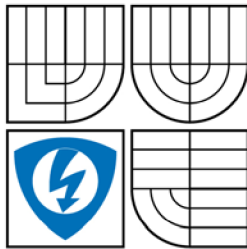


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

PALIVOVÉ ČLÁNKY H₂-O₂ S ANEXOVOU A BIPOLÁRNÍ MEMBRÁNOU

LOW TEMPERATURE FUEL CELLS H₂-O₂ WITH ANIONIC AND BIPOLAR MEMBRANE

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. PETER BARATH

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc

BRNO 2007

Bibliografická citace

BARATH P., Palivové články H₂-O₂ s anexovou a bipolární membránou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 130 s. Vedoucí doktorské práce Doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Palivové články H₂-O₂ s anexovou a bipolární membránou“ vypracoval samostatně pod vedením školitele disertační práce Doc. Ing. Marie Sedlařikové, CSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně dne 28. 8. 2008

.....

Ing. Peter Barath

Poděkování

Technologie a výsledné postupy uváděné v této práci vznikaly ve spolupráci s celou řadou organizací, kde bylo využíváno i jejich zázemí, techničtí pracovníci a kapacity laboratoří. Chtěl bych proto v následujících odstavcích velmi poděkovat:

- Svému vedoucímu disertační práce Doc. Ing. Marii Sedlařikové, CSc. za celkové vedení práce a všestrannou pomoc v průběhu celého mého studia
- Svému odbornému školiteli Prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za cenné rady při řešení vědecké práce a rady na cestě životem.
- Vědeckému kolektivu Ústavu anorganické chemie, zejména RNDr. J. Reiterovi PhD., Ing. I. Pasekovi CSc. a Ing. J. Velické.
- Vědeckému kolektivu Technické univerzity ve Vídni, Rakousko, zejména Dr. Gunterovi Fafílkovi.(staž 14 dní).
- Vědeckému kolektivu LEPMI Grenobl, Francie. (staž 2 měsíce)
- Kolektivu studentů Ústavu elektrotechnologie, zejména Bc. L. Chladilovi a J. Tichému
- A v neposlední řadě rodině, která mě podporovala při mém studiu.

Tato práce vznikala za podpory grantů:

- Výzkumný záměr project MSM 0021630516
- Ministerstvo životního prostředí VaV SN4/171/05
- Grantová agentura akademie věd č. 104/06/1471
- Akademi věd AV0Z40320502

Obsah

1 Úvod	1
1.1 Palivové články	4
1.1.1 Základní principy palivových článků H ₂ -O ₂	4
1.1.2 Termodynamické a kinetické parametry palivových článků	5
1.1.3 Palivové články s polymerním elektrolytem	11
1.1.4 Komponenty palivových článků	12
1.1.5 Reakce v palivových člancích H ₂ -O ₂	14
1.1.6 Elektrody pro palivové články typu PEM	17
Literatura	20
2 Cíle disertační práce	22
3 Experimentální metody	24
3.1 Elektrochemické metody	25
3.1.1 Cyklická Voltametrie	25
3.1.2 Rotační disková elektroda	29
3.1.3 Impedanční spektroskopie	30
Literatura	33
4 Iontoměničové membrány pro palivové články H₂-O₂	34
4.1 Teoretická část	35
4.1.1 Iontoměničové membrány	35
4.1.2 Membrány alkalického(anexového) typu	37
4.1.3 Membrány kyselého (katexového) typu	41
4.1.4 Membrána bipolárního typu	43
4.2 Experimentální část	47
4.2.1 Měření vodivosti iontoměničových membrán	47
4.2.2 Odolnost vůči uhličitánovým iontům	54
4.3 Zhodnocení	56
Literatura	58
5 Uhlíkové materiály pro palivové články H₂-O₂	59
5.1 Teoretická část	60
5.1.1 Uhlíkové materiály	60
5.1.2 Modifikace uhlíkových materiálů	61
5.1.3 Expandace grafitu	62
5.1.4 Příprava teflonovaných sazí	63
5.1.5 Drcení materiálu pomocí kulového mlýnu	63
5.2 Experimentální část	64
5.2.1 Měření vodivostí a náboje uhlíkových materiálů	64
5.2.2 Volba uhlíkového materiálu	64
5.2.3 Měření vlivu pojiva PTFE na vodivost	69
5.3 Zhodnocení	70
Literatura	72
6 Katalyzátory pro oxidaci vodíku v palivových člancích H₂-O₂	73
6.1 Teoretická část	74
6.2 Experimentální část	75

6.2.1	Měřicí aparatura RDE	75
6.2.2	1. Katalyzátor platina	77
6.2.3	2. Katalyzátor nikl-paladium	82
6.2.4	3. Katalyzátor Nikl	83
6.2.5	4. Katalyzátor Raney nikl	85
6.3	Zhodnocení	90
6.4	Literatura	96
7	Experimentální palivový článek H₂-O₂	97
7.1	Teoretická část	98
7.2	Experimentální část	104
7.2.1	Měření jednotlivých MEA struktur	104
7.3	Zhodnocení	108
7.4	Literatura	109
8	Závěr	110

1 Úvod

V průběhu posledních dekád bylo razantně zvýšeno úsilí v oblasti výzkumu zaměřeno na zlepšení a komerční aplikace „nové generace“ alternativních zdrojů elektrické energie „palivových článků“.

Koncepci prvního palivového článku vytvořil v r. 1839, britský soudce, vědec a vynálezce, sir William Robert Grove, který zjistil, že je možné vyrábět elektrickou energii procesem inverzním k elektrolýze vody. Jako indikátor generovaného elektrického napětí a proudu sloužila nádobka, ve které probíhala elektrolýza vody. Celé zařízení neprodukovalo dostatek elektřiny, aby bylo použitelné v průmyslu. V roce 1889 poprvé použili termín "palivový článek" (fuel cell) Ludwig Mond a Charles Langer, kteří se pokusili vytvořit funkční článek pracující se vzduchem a svítiplynem. Jako jiný zdroj se uvádí William White Jacques, který jako první použil kyselinu fosforečnou jako elektrolyt. Dr. Francis Thomas Bacon vyvinul v roce 1932 pravděpodobně první úspěšné zařízení s palivovým článkem - kyslíko-vodíkový článek používající niklové elektrody - levnější alternativu ke katalyzátorům Monda a Langera. Kyselý elektrolyt nahradil zásaditým (KOH), který pracoval stejně jako kyselý, ale neměl korozivní účinky na elektrody. V roce 1952 sestrojil Bacon se spolupracovníky 5kW systém s palivovým článkem. [2] Praktické aplikace palivových článků spadají do 60. let 20. století. V té době použila NASA palivové články vyrobené v Pratt & Whitney jako zdroj elektřiny pro vesmírné moduly Apollo. Tímto popudem byl nastartován intenzivní pokrok ve vývoji palivových článků v nejrůznějších zemích, jak na univerzitách a v laboratořích, tak i v průmyslu. V následujících dvou desetiletích slavil výzkum palivových článků mnoho úspěchů a v souvislosti s tím se začaly objevovat optimistické odhady, že by měly na světě převládat automobily poháněné výkonnými palivovými články a jejich uplatnění vzroste i v ostatních odvětvích.[1-10]

V současnosti jsou tři hlavní odvětví, kde se uplatňují palivové články

- mobilní aplikace
- přenosné zdroje energie
- stacionární systémy

U stacionárního využití je konkurence ostatních typů získávání energie podstatně větší (biomasa, solar, atd.). Lide mají sklon orientovat se dle ceny, proto se jim palivové články nejeví perspektivní .[11]

Přenosné PČ se stále více uplatňují i v aplikacích které jsou náročné, nejen na stabilitu zdroje elektrické energie, ale i na rozměry zdroje. Mobilní telefony, přenosné počítače, videokamery apod. [12,13,14]

Generátory a záložní zdroje palivové články v porovnání s tradičními generátory, které mění energii chemickou na mechanický pohyb a následně na elektrickou energii má účinnost cca 15 – 20%, jeho provoz je navíc doprovázen hlukem a zplodinami (CO₂, CO, SO_x, NO_x). Generátor využívající palivové články mění chemickou energii přímo v elektrickou a vykazuje oproti spalovacímu účinnost 50-60%, je navíc doprovázen pouze H₂O a tepelnou energií. Lze ho použít rovněž k výhřevu domů využitím odpadního vzniku tepla. Oblastí, kde lze předpokládat nutnost vývoje alternativního zdroje energie je automobilový průmysl. Dnes je většina automobilů i ostatních typů vozidel poháněna různými typy spalovacích motorů, zcela závislých na fosilních zdrojích. Rozšíření alternativních pohonů místo spalovacích je jistě do značné míry ovlivněno ekonomickými aspekty („rafinérská lobby“), přesto už většina významných automobilových výrobců představila v uplynulých deseti letech několik typů vozidel poháněných palivovými články. (Toyota, Honda, General Motors)[15]

Pro běžné používání jsou určeny vyráběná vozidla, která měla upravený pouze motor. S použitím palivových článků v automobilech souvisí především otázka bezpečnosti. Vzhledem k nutnosti mít stále zásobu vodíku je potřeba zaručit zejména dostatečnou odolnost tohoto zásobníku proti nárazům a možným dopravním nehodám.

Omezením dosavadních automobilů se u značné části jeví poměrně slabší výkon oproti dnes užívaným spalovacím pohonům. Maximální rychlosti na trhu dostupných osobních automobilů poháněných palivových článků je kolem 160 km/h.(Toyota Prius) což je rychlost dostatečná pro běžné užití, ovšem nedostatečné pro náročnější uživatele.

Podle výzkumů a odhadů techniků a managerů se jako nejperspektivnější oblasti pro investice jeví oblast přenosných malých palivových článků (Methanolové PČ) pro napájení notebooků, telefonů atd. Tato oblast prodělává v současnosti největší růst a očekává se že s postupující miniaturizací se trh bude nadále zvětšovat.

Oblast automobilů bude dříve nebo později donucena změnit dosavadní přístup. Přejít na jiný princip pohonu bude nevyhnutelný vzhledem k vyčerpatelnosti

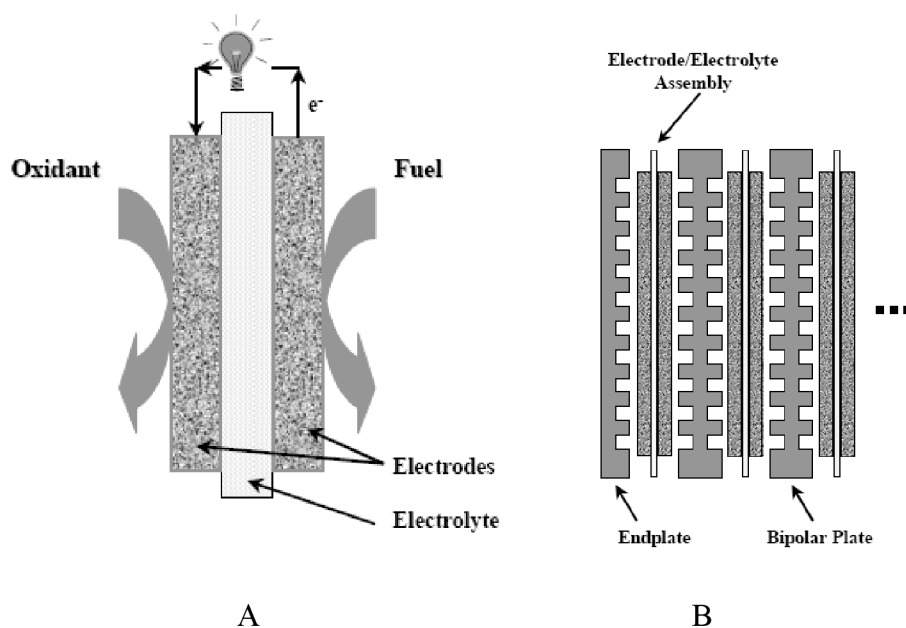
nerostných zdrojů. Jsou sice i další alternativní pohony, ale užití palivových článků se zatím jeví jako nejpravděpodobnější.[24]

Naší snahou je nalézt nové typy polymerních elektrolytů, nanostrukturovaných elektrodových materiálů vhodných pro aplikovaný výzkum palivových článků, které budou mít vysokou životnost a nízkou cenu.

1.1 Palivové články

1.1.1 Základní principy palivových článků H_2-O_2

Palivové články jsou považované za vysoce efektivní zdroj elektrické energie, který řadíme do skupiny elektrochemických zdrojů elektrické energie, jakými jsou baterie a akumulátory. Palivové články fungují jako zdroj s přímou přeměnou energie chemické na energii elektrickou při konstantním přívodu reakčního plynu. Předností tohoto zdroje je přímá přeměna chemické energie za vzniku energie elektrické. Odpadními produkty jsou voda a teplo.



Obr. 1: A- Nízkoteplotní palivový článek H_2-O_2 , B- zapojení ve „stacku“

Palivo je elektrochemicky oxidováno (oxidant: kyslík nebo vzduch) na vodu. Redoxní reakce je rozdělena na dvě poločlánkové reakce ke kterým dochází na katodě a anodě. Iontově vodivý elektrolyt (polymerní membrána) má funkci separátoru anody a katody. Palivový článek zajišťuje napětí s přímou elektronovou výměnou přes vnější elektrický obvod (zátěž). Na rozdíl od baterii, palivový článek neobsahuje vnitřní zásobník paliva, ale pracuje jako přímý konvertor energie chemické na energii elektrickou. Palivový článek tedy nezadržuje žádný elektrický náboj. V závislosti na přiváděném reakčním palivu, palivový článek představuje zdroj elektrické energie s velmi nízkou nebo nulovou produkcí škodlivých emisí. Velmi důležité při výstavbě zdrojů elektrické energie je jednoduché zapojení článků do série. Rozvod plynu je navržen jako systém malých kanálků, které kontinuálně rozvádějí plyn po celé ploše elektrody. Rozvodné kanálky jsou umístěny v proudovém sběrači (grafitová deska).

Výsledné napětí dosahuje hodnoty součtu jednotlivých článků v palivovém „stacku“. Hodnota výstupních parametrů je závislá na tlaku plynu, teplotě, vnitřním odporu a velikosti aktivní plochy článku. V současnosti může mít generátor tvořený palivovými články výkon stovky kilowatt resp. megawatt.[7]

V současnosti známe několik druhů palivových článků s různými typy elektrolytů.

Dělení palivových článků:

Tab. 1. Přehled základních typů palivových článků

NÁZEV ČLÁNKU	OZNAČENÍ	ELEKTROLYT	PRACOVNÍ TEPLOTA	VÝKON	ÚČINNOST
Alkalické palivové články	AFC	hydroxid draselný KOH	80-260 °C	400W až 100kW	60 – 70 %
Palivové články s kyselinou fosforečnou	PAFC	Kyselina fosforečná H ₃ PO ₄ (100%)	200 °C	do 10MW	~ 40 % (~85%)
Palivové články s polymerní membránou	PEMFC	Membrána s iontovou vodivostí	80 °C	50W až 75kW	~ 60 %
Přímo metanolové palivové články	DMFC	Membrána s iontovou vodivostí	40-130 °C	5W až 100kW	20 – 40 %
Palivové články s pevnými oxidy	SOFC	Stabilizovaný zirkonoxid (ZrO ₃ /Y ₂ O ₃)	800-1050°C	100kW až 100MW	45-55 %
Palivové články s roztavenými uhlíčitany	MCFC	Tavené karbonáty lithia, sodíku draslíku	600-750°C	10kW až 2MW	~ 55 %

1.1.2 Termodynamické a kinetické parametry palivových článků

Účinnost je limitována přeměnou energie v systému, která je řízená vnitřním spalováním závislým na Carnotově cyklu:

$$\eta = \frac{T_h - T_1}{T_h} \quad (1)$$

kde T_h nejvyšší hodnota teplota vstupního plynu a T₁ nejnižší hodnota tepla, např. výstup plynu. Spalovací motory obvykle představují zdroje energie s účinností menší než 40%. Palivové články jsou považovány za atraktivní alternativu, která není limitována Carnotovým cyklem.

Termodynamická kritéria palivových článků

Maximum elektrické energie dosažitelné palivovými články je omezeno velikostí vratného potenciálu E a velikostí náboje Q (Q=n.F). Velikost změny lze popsat z Gibbsovy volné energie:

$$W_{el} = \Delta G = -n.F.E \quad (2)$$

kde n je počet elektronů účastnících se reakce a F je Faradayova konstanta.

Jestliže všechny reaktanty a produkty jsou v rovnovážném stavu lze rovnici 2 přepsat do tvaru:

$$\Delta G = -n.F.E^0 \quad (3)$$

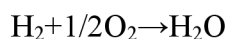
kde E⁰ je hodnota rovnovážného potenciálu.

Vratná reakce popsána Gibbs-Helmholzovým vztahem (1.4) popisuje korelaci mezi Gibbsovou volnou energií ΔG, entalpií ΔH a změnou entropie TΔS

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

kde ΔS⁰ a ΔH⁰ (standardní entropie a standardní entalpie) jsou známe veličiny uvedené v tabulkách obvykle při teplotě 298 K.

Pro palivové články platí reakce



Gibbsovou volnou energii vyjádřeno jako

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (5)$$

kde R je plynová konstanta, T teplota, p_x množství reaktantů a produktů účastnících se reakce. Nahrazení rovnic 2 a 3 rovnicí 5 získáme základní formulaci Nernstovy rovnice

$$\Delta G = \Delta G^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (6)$$

Potenciál E reakce při konstantním tlaku je závislý na teplotě. Z rovnic 2 a 4 můžeme teplotní závislost interpretovat jako

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{n.F} \quad (7)$$

Kinetické faktory v palivových článcích

Palivové články produkují značnou elektrickou energii při vysokém proudovém zatížení. Velikost napětí U klesá v závislosti na rostoucím proudu I v důsledku nevratných elektrochemických procesů. Tento děj nazýváme polarizací nebo přepětí článku.

Všeobecně jsou známy tři druhy polarizačních ztrát:

- ohmická polarizace μ_{ohm}
- koncentrační polarizace μ_{konc}
- aktivační polarizace μ_{akt}

Ohmická polarizace

odpor je závislý na migraci iontů v iontově vodivém elektrolytu a pohyblivost elektronů lze tedy vyjádřit vztahem

$$\mu_{ohm} = I \cdot R \quad (8)$$

kde I je proud a R je odpor (vztaženo k elektronům, iontům a kontaktnímu odporu)

Koncentrační polarizace

vzniká ve vysoce reakčním prostředí, kde reaktanty jsou rychle spotřebovávány a koncentrační profil je vytvořen mezi koncentrací reaktantů na povrchu (C_s) a uvnitř (C_b) elektrody. Funkci palivového článku ovlivňují polarizační ztráty a vysoká proudová hustota. Transport reaktantů k povrchu elektrody je limitován difúzí v pórech a velmi rychlou spotřebou reaktantů. Obvykle transport částic můžeme vyjádřit z I. Fickova zákona popisujícím difúzi

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D (C_b - C_s)}{\delta} \quad (9)$$

kde D je difúzní koeficient a δ je tloušťka difúzní vrstvy. Limitní proud (i_L) vyjadřuje maximální reakční transport reaktantů k povrchu elektrody, kde jsou všechny reaktanty spotřebovávány okamžitě, tj. $C_s = 0$

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_b}{\delta} \quad (10)$$

Koncentrační polarizace je definovaná jako rozdíl mezi rovnovážným potenciálem kde $C_s = C_b$ (E_{CB}) a rovnovážným potenciálem kde $C_s < C_b$ (E_{CS}). Kombinací Nernstovy rovnice s rovnicí 1.9 a 1.10 získáváme

$$\eta_{konc} = \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{C_S}{C_B} = \frac{R.T}{n.F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (11)$$

Aktivační polarizace

Tato polarizace hraje významnou roli v případě, kde reakční rychlost na povrchu elektrody je omezená pomalou kinetikou reakcí. Tento proces chemické reakce je závislý na překonání aktivační bariery. Bariera závisí na elektrodovém materiálu (elektrokatalyzátoru). Reakce je závislá na adsorpci/desorpci reaktantů, přenosu elektronů skrze dvojvrstvu a přirozeně na elektrodovém povrchu (drsňý nebo hladký). Aktivační polarizace je popsána Tafelovou rovnicí:

$$\eta_{akt} = \frac{R.T}{\alpha.n.F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (12)$$

kde α je transportní koeficient a i_0 je výměna proudové hustoty. Rovnici 12 můžeme tedy psát

$$\eta_{akt} = a + b.\log i \quad (13)$$

kde $a = (-2.3RT/\alpha nF).\log i_0$ a $b = 2.3RT/\alpha nF$. Když vyneseme η_{akt} proti $\log i$ do grafu, mluvíme o Tafelové přímce, s vynesením proměnných a a přímka b , mluvíme o Tafelově přepětí. Např. Tafelovo přepětí o hodnotě 100mV/dekádu značí zvýšení přepětí o 100mV. Z této úvahy je zřetelné, že je žádoucí hledat a zkoumat elektrokatalyzátory, které mají Tafelovo přepětí co nejnižší.

Elektrodová polarizace

Polarizace na anodě (katodě) je dána kombinací aktivační a koncentrační polarizací. Proudová tok v palivovém článku je výsledkem zvyšujícího potenciálu na anodě a snižujícím potenciálem na katodě. Anodické (katodické) napětí je vysvětlováno vratným elektrodovým potenciálem, který se zvyšuje (snižuje) elektrodovou polarizací, tj.:

$$\eta_{anoda/katoda} = \eta_{akt,a/c} + \eta_{konc,a/c} \quad (14)$$

$$U_{anoda/katoda} = E_{anoda/katoda} \pm |\eta_{anoda/katoda}| \quad (15)$$

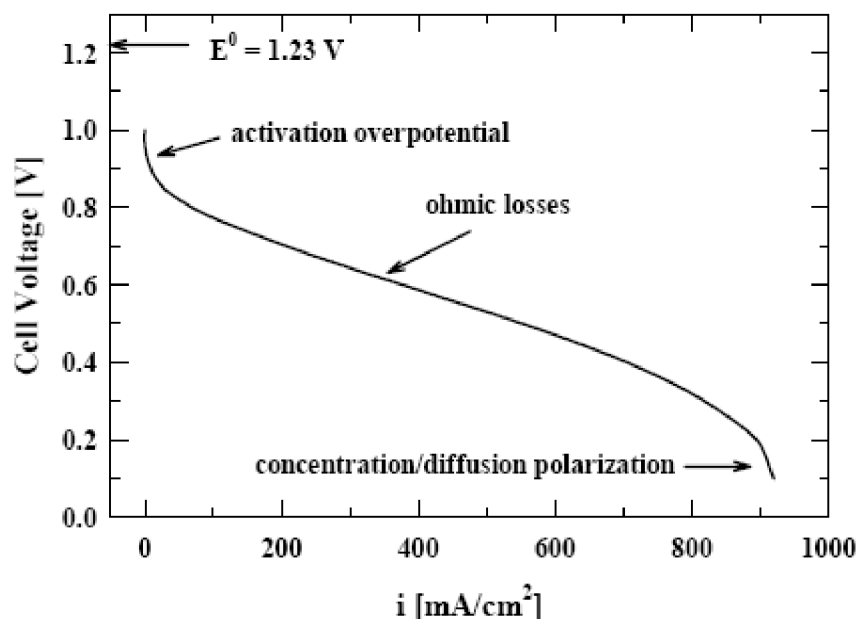
Napětí článku

Přepětí palivového článku, U_{ci} je dáno rozdílem mezi napětím anody a katody snižující ohmickou polarizací článku

$$U_{\text{ci}} = U_{\text{katoda}} - U_{\text{anoda}} - R.I \quad (16a)$$

$$U_{\text{ci}} = E_{\text{katoda}} - |\eta_{\text{katoda}}| - (E_{\text{anoda}} + |\eta_{\text{anoda}}|) - R.I \quad (16b)$$

Rozdíl polarizačních ztrát je obvykle přisuzován rozdílu charakteristických vlastností V-A křivky palivového článku.



Obr. 2: V-A charakteristika průběhu palivového článku

Se zvyšující teplotou reakční rychlost a přenos částic se zvyšuje, rezistivita elektrolytu klesá a náchylnost na nečistoty roste. Vliv koroze, otrávení katalyzátoru a degradace elektrolytu roste s teplotou velmi rapidně.[2,9,12]

Teplotní účinnost η_{Th}

Maximální možná energie, kterou lze získat z paliva hořením (tepelná energie) se nazývá entalpie (H). Maximální možná elektrická energie získaná elektrochemickou reakcí v palivovém článku je definována Gibbsovou volnou energií. Vztah mezi těmito veličinami udává rovnice 17, kde ΔH je celková tepelná energie uložená v palivu, T je termodynamická teplota, ΔS reprezentuje tu část entalpie, která je při dané teplotě vázaná a nelze ji přeměnit na práci. ΔG je energie, kterou lze přeměnit na práci (Gibbsova volná energie).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17)$$

Maximální teoretická elektrická účinnost palivového článku se určí z celkové energie uchované v palivu a z volné Gibbsovi energie podle vztahu 18

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \quad (18)$$

V reálných podmínkách je účinnost palivového článku nižší. Ztráty v článku jsou ve formě tepelné energie. To se v některých systémech využívá tzv. *kogenerací*. Využití může být ve formě parních turbín, vytápění apod. Tím se zvýší účinnost systému s palivovým článkem.

Napěťová účinnost

Napěťová účinnost je dána relací mezi aktuálním napětím článku U a vratným potenciálem E

$$\eta_V = \frac{U}{E} \quad (19)$$

Proudová účinnost

Faradayická účinnost η_F je popsána následovně

$$\eta_F = \frac{I}{n_i \cdot F \cdot v} \quad (20)$$

Kde n_i změna valence v závislosti na elektrochemické reakci a v je rychlost (mol/s) spotřebovávání reakčních látek. Produkt ($n_i \cdot F \cdot v$) je hodnota teoretického proudu za předpokladu, že se všechny reaktanty účastnily reakce. Za tohoto předpokladu mluvíme o účinnosti 100%. Proudová účinnost μ_I je kombinací Faradické účinnosti a spotřeby reakčního plynu U . Za předpokladu, že plyn prochází celým systémem palivového článku a je spotřebováván elektrochemicky.

$$\eta_I = \eta_F \cdot U \quad (21)$$

V palivovém článku je Faradayická účinnost obvykle velmi blízko hodnotě 100%. Hodnota proudové účinnosti je ovlivněna spotřebou reakčního plynu.

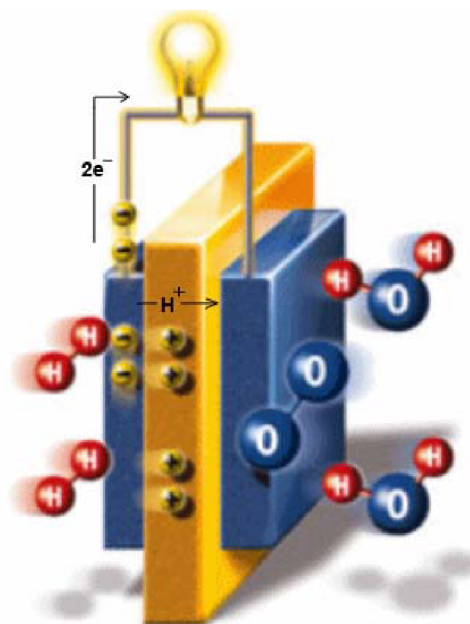
Elektrochemická účinnost ϵ_E

Elektrochemická účinnost je kombinací teplotní, napěťové a proudové účinnosti. Popisuje účinnost spalování reakčního plynu v elektrochemickém zdroji.

$$\eta_E = \eta_{Th} \cdot \eta_U \cdot \eta_I = \eta_{Th} \cdot \eta_U \cdot \eta_F \cdot U \quad (22)$$

1.1.3 Palivové články s polymerním elektrolytem

Tyto články označujeme jako články typu PEM (polymer electrolyte membrane), kde je palivem vodík převáděný k elektrodě jako palivo (resp. články methanolové, kde je palivem methanol)

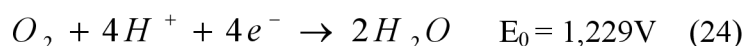


Obr. 3: Palivový článek H₂-O₂ typu PEM¹

Na anodu přivádíme čistý vodík H₂, který se rozkládá (spaluje/oxiduje) za přítomnosti katalyzátoru dle následující rovnice:



Elektrony e⁻ a vodíkové kationy H⁺, které jsou výsledkem oxidace vodíku, jsou odváděny ke katodě. Elektrony procházejí přes vnější elektrický obvod. Na kladné elektrodě elektrony reagují s kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru dle rovnice:



Tato reakce je exotermická a vzniká při ní voda, která zvlhčuje polymer a udržuje článek na pracovní teplotě.

Celková reakce v PEM článcích je:



¹ http://www.enviros.cz/palivove_clanky/1_palivove_clanky.html

1.1.4 Komponenty palivových článků

Jádrem každého palivového článku je struktura membránového uspořádání elektroda-elektrolyt (MEA) a přídatné komponenty (proudový sběrač a desky rozvodu plynu aj.)

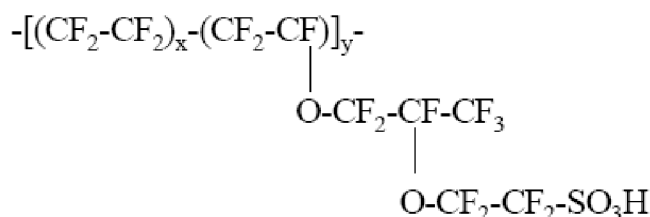
Polymerní elektrolyty

Polymerní membrána je vysoce plněný polymer, složený z velmi jemně mletých polymerních částic s funkčními skupinami o tlošťce 25 do 200 μm.

Polymerní membrány pro správnou činnost vyžadují přítomnost vody, která zajišťuje iontovou vodivost. Vodíkové ionty se pohybují společně s molekulami vody v průběhu výměnné iontové reakce. Přítomnost vody zajišťuje zvlhčováním plynů, vstupujících do reakce.

Mezi vlastnosti membránami patří dobrá mechanická pevnost, chemická stálost, nízká hmotnost, chemická netečnost vůči katalytickým materiálům a vysoká životnost.

Jedním z neznámějších a nejvíce komerčně využívaných iontově selektivních polymerů je membrána Nafion[®] distribuovaná firmou DuPont (Wilmington DE, USA).



Obr. 4: Strukturní vzorec membrány Nafion

Alternativou je např. BAM distribuována firmou Ballard (Ballard Advance Materials Corporation) nebo Paul Scherrer Institut.[26]

Katalyzátory a elektrody

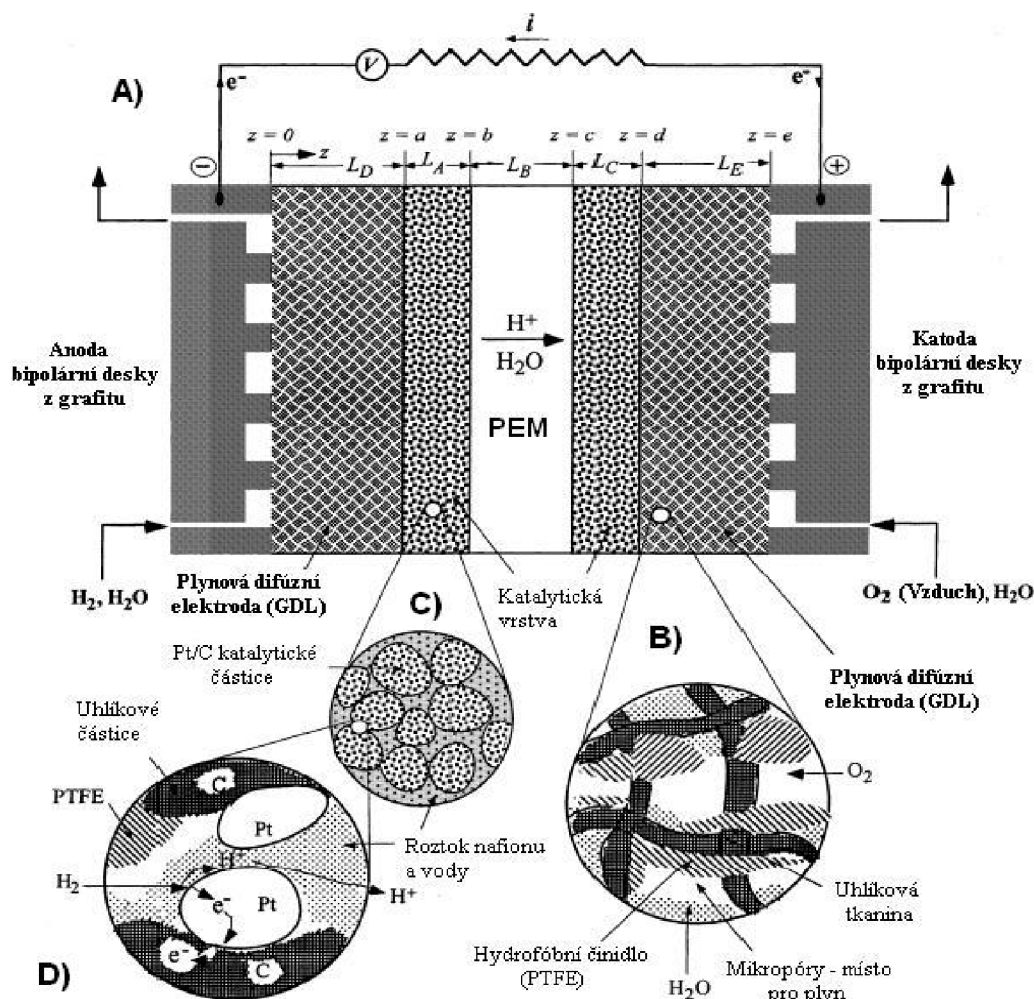
Elektroda se skládá za dvou vrstev:

Difúzní elektroda (**G**as **D**iffusion **L**ayer – GDL) se obvykle používá uhlíkový papír nebo uhlíková tkanina. Úkolem GDL je:

- zajistit přívod plynu z bipolárních desek ke katalytické vrstvě.
- odvod vzniklé vody při reakci
- udržení určitého množství vody na povrchu membrány.

