

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

**KVALIFIKACIJSKI ISPIT**

**IN-SITU I EX-SITU METODE ZA  
ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE I  
POKRETLJIVOSTI NOSIOCA NABOJA U  
NAFIONU**

Ivan Poljak

Split, travanj 2020.

## Sadržaj

1. UVOD.....	3
2. PREGLED DOSADAŠNJIH EX-SITU METODA .....	4
2.1. Metoda s pirenskim kiselinama.....	4
2.2. Metode elektrokemijske impedancije.....	6
3. PREGLED DOSADAŠNJIH IN-SITU METODA .....	12
4. ZAKLJUČAK.....	16
LITERATURA .....	17
POPIS OZNAKA I KARTICA.....	20
SAŽETAK .....	22

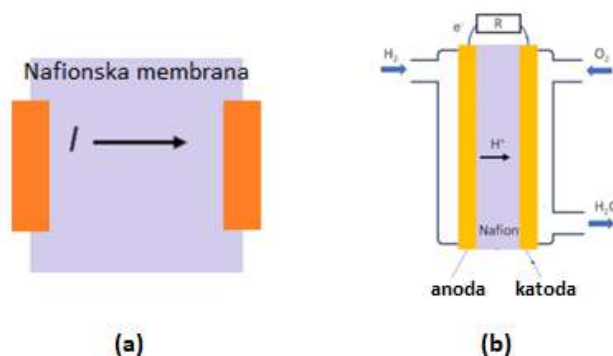
# 1. UVOD

Gorivni članak s membranom koja provodi protone (engl. PEM - Proton exchange membrane) je, uz litij-ionske baterije, jedan od najvažnijih ekološki prihvatljivih izvora energije za male neovisne sustave.

Neki polimeri su se pokazali kao dobri vodiči protona. Da bi gorivni članak bio komercijalno prihvatljiv on mora generirati velike električne struje. Polimeri, kao i većina organskih spojeva, su temperaturno nestabilni materijali. Tijekom rada "stare", povećavaju svoj otpor i tako smanjuju efikasnost članka. Danas se kao membrana najčešće koristi DuPoint-ov polimer poznat pod trgovačkim imenom Nafion.

Kako je membrana najosjetljiviji dio gorivnog članka [1] rad na poboljšanju svojstva membrane izravno vodi poboljšanju cijelog uređaja [2]. Da bi se uopće znalo kako unaprijediti funkciju membrane potrebno je poznavati mehanizme koji su odgovorni za njena električna i termička svojstva.

Dio autora [3-20] pretpostavlja da Nafion ima ista električna svojstva neovisno je li se mjerenje vrši izvan članka (ex-situ slika 1.1a) ili u članku (in-situ slika 1.1b). Ex situ mjerenja izvršena su kemijskom [3, 4] i impedancijskom metodom [7-20]. Nema spora oko vrste nosilaca naboja u membrani Nafiona tijekom rada članka [22-32] (in-situ proces, slika 1.1b). Nema direktnih mjerenja koncentracije protona u membrani u ovom režimu rada. Također, ne postoji ni kritički osvrt na spomenutu pretpostavku o jednakosti električnih svojstava Nafiona u in-situ i ex-situ mjerenjima.



Slika 1.1. Ex-situ (a) i In-situ (b) eksperimentalni postav

Upravo spomenute dvojbene pretpostavke o električnim svojstvima Nafiona čine prostor za daljnja istraživanja ove membrane.

U ovom radu dan je pregled dosadašnjih metoda mjerenja električnih svojstva same Nafion membrane te opis postojećih metoda za mjerenje električnih svojstava membrane u PEM članku. Konačno u Zaključku su ukratko iznesene najvažnije činjenice vezane uz problematiku električnih mjerenje na Nafion membrani.

## 2. PREGLED DOSADAŠNJIH EX-SITU METODA

Za dosadašnja mjerenja na samom Nafionu koristile su se dvije metode. Jedna je kemijska metoda u kojoj se koriste pirenski kiselinski derivati [3, 4]. Druga je električna kojom se mjeri ovisnost impedancije o frekvenciji [7-20]. Temeljna pretpostavka obje metode je da su protoni nosioci naboja u ex-situ mjerenjima.

### 2.1. Metoda s pirenskim kiselinama

Spry i dr u radovima [3] i [4] koriste činjenicu da molekule poput HPTS (8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate) kiseline i R6G (rhodamine-6G) kationske boje pokazuju različit stupanj fluorescentnosti pri različitoj koncentraciji. Ove metode temelje se na usporedbi fluorescentnosti vodene otopine ovih molekula i fluorescentnosti visoko-hidratiziranog Nafiona prethodno uronjenog u ove kiselinske otopine. Autori [3] i [4] smatraju da fluorescentnost dolazi od spoja kiselinskog ostatka s protonima.

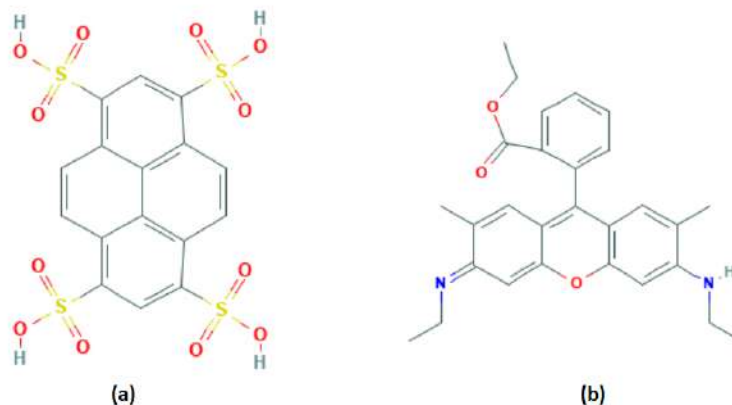
Pretpostavka je da u Nafionu postoje kanalići koji su u visoko-hidratiziranoj fazi (veliki relativni sadržaj vode u membrani) ispunjeni vodom koja predaje sulfonskoj skupini protne. Slijedeća pretpostavka je da uranjanjem visoko-hidratiziranog Nafiona u ove kiselinske otopine kiselinski ostatak difundira u ove kanaliće i veže se s protonima. Tako dobiveni spoj pokazuje, kao i vodena otopina ove kiseline, fluorescentnost. Uzima se da jednaka fluorescentnost vodene otopine i ovako priređenog Nafiona implicira iste koncentracije protona. Promatranjem apsorpcijskog spektra Nafiona nakon uranjanja u HPTS i R6G kiselinske otopine, pokazano je da HPTS i R6G molekule ulaze u Nafion [4, 5, 6] i kemijski se spajaju na isti način s vodom ili protonima. Autori smatraju da se radi o spoju s protonima. U daljnjem tekstu ovog poglavlja dan je opis interakcija ovih molekula prema viđenju Spry i dr [3, 4].

