucie katalizatora związkami siarki (Wang i in., 2020). Na koniec warto jest również nadmienić, że wszystkie trzy opisane typy ogniw są zazwyczaj (poza pojedynczymi rozwiązaniami, takimi jak prototypowa jednostka SOFC Sultzer Hexis o mocy 1 kW czy też oparty na technologii PAFC mobilny wodorowy system podtrzymania napięcia HyUPS) realizowane jako urządzenia o mocy znamionowej 100–500 kW.

Nieorganiczne membrany amorficzne

W obszarze mniejszych mocy znamionowych ogniwa PEMFC pozostają jednak w chwili obecnej praktycznym monopolistą rynkowym. Dominująca większość handlowo dostępnych konstrukcji wykorzystuje membrany z Nafionu® lub jego analogów funkcjonalnych. Jednym z możliwych rozwiązań przynajmniej niektórych zasygnalizowanych powyżej problemów charakterystycznych dla układów PEMFC może być stały amorficzny elektrolit nieorganiczny, który nawet w podwyższonej temperaturze, bliskiej 200°C , jest (pomimo relatywnie niskiego stopnia hydratacji) w stanie przewodzić protonowo. Rozwiązanie takie mogłoby w pewnych obszarach aplikacji konkurować z będącymi na progu komercjalizacji nowymi materiałami polimerowymi, takimi jak

PEEK czy poli(benzimidiazole). Przykładowym potencjalnie możliwym rozwiązaniem jest tu opracowanie prototypowego ogniwa paliwowego (brakuje w tym obszarze jakiegokolwiek rozwiązań dostępnych komercyjnie) na bazie stałego szklatego przewodzącego protonowo elektrolitu, zawierającego szkła fosforanowo-krzemianowe.

Nieorganiczne membrany amorficzne – badania własne

Nieorganiczne szkła fosfokrzemianowe ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$), w postaci niedomieszkowanej, są znanym od pewnego czasu, chociaż nadal nieskomercjalizowanym, materiałem przewodzącym protonowo. Jako pierwsi membrany takie wytworzyli, wstępnie przebadali, a później rozwijali badacze japońscy (Makita i in., 1998; Wang i in., 1999) przy współpracy z badaczami z USA. W dalszych pracach wskazywano również na zależność przewodnictwa protonowego od porowatości próbek (Nogami i in., 1999). W realizowanych w naszym zespole pracach badawczych uzyskano znaczną poprawę zarówno parametrów funkcjonalnych, jak i sposobu wytwarzania wymienionych wyżej materiałów (Siekierski i in., 2020). Główną zastosowaną tu modyfikacją było wprowadzenie dwojakiego rodzaju dodatków funkcjonalnych (termicznie rozkładalne polimerowe modyfikatory tarcia wewnętrznego i funkcjonalne nanonapełniacze na bazie związków tytanu), pozwalających na kontrolę porowatości materiału i jego stabilizację mechaniczną.

Wytworzenie elektrolitu wiąże się z wykorzystaniem techniki zol-żel (Makita i in., 1998) jako metody, w wyniku której otrzymuje się fazę stałą, posiadającą budowę amorficzną. W przedmiotowym przypadku zalety decydujące o wyborze tej metody to przede wszystkim:

- i) możliwość stosunkowo łatwego domieszkowania próbek podczas syntezy, np. w celu poprawy jej właściwości mechaniczno-elektrycznych;
- ii) wysoka homogeniczność otrzymywanych materiałów (jest to istotna zaleta w porównaniu z otrzymywaniem szkieł metodą *melt-quenching*, w której często problemem jest niejednorodność próbek (Zarzycki i in., 1982));
- iii) możliwość uzyskiwania pożądanych technologicznie kształtów szkieł (są one zależne w zasadzie jedynie od kształtu form, do których wylewa się żele);
- iv) niska temperatura otrzymywania, co czyni finalny produkt znacznie bardziej atrakcyjnym ekonomicznie, pozwalając na obniżenie kosztów produkcji;
- v) możliwość otrzymywania w jednym procesie warstw membranowo-elektrodowych poprzez wylewanie żeli bezpośrednio na elektrodę.

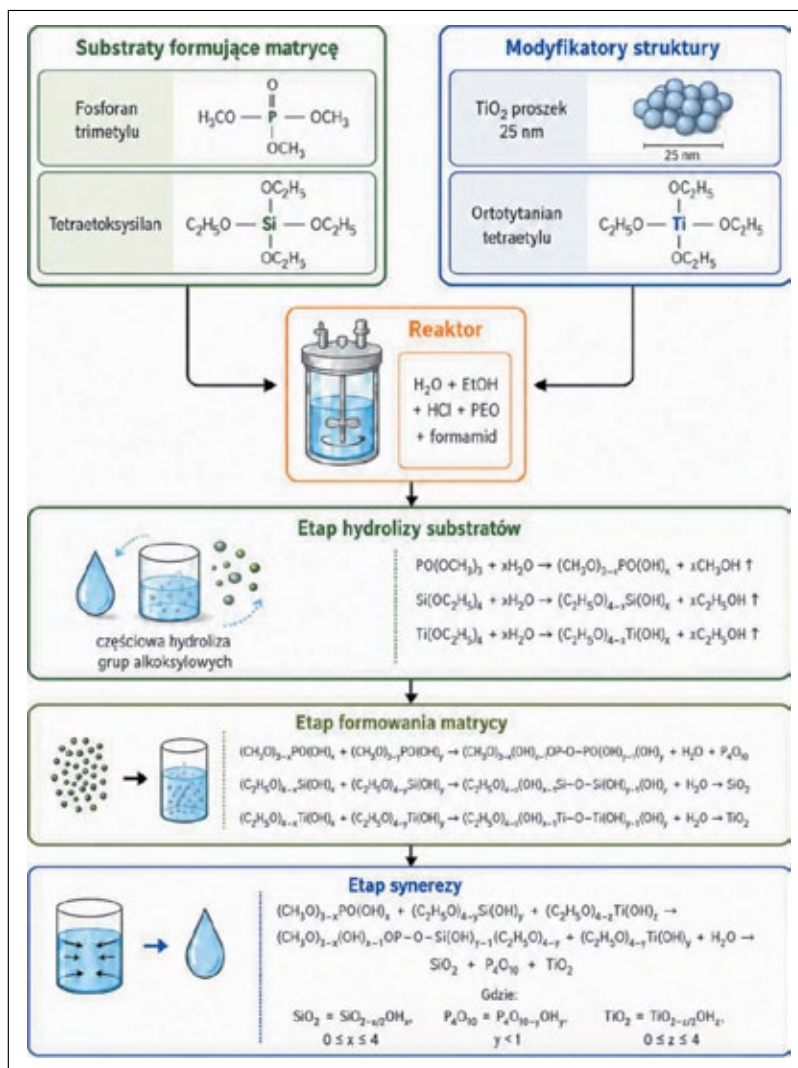
Możliwość modyfikacji szerokiej gamy parametrów procesu, takich jak temperatura, pH oraz stężenia poszczególnych składników czynnych i pomocniczych roztworu, stwarza szeroki potencjał do jego optymalizacji. Pozwala to na precyzyjne

kształtowanie przebiegu procesu oraz otrzymywanie materiałów o pożądanych właściwościach funkcjonalnych.

Schematyczny przebieg poszczególnych etapów procesu został przedstawiony na rysunku 2. Do otrzymywania szkielec fosforanowo-krzemianowych wykorzystano organiczne prekursorzy: tetraetyloortokrzemian (TEOS) oraz trimetylofosforan (TMP). Ilości głównych substratów zostały przeliczone tak, aby otrzymać w procesie syntezy produkt o masie 7 g i składający się z 30% molowych P_2O_5 oraz 70% molowych SiO_2 . Dodatkowo, w celu kontroli kinetyki biegnących reakcji hydrolizy do przeprowadzenia syntezy, użyto mieszaniny rozpuszczalników, która składała się z wody i etanolu. Stosunek molowy rozpuszczalników wynosił odpowiednio 3 : 1. Dzięki takiemu (wcześniej zoptymalizowanemu pod tym względem) składowi środowiska reakcyjnego możliwe jest znaczne spowolnienie reakcji hydrolizy TEOS – pomimo jego zdecydowanie wyższej w porównaniu z TMP reaktywności oba procesy przebiegają w zbliżonym tempie. Ilość nieprzereagowanego TMP w gotowym do wylewania żelu jest w następstwie pomijalnie mała, choć nadal obserwowalna. Oprócz tego do mieszaniny reakcyjnej dodano, ograniczający makroporowość finalnego materiału, formamid w ilości od 0,5 ml do 0,9 ml i pełniący funkcję katalizatora kwas solny w ilości około 0,04 ml.

Do modyfikacji właściwości szkła otrzymanego z mieszaniny o powyższym składzie zastosowano poli(tlenek etylenu) lub poli(alkohol winylowy) w ilości 0,5% (w przeliczeniu na masę produktu) o średnich masach cząsteczkowych odpowiednio 100 000 g/mol lub 1 000 000 g/mol oraz 100 000 g/mol. Dodatki polimerowe, działając jako reduktory tarcia wewnętrznego, zapewniały redukcję naprężeń wewnętrznych powstających w materiale w trakcie jego odwadniania. Wraz z formamidem pełniły one funkcję modyfikatorów struktury, których zastosowanie prowadzi do istotnej poprawy parametrów końcowych otrzymywanego szkła fosforanowo-krzemianowego.

