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 ELECTORNIC TECHNOLOGY

NÍZKOTEPLOTNÍ PALIVOVÉ ČLÁNKY

LOW TEMPERATURE FUEL CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE MIROSLAV ZELENÝ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. PETER BARATH, PhD.
SUPERVISOR

BRNO, 2009

VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních
technologií

Ústav
elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student:	Miroslav Zelený	**ID:**	88868
Ročník:	3	**Akademický rok:**	2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Nízkoteplotní palivové články

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte současné trendy v oblasti nízkoteplotních palivových článků. Na základě aktuálních publikací (v impaktovaných časopisech, zejména Power Sources, Electrochimica Acta a Journal of Electrochemical Society) se zaměřte na studium oxidu niklu a jeho katalytických vlastností s využitím v palivových článcích. Vyrobte oxidy niklu chemickou depozicí na uhlíkové materiály. Takto připravené materiály testujte v experimentálním palivovém článku.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009 **Termín odevzdání:** 3.6.2009

Vedoucí práce: Ing. Peter Barath

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práve třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá, jak teoreticky, tak experimentálně problematikou nízkoteplotních $H_2 – O_2$ palivových článků s polymerní membránou (PEM). Cílem teoretické části této práce bylo popsat současné trendy v této problematice a též objasnit principy činnosti a konstrukčních řešení zmíněné technologie nízkoteplotních palivových článků, na základě dostupné literatury, včetně aktuálních publikací v impaktovaných časopisech. Cílem experimentální části práce pak bylo otestovat chemické vlastnosti katalyzátorů s obsahem niklu měřením v experimentálním palivovém článku a tyto vlastnosti pak porovnat s vlastnostmi katalyzátorů s obsahem ušlechtilých kovů, zejména platiny.

Abstract:

This bachelor’s thesis deals theoretically and experimentally with issues of $H_2 – O_2$ low temperature fuel cells with polymer electrolyte membrane (PEM). The objective of the theoretical part of this work was to describe the present – day developments of this fuel cell technology and to explain the principles of its function and design solutions, starting from the available literature, including actual publications in periodicals. The objective of the experimental part of the work was then to test the chemical properties of the catalysts with a content of nickel by measuring in the experimental fuel cell and then to compare these properties with the properties of noble metals.

Klíčová slova:

Nízkoteplotní palivové články $H_2 – O_2$ s polymerní membránou (PEM),

polymerní membrána, polymerní elektrolytová membrána, polymerní elektrodová membrána, protonová výměnná membrána,

katalyzátor

nikl

oxidy niklu

Keywords:

Low temperature fuel cells $H_2 – O_2$ with polymer membrane (PEM),

polymer membrane, polymer electrolyte membrane, polymer electrode membrane, proton exchange membrane,

catalyst,

nickel,

nickel oxides

Bibliografická citace díla:

ZELENÝ, M.: *Nízkoteplotní palivové články* – bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 71 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Peter Barath, PhD.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne:

....

Poděkování:

Úvodem této bakalářské práce bych rád poděkoval jejímu vedoucímu, Ing. Petru Barathovi, PhD., za pomoc při experimentálních měřeních v rámci zpracovávání této práce, za rady a tipy spojené s hledáním vhodných zdrojů výchozí literatury a stejně tak za rady a připomínky ohledně obsahu, formy a úpravy této práce. Dále bych chtěl poděkovat vedení fakulty a technicko – hospodářským zaměstnancům této instituce, kteří mi umožnili přístup do dostatečně vybavených laboratoří a pohodlnou, nerušenou a bezpečnou experimentální činnost v nich. Nakonec bych chtěl poděkovat paní Ing. Zdence Rozsívalové a paní Ing. Editě Hejátkové za cenné rady a pomoc v souvislosti s formální a administrativní stránkou vypracovávání této práce.

Obsah bakalářské práce:

Úvod 7

TEORETICKÁ ČÁST 9

1. Definice palivového článku (PČ), typy PČ, obecné principy činnosti PČ 9

1.1 Definice PČ 9

1.2 Dělení a typy PČ 10

1.3 Princip činnosti obecného PČ 12

2. Nízkoteplotní palivový článek H_2 - O_2 s polymerní elektrolytovou membránou (PEM) 13

2.1 Polymerní membrána (PEM) a její funkce v PEM článku 13

2.2 Prostorové uspořádání PČ s PEM. Význam pojmu MEA a podrobný popis MEA v PČ s PEM 16

2.3 Vývoj PEM článku 17

3. Přednosti technologie nízkoteplotních PČ H_2 – O_2 s PEM: účinnost, energetický obsah paliva a výstupní produkty 21

4. Napětí PČ H_2 – O_2 s PEM 24

5. Katalyzátory, funkce a použití katalyzátorů v PEM článku, katalytické jedy 27

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 30

6. Elektroanalytické metody 30

6.1 Impedanční spektroskopie 30

6.2 Voltametrie a cyklická voltametrie 31

7. Nikl a jeho vlastnosti 35

8. Seznámení s měřicím pracovištěm v laboratoři FEKT VUT v Brně na ulici Údolní 36

8.1 Přístrojové a materiálové vybavení laboratoře na FEKT 36

8.2 Měřicí a vyhodnocovací program Nova 1.4 a 1.5 39

9. Příprava a měření uhlíkových elektrod s platinovými a niklovými katalyzátory 41

9.1 Měření charakteristik elektrody s platinovým katalyzátorem 42

9.1.1 Měření charakteristik na síťkové elektrodě 43

9.1.2 Měření na rotační diskové elektrodě (RDE): 46

9.2 Měření na elektrodě s Raneyovým niklem 49

9.2.1 Měření elektrody na síťkové elektrodě – elektroda č. 1 49

9.2.2 Měření na síťkové elektrodě – elektroda č. 2: 52

9.2.3 Měření na rotační diskové elektrodě (RDE) 54

9.3 Měření na elektrodě s niklovanými sazemi 57

9.3.1 Měření na síťkové elektrodě – elektroda č. 1 57

10. Měření a výpočty parametrů experimentálního PČ s platinovými elektrodami při zatížení 61

10.1 Měření zatěžovací charakteristiky a výkonu PČ s platinovými elektrodami 61

10.2 Výpočet objemové spotřeby paliva (H_2) při maximálním výkonu článku 62

Zhodnocení experimentální části 64

Závěr 65
Seznam použitých symbolů, akronymů a zkratek: 66
Použitá literatura: 70

Úvod

Pro použití v mobilních aplikacích jako jsou automobily a různá přenosná zařízení menších rozměrů jsou z dostupných alternativních pohonných jednotek v současné době v největší míře vyvíjeny technologie nízkoteplotních palivových článků s polymerní elektrolytovou membránou. Tato membrána bývá též označována jako polymerní elektrodová membrána či protonová výměnná membrána (zkratka PEM – FC, z anglického Polymer Electrolyte Membrane – Fuel Cell, někdy též jen PE – FC z anglického Polymer Electrolyte – Fuel Cell. Fuel Cell se do české odborné literatury většinou překládá jako palivový článek, akronym PČ, nikoliv doslovně jako palivová buňka, s čímž se lze někdy setkat v neodborných překladech. Nejčastěji používaným palivem u těchto článků je pak vodík a kyslík (H_2 – O_2 články) ať už ve formě stlačené v tlakových lahvích nebo ve formě plynu adsorbovaného na nějakém jiném materiálu většinou kapalného skupenství. Kromě toho se snahy výrobců zaměřují i na jiné látky, z nichž je možné vodík nějakým dílčím reakčním mechanismem přímo uvolňovat uvnitř konstrukce palivového článku (tzv. reforming). Nespornou výhodou H_2 – O_2 článků je fakt, že při reakci se jako produkt uvolňuje pouze voda a nevznikají žádné skleníkové či toxické plyny jako u běžných spalovacích motorů. Kromě H_2 – O_2 článků se u nízkoteplotních aplikací nezřídka setkáme též s metanolem jako palivem nebo jinými uhlovodíkovými palivy, např. metanem. U těchto druhů nízkoteplotních článků je už třeba počítat s vývinem dalších reakčních produktů kromě vody, především pak s plynným oxidem uhličitým, CO_2 (metanolové články) nebo oxidem uhelnatým, CO (reforming z metanu), podobně jako u spalovacích motorů.

Ve srovnání s ostatními typy PČ, totiž středo a vysokoteplotními, jsou nízkoteplotní PČ nejvhodnější pro přenosná elektronická zařízení včetně automobilových pohonných jednotek. Proto se na ně také upírá pozornost výrobců takovýchto zařízení. V současné době vyrábějí různé firmy malé robustní PEM články s výkonem do 10 kW, především pro vojenské účely a kosmická zařízení. Nejširší pole aplikací pro komerční využití se však zřejmě bude nacházet právě v automobilovém průmyslu a obecně v dopravě, kde se mohou nejlépe uplatnit hlavní přednosti PČ PEM – totiž nízká pracovní teplota, krátký čas náběhu a výkonová pružnost.

Je dobré zmínit i historický fakt, že základní principy PČ byly objasněny již v polovině 19. stol., ovšem v onom čase, v době průmyslové revoluce bylo základním kritériem při výběru a vývoji energetických zdrojů především ekonomické hledisko. Proto se v té době nejvíce prosadil parní stroj a později spalovací motor, zatímco palivový článek byl odsunut mimo oblast vědecko – technického zájmu. Ve druhé polovině dvacátého století a ve století jednadvacátém se však stala důležitá i jiná kritéria než jen ekonomická. Navíc se od poloviny 19. století do dnešní doby ekonomické hledisko značně změnilo…Totiž ceny běžných paliv určených pro klasické spalování (oxidace kyslíkem a následná tvorba oxidů) jsou jiné než v historii, zásoba fosilních paliv se zmenšuje a většina technologicko ekonomických problémů PČ již byla vyřešena, a tak je pro komerční zavedení PČ v současné době nutné počkat především na sériové zavedení této technologie do průmyslové výroby a na vybudování potřebné infrastruktury pro zásobení příslušnými palivy, což jsou mimochodem problémy stojící před každou nově komerčně zaváděnou technologií.

V této práci bude snahou teoreticky popsat a následně experimentálně ověřit reakční mechanismy, konstrukční zásady a technologická úskalí nízkoteplotních palivových článků typu H_2 – O_2 a experimentálně vyzkoušet katalytický vliv oxidů niklu deponovaných na uhlíkové materiály v experimentálním palivovém článku. Práce je rozdělena do jednotlivých kapitol, přičemž sestává ze dvou hlavních částí, kde první část je věnována teoretickému

rozboru problematiky technologie nízkoteplotních palivových článků $H_2 - O_2$ a druhá část – experimentální – vypovídá o provedených experimentálních měřeních a pozorováních v laboratorních podmínkách v souvislosti s touto problematikou.