Molekula HPTS (slika 2.1a) lako disocira u vodi. Lanci Nafiona završavaju s kiselinskom sulfonskom grupom koja je negativno nabijena i pretpostavka je da će upravo protoni molekule HPTS- a završiti na lancima. Ako je koncentracija ovih molekula veća od koncentracije sulfonskih skupina tada će koncentracija sulfonskih skupina biti jednaka upravo jednoj četvrtini koncentracije kiselinskog ostatka ove kiseline. Koncentracija kiselinskog ostatka određuje se usporedbom fluorescentnosti hidratiziranog Nafiona i vodene otopine HPTS-a. Dvojbena je pretpostavka ove metode da će molekula HPTS-a prestati s disocijacijom kad se popune sve sulfonske skupine. Samo pod ovom pretpostavkom koncentracija kiselinskog ostatka HPTS-a je četiri puta veća od koncentracije protona vezanih na sulfonske lance.

R6G (slika 2.1b) je kationska boja. Kationske boje u vodenoj otopini disociraju. Tvrdi se da 1+ kationi vežu na sebe još jedan proton i tako nastao 2+ kation ugnijezdi se blizu sulfonske skupine i blokira vezu slobodnog protona sa sulfonskom skupinom. Usporedbom fluorescentnosti hidratiziranog Nafiona i vodene otopine R6G procjenjuje se koncentracija sulfonskih skupina, odnosno vezanih protona u čistom hidratiziranom Nafionu.

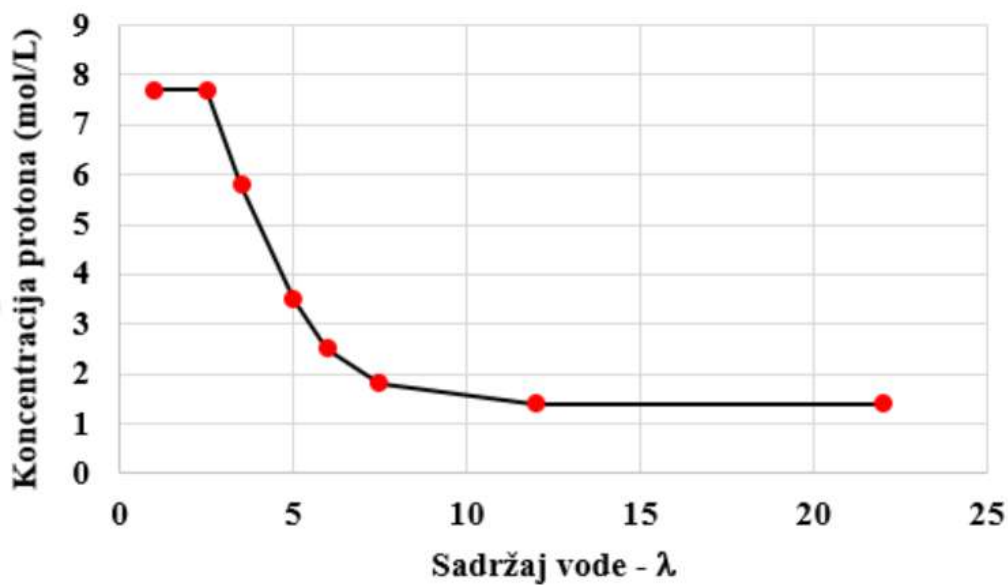
Membrana se prije ispitivanja s HPTS i R6G protonizira kuhanjem u otopini klorovodične kiseline. Kako bi mogli zaključiti koncentraciju protona u Nafionu, autori uspoređuju intenzitet

reflektiranog svjetla u otopini u kojoj je poznata koncentracija protona s rezultatima dobivenim mjerenjima na Nafionu.



Slika 2.1. Molekulske strukture (a) HPTS i (b) R6G

Koristeći HPTS i R6G kiseline ovom metodom su izmjerili koncentraciju protona od  $0,54 \text{ mol L}^{-1}$  odnosno  $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ , pri maksimalnom sadržaju vode u membrani (mjerenje s R6G na slici 2.2).



Slika 2.2 Koncentracija protona pri različitim sadržajima vode, mjereno R6G kiselinom [3]

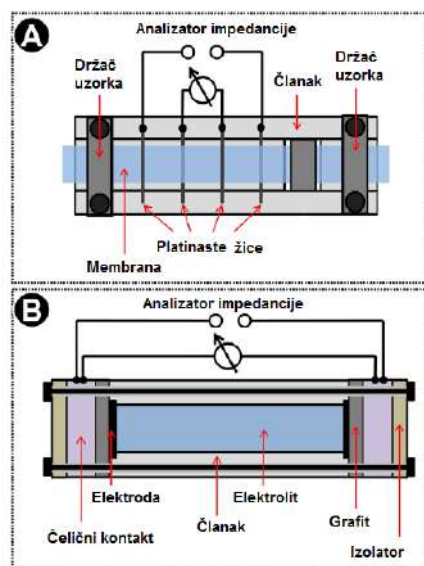
Dodatni nedostatak ove metode je nemogućnost primjenjivanja u gorivnom članku. Sami rezultati prikazani na slici 2.2. podložni su kritici jer prema njima koncentracija protona vezanih

na sulfonske skupine se smanji približno 6 puta kad se obujam Nafiona, zbog bubrenja, poveća svega 1,7 puta.

## 2.2. Metode elektrokemijske impedancije

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ( engl. EIS - Electrochemical impedance spectroscopy) se koristi za karakterizaciju kemijskih procesa električnom pobudom promjenjive frekvencije. Elektrokemijska impedancija je odziv elektrokemijskog sustava na narinuti napon. Odziv sustava obično se prikazuje u kompleksnoj ravnini u kojoj se duž apscise nanosi iznos za realni dio impedancije, a na ordinati za imaginarni dio. Takav dijagram naziva se Nyquistov dijagram. Karakteristika ove EIS metode su četiri elektrode, po dvije za mjerenje struje i napona. Sve je spojeno na analizator impedancije, kako je prikazano na slici 2.3. Vanjski par elektroda spaja se na analizator spektra koji narinuje napon na sistem i istovremeno mjeri struju. Unutarnji par elektroda služi za mjerenje napona.