Příliš mnoho vody blokuje elektrochemickou reakci, naopak nedostatek vody snižuje iontovou vodivost membrány.

Pro zajištění hydrofóbních vlastností, může být uhlíkový papír nebo tkanina poteflonovaná. Struktura GDL je znázorněna na obr.5. Zobrazuje vlákna grafitu částečně potažena teflonem.



Obr. 5: Vnitřní struktura článku typu PEM

Katalytická vrstva je část elektrody palivového článku, v níž probíhá elektrochemická reakce. Je to místo tří-fázového rozhraní, kde do styku přichází plynná fáze (vodík H_2 na anodě, popř. kyslík na katodě), pevná fáze katalyzátoru a kapalná fáze roztoku H_2O a ionomeru (nafion). Je to klíčová vrstva pro účinnost elektrochemické reakce a proto je nutné zajistit co největší kontaktní plochu těchto tří fází pomocí zvýšené pórizity. Pro tuto vrstvu se stále hledají co nejefektivnější grafitové nanostruktury ať už použitím sazí, uhlíkových nanotrubic, nebo jiných forem amorfního uhlíku, přičemž cílem je dosáhnouti co největší kontaktní plochy tří-fázového rozhraní.

Přídavná zařízení

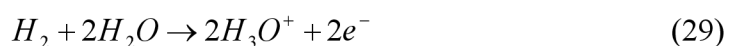
Proudové sběrače jsou obvykle grafitové desky, které také zajišťují kontinuální přívod plynu po celé ploše aktivní vrstvy. Desky jsou dobře elektricky i tepelně vodivé, chemicky inertní a mají nízkou hmotnost. Pro propojení více článku v sériové zapojení používáme tzv. bipolární desky, které tvoří spojovací člen v palivovém stacku. Pro provoz palivového článku jsou zapotřebí i další přídavná zařízení jako zdroj plynu (tlaková láhev nebo metalhydridový zásobník), kompresor, plynové hospodářství (směšovače plynu, plynové kontroléry, rozvodné hadice, ventily), teplotní management (teplotní čidla, regulátory) a výstupní elektrické zařízení (regulátor výstupního proudu, sběrnice dat, PC, usměrňovač, převodník napětí). [18,19]

1.1.5 Reakce v palivových článcích H₂-O₂

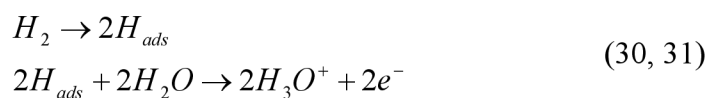
Tato kapitola popisuje mechanismy reakcí na anodě (oxidace vodíku) a reakcí na katodě (redukce kyslíku). Výklad je zaměřen na procesy v kyselém a alkalickém prostředí s různými typy katalyzátorů.

Oxidace vodíku (The Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)

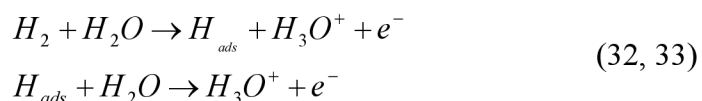
Reakce oxidace vodíku rozlišujeme na dva reakční mechanismy Tafel-Volmerův mechanismus a Heyrovského-Volmerův mechanismus



Tafelův-Volmerův mechanismus



Heyrovského-Volmerův mechanismus



Jednotlivé mechanismy jsou závislé na typu elektrolytu a katalyzátorech (krystalografická orientace a velikost částic). Oxidace vodíku na Pt(110) dochází k Tafel-Volmerovu mechanismu v kyselém i alkalickém prostředí, kdežto na Pt(100) v kyselém prostředí se jedná Heyrovského-Volmerův mechanismus a v alkalickém

Tafel-Volmerův mechanismus. Proces oxidace vodíku je v kyselém prostředí velmi rychlý a aktivační ztráty jsou zanedbatelné u Pt jako katalyzátor. (i v případě velmi malého množství Pt). Problémem je čistota reakčního plynu (H₂). Pokud není vodík dostatečně čistý (podíl CO) dochází k otrávení katalytické vrstvy.

Jednou z možností jak tomuto problému lze zabránit je použití většího množství katalyzátoru v elektrodové hmotě. Tato varianta je ovšem ekonomicky neperspektivní. Důležité jsou i provozní podmínky palivového článku, jako použití vzduchu či zvýšení provozní teploty článku. Tyto podmínky zvyšují odolnost katalyzátorů vůči CO.

Za několik posledních dekád byly vyvinuty nové typy katalyzátoru, které vykazují vyšší odolnost. Jedná se slitiny Pt, jakými např. jsou Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Mo, Pt-Re, Pt-Sn nebo Pt-Ir. Další možností je vytvoření směsných katalyzátorů s oxidy kovů, jako např. CoMoO₄, MoO₂ nebo WO_x. V současnosti se jeví, jako nejperspektivnější materiál slitina Pt-Ru.[27,28]

Redukce kyslíku (The Oxygen Reduction Reaction, ORR)

Redukční mechanismus kyslíku je závislý na velikosti pH. Rovnice 1.34 a 1.37 je mechanismus v kyselém prostředí.

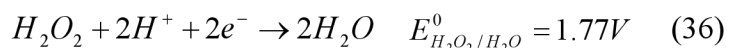
Přímá redukce



Nepřímá redukce



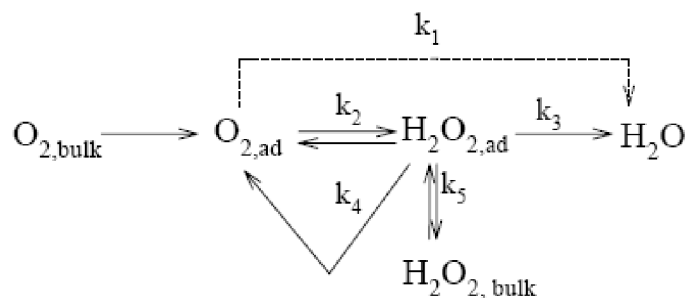
Následně dochází další redukci



nebo probíhá chemický rozklad

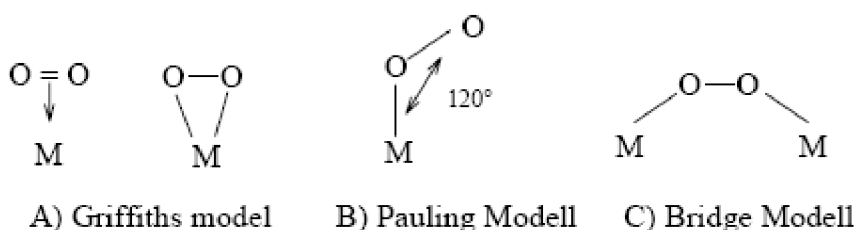


K redukci kyslíku dochází přímým i nepřímým mechanismem. Následně dochází i k rozkladu peroxidu vodíku. Tyto mechanismy jsou popsány několika reakčními modely. Jeden z mechanismů je popsán Wroblowem a Bagotskijm. Schéma rozdílů mezi předadsorpční mechanismem redukce kyslíku přímou čtyř elektronovou výměnou vzniku vody popisuje mechanismus (k₁) nebo vznik H₂O₂ mechanismus (k₂) a následné redukce mechanismus (k₃). Rozkladný chemický mechanismus H₂O₂ na H₂O a O₂ (k₄) nebo desorpce v roztok (k₅)



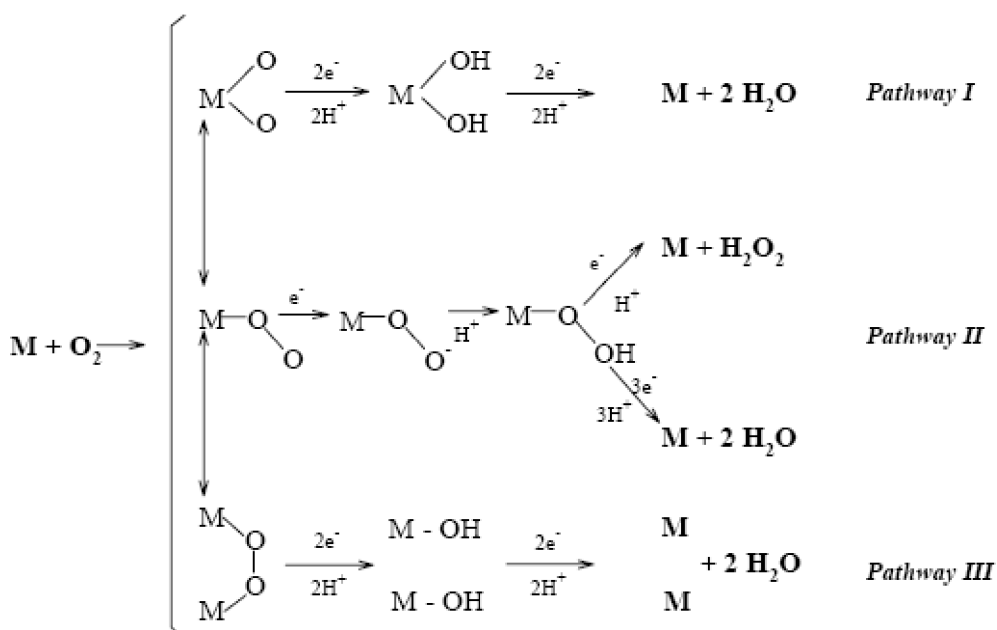
Obr. 6: Schéma ORR mechanismus Wroblowa

Rozdíly mezi jednotlivými mechanismy můžeme interpretovat jako důsledek mezi adsorpčními stavy.



Obr. 7: Modely orientací kyslíku

Paulingův model je neměnný, zaostává stále ve své orientaci. Pro dvou elektronovou ORR platí cesta II. Za vzniku H₂O₂. Pro čtyř elektronovou ORR platí reakční cesty I a III. Vztahuje se k modelům Griffithsově a Bridge, kde dochází k oboustranné adsorpci za rozkladu O₂. [16,17,18]



Obr. 8: Reakční mechanismy kyslíku

V palivovém článku je žádoucí dosáhnout reakčního mechanismu čtyř elektronové výměny, který je ovlivněn čistotou plynu a katalyzátorem. Při dvou elektronové výměně dochází ke vzniku H₂O₂, která zvyšuje možnost degradace polymerního elektrolytu a vysoké polarizační ztráty 0.3 až 0.4 V.

1.1.6 Elektrody pro palivové články typu PEM

Jak už bylo výše zmíněno, struktura MEA je považovaná za základ palivového článku. Elektrochemické procesy probíhají v tzv. třífázovém rozhraní, kde reaktanty, polymerní elektrolyt a katalyzátor jsou v přímém kontaktu. [2]

Difúzní elektrodová vrstva

Úkolem této vrstvy je kontinuálně rozvádět reakční plyn po celé ploše aktivní elektrody. Tato vrstva zajišťuje i vodní hospodářství, kdy zajišťuje zvlhčování struktury MEA tím způsobem, že zabraňuje vzlínání vlhkosti směrem od aktivní vrstvy.

V současnosti jsou dva nejrozšířenější materiály které se používají.

- Uhlíková tkanina
- Uhlíkový papír

Tyto materiály se odlišují velikostí pórů a mírou impregnace PTFE.[27]

Vodivá (katalytická) elektrodová vrstva

Vývoj katalyzátorů pro palivové články byl započat již před desítkami let. Jako nejvhodnější se ukázaly materiály drahých kovů, které vykazují vysoce katalytický účinek. Tyto katalyzátory jsou aplikovány do aktivní katalytické vrstvy palivového článku. Již dříve, než byla vyvinutá technologie MEA, byla zkoumána a průmyslově vyráběna tzv. platinová čerň.² Platinová čerň obsahuje velmi jemnozrnný mletý platinový prášek vyrobený z hexachloroplatičitanu amonného (NH₄)₂[PtCl₆]. Materiál může obsahovat i jiné vzácné kovy. Za posledních dvacet let došlo až desetinasobnému snížení množství obsahu katalyzátoru. Snížení bylo dosaženo vytvořením katalyzátoru o velikosti částic 5nm. Tím došlo k výraznému zvýšení aktivní plochy katalyzátoru. V současnosti je katalyzátor vylučován ve formě solí na uhlíkovou matici.³ Uhlíková matrice vykazuje vysokou poróznost, agregaci částic a rozvinutou strukturu. Jako pojivová složka elektrody se používá teflon (PTFE) s 8-14 hm% vztaženými k aktivní hmotě. Tento materiál má vysoké hydrofobní vlastnosti a je chemicky inertní. Pro

² Vesmírný program GEMINI

³ Komerčně vyráběné elektrody obsahují cca. 0.6 mg/cm² platiny a o měrném povrchu 672cm²_{Pt}/g

zvýšení vodivosti materiálu a vytvoření dobrého kontaktu mezi aktivní elektrodou a polymerní membránou se používá ionomer. Ionomer lze buď přímo vmíchat do aktivního materiálu nebo ho nanést sprejováním na elektrodu.[23]

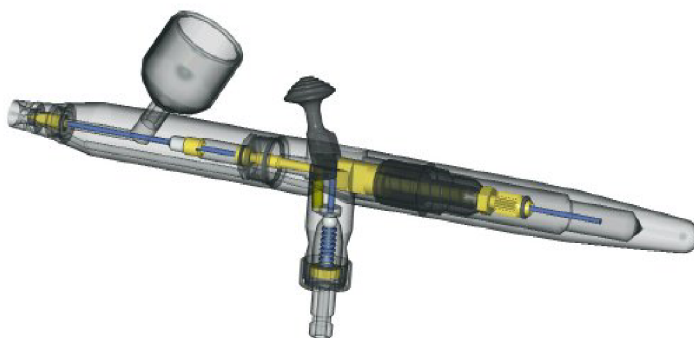
Aplikace nanášen elektrodových vrstev na membránu

Nanášení vrstev pomocí spreje

Sprejování (airbrush), je technika nanášení barvy nebo inkoustu na povrch materiálu za použití plynové pistole.

Jako inkoust se používá poplatinovaný uhlíkový prášek rozpuštěný ve vodě a isopropanolu s přídavkem teflonu, který se sprejuje na suchou membránu.

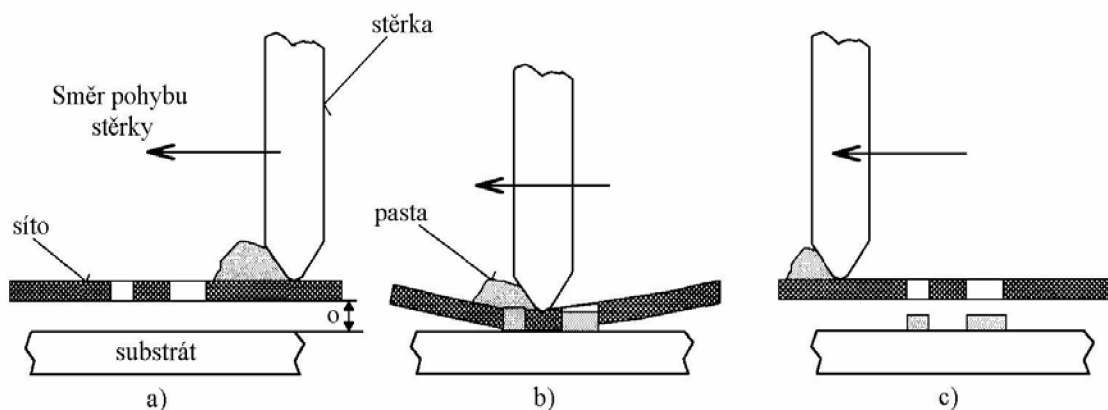
Nevýhodou této metody je určitá nerovnoměrnost nanesené vrstvy při ručním sprejování v důsledku nedokonalosti lidského faktoru. Vzniká také tzv. overspray neboli nanesení části inkoustu mimo efektivní plochu membrány čímž rostou náklady hlavně při použití drahých kovů jako katalyzátoru. Tomu jde do jisté míry zamezit použitím souřadnicového zapisovače (plotter). Další nevýhodou nejen této metody, ale i všech metod kde se používá kapalný inkoust, je botnání membrány při kontaktu s inkoustem. To má při vysoušení za následek tvorbu nerovnoměrných vrstev.



Obr. 9: Modelářská pistole pro nanášení vrstev sprejem

Nanášení vrstev pomocí sítotisku

Princip sítotisku je schematicky znázorněn na obr.10. Nad podložkou je ve vhodné vzdálenosti umístěna zamaskovaná síťka. Inkoust se nanese na horní plochu síta a je protlačován otvory v sítu stěrkou na podložku. Stěrka při svém pohybu jednak před sebou hrne inkoust a zároveň prohýbá síto. Stěrka tlačí síto do kontaktu s podložkou a tím se přenáší vzor.



Obr. 10: Princip sítotisku

Inkoust používaný při sítotisku má větší hustotu a větší viskozitu, než inkoust používaný při metodě airbrush.

Výhodou sítotisku je, že se dá přesně určit množství inkoustu, který se bude deponovat. Na sítu jdou tvořit motivy, takže nehrozí nanesení mimo efektivní plochu membrány, dají se tvořit nenanesené body např. pro vrtané otvory.

Nanášení vrstev pomocí suchého sprejování

Proces spočívá v nanesení vysušeného katalytického prášku (Pt/C + PTFE + nařion) přímo na membránu pomocí rozprašovače (dry spraying). Ačkoli je přilnavost prášku na membránu dostatečná, následuje lisování membrány s GDL (uhlíkovou tkaninou nebo papírem) pomocí horkého válce (rolling) nebo lisování při zvýšené teplotě pomocí lisu, z důvodu dosažení lepšího elektrického a iontového kontaktu. Pomocí této techniky lze dosáhnout velmi rovnoměrného nánosu katalytické vrstvy s tloušťkou méně než 5 μ m.

Nanášení vrstev metodou decal

Katalytická vrstva se vytvoří nejprve na teflonové fólii (např. pomocí airbrush nebo sítotisku), která slouží dočasně jako nosný substrát. Katalytická vrstva se potom lisováním při teplotě kolem 130°C nechá otisknout na membránu a teflonová fólie se odloupne. Touto metodou se obchází problém bobtnání membrány při styku s tekutinou. V posledním kroku se membrána ponoří do kyseliny sírové H₂SO₄ a následně se propláchnou deionizovanou vodou. [20]

Literatura

- [1] VONDRÁK, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M., BARATH, P. Hlad po energii In 26. Nekonvenční zdroje elektrické energie, Tachlovice 2005. 26. nekonvenční zdroje elektrické energie. Brno: Česká elektrotechnická společnost, 2005, s. 7 - 13, ISBN 80-02-01761-7
- [2] W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, Eds., Wiley, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, Vol. 1-3, New York (2003).
- [3] <http://www.fuelcells.org>
- [4] Zdroj z: <http://www.fuelcells.com>
- [5] J. Balajka, Vodík a jiné nové nosiče energie, Nakladatelství technické literatury Praha, 1982
- [6] Cenek, M. a kol.: Akumulátory od principu k praxi, FCC PUBLIN, 2003
- [7] V. S. Bagočij – A. M. Skundin: Elektrotechnické zdroje proudu, 1981
- [8] A. Český, J. Křepinský, V. Cívín, M. Bleha, J. Čejková, M. Malý, J. Vích, J. Pavelka: ČEA – Progresivní technologie pro ekologickou výrobu energie, říjen 2003
- [9] A.K. Barnard, Teoretické základy anorganické chemie, Nakladatelství technické literatury, Praha 1975
- [10] Advances in Chemistry Series 47 edited R.F. Gould, Fuel cells systems, American Chemical Society, 1965
- [11] Advances in Chemistry Series 90 edited R.F. Gould, Fuel cells systems II, American Chemical Society, 1969
- [12] K. Kordesch, G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, Weinham, New York, Basel, Cambridge, VCH, 1996
- [13] Darnell Group Inc., Fuel Cells for Portable Power: Markets, Manufacture and Cost, US Fuel Cell Council, California, USA 186str.
- [14] EG&Technical Services Inc., Fuel Cell Handbook (Seven Edition), US Department of Energy, West Virginia, USA 2004, 426str.
- [15] J. Milliken, Fuel Cells-Green Power, Los Alamos National Laboratory, Office of Advance Automotive Technologies, US Department of Energy, 1999
- [16] T.A. Turney, Oxidation Mechanism, London 1965
- [17] M. Ardon, Oxygen, New York, 1965
- [18] J.P. Hoare, The electrochemistry of Oxygen, New York 1968
- [19] <http://www.education.land.gov/resources/fuelcells>
- [20] V. Sarid, U. Pal, Development of Hot Pressing as a Low Cost Processing Technique for Fuel Cell Fabrication, 2003
- [21] Tiax LLC, Availability and Economics for PEMFC Commercialization, US Department of Energy, 2003, 101str.
- [22] US Department of Energy, US Department of Transportation, Hydrogen Posture Plan, an Integrated Research, Development and Demonstration Plan, 2006
- [23] Breakthrough Technologies Institute Inc., Fuel Cells at Crossroads, 2003, 56str.
- [24] B. Horák a kol., Studie pohonu mobilních prostředků s palivovými články, Ostrava 2005
- [25] Breakthrough Technologies Institute Inc., Fuel Cell Vehicle Word Survey 2003, Washington DC, 2004
- [26] <http://www.dupont.com/fuelcells/products/nafion.html>

- [27] H. A. Liebhafsky, E. J. Cairns, Fuel cells and fuel batteries, John Wiley & Sons Inc., USA 1968
- [28] L.G. Austin, The Electrochemical Theory of Fuel Cells, Prentice-Hall Inc., 1968

2 Cíle disertační práce

Tato disertační práce se zabývá výzkumem katalyzátorů a iontoměničových membrán pro palivové články H₂-O₂. Jsou v ní popsány základní principy reakcí, termodynamické aspekty a kinetická kritéria v palivových člancích typu PEM.

Stanovené cíle disertační práce

- Vývoj nových modifikovaných materiálů nano/mikrostrukturálních elektrokatalyzátorů na bázi niklu a jeho sloučenin
- Vývoj a modifikace alkalické membrány DABCO pro palivové články.
- Výzkum bipolárních membrán pro palivových člancích.
- Vývoj nových metod přípravy struktury difúzních a vodivých elektrodoých vrstev technologii MEA.
- Výběr a modifikace uhlíkových materiálů s vysokou elektrickou vodivostí vhodných pro palivové články
- Materiálový a elektrochemický výzkum připravených elektrodoých hmot, které lze s výhodou využít především v alternativních zdrojích elektrické energie.
- Konstrukce a dlouhodobé testování v palivových člancích typu PEM.

Členění disertační práce do kapitol

V kapitole experimentální metody jsou popsány elektrochemické metody, které byly použity při výzkumu palivových článků.

Kapitola čtyři je zaměřena na měření vodivosti komerčních a námi vyvíjených iontoměničových membrán alkalického, kyselého a bipolárního typu.

Pátá kapitola je věnována uhlíkovým materiálům, které zajišťují v palivových člancích elektrickou vodivost. Proto klademe důraz na výběr vhodného typu uhlíku, který používáme při přípravě elektrodoých hmot. V kapitole je porovnáno 21 druhů uhlíkových materiálů, které jsou v současnosti dostupné na trhu. Jednotlivé materiály byly modifikovány chemicky i mechanicky. Modifikace jsou zde podrobně popsány.

Kapitola šest pojednává o katalyzátorech, které se používají v palivových člancích. Vývoj katalyzátorů na bázi platiny, niklu, nikl-paladium a Raneyův nikl. Výroba a příprava je v této kapitole podrobně popsána. Na katalyzátorech byla studována oxidace vodíku metodou rotační diskové elektrody a cyklické voltametrie.

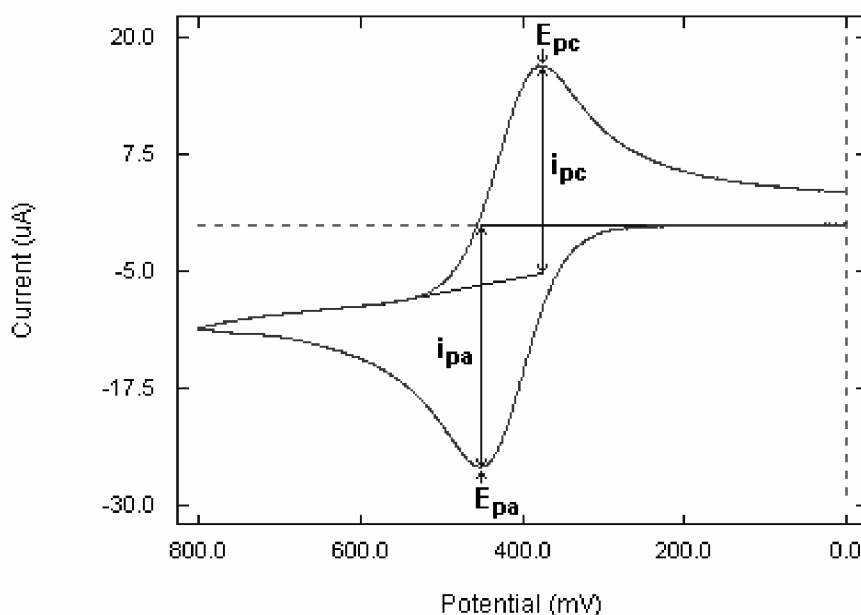
Kapitola sedm sjednocuje jednotlivé části v jeden experimentální celek testování struktury MEA v experimentálním palivovém článku. Obsahuje dlouhodobé testování a měření jednotlivých typů membrán s námi vyvíjenou technologií MEA.

3 Experimentální metody

3.1 Elektrochemické metody

3.1.1 Cyklická Voltametrie

Voltametrie a polarografie jsou metody, při nichž se sleduje závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na potenciálu, který se na tuto elektrodu vkládá z vnějšího zdroje. Touto závislostí je polarizační křivka a analytickým signálem je velikost proudu procházejícího v přítomnosti analytu při vhodném potenciálu elektrodou.



Obr. 11: Důležité parametry metody CV.

Polarizační křivky mají tvar píku a proud píku závisí na rychlosti časové změny potenciálu. V průběhu katodických a anodických křivek jsou zobrazeny potenciály a proudy anodického a katodického píku.

Pro reverzibilní reakci platí:

rozdíl potenciálů anodického a katodického píku

$$E_{p,a} - E_{p,c} = 0,059/n \quad (37)$$

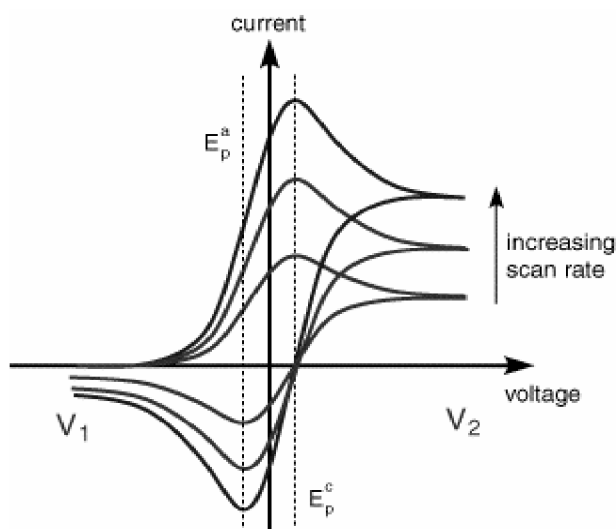
podíl proudů anodického a katodického píku:

$$I_{p,a} / I_{p,k} = 1 \quad (38)$$

potenciál píku je nezávislý na rychlosti změny potenciálu,

$$dE/dt, \text{ a je o } 28,5/n \text{ mV} \quad (39)$$

negativnější (u katodického) či pozitivnější (u anodického píku) než původní potenciál.



Obr. 12: Závislost proudu na rychlosti polarizace

Anodická proudová hustota exponenciálně vzrůstá se vzrůstajícím potenciálem, zatímco opačně nasměřená katodická proudová hustota exponenciálně vzrůstá s klesajícím potenciálem. [1,2]

Rovnováha v systému nastane, když platí $i = 0$, čili $i_a = -i_k = i_0$. Rovnovážný potenciál je dán Nernstovou rovnicí, která spojuje reverzní potenciál, E , elektrody se standardním potenciálem párové elektrody, E_0 , což je termodynamická hodnota.

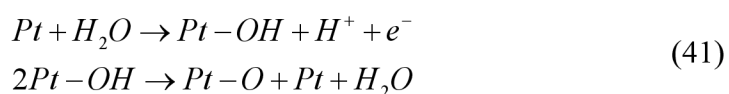
Nernstova rovnice je vyjádřena vztahem

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_{red}}{a_{ox}} \right) \quad (40)$$

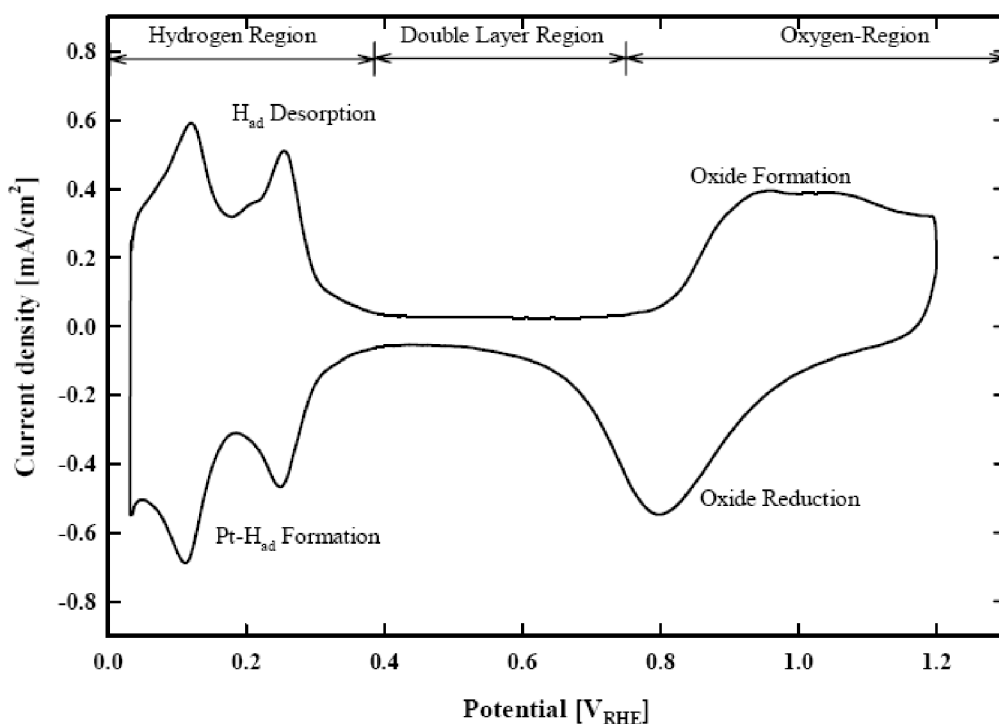
kde E_0 je standardní potenciál elektrody charakterizován daným redukčním párem, R je molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T je termodynamická teplota, n je počet elektronů vyměněných v elektrochemické reakci, (což je počet molů elektronů zahrnutých v reakci) a F je Faradayova konstanta ($96\,485,34 \text{ C.mol}^{-1}$). Zápís a_{red} značí chemickou aktivitu na redukční straně elektrodové reakce a označení a_{ox} je chemická aktivita na oxidační straně elektrodové reakce. [2,3]

Pro podrobnější interpretaci použijí příklad měření platiny v kyselém prostředí ($0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, bubláno argonem). Jako referenční elektroda byla použita elektroda vodíková (RHE), kde hodnota vývinu vodíku na pracovní elektrodě je 0V . Nejnižší hodnota potenciálu na voltamogramu. V anodické části potenciálového okna $0,35\text{--}0,8$ a

v katodické části v potenciálového okna 0,65-035V mluvíme o formování elektronového toku jako o elektrochemické dvojvrstvě. V oblasti potenciálu 0,8V dochází oxidační chemisorpci, která probíhá ve dvou krocích



Jestliže hodnotu potenciálu zvýšíme cca 1,4V (není patrné z obrázku) bude docházet k vývinu kyslíku na pracovní elektrodě.