Przedstawione schematy reakcji obejmują także sytuację, w której struktura otrzymanego materiału jest modyfikowana poprzez współhydrolizę tetra(etoksy tytanu) (TEOT), prowadzącą do powstawania uwodnionego ditlenku tytanu. Reakcja ta prowadzi do uzyskania molekularnego poziomu dyspersji tego dodatku, niemożliwego do uzyskania poprzez nawet najdokładniejszą dyspersję nanoziaren TiO_2 . Dodatkowo, ze



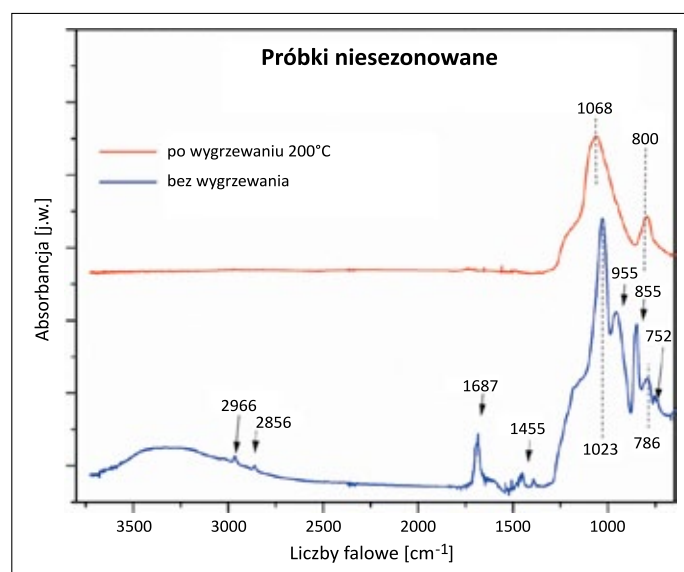
Rysunek 2. Schemat procesu sol-żel prowadzącego do otrzymania kserożelu, będącego protonowo przewodzącym materiałem amorficznym

Figure 2. Scheme of the sol-gel process leading to the production of xerogel, which is a proton-conducting amorphous material

względem na niską temperaturę procesu, nie dochodzi w tym przypadku ani do pełnego odwodnienia, ani tym bardziej do krystalizacji otrzymanego tlenku. W zasadzie, niezależnie od rodzaju zastosowanego prekursora w czasie, tworzenia łańcuchów polimerów nieorganicznych, które powstają w trakcie trwania opisanego syntezy, z chemicznego punktu widzenia, dochodzi do dwóch istotnych typów reakcji. Pierwsze z nich to reakcje hydrolizy najczęściej prekursorów alkoholowych metali lub metaloidów. W drugim etapie procesu całkowicie lub częściowo zhydrolizowany prekursor poprzez reakcje odwodnienia podlega procesowi polikondensacji, w którym tworzą się połączenia łańcuchowe pomiędzy cząsteczkami obecnych w roztworze związków. Powstające makromolekuły nie tylko wzajemnie się przeplatają, ale także wiążą się ze sobą – czy to poprzez „słabe” wiązania wodorowe, czy też kowalencyjne. Prowadzi to do otrzymania interpenetrującej, trójwymiarowej struktury przestrzennej. Trzeci etap procesu ma w zasadzie

charakter czysto fizyczny i jest związany z odparowaniem obecnego w układzie rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników. Może jednak dochodzić w jego trakcie także do pogłębienia się wcześniej opisanych procesów kondensacji.

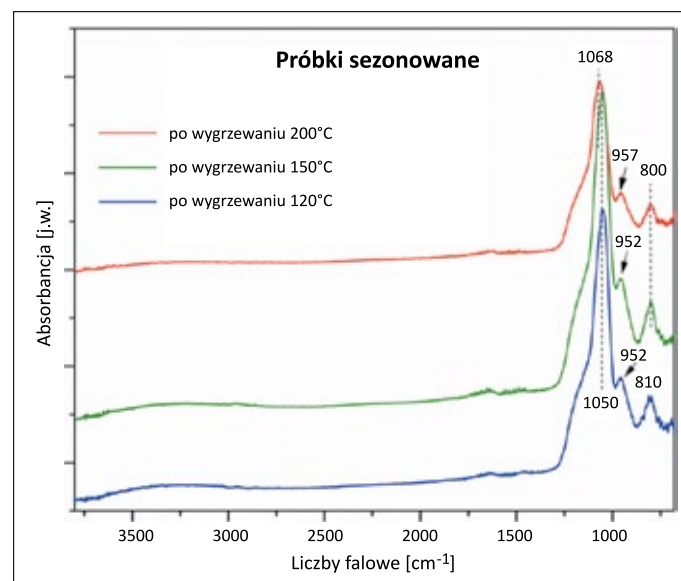
Otrzymane w procesie zol-żel materiały były w pierwszym rzędzie kondycjonowane tak, by uzyskać próbki o stałych wymiarach i pozbawione spękań. Kontrola procesu kondycjonowania dokonywana była za pomocą technik spektroskopii molekularnej. Pozwalają one na ocenę zarówno zawartości wody związanej, jak też na oznaczenie stopnia przereagowania substratów i eliminacji pozostałości organicznej. Otrzymane próbki były przygotowane do analiz w procesie wygrzewania w cyklu: 24 godziny w 50°C, 80°C i przez 2 godziny w 110°C. Następnie próbki ucierano w moździerzu agatowym i poddawano analizie FTIR z zastosowaniem przystawki ATR. Porównanie widm próbek sezonowanych i niesezonowanych wskazuje na właściwą optymalizację zastosowanej procedury, pozwalającej na prawie całkowitą eliminację pozostałości organicznej (por. rysunek 3). Dodatkowo porównanie widm



Rysunek 3. Widma FTIR ATR próbki DZ13 (PEO 1M, formamid 0,5 ml). Widmo niebieskie – po żelowaniu, bez dodatkowego wygrzewania pomiar w temperaturze pokojowej, widmo czerwone – próbka wygrzewana w 200°C. Dla obu widm widoczne są pasma pochodzące od nieprzereagowanych substratów (przede wszystkim trimetylofosforanu) – dla próbki niewygrzewanej związana z nimi intensywność absorpcji jest znacznie wyższa (pasma powyżej 1400 cm^{-1}). Widmo to zawiera także pasma drgań grup OH – szerokie pasmo 2500–3600 cm^{-1}

Figure 3. FTIR ATR spectra of sample DZ13 (PEO 1M, formamide 0.5 ml). Blue spectrum – after gelation, without additional annealing, measurement at room temperature, red spectrum – sample annealed at 200°C. For both spectra, bands originating from unreacted substrates (mainly trimethylphosphate) are visible – for the unannealed sample, the absorbance intensity associated with them is much higher (bands above 1400 cm^{-1}). This spectrum also contains vibration bands of OH groups – a broad band 2500–3600 cm^{-1}

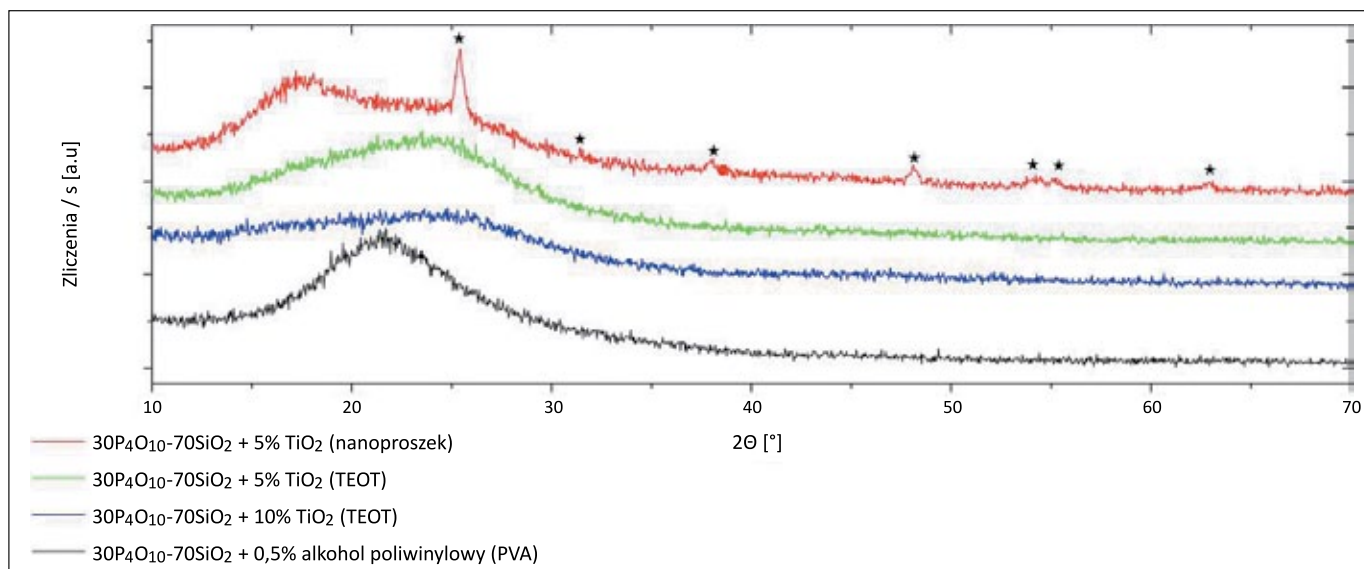
próbek niesezonowanych pozwala dostrzec różnice w stopniu przereagowania pomiędzy próbkami o różnych warunkach prowadzenia procesu syntezy, co pozwoliło na jego ostateczną optymalizację (por. rysunek 4). Analizując zamieszczone widma, warto także nadmienić, że zastosowane warunki kondycjonowania nie prowadziły do całkowitego odparowania związanej w próbkach wody. Proces taki był niepożądany, gdyż prowadziłby on do znacznego pogorszenia właściwości elektrycznych próbek.