TEORETICKÁ ČÁST

1. Definice palivového článku (PČ), typy PČ, obecné principy činnosti PČ

Na začátku každé odborné práce je vhodné alespoň stručně nastínit obecné základní principy dané problematiky, či v našem případě, dané technologie. Jak již bylo zmíněno v úvodu, tato práce se zaměřuje na problematiku nízkoteplotních palivových článků s polymerní membránou PEM (v této práci se autoři budou snažit používat termín polymerní membrána, případně jen zkráceně membrána) s využitím plynného vodíku a kyslíku ($H_2 – O_2$) jako paliva. Pro dobré porozumění problematice však není na škodu alespoň pro srovnání zmínit existenci a základní principy dalších typů palivových článků a jejich dělení a teprve poté se začít věnovat hlouběji problematice nízkoteplotních PEM článků.

1.1 Definice PČ

V různých zdrojích odborné literatury či na internetu můžeme najít odlišně formulované, avšak většinou velmi podobné definice PČ, přičemž každá z nich více či méně zdůrazňuje jeho různé základní vlastnosti. Tyto se lze pokusit shrnout následovně:

Palivový článek, anglicky Fuel Cell – FC (doslovně přeloženo palivová buňka), francouzsky pile à combustible (doslovný překlad článek na palivo), je elektrochemické zařízení, které přeměňuje energii uloženou v chemických vazbách paliva přímo na energii elektrickou (stejnosměrné napětí a proud). Toto zařízení se běžně skládá ze dvou elektrod, elektrolytu, zásobníku a přívodu paliva Hlavní rozdíl mezi palivovými a ostatními druhy chemických článků schopných dodávat elektrický proud je ten, že do palivového článku přivádíme reakční látky (palivo) kontinuálně za současného kontinuálního odvodu reakčních produktů, čímž odpadá jev vybíjení článku. Zásoba elektrické energie palivového článku tedy na rozdíl od ostatních typů článků není nijak omezena, pokud zajistíme stálý přívod paliva a odvod reakčních produktů. PČ se tedy při stálém zásobení palivem chová jako trvalý zdroj elektrického proudu a není jej třeba dobíjet. Pokud využíváme kromě elektrické energie zároveň vznikající teplo, které se u reálného, neideálního PČ prakticky vždy v různém množství vyvíjí, hovoříme o tzv. kogeneračních jednotkách PČ.

1.2 Dělení a typy PČ

V odborné literatuře se nejčastěji můžeme setkat s dělením podle následujících kritérií:

1. **Podle provozní teploty:**

   a. Vysokoteplotní PČ
   b. Středoteplotní PČ
   c. Nízkoteplotní PČ

2. **Podle typu vodivosti použitého elektrolytu:**

   a. PČ s kyselým elektrolytem (s H^+ vodivostí)
   b. PČ se zásaditým elektrolytem (s OH^- vodivostí), akronym AFC z anglického Alkaline Fuel Cell. Zde je vhodné upozornit, že do této skupiny se většinou řadí články s alkalickými roztoky elektrolytu, zatímco o článcích s alkalickou polymerní membránou PEM se v souvislosti se jmenovanou skupinou článků většinou nehovoří.

3. **Podle použitého elektrolytu a jeho skupenství:**

   Pokud jde o skupenství elektrolytu PČ, v dnešní době se lze setkat jak s elektrolyty kapalnými, tedy iontovými roztoky nebo různými taveninami pevných látek, tak s pevnými elektrolyty, nejčastěji na bázi tuhých oxidů ve formě vodivé keramiky nebo na bázi polymerních materiálů. Konkrétních materiálů elektrolytu je celá řada a následující stručné rozdělení podle výše zmíněných skutečností je uvedeného jen pro základní orientaci a přehled. S podrobnějším výčtem všech možných elektrolytů je možné se seznámit například na internetu nebo v odborné literatuře věnující se obecně problematice palivových článků.

   a. PČ s kapalným elektrolytem
      - iontové roztoky (vodné alkalické roztoky – např. KOH)
      - taveniny (nejčastěji uhličitanů – MCFC z anglického Molten Carbonate Fuel Cell – např. $NaHCO_3$, ale i taveniny kyseliny fosforečné – H_3PO_4
   b. PČ s pevným elektrolytem – běžně buď z tuhých oxidů – SOFC z anglického Solid Oxide Fuel Cell ve formě keramických materiálů nebo PČ s polymerním elektrolytem – PEM

4. **Podle použitého paliva:**

   Toto dělení je pochopitelně nejobsáhlejší a relativně nejméně vypovídá o konkrétní technologii.
   Jen pro příklad uveďme v současnosti nejběžnější paliva, včetně těch, o jejichž použití se zatím spíše uvažuje na poli výzkumu a technologického vývoje:
   vodík H_2, metan, propan-butan, metanol, kyselina fosforečná a další. Ve fázi výzkumu a vývoje jsou v současnosti další paliva biologická či biochemická.

V souvislosti s typy a dělením palivových článků se pak ještě někdy hovoří o tzv. kogeneračních jednotkách nebo o jednotkách bez kogenerace, podle toho zda se při použití článků využívá jen generovaný elektrický proud nebo i teplo, které prakticky vždy při jeho provozu vzniká.

Stejně tak se někdy hovoří o tzv. reformních článcích, které nespotřebovávají přímo vstupní palivo, ale dílčími reakčními mechanizmy jej nejdříve přeměňují (reformují) na nějakou jinou vstupní látku (nejčastěji vodík).

Podle výše uvedených kritérií dělení PČ bychom mohli zařadit technologii analyzovanou v další části této práce, totiž technologii nízkoteplotních H_2 – O_2 článků typu PEM, do následujících skupin:

Ad 1: nízkoteplotních článků,
Ad 2: kyselých článků,
Ad 3: článků s polymerním elektrolytem,
Ad 4: článků s vodíkovým palivem (H_2 – O_2)

Z hlediska dělení podle pracovní teploty lze přibližně vymezit příslušné teplotní rozsahy takto [5]:

- Nízkoteplotní PČ – pracují nejčastěji v rozsahu teplot 60°C ÷ cca 130°C
- Středoteplotní PČ – pracují běžně v rozsahu teplot 130°C ÷ 600°C, nejčastěji do 250°C
- Vysokoteplotní PČ – pracují běžně při teplotách nad 600°C, nejčastěji do1000°C

Pokud jde o dělení podle typu vodivosti elektrolytu, u H_2 – O_2 PEM článků se budeme setkávat výhradně s protonovou (H^+) vodivostí. Každopádně v souvislosti s pojmem vodivosti je třeba si uvědomit, že se jedná ve všech případech o vodivost iontovou, nikoliv o vodivost elektronovou, která by v PČ způsobila zkrat.

Z hlediska použitého elektrolytu je dobré zmínit souvislost použitého typu elektrolytu s teplotními vlastnostmi a výkonovými parametry PČ. Články s taveninami uhličitanů patří k vysokoteplotním technologiím, ale na druhou stranu bývají výkony jimi dosahované velmi vysoké (řádově desítky až stovky MW např. u elektrárenských zařízení s PČ). Podobně jsou na tom i PČ s elektrolyty z tuhých oxidů. Naproti tomu PČ s polymerní membránou (PEM) patří podle pracovní teploty k nízkoteplotním technologiím PČ a výkonově je lze zařadit mezi středovýkonové technologie (dosahované výkony se v současnosti běžně pohybují v desítkách až stovkách kW).

A nakonec se lze zmínit o dělení podle typu paliva, které se pro stručnost používá jak v laické, tak odborné mluvě relativně nejčastěji s předpokladem, že u známých typů paliv si odborná veřejnost běžně představí i další kritéria nutná pro správnou funkci PČ, podle toho, jak se v současnosti běžně konstruují. Obecně je z hlediska použitelnosti a praktické technologické realizace daného PČ důležité, v jaké fázi jsou tato paliva za podmínek vyskytujících se uvnitř článku. Nejčastěji se používají paliva v plynném a kapalném skupenství. Předností paliva rozebíraného dále v této práci – H_2 (– O_2) – je jeho nesporně velmi vysoký energetický obsah na jednotkovou hmotnost ve srovnání s jinými běžnými palivy (benzín, nafta, topné plyny) a nepřítomnost emisí CO_2 při reakci v PČ. Na druhou stranu je třeba uvést jeho relativně nízký energetický obsah na jednotkový objem vzhledem k tomu, že se jedná o plyn a také problémy s touto skutečností spojené. Zmíněný nízký objemový obsah energie plynného paliva je nutné řešit jeho stlačováním nebo absorpcí či adsorpcí (v objemu či na povrchu) na nějaké (nejčastěji kapalné) nosné látce.

1.3 Princip činnosti obecného PČ

Již z definice PČ v kapitole 1.1 plynou jisté obecné základní poznatky o principu jeho činnosti a účelu použití. V této kapitole bude cílem nastínit hlouběji a konkrétněji principy jeho činnosti a zhruba popsat i běžné prostorové uspořádání některých typů PČ, zejména pak článků s polymerní elektrolytovou membránou (PEM). V kapitole 1.1 bylo řečeno, že PČ obecně přeměňuje (konvertuje) energii uloženou v chemických vazbách paliva. Konkrétněji lze říct, že se tyto vazby narušují a přeskupují oxidoredukčními procesy, kdy se jedna část paliva oxiduje, druhá část redukuje a díky těmto pochodům může procházet elektrickým obvodem připojeným k PČ proud elektronů (elektrický proud) uvolňovaných z redukčního činidla na anodě a směřujících k oxidačnímu činidlu na katodě. Na katodě (záporné elektrodě) se elektrony navážou na oxidační činidlo a spolu s ním pak dají vznik novým, energeticky chudším chemickým vazbám. Připomeňme ještě, že pro udržení chemických reakcí v článku je nutné nepřetržitě přivádět nejen palivo, ale i oxidační činidlo (oxidovadlo). Pro správnou funkci PČ je také nutné aby se u elektrod nezačal vytvářet prostorový náboj v důsledku zvyšování koncentrace vznikajících iontů (kationtů redukčního činidla u anody a aniontů oxidačního činidla u katody), který by postupně působil proti potenciálnímu spádu v elektrickém obvodě. Je proto nutné vznikající ionty buď nějakým způsobem odvádět od elektrod pryč, mimo rekční části PČ, nebo zajistit, aby současně s cirkulací elektronů v obvodu byl umožněn pohyb iontů vzniklých u jedné elektrody přes elektrolyt směrem k opačné elektrodě a naopak. Případně je nutné, aby ionty, které nemohou elektrolytem procházet, zreagovaly za tvorby neutrálních částic a ty poté byly z prostoru elektrody odváděny.

2. Nízkoteplotní palivový článek H_2 - O_2 s polymerní elektrolytovou membránou (PEM)

V této kapitole bude podrobněji popsán princip činnosti nízkoteplotního palivového článku H_2 - O_2 s polymerní elektrolytovou membránou (PEM). Budou popsány chemické reakce a reakční pochody uvnitř článku a zvláštní pozornost bude věnována účelu použití polymerní membrány, její funkci a jejímu chemickému složení. Dále bude popsáno a vyobrazeno běžné prostorové uspořádání této membrány a elektrod (MEA) v PEM článku. Na konci kapitoly bude pak nastíněn historický vývoj tohoto typu článku a inovace v jeho konstrukci včetně vývoje materiálů pro polymerní membránu.