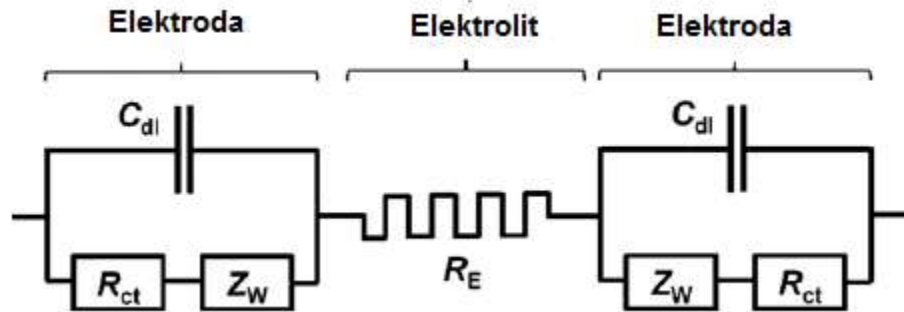
Schalenbach i dr [7] su primjenili ovu metodu na samoj Nafionskoj membrani (ex-situ mjerenje) pretpostavljajući da se i na hidratiziranoj membrani Nafiona događa elektrokemijska reakcija na način da struju u krugu čine protoni. Ova pretpostavka nema podlogu u stvarnosti jer se na samoj membrani Nafiona, van gorivnog članka, ne događa kemijska reakcija jer protoni ne mogu teći krugom koji zatvaraju vodiči. U ovom osvrtu se neće detaljnije raspravljati o protonizaciji jer nije jasno što se podrazumijeva pod ovim pojmom. Yuan i dr [21] su također implicitno upozorili da nije jasno što se podrazumijeva pod protonizacijom. Ukratko, nakon što su se otklonile mogućnost elektrokemijske reakcije na čistom Nafionu, nema prihvatljive interpretacije rezultata EIS mjerenja u radu Schalenbach i dr [7].



Slika 2.3. Shema sustava za mjerenje impedancije za membranu (a) i kiselinsku otopinu (b) [7]

U nastavku će biti pobliže opisana mjerenja koja provode neki autori i rezultati koje dobivaju, počevši s radovima koji spominju koncentraciju i pokretljivost nosioca naboja.

Na slici 2.4. je prikazan ekvivalentni dijagram kruga za članak kojim je opisan proces mjerenja impedancije u radu Schalenbach i dr [7].



Slika 2.4. Postupak određivanja impedancije [7]

Dakle, impedancija ima iznos:

$$Z = R_E + \frac{2}{(R_{ct} + Z_W)^{-1} + i\omega C_{dl}} \quad (2.1)$$

gdje je:

- $\omega$  kutna frekvencija [Hz]
- $R_E$  otpor membrane i jedini doprinosi realnom dijelu impedancije [ $\Omega$ ]
- $Z_W$  Warburgov element impedancije [ $\Omega$ ]
- $R_{ct}$  otpor na elektrodi [ $\Omega$ ]
- $C_{dl}$  kapacitet na elektrodi [F]

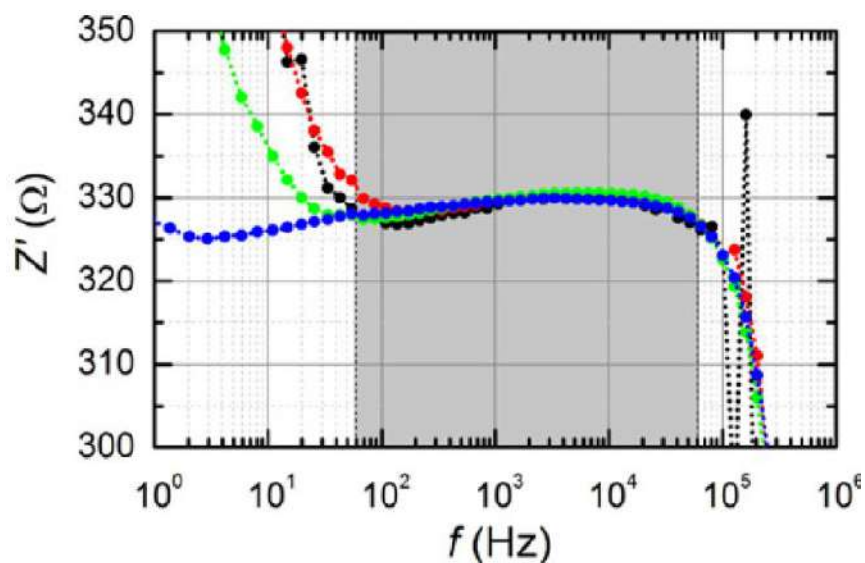
Dakle, pošto je  $\omega$  u eksperimentalnom postavu vrlo visoka drugi član u jednadžbi (2.1) može se zanemariti. Mjerenjem impedancije mjeri se otpor membrane. Otpor membrane možemo povezati s vodljivošću membrane sljedećom relacijom:

$$\sigma = \frac{d}{R_E A} \quad (2.2)$$

gdje je:

- $\sigma$  vodljivost [ $\text{Sm}^{-1}$ ]
- $A$  površina presjeka membrane [ $\text{m}^2$ ]
- $d$  je udaljenost između elektroda [m]

Rezultati mjerenja impedancije su prikazani na slici 2.5. Sivi dio predstavlja područje u kojem u impedanciji dominira ohmski otpor membrane.



Slika 2.5. Rezultati mjerenja impedancije [7]

Kada se zna vodljivost iz jednadžbe (2.2) se može izračunati i pokretljivost:

$$\mu = \frac{\sigma}{qc_{H^+}F} \quad (2.3)$$

gdje je:

- $\mu$  pokretljivost naboja [ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
- $q$  naboj nosioca naboja [C]
- $F$  Faradayeva konstanta [ $\text{Cmol}^{-1}$ ]
- $c_{H^+}$  koncentracija nosioca naboja [ $\text{molL}^{-1}$ ]

Koncentracija  $c_{H^+}$  se dobije kao:

$$c_{H^+} \approx \frac{\rho_{H_2O}}{\lambda} = 2.8 \text{ molL}^{-1} \quad (2.4)$$

gdje je:

- $\rho_{H_2O}$  molarna gustoća vode koja iznosi  $55,5 \text{ mol L}^{-1}$
- $\lambda$  je jedinica koja označava omjer broja molekula vode i sulfonske kiseline, a iznosi 20

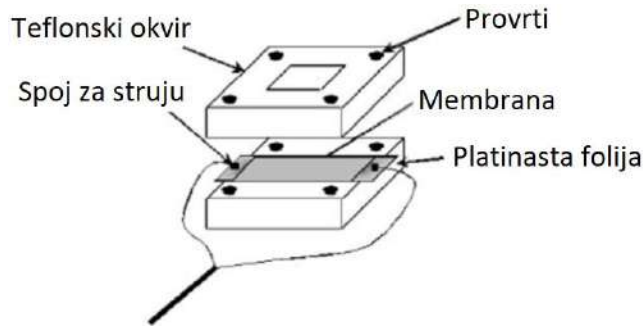
Dakle iz mjernih rezultata koji daju otpor od oko  $330 \Omega$ , koristeći jednadžbe (2.2), (2.3) i (2.4) se dobije pokretljivost od  $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ . Vidimo iz jednadžbe (2.4) da Schalenbach i dr [7] pretpostavljaju da približno svaka  $\text{SO}_3$  skupina na sebe veže jedan proton.