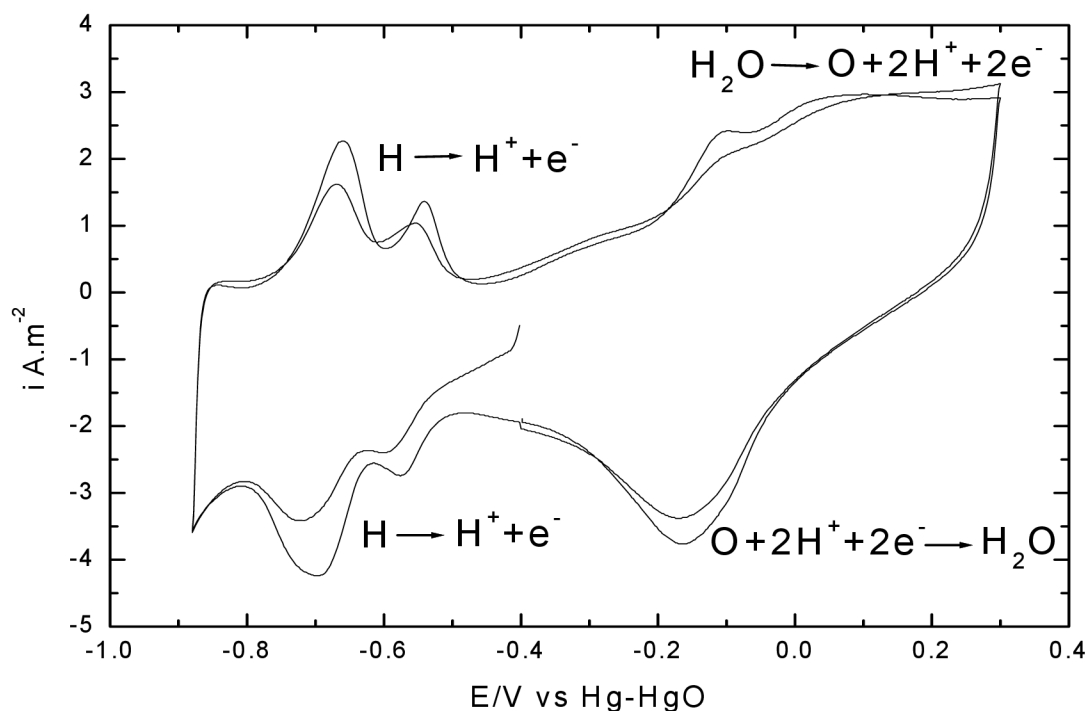
Obr. 13: Voltamogram Pt v kyselém prostředí, Ar plyn

Když dojde ke změně směru potenciálu cca 1,2V začne se elektroda redukovat. Při dosažení hodnoty, kdy se na elektrodě vytváří dvojvrstva a následném poklesu potenciálu dochází k vytváření formování Pt-H_{ad}



V blízkosti potenciálu 0V dochází k silnému vývinu vodíku na elektrodě. Následně dochází k dalšímu vratnému ději na elektrodě.

Pro platinovou elektrodu měřenou v alkalickém elektrolytu 1M KOH je vidět viz obr.



Obr. 14: Voltamogram Pt v alkalickém prostředí, Ar plyn

Pro hodnotu náboje Q při formování a úbytku adsorpční vrstvy, je definován vztahem

$$Q = \int_{\Delta E} i \cdot dt = \frac{1}{v} \int_{\Delta E} i \cdot dE \quad (43)$$

Náboj Q odpovídá hodnotě povrchu elektrody. Pro tyto vlastnosti je Pt elektroda tak široce používaná při elektrochemických měřeních. Faktor definující povrch elektrody r_f nám ukazuje závislost aktivní vrstvy elektrody na velikosti elektrody.

$$r_f = \frac{A_{active}}{A_{geometric}} = \frac{Q_{H,hrubý}}{Q_{H,hladký}} \quad (44)$$

$Q_{H,hrubý}$ značí specifický náboj adsorpce vodíku v tenké vrstvě polykrystalického Pt elektrody. (obvykle $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Měření proudové hustoty za pomoci CV je závislé na rychlosti změny potenciálu (scan rate). Vliv je dán dle typu elektrochemického systému. S rostoucí rychlostí scan rate roste i hodnota proudové hustoty. Hodnota peaku E_p je nezávislá na rychlosti scan rate. Elektrodová reakce je přímo závislá na difúzi reaktantů k povrchu elektrody a následně transportu elektronů k povrchu. Tuto reakci lze popsat dle rovnice

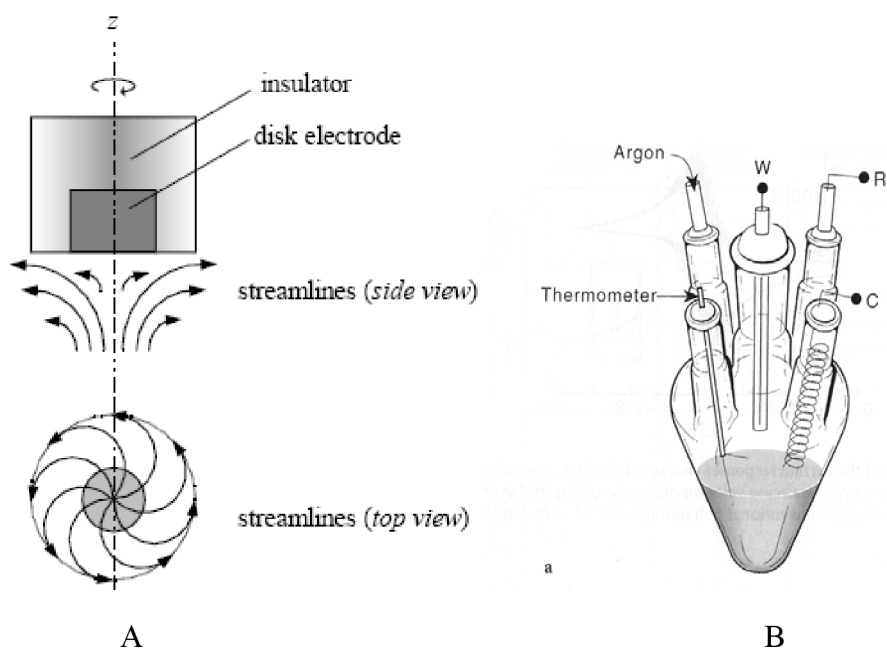
$$i \sim \sqrt{v \cdot c \cdot \sqrt{D}} \quad (45)$$

kde D je difúzní konstanta a c lim koncentrace částic účastnících se reakce. [5,7,8]

3.1.2 Rotační disková elektroda

Mnoho elektrochemických technik zabývajících se studiem elektrodových procesů závislých na transportu látek z elektrolytu. Tyto metody jako je např. rotační disková elektroda, rotační prstencová elektroda, průtoková rtuťová elektroda a rotační rtuťová elektroda nazýváme hydrodynamické metody. [8]

Tyto postupy jsou vhodné při studiu reakce, kdy je třeba znát jeho povrchovou koncentraci. Výhodou je kontrola hydrodynamiky, lze reprodukovatelně nastavit a řídit látkový transport mezi rotující elektrodou a okolním roztokem. Rotující elektroda pumpuje čerství roztok z okolního prostředí ke svému povrchu. Před elektrodou se tvoří stacionární vrstva, která také rotuje (difúzní), mimo ní pak existuje dokonalé míchání roztoku. Tuto metodu matematicky definoval, jako první (T. von Kármán, 1921) a konvektivní- difúzní reakci (V.G. Levič, 1942).



Obr. 15: A- Rotační disková elektroda, B- Měřící cela

Tloušťka vrstvy x_D lze vypočítat ze vztahu:

$$x_D = 0.643 \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega \quad (46)$$

Z rovnice plyne, že tloušťka difúzní vrstvy je závislá na rychlosti otáček.

Pro rychlou elektrodovou reakci dostáváme velikost limitního proudu (Levičova rovnice)

$$I_L = 1.554.n.F.A.D^{2/3}.v^{-1/6}.c_\infty.\omega^{1/2} \quad (47)$$

Kde v, D, ω representuje kinematickou viskozitu elektrolytu, difúzní koeficient reaktantů v elektrolytu a rychlost otáček elektrody (rad/s). Tloušťka difúzní vrstvy odpovídá cca 15 μ m při otáčkách 1600ot/min v alkalickém elektrolytu 1M KOH.

Hodnota proudové hustoty je na přísunu reaktantů k elektrodě a odpovídá tedy, proudu, který nazýváme proud difúzní. Hodnota proudu lze tedy psát z 1.Fickova zákona:

$$i_d = n.F.c_0.\frac{D}{\delta} \quad (48)$$

Kombinací rovnic dostáváme rovnici, která se nazývá Levičova rovnice

$$i_{d,RDE} = 0,620.n.F.D^{2/3}.v^{-1/6}.c_0.\omega^{1/2} = B.c_0.\omega^{1/2} \quad (49)$$

kde B nazýváme Levičovou konstantou

Při separování difúzní a kinetické resistivity a kombinací voltmetrické rovnice dostáváme rovnici, která se nazývá Pouteckého- Levičova rovnice. Můžeme tedy psát:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B.c_0.\omega^{1/2}} \quad (50)$$

kde i_k je hodnota kinetického proudu.

Z těchto rovnic lze blíže určit a popsat mechanismy na rotační diskové elektrodě, resp. definovat průchod difúzního a kinetického proudu třífázovým rozhraním.[9]

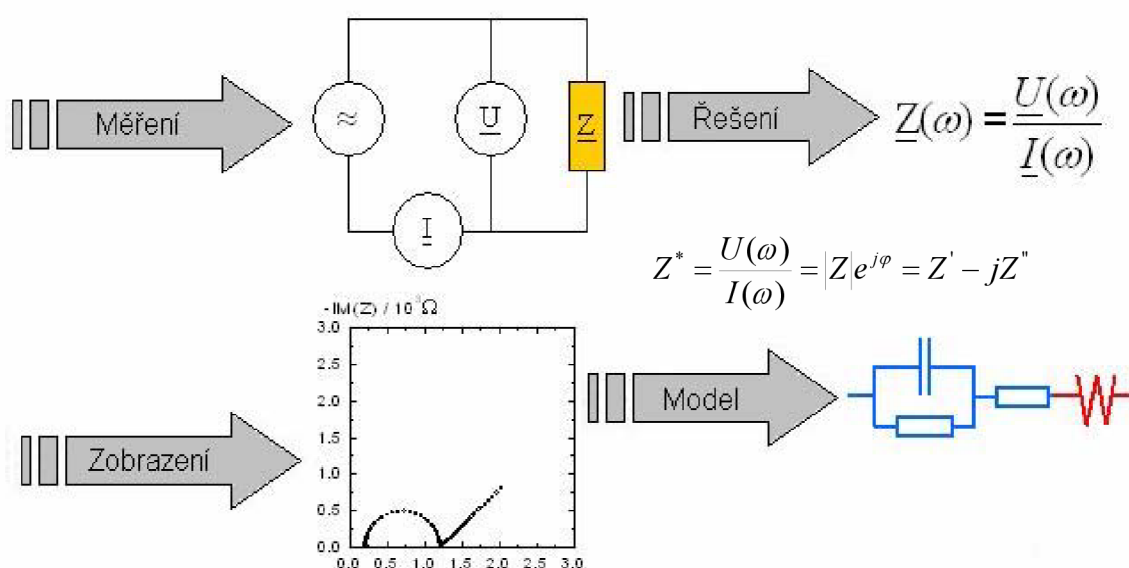
3.1.3 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je analytická metoda, která funguje na principu měření impedance v závislosti na frekvenci při konstantním napětí Impedanční spektroskopie nám umožňuje získat obraz o frekvenční závislosti složek impedance Z. Konkrétně složky reálné impedance Z' a imaginární impedance Z'' která je dána mírou ztrát v daném materiálu. Dalším parametrem, je poměr mezi impedancemi, tzv. ztrátový činitel – $\text{tg}\delta = (Z''/Z')$ a také celková impedance |Z|. Získání těchto poznatků nám umožní elektrochemický děj podrobně popsat nahradním schematem elektrického obvodu. Obvody se modelují pomocí různých sériových, paralelních a sérioparalelních zapojení pasivních a aktivních prvků.

Odpory R - modelují frekvenčně nezávislé zapojení. V impedančním spektru se tento odpor projeví posunem po reálné ose o hodnotu odporu. Ve skutečnosti tyto odpory představují například vodivost použitého elektrolytu.

Kapacitory C – v impedančním spektru jsou znázorněny tyto kapacitní reaktance jako polopřímka, která leží na kladných hodnotách imaginární osy. S rostoucími kmitočty se hodnoty přibližují k nule: $\lim_{f \rightarrow \infty} \bar{X}_C = 0$. Tyto kapacity jsou ve skutečnosti elektrické dvojvrstvy na rozhraní elektroda-elektrolyt. Protože kapacita je nepřímo úměrná tloušťce vzniklé dvojvrstvy lze předpokládat, že tyto kapacity budou nabývat nezanedbatelných hodnot.




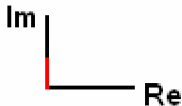

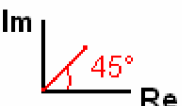
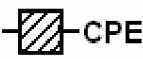
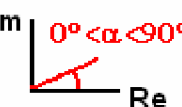


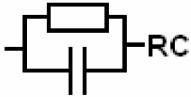
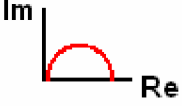
Prvky CPE – tzv. konstantní fázový element (speciálním případem je tzv. Warburgova impedance – Z_W ($\text{tg}\delta = 1$)). V impedančním spektru se tento prvek znázorňuje jako polopřímka, která svírá s reálnou osou určitý úhel δ (pro Z_W platí $\delta = \pi/4$) a opět jako u kapacitoru platí: $\lim_{f \rightarrow \infty} \bar{X}_C = 0$. Z_W v elektrochemickém ději představuje transport aktivních částic z roztoku k povrchu membrány. [10]



Obr. 16: Postup vytvoření náhradního schématu

K interpretaci těchto informací se používají ekvivalentní schématické obvody viz tab.

Tab. 2. Modely součástek pro ekvivalentní obvody

		Vodivost elektrolytu, reakce výměny náboje
		Dielektrický charakter, adsorpce
		Warburgova impedance - Difúze, model pórovitosti
		Neideální kapacita CPE - informace o povrchu a mikrostruktúře
		Vodivost elektrolytu, adsorpce, reakce výměny náboje
		Ionová vodivost, krystalová struktura, výměna náboje

Literatura

- [1] J. Dvořák, J. Koryta, Elektrochemie, ACADEMIA Praha 1983
- [2] J. Čihák, Potenciometrie, Praha 1961
- [3] K. Štulík, V. Pacáková, Elektroanalytická měření v proudících kapalinách, Nakladatelství technické literatury, Praha 1989
- [4] D.J.G. Ives, G.J. Janz, Reference Electrodes Theory and Practice, Academic Press, 1961
- [5] P. Klouda, Moderní analytické metody, Nakladatelství P. Klouda, Ostrava 2003
- [6] P.T. Kissinger, W. R. Heineman, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Second Edition, Marcel Dekker, INC., New York 1996
- [7] J. Wang, Analytical Electrochemistry, Wiley WCH, 2001
- [8] A. Bard, F.L. Faulkner, Electrochemical Methods Second Edition, Fundamentals and application, Wiley WCH, 2001
- [9] B.E. Conway, Modern aspects of electrochemistry, Plenum Press 1986
- [10] P.A. Cristensen, A. Hamnett, Techniques and Mechanisms in Electrochemistry, Kluwer Academic Publishers 1994

4 Iontoměničové membrány pro palivové články H₂-O₂

4.1 Teoretická část

4.1.1 Iontoměničové membrány

Iontoměničové membrány s fixovanými iontoměničovými místy obsahují iontoměniče charakteru polyelektrolytů s ionizovanými skupinami, vazanými na polymerní strukturu. Podle povahy ionizovaných skupin je dělíme na katexové, které obsahují vázané aniontové skupiny jako $-\text{SO}_3^-$, COO^- apod., a na anexové, obsahují kationtové fixované skupiny, zpravidla $-\text{NR}_3^+$, kde R je vodík nebo alkylová skupina. Tyto membrány dále dělíme na homogenní, které se skládají jedinečně z polyelektrolytu, případně chemicky vázaného na neionizovanou strukturu polymeru, a heterogenní, kde jsou zrna polyelektrolytu zabudována do membrány z neionizovaného polymeru. V elektrochemickém chování se tyto dvě skupiny výrazně neliší.

Všechny iontoměničové membrány s fixovanými iontoměničovými místy jsou do jisté míry pórovité (na rozdíl od kapalných membrán a membrán iontově selektivních elektrod typu pevných nebo sklovitých elektrolytů jako např. monokrystal fluoridu lanthanitého)

Klasifikace pórovitých membrán

Podle velikosti pórů se pórovité membrány dělí do tří skupin:

Membrány se širokými póry

Jsou pouhé diafragmy, které omezují jen proudění a difúzi roztoků, s nimiž je membrána v kontaktu. V případě, že diafragma obsahuje válcové póry o jemném poloměru r v počtu N na jednotku plochy, je v ideálním případě látkový tok i -té složky roztoku diafragmou dán vztahem

$$J_i = c_i J_v - Nr^2 \pi D_i (RT)^{-1} c_i d_i \tilde{\mu}_i / dx \quad (51)$$

kde c_i je koncentrace i -té složky, D_i je difúzní koeficient, $\tilde{\mu}_i$ její elektrochemický potenciál a J_v je objemový tok roztoku

$$J_v = d_h dP / dx = N \pi r^2 (8 \eta d)^{-1} dP / dx \quad (52)$$

Kde d_h mechanická permeabilita (propustnost při jednotkovém gradientu tlaku), η je viskozita roztoku, d tloušťka membrány a P je hydrostatický tlak.

Membrány s jemnými póry ($r = 1$ až 100nm)

Často se nazývá semipermeabilní membrána vlivem membrány samotné je propustnost membrány pro tyto složky různá. Iontoměničové membrány mají stěny pórů elektricky nabitě a obsahují vodný roztok. Zastoupení složek elektrolytu v pórech je ovlivněno elektrickým nábojem na stěnách pórů a koncentrací elektrolytu. Který je v kontaktu s membránou. Elektrická dvojvrstva, která se uvnitř pórů vytváří, působí, že ionty opačného znaménka než fixované ionty na stěně membrány (protiionty) mají větší koncentraci v póru než ionty souhlasného znaménka s fixovanými ionty. V případě, že elektrolyt je zředěný s póry tak úzké, že difúzní elektrická dvojvrstva má efektivní šířku srovnatelnou s poloměrem pórů, mají gegeionty zřetelnou povahu nad koionty. V extrémním případě difúzní elektrická dvojvrstva zcela vyplní pór- zůstanou v něm jedině gegeionty a membrána je propustná výhradně pro ně. Při průchodu proudu je převodové číslo gegeiontů $\tau_1=1$. Takovou membránu nazýváme permselektivní. Naopak je-li elektrolyt koncentrovanější a póry širší, je převaha gegeiontů nad koionty zanedbatelná, stejně jako vliv na permeabilitu pro koionty.

Mikropórézní membrány

Mají tak malý poměr pórů, že transport hmoty konvekci již není možný. Transport hmoty se děje výměnným procesem mezi rozpuštěnými částicemi a částicemi rozpouštědla. Takovou strukturu mají např. amorfní filmy polymerů pod teplotou skelného přechodu. Pórovitost vzniká nepravidelným sbalením segmentů polymerních řetězců. Tyto membrány se používají na dělení směsí plynů a kapalin (zde tedy už nejde o elektrochemické membrány) a pro odsolování vody hyperfiltrací. Musí být velmi tenké, aby vůbec mohlo k transportu docházet, a zároveň musí být patřičně mechanicky pevné.

[1]

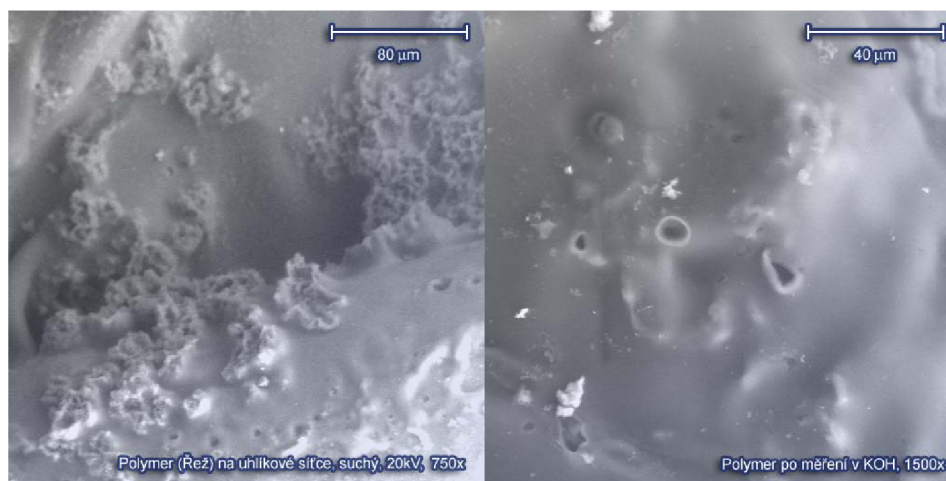
Zkoumané membrány:

- Membrány alkalického typu
 - DABCO (vyvíjená)
 - RALEX AM (komerční, distributor MEGA a.s)[3]
 - Fumasep FAB (komerční, distributor Fumatech)[4, 5]
- Membrány kyselého typu
 - Nafion 117 (komerční, distributor DuPont)[2]
 - Fumapem F-930 (komerční, distributor Fumatech) [4, 5]
- Membrány bipolárního typu
 - Fumatech FB (komerční, distributor Fumatech) [4, 5]

4.1.2 Membrány alkalického(anexového) typu

Iontoměničová membrána typu DABCO

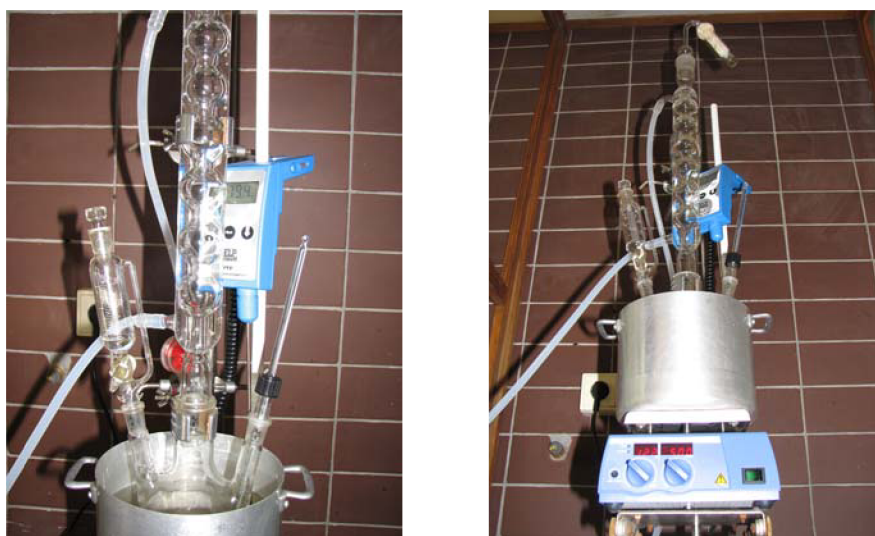
Na základě poznatků získaných na pařížském setkání ISE (Mezinárodní společnosti pro elektrochemii)[9,10] byly zahájeny pokusy s přípravou aniontové iontoměničové membrány nového typu. Tato látka vzniká jako kopolymer poly-epichlorhydrinu, diazobicyklo-oktanu (DABCO) a triethylaminu. Z počátku se vyznačuje rozpustností, takže ji lze použít jako tekuté pojídlo vytvářející iontově vodivou složku v pórech elektrokatalytické vrstvy, a po tepelném zpracování z ní lze připravit homogenní ionexovou membránu. Pro tento polymer byl zvolen vhodný nosný materiál, na kterém byl polymer vysušen a byla provedena syntéza UV zářením. Takto zhotovená membrána byla testovaná v měřicí cele. Chloridové ionty byly nahrazeny hydroxidovými smáčením membrány v deionizované vodě po dobu 24 hodin a 48 hodin v 1M roztoku hydroxidu draselného. Po odstranění chloridových iontů má velmi dobré vodivé vlastnosti srovnatelné s komerční membránou Nafion[®]. Dále byly potvrzeny dobré antikorozi vlastnosti. Membrána může pohlcovat 30-50% vody.



Obr. 17: Snímky z elektronového mikroskopu ESEM membrány DABCO

Syntéza iontoměničové membrány

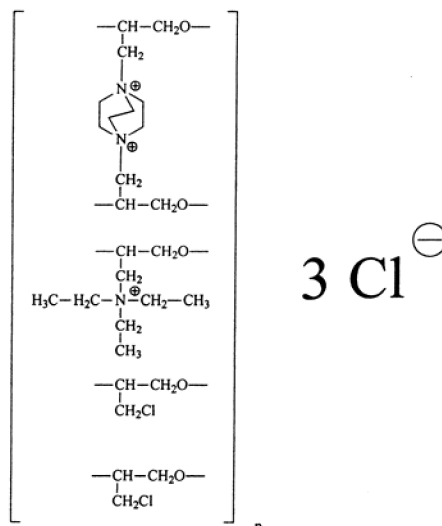
Vlastní provedení syntézu jsme provedli baňce o objemu 300 ml, umístěné v olejové lázni opatřené zpětným, vodou chlazeným chladičem (pro zamezení odpařování při syntéze polymeru). V baňce bylo dále magnetické míchadlo. Olejová lázeň byla vytápěna na 80⁰C a 130⁰C. Experimentálně byla zjištěna rozpustnost poly(epichlorhydrínu) (PECH) v dimethylformamidu (DMFA), (5g PECH ve 150ml DMFA). Vlastní rozpouštění PECH v DMFA trvá při 80⁰C trvá přibližně 60min. Následně se přidá diazobicyklooctan (DABCO) (1,21g) a při 80⁰ mícháme po dobu 12hodin. V dalším kroku přípravy přidáme 1,09g triethylaminu a mícháme další 2 hodiny. V závěrečné fázi přípravy přidáme síťovadlo 1,35g trithiokyanurové kyseliny (TTCA) a zvýšíme teplotu na 130⁰C. Mícháme po dobu 30min. a potom polymer odstavíme a necháme vychladnout.



Obr. 18: Sestavená aparatura pro syntézu membrány

Princip přípravy:

Reakcí PECH s DABCO a TEA vznikne membrána následujícího složení (schématicky):



Obr. 19: Strukturní vzorec membrány

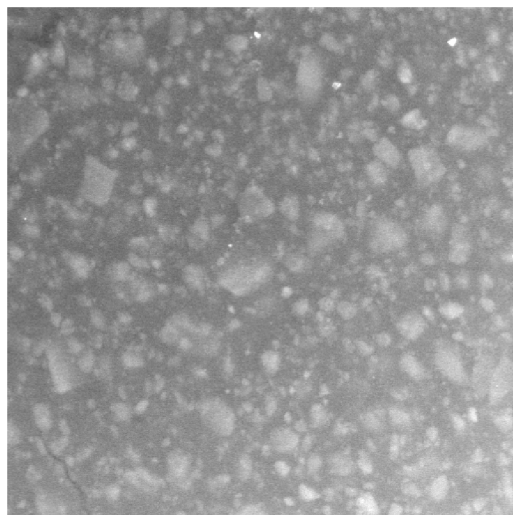
Pokud se zachovají molekulové poměry reagujících sloučenin podle předpisu, pak je patrné, že při reakci PECH s DABCO a TEA v membráně zůstává 2 krát 0,2mol – CH₂Cl skupin nezreagovaných. Tyto skupiny se při vytvrzování využívají jako anexové funkční skupiny, a tím se zvyšuje obsah vyměnitelných OH⁻ skupin. (tzn. Zvýšení kapacity anexové membrány).[7,8]

Heterogenní iontoměničová membrána RALEX AM

Membrány RALEX jsou heterogenní iontoměničové membrány vyráběné v MEGA a.s. Stráž pod Ralskem. Heterogenní membrána je vysoce plněný polymerní kompozit složený z jemně mletých polymerních částic s iontovýměnnými funkčními skupinami, které jsou zakotveny v polymerní matrici. Výztuží kompozitu je tkanina, která zlepšuje mechanické vlastnosti membrány. V elektrickém poli se membrána chová jako iontový vodič a propouští ionty jednoho typu náboje s vysokou selektivitou. Katexové membrány typu RALEX CM nebo CMH propouští kationty a anexové membrány typu RALEX AM nebo AMH propouští anionty, přičemž oba typy membrán zabraňují hydrodynamickému toku rozpouštědla.

Membrány RALEX se vyznačují vynikajícími mechanickými vlastnostmi, vysokou odolností proti agresivním chemikáliím, dobrou tepelnou odolností, vysokou životností (podle prostředí až 10 let), schopností pracovat v širokém rozsahu pH atd. Do

pracovního stavu se uvádí zbobtnáním ve vodě. Membránám RALEX nevádí opětovné vysoušení a botnání a ve zbotnalém stavu jsou dobře ohebné a formovatelné. V suchém stavu jsou však křehké a nesmí se příliš deformovat. Membrány RALEX jsou vhodné zvláště pro aplikace v tzv. elektromembránových procesech jako je elektrodialýza (ED), elektroforéza (EF), elektrodeionizace (EDI) nebo membránová elektrolyza (ME), které se využívají k úpravám vody.



Obr. 20: Snímek z elektronového mikroskopu membrány RALEX AM

Membrána FUMASEP FAB

Tento typ membrány vyrábí společnost Fumatech (Německo). Membrána je vysoce vodivá a iontově selektivní. Výhodou této membrány je nízká cena. Membrána funguje v teplotním rozsahu -5 - 90⁰C. Tloušťka membrány je 40μm. Vodivost membrány udávaná výrobcem 0.1mS/cm.



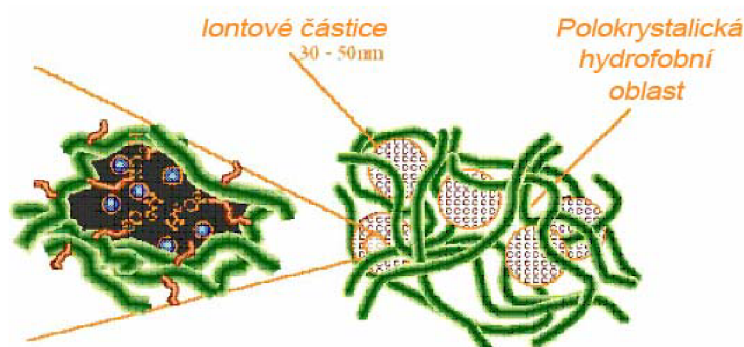
Obr. 21: Iontomeničová FUMASEP FAB

4.1.3 Membrány kyselého (katexového) typu

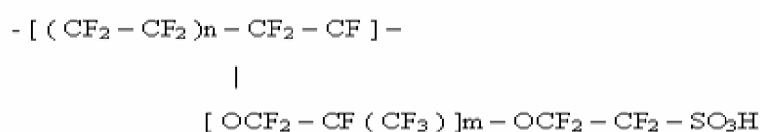
Tento typ polymerů se vyznačuje vysokou vodivostí a silně kyselým pH 1. Membrána je iontově selektivní s propustností vodíkových kationů. Provozní teplota je od -15 - 130°C. Membrány se vyznačují vysokou vodivostí a dlouhou životností. Nevýhodou těchto membrán je vysoká cena. Jako katalyzátory ve struktuře MEA, lze použít jen platinu či jiné slitiny platiny.

Membrána Nafion®

Výrobce těchto membrán je firma DUPONT. Polymer vychází z polytetrafluorethylenu, na jehož řetězci jsou navázány funkční skupiny fluorovaných sulfonových kyselin. Kombinace použitých kyselin zaručuje produktu jak dostatečně silnou funkci kyseliny, tak i vynikající chemickou odolnost. Materiály tohoto typu se vyrábějí pod označením NAFION® a jsou velmi bezpečně patentově chráněny.