2.1 Polymerní membrána (PEM) a její funkce v PEM článku

Jak již bylo řečeno v úvodu, význam zkratky PEM, někdy též jen PE (– FC) – z anglického Polymer Electrolyte (– Fuel Cell) se vykládá a též překládá do češtiny různými způsoby s podobným významem, a to nejčastěji:
polymerní elektrodová membrána (Polymer Electrode Membrane), polymerní elektromembrána (Polymer Electro – Membrane), polymerní elektrolytová membrána (Polymer Electrolyte Membrane), či protonová výměnná membrána (Proton Exchange Membrane). Autoři se v této práci snaží nejčastěji používat stručnější označení polymerní membrána či jen membrána nebo jen samotný akronym PEM.

Polymerní membrána plní v PČ funkci tuhého elektrolytu, tzn., že se chová jako vodič druhého řádu neboli vykazuje iontový druh elektrické vodivosti. Navíc odděluje reakční plyny a zabraňuje jejich přímému mísení. Důležitou vlastností této membrány ve vztahu k iontové vodivosti je tzv. semipermeabilita nebo též selektivní permeabilita, což jsou pojmy, které označují skutečnost, že membrána propouští pouze určité druhy iontů, zatímco ostatní typy nepropouští. Tato vlastnost zajišťuje, že membrána umožňuje průchod elektrického proudu článkem, a přitom zabraňuje zkratu mezi elektrodami.

Podle toho, jaké ionty membrána propouští, rozlišujeme dva typy membrány a to membránu kyselou a membránou alkalickou. Chceme – li, aby membrána vykazovala vlastnosti dobrého elektrolytu, tedy měla dobrou vodivost pro ionty, je nezbytné ji v každém případě zvlhčovat, ať už se jedná o jeden nebo druhý jmenovaný typ membrány.

Kyselá membrána vykazuje protonovou vodivost, tedy vodivost pro kyselé kationty vodíku, H^+ – protony. Proto se u tohoto typu membrány používá též výklad akronymu PEM ve smyslu protonová výměnná membrána. Na tomto místě je třeba si uvědomit, že pod akronym PEM se obecně zahrnují oba typy membrány (jak alkalická, tak kyselá), avšak pokud zmíněný akronym PEM používáme ve smyslu výše uvedeného výkladu – protonová výměnná membrána (Proton Exchange Membrane), mluvíme už o kyselém typu této membrány. Kyselá membrána vykazuje při navlhčení vlastnosti kyselého elektrolytu a s tím je nutné u PČ s tímto typem membrány počítat při volbě katalyzátoru deponovaném na elektrodách. Předně musí být takový katalyzátor odolný vůči kyselému prostředí a pak v něm musí vykazovat přijatelné katalytické chování.

Naproti tomu alkalická membrána vykazuje vodivost pro hydroxidové anionty OH^- a při navlhčení se chová jako alkalický elektrolyt, s čímž je opět nutné počítat při volbě katalyzátoru na elektrodách PČ s touto membránou. V souvislosti se zaměřením této práce je

dobré poznamenat, že při použití některých neušlechtilých katalyzátorů, jako např. nikl, používaný v rámci experimentální části této práce, je nutné volit alkalickou membránu, právě pro její zásadité chování jako elektrolytu. V kyselém prostředí totiž uvedené typy katalyzátorů pracovat nemohou.

Dalším důvodem použití membrány je konstrukční hledisko, neboť tenká membrána umožňuje konstruovat z PČ velmi kompaktní a malé zdroje proudu, což je velice důležité u mobilních zařízení s menšími výkony (jednotky a desítky kW). Dále konstrukce PEM článků umožňuje snadno odstraňovat reakční produkt, vodu, z katody. Už u prvních modelů takovýchto článků se voda odstraňovala z povrchu membrány pomocí savých knotů.

Hlavní konstrukční požadavky na membránu jsou následující:

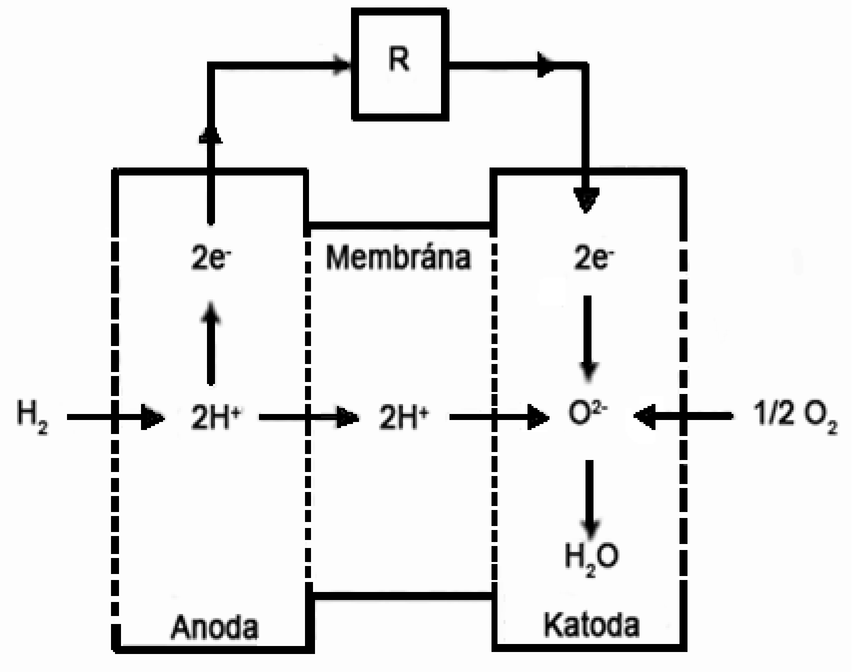
a) teplotní odolnost (minimálně 100°C ÷ 130°C)
b) dostatečná chemická odolnost
c) dostatečná životnost v podmínkách běžných pro tento typ PČ
d) dostatečná iontová vodivost pro kationty H^+
e) co nejmenší propustnost pro reakční plyny

Obr. 2.2: Fotografie alkalické membrány PEM značky Fumatech používané v laboratoři FEKT na Údolní

Je třeba zmínit, že vývoj membrán šel za posledních několik desetiletí značně kupředu a s nimi i dosahovaný výkon PEM článků. Například se téměř v každé literatuře zabývající se touto problematikou [3], [6] můžeme dočíst, že de facto poprvé byl takovýto článek s membránou použit v USA v roce 1965 na palubě kosmické lodi Gemini. Jako materiál

polymerní membrány byl tehdy použit sulfonovaný styren – divinylbenzenový kopolymer napojený polytetrafluorethylenem [3],[6]. Přímo na membránu byly naneseny elektrody plnící současně funkci katalyzátoru (Pt a Pd) a k nim byl přilisován proudový kolektor zapojený do elektrické sítě. Jmenovitý výkon tohoto zařízení byl 0,6 kW, špičkově až 1 kW a životnost asi 1000 hodin (42 dní). Podstatná byla ale spotřeba platinových katalyzátorů (30mg.cm^{-2}) a pracovní teploty se mohly pohybovat pouze v rozmezí 25 ÷ 60°C. Důležitým mezníkem pro membránové články bylo vyvinutí nové perfluorosulfonové membrány „Nafion“ a chemicky podobných sloučenin pro materiál membrány, které jsou oproti prvním používaným materiálům teplotně daleko odolnější (80°C ÷ 130°C), snáší větší proudové hustoty (250mA.cm^{-2})a mají větší životnost (i 34 000 hodin – cca 4 roky). [6]

Elektrochemická podstata funkce membrány v H_2 - O_2 PČ s PEM je naznačena na **obr. 2.1**.



Obr. 2.1: Elektrochemické schéma palivového článku s polymerní elektrolytovou membránou PEM [3]

Při provozu článku se na anodě oxidují molekuly vodíku H_2 (ztrácí elektrony) za vzniku protonů H^+, které jsou transportovány membránou ke katodě. Molekuly kyslíku přiváděné na katodu reaguje s těmito kationty (protony H^+) podle následující rovnice:

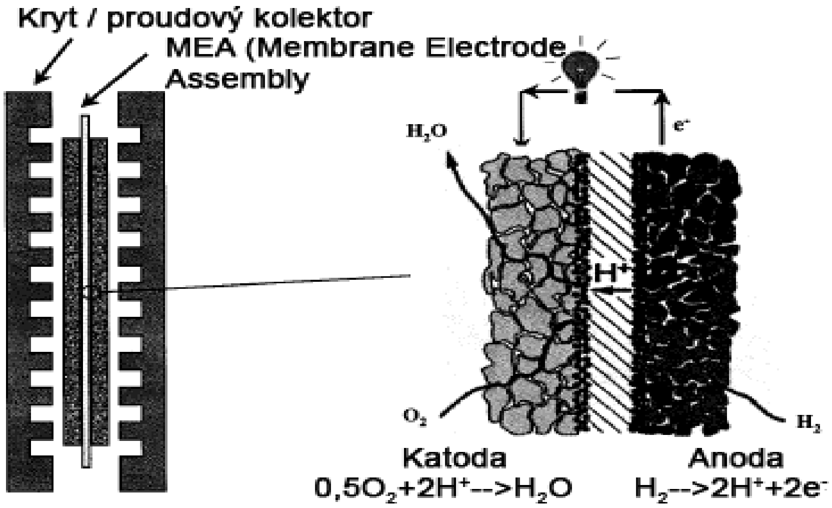
$$\frac{1}{2} O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O \qquad \textbf{(2.1)}$$

Při provozu článku je nutné udržovat membránu navlhčenou, proto se vodík přiváděný na anodu zvlhčuje vodními párami tak, že se nechává probublávat přes ohřátou vodní lázeň. Při nesprávném vodním režimu se membrána na straně anody dehydratuje, čímž se snižuje protonová vodivost a tím i výkon článku. Na katodové straně, kde voda vzniká jako reakční produkt, není většinou otázku zvlhčování membrány nutné řešit.

Nízká reakční teplota v PČ PEM (nízkoteplotní článek) se kompenzuje zvýšenými dávkami katalyzátoru jak na anodě, tak i na katodě.