Ex-situ analiza vodljivosti i pokretljivosti kod polimernih membrana predložena je i u istraživanju Peckham i dr [8]. Tu se koriste različite vrste polimera i Nafion 117 kao referentna točka. Materijali koji se koriste su:



- SPEEK
- ETFE-g-PSSA
- sPI
- BAM
- Nafion

Vodljivost se mjeri kao što je prikazano na slici 2.6.



Slika 2.6. Shematski prikaz mjerenja ex-situ vodljivosti [8]

Bitno je naglasiti da se membrane prije mjerenja dodatno protoniziraju pomoću  $H_2SO_4$  kiseline. Membrana se postavlja preko platinastih elektroda i između dva teflonska bloka na kojima je ostavljen otvor od 10 mm x 10 mm za ekvibraciju s atmosferom. Dakle, vodljivost se određuje pomoću mjerenja impedancije sa Solatron 1260 uređajem (engl. FRA - frequency response analyzer). Kako bi izračunala koncentracija, u radu autora Peckham i dr se koristi jednadžba (2.6).

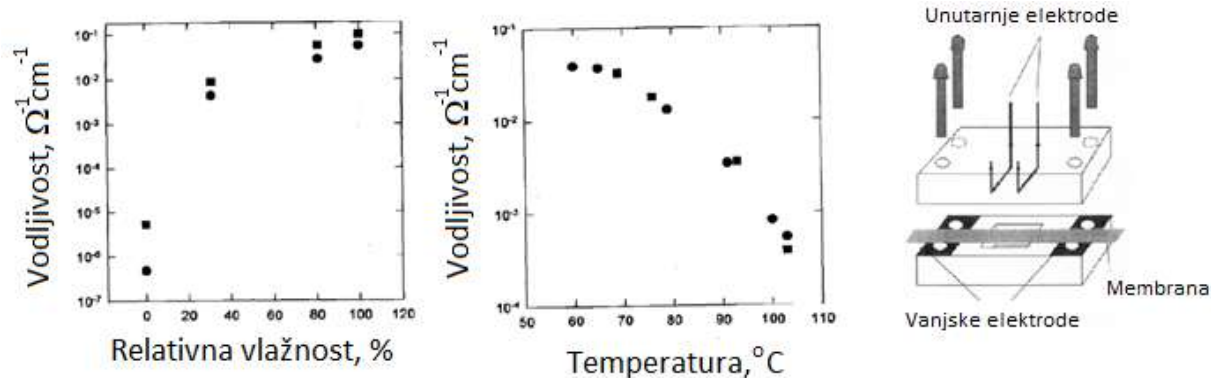
$$\sigma = \mu q n_{SO_3} F \quad (2.6)$$

gdje je:

- $n_{SO_3}$  broj  $SO_3$  skupina

Dakle, pretpostavlja se puna protonizacija, tj. da svaka  $SO_3$  skupina veže jedan proton. Manje stope pokretljivosti nego u otopinama (u kojima je oko  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) autori [8] tumače postojanjem zavojitosti kanalića u membrani.

Metode [7 i 8] se baziraju na istraživanju koje je, koristeći impedancijsku ex-situ metodu, izmjerilo vodljivost membrane u iznosu od  $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  [9]. Sličnu metodu koriste Sumner i dr. [10] pri određivanju vodljivosti Nafiona 117 pri promjeni temperature i relativne vlažnosti, kao što je prikazano na slici 2.7. Vodljivost Nafiona, posebno kao funkcija sadržaja vode, predstavlja važan parametar za njegovu primjenu kao membrane u elektrokemijskim uređajima. Ovisnost vodljivosti o temperaturi je predmet istraživanja i rada Han i dr [11], koji zaključuju da membrana pokazuje najbolja svojstva na 52 °C.



Slika 2.7. Rezultati i shema mjernog uređaja za mjerenje vodljivosti pri promjeni temperature i vlažnosti [10]

Elektrokemijska impedancija je korištena i pri istraživanjima anizotropskih svojstava Nafiona [12]. Podaci o vodljivosti dobiveni mjerenjem impedancije duž tri dimenzije Nafionovih membrana ne pokazuju značajnu anizotropiju. Ovo istraživanje je pokazalo da je između 0 °C i 77 °C vodljivost hidratiziranih Nafion membrana izotropna i da se ne može uočiti razlika između tri Nafion membrane (105, 115 i 117). Iznimka je Nafion 112, čija vodljivost, po ovom istraživanju, malo odstupa, no autori ne daju objašnjenje ovog rezultata.

Cascicola i dr [13] provjeravaju vrijednosti vodljivosti membrane pri mjerenjima u trajanju od 120 sati. Cilj je opisati kako se ponaša membrana pri dugotrajnom radu i doznati da li postoji degradacija vodljivosti. Pokazano je da se degradacija pojavljuje samo kada je membrana anizotropno bubri duž ravnine paralelne s površinom membrane.

Impedancijska metoda se koristi i za usporedbu hidratiziranog sulfoniziranog polistirena s Nafionom [14]. Proučavani ionomeri su dobiveni sulfoniranjem komercijalnog polistirena koristeći acetil sulfat kao reagens. Također se i u ovome slučaju pretpostavlja da dobiveni EIS odziv opisuje protonska svojstva. Slično kao u prethodnom slučaju, EIS metoda se može primijeniti na druge polimere, kao što su polimerni elektrolit na bazi polietilen oksida (PEO) [15] ili HIPS (high-impact polystyrene) i SEBS (poly(styrene-ethylene-butylene)) membrane kao kod Muller i dr [16]. HIPS/SEBS membrane se pripremaju na dva načina. Prvi način je da se napravi odljevak od kojeg se rade tanki filmovi, a drugi da se koristi standardna termički obrađena membrana. Pokazalo se da je vodljivost tankih filmova dobivenih iz odljevka veća od termalno obrađene membrane.