Rysunek 4. Widma FTIR ATR próbek (PEO 1M, formamid 0,5 ml) poddanych sezonowaniu. Widmo niebieskie – próbka wygrzewana w 120°C, widmo zielone – próbka wygrzewana w 150°C, widmo czerwone – próbka wygrzewana w 200°C. Widoczne nieznaczne zmiany wyglądu widm (przesunięcie pasma głównego drgań Si-O symetrycznych rozciągających w kierunku coraz wyższych częstotliwości. Nie są widoczne pasma pochodzące od pozostałości organicznych

Figure 4. FTIR ATR spectra of samples (PEO 1M, formamide 0.5 ml) subjected to weathering. Blue spectrum – sample heated at 120°C, green spectrum – sample heated at 150°C, red spectrum – sample heated at 200°C. Slight changes in the appearance of spectra are visible (shift of the main band of Si-O symmetric stretching vibrations towards higher frequencies. No bands originating from organic residues are visible

W celu potwierdzenia amorficzności otrzymanych materiałów wykonano ich analizę metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (rysunek 5). Poza kompozytami otrzymanymi z dodatkiem nanoproszku TiO_2 (rysunek 5, dyfraktogram oznaczony na czerwono) dyfraktogramy otrzymanych materiałów wskazują na ich w pełni amorficzną strukturę. Z kolei w przypadku próbki, otrzymanej z dodatkiem ceramiki tlenkowej, zaobserwowane refleksy dają się jednoznacznie przypisać do obecności wprowadzonego dodatku, co potwierdza, że fosforanowo-krzemianowa osnova tak otrzymanego kompozytu zachowuje formę bezpostaciową. Potwierdzono także, że



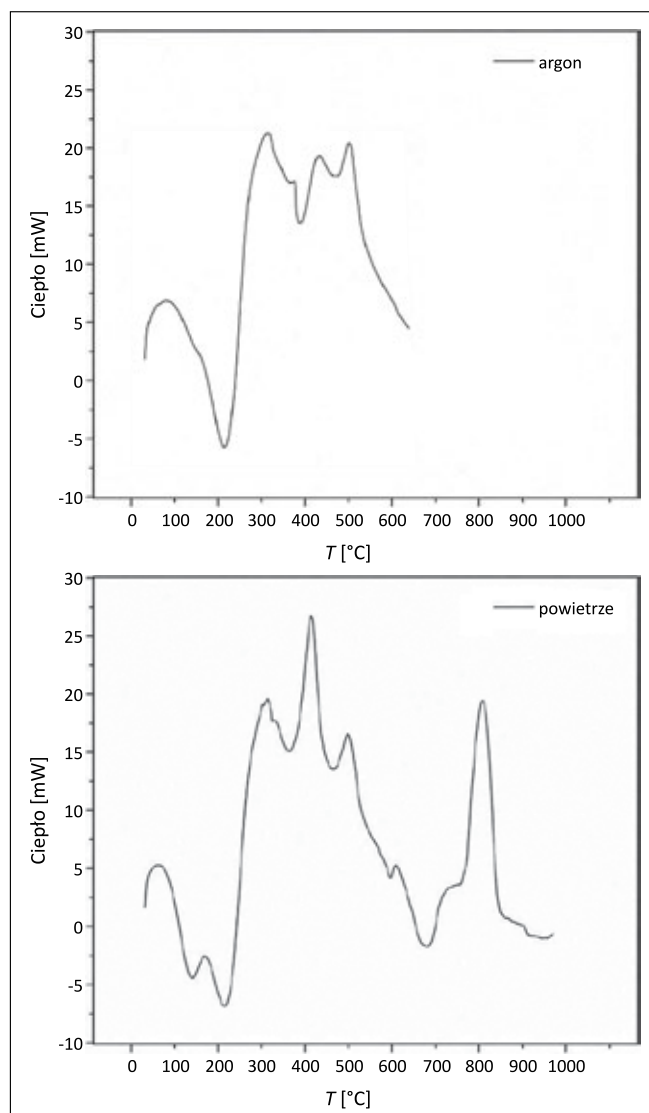
Rysunek 5. Proszkowe dyfraktogramy rentgenowskie materiałów szklistych i kompozytowych o różnych składach chemicznych i sposobach otrzymania

Figure 5. Powder X-ray diffraction patterns of glassy and composite materials of different chemical compositions and methods of preparation

zawierające tytan materiały kompozytowe, otrzymane poprzez prowadzoną *in situ* hydrolizę prekursora z grupy alkoksytitanianów, różnią się swoją strukturą od kompozytu otrzymanego metodą dyspersyjną. W tym pierwszym przypadku (rysunek 5, dyfraktogramy oznaczone na zielono i niebiesko) faza rozproszona nie tworzy domen krystalicznych na tyle dużych, by dały się one zaobserwować zastosowaną metodą analityczną. Można więc mówić o „molekularnym” stopniu rozproszenia modyfikatora. Z kolei zaobserwowane różnice w kształcie i położeniu pojawiającego się w obszarze niskich kątów szerokiego sygnału wskazują na różne poziomy uporządkowania krótkiego zasięgu występujące w materiałach o różnych sposobach otrzymywania. W pierwszym przybliżeniu daje się łatwo zaobserwować, że wprowadzenie dodatkowego składnika, jakim są subnanometryczne domeny związków tytanu, zmniejsza występujące w oryginalnym materiale uporządkowanie krótkiego zasięgu. Efekt ten jest tym większy, im większa jest ilość tego dodatku. Szersza analiza tych zależności wykracza jednak poza ramy prezentowanego materiału.

Kolejnym ważnym z użytkowego oraz poznawczego punktu widzenia sposobem charakteryzacji otrzymanych materiałów są metody analizy termicznej. Dla wybranego materiału bazowego (bez dodatku zdyspergowanych cząstek związków tytanu) zarejestrowano krzywe DTA (rysunek 6) zarówno w atmosferze powietrza, jak i gazu obojętnego (argonu). Do badań w sposób świadomy wykorzystano próbki materiału niekondycjonowanego, co pozwoliło na dodatkowe potwierdzenie opisanych wcześniej obserwacji uzyskanych z analizy spektralnej. Zaobserwowane dwie przemiany endotermiczne (w pobliżu 135°C i 210°C) są najprawdopodobniej związane

z procesami odparowania resztek rozpuszczalników i kolejnymi etapami uwalniania wody o różnym stopniu związania ze strukturą wewnętrzną materiału. Niższa z tych dwóch wartości koresponduje z wartością zoptymalizowanej temperatury kondycjonowania próbek (120°C) nieco niższej od zmierzonej (137°C). Różnica ta wynika z prowadzenia wspomnianego procesu w reżimie statycznym, jak i z innej kinetyki uwalniania substancji lotnych z monolitycznych próbek, poddawanych kondycjonowaniu, niż ma to miejsce w przypadku pomiarów wykonywanych w reżimie dynamicznym (10°C/min) i dla próbek sproszkowanych. Z kolei w okolicach 400°C dla próbki ogrzewanej w powietrzu dają się zaobserwować egzotermiczne piki, związane prawdopodobnie z reakcją pozostałości organicznej z tlenem. Warto zauważyć, że taka interpretacja została potwierdzona tym, że w atmosferze argonu w tym zakresie temperatury obserwowane przemiany mają charakter endotermiczny. Na podstawie analizy termicznej jednoznacznie przypisanie występujących w tym przypadku sygnałów jest praktycznie niemożliwe. Dają się one jednak skorelować z wartościami temperatur charakterystycznych, wyznaczonymi z analizy danych dotyczących temperaturowej zależności przewodnictwa elektrycznego tych samych próbek. Korelacje te opisano w dalszej części prezentowanej pracy. Sygnał występujący w zakresie około 800°C leży w zakresie temperatur charakterystycznych dla występowania egzotermicznych procesów krystalizacji materiałów krzemianowych. W celu weryfikacji hipotezy o takim właśnie pochodzeniu wspomnianego sygnału dokonano analizy dyfraktometrycznej próbki wygrzanej do około 900°C przez czas 24 h. Materiał zachował jednak strukturę w pełni amorficzną, co wskazuje na



Rysunek 6. Krzywe DTA szkła fosforanowo-krzemianowego zarejestrowane w atmosferze argonu (krzywa górna) i powietrza (krzywa dolna)

Figure 6. DTA curves of phosphate-silicate glass recorded in argon (upper curve) and air (lower curve) atmospheres

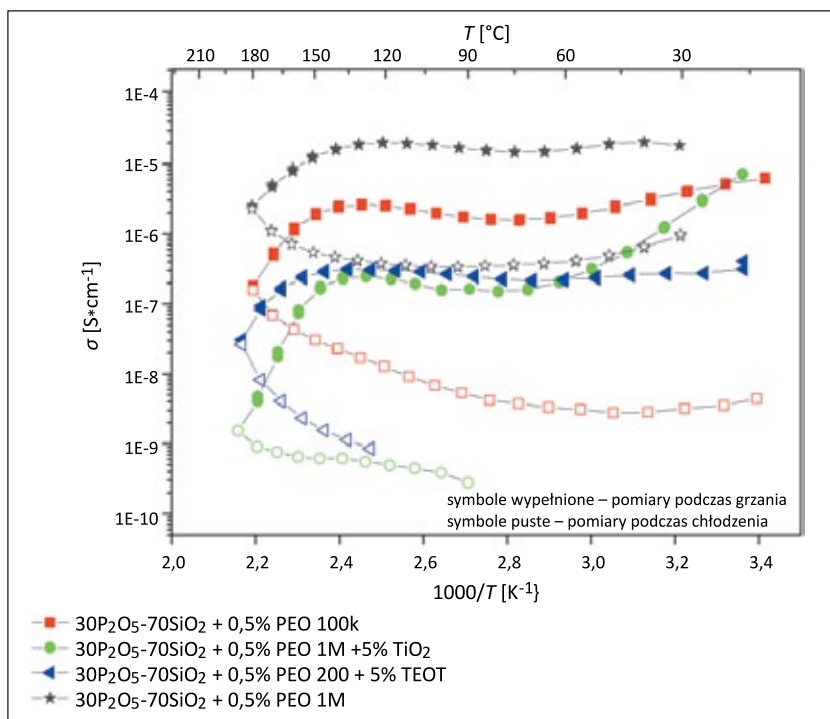
inną i trudną do określenia naturę zachodzącego w tym zakresie temperatur procesu egzotermicznego. Warto tu także zauważyć, że głębsza analiza tego zjawiska jest z praktycznego punktu widzenia całkowicie bezprzedmiotowa, jako że występuje ono daleko poza interesującym z aplikacyjnego punktu widzenia zakresem temperatur pracy materiału.