2.2 Prostorové uspořádání PČ s PEM. Význam pojmu MEA a podrobný popis MEA v PČ s PEM

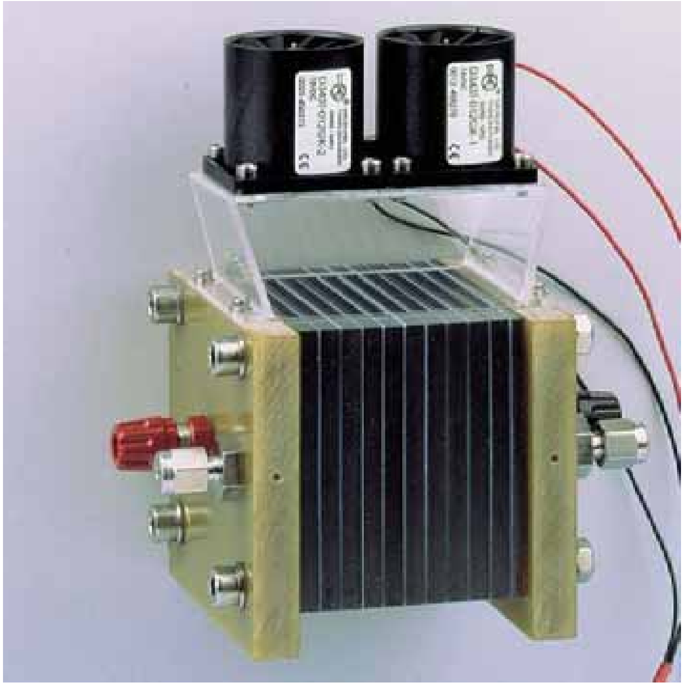
Pojem MEA je akronymem anglického termínu Membrane Electrode Assembly, který se do češtiny většinou překládá pouze jako „uspořádání elektrod“ či „uspořádání elektrod a membrány“ nebo se používá přímo samotný akronym MEA či slovní spojení „struktura MEA“. Ne zcela správně z hlediska překladu se pak také můžeme setkat se slovním spojením „uspořádání MEA“ – tedy vlastně „uspořádání uspořádání membrány a elektrod“. Schéma běžného uspořádání elektrod a membrány v PČ PEM je zobrazeno na **obr. 2.3** a běžné konstrukční provedení u experimentálního PČ pak na **obr. 2.4**.



Obr. 2.3: MEA (Membrane Electrode Assembly) PČ typu PEM, schéma uspořádání elektrod a membrány [1]

Struktura MEA je tvořena dvěma elektrodami (anodou a katodou) a polymerní membránou (nejčastěji používaným materiálem membrány v současnosti je Nafion, jehož chemické složení je popsáno v kapitole 4.3). Elektrody, se kterými se lze v dnešní době nejčastěji setkat, jsou vyráběny z porézního uhlíkového materiálu (grafit) – tzv., plynově difuzní elektrody (**obrázek 2.3**) – jejichž struktura je protkána dlouhou sítí kanálků s velmi malým průřezem. Tyto kanálky slouží pro rozvod plynného paliva, resp. oxidovadla (kyslíku u H_2 – O_2 článků) a mívají několik strukturálních provedení (nejčastěji paralelní, klikaté, mřížkové či kombinace jmenovaných provedení). Na povrch uhlíkových elektrod je třeba nanést (deponovat) pomocí vhodné metody (např. chemickou depozicí nebo vakuovým naprašováním) velmi tenkou vrstvu katalyzátoru. Funkce katalyzátoru bude vysvětlena v kapitole 5. Nejběžněji užívaným katalyzátorem v současnosti je platina (Pt) nebo slitina PtRu. Volba a vlastnosti jednotlivých katalyzátorů budou též vysvětleny v samostatné kapitole o katalyzátorech. Zmíněné dva používané katalyzátory jsou tak v přímém kontaktu jak s reakčními plyny (H_2 - O_2), tak s membránou a umožňují průběh reakcí uvnitř článku. Kanálky v porézních uhlíkových elektrodách cirkuluje či spíše difunduje jejich prostorem plynné palivo (H_2) a plynné oxidovadlo (O_2) a za působení katalyzátoru vstupují do oxidoredukčních reakcí popsaných v předešlých částech práce. Vodíkové kationty, tvořící se při oxidaci molekul vodíku (H_2) na anodě, procházejí membránou na katodu, kde za přítomnosti kyslíku vytvářejí molekuly vody, které jsou odváděny porézním materiálem této elektrody (katody) pryč z prostoru MEA. Do pojmu MEA se běžně zahrnuje i vnější kontaktní a krycí část, která jednak mechanicky uzavírá a kryje uspořádání membrány a elektrod, ale

především zajišťuje elektrický kontakt mezi elektrodami a připojeným elektrickým obvodem a slouží tak jako tzv. proudový kolektor.

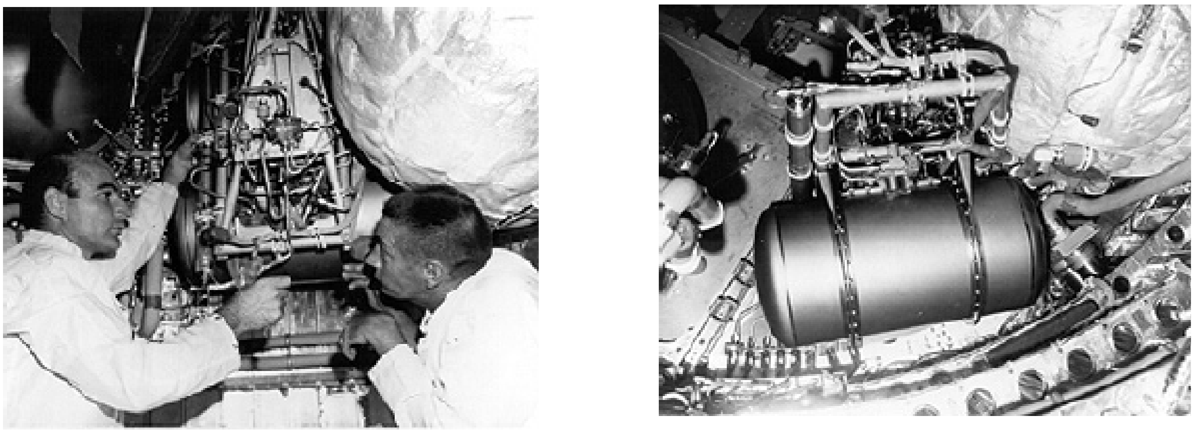


Obr. 2.4: Ukázka konstrukčního provedení experimentálního PEM článku [5]

2.3 Vývoj PEM článku

První PČ s polymerní membránou byl vyvinut v roce 1963 společností General Motors pro vesmírný program Gemini. Jako elektrolyt sloužila polymerní membrána ze sulfonovaného styren – divinylbenzenového kopolymeru. Modul pro Gemini měl výkon 1 kW při 25 V a obsahoval 32 článků (0,78 V). Pracoval s čistým vodíkem a kyslíkem při teplotě 35 °C a tlaku 140–200 kPa. U tohoto článku byla membrána stlačena mezi dvě titanové mřížkové elektrody pokryté platinovým katalyzátorem. Voda se odsávala z prostoru katody knoty umístěnými na kyslíkovém kolektoru proudu. Přes tento kolektor se také odvádělo reakční teplo cirkulujícím chladivem. V důsledku postupné oxidační degradace polymerní membrány nebyla životnost těchto původních PEM článků velká. Nahrazením polystyrenové matrice strukturou polytrifluorstyrenovou se podařilo zvýšit životnost membrán až pětkrát. Pracovní teplota však stále nemohla překročit 75 °C. [3] Podobné články byly později použity i v dalších vesmírných programech (Apollo).

Soudobé fotografie výše zmíněných článků jsou k vidění na **obr. 2.5** a **obr. 2.6**.



Obr. 2.5: Palivový článek (PEM) pro vesmírný program Gemini (1963) [5]

Obr. 2.6: Palivový článek (PEM) pro vesmírný program Apollo [5]

Významným přelomem ve vývoji PČ PEM bylo zavedení nových polymerních membrán na bázi teflonu s bočně vázanými perfluorvinyl – polyéterovými segmenty nesoucími vázané iontoměničové skupiny – SO_3H. Tento polymer s obchodním názvem Nafion® (Du Pont) je v PČ PEM stabilní do 130 °C a vykazuje vysokou vodivost protonů H^+. Nové typy PEM PČ se vyrábějí slisováním polymerní membrány o tloušťce 0,12 – 0,25 mm mezi porézní elektrody při teplotě nad teplotou skelného přechodu polymeru. Tím vzniká těsný kontakt mezi katalytickým povrchem elektrod a povrchem membrány. To také umožnilo snížit původní vysoké dávky katalyzátorů (4 mg Pt/cm^2) na nynějších 0,13 mg Pt/cm^2 při zachování výkonu článku. Další zlepšení polymerního materiálu pro membrány PEM přinesl vývoj perfluorovaných polymerů u firmy. Dow Chemical Co. Jejich nový polymer má základní strukturu teflonu jako Nafion, ale postranní řetězce nesoucí sulfoskupinu jsou krátké.

$$
\begin{array}{l}
-(CF_2-(CF_2)_n-CF)_n- \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad O-CF_2-CF_2-SO_3H
\end{array}
$$

Obr. 2.7: Chemická struktura perfluorovaného polymeru pro membránu PEM

Tento nový polymer má průměrnou molekulovou hmotnost (600–950) menší než Nafion® (1100–1350) a při stejných iontoměničových vlastnostech má lepší mechanickou pevnost. Významnou výhodou nového polymeru je vyšší teplota skelného přechodu – 165 °C (proti 110 °C u Nafionu®).

Podobný typ membrány s komerčním názvem Aciplex® vyvinula nedávno také společnost Asahi Chemical Industry. Články s těmito novými polymery mohou pracovat při teplotě nad 130 °C, což významně urychluje elektrodovou kinetiku. [3]

Přiváděný vodík nesmí obsahovat CO, který by na platinu v elektrodách působil jako katalytický jed.

Díky vývoji nízkoteplotních článků za posledních padesát let, jak v oblasti materiálů polymerní membrány, tak v oblasti katalyzátorů, materiálů a struktury elektrod a dalšího vývoje materiálů a technologií pro tento typ PČ se lze dnes již setkat s přijatelně výkonnými jednotkami pro použití v domácnostech, v automobilech (dokonce i v autobusech) či pro použití v průmyslu nebo armádě. Viz následující ilustrační fotografie.