Važno je primijetiti da se kod HIPS/SEBS membrane mjere drugačije vrijednosti vodljivosti od Nafiona, jer je istraživanje Silva i dr [17] pokazalo da je vodljivost čvrste membrane veća od odljevka. Slično pokazuju i novija istraživanja Devprosah i dr [18] i Nagao i dr [19], koja EIS koriste na tankim filmovima dobivenim od odljevka Nafiona. Njihova istraživanja su promatrala vodljivost Nafiona kao funkciju temperature, relativne vlažnosti i debljine uzorka. Rezultati pokazuju da standardna membrana od Nafiona ima bolja svojstva, odnosno veću vodljivost, u svim uvjetima od uzoraka dobivenih odljevom.

Istraživanje predstavljeno u radu Dos Santos i dr [20] ima za cilj ispitati membrane proizvedene s postupkom elektroprednja (engl. EHM - electrospun hybrid membranes) pomoću EIS metode. Autori [20] smatraju EHM mogućom alternativom Nafionu koji je prilično skup te mu je radna temperatura relativno niska. Zaključak rada je da je EHM pogodan za korištenje kao

membrana gorivnim člancima te da je, daljnjim istraživanjem, moguće postići visoki stupanj učinkovitosti, zadržavajući dugotrajnost same membrane.

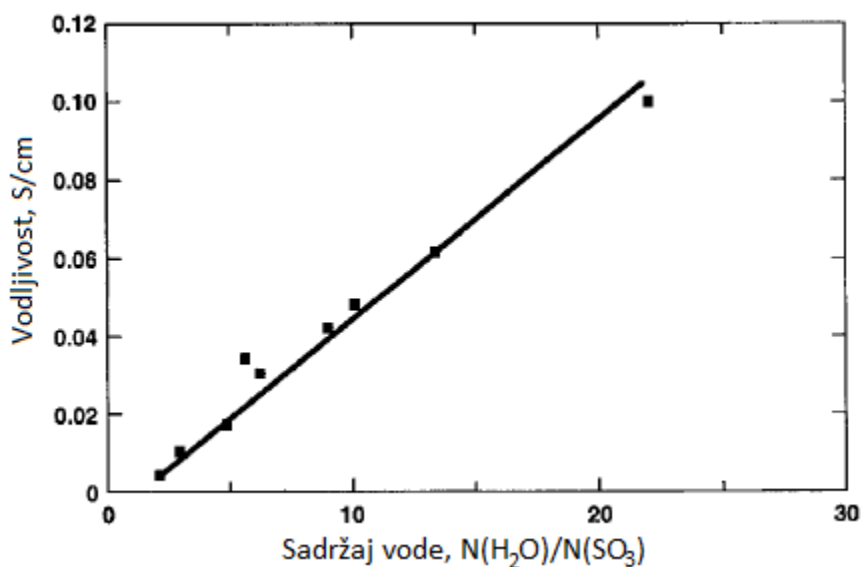
Temeljni radovi za ex-situ eksperimente su Sone i dr te Sumner i dr [9, 10], a autori koji proučavaju membrane pomoću ex-situ metoda [7, 8, 11-20] prihvaćaju pretpostavke i načela koji su izneseni u ovim radovima. Ex-situ eksperimenti tijekom vremena samo usavršavaju eksperimentalni postupak i uvjete u kojima se membrane proučavaju, ne dovodeći u pitanje same postavke metode.

Od svih prethodno spomenutih metoda samo rijetke spominju pokretljivost i koncentraciju naboja [7, 8]. Zajednički problem metoda opisanih u radovima Schelenbach i dr [7] te Peckham i dr [8] je pretpostavka da izmjereni rezultati reflektiraju protonska svojstva membrane, a pokazano je da postoje problemi pri aktivaciji kod ex-situ mjerenja [21].

### 3. PREGLED DOSADAŠNJIH IN-SITU METODA

Ovisno o cilju istraživanja, impedancijske se metode mogu primjenjivati i in-situ. Cilj ex-situ istraživanja bi trebala biti karakteristika materijala, tj. membrane, dok će svrha in-situ istraživanja biti analiza cjelokupnog gorivnog članka ili povezane skupine gorivnih članaka za vrijeme rada. Do sada se pomoću in-situ metoda nisu istraživala mikroskopska svojstva kao pokretljivost ili koncentracija nosioca naboja. Glavna prednost in-situ metoda, u odnosu na ex-situ mjerenja, je sposobnost izoliranja doprinosa pojedinih komponenti gorivnog članka u ukupnim rezultatima. Korištenjem metode s četiri elektrode moguće je izolirati dio gorivnog članka koji se proučava tako da se na njega spoje dvije referentne elektrode.

Zawodzinski i dr [22] su napravili istraživanje kojem je cilj opisati svojstva membrane pri različitim sadržajima vode. Membrana se priprema i prokuha van gorivnog članka te se vagom određuje sadržaj vode. Nakon toga se stavlja u gorivni članak te se ispituje tijekom rada gorivnog članka. Pokazano je da vodljivost membrane raste s povećanjem sadržaja vode, kao što je pokazano na slici 3.1.

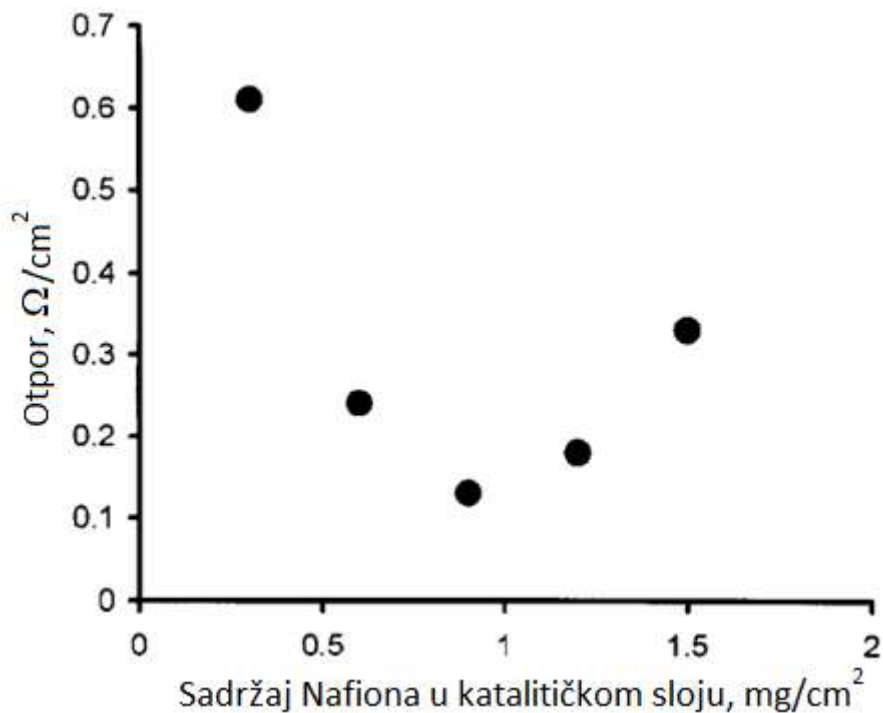


Slika 3.1. Ovisnost in-situ vodljivosti o sadržaju vode [22]

Ovaj rad je također zanimljiv jer je u njemu opisana razlika u maksimalnom sadržaju vode u membrani ako se ona nalazi u tekućoj i parnoj okolini.