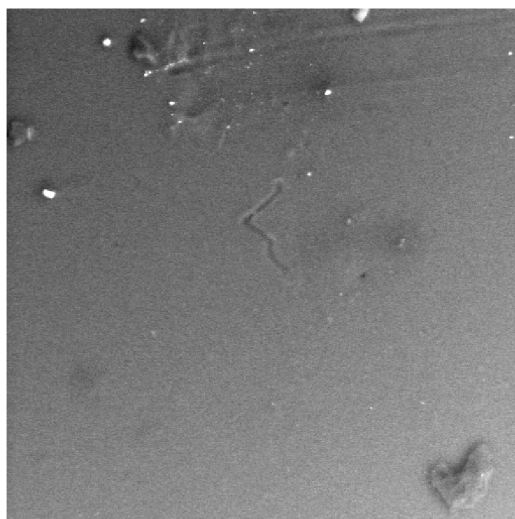


Obr. 22: Model struktury ukotvení ionexových skupin⁴



Obr. 23: Strukturní vzorec membrány Nafion

⁴ Zdroj: <http://www.fuelcell.com>



Obr. 24: Snímek z elektronového mikroskopu membrány Nafion 117

Nafionové membrány, jsou fluorované polymery vyznačují se velkou chemickou odolností proti H₂O₂, Cl₂, H₂ a O₂ a to až do teplot 125 °C. Velký stupeň rozkladu a velká koncentrace pohyblivých iontů H⁺ zajišťuje dobrou iontovou vodivost membrán.

Membrána FUMAPEM F-930

Tento typ membrány vyrábí společnost Fumatech (Německo). Membrána je vysoce vodivá a je často srovnávána s membránou Nafion. Membrána funguje v teplotním rozsahu -5 - 90°C. Tloušťka membrány je 40μm. Vodivost membrány udávaná výrobcem 0.15mS/cm.

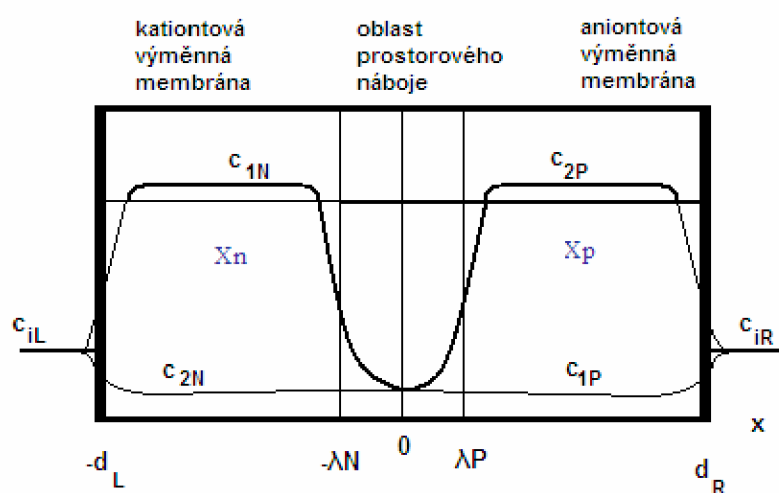


Obr. 25: Iontomeničová FUMAPEM F-930

4.1.4 Membrána bipolárního typu

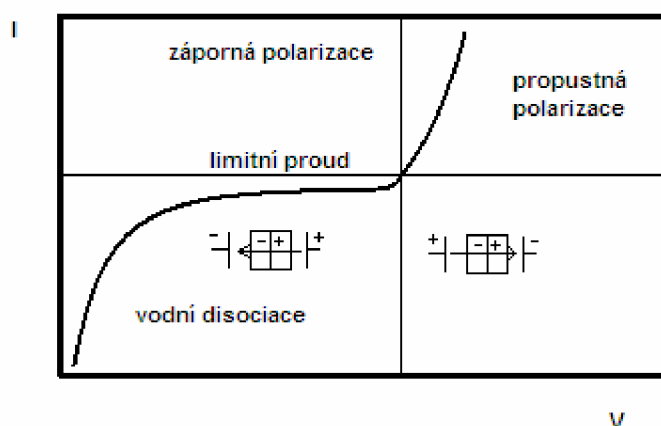
Membrána Fumatech FB

Pro přiblížení principu bipolární membrány lze použít přirovnání polovodičového PN přechod. Bipolární membrána BM je vrstvená struktura složená z jedné kation a jedné anion výměnné vrstvy spojených společně do série. Polymerní BM dávají příslib využití v technologických procesech (jedná se o ekologicky čistou metodu). Ačkoli jednovrstevná (monopolární) polymer membrána nyní používána separovaně se může stát bipolární, díky depozici tenkého filmu nečistot opačného náboje na povrchu během praktického používání. Polymerní BM je předmětem mnoha zkoumání a následující část je věnována elektrochemické charakteristice těchto materiálů.

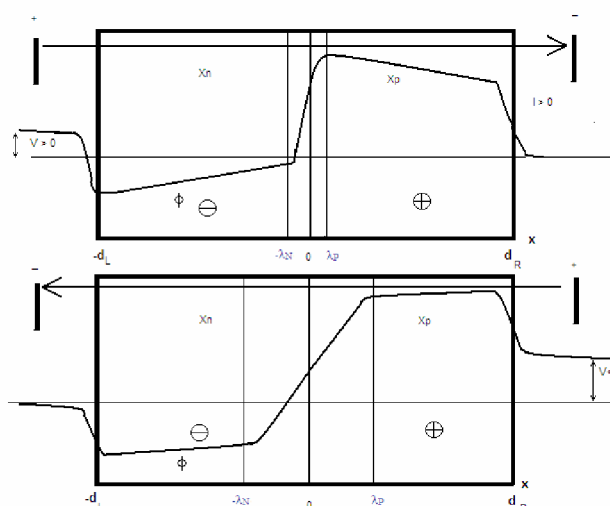


Obr. 26: Oblast prostorového náboje se nalézá mezi $-\lambda_N$ až λ_P

Studie iontového přenosu a disociace vody v těchto BM zahrnuje několik fyzikálních a chemických konceptů a má přímý vliv na mnoho výrobních procesů. Křivka I- V představuje dobrý příklad problému materiálů, kde chemické reakce a transport iontů jsou úzce spojeny. Přes tento vztah relativně jednoduché pohledy jsou schopny vysvětlit experimentální vztahy I-V křivky: vysoká vodivost při propustném napětí a vysoká impedance; elektrické pole zvyšuje disociaci vody při napětí v závěrném směru. Disociace vody se obvykle nazývá štěpením vody v odborné literatuře a toto párování s iontovým transportem nabízí velké využití v praktických aplikacích. Nicméně toto párování je stále obtížně pochopitelné ze základního pohledu nauky o materiálech.



Obr. 27: Průběh I-V křivky



Obr. 28: Schéma elektrického potenciálu v propustném a závěrném směru

Elektrické chování BM je podobné chování polovodičovému přechodu p-n, (mají podobné vlastnosti). Při propustné polarizaci (kationty vstupují nejprve do kationtové vrstvy a anionty do aniontové vrstvy. Tyto solné ionty se shromažďují z obou stran střední vrstvy BM a zaplavují ji. Proto jsou ionty schopny projít do druhé, předtím vyloučené, vrstvy BM a opustit membránu druhou stranou. BM vykazuje velmi malý odpor a rychlý nárůst proudu s přiloženým napětím (obr. 2, pro $V > 0$). Při opačné polarizaci jsou coions (ionty se stejným elektrickým nábojem jako ionty fixované ve výměnné vrstvě), zatímco counterions (ionty s opačným, nábojem než mají ionty fixované ve výměnné vrstvě) jsou vytlačovány elektrickým proudem. Absence pohyblivých iontů na rozhraní mezi výměnnými vrstvami způsobuje vznik ochuzené oblasti (a vzniká tak tenká oblast prostorového náboje s velkým lokálním elektrickým

polem). Experimentálně bylo pozorován nejprve vznik oblasti velkého odporu, která je charakterizována mezním proudem a zadruhé oblastí vykazující rychlý nárůst proudu s přiloženým napětím. Tato druhá oblast se objeví při nastavení zároveň s EFE disociace vody. Hlavní rozdíly mezi polovodiči a bipolární membránou je v povaze a množství nosičů náboje. Zatímco v pevném skupenství existují jenom dva nosiče – elektron a díra, tak v BM minimálně pro ionty lze ustanovit dva ionty vznikající ze solného roztoku lázně a H⁺ a OH⁻ ionty generované na rozhraní mezi dvěma výměnnými membránami. Kompletní popis transportu iontů zahrnujícího všechny typy nosičů bývá často proveden pouze za značně omezených (zjednodušených) podmínek. Základní problém je výpočet pro velký výskyt vodních iontů zjištěných uvnitř membrány a nárůst pH lázně při průchodu el. proudu při závěrné polarizaci BM. Běžný popis disociace vody nemůže vysvětlit úroveň pozorovaného elektrického proudu a změnu v pH. Proto EFE disociace vody uvažujeme, a předpokládám, že hydrogenové a hydroxylové ionty vznikají v bipolárním přechodu. Fakt, že významné změny pH jsou pozorovány pouze při závěrném zapojení nabízí možnost, že je to díky silnému el. poli vznikajícímu za těchto podmínek v úzké zóně, které vyvolává nárůst disociace molekul vody. I když vznik H⁺ a OH⁻ EFE vodní disociací je momentálně předmětem výzkumu, je pravděpodobné, že mechanismus vzniku je protonizační a deprotonizační reakce zahrnující ionizovatelné skupiny a vodu v bipolárním přechodu. Oblast náboje (prostorový náboj) a transport iontů jsou efekty, které silně ovlivňují tento mechanismus. Vývoj lepší BM záleží zejména na fyzikálněchemickém porozumění EFE vodní disociace a spojení těchto procesů s transportem iontů přes polymerický materiál ponořený ve vodní sloučenině.

V tomto přehledu se zaměříme na moderní práci zahrnující fyziku a chemii BM a dávající přehled jejich elektrochemických vlastností a vyzdvihující jak teoretické a experimentální aspekty. Budeme modelovat nejprve elektrickou dvouvrstevnou EDL v bipolárním přechodu mezi dvěma výměnnými vrstvami a popis EFE disociace vody na tomto přechodu. Později budeme detailně zkoumat celkový teoretický model pro dvojici transportu iontů a disociace vody v BM a ukážeme jak tento model je schopen vysvětlit experimentální trendy pozorované v elektrochemických charakteristikách těchto polymerových membránách prostřednictvím membránového potenciálu, I-V charakteristik a impedančních charakteristik.

Membrána zapojená v propustném směru

Tento případ odpovídá kladné hodnotě přiloženého napětí, $V > 0$. Jestliže je na BM přiloženo napětí v propustném směru, solné ionty mají tendenci se shromažďovat na bipolárním přechodu mezi „kationtovou a aniontovou výměnnou vrstvou, a tedy

tloušťka depleční EDL je zanedbatelná. Lokální elektrické pole nenabývá v tomto případě tak vysoké hodnoty jako při závěrném napětí. EFE disociace vody je proto zanedbatelná a pouze solné ionty vytváří elektrický proud. Při propustném napětí zanedbáváme podíl vodních iontů vzniklých z disociace vody,

Membránový potenciál

Membránový potenciál je rozdíl potenciálů, který se objeví mezi dvěma stranami membrány oddělující dva roztoky stejného elektrolytu při nulovém proudu. Metoda otevřeného obvodu jako membránový potenciál je často využívána pro získání hodnotných informací o selektivitě monopolární iontoměničové membráně a mohou tak přispět k lepší elektrochemické charakteristice BM.

Závěrné napětí na membráně

Tento případ odpovídá záporné hodnotě celkového přiloženého napětí, $V < 0V$ této části se budeme zabývat zjednodušeným modelem pro transport iontů a pro disociaci vody na BM při záporné polarizaci. Abychom dostali výraz pro I-V křivku, musíme vzít v úvahu, že při záporném napětí EDL na membránovém přechodu je rovněž bez volných iontů a tedy odpor této oblasti je mnohem větší než odpor vlastní membrány. Můžeme tvrdit, že přiložené napětí se objeví téměř zcela napříč vlastního přechodu. Jelikož koncentrace minoritních iontů v objemu iontoměničové vrstvy je malá, můžeme říci, že koncentrační gradient je mnohem větší než gradient potenciálu minoritních nosičů. [11]

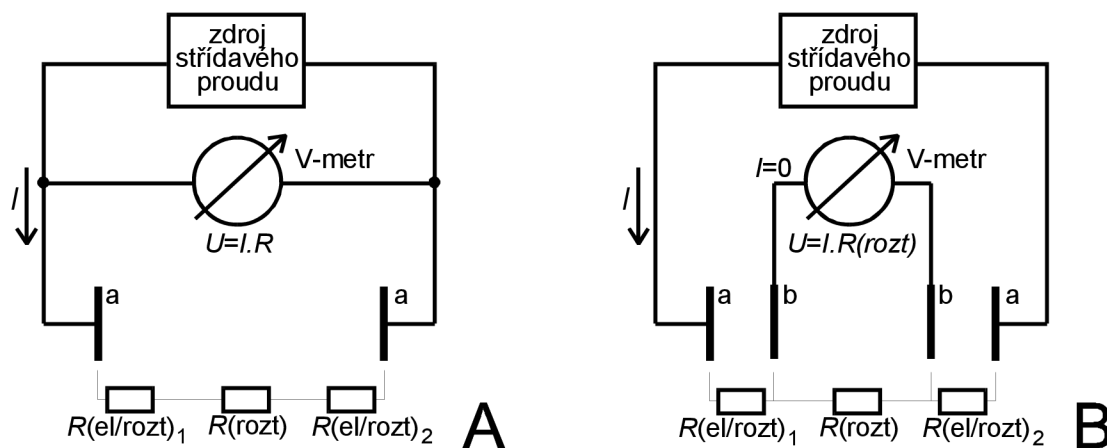
4.2 Experimentální část

4.2.1 Měření vodivosti iontoměničových membrán

Cílem bylo stanovení vodivosti katexových, anoxových a bipolárních membrán pomocí impedanční spektroskopie a cyklické voltametrie.

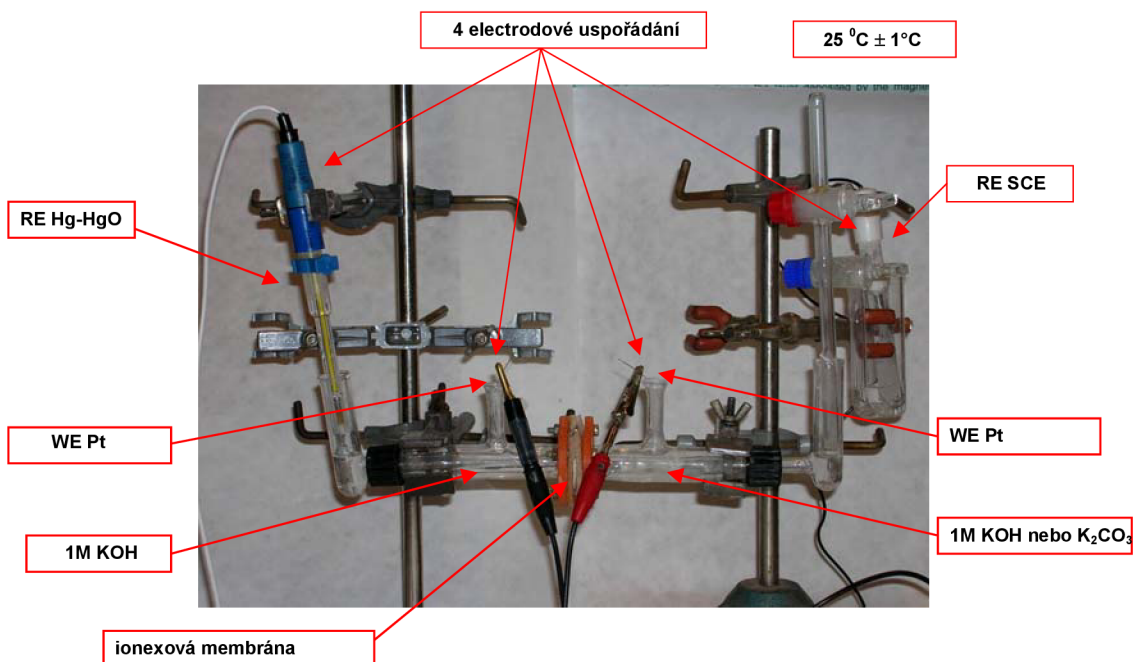
Vodivost membrán byla změřena v alkalickém a kyselém elektrolytu (1M KOH, 1M CH₃COOH a 1M H₂SO₄) metodou CV (čtyř elektrodové zapojení) a impedanční spektroskopii (čtyř a dvou elektrodové uspořádání. V základě vlivu degradace membrán za přítomnosti CO₂ v reakčním plynu (vzduch) byla simulována životnost membrán v elektrolytu s příměsí CO₂. Měření byla provedena pomocí potenciostatu AUTOLAB (Ecochemie, Holandsko). [6]

Vodivost lze měřit ve dvouelektrodovém uspořádání vodivostní nádoby nebo, s výhodou, v uspořádání 4elektrodovém. Ve dvouelektrodovém uspořádání se v důsledku procházejícího proudu mohou na elektrodách vytvářet různé polarizační jevy, které přispívají k celkovému odporu v cele. Velikost měřeného napětí, proto závisí na celkovém odporu v měřicí aparaturě, tj. nejen na odporu roztoku $R(rozt)$, který je analytickým signálem, ale i na stavu elektrod a na odporech na rozhraní elektroda/roztok $R(el/rozt)$.

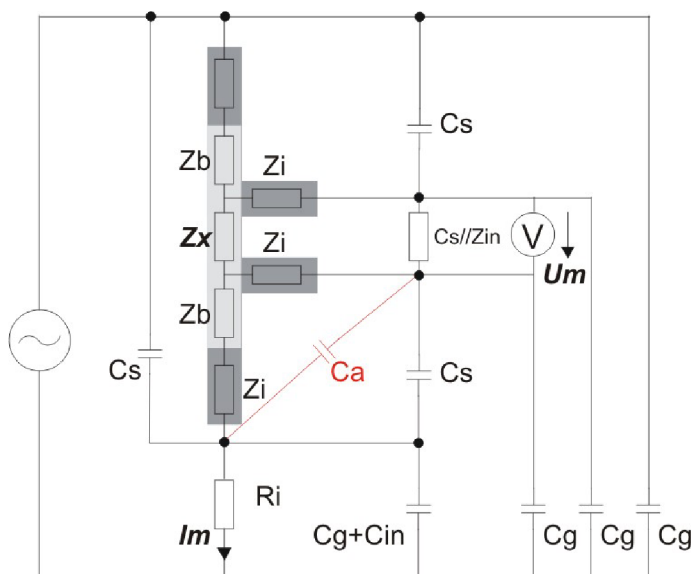


Obr. 29: Schéma dvouelektrodové (A) a čtyřelektrodové (B) vodivostní nádoby

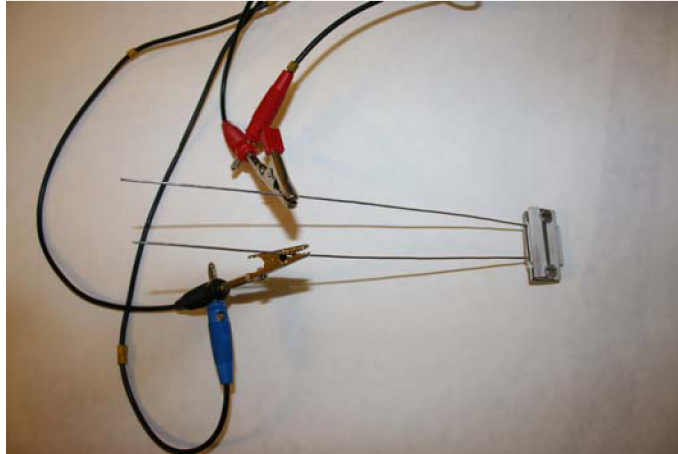
Ve čtyřelektrodovém uspořádání prochází proud jednou dvojicí elektrod, mezi něž je vložena další dvojice elektrod, na nichž je měřeno napětí v bezproudém stavu. Takto změřené napětí není ovlivněno jevy, k nimž dochází na elektrodách.



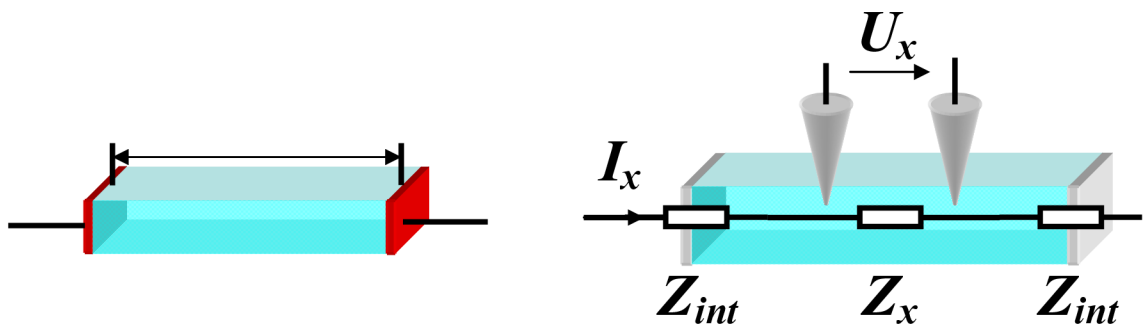
Obr. 30: Experimentální cely pro 4 elektrodové zapojení pro měření membrán v elektrolytu



Obr. 31: Náhradní elektrický obvod 4 elektrodové experimentální cely



Obr. 32: Experimentální cela, 2 elektrodové zapojen pro měření membrán

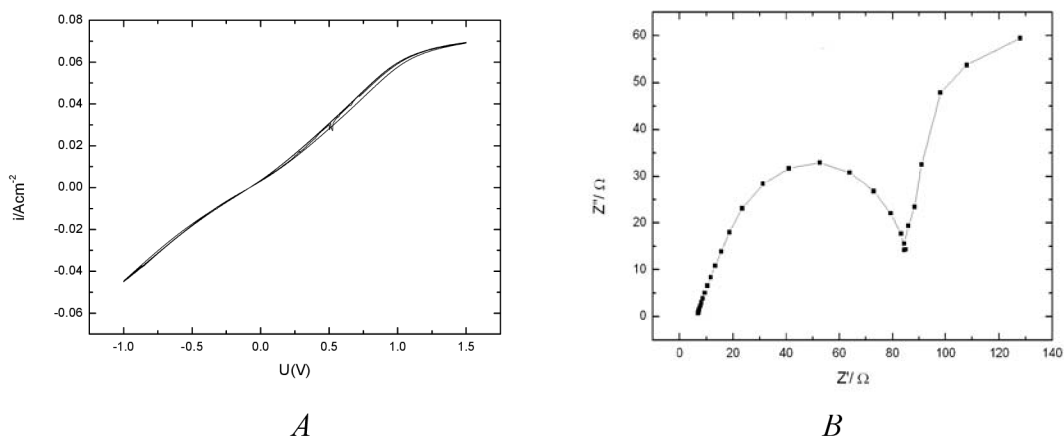


Obr. 33: 2-elektrodové uspořádání

4 -elektrodové uspořádání

Membrána typu DABCO

4 elektrodové uspořádání

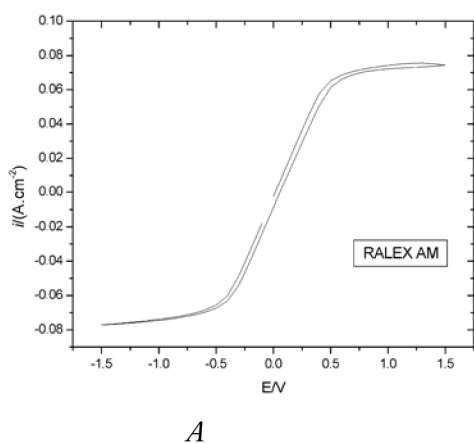


Obr. 34: A-Voltamogram membrány DABCO, scan rate 10mV/s

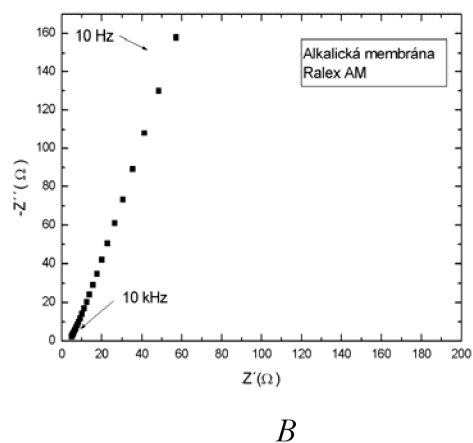
B-Impedanční spektroskopie membrány DABCO, frekvence 10kHz-10mHz

Membrána RALEX AM

4 elektrodové uspořádání



2 elektrodové uspořádání

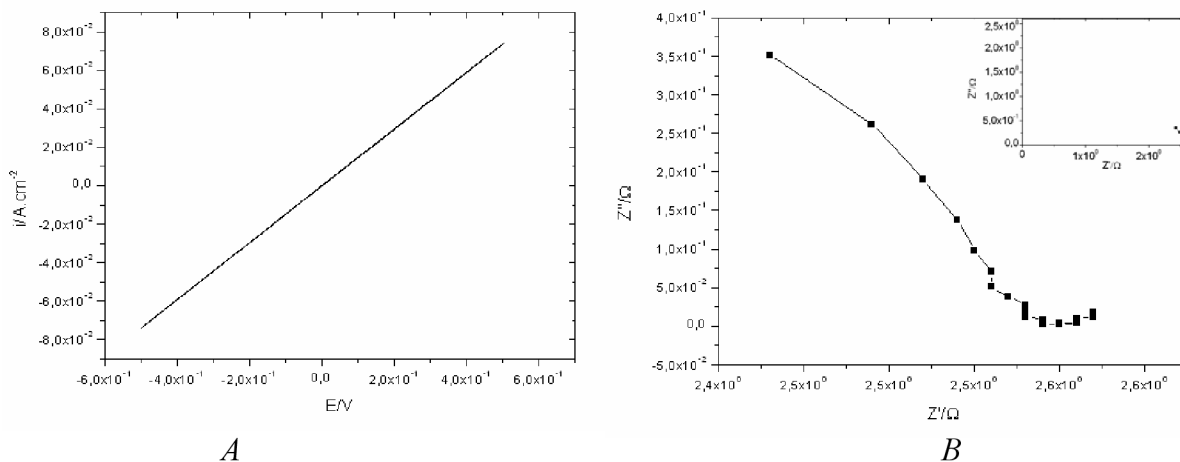


Obr. 35: Voltamogram membrány RALEX AM, scan rate 10mV/s

B-Impedanční spektroskopie membrány Ralex AM, frekvence 10kHz-10Hz

Membrána FUMASEP FAB

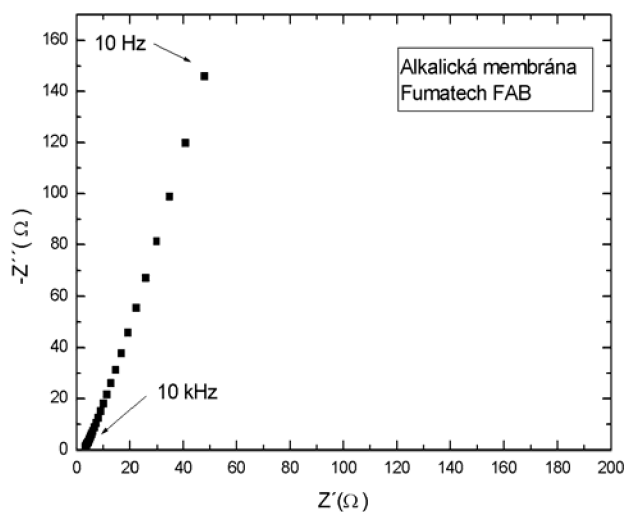
4 elektrodové uspořádání



Obr. 36: Voltamogram membrány Fumasep FAB, scan rate 10mV/s

Impedanční spektroskopie membrány Fumasep FAB, frekvence 10kHz-10mHz

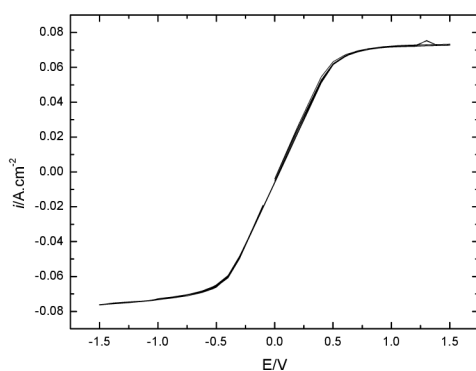
2 elektrodové uspořádání



Obr. 37: Impedanční spektroskopie membrány Fumasep FAB, frekvence 10kHz-10Hz

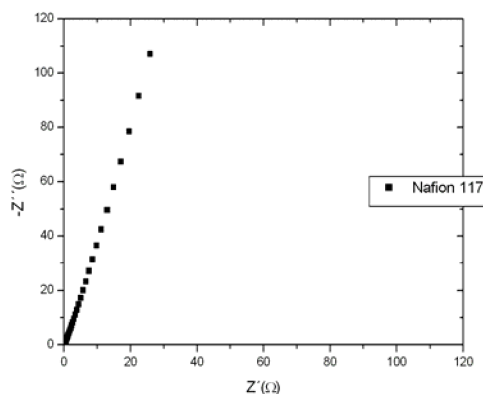
Membrána Nafion 117

4 elektrodové uspořádání



A

2 elektrodové uspořádání



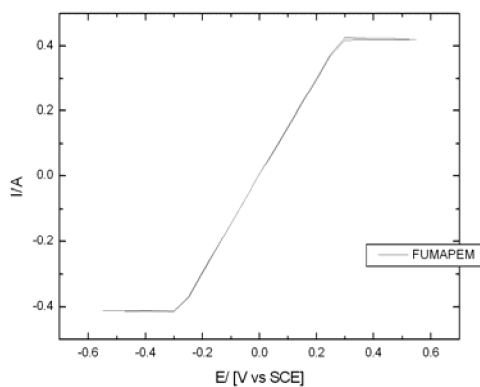
B

Obr. 38: Voltamogram membrány Nafion 117, scan rate 10mV/s

Impedanční spektroskopie membrány Nafion 117, frekvence 10kHz-10Hz

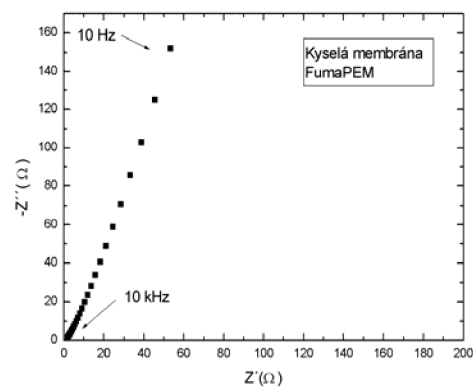
Membrána FUMAPEM F930

4 elektrodové uspořádání



A

2 elektrodové uspořádání



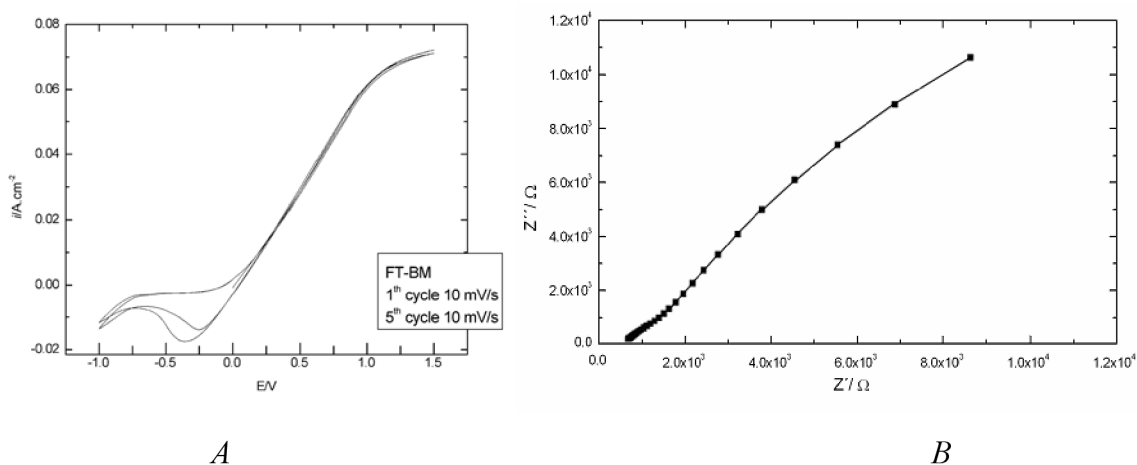
B

Obr. 39: Voltamogram membrány Fumapem F930, scan rate 10mV/s

Impedanční spektroskopie membrány Fumapem F930, frekvence 10kHz-10Hz

Membrána FUMATECH FB

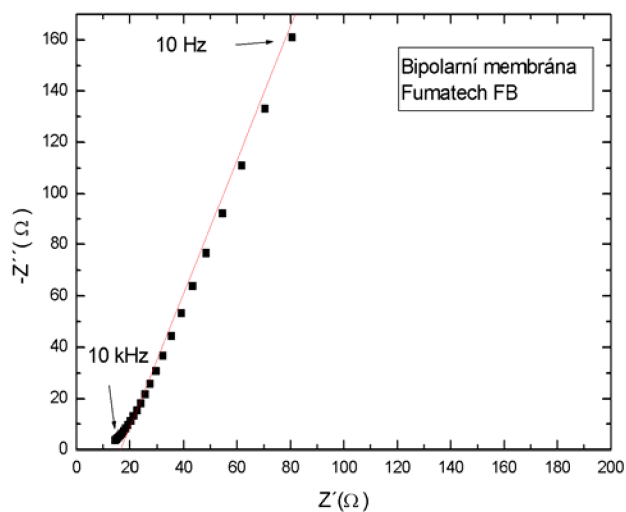
4 elektrodové uspořádání



Obr. 40: Voltamogram membrány Fumatech FB, scan rate 10mV/s

Impedanční spektroskopie membrány Fumatech FB, frekvence 10 kHz- 10 mHz

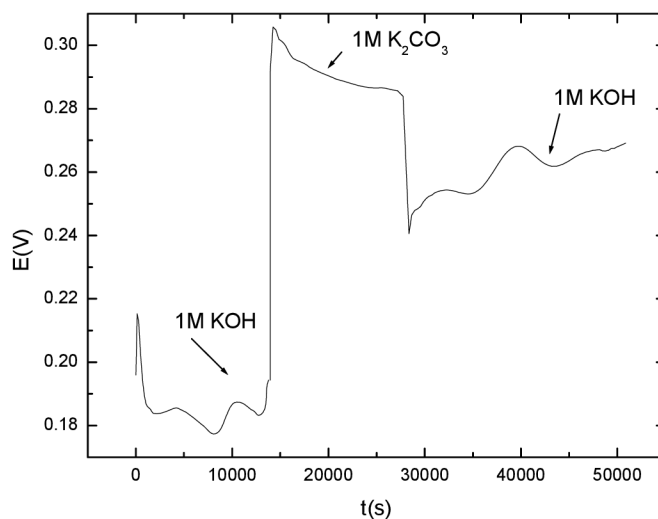
2 elektrodové uspořádání



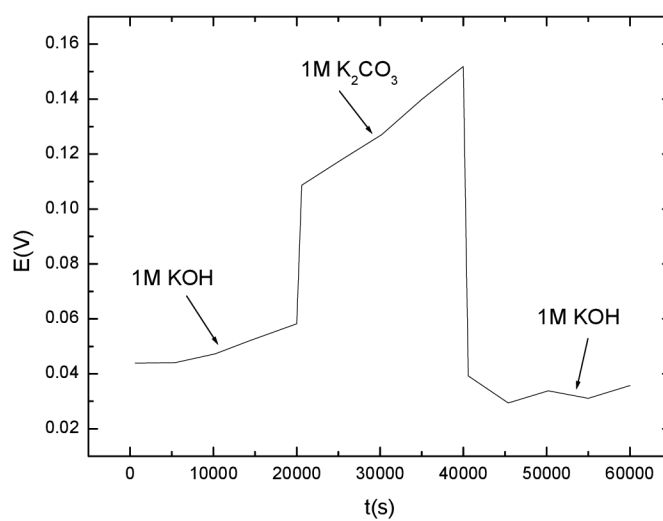
Obr. 41: Impedanční spektroskopie membrány Fumatech FB, frekvence 10kHz-10Hz

4.2.2 Odolnost vůči uhličitánovým iontům

Jelikož při použití membrán v palivovém článku v reálném prostředí je ve vzduchu přítomen oxid uhličitý CO₂, je potřeba sledovat chování a degradaci alkalických membrán v simulovaném prostředí. Byly sledovány a srovnávány membrány DABCO a RALEX AM. Začínalo se s 1M KOH na obou stranách při konstantní proudové hustotě 50 mA/cm². Byla zaznamenávána změna napětí. Jako druhý krok byl použit 1M K₂CO₃, který byl vyměněn na kladné straně za 1M KOH a opět se odečítala změna napětí. U alkalických membrán anexového typu dochází k průniku záporných OH⁻ iontů ze strany od katody k anodě. Z toho důvodu se na kladné straně objeví oxid uhličitý CO₂, díky kterému dochází k otravě a degradaci membrány. Na závěr nastala výměna opět za 1M KOH. Lépe se s tím vyrovnala membrána DABCO, u které se výměna elektrolytu natolik neprojevila a proto můžeme předpokládat že k degradaci této membrány by došlo mnohem později než u RALEX AM.