Obr. 2.8: Mobilní agregát s palivovými články (palivo = zemní plyn) – výstup 220V/50Hz [5]

Obr. 2.9:Autobus s nízkoteplotními $H_2 – O_2$ články [5]

3. Přednosti technologie nízkoteplotních PČ $H_2 – O_2$ s PEM: účinnost, energetický obsah paliva a výstupní produkty

Jak už bylo řečeno v úvodu, technologie nízkoteplotních PČ s polymerní elektrolytovou membránou (PEM) využívající jako palivo vodík (H_2) a jako oxidovadlo kyslík (O_2) má oproti jiným druhům PČ tu výhodu, že reakčním produktem je pouze voda a nevznikají žádné ekologicky nežádoucí skleníkové nebo toxické plyny. Základní reakční rovnice může být napsána v následujícím tvaru:

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O\ (liq.) \qquad \textbf{(3.1)}$$

<u>Energetické poměry výše uvedené reakce jsou následující [1]:</u>

$$\Delta G = -237{,}3 \text{ kJ/mol při } 25°C, \qquad \textbf{(3.2)}$$

$$\Delta H = -285{,}8 \text{ kJ/mol při } 25°C, \qquad \textbf{(3.3)}$$

kde ΔG představuje změnu volné Gibbsovy energie a ΔH změnu entalpie při uvedené teplotě, resp. v praxi se uvádí pod hodnotou entalpie hodnota spalného tepla paliva (zde vodík). Oproti většině běžných spalovacích reakcí je tedy reakční produkt, voda, v kapalném skupenství, zatímco reaktanty jsou ve skupenství plynném, přičemž u většiny spalovacích reakcí tomu bývá přesně naopak. S tímto jevem souvisí i fakt, že v této reakci je změna entropie (TΔS) oproti teoretickým poučkám záporná a její změna tedy přispívá k celkovému zvýšení Gibbsovy volné energie, která se počítá podle vztahu [1]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \text{ [kJ/mol]} \qquad \textbf{(3.4)}$$

kde ΔG představuje změnu volné Gibbsovy energie, ΔH změnu entalpie a TΔS změnu entropie při dané teplotě. Základním účelem PČ je samozřejmě přeměna chemické energie uložené v palivu na energii elektrickou a to v ideálním případě jak bez ohmických tepelných ztrát, tak bez jiných ztrát, u této technologie nejčastěji způsobených nevratnými změnami na elektrodách. Pokud budeme uvažovat takovýto ideální PČ, můžeme spočítat jeho maximální teoretickou účinnost – za předpokladu, že veškerá volná Gibbsova energie se přeměňuje na žádoucí formu energie (u popisovaného PČ na energii elektrickou) – na základě hodnot reakčních energií uvedených výše v této kapitole podle následujícího vztahu [1]:

$$\eta_{max.-teor.} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100 = (-237{,}3[\text{kJ/mol}]/-285{,}8[\text{kJ/mol}]) \cdot 100 = \underline{83\%} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Takto vysoká hodnota teoretické účinnosti přeměny energie je ve srovnání se spalovacími motory možná díky skutečnosti, že přeměna energie v PČ není na rozdíl od spalovacích motorů limitována Carnotovým cyklem. Při praktickém provozu PČ PEM probíhá konverze chemické energie vodíku na energii elektrickou obvykle s účinností kolem **59 %**. Elektrická účinnost PČ bývá někdy též definována následovně [1]:

$$\eta_{el.} = \frac{-n \cdot F \cdot U_{PČ}}{\Delta H} = \frac{U_{PČ}}{E_{teor.}} [\%] \qquad \textbf{(3.6)}$$

přičemž $$E_{teor.} = \frac{-\Delta H}{n \cdot F} \text{ [V]} \qquad \textbf{(3.7)}$$

kde n značí počet elementárních elektrických nábojů (počet elektronů) vyměněných mezi reaktanty a produkty během oxidoredukční reakce podle příslušné reakční reakce, F je Faradayova konstanta (96 485,3399(24) C/mol), $U_{PČ}$ značí napětí na svorkách PČ a E_{teor} je míněna teoretická hodnota standardního elektrodového potenciálu článku E_0 (při použití hodnoty spalného tepla vodíku místo změny entalpie vychází hodnota E_{teor} = 1,48V).
Dále je možní se v literatuře setkat s takzvanou proudovou účinností, která je definována jako poměr výstupního proudu z palivového článku a proudu, který bychom teoreticky očekávali na základě množství reaktantů přiváděných do reakce [1].

$$\eta_I = I_{PČ} / I_{teor.} \quad \textbf{(3.8)}$$

Je vidět, že technologie $H_2 – O_2$ článků přináší oproti konvenčním zdrojům elektrické energie nesrovnatelně vyšší teoretickou účinnost a tento fakt je ještě umocněn vysokým energetickým obsahem vodíku jako paliva – v tabulkách [2] se uvádí spalné teplo vodíku 144 MJ/kg, což je zhruba trojnásobek oproti ropným palivům jako benzín i oproti topným plynům typu propan – butan. Pro srovnání je uvedena tabulka se spalnými teply jednotlivých běžně používaných paliv.

Tab. 3.1: Spalná tepla různých paliv [2]

Palivo (plynné)	**Spalné teplo [MJ/kg] (20°C,1atm)**	**Spalné teplo [MJ/m³] (20°C, 1atm)**
Vodík	142	12,76 (g)
Metan	56	37,52 (g)
Etan	52	62,90 (g)
Propan	50	96,17 (g)
Butan	50	124,24 (g)
Palivo (kapalné)	**Spalné teplo [MJ/kg] (20°C,1atm)**	**Spalné teplo [MJ/l] (20°C,1atm)**
Benzín	47	33,58 (l)
Motorová nafta	45	38,10 (l)
Metanol	23	17,96 (l)
Etanol	30	23,43 (l)

Na druhou stranu, srovnáme li v tabulce hodnoty spalných tepel na hmotnostní jednotku (MJ/kg) a na objemovou jednotku (MJ/m^3, MJ/l), vidíme, že vodík má v porovnání s ostatními plyny i kapalinami sice mnohem vyšší energetický obsah na hmotnostní jednotku, ale naopak nejmenší energetický obsah na objemovou jednotku (jde o nejlehčí prvek periodické soustavy, který je navíc za běžných podmínek plynný). Z konstrukčního hlediska vývoje palivových článků pro mobilní zařízení je však nejvíce rozhodující právě objem zásobníků na palivo, a je tedy nutné hledat paliva s co nejvyšším objemovým obsahem energie.
Způsoby jak nízký objemový obsah energie vodíku vykompenzovat tam, kde je to žádoucí (mobilní zařízení) jsou v zásadě 3:

1. Stlačování vodíku
2. Adsorpce vodíku na povrchu vhodného adsorbentu nebo jeho absorpce v objemu vhodného absorbentu
3. Zkapalňování vodíku

Vodík stlačený na 200 atm zaujímá zhruba 4 – násobný objem, který by měl při stejné hmotnosti v kapalné podobě (hustota kapalného vodíku je přibližně 71 kg/m^3, zatímco hustota stlačeného vodíku – 200 atm – je asi 18 kg/m^3). Uvažujeme – li kapalný vodík, jeho hustotu a spalné teplo na jednotkovou hmotnost (viz **tabulka 3.1**), a porovnáme – li tyto hodnoty např. s motorovým benzínem, který má hustotu asi 750 kg/m^3, zjistíme, že má benzín asi 3,5 × vyšší hodnotu spalného tepla na jednotkový objem oproti kapalnému vodíku. Na druhou stranu připomeneme – li, že účinnost benzínových spalovacích motorů dosahuje hodnot kolem 25% a účinnost palivových článků H_2 – O_2 se může teoreticky blížit až k 83%, je jasné, že v případě použití kapalného vodíku by bylo možné u H_2 – O_2 článků zachovat srovnatelná objemová množství spotřebovaného paliva (vodíku) jako u benzínových spalovacích motorů.

Poznamenejme ale, že v současnosti se pro potřeby palivových článků vodík nejčastěji stlačuje, případně adsorbuje na povrchu či absorbuje v objemu nějaké vhodné nosné látky, a proto je nutné běžně uvažovat se zhruba 4 × většími objemy paliva oproti příkladu uvedenému v odstavci výše.
Další možností jak obejít nízký objemový obsah energie vodíku je použití jiných typů PČ, tzv. reformních článků, ve kterých vodík vzniká rozkladem jiné látky, ve které je obsažen.

4. Napětí PČ $H_2 - O_2$ s PEM

Jelikož po palivovém článku požadujeme, aby při provozu nepřetržitě dodával do zátěže potřebný elektrický výkon, který je roven součinu jeho svorkového napětí a proudu tekoucího zátěží, budeme se v této kapitole věnovat jak klidovému napětí článku, tak jeho zatěžovací charakteristice. Jak bude patrno, dále v souvislosti se zatěžovací charakteristikou, svorkové napětí PČ klesá úměrně rostoucímu zatěžovacímu proudu. Žádoucí je samozřejmě zkonstruovat PČ tak, aby bylo jeho svorkové napětí co nejvyšší a co nejméně závislé na výkonovém zatížení (ideální zdroj napětí). Uvedené požadavky mají zajistit co největší rozsah výkonů, které je PČ schopen zátěži dodávat. Uvnitř článku by proto nemělo docházet ke zpomalování reakčních mechanismů ani k nežádoucím nevratným dějům.

Zajímejme se nyní o napětí ideálního PČ, ve kterém se veškerá energie paliva přeměňuje na energii elektrickou a uvnitř kterého nedochází k nevratným reakčním a polarizačním pochodům. Potom napětí článku za standardních podmínek (p = 101,3kPa, T = 25°C, koncentrace reaktantů i produktů c = 1mol/l) můžeme spočítat jako rozdíl standardních elektrodových potenciálů jednotlivých půlčlánků, přičemž vodíkový půlčlánek je zároveň vodíkovou referenční elektrodou, proto lze počítat napětí PČ jako standardní elektrodový potenciál kyslíkového půlčlánku [1]:

$$E^0 = -\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\mathrm{n.F}} = -\frac{\Delta G}{\mathrm{n.F}} \; [\mathrm{V}] \qquad \textbf{(4.1)}$$

kde:

E^0 [V] … standardní elektrodový potenciál,
ΔG [kJ/mol] … změna volné Gibbsovy energie,
ΔH [kJ/mol] … změna entalpie,
$T{\cdot}\Delta S$ [kJ. mol^{-1}] … změna entropie při dané teplotě,
n [-] … počet elementárních elektrických nábojů (elektronů) vyměněných mezi reaktanty a produkty při oxidoredukční reakci podle chemické rovnice reakce,
F [C/mol] … Faradayova konstanta: F = 96 485,339 9(24) C/mol.