U radu Springer i dr [23] pomoću impedancije se analiziraju svojstva gorivnog članka pri raznim eksperimentalnim uvjetima. U obzir se uzimaju utjecaji membrane, katalizatorskog sloja i difuzijskog sloja za dovod plinova na impedanciju. Između ostalog, zaključuje se da vlažnost ima utjecaj na nekoliko komponenti u članku, a ne samo na membranu.

Efekt spajanja Nafiona i katalitičkog sloja u gorivnom članku je predmet istraživanja kod Li i dr [24]. Impedancijska ispitivanja, čiji su rezultati pokazani na slici 3.2., pokazuju da se vodljivost membrane povećava kad sadržaj Nafiona u katalitičkom sloju raste, ali da pri većim sadržajima vodljivost pada. Pad se objašnjava padom protoka kisika na katodi.

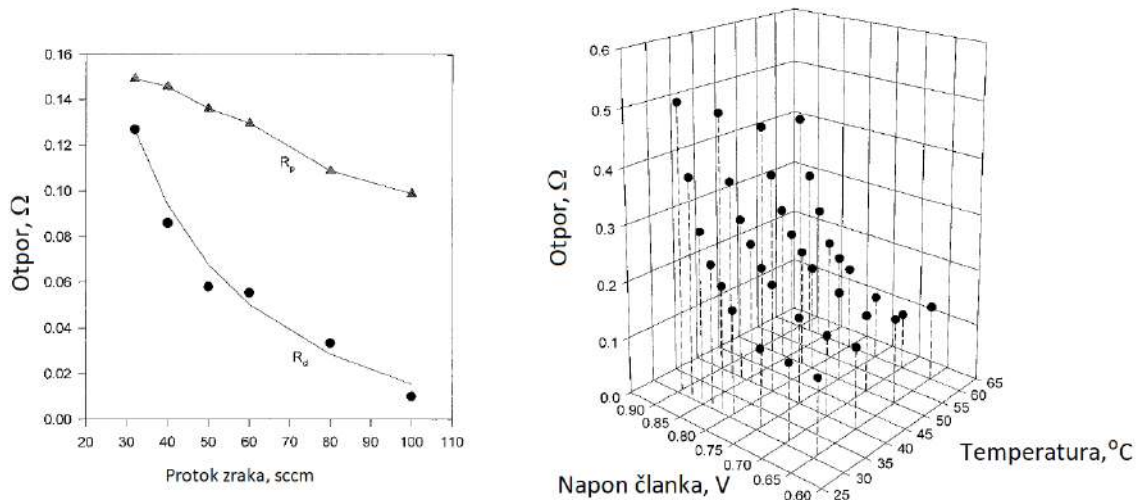


Slika 3.2. Ovisnost otpora članka o sadržaju Nafiona u katalitičkom sloju [24]

Heimerdinger i dr [25] su proučavali anizotropna svojstva membrane. Napravljena je testna membrana koja omogućuje mjerenje vodljivosti u smjeru kretanja protona tijekom rada gorivnog članka. Kako bi se povećala razina anizotropije dodavane su staklene pločice koje bi mijenjale oblik membrane. S povećanjem anizotropnosti, tj. suženju debljine opada i vodljivost.

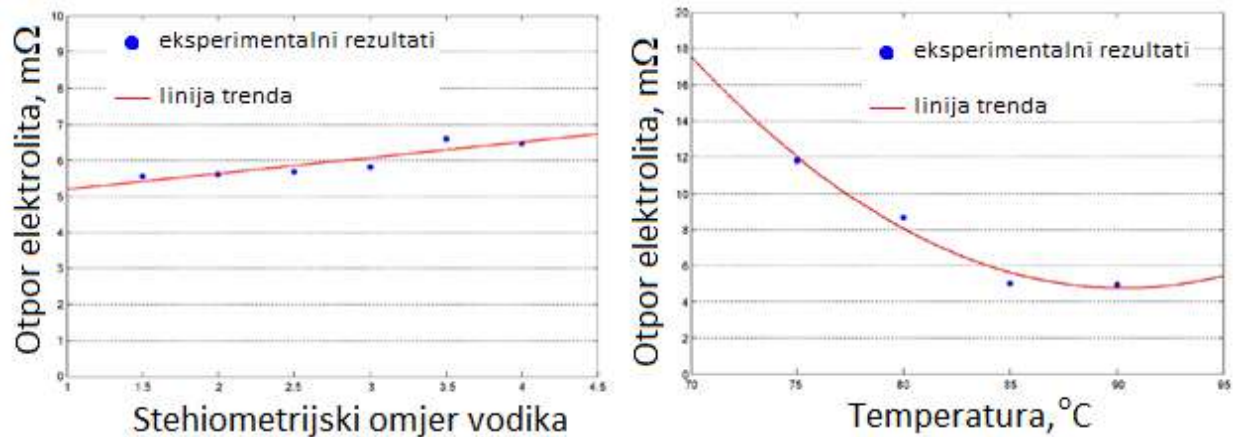
Analogno upotrebi EIS metode kod ex-situ proučavanja mogućih zamjena za Nafion, postoje inicijative koje razvijaju modele za in-situ istraživanje mogućih isplativijih zamjena [26]. U ovom radu [26] se pokušava razviti in-situ eksperimentalni postav kojim bi bilo lako proučavati materijale koji bi mogli zamijeniti Nafion.

Gorivni članak napajan s kombinacijom H<sub>2</sub>/zrak je predmet istraživanja opisanog u radu Ciureanu i dr [27]. Članak koji se proučava je prilagođen za upotrebu u malim sustavima i eksperimenti se provode pri sobnoj temperaturi i srednjoj vlažnosti. Također se koristi se prethodno opisana EIS metoda. Impedancijski spektar se analizira pri varijabilnoj vlažnosti i protoku plinova. Na Slici 3.3. su prikazani rezultati.