W celu potwierdzenia powyższych obserwacji wykonano także pomiary metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Uzyskane wyniki potwierdziły występowanie zarówno przemian endotermicznych, z minimami położonymi przy około 125°C i 205°C, jak i występowanie w niektórych próbkach dodatkowego sygnału endotermicznego, położonego w okolicy 75°C. Ten ostatni (znajdujący się poza dolną granicą stosowalności metody DTA) może być przypisany powolnemu parowaniu wody niebędącej związaną chemicznie (nawet

poprzez oddziaływania słabe) ze strukturą próbki. Warto tu także nadmienić, że wszystkie trzy wartości temperatur zaobserwowane w analizie termicznej znajdują także swoje odzwierciedlenie w opisanym w dalszej części publikacji przebiegu temperaturowej krzywej przewodnictwa.

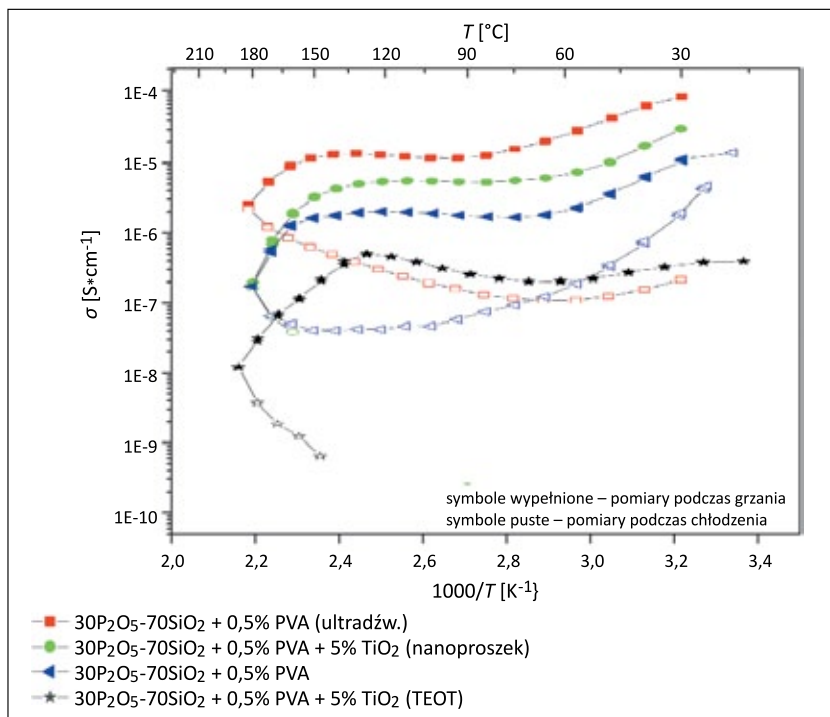
W celu oceny wartości funkcjonalnej otrzymanych materiałów oraz potwierdzenia zakresu ich stabilności temperaturowej wykonano pomiary techniką spektroskopii impedancyjnej. Wyznaczono w ten sposób wartości oporu odpowiadającego przewodności stałoprądowej badanych próbek jako funkcji temperatury. Niezależnie od amorficznej struktury szkła, ze względu na sztywność łańcuchów należących zarówno do podsiatki fosforanowej, jak i krzemianowej (która *per se* nie jest w zasadzie odpowiedzialna za transport protonów), dla układów tego typu można się spodziewać występowania aktywacyjnego mechanizmu zmian przewodnictwa, a zatem i arrheniusowskiej zależności jego wartości od temperatury. W praktyce eksperymentalnie wyznaczone zależności mają charakter dużo bardziej skomplikowany. Dodatkowo obserwuje się w nich występowanie zjawiska histerezy – wartości przewodności wyznaczone w cyklu „powrotnym” (chłodzenia) są dużo niższe niż te, jakie zaobserwowano przy zaczynającym się od temperatury pokojowej wzroście temperatury próbek. Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono omawiane poniżej temperaturowe zależności przewodności jonowej dla wybranych próbek, otrzymanych odpowiednio z dodatkiem poli(tlenku etylenu) i poli(alkoholu winylowego).

Pierwszym (a zarazem nietypowym) zjawiskiem, jakie daje się zaobserwować przy inicjalnym wzroście temperatury próbki (20–70°C), jest spadek jej przewodności jonowej. Zjawisko to w sposób oczywisty daje się powiązać z utratą przez materiał części obecnych w nim cząsteczek wody, a dokładnie tych, które nie są z nim związane żadnymi oddziaływaniami fizykochemicznymi. Warto także zauważyć, że górna wartość temperatury tego zakresu odpowiada w stosunkowo dokładnym przybliżeniu wartości pierwszej z zaobserwowanych w pomiarach DSC przemian endotermicznych. Typowa wartość spadku przewodnictwa zaobserwowana dla praktycznie wszystkich badanych układów wynosiła około jednego rzędu wielkości. Jedynie dla materiałów zawierających w swoim składzie zdyspergowany nanometryczny TiO_2 zaobserwowane spadki były wyższe i wynosiły dwa rzędy wielkości. Jak wspomniano wcześniej, obserwowane w tym zakresie temperatur procesy związane są z uwolnieniem cząsteczek wody. Występuje ona jako ciekle wypełnienie porów materiału albo zwilża ich powierzchnię. Można zatem podejrzewać, że obecność fazy dyspergenta zwiększa zawartość tak umiejscowionej wody, a zatem również podatność próbek na wynikające z jej odparowania zmiany przewodnictwa. Warto w tym miejscu nadmienić, że nawet dla relatywnie najmniej porowatych próbek ich powierzchnia



Rysunek 7. Krzywe temperaturowej zależności przewodności dla różnych próbek szkła fosforanowo-krzemianowego z dodatkiem PEO wyznaczonej z danych zarejestrowanych w cyklu grzanie–chłodzenie

Figure 7. Temperature-dependence curves of conductivity for various samples of phosphate-silicate glass with PEO addition determined from data recorded during the heating–cooling cycle



Rysunek 8. Krzywe temperaturowej zależności przewodności dla różnych próbek szkła fosforanowo-krzemianowego z dodatkiem PVA wyznaczonej z danych zarejestrowanych w cyklu grzanie–chłodzenie

Figure 8. Temperature dependence of conductivity curves for various samples of phosphate-silicate glass with PVA additive determined from data recorded during the heating–cooling cycle

właściwa – „wewnętrzna” (szczegółowe dane pochodzące z pomiarów porozymetrycznych opisano w dalszej części pracy) jest o co najmniej trzy rzędy wielkości większa od geometrycznej powierzchni zewnętrznej próbek. Ponadto w omawianym zakresie temperatur obserwowane są zarówno znaczące różnice pomiędzy próbkami o identycznym składzie, ale pochodzącymi z kolejnych procesów syntetycznych, jak też pomiędzy fragmentami materiału pochodzącymi z tej samej próbki. Różnice te mają jednakże jedynie charakter dynamiczny i wynikają z różnej (nawet dla teoretycznie takich samych materiałów) szybkości uwalniania zawartej w ich wnętrzu wilgoci. Przy pomiarach przewodności, prowadzonych z takim samym tempem narastania temperatury, prowadzi to do różnej dynamiki zmian mierzonej wartości. Różnice te nie mają jednak na szczęście większego znaczenia praktycznego, gdyż dotyczą zakresu temperatur niższego niż przewidywany dla badanych materiałów zakres użyteczny.