Pro obecnou hodnotu napětí článku při nestandardních podmínkách pak platí Nernstova rovnice [1]:

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}^0 - \frac{\mathrm{R} \cdot T}{\mathrm{n} \cdot \mathrm{F}} \cdot \ln\left[\frac{p(\mathrm{H_2}) \cdot p(\mathrm{O_2})}{p(\mathrm{H_2O})}\right] \; [\mathrm{V}] \qquad \textbf{(4.2)}$$

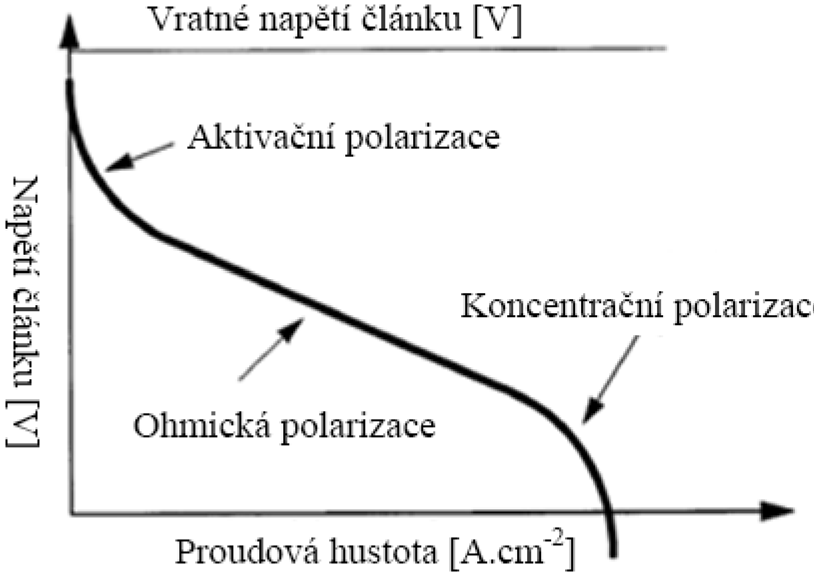
kde:

E [V] … obecné napětí článku při nestandardních podmínkách,
E^0 [V] … vratné napětí článku za standardních podmínek,
R [J·K^{-1}·mol^{-1}] … univerzální plynová konstanta R = 8,314 472(15) J·K^{-1}·mol^{-1},
T [K] … absolutní teplota,
p [Pa] … parciální tlak reakčních plynů,
n [-] … počet elementárních elektrických nábojů (elektronů) vyměněných mezi reaktanty a produkty při oxidoredukční reakci podle chemické rovnice reakce,
F [C/mol] … Faradayova konstanta: F = 96 485,339 9(24) C/mol.

Pokud uvažujeme nulovou zátěž, vyšla by nám při standardních podmínkách a pro reakci podle rovnice (1.1) hodnota E^0 = 1,23 V, avšak v praxi se hodnota napětí PČ ustálí mírně pod hranicí 1 V [1].

Bohužel, jak už bylo řečeno na začátku této kapitoly, i palivový článek, podobně jako ostatní chemické zdroje elektrické energie vykazuje pokles svorkového napětí při zatěžování. Tento pokles napětí je způsoben obecně nevratnými ději probíhajícími v reálném palivovém článku (také se mluví o polarizačních nebo přepěťových dějích). Celkový úbytek napětí je tvořen zejména třemi dílčími úbytky zapříčiněnými chemickými, fyzikálními a technologickými jevy. Jedná se o následující jevy spojené s úbytkem elektrodového napětí (viz **obr. 4.1**):

1. Aktivační polarizace ($U_{akt.}$ [V])
2. Ohmické ztráty ($U_{ohm.}$ [V])
3. Koncentrační ztráty ($U_{konc.}$ [V])



Obr. 4.1: Úbytek napětí PČ při zatížení [1]

<u>Ad 1.: Aktivační polarizace:</u>

Tento jev je způsoben chemicko – fyzikálními poměry v okolí elektrod, především pomalou kinetikou elektrochemických reakcí probíhajících na jejich povrchu. Podobně jako u jiných chemických reakcí, u elektrochemických reakcí je potřeba pro jejich započetí překonat jakousi aktivační bariéru, která se projevuje jako aktivační polarizace. Její velikost se odvíjí od materiálových vlastností povrchu elektrod (fyzikální a chemické vlastnosti materiálu současně s výrobním provedením – např. drsný × hladký povrch), přítomnosti (či nepřítomnosti), typu a koncentrace katalyzátorů, adsorpce či desorpce reaktantů a produktů na povrchu elektrod a přechodem elektronů přes elektrickou dvojvrstvu vzniklou u povrchu elektrod.

V literatuře [1] se pro výpočet aktivační polarizace uvádí tzv. Tafelova rovnice [1]:

$$U_{akt.} = \frac{\mathrm{R} \cdot T}{\alpha_c \cdot \mathrm{n} \cdot \mathrm{F}} \cdot \ln\left(\frac{i_{PČ}}{i_0}\right) \text{ [V]} \qquad \textbf{(4.3)}$$

Kde U_{akt} [V] je aktivační napětí či aktivační polarizace, R [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$] univerzální plynová konstanta R = 8,314 472(15) $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, α_c [-] je koeficient přenosu elektronů, $i_{PČ}$ [$A \cdot cm^{-2}$] proudová hustota článku, i_0 [$A \cdot cm^{-2}$] výměnná proudová hustota.

<u>Ad 2.: Ohmické ztráty (polarizace):</u>

Tyto ztráty jsou způsobeny odporem, který klade elektrolyt v článku proudu iontů, odporem, který klade materiál elektrod proudu elektronů a kontaktním odporem na styku elektrolytu s elektrodami. Tyto ztráty popisuje Ohmův zákon:

$$U_{ohm.} = R_{ohm.} \cdot I_{PČ} \text{ [V]} \qquad \textbf{(4.4)}$$

Kde U_{ohm} je úbytek napětí v důsledku ohmických ztrát, $I_{PČ}$ je elektrický proud tekoucí článkem a R_{ohm} je celkový odpor článku (zahrnující elektrický, iontový a kontaktní odpor).

<u>Ad 3.: Koncentrační polarizace:</u>

Koncentrační polarizace se většinou objevuje až při velkém zatížení článku, kdy jsou reaktanty rychle spotřebovávány a dojde k vytvoření koncentračního gradientu mezi částí elektrolytu v oblasti u povrchu elektrod a ostatní částí elektrolytu. Pomalá difuze reakčních plynů na elektrodách je hlavní příčinou koncentračních ztrát, i když pomalý pohyb částic směřujících ať už z elektrolytu k elektrodě nebo naopak hraje také určitou roli.
Pokud známe maximální proudovou hustotu PČ, $i_{max.}$ [$A.cm^{-2}$], můžeme vypočítat koncentrační ztráty následovně [1]:

$$\boldsymbol{U_{konc.}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i_{PČ}}{i_{max}}\right) \qquad \textbf{(4.5)}$$

K aktivační polarizaci a koncentrační ztrátám dochází na obou elektrodách. Důsledkem polarizačních jevů je posun elektrodových potenciálů k novým hodnotám. Proto bývá anodové (katodové) napětí vyjadřováno jako vratný elektrodový potenciál povýšený (ponížený) o elektrodovou polarizaci [1]:

$$U_{A/K} = E_{A/K} \pm \left| U_{akt.,A/K} + U_{konc.,A/K} \right| \qquad \textbf{(4.6)}$$

Potom celkové napětí článku $U_{PČ}$ může být vyjádřeno jako rozdíl mezi katodovým a anodovým napětím ponížený o ohmické ztráty napětí na článku [1]:

$$U_{PČ} = U_K - U_A - U_{ohm} = (E_K - |U_{akt.,K}| - |U_{konc.,K}|) - (E_A + |U_{akt.,A}| + |U_{konc.,A}|) - U_{ohm.} \qquad \textbf{(4.7)}$$

Kde zkratky – $_{A}$, $_{K}$ – (v dolním indexu) značí, ke které elektrodě se napětí nebo potenciál vztahuje (A – anoda, K – katoda) a další zkratky (v dolním indexu) – $_{konc.}$, $_{akt.}$, $_{ohm.}$ – značí, o jaký typ polarizačních ztrát napětí se jedná.

5. Katalyzátory, funkce a použití katalyzátorů v PEM článku, katalytické jedy

Katalyzátor v chemickém pojetí je obecný výraz označující chemickou látku, vstupující do chemické reakce, která obecně za daných podmínek tuto reakci urychluje nebo usnadňuje její započetí, průběh a udržení či zvyšuje její výtěžnost a přitom sama z reakce vychází nezměněna, ve stejné podobě v jaké do ní vstoupila. Samozřejmě pro různé reakce je potřeba použít různé katalyzátory a respektovat optimální vnější a vnitřní reakční podmínky nutné pro správnou činnost těchto látek. Nejčastější obecný princip dílčí reakce katalyzátoru je vytvoření málo stabilního komplexu reaktantu a katalyzátoru, přičemž tento komplex se ve velmi krátké době rozpadá zpět na původní katalyzátor a požadované produkty.

Obecnou chemickou rovnici takové reakce můžeme zapsat různými způsoby obdobnými následujícím zápisům:

$$A + B + \text{kat.} \rightarrow \text{Komplex} \rightarrow C + \text{Kat} \quad \textbf{(5.1)}$$

nebo

$$A + B + \text{kat.} \rightarrow \text{Komplex} \rightarrow C + D + \text{kat.} \quad \textbf{(5.2)}$$

U nízkoteplotních palivových článků s vodíkem jako palivem a kyslíkem jako oxidačním činidlem ($H_2 – O_2$ články) plní katalyzátory dvě základní úlohy:

Především umožňují a urychlují oxidaci vodíku na anodě při provozních teplotách, tlacích a koncentracích přítomných reaktantů a obdobně na katodě napomáhají redukci kyslíku za vzniku vody.

Druhou úlohou katalyzátorů u nízkoteplotních palivových článků $H_2 – O_2$ je pak napomáhat oxidaci nežádoucích látek, tzv. katalytických či elektrodových jedů, přítomných ve znečištěném palivu (vodíku).

U výše jmenovaných typů článků se setkáváme s problémem, že vzhledem k relativně nízkým reakčním teplotám, ve shodě s běžnými pracovními teplotami, se snižuje rychlost oxidoredukčních reakcí a též znesnadňuje jejich započetí, a proto je nezbytné pro jejich snadné a rychlé nastartování a udržení požadované rychlosti těchto reakcí použít nějaký katalyzátor. S ohledem na to, jaký katalyzátor chceme použít, je třeba volit PČ se správným typem membrány (kyselé nebo alkalické).

U PČ $H_2 – O_2$ s kyselou membránou se navíc opět setkáváme s problémem, že kyselé prostředí elektrolytu též snižuje rychlost reakce redukce kyslíku na katodě oproti alkalickým PČ, a proto se u těchto typů článků katalyzátor přidává i na tuto elektrodu. Vzhledem k tomu, že kyselé prostředí elektrolytu PČ s kyselou PEM je nepříznivé pro většinu katalyzátorů (neušlechtilé kovové katalyzátory se mohou v takovém prostředí zcela rozpustit) a má nepříznivý vliv na jejich životnost, je nutné u tohoto typu článků volit takové katalyzátory, které jsou schopny kyselému prostředí dlouhodobě odolávat. V současnosti se proto u kyselých PEM článků můžeme nejčastěji setkat s katalyzátory z ušlechtilých kovů – nejběžnější je platina nebo různé slitiny ušlechtilých kovů jako např. PtRu. Lze se ale samozřejmě setkat i s neplatinovými katalyzátory (např. karbidem wolframu pro vodíkovou elektrodu – anodu či různými komplexními organickými sloučeninami, např. porfyriny, pro kyslíkovou elektrodu – katodu). [6] Na tomto místě je dobré si na jedné straně vybavit výhodné vlastnosti ušlechtilých kovů, jakými jsou chemická stabilita a odolnost, a na druhé straně jejich vysokou cenu na trhu. Proto je snahou vývojářů PČ nahrazovat katalyzátory z ušlechtilých kovů nějakými dostupnějšími a levnějšími materiály, většinou z neušlechtilých

kovů, pro něž je často vhodnější použít alkalickou membránu (PEM). I v této práci bude pojednáno o použití neušlechtilého katalyzátoru – niklu – a jeho chování bude porovnáváno s chováním ušlechtilých katalyzátorů (především platiny). Vzhledem k chemickým vlastnostem neušlechtilého niklu je nutné pro jeho činnost používat PČ s alkalickou PEM.