Slika 3.3. Otpor članka pri promjenjivom protoku zraka i temperaturi [27]

Elektrokemijska istraživanja su uzela u obzir i temperaturu plinova koji se dovode u gorivni članak i stehiometrijski omjer (slika 3.4.) [28]. Vodljivost, u odnosu na temperaturu, je proučavana i kod gorivnih članaka s metanolom [29]. Iznosi vodljivosti su slični kao kod članaka gdje se koristi vodik.



Slika 3.4. Otpor članka u ovisnosti o stehiometrijskom omjeru i temperaturi reaktanata [28]

Primjer in-situ metode koja proučava više vezanih gorivnih članaka je iznesen u istraživanju Tang i dr [30]. Ovdje su provedena in-situ mjerenja impedancije kod Nafion 112 membrane. U radu se, kao i u prethodnim in-situ radovima, ne povezuju izmjerena vodljivost i pokretljivost ili koncentracija nosioca naboja, a sam rad je fokusiran na utjecaj temperature na impedancijska mjerenja.

Fokus in-situ metoda je proučavanje utjecaja pojedinih komponenti gorivnog članka na njegov rad. U odnosu na ex-situ metode, aktivacija se postiže uobičajenim procesom u gorivnom članku gdje se na anodi od atoma vodika proton odvajaju i putuju kroz membranu, a na katodi zatim spajaju s kisikom. Zbog ovoga se rezultati in-situ mjerenja smatraju pouzdanijim i vrjednijim od

rezultata ex-situ mjerenja. Ako se nije postigla aktivacija, rezultati ex-situ metoda se odnose samo na karakteristiku materijala od kojeg je načinjena membrana.

Generalno, mišljenje je da in-situ metode imaju prednost pred ex-situ metodama. Eksperimentalni postav potreban za ex-situ metode je mnogo jednostavniji od in-situ postava, ali pouzdanost rezultata je upitna. Rezultati in-situ mjerenja smatraju se pouzdanijim i vrjednijim od rezultata ex-situ metoda, jer nema sumnje da su protoni nosioci naboja.

In-situ metode su se koristile još od početka devedesetih godina dvadesetog stoljeća [22, 23] i ti radovi predstavljaju temelj i za današnja istraživanja. S vremenom su metode uznapredovale i postale bitan alat za proučavanje gorivnog članka (npr. za dijagnosticiranje degradacije u članku [31, 32]). Ono gdje je potreban napredak je razumijevanje o tome kako se ponašaju koncentracija i pokretljivost protona dok gorivni članak radi. Kako bi se to ostvarilo potrebno je razviti neinvazivnu metodu koja bi omogućila ova saznanja.

## 4. ZAKLJUČAK

Dosadašnja istraživanja transporta nosioca naboja kroz Nafionsku membranu se mogu podijeliti u dvije skupine: ex-situ istraživanja i in-situ istraživanja. Ex-situ istraživanja podrazumijevaju Nafionsku membranu izvan gorivnog članka, dok se in-situ istraživanja bave membranom u gorivnom članku.

U oba navedena slučaja prevladavaju metode koje koriste impedanciju za istraživanje membrane ili cjelovitog gorivnog članka. Upitno je koliko su ex-situ metode pouzdane za opis protonskih svojstava sustava, jer nije moguće ostvariti kontroliranu aktivaciju u membrani. Iako su kompliciranija i tehnički zahtjevnija, in-situ mjerenja daju puno vrijednije i pouzdanije rezultate. Nedostatak dosadašnjih in-situ istraživanja je nemogućnost mjerenja mikroskopskih svojstava nosioca naboja, kao na primjer koncentracije ili pokretljivosti nosioca naboja.

Kako bi se još bolje istražilo ponašanje nosioca naboja u ex-situ i in-situ membrani, potrebno je razviti metodu koja će biti pouzdana, neće remetiti procese u membrani i članku te koja će moći na eksperimentalan način dati podatke o vrsti nosioca naboja, njihovoj koncentraciji i pokretljivosti.

Hallov efekt je standardna metoda u fizici čvrstog stanja koja se koristi za određivanje prirode nosioca naboja u metalu, poluvodiču ili elektrolitu. Eksperimentalni postupak koji bi, koristeći Hallov efekt, proučio ex-situ i in-situ membranu bi mogao biti koristan u istraživanju nosioca naboja u polimernoj membrani.



## LITERATURA

- [1] Placca L.; Kouta R.: “Fault tree analysis for PEM fuel cell degradation process modelling”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36 p12393-12405, 2011.
- [2] Frenette, G.; Forthoffer,: “Economic & commercial viability of hydrogen fuel cell vehicles from an automotive manufacturer perspective”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34. p3578-3588, 2009.
- [3] Spry, D. B.; Fayer, M. D.: “Proton Transfer and Proton Concentrations in Protonated Nafion Fuel Cell Membranes”; *Journal of Physical Chemistry B* Vol. 113, p10210–10221, 2009.
- [4] Spry, D. B. i dr.: “Proton Transport and the Water Environment in Nafion Fuel Cell Membranes and AOT Reverse Micelles”, *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 129. p8122-8130, 2007.
- [5] Moilanen, D.; Spry D. B.; Fayer, M. D.: “Water Dynamics and Proton Transfer in Nafion Fuel Cell Membranes”; *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, Vol. 24. p3690-3698, 2008.
- [6] Mohan, H.; Iyer, R.: “Photochemical behavior of Rhodamine 6G in Nafion membrane”; *Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 88. p41-45, 1992.
- [7] Schalenbach M. i dr.: “The influence of water channel geometry and proton mobility on the conductivity of Nafion” *Electrochim Acta* Vol. 214, p362-369, 2016.
- [8] Peckham T. J. i dr.: “Main-chain, statistically sulfonated proton exchange membranes: the relationships of acid concentration and proton mobility to water content and their effect upon proton conductivity”, *Journal of Material Chemistry*, Vol. 17. p3255–3268, 2007.
- [9] Sone Y.; Ekdine P.; Simonsson D.: “Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method”, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 143, p1254-1259, 1996.
- [10] Sumner J. J. i dr.: “Proton conductivity in Nafion 117 and in a novel bis [(perfluoroalkyl) sulfonyl] imide ionomer membrane”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145. p107-110, 1998.
- [11] Han J. i dr.: “Impedance Spectroscopy of Dielectric Relaxation in a Perfluorosulfonic Acid Ionomer Nafion Membrane”, *Journal of the Korean Physical Society* Vol. 72, pp. 476-479, 2018.