Kolejny zakres zmienności wyznaczonej wartości przewodności odpowiada mniej więcej zakresowi potencjalnych temperatur roboczych badanych materiałów i typowo rozciąga się pomiędzy 80°C i 150°C. Górna z tych dwóch wartości w zależności od składu chemicznego próbki przesuwana jest o mniej więcej ±20°C. W obszarze tym warunki nawodnienia próbki pozostają w znacznym stopniu stabilne. W konsekwencji obserwowany jest typowy dla materiałów o przewodnictwie jonowym wzrost wartości przewodności opisany stosunkowo dobrze równaniem Arrheniusa. Warto tu jednak zauważyć, że zmiany te są relatywnie niskie (wyznaczona z równania Arrheniusa wartość energii aktywacji układu się dla praktycznie wszystkich próbek w zakresie około 10 kJ/mol). Może to oznaczać, że wpływ właściwego procesu aktywacyjnego na transport jonowy jest mimo wszystko częściowo maskowany przez pewną, dużo mniejszą niż w poprzednim przypadku, zmianę stopnia hydratacji próbek. Hipoteza taka może być dodatkowo potwierdzona zaobserwowaną dla niektórych próbek w pomiarach DSC i DTA przemianą endotermiczną występującą w obszarze 125–140°C. Warto tu jednak nadmienić, że prezentowane pomiary przewodności wykonywane były w atmosferze suchego powietrza, a więc w warunkach zdecydowanie mniej korzystnych niż te, jakie

pojawiają się w realnie pracującym ogniwie paliwowym. Powyżej górnej granicy obszaru arrheniusowskiego dochodzi ponownie do intensywnej dehydratacji próbki i związanego z nią gwałtownego spadku wartości przewodności jonowej. Zjawisko to koresponduje z obserwowaną w omawianych wcześniej pomiarach termicznych, położoną w pobliżu wartości 200°C, przemianą endotermiczną. Na podstawie cech materiałów jednoskładnikowych (kwas krzemowy, kwas fosforowy) można oczekiwać, że również w przypadku układu złożonego, jakim są badane szkła, w tym obszarze temperatur dochodzi do procesów chemicznych. Uwalniana jest w nich woda niewystępująca wcześniej w materiale w postaci cząsteczkowej, a powstająca *in situ* wskutek przebiegu pogłębiających się reakcji polikondensacji. Biorą w niej udział łańcuchy obu obecnych w materiale polikwasów. Obserwowany w tym zakresie temperatur spadek przewodności wynosi (przy zachowaniu górnej granicy temperaturowej prowadzonych badań równej 250°C) co najmniej dwa rzędy wielkości.

W przypadku prowadzonych pomiarów po osiągnięciu temperatury maksymalnej cykl badawczy był kontynuowany w celu zarejestrowania charakterystyki przewodności próbki w trakcie jej chłodzenia. Jak wspomniano wcześniej, w sytuacji takiej obserwowana jest znaczna histereza, a wyznaczone z takich danych wartości przewodności są zawsze niższe od ich odpowiedników pochodzących z pierwszej części cyklu pomiarowego. Zaobserwować tu można zmiany dające się zinterpretować jako niecałkowite odwrócenie opisanych wcześniej procesów fizykochemicznych. W obszarze temperatur najwyższych dochodzi do dalszego uwalniania chemicznie związanych molekuł wody, co prowadzi do jeszcze głębszego obniżenia obserwowanych wartości przewodności. Zaobserwowane tu różnice w wyznaczonych wartościach mogą wynosić nawet trzy rzędy wielkości. Przy dalszym obniżaniu temperatury mamy w przypadku niektórych próbek do czynienia ze zmianą współczynnika nachylenia krzywej temperaturowej. Jej obserwowalne wypłaszczenie wskazuje na to, że, podobnie jak było to w przypadku krzywej grzania, w średnim zakresie temperatur dochodzi do stabilizacji poziomu hydratacji materiału. Obserwowany przy jego chłodzeniu spadek intensywności transportu protonowego wynika natomiast z arrheniusowskiego mechanizmu aktywacyjnego. Dla obszaru najniższych temperatur mamy do czynienia z odwróceniem trendu i wskutek pochłaniania przez materiał wilgoci z otoczenia jego przewodność (przynajmniej w niektórych przypadkach) wzrasta w sposób istotny. Niezależnie jednak od czasu, w jakim potem materiał przechowywany jest w warunkach otoczenia, nie dochodzi do pełnego jej odtworzenia, a wartość końcowa jest o co najmniej rząd wielkości niższa niż początkowa. Dokładniejsza interpretacja tego zjawiska, powiązanego prawdopodobnie z zachodzącym powyżej 200°C

kolapsem przestrzeni porowych materiału, może być wyprowadzona z przedstawionych w dalszej części publikacji analiz danych dotyczących obserwowanych w materiale relaksacji dielektrycznych. Wyznaczone dla obszaru arrheniusowskiego energie aktywacji, związane z procesem chłodzenia próbek, są zdecydowanie wyższe niż ich odpowiedniki, charakteryzujące analogiczny obszar temperaturowy procesu odwrotnego. Potwierdza to różnicę w obserwowanych mechanizmach, odpowiedzialnych za proces transportu protonów pomiędzy fazami ogrzewania i schładzania badanych materiałów. Typowe wartości energii aktywacji mieszczą się tu w przedziale od 25 kJ/mol do 40 kJ/mol, a dla wybranych próbek przekraczają zdecydowanie wartość 50 kJ/mol.

Kolejnym wartym wspomnienia wyznacznikiem zmian zachodzących w strukturze badanych materiałów jest wartość temperatury Diensa (odpowiadająca w tego typu materiałach przejściu porządek–nieporządek). Wartość tę można wyznaczyć między innymi z analizowanych powyżej danych, dotyczących temperaturowej zależności przewodności jonowej, za pomocą stosunkowo szeroko stosowanego dla układów jonowoprzewodzących formalizmu Meyera-Neldela (Mehta, 2010). Podejście to opisuje korelację pomiędzy arrheniusowską energią aktywacji a odpowiadającym jej czynnikiem przedwykładniczym, wyznaczonym dla grupy próbek należących do tej samej rodziny materiałowej.

Pierwsza część przeprowadzonej analizy dotyczyła danych, pochodzących z fazy ogrzewania, opisanych wcześniej eksperymentów. W tym przypadku wartość TD (czyli temperatury Diensa) była istotnie zależna od rodzaju zastosowanego na etapie syntezy badanych materiałów dodatku polimerowego. W przypadku wykorzystania PVA była ona istotnie niższa i wynosiła $430 \pm 20^\circ\text{C}$. Z kolei dla materiałów zawierających w swym pierwotnym składzie PEO (oba polimery w silnie kwaśnym środowisku, jakim jest badany układ szklisty, ulegają w sporym stopniu depolimeryzacji już na etapie sezonowania próbek) wartość ta wynosiła $490 \pm 30^\circ\text{C}$. Warto w tym miejscu zauważyć, że obie te wartości mieszczą się w zakresie temperatur wyznaczonym przez temperatury topnienia dwóch odmian polimorficznych pięciotlenku fosforu. Wynoszą one 340°C i 542°C , odpowiednio dla standardowej i ortorombowej odmiany struktury tego materiału.

Obserwowane wartości odpowiadają także temperaturom analogicznych przemian obserwowanych w zawierających podsięć polifosforanową materiałach szklistych o innych składach chemicznych. Przesunięcie obserwowanej wartości w stronę wyższych temperatur (w odniesieniu do odmiany standardowej) może być wywołane:

- i) usztywniającym wpływem drugiej z obecnych w układzie podsięci, czyli w tym akurat przypadku poli(kwasu krzemowego);

ii) specyficznym oddziaływaniem tego polimeru nieorganicznego.

Jako materiał posiadający strukturę zbliżoną do polimorfy „O” tlenku fosforu (V) może działać na niego jako matryca promująca przynajmniej częściowe powstawanie tej wyżej termostabilnej formy P_2O_5 . Jak wcześniej wspomniano, wartości temperatur odpowiadających przejściom porządek–nieporządek, wyznaczone poprzez ekstrapolację temperaturowych danych przewodności, dobrze pokrywają się z temperaturami charakterystycznymi dla przejść endotermicznych, obserwowanych w analizie termicznej. Przejścia te miały wcześniej trudną do jednoznacznego zidentyfikowania naturę. Zgodność ta potwierdza, do pewnego stopnia, fizykochemiczną poprawność wyniku tak przeprowadzonej analizy teoretycznej. Opierała się ona na stosunkowo ryzykownym założeniu, dotyczącym podobieństwa (występującego pomimo zachodzących powyżej 200°C intensywne procesów dehydratacji materiału) mechanizmów ograniczających procesy przewodnictwa w zakresie temperatur $70\text{--}150^\circ\text{C}$ do tych, jakie miałyby go limitować w obszarze $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

Kolejnym etapem przeprowadzonej analizy było zastosowanie tego samego formalizmu teoretycznego do danych zebranych w trakcie chłodzenia próbek. Uzyskane wyniki, powiązane z mechanizmami przewodności występującymi w materiałach o dużo większym stopniu odwodnienia, potwierdzają wcześniejsze obserwacje dotyczące ich odmienności od występujących w materiale pierwotnym. Dla obu grup materiałów (syntetyzowanych z dodatkiem PEO i PVA) wyznaczone wartości T_D są dużo wyższe i wynoszą odpowiednio $870 \pm 30^\circ\text{C}$ i $860 \pm 30^\circ\text{C}$. Uzyskane wartości są nie tylko prawie dwukrotnie wyższe niż poprzednie, ale również praktycznie identyczne, niezależnie od rodzaju użytego modyfikatora polimerowego. W sposób oczywisty można to powiązać z faktem, że dla próbek wygrzanych uprzednio aż do temperatury 250°C oba dodatki polimerowe ulegają już całkowitemu rozkładowi. Ponadto wynikające z ich obecności różnice w strukturze i właściwościach próbek ulegają prawdopodobnie zatarciu wraz z postępującą powyżej 200°C , nieodwracalną w znacznym stopniu, dehydratacją próbek. Dla porządku należy tu wspomnieć także o tym, że wyznaczone wartości są dobrze skorelowane z wyznaczoną na podstawie pomiarów DTA wartością temperatury odpowiadającej wysokotemperaturowej przemianie egzotermicznej (810°C). Wartość tak przeprowadzonej korelacji jest niestety poważnie ograniczona stopniem zastosowanej tu ekstrapolacji. Ponadto jest jedynie o tyle interesująca praktycznie, że wydaje się potwierdzać jej inny niż podejrzewany początkowo, a odrzucony na podstawie eksperymentów XRD mechanizm związany z dewitryfikacją materiału.