Srovnáme-li ještě kyselé články s alkalickými, nespornou výhodou kyselých H_2 – O_2 článků oproti alkalickým je možnost použití ne zcela čistého vodíku. Čistý vodík je nutno v současné době vyrábět nákladnou hydrolýzou vody, zatímco pro běžnou výrobu ne zcela čistého vodíku postačuje méně nákladný výrobní postup – tzv. konverze při krakování v rafineriích. Pro použití v PČ PEM není nutno vodík vzniklý při posledním jmenovaném postupu drahými postupy čistit od oxidu uhličitého (CO_2). Je však nutno si uvědomit, že pro tento typ výroby vodíku je zase potřebná dodávka fosilních uhlovodíkových kapalin, potažmo ropy, i když tato není při konverzi nevratně spalována ani jinak komplexně spotřebovávána. Bohužel i přes uvedené výhody kyselých PEM článků, tedy jisté toleranci vůči nežádoucím příměsím plynů ve vodíku vyráběného konverzí ropy (zejména CO_2), obsahuje takovýto vodík stále relativně hodně nežádoucích katalytických jedů, zejména oxidu uhelnatého (CO). Tyto příměsi ztěžují či brání správné funkci i takto odolnějších PEM PČ tím, že se váží na elektrody a katalyzátory na těchto elektrodách a znemožňují správnou a plnohodnotnou reakční činnost palivového článku. Navíc v důsledku toho, že polymerní membrána je schopná odolávat teplotám jen do cca 130°C (nízkoteplotní články), nelze využít vyšší teploty pro snížení adsorpce oxidu uhelnatého na elektrodách a tím snížení jeho otravných účinků jako např. u vysokoteplotních PČ. [6]

Problematika použití různých katalyzátorů a materiálů elektrod, jak pro zefektivnění průběhu oxidoredukčních pochodů v PČ, tak pro zmírnění dopadů přítomnosti nežádoucích látek ve vodíkovém palivu, je v posledních letech velmi pečlivě zkoumána a experimentálně ověřována. Cílem je samozřejmě vyvinout takovou strukturu MEA (Membrane Electrode Assembly, česky uspořádání membrány a elektrod – podrobněji viz kapitola 2.3) za použití vhodných katalyzátorů tak, aby v ní oxidoredukční reakce při daných pracovních podmínkách probíhaly co nejefektivněji a zároveň, aby tato struktura byla co nejodolnější vůči znečištění paliva nežádoucími příměsemi katalytických (též elektrodových) jedů – zejména oxidu uhelnatého (CO). Toto neplatí pouze o vodíku jako palivu, ale obecně i o jiných druzích paliv, která slouží jako substrát pro vývoj vodíku nějakými vedlejšími reakčními pochody přímo uvnitř PČ (reformní články), přičemž těmito pochody taktéž vznikají nežádoucí produkty, zejména uhlovodíkové – včetně oxidu uhelnatého (CO).

Jak již bylo naznačeno, obecné přístupy pro zvýšení odolnosti PČ vůči nežádoucím příměsím jsou v zásadě dva: jedním je zvýšení pracovní teploty článku, čehož se využívá v markantní míře u vysokoteplotních a středoteplotních PČ, zatímco u nízkoteplotních PČ je teplota limitována hranicí asi 100°C ÷ 130°C. I takto zvýšená teplota má ale výrazně pozitivní vliv na odolnost PČ vůči tzv. katalytickým jedům. Druhým přístupem je pak zmiňovaná snaha o depozici různých vhodných druhů katalyzátorů na povrchu plynově difuzních elektrod a taktéž snaha použít pro tyto elektrody vhodný materiál s vhodnou strukturou. V práci [4] jsou tyto různé materiály používané jako katalyzátory, podrobně zkoumány včetně technik jejich nanášení a výroby, a to jak teoreticky, tak i experimentálně.

Z této práce [4] vyplývá velmi dobrá odolnost PČ vůči katalytickým jedům při použití porézních uhlíkových elektrod, na jejichž povrch je vakuově naprášena tenká vrstva platiny (Pt) nebo slitiny PtRu jako katalyzátoru. Čistá platina má podle této práce [4] lepší katalytické vlastnosti při vyšších teplotách (>100°C), zatímco pro teploty pod 100°C je podle výsledků této práce [4] vhodnější slitina PtRu se správným hmotnostním poměrem jednotlivých kovů. Při nižších teplotách vykazuje PtRu katalyzátor na povrchu elektrod nejvyšší odolnost vůči

příměsím oxidu uhelnatého, zatímco při teplotách nad 100°C je PČ s tímto katalyzátorem méně odolný vůči nežádoucím příměsím CO oproti PČ s čistou platinou na povrchu elektrod. Základní snahou při konstrukci PČ odolného vůči CO příměsím je téměř vždy udržet tyto příměsi pod jistou hodnotou koncentrace, která bývá obvykle do 100 ppm (parts per million). Při vyšších koncentracích se totiž téměř bezvýhradně začínají projevovat nežádoucí jevy na výstupních parametrech PČ – výrazný pokles svorkového napětí, případně oscilace tohoto výstupního napětí. V některých speciálních případech (při použití vhodné kombinace materiálů elektrod a katalyzátoru) se však můžeme setkat s koncentracemi oxidu uhelnatého (CO) až 500 ppm bez výrazného snížení výkonu článku.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části bylo otestovat vlastnosti niklu a jeho oxidů jako katalyzátorů v PČ a porovnat jejich katalytické vlastnosti s běžně používanými ušlechtilými katalyzátory jako je platina a její slitiny. Předem jsme sice neočekávali lepší výsledky než pro zmíněné ušlechtilé, katalyzátory, avšak naším cílem bylo zhodnotit použitelnost niklových katalyzátorů ve srovnání s jinými. S ohledem na nízkou cenu niklu oproti platině, by totiž v některých aplikacích mohlo být jeho použití namísto drahé platiny žádoucí.

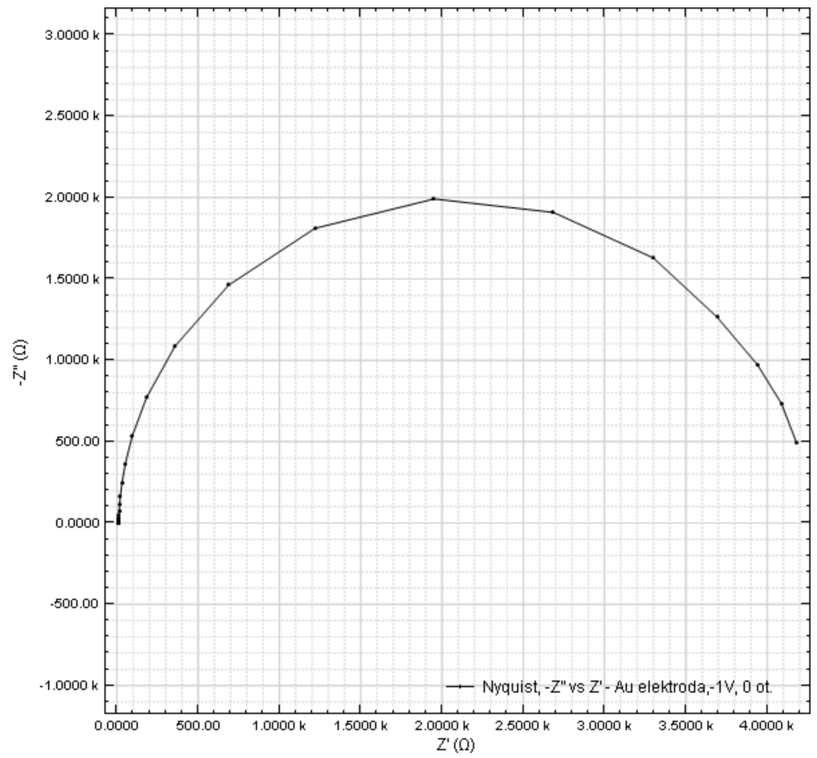
Pro měření vlastností niklových katalyzátorů jsme používali v laboratoři na FEKT následující elektroanalytické metody za pomoci příslušného vybavení měřicími přístroji:

1. impedanční spektroskopii (zkratka EIS z anglického Electrical Impedance Spectroscopy)
2. lineární voltametrické analytické metody – převážně cyklickou voltametrii