Obr. 42: Změna vodivosti při výměně elektrolytu a následná regenerace membrány RALEX AM
(konstantní proudová hustota 50 mA/cm²)



Obr. 43: Změna vodivosti při výměně elektrolytu a následná regenerace membrány DABCO (konstantní proudová hustota 50 mA/cm⁻²)

4.3 Zhodnocení

Pro stanovení vodivosti byla použita metoda impedanční spektroskopie, která umožňuje získat vnitřní impedanci membrán v elektrochemickém systému. Membrány byly měřeny v kmitočtovém rozsahu 10KHz-0,1Hz . Přesná hodnota odporu rozhraní (elektrolyt, membrána) a vnitřní struktura membrány je znázorněna, jako vysokofrekvenční složka z Nyquistova diagramu impedanční spektroskopie. Vliv odolnosti vůči CO₂ alkalických membrán byla měřena pomocí chrono-potenciální metody s konstantním proudem (50mA) a metodou cyklické voltametrie zaznamenávající proudovou odezvu na změnu napětí v elektrochemickém systému.

Byly zkoumány vlivy uhličitých příměsí na vodivost alkalických membrán. Z důvodu, že uhličitá soli působí na degradaci ionexových membrán alkalického typu nejvíce, byla zvolena 1M sůl uhličitanu draselného. Tyto vlivy byly pozorovány na alkalických membránách RALEX AM, DABCO. Přidáním příměsí (příměs má představovat při použití membrány např. v palivovém článku nečistoty snižující jeho účinnost a znehodnocující jeho pracovní části) se proti samotnému roztoku hydroxidu draselného zvýší napětí na membráně, což znamená při stejné hodnotě proudu snížení její elektrické vodivosti. Po každém měření s příměsí byl na obě strany membrány nalit vodný roztok hydroxidu draselného 1M KOH, který znázorní zda se odpor membrány změnil z původní hodnoty. Při všech měřeních byla hodnota konstantního proudu 50mA.

Membrána Nafion 117

má nejvyšší vodivost a je nejodolnější vůči mechanickému i chemickému vlivu. Vodivost se v průběhů experimentů nemění.

Membrána bipolární Fumatech FB

má vlastnosti P-N přechodu polovodičových materiálů. Její vlastnosti jsou velmi perspektivní pro mikrosenzorovou techniku. V případě použití v palivových článcích jsou nevhodné. [viz. kapitola VII.]

Membrána Fumapem F-930

Tato membrána je dobře vodivá, ale životnost velmi rychle klesá. Pro palivové články nevhodná. [viz. kapitola VII.]

Anexová membrána RALEX AM

má zpočátku dobrou vodivost 1.5mS.cm⁻². Pro dlouhodobé aplikace je nevhodná. Při opakovaném zvlhčení a vysušení membrána dojde k destrukci membrány a vodivost rapidně klesne.

Anexová membrána DABCO.

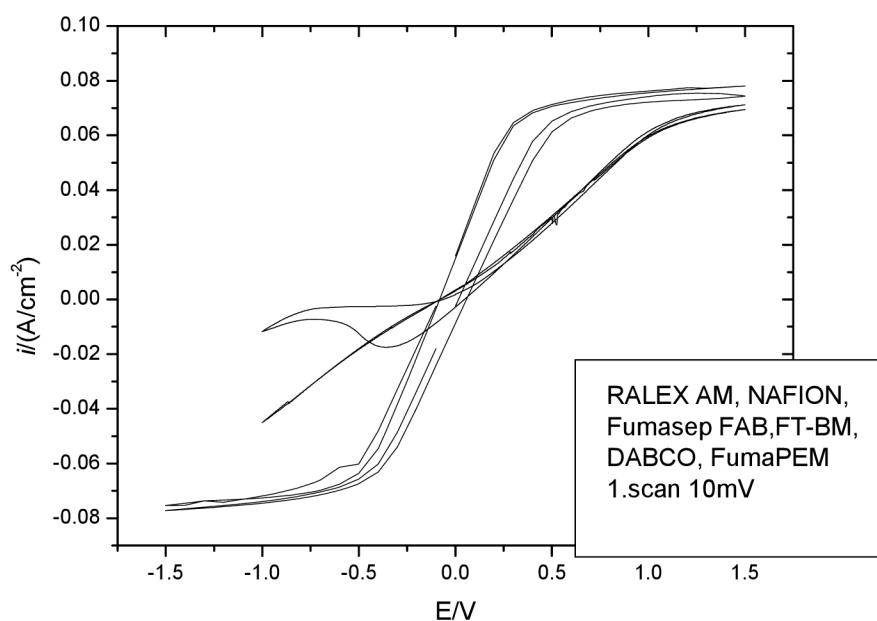
Tento typ má dobrou vodivost 0,7mS/cm a chemickou stabilitu. Membrána je odolná vlivu přítomnosti CO₂. Předmětem dalšího výzkumu bude zvolení chemického síťovadla, které zvýší mechanickou pevnost membrány

Membrána Fumatech FAB

Membrána je velmi nestabilní a rychle degraduje. Nemí vhodná pro palivové články

Tab. 3. Změřená vodivost vybraných membrán

	R[Ω]	l[cm]	S[cm ²]	Vodivost [S/cm]
Rallex	10	0,03	1,76	1,705*10⁻³
BM	1700	0,025	1,76	8,356*10⁻⁶
Nafion	8,5	0,02	1,76	1,337*10⁻³
Dabco	80	0,1	1,76	7,102*10⁻⁴



Obr. 44: Porovnání voltamogramů jednotlivých membrán

Literatura

- [1] J. Dvořák, J. Koryta, Elektrochemie, ACADEMIA Praha 1983
- [2] <http://www.dupont.com/fuelcells/products/nafion.html>
- [3] <http://www.mega.cz/heterogenni-iontomenicove-membrany-ralex.html>
- [4] Fumatech: Technical Information Sheet FuMA-Tech Ion Exchange Membranes
- [5] <http://www.fumatech.de>
- [6] <http://www.ecochemie.nl>
- [7] S. Minko, Responsive polymer materials: Design and Applications, Blackwell Publishing 2006
- [8] I. Prokopová, Makromolekulární chemie, VŠCHT, Praha 2004
- [9] N. Vasal, E. Salmon, J. F. Fauvarque, Electrochim. Acta 45, 1527 (2000).
- [10] E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, J. Power Sources 101, 267 (2001).
- [11] H. Holdik, A. Alacaraz, P. Ramirez, S. Mafé, Journal of Electroanalytical Chemistry 442(1998) 13-18

5 Uhlíkové materiály pro palivové články H₂-O₂

5.1 Teoretická část

5.1.1 Uhlíkové materiály

Saze

Saze je obecný název pro skupinu produktů, které lze zjednodušeně charakterizovat jako látky s obsahem amorfního uhlíku nad 97%.

Mezi světové výrobce sazí patří Cabot Corporation, Columbian Chemicals Co., Continental Carbon Co., Degussa či Sid Richards Carbon.

Při výrobě sazí lze ovlivňovat faktory, které ovlivňují fyzikálně chemické vlastnosti materiálu.

Faktory:

- typ a kvalita zpracované suroviny
- provozní podmínky parciální oxidace, především poměry velikosti nástřiků surovina/kyslík/pára
- úprava sazové vody, např. oxidací
- přidavek speciálních komponent během vlastní výroby.

Struktura

V zásadě jsou saze tvořeny elementárním uhlíkem, který má však mnohem méně uspořádanou strukturu než např. grafit. Saze neexistují jako diskretní částice, ale během výrobního procesu se kulovité částice sazí nazývané též primární částice shlukují neboli agregují do podoby řetězců nebo klastrů. Tyto agregáty jsou pak nejmenšími jednotkami sazí a definují tzv. primární strukturu. Primární struktura je charakterizována základními charakteristikami jako je velikost primárních částic, velikost povrchu, velikost a vlastní struktura agregátu a chemické složení povrchu sazí. Tyto charakteristiky předurčují další vlastnosti sazí, jakými jsou adsorpční vlastnosti, hustota, elektrická vodivost, absorpce UV záření či viditelného světla.

Povrch

Nejdůležitější vlastností sazí je velikost jejich primárních částic a s ní související velikost povrchu. Velikost primárních částic popisuje velikost individuálních kulových

částic, které tvoří primární strukturu. Velikost částic se stanovuje elektronovým mikroskopem a platí, že čím menší částice, tím větší je velikost jejich povrchu. Velikost částic se stanovuje zpravidla pomocí adsorpce dusíku. Velikost primárních částic se pohybuje zpravidla v rozmezí 10 až 100 nm, velikost povrchu částic 20 do 1500 m²g⁻¹. Obecně platí, že malé částice jsou s vysokým povrchem jsou tmavší, mají vyšší viskozitu a nižší smáčivost, jsou odlišněji dispergované, mají vyšší vodivost a dobře adsorbují UV záření.

Vlastnosti povrchu

Povrchové chemické složení sazí je nejméně významnou vlastností. Na povrchu sazí se vyskytují chemisorbované komplexy obsahující kyslík, které jsou karboxylické, chinomické či fenolické skupiny. Tyto kyslík obsahující skupiny mohou významným způsobem ovlivnit např. chemickou reaktivitu, smáčivost, katalytické vlastnosti sazí, elektrickou vodivost apod. Množství chemisorbovaných kyslíkatých skupin se stanovuje měřením tzv. ztráty sušením, kde měřená hmotnost před a po zahřátí sazí nad teplotu 950 °C.

Grafit

Struktura grafitu se skládá z vrstev, které jsou tvořeny uhlíky navázanými do šestiúhelníků. Na každý uhlík jsou vázány další tři uhlíky. Tvoří se zde rozsáhlý systém delokalizovaných elektronů. Jednotlivé vrstvy spolu drží pouze pomocí slabých interakcí tzv. van der Waalovy síly. Této vlastnosti se využívá elektrodové materiály, výrobu tuhy, brzdové obložení, maziva atd.[1-4]

5.1.2 Modifikace uhlíkových materiálů

Žihání uhlíku v CO₂ atmosféře

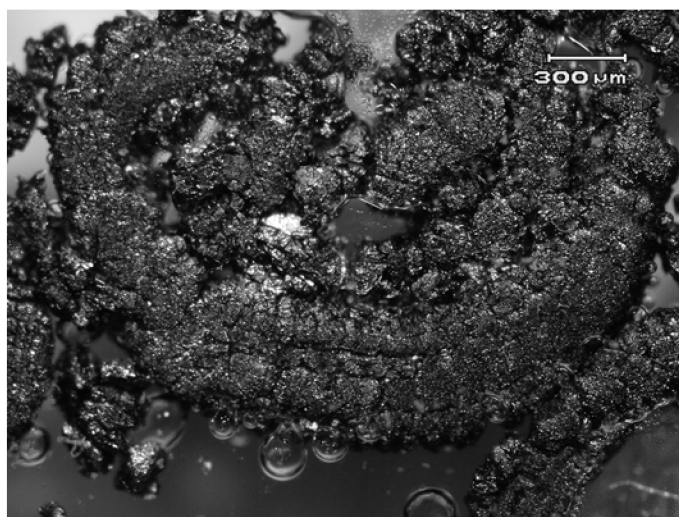
Vysokoteplotní žihací lodička byla naplněna uhlíkem pak vložena do komory pece. Uhlík byl žihán při teplotě 750°C v atmosféře CO₂ po dobu jedné hodiny. Při žihání v atmosféře CO₂ se sírany obsažené ve vzorku uhlíku uvolňují a chemicky reagují s kyslík, který je spolu s navázanými sírany kontinuálně odváděn z pece. Další možností je místo CO₂ použití inertních plynů. Žiháním zvyšujeme měrný povrch, agregaci částic a rozvinutost uhlíkové struktury.[5]



Obr. 45: Pec pro žhání v atmosféře oxidu uhličitého

5.1.3 Expandace grafitu

Přírodní grafit smícháme v hmotnostním poměru 1:1 s kyseliny sírovou. Takto vytvořená směs je v nerezovém reaktoru oxidována peroxidem vodíku (50%) za bouřlivé reakce. Po skončení reakce grafitovou hmotu dáme do muflové/vakuové pece a necháme expandovat při teplotě 850 °C. Expandace trvá 30s. Přírodní grafit zvýší svůj objem v průběhu expandace mnohonásobně. Vodivost tohoto materiálu je závislá na velikosti vloček, které se vytvoří při expandaci. Obecně platí, že vodivost je úměrná velikosti vločky.[6]



A

B

Obr. 46: A- vakuová pec, B- Snímek z elektronového mikroskopu expandovaného grafitu

5.1.4 Příprava teflonovaných sazí

Do destilované vody byla vmíchána uhlíkovou směs a isopropanol. Roztok přivedeme k varu a přidáme teflonovou emulsi. Směs mícháme 30 minut. Následně provedeme dekantaci, filtraci a vysušení



Obr. 47: Chemická příprava teflonování uhlíku

5.1.5 Drcení materiálu pomocí kulového mlýnu

Tato metoda je vhodná pro dosažení mikromleté struktury uhlíkového materiálu. Materiál je vložen do komory kulového mlýnu (1g uhlíku). Koule z nerez oceli se po zapnutí mlýnu a změnou rezonanční amplitudy přístroje je možné získat požadované frekvenční rázy koule, která nám materiál dokonale rozdrťí.



Obr. 48: Kulový mlýn

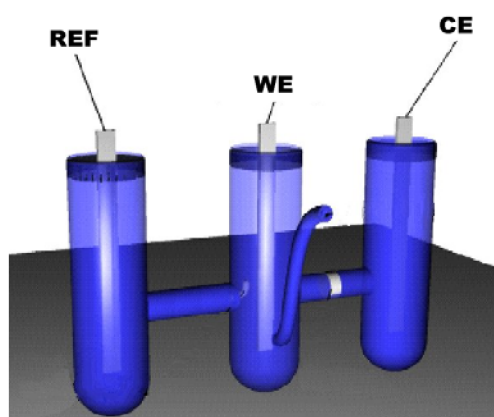
5.2 Experimentální část

5.2.1 Měření vodivosti a náboje uhlíkových materiálů

Elektrody byly připraveny z naváženého množství uhlíkového materiálu, z kterého připravíme elektrodovou pastu. (H₂O+C₂H₅OH+C)

Pasta byla nanášena na předem odmaštěnou a zváženou kovovou síťku na plochu cca 1cm² a nalisována silou 25 kN při teplotě 150°C po dobu 25min.

Po vylisování byly elektrody měřeny v tříelektrodovém uspořádání potenciometrickou metodou CV a frekvenční analýzou impedanční spektroskopie v 1M roztoku KOH, referentní elektroda Hg-Hg-O, proudová platinová.



Obr. 49: Tři elektrodové uspořádání měřicí aparatury

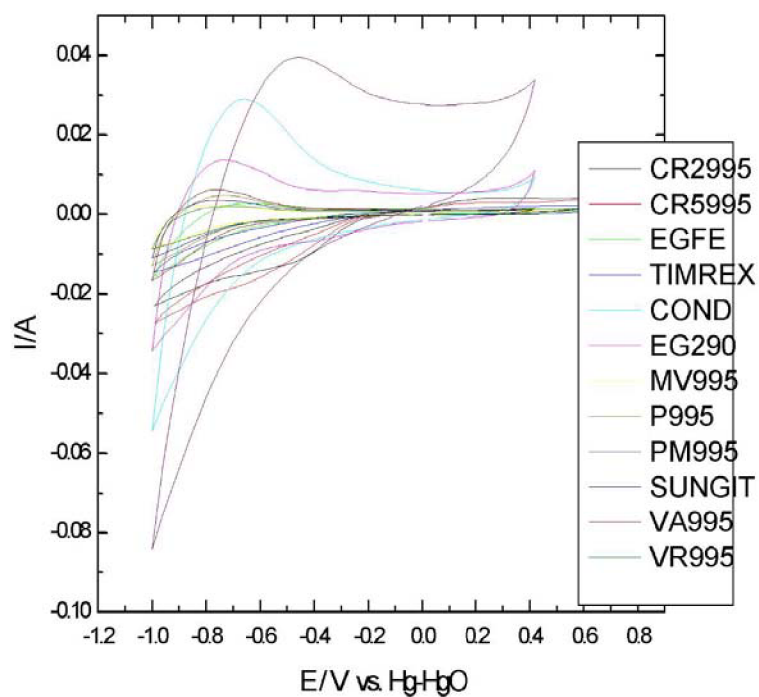
5.2.2 Volba uhlíkového materiálu

Volba vhodného uhlíkového materiálu, jako vodivé matrice elektrodových hmot je velmi důležitá. Vodivost je závislá na velikosti zrn, agregaci částic, měrném povrchu a rozvinutosti struktury. Grafitové materiály vyrábí firmy GRAFIT AG a Bochemie a.s. Uhlíkové materiály vyrábí firmy Unipetrol a.s. a Cabot. Následné experimenty ukazují, který z materiálu má nejvyšší kapacitní a vodivostní vlastnosti.

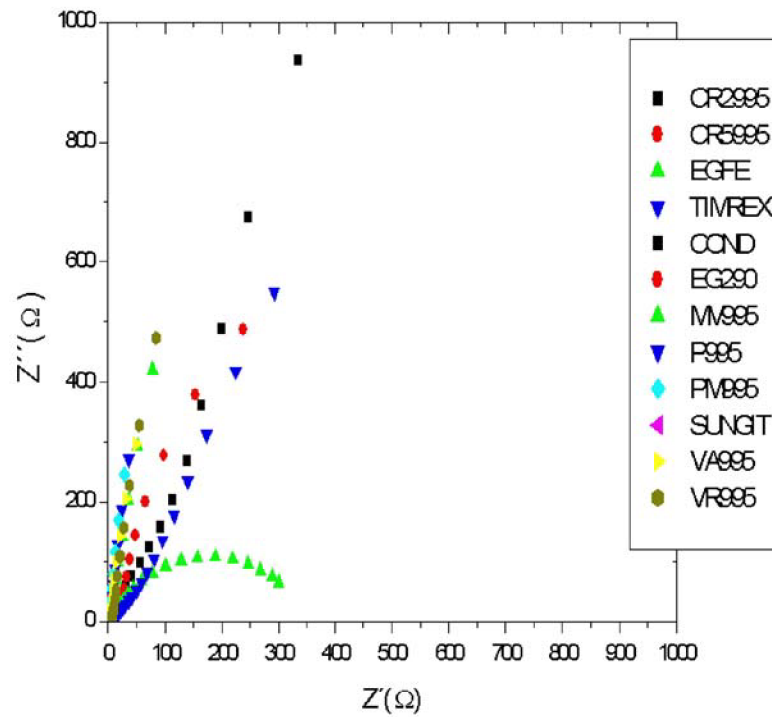
Uhlíkové grafity

Tab. 4. Měřené grafity

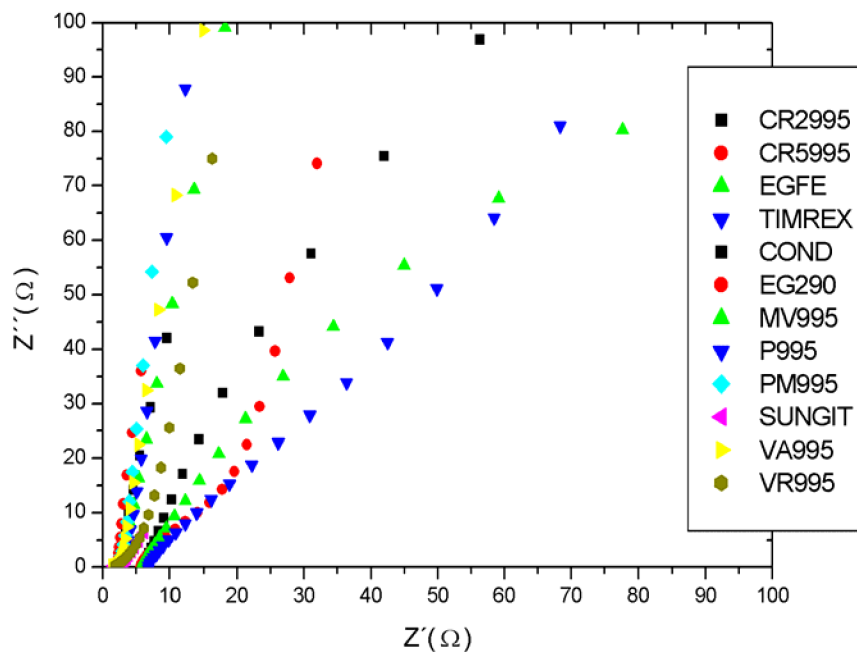
Graphite AG (výrobce)	CR2995	CR5995	EGFE	TIMREX
	PM995	COND896	VA995	MV995
	PM995	EG290	VR995	Šungit



Obr. 50: Voltamogram porovnání grafitů, scan rate 0.1V/s



Obr. 51: Impedanční spektra grafitů frekvence 10kHz-0.1Hz

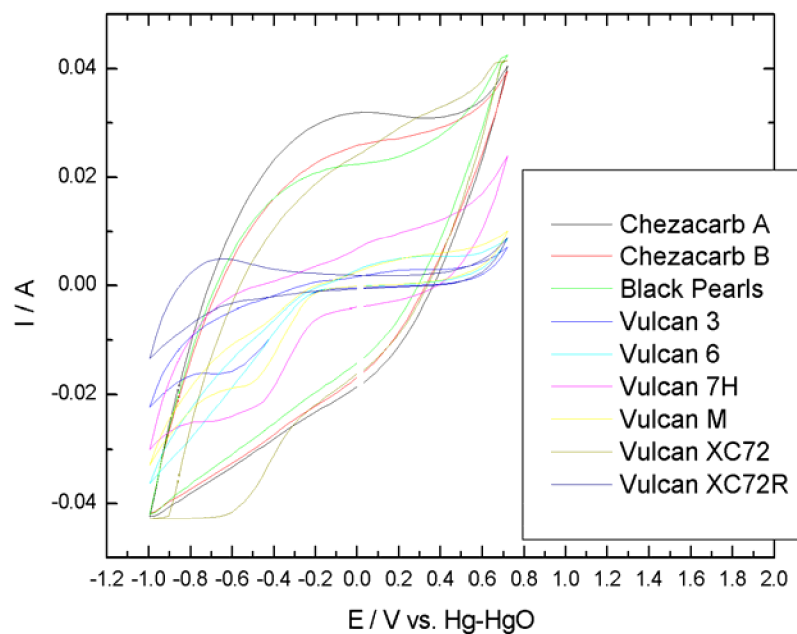


Obr. 52: Impedanční spektra grafit zobrazení oblasti frekvence 10kHz-10Hz

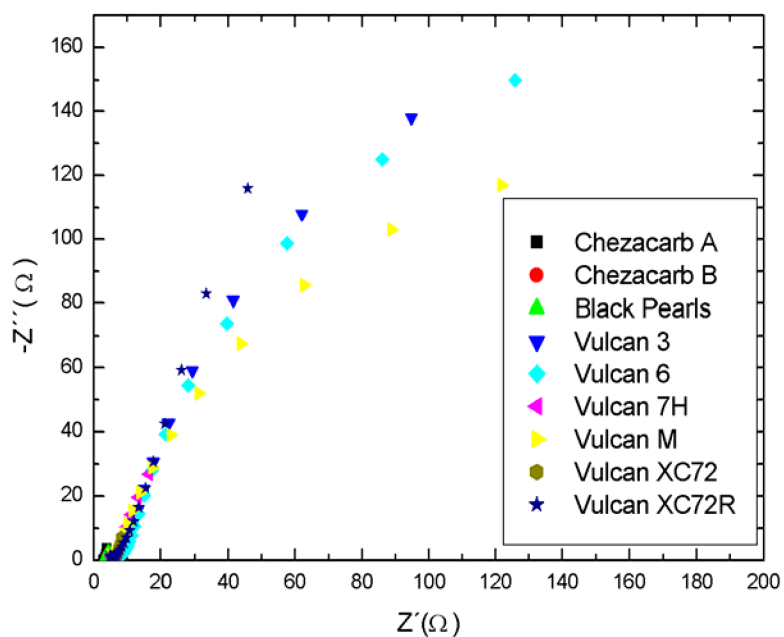
Uhlíkové SAZE

Tab. 5. Měřené typy sazí:

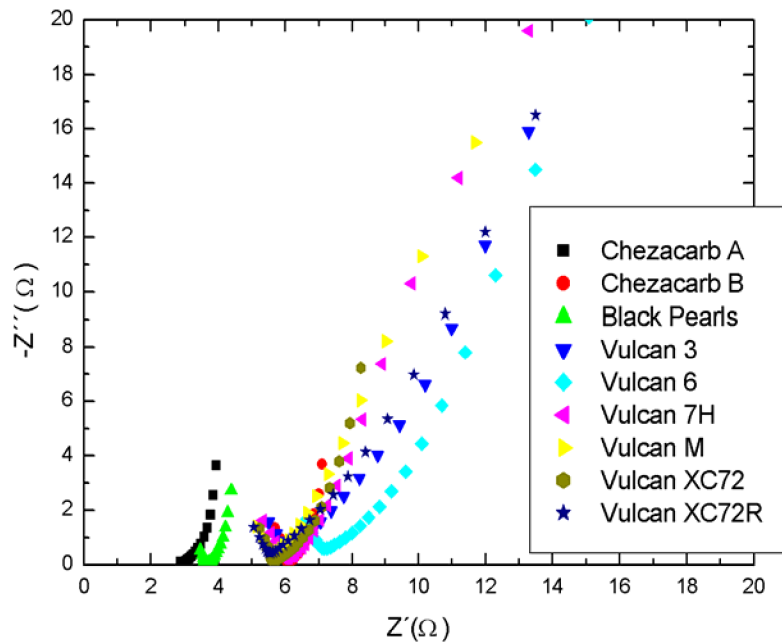
Unipetrol a.s.	Chezacarb A	
	Chezacarb B	
Cabot Ltd.	Black Pearls	Vulcan 7H
	Vulcan 3	Vulcan M
	Vulcan 6	Vulcan XC72
	Vulcan XC72R	



Obr. 53: Voltamogram porovnání uhlíkových sazí, scan rate 0.1V/s



Obr. 54: Impedanční spektra uhlíkových sazí, frekvence 10kHz-10mHz



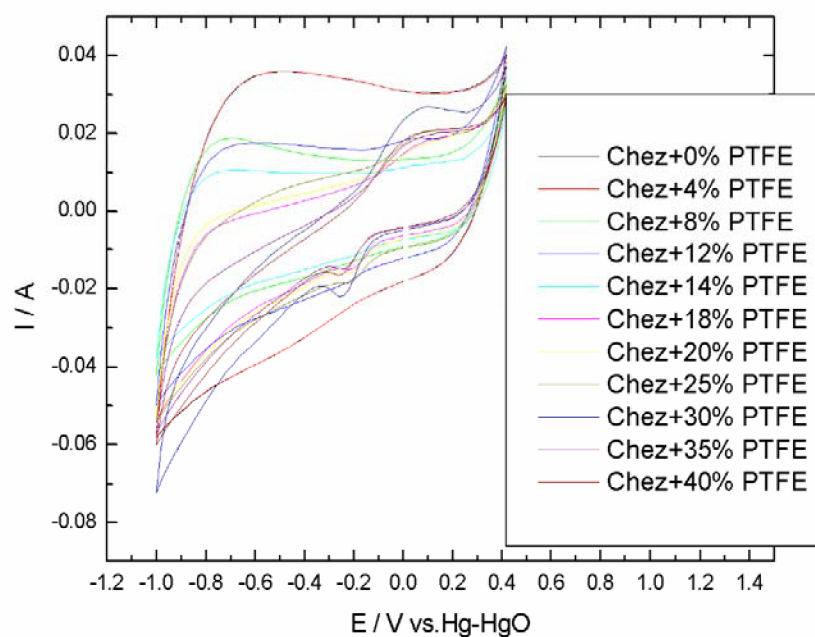
Obr. 55: Impedanční spektra sazí, zobrazení oblasti frekvence 10kHz-10Hz

5.2.3 Měření vlivu pojiva PTFE na vodivost

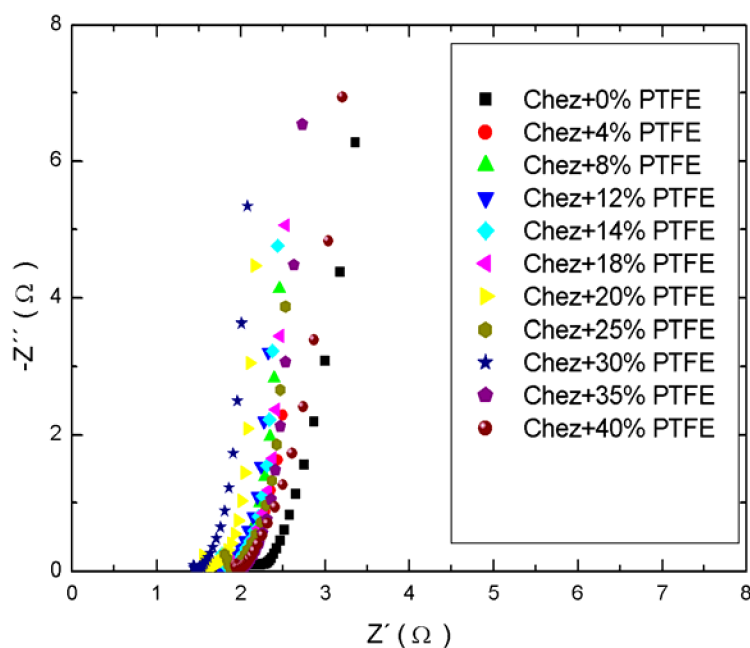
Výzkum vhodných pojiv, které mají chemický inertní a hydrofobní vlastnosti hraje v elektrodoých materiálech významnou roli. Je důležité zvolit správný typ pojiva, ale i jeho množství. Pojivo plní nejen úlohu zajištění mechanické pevnosti elektrodoého materiálu a zachování vodivosti, ale i kontinuální difúzi plynu elektrodou. Pro optimalizaci množství pojiva byly provedeny následující experimenty.