Następnym, a zarazem ostatnim, etapem analizy danych z pomiarów przeprowadzonych metodą spektroskopii

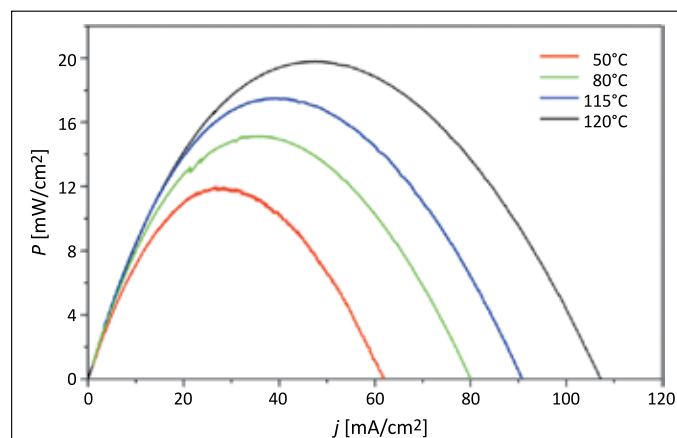
impedancyjnej jest wykorzystanie wysokoczęstotliwościowych części uzyskanych widm do analizy występujących w badanych materiałach różnic w pojawiających się w nich procesach relaksacji dielektrycznych. Poprzez zastosowanie zaproponowanego przez A. Jonschera (1999) modelu uniwersalnej odpowiedzi dielektrycznej możliwe było wyznaczenie dla poszczególnych materiałów temperaturowej zależności współczynnika n . Jest on miarą odstępstw od modelu idealnego dielektryka. Zgodnie z założeniami zastosowanego modelu dla możliwego jedynie teoretycznie przypadku idealnego dielektryka bezstratnego jego wartość równa jest 1,0 niezależnie od wartości temperatury pomiaru. Wartości w zakresie $0,99\text{--}0,6$ odpowiadają realnie występującym materiałom o coraz gorszych właściwościach dielektrycznych i wzrastającym poziomie występującej w nich dyspersji częstotliwościowej. W przypadku materiałów porowatych wyznaczone wartości mogą zostać także powiązane z wartością wymiarowości przewodnictwa. Wartość ta, wynosząca 3,0 dla materiału o czystym przewodnictwie objętościowym, spada wraz ze wzrastającym udziałem transportu nośników ładunku zachodzącego nie w objętości materiału, a powiązanego z transportem, w jakim biorą udział mechanizmy powierzchniowe związane z występującą w nim siecią porów. W przypadku badanych materiałów wyznaczone wartości współczynnika n są o tyle interesujące, że dają się one skorelować z charakteryzującymi te same układy powierzchniami właściwymi. I tak, dla materiału o najbardziej rozbudowanej strukturze przestrzeni porowej (powierzchnia właściwa $537\text{ m}^2/\text{g}$) wartość tego współczynnika zmienia się wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 0,9 do 0,75. Z kolei materiał o powierzchni właściwej równej $252\text{ m}^2/\text{g}$ wykazuje praktycznie stałą i równą 0,9 wartość tego współczynnika w całym analizowanym zakresie temperatur. W tym przypadku mamy do czynienia z (dużo słabiej wyrażoną, ale zauważalną) tendencją odwrotną i wartość współczynnika n rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

Zdecydowanie wyższa wartość przewodności jonowej dla pierwszej z wymienionych próbek oraz istotnie niższa wartość charakteryzującej jej zmiany wartości energii aktywacji sugeruje, że dla uzyskania lepszych parametrów przewodności materiału potrzebne jest zachowanie w jego strukturze jak największego poziomu nieporządku. Promuje on transport powierzchniowy, zachodzący z udziałem wewnętrznej struktury porowej. Z kolei odmienny kierunek obserwowanych zmian wskazuje na różny w obu przypadkach mechanizm fizykochemiczny, decydujący o temperaturowych zmianach przewodności. W przypadku próbki o niższej przewodności zmniejszający się stopień nieidealności występujących procesów dielektrycznych może być w sposób oczywisty powiązany z występującym w materiale procesem dehydratacji. W przypadku materiału obserwuje się odmienną zależność – odstępstwa od obrazu

idealnego narastają wraz ze wzrostem temperatury. Należy je wtedy raczej wiązać nie ze zmianą składu próbki wskutek postępującego wysychania, a ze zmianami w strukturze występującej w niej przestrzeni porowej, która wraz ze wzrostem temperatury zaczyna w ich skutek brać coraz większy udział w całkowitym transporcie jonowym występującym w materiale. Z kolei analogiczna analiza wykonana dla pomiarów pochodzących z fazy chłodzenia materiału wskazuje nie tylko na zdecydowanie wyższe wartości współczynnika n , znajdujące się w zakresie 0,95–0,99, ale także na ich praktyczną niezależność i od temperatury i od składu badanego materiału. Wraz z istotnie niższymi wartościami rejestrowanych tu przewodności wskazuje to na destrukcyjne, a zarazem nieodwracalne (jak wynika z wcześniejszych wyników) zmiany w strukturze przestrzeni porowej, która jest w przeważającej mierze odpowiedzialna za procesy transportu jonowego.

Potencjalne zastosowania praktyczne

Na chwilę obecną otrzymane materiały zostały nie tylko scharakteryzowane pod względem ich właściwości podstawowych, ale także wstępnie przetestowane w wodorowym ogniwie paliwowym. Pierwszym etapem testów wybranych membran było określenie zmian wartości napięć ogniwa nieobciążonego w funkcji temperatury. Na podstawie wykonanych pomiarów można stwierdzić, że badane ogniwo z elektrolitem, w zakresie temperatur pracy 60–120°C, charakteryzuje się wartościami napięć wynoszącymi od 0,8 V do 0,95 V, a więc bliskimi oczekiwanym wartościom teoretycznym. W kolejnym etapie potwierdzono, że badane ogniwo charakteryzuje się stabilną w czasie wartością OCV. Finalnie dla analizowanych próbek otrzymywano powtarzalne charakterystyki prądowo-napięciowe (rysunek 9). Testy wykonane (ze względu na stosowane komercyjnie dostępne masy elektrodowe pochodzące z technologii PEMFC) zostały w zakresie temperatur 60–120°C, a więc w obszarze niższym niż optymalny dla materiałów tego typu. Pomimo tego uzyskane parametry operacyjne ogniwa były zdecydowanie lepsze od publikowanych wcześniej w literaturze światowej przez inne zespoły zajmujące się podobną tematyką badawczą – między innymi przez najbardziej zasłużoną w tematyce grupę badawczą profesora Thanganathana Umy z japońskiego Okayama University (Uma i Nogami, 2006). Uzyskano maksymalne gęstości prądu powyżej 100 mA·cm⁻². Maksymalną wartość mocy (około 20 mW·cm⁻²) uzyskano dla gęstości prądu około 60 mA·cm⁻² przy napięciu 0,45 V i w temperaturze 120°C. Wartość ta jest zdecydowanie niższa niż ta będąca optymalną z punktu widzenia właściwości samego elektrolitu. Na podstawie wspomnianych wcześniej badań EIS wartość ta wynosi około 170–190°C. Można spodziewać się, że praca ogniwa w tej temperaturze powinna skutkować zdecydowaną poprawą jego parametrów operacyjnych.



Rysunek 9. Zależność gęstości mocy od gęstości prądu dla układu MEA opartego na szkłe fosforanowo-krzemianowym, zarejestrowana w różnych temperaturach pracy testowego ogniwa paliwowego

Figure 9. Power density as a function of current density for the MEA system based on phosphate-silicate glass, recorded at different operating temperatures of the test fuel cell

Dalsze prace w tym kierunku powinny koncentrować się nie tylko na optymalizacji procesu wytwarzania membran o dużej powierzchni roboczej i korzystnych właściwościach mechanicznych. Przykładowo próbki szkła fosforanowego mogą być otrzymywane metodą mechanosyntezy. Jest to nowoczesna metoda syntezy w ciele stałym, zgodnie z którą przemiany i reakcje pomiędzy substratami zachodzą w wyniku wysokoenergetycznego procesu mielenia w planetarnych młynach kulowych przy energiach mielenia na poziomie setek J/g materiału. Metoda często stosowana jest do amorfizacji próbek krystalicznych, jak również do otrzymywania nowych materiałów, bez konieczności poddawania ich działaniu wysokich temperatur, a jedynie poprzez proces mielenia z użyciem bardzo wysokich prędkości obrotowych. Zapewniają one kulom umieszczonym wraz z substratami w misach mielących na tyle duże energie kinetyczne zderzeń, że możliwe jest w ten sposób zainicjowanie reakcji chemicznej pomiędzy cząsteczkami substratów.