- [12] Blumenthal G.; Cappadonia M.; Lehmann M.: “Investigation of the proton transport in nafion® membranes as a function of direction, temperature and relative humidity” *Ionics*, Vol 2. p102-106, 1996.
- [13] Casciola M. i dr.: “On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity”, *Journal of Power Sources*, Vol. 162. p141-145, 2006.
- [14] Cánovas M. J. i dr.: “Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene: NMR and impedance studies”, *Journal of Membrane Science* Vol. 280. p461-469, 2006.
- [15] Bandara T. i dr.: “Mobile charge carrier concentration and mobility of a polymer electrolyte containing PEO and Pr4N + I<sup>-</sup> using electrical and dielectric measurements”, *Solid State Ionics*, Vol. 189. p63–68, 2011.
- [16] Müller F. i dr.: “Measuring the Proton Conductivity of Ion-Exchange Membranes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Through-Plane Cell”, *The journal of physical chemistry B* Vol 118, pp. 1102–1112, 2014.
- [17] Silva R.F; Mura F.; Pozio A.: “Solution-cast Nafion® ionomer membranes: Preparation and characterization”, *Electrochimica Acta* Vol. 49, pp. 3211-3219, 2004.
- [18] Devproshad P.; McCreery R.; Karan K.: “Proton Transport Property in Supported Nafion Nanothin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 161, pp. 1395-1402, 2014.
- [19] Nagao Y.: “Proton Transport Property of Nafion Thin Films on MgO(100) with Anisotropic Molecular Structure”, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* Vol. 10, pp. 114-116, 2012.
- [20] Dos Santos L. i dr.: “Proton Diffusion Coefficient in Electrospun Hybrid Membranes by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* Vol. 31, pp. 9737–9741, 2015.
- [21] Yuan X. i dr.: “AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review”, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 32. p4365-4380, 2007.
- [22] Zawodzinski T. A. i dr.: “Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 140. p1041-1047, 1993.
- [23] Springer T. E. i dr.: “Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 143. p587-599, 1996.

- [24] Li G.; Pickup P.: “Ionic conductivity of PEMFC electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 150. p745-752, 2003.
- [25] Heimerdinger P. i dr.: “A Novel Method for Humidity-Dependent Through-Plane Impedance Measurement for Proton Conducting Polymer Membranes”, *Membranes* Vol 9, pp. 62-78, 2019.
- [26] Al-Madani G.; Kailani M.; Al-Hussein M.: “Test System For Through-Plane Conductivity Measurements of Hydrogen Proton Exchange Membranes” *International journal of electrochemical science* Vol. 10. pp. 6465 - 6474, 2015.
- [27] Ciureanu M. Roberge R.: “Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105. p3531-3539, 2001.
- [28] Brunetto C.; Moschetto A.; Tina G.: “PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy” *Electric Power Systems Research*, Vol. 79. p17-26, 2009.
- [29] Tang Y. i dr.: “Temperature Dependent Performance and In Situ AC Impedance of High-Temperature PEM Fuel Cells Using the Nafion-112 Membrane”, *Journal of The Electrochemical Society*. Vol. 153. p2036-2043, 2006.
- [30] Prapainainar1 C.; Stuart M.: “Proton conductivity of Nafion® membrane in actual direct methanol fuel cell operation”, *Mediterranean Green Energy Forum 2013 (MGEF-13)* Vol. 2, pp. 31-35, 2013.
- [31] Pivac I.; Bezmalinović D.; Barbir F.: “Catalyst degradation diagnostics of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy” *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 43, pp. 13512-13520, 2018.
- [32] Halvorsen I. i dr.: “Electrochemical low-frequency impedance spectroscopy algorithm for diagnostics of PEM fuel cell degradation” *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 10, in press, 2019.

## POPIS OZNAKA I KARTICA

### Kratice:

EHM - electrospun hybrid membranes

EIS - Electrochemical impedance spectroscopy

ETFE-g-PSSA - poly(ethylenetetrafluoroethylene-graft-styrene sulfonic acid)

FRA - Frequency response analyzer

HIPS - High-impact polystyrene

HPTS - 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate

PEM - Proton exchange membrane

PEO - Polietilen oxide

R6G - rhodamine-6G

SEBS - poly(styrene-ethylene-butylene)

SPEEK – sulfonated poly(ether ether ketone)

sPI - sulfonated polyimide

### Oznake:

$\omega$  - kutna frekvencija [Hz]

$R_E$  - otpor membrane [ $\Omega$ ]

$Z_W$  - Warburgov element impedancije [ $\Omega$ ]

$R_{ct}$  - otpor na elektrodi [ $\Omega$ ]

$C_{dl}$  - kapacitet na elektrodi [F]

$\sigma$  - vodljivost [ $\text{Sm}^{-1}$ ]

$A$  - površina presjeka membrane [ $\text{m}^2$ ]

$d$  - udaljenost između elektroda [m]

$\mu$  - pokretljivost naboja [ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]

$q$  - naboj nosioca naboja [C]

$F$  - Faradayeva konstanta [ $\text{Cmol}^{-1}$ ]

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  - molarna gustoća vode [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

$\lambda$  - omjer broja molekula vode i sulfonske kiseline

$c_{\text{H}^+}$  - koncentracija nosioca naboja [ $\text{molL}^{-1}$ ]

$n_{\text{SO}_3}$  - broj  $\text{SO}_3$  skupina

## SAŽETAK

Ovaj rad se fokusira na područje transporta nosioca naboja u membranama koje se koriste u gorivnim člancima. Dosadašnjim istraživanjima dominiraju impedancijska mjerenja koja se izvode na membranama koje se mogu nalaziti van gorivnog članka (ex-situ) ili unutar funkcionalnog gorivnog članka (in-situ). Ex-situ metode su jednostavnije i iziskuju manje resursa, ali rezultati in-situ metoda su pouzdaniji. Ako se tijekom ex-situ mjerenja ne ostvari aktivacija procesa, mjerenja dobivena impedancijskim metodama ne reflektiraju protonska svojstva sustava. In-situ metode daju pouzdanije rezultate, ali ne mjere mikroskopske veličine sustava, kao što su pokretljivost i koncentracija nosioca naboja. Korisno bi bilo razviti metodu koja bi sa sigurnošću mogla eksperimentalno istražiti ponašanje nosioca naboja u ex-situ i in-situ postavima.

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

**POSLIJEDIPLOMSKI DOKTORSKI I STUDIJ STROJARSTVA**

**Kvalifikacijski ispit**

**IN-SITU I EX-SITU METODE ZA  
ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE I  
POKRETLJIVOSTI NOSIOCA NABOJA U  
NAFIONU**

**Ivan Poljak**

**Split, ožujak 2020.**