Tab. 6. Měření saze s přidavkem PTFE

Chezacarb A + 0%	Chezacarb A + 4%	Chezacarb A + 8%
ChezacarbA + 12%	ChezacarbA+ 14%	ChezacarbA+ 18%
ChezacarbA + 20%	ChezacarbA+ 25%,	ChezacarbA+ 30%
ChezacarbA + 35%	ChezacarbA + 40%	



Obr. 56: Voltamogram sazi Chezacarb A s různým množstvím PTFE, scan rate 30 mV/s



Obr. 57: Impedance Chezacarbu A s různým množstvím PTFE při 0V a frekvenčním rozsahu 10k-10Hz

5.3 Zhodnocení

Na základě vypočítaných hodnot rezistivity z Nyquistova diagramu impedanční spektroskopie jsem numerickou metodou lineární regrese vypočítal rezistivitu uhlíkových materiálů. Jako nejvhodnější materiály pro elektrody jsou grafity CR2995, EG290 a saze typu Chezacarb A a Vulcan XC72.

Tyto materiály byly použity při výrobě elektrodových materiálů. Viz. kapitola VI. a VII.

Tab. 7. Hodnoty rezistivity uhlíkových materiálů

Grafit	Rezistivita(W.cm)	Saze	Rezistivita(Ω .cm)
CR2995	8.2	Chezacarb A	4.1
CR5995	16.9	Chezacarb B	6.3
EGFE	11.3	Black Pearls	9.9
TIMREX	22.9	Vulcan 7H	7.5
PM995	11.2	Vulcan 3	12
COND896	19.5	Vulcan M	9
VA995	19.9	Vulcan 6	13.4
MV995	24.9	Vulcan XC72R	6.17
PM995	21	Vulcan XC72	8.42
EG290	7.3		
VR995	18.3		
Šungit	16.3		

Optimalizace vlivu množství pojiva PTFE na rezistivitu uhlíkového materiálu bylo vyhodnoceno z impedanční spektroskopie. Nejvhodnější je poměr uhlík+pojivo 14hm% PTFE. Takto vyrobený materiál zajišťuje dobrou vodivost a pevnost elektrodového materiálu. Zachovává dobrou difúzi plynu elektrodou. Viz. kapitola VI. a VII.

Tab. 8. Vliv teflonu(PTFE) na rezistivitu uhlíkového materiálu

Uhlík	PTFE hm %	Rezistivita (Ω .cm)
Chezacarb A	0	2.5
Chezacarb A	4	1.85
Chezacarb A	8	2.17
Chezacarb A	12	2.21
Chezacarb A	14	2.25
Chezacarb A	18	2.3
Chezacarb A	20	2.35
Chezacarb A	25	2.37
Chezacarb A	30	2.5
Chezacarb A	35	2.9
Chezacarb A	40	3.1

Literatura

- [1] Dostupné z <<http://www.graphite.de>>
- [2] Dostupné z <<http://www.bochemie.cz>>
- [3] T. Herink, S. Raška, Chemické listy, Chem. Listy 102, 274–278 (2008)
- [4] M. Janík, Chem. Listy 93,19A - 799 (1999)
- [5] Ying Zongronga, Lin Xuemeia, Qi Yua, Luo Jie, Materials Research Bulletin 43 (2008) 2677–2686
- [6] Jay A Brandes, CARBON46 (2008) 1424–1434

6 Katalyzátory pro oxidaci vodíku v palivových článcích H₂-O₂

6.1 Teoretická část

Rovnováha a kinetické děje v elektrochemii mají oproti obdobným chemickým dějům vždy o alespoň o jeden elektrický parametr navíc- elektrický proud, potenciál nebo náboj elektrody. Podobně je tomu i s elektrochemickými ději. Původně v nich šlo především o snížení přepětí elektrodové reakce. Tak katalýza vylučování vodíku za přítomnosti kovů platiny aj., vede k vytvoření nápadných polarografických vln, pro něž je typickým průvodním jevem nepatrná koncentrace látky, potřebná k vyvolání katalytického efektu. Na rozdíl od dřívějších katalytických dějů, studovaných výhradně na rtuťových elektrodách, počala být věnována pozornost systematickému výzkumu pevných elektrod s ohledem na snížení přepětí a řízení mechanismu významných elektrodových reakcí vhodným výběrem katalyticky účinných elektrodových materiálů. Zatímco u katalytických jevů na rtuťové elektrodě šlo o jevy, které kromě zásadního významu pro elektrochemickou kinetiku měly důležitost pro elektrokatalýzu, pomáhá tato heterogenní katalýza snižovat přepětí elektrodových dějů. Snižuje ztráty energie při elektrochemickém získávání a akumulaci energie, tak i kontrolování chemické reakce.

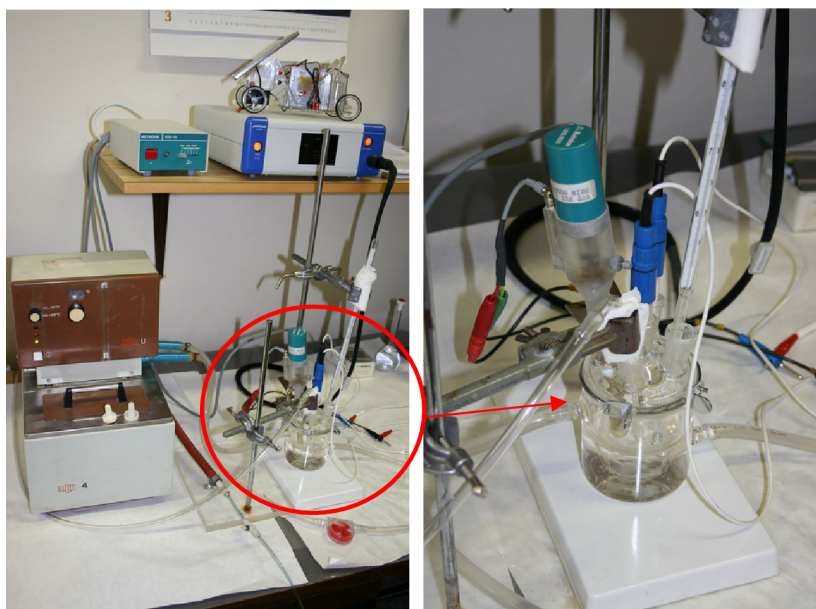
Na rozdíl od mnoha elektrodových reakcí, v kterých nenastává výrazná adsorpce elektroaktivních látek nebo jejich meziproductů a elektroda slouží pouze jako zdroj či příjemce elektronů. Existuje celá řada elektrodových reakcí, při kterých nastává adsorpce elektroaktivních látek či reakčních meziproductů. Materiál elektrody se projevuje elektrokatalytickými vlastnostmi, které jsou projevem vazebních energií mezi elektrodou a adsorbovanou látkou.

Mezi tyto reakce, nazývané též elektrokatalytické reakce, patří také reakce oxidace vodíku. [1]

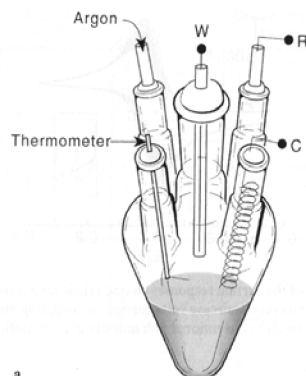
6.2 Experimentální část

6.2.1 Měřící aparatura RDE

Měření probíhá na potenciostatu μ Autolab (Eco Chemie, Holandsko). Pomocí čtyřvodičového stíněného kabelu je připojen k rotační diskové elektrodě. Měřící dvouplášťová cela je vyrobena z pirexového skla. Cela má pět vstupů pro elektrody a teploměr. Materiál je měřen v tří elektrodovém uspořádání, kde pracovní elektroda (WE) je rotační nástavec z leštěného uhlíku, referentní elektroda (RE) je pro alkalický elektrolyt Hg-HgO nebo pro kyselý elektrolyt SCE elektroda. Proudová elektroda (CE) je z platiny. Měření probíhá při kontrolované teplotě, proudění reakčního plynu a regulaci otáček.



Obr. 58: Měřící pracoviště



Obr. 59: Měřící tříelektrodová cela

Příprava a depozice elektrodového materiálu na WE elektrodu

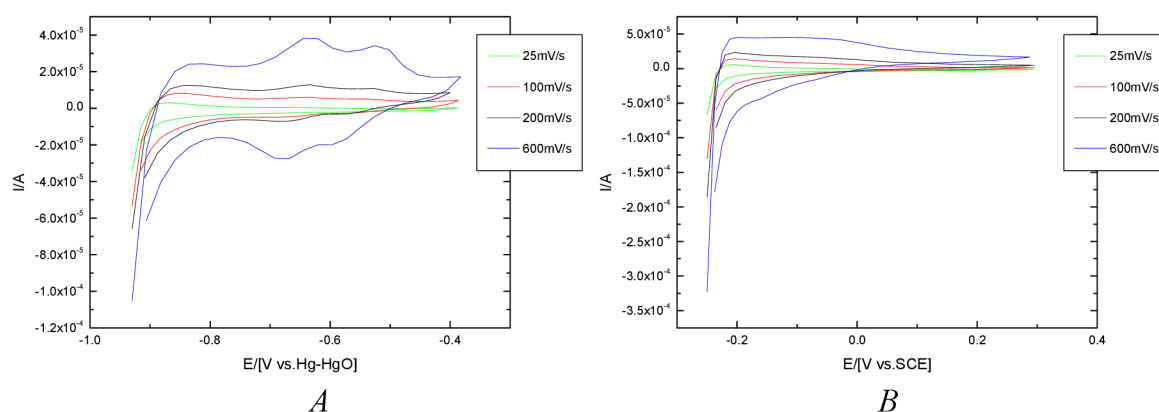
Navážíme 25mg elektrodového materiálu, z kterého připravíme inkoust smícháním destilované vody (0.6ml) a ethanolu (0.3ml). Inkoust umístíme do ultrazvukové lázně na dobu 2 krát 15 min. Mezi těmito intervaly pomocí mikropipety přidáme emulzi PTFE (60%) (2 μ l)(14hm%). Připravený inkoust je homogenně promíchán. Mikropipetou nanese množství 4 μ l na elektrodový nástavec. Před samotným nanesením uhlíkového materiálu je důležité nástavec očistit ethanolem a vyleštit diamantovým prachem. Elektrodový nástavec s naneseným depozitem vložíme do sušárny na 20min. při teplotě 110 °C. Elektrodový materiál je připraven k měření.

Příprava hmoty a nanesení na kovovou tkaninu

Uhlík rozdrtíme v kulovém mlýně. Smícháme s destilovanou vodou a ethanol v poměru 2:1. Přidáme 14 hm% teflonu. Elektrodovou hmotu nanese na kovovou tkaninu a zalisujeme silou 20kN při teplotě 130°C po dobu 30 min. [5]

6.2.2 1. Katalyzátor platina

Byly zkoumány mechanismy oxidace vodíku v kyselém a zásaditém prostředí v závislosti na rychlosti kontrované difúze. V zásaditém prostředí (1M KOH) dochází k Tafelovu-Volmerůvu mechanismu a v kyselém prostředí (1M H₂SO₄) Heyrovského-Volmerůvu mechanismu oxidace vodíku. Mechanismy jsou závislé na typu a množství katalyzátoru. Z tohoto důvodu byly tyto vlivy podrobně zkoumány na Pt resp C/Pt elektrodě. [4,5,6]



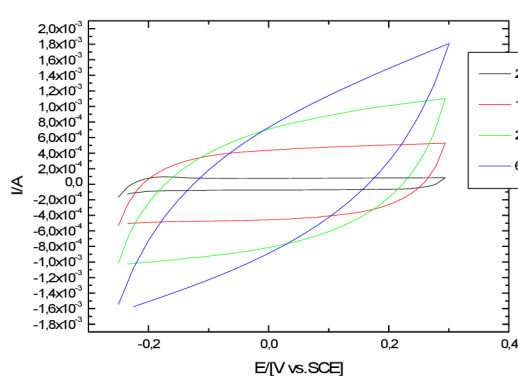
Obr. 60: Leštěná platina v elektrolytu 1M KOH (A) a v kyselém elektrolytu 1M H₂SO₄ (B) s různou rychlostí scan rate

Vysokoteplotní depozice platiny na uhlík

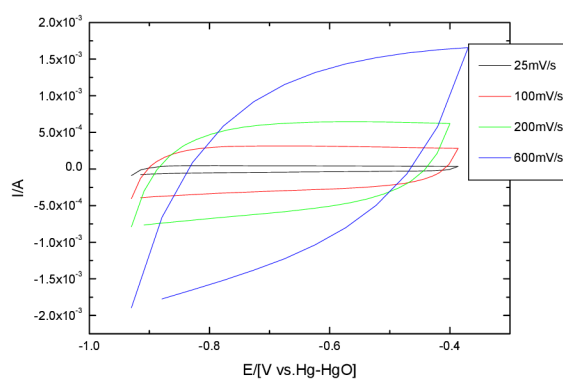
Pro platinování byla použita dihydrogenhexachloroplaticitá kyselina H₂PtCl₆

Uhlík rozmícháme v destilované vodě a do vzniklé suspenze přidáme kyseliny H₂PtCl₆. Vzorek vložíme do pece, vyhřáté na 400°C na dobu 30ti minut. Vzorek necháme vychladnout.

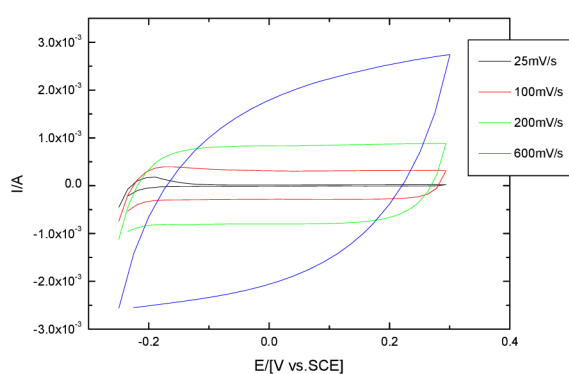
Na uhlíky Chezacarb A,B a Vulcan XC72R byla deponovaná platina v různém množství pro optimalizaci hmotnostního poměru a katalytické aktivity elektrodového materiálu.[7]



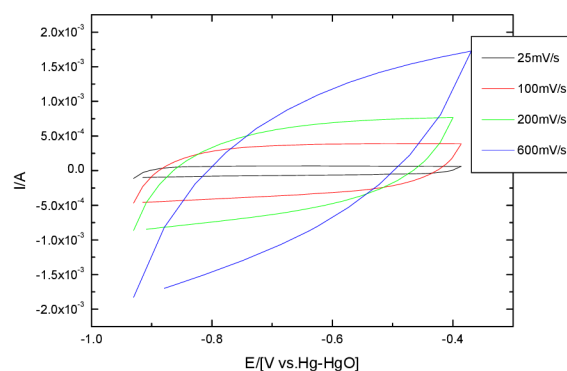
Obr. 61: CHEZACARB_A+5%Pt_H₂SO₄



CHEZACARB_A+5%Pt_KOH

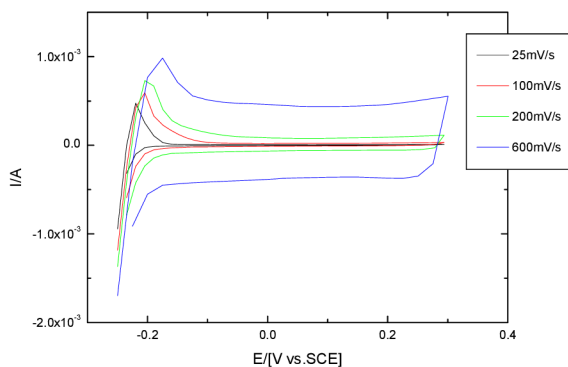


Obr. 62: CHEZACARB_A+20%Pt_H₂SO₄

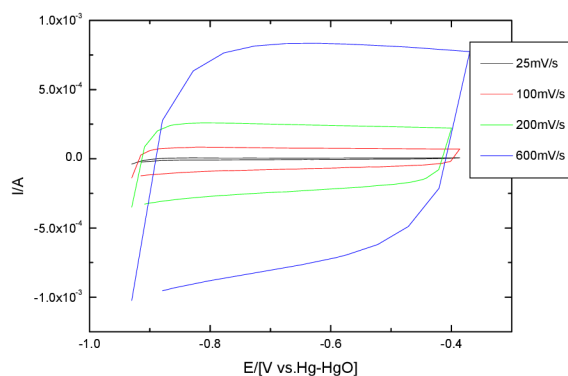


CHEZACARB_A+20%Pt_KOH

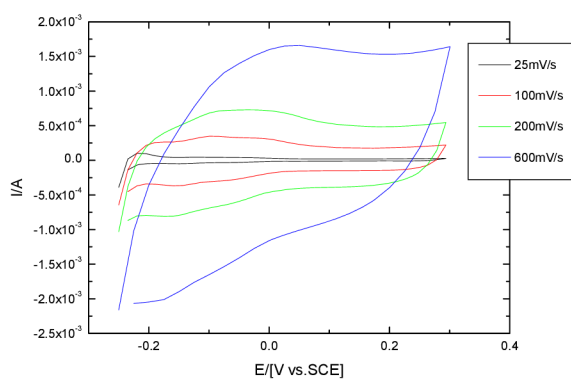
Nízko-teplotní palivové články H₂-O₂



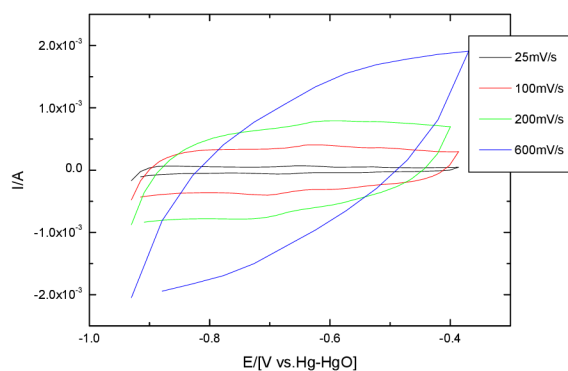
Obr. 63: VULCAN+5%Pt_H₂SO₄



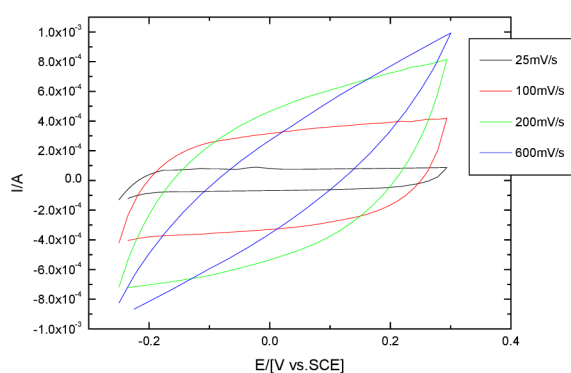
VULCAN+5%Pt_KOH



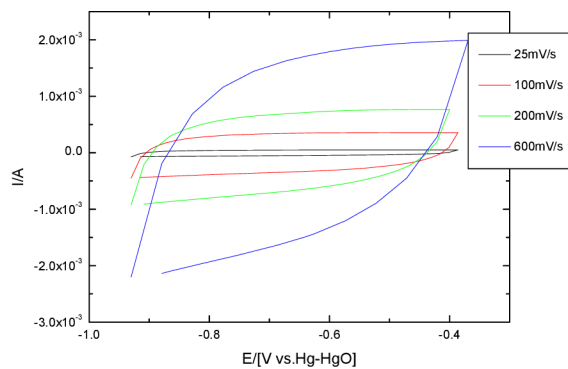
Obr. 64: VULCAN+20%Pt_H₂SO₄



VULCAN+20%Pt_KOH

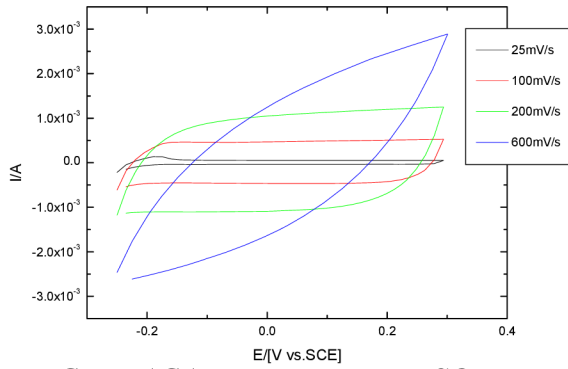


Obr. 65: CHEZACARB_B +5%Pt_H₂SO₄

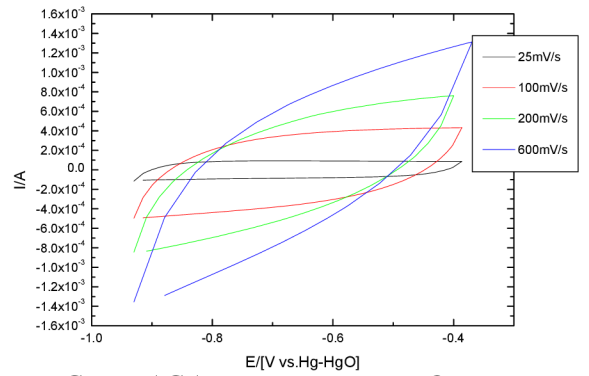


CHEZACARB_B +5%Pt_KOH

Nízko-teplotní palivové články H₂-O₂

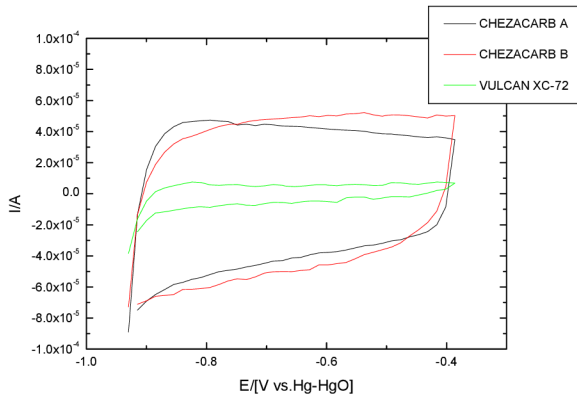


Obr. 66: CHEZACARB B+20%Pt H₂SO₄

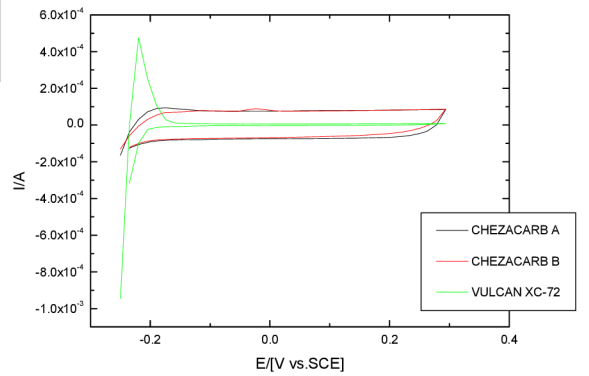


CHEZACARB B+20%Pt KOH

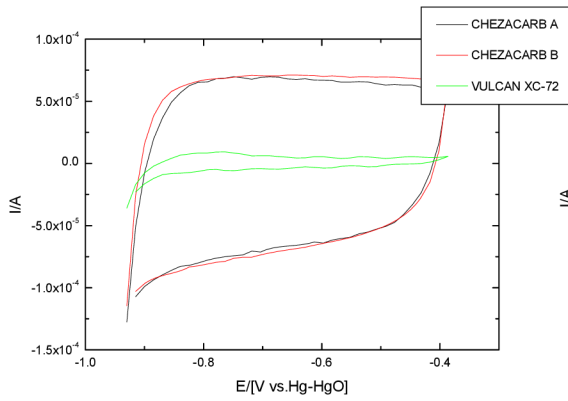
Voltamogramy různých druhů uhlíků pro stejná množství deponované Pt



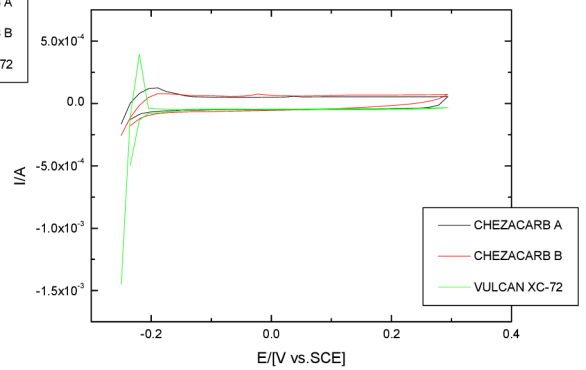
Obr. 68: 5%Pt, 1 KOH



5%Pt, 1 H₂SO₄

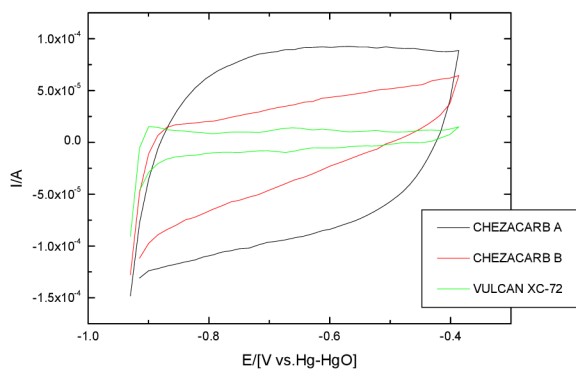


Obr. 69: 10%Pt, 1 KOH

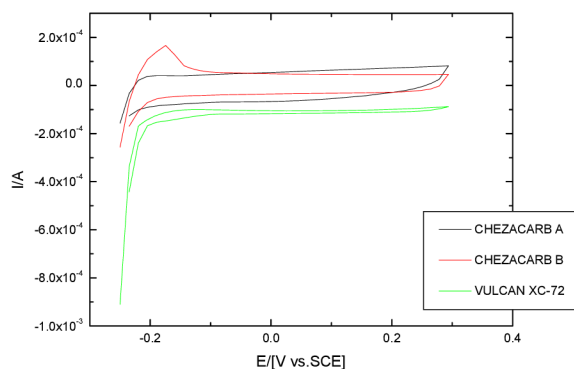


10%Pt, H₂SO₄

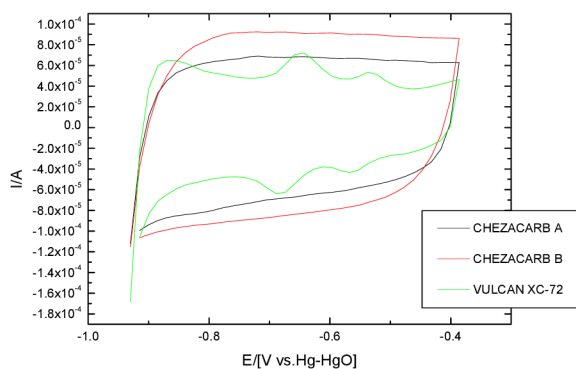
Nízkoteplotní palivové články H₂-O₂



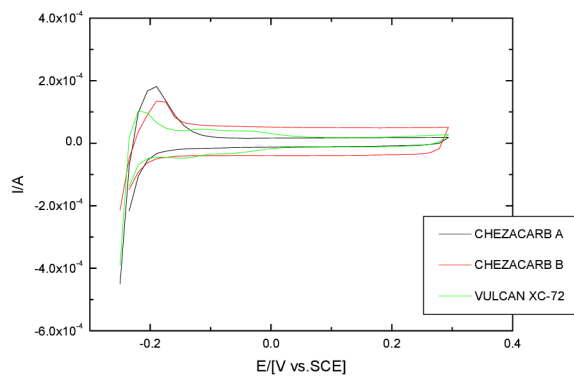
Obr. 70: 15%Pt, KOH



15%Pt, H₂SO₄



Obr. 71: 20%Pt, KOH



20%Pt, H₂SO₄

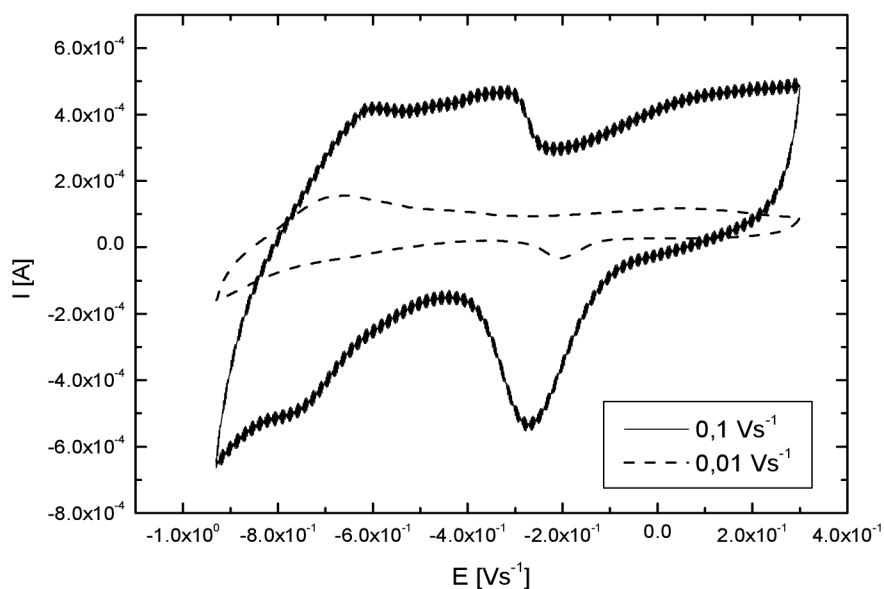
6.2.3 2. Katalyzátor nikel-paladium

Výroba

Uhlíková matrice (Chezacarb A) byla použita jako nosný substrát. Niklové částice byly deponovány a rovnoměrně rozloženy na povrchu uhlíku pomocí chemické depozice. Byl připraven vodný roztok NiSO₄·7H₂O (20 g L⁻¹), CH₃COONa·3H₂O (10 g L⁻¹) a NaH₂PO₂·H₂O (10 g L⁻¹), do kterého bylo přidáno 50 mg Chezacarb A. Uhlík byl předem naaktivován příměsí PdCl₂. Na uhlíku byla vytvořena zárodečná centra, na kterých byly navázány aktivní složky niklových mikro/nano struktur. Depozice byla vytvořena při kontrolovaném pH 4,5 - 5 a teplotě 92 °C.[2,3,8,9]



Obr. 72: A) NiSO₄·7H₂O, B) Na₂H₂PO₂·H₂O, C) CH₃COONa·3H₂O, D) KOH



Obr. 73: Srovnání elektrokatalytické reakce Ni katalyzátoru pro různé rychlosti polarizace

6.2.4 3. Katalyzátor Nikl

Postup přípravy je stejný (bez přítomnosti PdCl₂), jako u přípravy katalyzátoru Ni-Pd, jen se liší v technologii nanášení niklu na uhlíkovou mřížku.