Ważne dla sukcesu rozwiązania jako całości są również prace badawcze skupione na opracowaniu kompozycji pasty elektrodowej kompatybilnej strukturalnie z badanymi elektrolitami. Jest to warunkiem koniecznym dla wykorzystania pełni możliwości funkcjonalnych skonstruowanego z ich użyciem ogniwa paliwowego poprzez podwyższenie jego temperatury roboczej aż do wartości optymalnych dla elektrolitu. Zarówno dostępne handlowo, jak i opisane w literaturze przedmiotu kompozycje past elektrodowych, przeznaczone do zastosowania w ogniwach PEM, oparte są na dwóch składnikach fluoropolimerowych. Są nimi dyspersja Teflonu® i roztwór Nafionu®. Pierwszy z tych składników pełni funkcję środka poślizgowego i mikroseparatora, a drugi działa jako lepiszcze. Zgodność taka nie zachodzi

w przypadku nałożenia tego typu kompozycji na szkliste przewodniki protonowe z badanej rodziny. Dodatkowo zastosowanie w nich Nafionu® ogranicza górną temperaturę pracy ogniwa do wartości 130°C. Powyżej tej temperatury granicznej fluoropolimer ten traci związaną w nim wodę i ulega szybkiej degradacji chemicznej. Powoduje to konieczność opracowania zupełnie odmiennej kompozycji pasty elektrodowej. Składnik elektroaktywny (materiał węglowy dekorowany nanocząstkami platyny) pozostaje w zasadzie niezmienny. Konieczne jest natomiast dopasowanie do potrzeb nowej konstrukcji zarówno materiału poślizgowego, mikroseparatora (prawdopodobnie w tym przypadku będą to dwa osobne dodatki funkcjonalne, a nie jak w opisanym wcześniej przypadku dodatek o podwójnej funkcji), jak i lepiszcza. O ile materiały poślizgowe zostały już wstępnie przetestowane podczas otrzymywania samych elektrolitów szklistych (taką funkcję pełniły w nich dodatki PEO i PVA), dobór konkretnych rozwiązań dla pozostałych dwóch klas dodatków funkcjonalnych wymaga prowadzenia dalszych badań. Jako wstępne założenie przyjąć można, że funkcję mikroseparatora będą tu spełniały ziarna ceramiczne o odpowiednim składzie chemicznym, granulacji i sposobie funkcjonalnej modyfikacji powierzchni. Do funkcji lepiszcza predestynowane są zolowe prekursorzy szkieł fosfokrzemianowych o kompozycji i sposobie otrzymania zoptymalizowanym specjalnie do tego zastosowania.

Na koniec warto podkreślić, że z wykorzystaniem opisanych powyżej elektrolitów szklistych lub opartych na nich kompozytów możliwe jest opracowanie ogniwa małej (10–100 W)

mocy, pracującego w warunkach połowych i zasilanego konwertowanym on site na wodór gazem ziemnym. Przykładowym zastosowaniem takich ogniw jest zasilanie automatyki małych stacji kontrolno-pomiarowych rurociągów gazowych. Rozwiązanie takie może stanowić zarówno zasilanie awaryjne stacji na wypadek zaniku napięcia w lokalnej sieci elektroenergetycznej, jak również główne źródło zasilania dla stacji położonych z dala od linii energetycznych.

Wnioski

W ramach pracy zespołu opracowano i zoptymalizowano metodę wytwarzania szkieł fosfokrzemianowych, domieszko- wanych tlenkiem tytanu (IV) i/lub poli(tlenkiem etylenu) lub poli(alkoholem winylowym). Potwierdzono amorficzną strukturę materiałów i stabilność termiczną w zakresie temperatur odpowiadających warunkom pracy ogniw nisko- i średnio-temperaturowych. Zbadano przewodność otrzymanych szkieł w funkcji temperatury oraz przetestowano ich użyteczność w eksperymentalnym ogniwie paliwowym, gdzie wykazały korzystniejsze parametry operacyjne w porównaniu ze szklami opisywanymi wcześniej przez inne zespoły badawcze. Na koniec wyznaczono kierunek dalszych prac – badania dotyczące alternatywnych metod syntezy, jej optymalizacji oraz opracowania pozostałych elementów ogniwa paliwowego, pozwalających na pełniejsze wykorzystanie potencjału materiałów będących przedmiotem badań przedstawionych w artykule.

Wykaz skrótów:

ATR – technika całkowitego wewnętrznego odbicia (ang. *attenuated total reflectance*)

DTA – analiza termiczna różnicowa (ang. *differential thermal analysis*)

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. *differential scanning calorimetry*)

EIS – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*)

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*)

HyUPS – hybrydowy system zasilania awaryjnego (ang. *hybrid uninterruptible power supply*)

LIC – kondensator litowo-jonowy (ang. *lithium-ion capacitor*)

MCFC – ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem (ang. *molten-carbonate fuel cell*)

MEA – zespół membranowo-elektrodowy (ang. *membrane-electrode assembly*)

OCV – napięcie obwodu otwartego (ang. *open circuit voltage*)

PAFC – ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (ang. *phosphoric-acid fuel cell*)

PBI – poli(benzimidazol) (ang. *polybenzimidazole*)

PEEK – polieteroeteroketon (ang. *polyether ether ketone*)

PEM – membrana do wymiany protonów (ang. *proton exchange membrane*)

PEMFC – ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów (ang. *proton exchange membrane fuel cell*)

PEO – poli(tlenek etylenu) (ang. *polyethylene oxide*)

PCCFC – ogniwo paliwowe z przewodnictwem protonowym i ceramicznym (ang. *protonic ceramic conducting fuel cell*)

PSU – polisulfon (ang. *polysulfone*)

PVA – poliwinylowy alkohol (ang. *polyvinyl alcohol*)

SEM – siła elektromotoryczna (ang. *electromotive force*)

SOFC – ogniwo paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (ang. *solid-oxide fuel cell*)
 sPEEK – sulfonowany polieteroeteroketon (ang. *sulfonated polyether ether ketone*)
 sPP – sulfonowany polifenylene (ang. *sulfonated polyphenylene*)
 sPPO – sulfonowany polioksofenylene (ang. *sulfonated polyphenylene oxide*)
 sPSU – sulfonowany polisulfon (ang. *sulfonated polysulfone*)
 TEOS – tetraetyloortokrzymian (ang. *tetraethyl orthosilicate*)
 TEOT – tetra(etoksy tytan) (ang. *tetraethyl orthotitanate*)
 TMP – trimetylofosforan (ang. *trimethyl phosphate*)
 XRD – dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-ray diffraction*)
 YSZ – tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (ang. *yttria-stabilized zirconia*)

Literatura

- Adjemian K.T., Lee S.J., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B., 2002. Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80–140°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(3): A256. DOI: 10.1149/1.1445431.
- Allis-Chalmers Company, 1959. Allis-Chalmers Fuel Cell Tractor.
- Ao Y., Laghrouche S., Depernet D., Chen K., 2020. Lifetime prediction for proton exchange membrane fuel cell under real driving cycles based on platinum particle dissolve model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(56): 32388–32401. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.188.
- Baldi F., Wang L., Pérez-Fortes M., Maréchal F., 2019. A Cogeneration System Based on Solid Oxide and Proton Exchange Membrane Fuel Cells With Hybrid Storage for Off-Grid Applications. *Frontiers in Energy Research*, 6: 139. DOI: 10.3389/fenrg.2018.00139.
- Bergmann A., Gerteisen D., Kurz T., 2010. Modelling of CO Poisoning and its Dynamics in HTPEM Fuel Cells. *Fuel Cells*, 10(2): 278–287. DOI: 10.1002/face.200900128.
- Cao L., Sun Q., Gao Y., Liu L., Shi H., 2015. Novel acid-base hybrid membrane based on amine-functionalized reduced graphene oxide and sulfonated polyimide for vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 158: 24–34. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.159.
- Cha M.S., Lee J.Y., Kim T.H., Jeong H.Y., Shin H.Y., Oh S.G., Hong Y.T., 2017. Preparation and characterization of crosslinked anion exchange membrane (AEM) materials with poly(phenylene ether)-based short hydrophilic block for use in electrochemical applications. *Journal of Membrane Science*, 530: 73–83. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.02.015.
- Chin D.T., Howard P.D., 1986. Hydrogen Sulfide Poisoning of Platinum Anode in Phosphoric Acid Fuel Cell Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(12): 2447–2450. DOI: 10.1149/1.2108447.
- Devrim Y., Erkan S., Baç N., Eroğlu I., 2009. Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8): 3467–3475. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.02.019.
- Du F., Dao T.A., Peitl P.V.J., Bauer A., Preuss K., Bonastre A.M., Sharman J., Spikes G., Perchthaler M., Schmidt T.J., Orfanidi A., 2020. Effects of PEMFC Operational History under Dry/Wet Conditions on Additional Voltage Losses due to Ionomer Migration. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(14): 144513. DOI: 10.1149/1945-7111/abc83f.
- Dwivedi S., 2020. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(44): 23988–24013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.234.
- Eguizábal A., Lemus J., Urbiztondo M., Garrido O., Soler J., Blazquez J.A., Pina M.P., 2011. Novel hybrid membranes based on polybenzimidazole and ETS-10 titanosilicate type material for high temperature proton exchange membrane fuel cells: A comprehensive study on dense and porous systems. *Journal of Power Sources*, 196(21): 8994–9007. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.006.
- Gang X., Qingfeng L., Hjuler H.A., Bjerrum N.J., 1995. Hydrogen Oxidation on Gas Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells in the Presence of Carbon Monoxide and Oxygen. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(9): 2890–2893. DOI: 10.1149/1.2048660.
- Grimes P., b.d. Historical pathways for fuel cells. The new electric century. *Fifteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*. DOI: 10.1109/BCAA.2000.838369.
- Haider R., Wen Y., Ma Z.-F., Wilkinson D.P., Zhang L., Yuan X., Song S., Zhang J., 2021. High temperature proton exchange membrane fuel cells: progress in advanced materials and key technologies. *Chemical Society Reviews*, 50(2): 1138–1187. DOI: 10.1039/D0CS00296H.
- Haseli Y., 2018. Maximum conversion efficiency of hydrogen fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(18), 9015–9021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.076.
- He Y., Wang J., Zhang H., Zhang T., Zhang B., Cao S., Liu J. 2014. Polydopamine-modified graphene oxide nanocomposite membrane for proton exchange membrane fuel cell under anhydrous conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(25): 9548–9558. DOI: 10.1039/c3ta15301k.
- Horizon Educational. Open-cathode PEM fuel cells. <<https://www.horizoneducational.com>> (dostęp: 23.06.2025).
- Huang P.-H., Kuo J.-K., Huang C.-Y., 2016. A new application of the UltraBattery to hybrid fuel cell vehicles. *International Journal of Energy Research*, 40(2): 146–159. DOI: 10.1002/er.3426.
- Hwang J.J., Chang W.R., 2012. Characteristic study on fuel cell/battery hybrid power system on a light electric vehicle. *Journal of Power Sources*, 207: 111–119. DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2012.02.008.
- Hwang K., Kim J.H., Kim S.Y., Byun H., 2014. Preparation of polybenzimidazole-based membranes and their potential applications in the fuel cell system. *Energies*, 7(3), 1721–1732. DOI: 10.3390/en7031721.
- Izurieta E.M., Cañete B., Pedermera M.N., López E., 2022. Biofuels-based hybrid MCFC/gas turbine plant design and simulation for power and heat generation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 39(3): 759–771. DOI: 10.1007/s43153-021-00194-3.
- Jia J.B., Cham Y.T., Wang Y., Lewis F., 2007. The Electrical Dynamic Response Study of PEMFC as a Backup Power Supply. *2007 IEEE International Conference on Control and Automation, Guangzhou, China*, 1156–1161. DOI: 10.1109/ICCA.2007.4376542.
- Jonscher A.K., 1999. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(14): R57–R70. DOI: 10.1088/0022-3727/32/14/201.