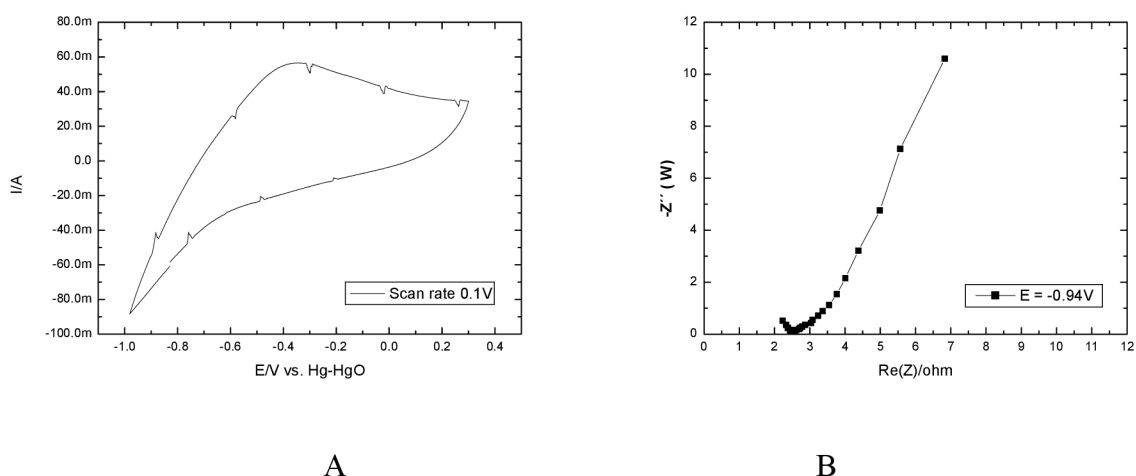
Elektrolyty byly smíchány a zahřáté na teplotu 92 °C. Do roztoku byla ponořena isopropylalkoholem odmaštěná, poniklovaná mřížka. Přidáme směs uhlíků (Chezacarb A+expandovaný grafit, 70:30hm%) a vzniklá suspenze byla udržována na bodu varu za stálého míchání po dobu 1 hodiny. Po vychladnutí byla provedena dekantace a filtrace. Filtrát vysušíme.

Výroba:

Při teplotě 92°C začalo docházet k uvolňování niklu ze síranu nikelnatého NiSO₄, který byl vylučován na odmaštěné niklové mřížce.

Na mřížku byl přiveden záporný potenciál -930mV. Vlivem míchání, kdy uhlíkové částice narážejí do mřížky, dochází k záporné polarizaci částic. Nikl je vylučován na síťku, ale i na zrnech uhlíku. Velikost částic je mikrostrukturální.

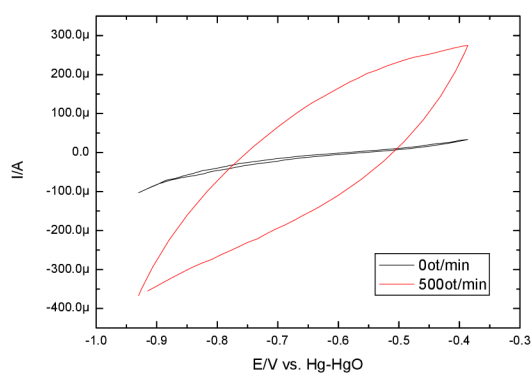
Měření na kovové tkanině



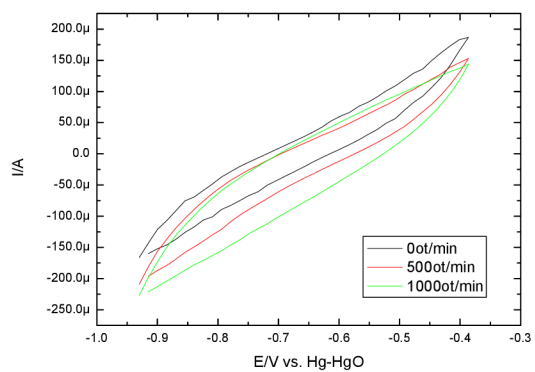
Obr. 74: A- Voltamogram na 1cm², Niklované saze, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

B-Impedance na 1cm², Niklované saze, E vs. Hg-HgO, 1M KOH

Měření na rotační diskové elektrodě (RDE)



A



B

Obr. 75: CV na RDE, Niklované saze, scan rate 0,1V, 1M KOH, Dusik

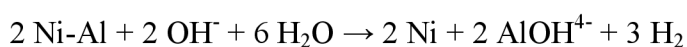
CV na RDE, Niklované saze, scan rate 0,1V, 1M KOH, Vodík

6.2.5 4. Katalyzátor Raney nikel

Studie ukazují, že tento typ niklu má vysokou elektrokatalytickou aktivitu. Materiál je při zvlhčení velmi aktivní a nedá se s ním na vzduchu pracovat. Okamžitě na vzduchu vzplane. Proto jsme se zaměřili na modifikaci tohoto materiálu vytvořením pasivní vrstvy na povrchu chemickou cestou. Následně materiál reaktivovat přímo, jako součást elektrodové hmoty chemickou a elektrochemickou cestou. Tento materiál má specifickou měrnou plochu 50-100 m² .g⁻¹. [10-28]

Syntéza:

V alkalické prostředí dochází k chemické reakci , která je popsána následovně:



Pasivace :

Pasivace probíhá v silně alkalickém roztoku nasyceného hydroxidu draselného. Důležité je materiál dodávat kontinuálně v malém množství. Při kontaktu Raney niklu s elektrolytem dochází k bouřlivé chemické reakci uvolňování navázaného vodíku. Pasivační lázeň musí být neustále míchána magnetickým míchadlem. Po vmíchání materiálu lázeň necháme míchat po dobu 3 hodin. Následně je roztok dekantován, odfiltrován a vysušen.



Obr. 76: Aparatura pro pasivaci a reaktivaci Raney niklu

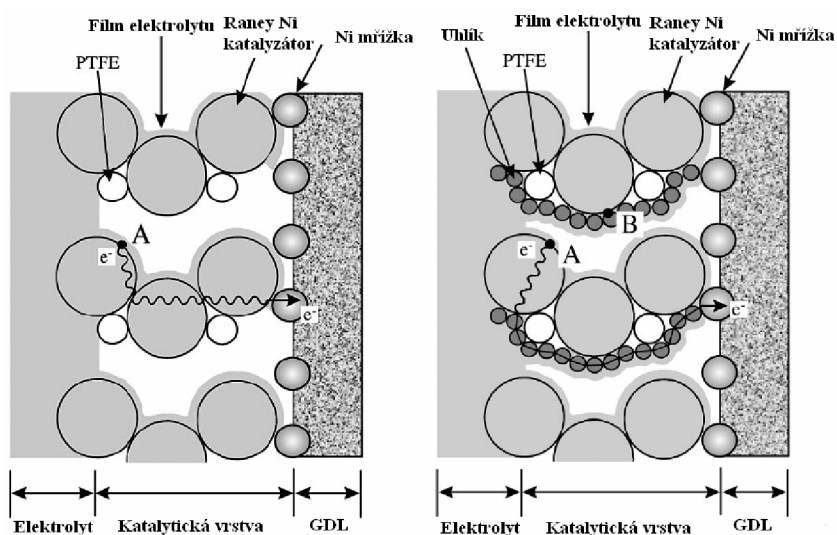
Postup reaktivace:

Směs Raney Ni a roztoku hydroxidu draselného byla a současně probublávána vodíkem. V měřící cele byla použita platinová elektroda proti kalomelové elektrodě. Nárůst napětí a teploty byl zaznamenán.

Tab. 9. Raktivační proces

čas [min]	teplota [°C]	napětí [mV]
0	25	200
19	40	310
25	70	445
30	80	573
32	90	590
36	100	650
41	110	702
48	120	718

Napětí ve směsi Raney Ni při bublání plynem H₂ vzrostlo z původní hodnoty 200 mV a teplotě 25°C na hodnotu 880 mV (rovnovážný potenciál vývinu vodíku v alkalickém prostředí) při 120 °C. Poté byl vypnut ohřev a odstaven plyn. Hodnota potenciálu směsi byla 829 mV.



Obr. 77: Schéma elektrody s Raney Ni, vlevo bez přidavku uhlíku, vpravo s uhlíkem

Výkon elektrody s Raney Ni se zvyšuje s rostoucím množstvím příměsí uhlíkových částí (Vulcan XC 72 R) po určitou hodnotu, kde uhlíkový materiál začne měnit porózní strukturu elektrody a výkon klesá.

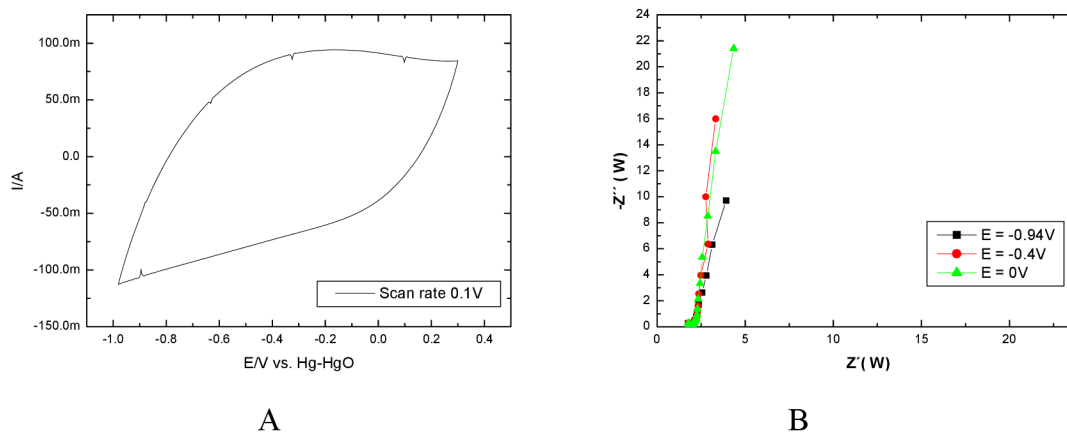
Vzorky obsahující Raney Ni byly připraveny v různých poměrech s uhlíkem. Množství jednotlivých směsí je uvedeno v tabulce 10. Z připravených vzorků byly namíchány inkoustové směsi podle postupu uvedeném pro přípravu elektrodového materiálu a proběhla jejich aktivace.

Tab. 10. Hmotnostní poměry připravených elektrodových hmot

vzorek číslo	poměr	C : Ni [mg]	skutečný poměr C : Ni [mg]
1	1 : 1	80 : 80	80,6 : 80,8
2	1 : 2	60 : 120	61,2 : 120,1
3	1 : 3	30 : 120	30,5 : 121,3
4	1 : 5	20 : 100	20,3 : 99,6

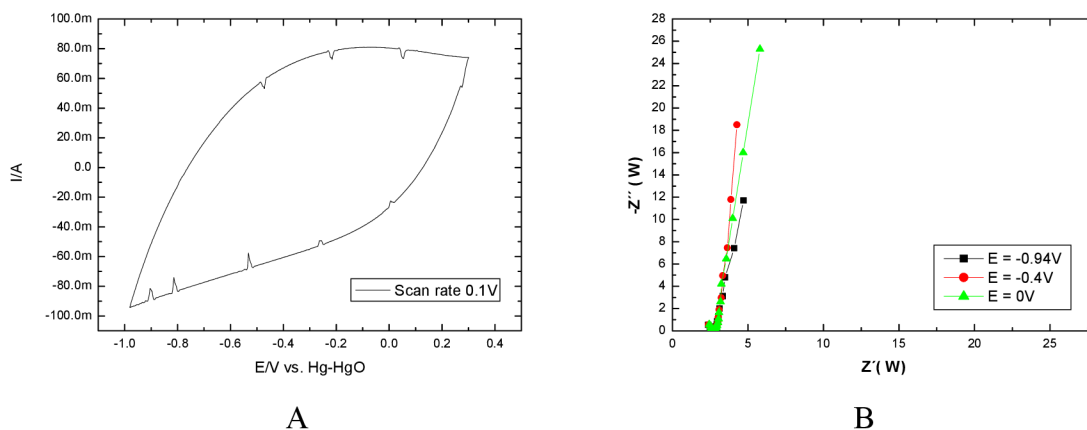
Vzorky směsí Raney Ni v poměru k uhlíkovým částicím

Měření na kovové tkanině



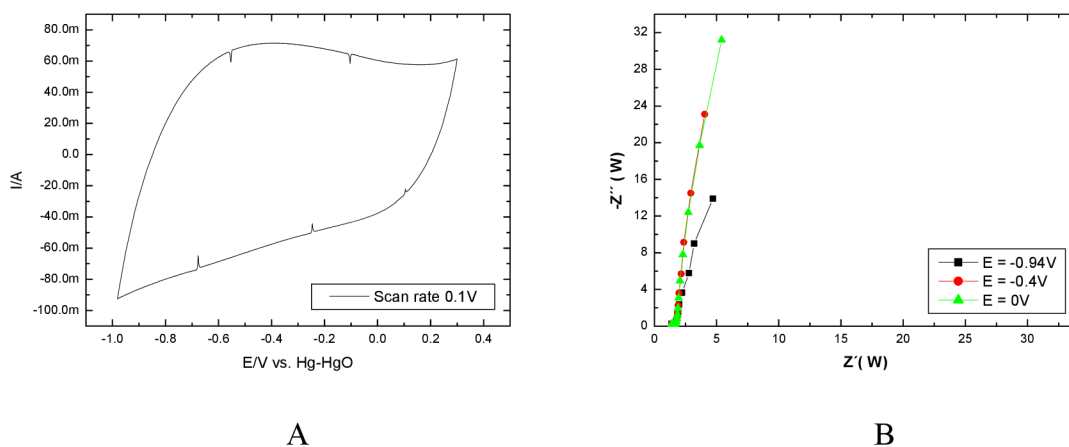
Obr. 78: A-CV na 1cm², Chezacarb A + 15% Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

B- Impedance na 1cm², Chezacarb A + 15% Raney Ni, E vs. Hg-HgO, 1M KOH, bubláno H₂



Obr. 79: A-CV na 1cm², Chezacarb A + 30%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

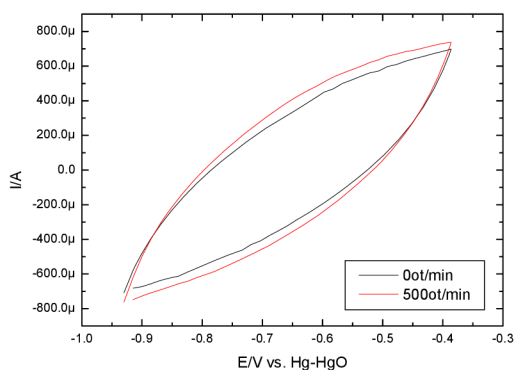
B-Impedance na 1cm², Chezacarb A + 30%Raney Ni, E vs. Hg-HgO, 1M KOH, bubláno H₂



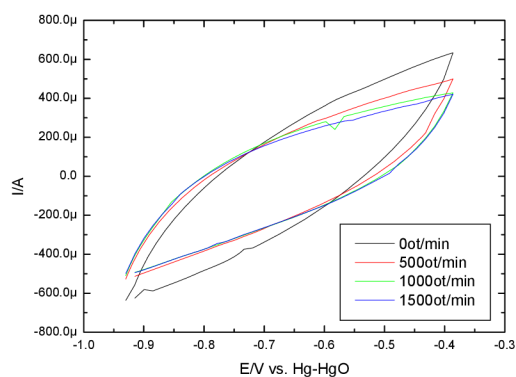
Obr. 80: A-CV na 1cm², Chezacarb A + 50% Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

B-Impedance na 1cm², Chezacarb A + 50% Raney Ni, E vs. Hg-HgO, 1M KOH, bubláno H₂

Měření na rotační diskové elektrodě



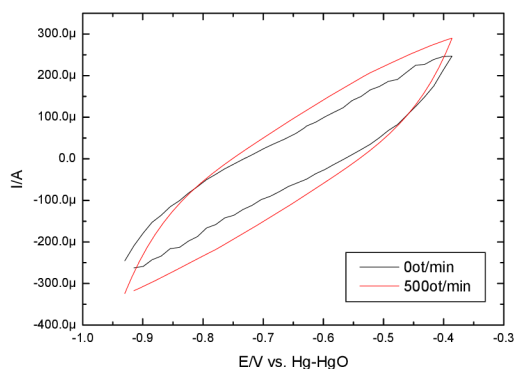
A



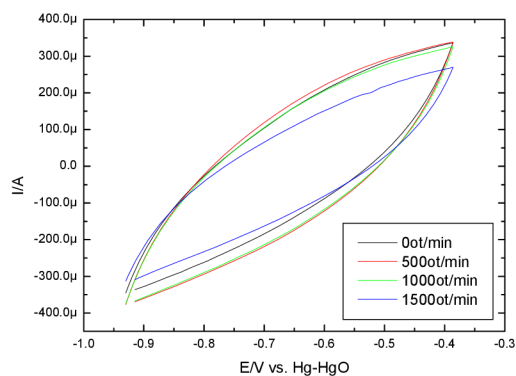
B

Obr. 81: A- CV na RDE, Chezacarb A + 15%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, Dusik

B- CV na RDE, Chezacarb A + 15%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, Vodik



A



B

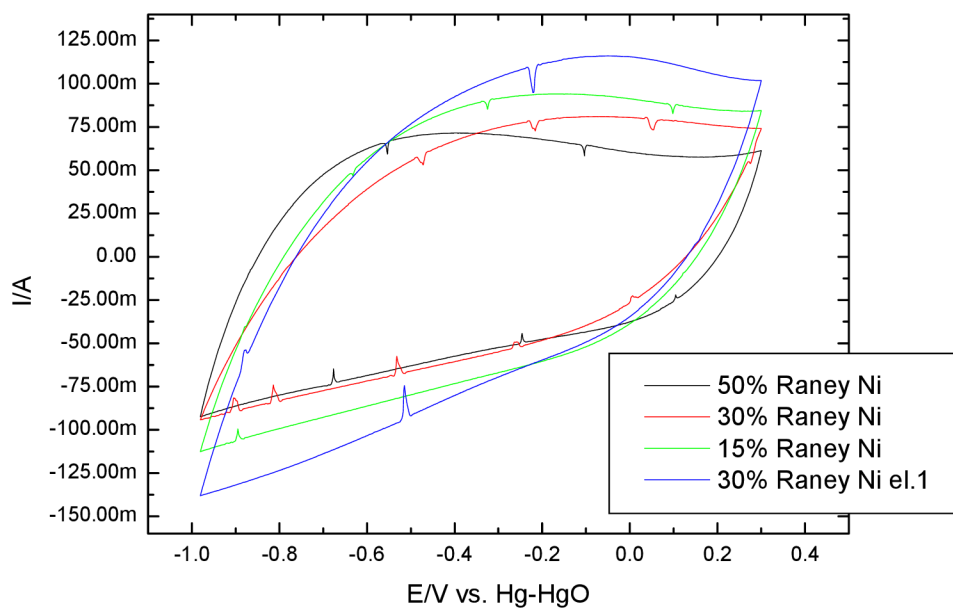
Obr. 82: A-CV na RDE, Chezacarb A + 30%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, Dusik

B- CV na RDE, Chezacarb A + 30%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, Vodik

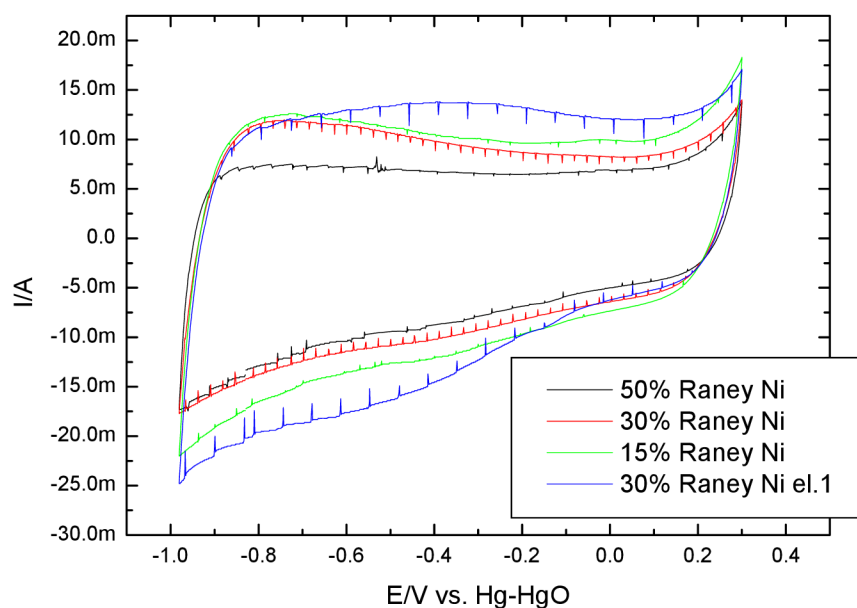
6.3 Zhodnocení

Porovnání různých koncentrací Raneyova niklu

Raneyův nikl byl použit v kombinaci se sazemi Chezcarb A, protože se při měření zjistilo, že má lepší vlastnosti pro elektrodové materiály než Vulcan 72C. Koncentrace niklu byla 15, 30 a 50%.



Obr. 83: CV na 1cm², porovnání změny koncentrace niklu, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂



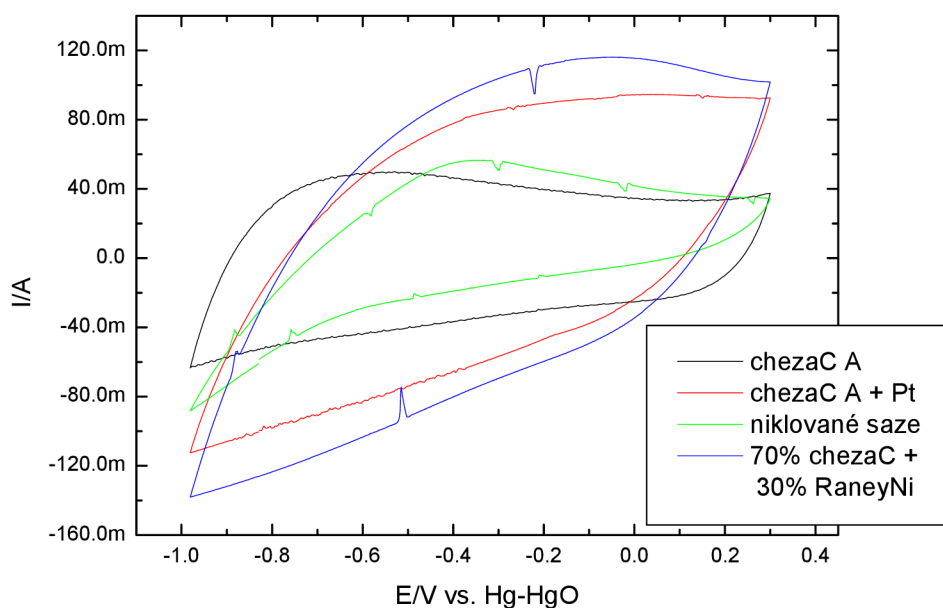
Obr. 84: CV na 1cm², porovnání změny koncentrace niklu, scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H₂

Na obr 84 je zobrazen voltamogram pro různé koncentrace niklu, která při pomalejší změně potenciálu lépe vystihuje oxidaci vodíku na anodě. Je vidět, že nejrychleji probíhá oxidace na elektrodě s 50% Raneyova niklu, protože křivka má nejstrmější náběh. Tato elektroda je však značně omezena malou porozitou materiálu, proto proud elektrodou dosahuje nejmenších hodnot. Nejlepší poměr porózity a katalytické aktivity bylo dosaženo u elektrody s 15% obsahem niklu.

Elektroda s Raney niklem byla aktivována kladným napětím přímo v elektrolytu. To způsobilo odstranění oxidované vrstvy čímž se katalytická aktivita značně

Porovnání Raney niklu s platinou a čistým uhlíkem

Pro porovnání vlastností Raneyova niklu bylo vytvořeno několik hmot s platinou a několik hmot bez katalyzátoru.



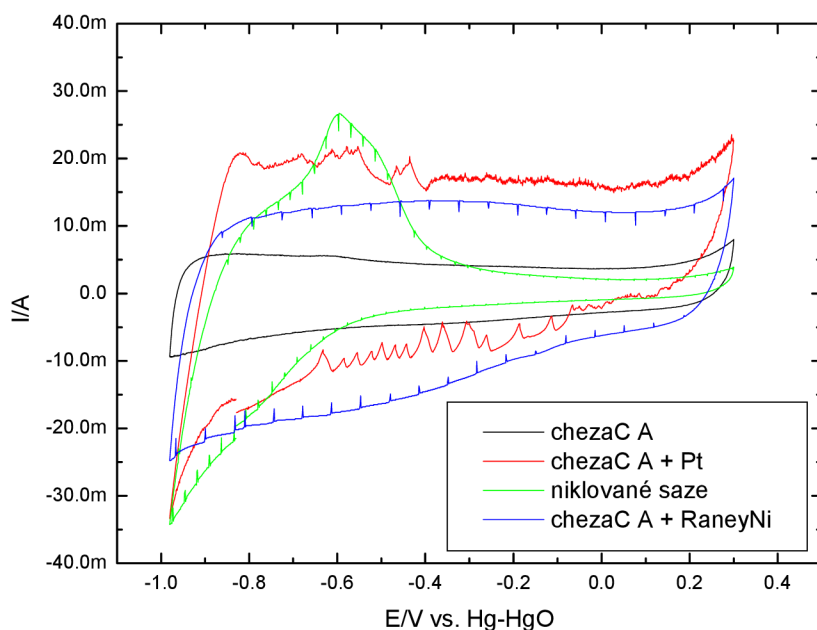
Obr. 85: CV na 1cm², porovnání materiálů, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

Obr. 85 porovnává některé vybrané materiály s elektrodou na bázi Raneyova niklu, která byla aktivována kladným napětím. Tato elektroda vykazuje velmi dobrou porozitu i katalytické vlastnosti, blíží se k aktivitě platiny. Pomocí impedanční spektroskopie byly určeny odpory jednotlivých elektrody. Největší odpor vykazovaly elektrody na bázi chemické syntézy niklu. V tab.11 jsou zaznamenány maximální a minimální hodnoty naměřených proudů při cyklické voltametii na kovové tkanině, v 1molárním roztoku KOH, při bublání vodíkového plynu a scan ratu 0,1V, pro všechny měřené materiály.

Tab. 11. : Přehled měřených hodnot při scan ratu 0,1V

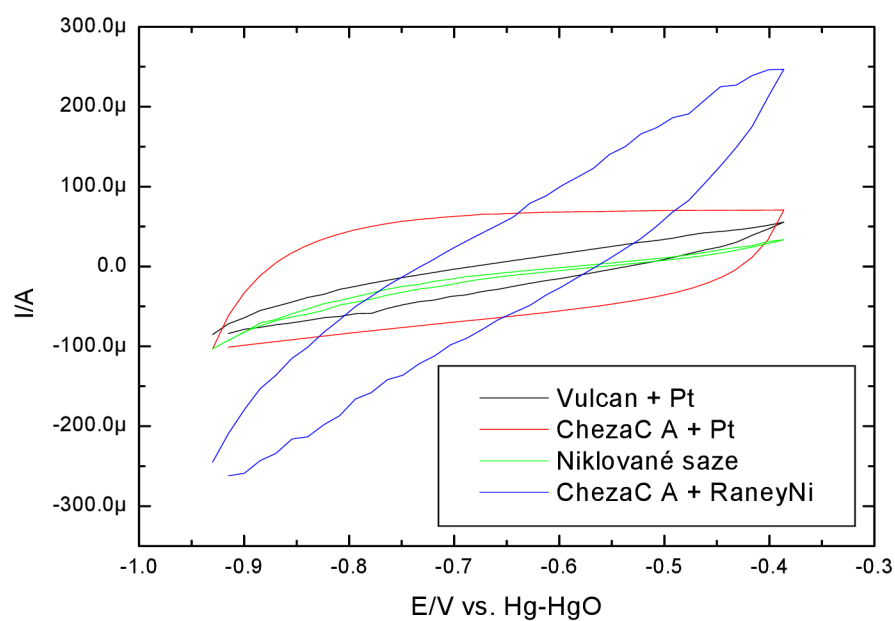
Složení elektrod	Hmotnost aktivní hmoty	Odpor elektrody	Proudové maximum	Proudové minimum
Vulcan 72C	14,6mg	1,66 Ω	33mA (-0,56V)	-48mA
Chezacarb A	7,6mg	1,51 Ω	50mA (-0,53V)	-63mA
Vulcan 72C+10%Pt	16,0mg	1,81 Ω	62mA (-0,39V)	-72mA
Chezacarb A+20%Pt	11,2mg	1,80 Ω	95mA (0,04V)	-110mA
Niklované saze 23%Ni	20,0mg	2,86 Ω	32mA (-0,47V)	-54mA
	22,2mg	2,51 Ω	54mA (-0,37V)	-84mA
Chezacarb A+15%Raney Ni	18,8mg	1,84 Ω	94mA (-0,17V)	-110mA
Chezacarb A+30%Raney Ni	10,0mg	1,88 Ω	120mA (-0,05V)	-140mA
	18,5mg	2,57 Ω	81mA (-0,08V)	-94mA

Chezacarb A+50%Raney Ni	25,4mg	1,47 Ω	71mA (-0,39V)	-92mA
-------------------------	--------	--------	---------------	-------

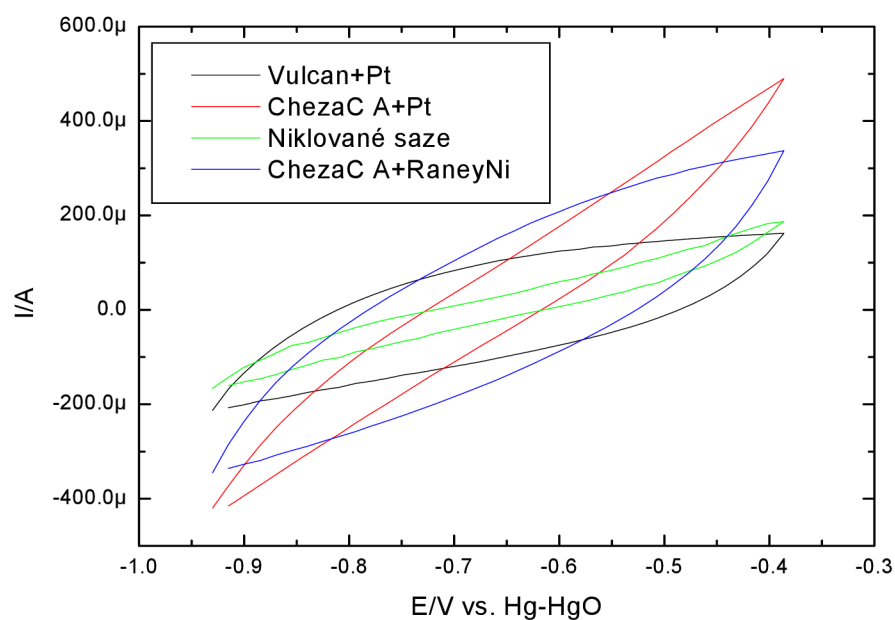


Obr. 86: CV na sítkové elektrodě 1cm², porovnání materiálů, scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H₂

Chemickou syntézou připravovaný niklovaný materiál je aktivní při -0,6V, ale oxidace vodíku probíhá podstatně pomaleji než u ostatních materiálů. Aktivovaný Raneyův nikl oxiduje vodík velmi rychle, ale anodický proud nedosahuje hodnot platiny.

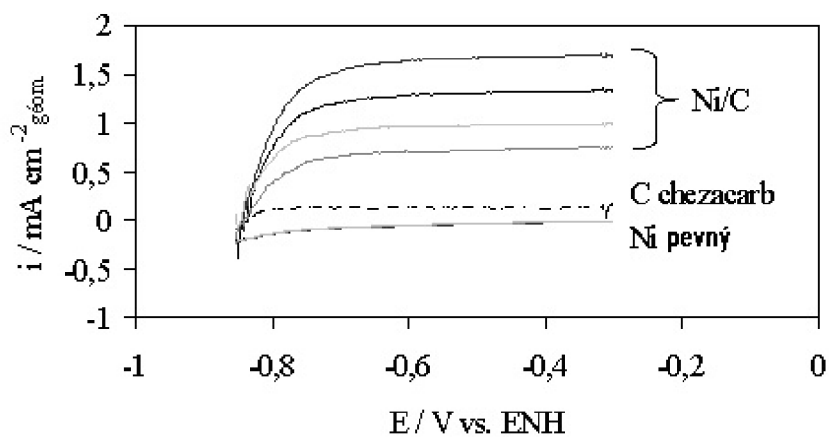


Obr. 87: CV na RDE, porovnání materiálů, scan rate 0,1V, 0ot/min, 1M KOH, Dusík



Obr. 88: CV na RDE, porovnání materiálů, scan rate 0,1V, 0ot/min, 1M KOH, Vodík

Oxidace vodíku je 2-3 vyšší u C/Pt v alkalickém mediu než C/Ni, ale s ohledem na poměr aktivita/cena je C/Ni velmi zajímavou variantou elektrokatalyzátoru pro palivové články.