- Kim D.J., Choi D.H., Park C.H., Nam S.Y., 2016. Characterization of the sulfonated PEEK/sulfonated nanoparticles composite membrane for the fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(13): 5793–5802. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.056.
- Kim H.R., Lee J.H., Kim T.S., 2020. Optimal thermo-economic design of a PAFC-ORC combined power system. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 34(9): 3863–3874. DOI: 10.1007/s12206-020-0837-5.
- Kim S., Hong I., 2008. Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(3): 357–364. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.01.007.
- Kohlstruck B., 2001. Applications with proton exchange membrane (PEM) fuel cells for a deregulated market place. *16th International Conference and Exhibition on Electricity Distribution (CIRED 2001)*, IEE v4-12-v4-12. DOI: 10.1049/cp:20010838.
- Koubaa R., Bacha S., Smaoui M., Krichen L., 2020. Robust optimization based energy management of a fuel cell/ultra-capacitor hybrid electric vehicle under uncertainty. *Energy*, 200: 117530. DOI: 10.1016/J.ENERGY.2020.117530.
- Krishnan N.N., Lee S., Ghorpade R.V., Konovalova A., Jang J.H., Kim H.J., Han J., Henkensmeier D., Han H., 2018. Polybenzimidazole (PBI-OO) based composite membranes using sulfophenylated TiO₂ as both filler and crosslinker, and their use in the HT-PEM fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 560: 11–20. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.05.006.
- Li Q., He R., Gao J.-A., Jensen J.O., Bjerrum N.J., 2003. The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(12): A1599. DOI: 10.1149/1.1619984.
- Liang J., Fan L., Miao T., Xie X., Wang Z., Chen X., Gong Z., Zhai H., Jiao K., 2022. Cold start mode classification based on the water state for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(38): 20254–20264. DOI: 10.1039/D2TA05175C.
- Lobato J., Cañizares P., Rodrigo M.A., Linares J.J., Úbeda D., Pinar F.J., 2010. Study of the Catalytic Layer in Polybenzimidazole-based High Temperature PEMFC: Effect of Platinum Content on the Carbon Support. *Fuel Cells*, 10(2): 312–319. DOI: 10.1002/fuce.200900088.
- Lufrano F., Squadrito G., Patti A., Passalacqua E., 2000. Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(6), 1250–1256. DOI: 10.1002/1097-4628(20000808)77:6<1250::AID-APP9>3.0.CO;2-R.
- Maass S., Finsterwalder F., Frank G., Hartmann R., Merten C., 2008. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176(2): 444–451. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.
- Macias A., El Ghossein N., Trovão J., Sari A., Venet P., Boulon L., 2021. Passive fuel cell/lithium-ion capacitor hybridization for vehicular applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(56): 28748–28759. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.126.
- Makita K., Nogami M., Abe Y., 1998. Sol-Gel Synthesis of Proton-Conducting Amorphous Films Containing P₂O₅. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 106(1232): 396–401. DOI: 10.2109/jcersj.106.396.
- Mehta N., 2010. Meyer–Neldel rule in chalcogenide glasses: Recent observations and their consequences. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 14(5): 95–106. DOI: 10.1016/j.cossms.2010.06.001.
- Mossayebi Z., Saririchi T., Rowshanzamir S., Parnian M.J., 2016. Investigation and optimization of physicochemical properties of sulfated zirconia/sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28): 12293–12306. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.017.
- Nogami M., Nagao R., Wong C., Kasuga T., Hayakawa T., 1999. High Proton Conductivity in Porous P₂O₅–SiO₂ Glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(44): 9468–9472. DOI: 10.1021/jp991277s.
- Oh K., Ju H., 2015. Temperature dependence of CO poisoning in high-temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24): 7743–7753. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.107.
- Pahon E., Bouquain D., Hissel D., Rouet A., Vacquier C., 2021. Performance analysis of proton exchange membrane fuel cell in automotive applications. *Journal of Power Sources*, 7(510): 230385. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230385.
- Ran J., Wu L., Ru Y., Hu M., Din L., Xu T., 2015. Anion exchange membranes (AEMs) based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) and its derivatives. *Polymer Chemistry*, 6(32): 5809–5826. DOI: 10.1039/C4PY01671H.
- Rees R.W., 1966. US patent nr US3264272A (Ionic hydrocarbon polymers).
- Schonvogel D., Büselmann J., Wagner P., Kraus H., Misz U., Langnickel H., Dyck A., 2021. Effect of air contamination by sulfur dioxide on the high temperature PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(9): 6751–6761. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.136.
- Siekierski M., Mroczkowska-Szerszeń M., Letmanowski R., Dariusz Z., Piszcz M., Dudek L., Struzik M.M., Winkowska-Struzik M., Cicha-Szot R., Dudek M., 2020. Ionic Transport Properties of P₂O₅–SiO₂ Glassy Protonic Composites Doped with Polymer and Inorganic Titanium-based Fillers. *Materials*, 13(13): 3004.
- Takamuku S., Jannasch P., 2012. Multiblock copolymers with highly sulfonated blocks containing di- and tetrasulfonated arylene sulfone segments for proton exchange membrane fuel cell applications. *Advanced Energy Materials*, 2(1): 129–140. DOI: 10.1002/aenm.201100515.
- Uma T., Nogami M., 2006. Synthesis and characterization of P₂O₅–SiO₂–X (X=phosphotungstic acid) glasses as electrolyte for low temperature H₂/O₂ fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 280(1–2): 744–751. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.02.033.
- Wang C., Nogami M., Abe Y., 1999. Protonic Conduction in P₂O₅–SiO₂ Glasses Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14(3): 273–279. DOI: 10.1023/A:1008769529419.
- Wang F., Kishimoto H., Ishiyama T., Develos-Bagarinao K., Yamaji K., Horita T., Yokokawa H., 2020. A review of sulfur poisoning of solid oxide fuel cell cathode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 478: 228763. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228763.
- Warshay M., Prokopius P.R., 1989. *The Fuel Cell in Space: Yesterday, Today and Tomorrow. Grove Anniversary (1839-1989) Fuel Cell Symposium, London.*
- Wu Y., Wu C., Varcoe J.R., Poynton S.D., Xu T., Fu Y., 2010. Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of silica content and the single cell performance. *Journal of Power Sources*, 195(10): 3069–3076. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.118.
- Xing P., Robertson G.P., Guiver M.D., Mikhailenko S.D., Wang K., Kaliaguine S., 2004. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229(1–2), 95–106. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.09.019.

Yang Z., Du Q., Jia Z., Yang C., Jiao K., 2019. Effects of operating conditions on water and heat management by a transient multi-dimensional PEMFC system model. *Energy*, 183: 462–476. DOI: 10.1016/j.energy.2019.06.148.

Yu T.H., Sha Y., Liu W.-G., Merinov B.V., Shirvastian P., Goddard W.A., 2011. Mechanism for Degradation of Nafion in PEM Fuel Cells

from Quantum Mechanics Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 133(49): 19857–19863. DOI: 10.1021/ja2074642.

Zarzycki J., Prassas M., Phalippou J., 1982. Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels. *Journal of Materials Science*, 17(11): 3371–3379. DOI: 10.1007/BF01203507.



Dr inż. Maja MROCZKOWSKA-SZERSZEŃ
Adiunkt w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: mroczkowska-szerszen@inig.pl

Inż. Rafał LETMANOWSKI

Doktorant w Katedrze Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Stanisława Noakowskiego 3
00-664 Warszawa



Mgr inż. Karolina MAJEWSKA
Doktorantka w Zakładzie Sztucznej Inteligencji
i Technologii Wodorowych, Instytut Techniki
Ciepłej, Wydział Mechaniczny Energetyki
i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej
ul. Nowowiejska 21/25, 00-665 Warszawa
E-mail: karolina.majewska3.dokt@pw.edu.pl



Dr hab. inż. Magdalena DUDEK, prof. AGH
Katedra Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego
Wydział Energetyki i Paliw
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława
Staszica w Krakowie
ul. Mickiewicza 30, 30-050 Kraków
E-mail: potoczek@agh.edu.pl



Mgr inż. Jacek KOWALCZYK
Doktorant w Katedrze Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Stanisława Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
E-mail: jacek.kowalczyk2.dokt@pw.edu.pl



Dr hab. inż. Maciej Stanisław SIEKIERSKI
Adiunkt w Katedrze Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Stanisława Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
E-mail: maciej.siekierski@pw.edu.pl