Obr. 89: HOR voltamogram kinetických a difúzních vlastností v závislosti na rychlosti změny přísunu aktivních látek

Tab. 12. Srovnání aktivity vybraných elektrodoých materiálů

Elektrokatalyzátory	MA / A g ⁻¹ _{Pt or Ni}	b / V dec ⁻¹
10 wt.% Pt/Vulcan XC72	54	+ 0.069
20 wt.% Ni/Chezacarb	10	+ 0.081
75 wt.% Raney Ni /Chezacarb (3:1)	0.1	+ 0.173

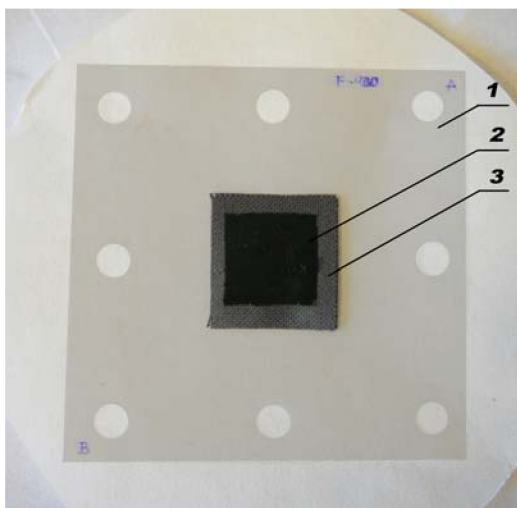
6.4 Literatura

- [1] Miroslav Březina a kolektiv, Katalytické děje v elektrochemii, Academia-Praha 1979
- [2] Ch. N. Satterfield, Heterogenous catalysis in practice, McGraw-Hill Book Company 1980
- [3] M. M. Taqui Khan, A.E. Martell, Homogenous Catalysis by Metal Komplex, ACADEMIC PRESS 1974
- [4] P.N. Rylander, Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, London 1967
- [5] J. Klikorka, Úvod do preparativní anorganické chemie, Praha 1987
- [6] E.R. Technology of chemical and materiále for Electronics, Society of chemical industry, 1984
- [7] A. Pozio, L. Giorgi, E. Antolini, E. Passalacqua, *Electrochim. Acta*, **46**, 555 (2000).
- [8] S. - U. Rahman, M. A. Al-Saleh, A. S. Al-Zakri, S. Gultekin, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 215 (1997).
- [9] J. Shim, H. - K. Lee, *Mat. Chem. Phys.*, **69**, 72 (2001).
- [10] M.A. Al-Saleh, S. - U. Rahman, S. M. M. J. Kareemuddin, A. S. Al-Zakri, *J. Power Sources*, **72**, 159 (1998).
- [11] T. Nissinen, Preparation and characterisation of MnCo₂O₄ and Raney nickel catalysts for alkaline fuel cells, website <http://ethesis.helsinki.fi>, 2004.
- [12] S. Arai, M. Endo, S. Hashizume, Y. Shimojima, *Electrochem. Comm.*, **6**, 1029 (2004).
- [13] A. Pozio, L. Giorgi, E. Antolini, E. Passalacqua, *Electrochim. Acta*, **46**, 555 (2000).
- [14] G. Couturier, D. W. Kirk, P. J. Hyde, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **32**, 995 (1987).
- [15] S. Ernst, C. H. Hamann, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **60**, 97 (1975).
- [16] I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, J. Vondrák, *J. Phys. Chem.C*, **111 (3)**, 1434 (2007).
- [17] F. Alcaide, E. Brillas, P. L. Cabot, *J. Electroanal. Chem.*, **566**, 235 (2004).
- [18] S. - U. Rahman, M. A. Al-Saleh, A. S. Al-Zakri, S. Gultekin, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 215 (1997).
- [19] J. Shim, H. - K. Lee, *Mat. Chem. Phys.*, **69**, 72 (2001).
- [20] M.A. Al-Saleh, S. - U. Rahman, S. M. M. J. Kareemuddin, A. S. Al-Zakri, *J. Power Sources*, **72**, 159 (1998).
- [21] K. Mund, G. Richter, F. Von Sturm, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1 (1977).
- [22] K. Strasser, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2172 (1980).
- [23] W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 269 (1980).
- [24] T. Kenjo, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 383 (1985).
- [25] G. R. P. Malpass, M. Kalaji, E. C. Venancio, A. J. Motheo, *Electrochim. Acta*, **49**, 4933 (2004).
- [26] E. Daftsis, N. Pagalos, A. Jannakoudakis, P. Jannakoudakis, E. Theodoridou, R. Rashkov, M. Loukaytsheva, N. Atanassov, *J. Electrochem. Soc.*, **150 (1)**, C786 (2003).
- [27] ¹ S. Arai, M. Endo, S. Hashizume, Y. Shimojima, *Electrochem. Comm.*, **6**, 1029 (2004).

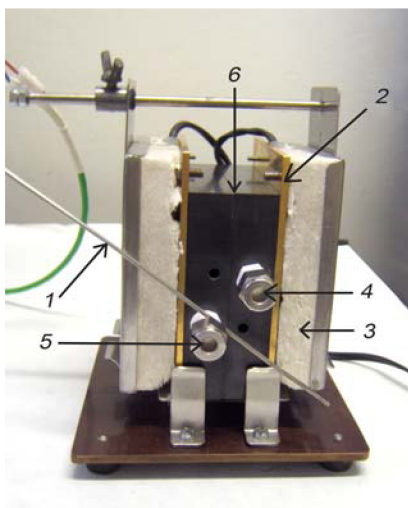
7 Experimentální palivový článek H₂-O₂

7.1 Teoretická část

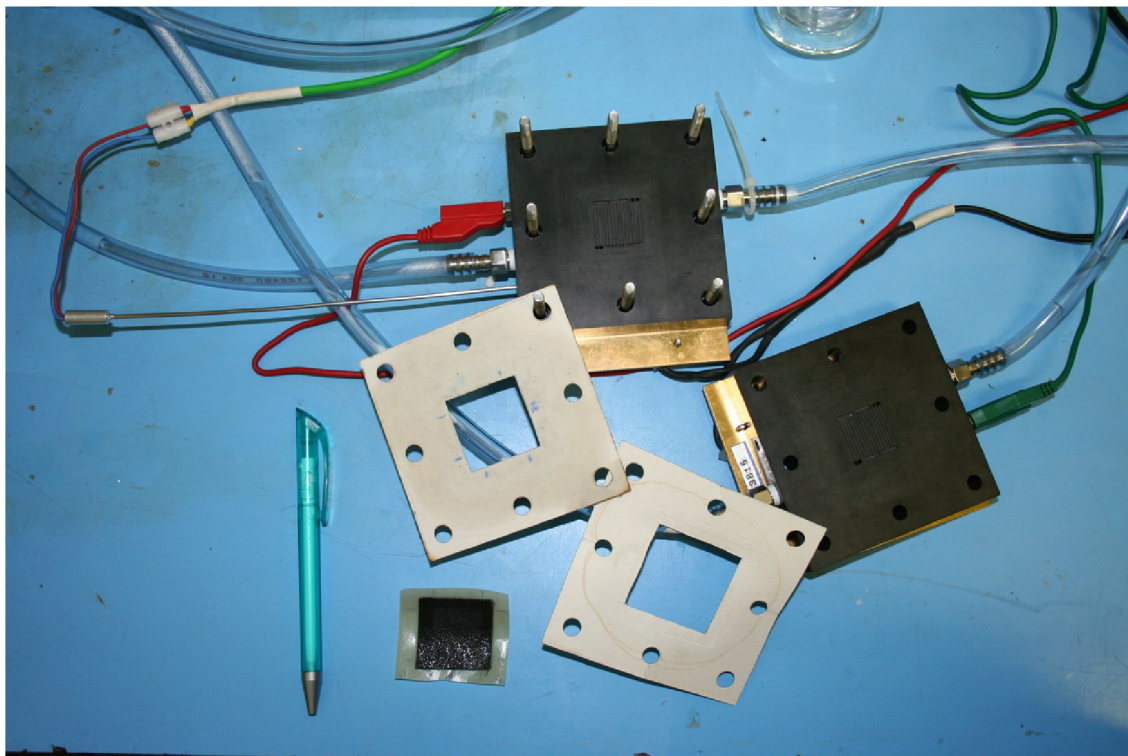
Fyzicky se palivový článek skládá se z membránového uskupení (MEA - Membrane Electrode Assembly), jež se skládá z anody, katody, elektrolytu a katalyzátorů. Všechny části jsou umístěny mezi dvěma deskami vyrobenými z grafitu a označovanými jako bipolární desky (Flow Field Plates, desky s kanálky pro rozvod plynů, paliva a okysličovadla). Tyto desky rozvádějí palivo a okysličovadlo k jednotlivým stranám membránového uskupení (MEA).[1-4]



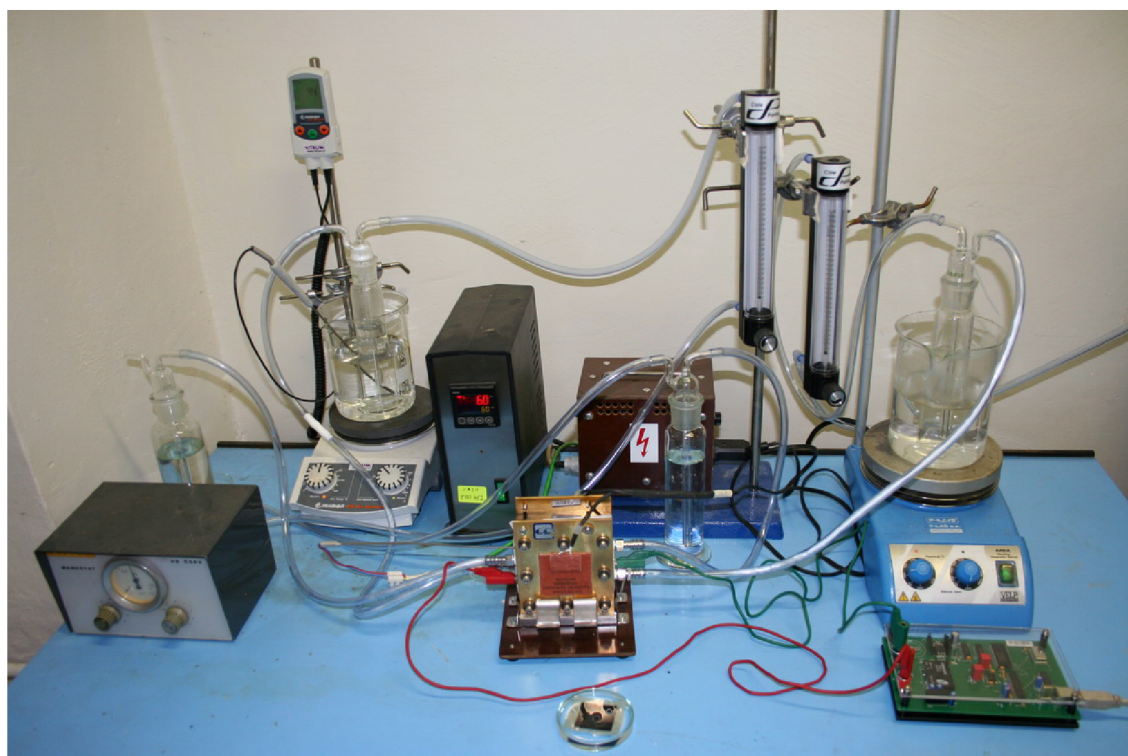
Obr. 90: Struktura MEA, 1- iontoměničová membrána, 2- katalytická vrstva, 3-difúzní vrstva



Obr. 91: Palivový článek, 1-teplotní sonda, 2-Výhřené desky, 3-tepelná izolace, 4- výstup plynu, 5-vstup plynu, 6-MEA



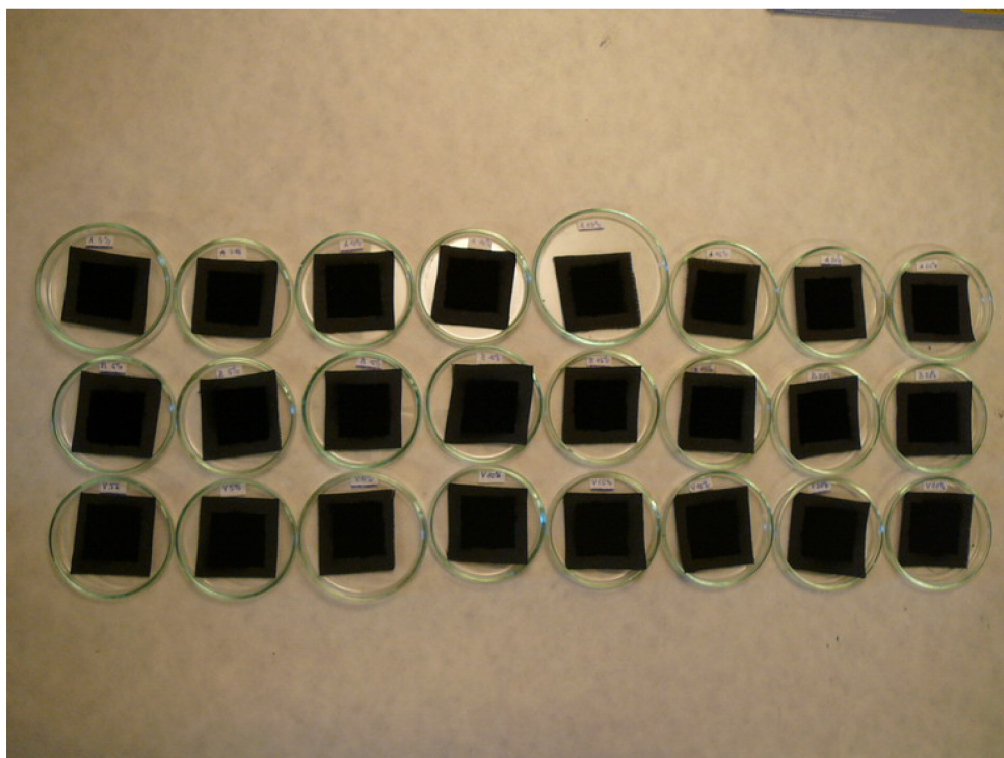
Obr. 92: Sestava palivového článku



Obr. 93: palivový systém

Teflonování uhlíkové tkaniny :

PTFE emulze byla nanesena sprejováním pomocí airbrush pistole na uhlíkovou tkaninu.



Obr. 94: Příprava elektrod MEA

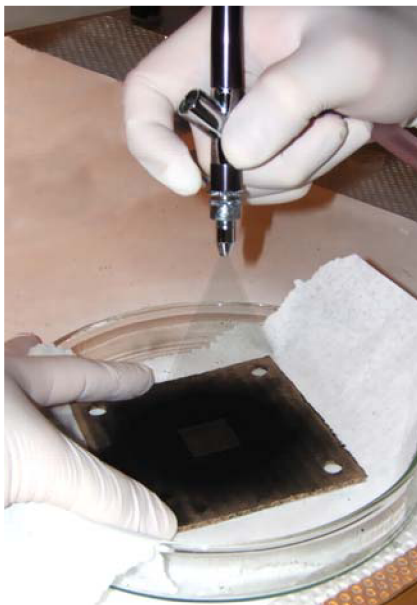
Příprava inkoustu pro sprejování:



Obr. 95: Příprava elektrodových inkoustů

Depozice inkoustu a tkaniny na membránu:

Před vlastní depozicí byla poteflonovaná uhlíková tkanina zvážena a její hmotnost zapsána. Inkoust byl nanesen sprejováním na poteflonovanou stranu uhlíkové tkaniny. Tkanina byla vysušena při 70° po dobu 3 hodin.



Obr. 96: Nanášení elektrodové hmoty sprejováním

Tab. 13. Hmotnosti tkanin a katalytických vrstev pro jednotlivé MEA struktury

Vzorek	Obsah Pt	Strana	m _B [g]	m _A [g]	m _{KV} [mg]	
CHEZACARB A	5%	A	0,1358	0,1436	7,8	
		B	0,1413	0,1492	7,9	
	10%	A	0,1376	0,1453	7,7	
		B	0,1407	0,1496	8,9	
	15%	A	0,1356	0,1433	7,7	
		B	0,1364	0,1436	7,2	
	20%	A	0,1327	0,1404	7,7	
		B	0,1411	0,1503	9,2	
	CHEZACARB B	5%	A	0,1368	0,1458	9
			B	0,1389	0,1479	9
		10%	A	0,1384	0,1461	7,7
			B	0,1348	0,1421	7,3
15%		A	0,1380	0,1472	9,2	
		B	0,1390	0,1465	7,5	
20%		A	0,1402	0,1472	7	
		B	0,1326	0,1411	8,5	
VULCAN XC-72		5%	A	0,1386	0,1498	11,2
			B	0,1355	0,1454	9,9
		10%	A	0,1364	0,1451	8,7
			B	0,1377	0,1464	8,7
	15%	A	0,1414	0,1510	9,6	
		B	0,1348	0,1449	10,1	
	20%	A	0,1376	0,1480	10,4	
		B	0,1318	0,1432	11,2	

Pro každý vzorek uhlíku s deponovanou platinou byla vytvořena jedna MEA struktura. Na membránu byla nalisována uhlíková tkanina při teplotě 80°C a síle 2kN.

Nanesená katalytická vrstva byla orientovaná směrem k membráně. Stejným postupem připravíme druhou elektrodu. Vyrobená MEA struktura byla připravena pro měření v experimentálním palivovém článku QUINTECH.

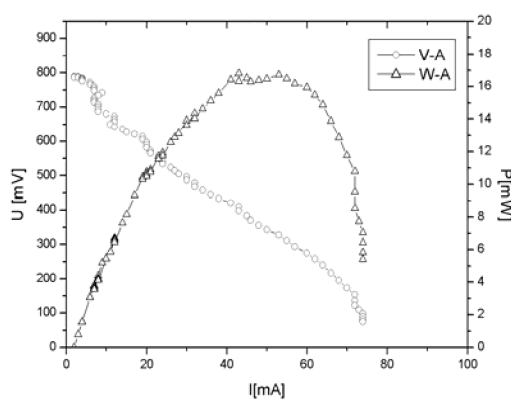
7.2 Experimentální část

7.2.1 Měření jednotlivých MEA struktur

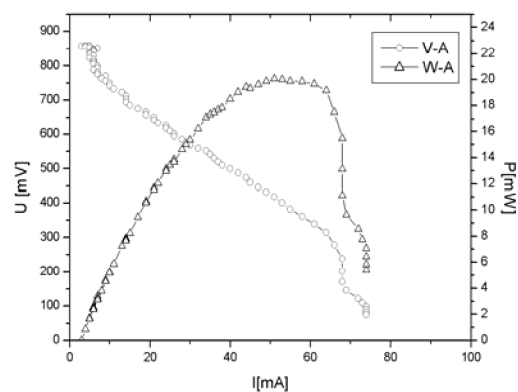
Měření bylo provedeno při kontrolované teplotě palivového článku 60°C.

Byly porovnány uhlíky Chezacarb A, Chezacarb B a Vulcan XC72R. Na uhlík byla deponovaná platina v poměru 5,10,15,20 hm% . Proměřeno s membránou Nafion 117.

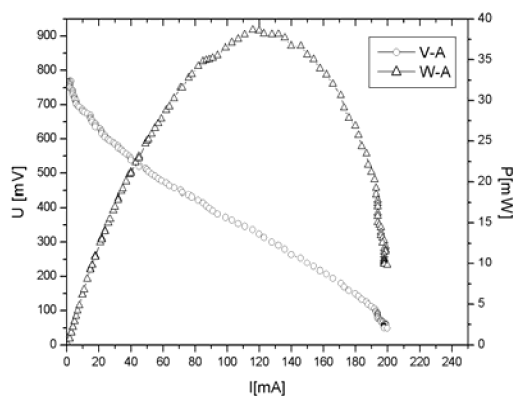
Naměřené hodnoty:



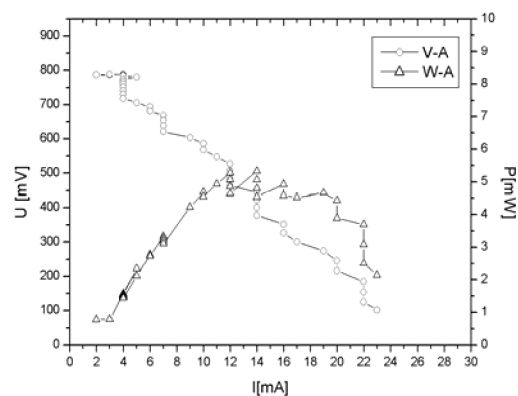
Obr. 97: Chezacarb A + 10%Pt



Chezacarb A + 15%Pt:

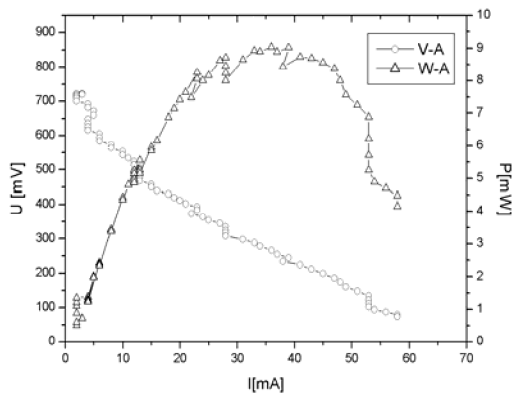


Obr. 98: Chezacarb A + 20%Pt

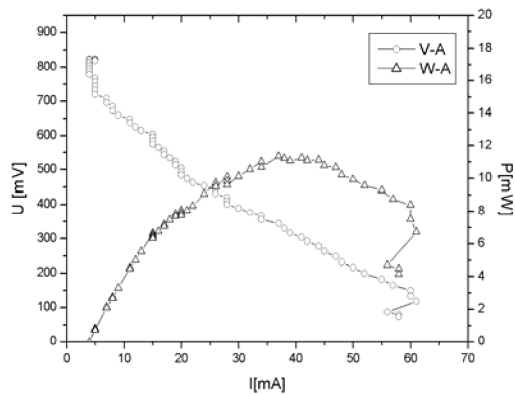


Chezacarb B + 5%Pt

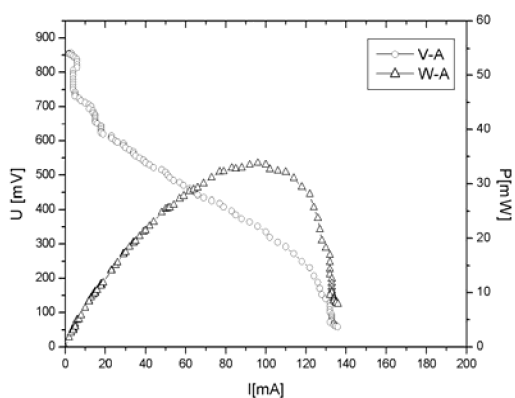
Nízko-teplotní palivové články H₂-O₂



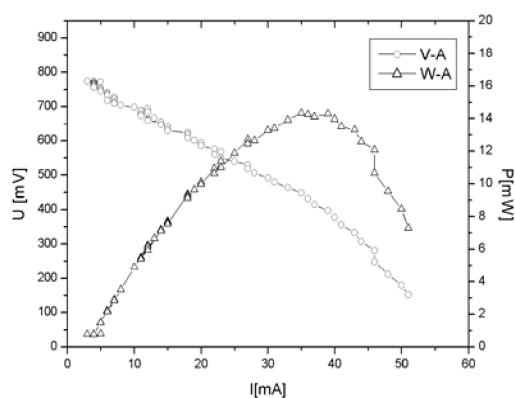
Obr. 99: *Chezacarb B + 10%Pt*



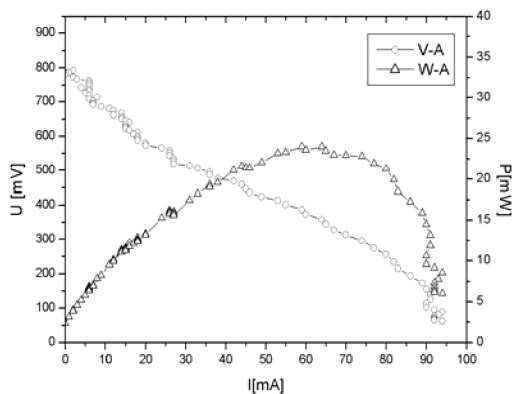
Chezacarb A + 15%Pt



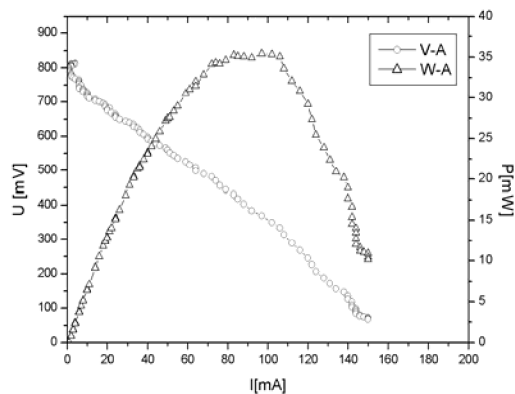
Obr. 104: *Chezacarb B + 20%Pt*



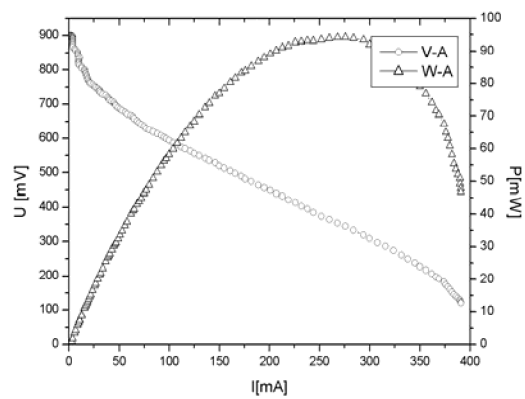
Vulcan XC72R + 5%Pt



Obr. 105: *Vulcan XC72R 10%Pt*



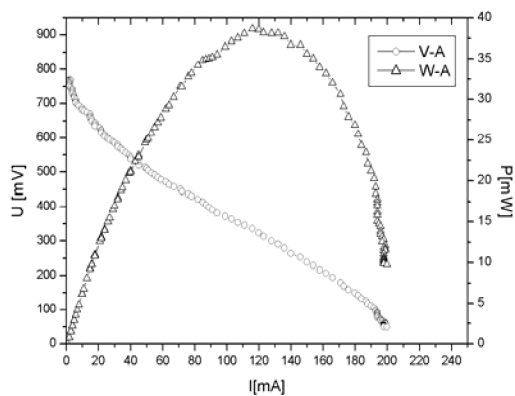
Vulcan XC72R + 15%Pt



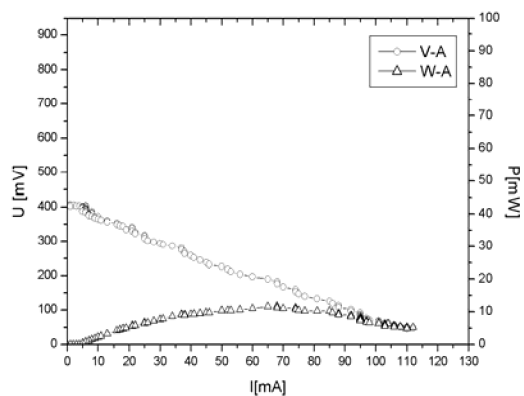
Obr. 106: Vulcan XC72R+ 20%Pt

Porovnání membrán s uhlíkem Chezacarb A+ 20%Pt

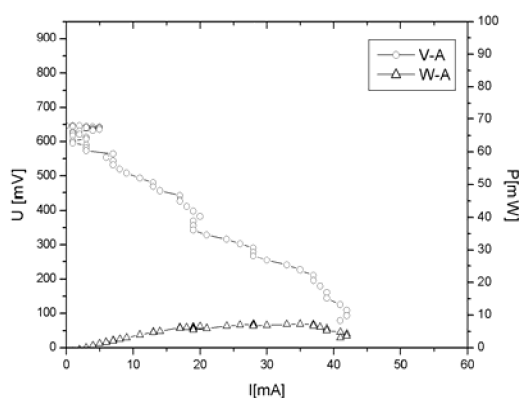
Membrány Nafion 117, Fumapem F-930, Fumasep FAB a Fumatech FB byly proměřeny v článku. Jako elektrodová hmota byl použit uhlík Chezacarb A s 20%Pt



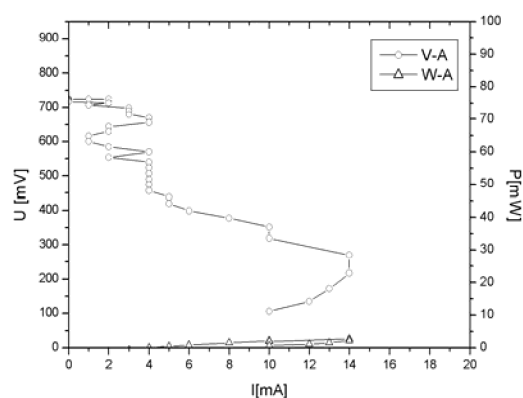
Obr. 107: Membrána Nafion



Membrána FUMAPEM



Obr. 108: Membrána FUMASEP FAB



Membrána FUMATECH FB

7.3 Zhodnocení

Nejlépeších výsledků dosáhla membrána NAFION, u které byla dorážena nejvyšší hodnota výkonu v článku. Při použití vzduchu jako okysličovadla klesl výkon na 70% hodnoty naměřené při použití kyslíku.

Tab. 14. Tabulka naměřených a přepočítaných hodnot

Chezacarb A					
%Pt	m [mg]	Ipmax [mA]	Upmax [mV]	Imax [mA/g]	Pmax [mW/g]
5	37.9	26	483	923.48	331.35
10	36.9	51	328	1951.22	453.33
15	34.5	50	400	1913.04	579.71
20	37.2	115	336	5349.46	1038.71

Chezacarb B					
%Pt	m [mg]	Ipmax [mA]	Upmax [mV]	Imax [mA/g]	Pmax [mW/g]
5	41.8	12	444	502.39	127.46
10	48.8	36	266	1147.54	196.23
15	54.3	33	344	1049.72	209.06
20	53.8	96	352	2527.88	628.10

Vulcan XC72					
%Pt	m [mg]	Ipmax [mA]	Upmax [mV]	Imax [mA/g]	Pmax [mW/g]
5	55.9	32	448	858.68	256.46
10	55.2	67	358	1757.25	434.53
15	57.8	82	430	2577.85	610.03
20	64.7	274	344	6012.36	1456.82

CHEZACARB A +20%Pt					
membrána	m [mg]	Ipmax [mA]	Upmax [mV]	Imax [mA/g]	Pmax [mW/g]
NAFION	37	227	221	7891.89	1355.86
FUMAPEM F-930	45.3	68	183	2428.26	274.70
FUMASEP FAB	36.6	28	291	1120.22	222.62
BIPOLAR	32.3	14	676	433.44	293.00

7.4 Literatura

- [1] ELLIS, M. W., VON SPAKOVSKY, M. R., NELSON, D. J. Fuel cell systems: Efficient, flexible energy conversion for the 21st century. *PROCEEDINGS OF THE IEEE*, 89: (12) 1808-1818, Sp. Iss. SI DEC 2001
- [2] ACRES, G. J. K. Recent advances in fuel cell technology and its applications. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, 100: (1-2) 60-66, Sp. Iss. SI NOV 30 2001
- [3] KORDESCH, K., SIMANDER, G. *Fuel cells and their Applications*. Berlin: VCH, 1996. ISBN 3-527-28579-2
- [4] NATARAJAN, D., VAN NGUYEN, T. A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 148: (12) A1324-A1335 DEC 2001

8 Závěr

Palivové články představují jednu z alternativ elektrické energie budoucnosti.

Byla navržena nová koncepce těchto článků s aniontovou iontoměničovou membránou. Tyto články by přinášely řadu technologických a ekonomických výhod .

Pro tyto články byla vyvinuta iontoměničová membrána na bázi kopolymeru DABCO a polyepichlorhydrinem. Membrána je odolná vůči uhlíčitým iontům, které jsou obsaženy ve vzduchu. Má však ještě několik nedostatků a to malou mechanickou pevnost a nízkou životnost. Vyžaduje proto další výzkumné a vývojové práce. Membrána byla porovnána s jinými komerčně dostupnými membránami.

Všechny katalyzátory užívané pro tyto články vyžadují elektricky vodivý uhlíkový materiál jako nosič a kontaktní materiál.

Bylo analyzováno 21 druhů uhlíkových materiálů, 9 uhlíkových sazí a 12 grafitů. Materiály byly modifikovány chemicky i mechanicky. Nejvyšší vodivost mají saze Chezacarb A a Vulcan XC72R. M. Tyto uhlíky byly dále použity při přípravě elektrodoých hmot.

Za účelem nalezení vhodného katalyzátoru s cílem vyloučit užívání Pt kovů, byl proveden základní materiálový výzkum v oblasti materiálů s příměsí kovů na bázi Pt, Ni, Ni-Pd a Raneyův nikl s katalytickými účinky. Byly zdokonalené techniky chemické přípravy nanášení kovů na uhlíkovou matici.

Byla zdokonaleny techniky přípravy výroby struktury obsahující membránu a katalytické vrstvy (MEA) sprejováním.

Bylo vybudováno pracoviště pro měření nízkoteplotních palivových článků H₂-O₂ s membránou s polymerním elektrolytem (PEM).

Byly proměřeny námi vytvořené membránové struktury s elektrodami (MEA). Nejvyšší hodnota dosaženého výkonu v experimentálním palivovém článku je 1.3W/g elektrodové hmoty.