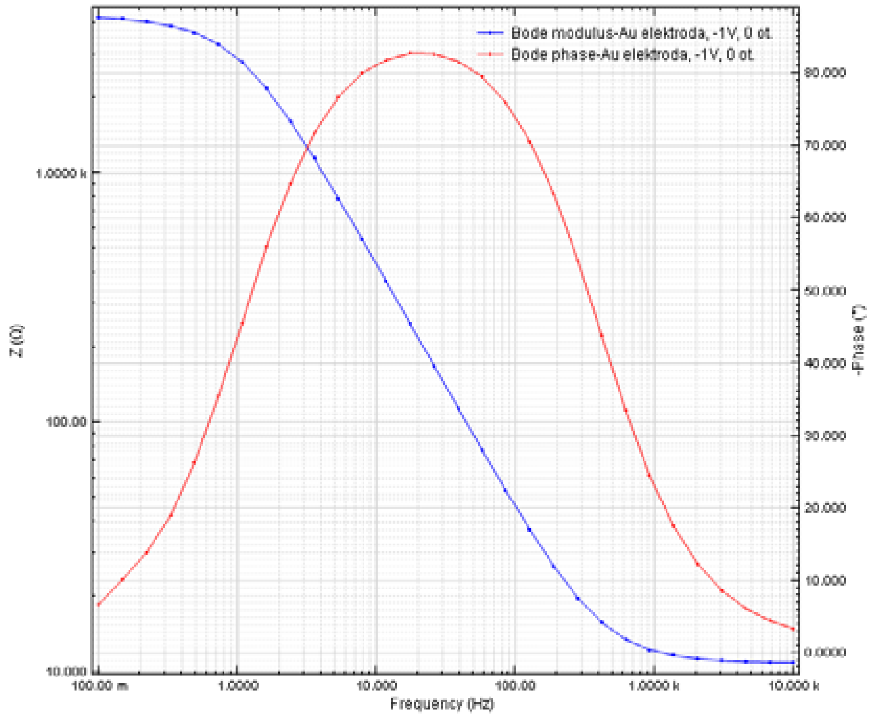
6. Elektroanalytické metody

6.1 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie, zkráceně IS nebo EIS (z anglického Electrical Impedance Spectroscopy), je elektroanalytická metoda, sloužící pro analýzu přítomnosti chemických látek ve vzorku materiálu, případně pro určení jejich množství či koncentrace. Jejím principem je měření frekvenční závislosti impedance, Z(ω), měřeného vzorku. V praxi tedy přivádíme na měřicí elektrodu střídavý signál napětí a měříme proudovou odezvu měřeného systému. U lineárních systémů je však možné tento měřicí proces obrátit a do měřeného systému pouštět střídavý proud a měřit napěťovou odezvu tohoto systému. Z poměru komplexní hodnoty napětí ku komplexní hodnotě proudu v závislosti na čase jsme pak pomocí Fourierovoy transformací schopni vypočítat hodnotu impedance, Z(ω). Z této komplexní hodnoty jsme schopni určit jak poměr amplitud proudu a napětí na měřeném vzorku jako modul impedance, tak i fázový posuv stimulačního signálu (napětí) a měřeného signálu (proud) jako fázi impedance. V praxi se lze setkat se dvěma grafickými zobrazeními impedančního spektra: buďto Bodeho diagramy (samostatně zobrazené závislosti modulu a fáze na frekvenci) nebo úsporněji pomocí zobrazení v komplexní rovině (v tzv. Nyquistově diagramu, kdy se na horizontální ose zobrazuje reálná a na vertikální ose imaginární část komplexního čísla). Typické ukázky Nyquistova a Bodeho diagramu z našich měření jsou na **obrázcích 6.1** a **6.2**.



Obr. 6.1: Impedanční spektroskopie – ukázka Nyquistova diagramu



Obr. 6.2: Impedanční spektroskopie – ukázka Bodeho diagramu pro modul a fázi impedance

6.2 Voltametrie a cyklická voltametrie

Voltametrie (přesněji volt – ampérometrie) je další chemicko – analytickou metodou patřící do skupiny tzv. potenciodynamických experimentálních metod. Účelem této analytické metody je primárně stanovení látek rozpuštěných v měřeném elektrolytu a jejich koncentrací.

Podrobnou analýzou naměřených dat je však možné zjistit i reverzibilitu elektrodové reakce, stabilitu meziproduktů, podrobný mechanismus reakčního děje, lze měřit i reakční kinetiku a adsorpci či desorpci měřených látek na elektrodě.

K měření se užívá systém tří níže jmenovaných elektrod ponořených v elektrolytu.

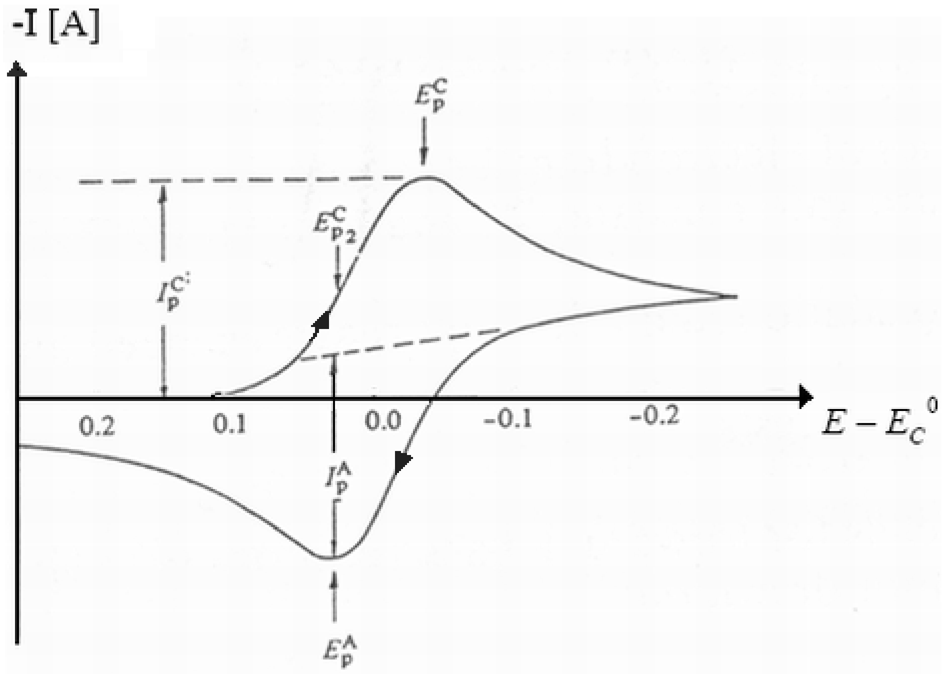
Jsou jimi:

1. Referenční (srovnávací) elektroda značená RE – tato elektroda je nejčastěji kalomelová. Její zásadní předností je skutečnost, že má přesně známý a stabilní a potenciál, vůči kterému se dobře vztahuje napětí přiváděné na ostatní elektrody, a proto se také označuje jako srovnávací či vztažná (referenční).
2. Pracovní elektroda, značená WE – jde o elektrodu, na kterou přivádíme měřicí signál napětí nebo na ní nastavujeme konstantní napětí vztažené vůči referenční elektrodě. Nejčastěji se lze setkat s elektrodou platinovou, zlatou, rtuťovou, uhlíkovou nebo amalgamovou. Pro zlepšení vlastností této elektrody, zejména pro lepší rozprostření elektrického náboje na rozhraní elektrolytu a povrchu elektrody se v praxi často můžeme setkat s tzv. rotační diskovou, též rotační válcovou elektrodou (RDE z anglického Rotating Disc Electrode nebo RCE z anglického Rotating Cylinder Electrode), zkráceně nazývanou jen rotační elektroda. V rámci experimentální části této práce byla jako pracovní elektroda též použita elektroda rotační – viz fotografie na **obr. 6.4** a **obr. 6.5** – ukázka rotační elektrody používané během našich experimentů v laboratoři chemických zdrojů elektrické energie – laboratoř č. 146 na ulici Údolní FEKT VUT v Brně (Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysokého učení technického).
3. Pomocná elektroda též protielektroda, značená většinou CE – tato elektroda uzavírá elektrický obvod složený z pracovní elektrody a elektrolytu, který je touto elektrodou uzavřen. Měříme tedy elektrický proud mezi pracovní elektrodou WE a protielektrodou CE v závislosti na napětí mezi pracovní a referenční elektrodou.

Obr. 6.4: Fotografie měřicí soustavy elektrod s odpojenou rotační pracovní elektrodou používanou během našich měření na FEKT VUT

Obr. 6.5: Fotografie měřicí soustavy elektrod se zapojenou rotační pracovní elektrodou používanou během našich měření na FEKT VUT

Principem této metody je pak měření elektrického proudu mezi pracovní (WE) a pomocnou (CE) elektrodou v závislosti na napětí (vztaženého vůči referenční elektrodě RE) na pracovní elektrodě (WE). Podle tvaru a časového průběhu napětí na pracovní elektrodě můžeme rozlišit více druhů voltametrií. V rámci experimentálních měření v laboratoři jsme vystačili s tzv. lineární voltametrii, kdy se měřicí signál napětí mění v průběhu času lineárně (klesá nebo stoupá).
Do skupiny lineární voltametrie můžeme zařadit např. polarografii, kdy je časový přírůstek nebo úbytek měřicího napětí natolik pomalý, že se na pracovní elektrodě stačí ustavit rovnováha.
Do stejné skupiny voltametrie patří též cyklická voltametrie (CV), kdy měřicí signál napětí opakovaně (cyklicky) lineárně stoupá a poté klesá. Jde tedy o pilový signál v závislosti na čase.
Jako parametr lze při lineárních voltametrických měřeních nastavit pouze meze a rychlost nárůstu či poklesu potenciálu pracovní elektrody, tzv. scan rate – rychlost polarizace[$V \cdot s^{-1}$]. Výsledky měření se samozřejmě mění v závislosti na nastavené velikosti tohoto parametru a také v závislosti na vlastnostech proměřovaného elektrolytu – především na jeho teplotě a koncentraci elektroaktivní látky (analytu) v tomto elektrolytu. Odezvou měřeného systému na měřicí signál napětí je tzv. polarizační křivka, neboli závislost proudu protékajícího mezi pracovní a pomocnou elektrodou (anodou a katodou – index ^{A} označuje anodový proud, index ^{C} v anglofonní literatuře nebo ^{K} v české označuje katodový proud) na potenciálu pracovní elektrody, označovaném E [V]. Typický průběh polarizační křivky při cyklické voltametrii je znázorněn na **obrázku. 6.6**. [7], [8]



Obr. 6.6: Typický průběh polarizační křivky při cyklické voltametrii (CV) [7]

Šipky na polarizační křivce znázorňují průběh nárůstu (poklesu) potenciálu s rostoucím časem. Písmeno P v dolním indexu u symbolů v grafu značí špičkovou hodnotu a písmena A a K označují anodu nebo katodu v tomto pořadí.

7. Nikl a jeho vlastnosti

Použití niklu v souvislosti s přenosnými zdroji elektrického proudu není v dnešní době nijak zvlášť překvapující, protože se lze už řadu let na trhu setkat s tužkovými akumulátory či nabíjecími články (běžně označovanými jako nabíjecí baterie bez rozlišování mezi významy odborných pojmů z oblasti elektrochemie) a to buď na bázi Ni – Cd nebo Ni – MH, případně bylo možné se ještě před rokem 1989 setkat s nikl – vodíkovými články, ze kterých se později vyvinuly zmíněné Ni – MH články. Samozřejmě je výše zmíněný úvod do problematiky použití niklu brát s rezervou, protože se lze sice opravdu delší dobu setkat s niklem v souvislosti s jinými typy článků (resp. akumulátorů) než palivovými, ale jeho úloha a princip činnosti v rámci palivových a jiných („nepalivových“) článků jsou odlišné. Zatímco v tužkových akumulátorech typu Ni – Cd či Ni – MH tvoří sloučenina niklu (NiOOH – nikl – oxid – hydroxid) materiál anody, v palivovém článku s MEA na bázi niklu, plní tento kov funkci katalyzátoru a je přítomný na obou elektrodách.

Nikl je přechodný prvek (neušlechtilý kov) nacházející se v periodické tabulce v oblasti tzv. triády železa, stejně jako platina v VIII. skupině periodické tabulky podle normy značení CAS 1986 (dle IUPAC 1970 jde o VIII. A skupinu, dle IUPAC 1988 pak o skupinu 10). Už z umístění niklu ve stejné skupině periodické soustavy prvků jako platina vyplývají jisté podobné chemické vlastnosti těchto dvou kovů a též obdobný způsob chování v chemických reakcích. Proto se také jeho užití v nízkoteplotních článcích namísto ušlechtilé platiny a jiných drahých kovů věnuje pozornost. V odborné literatuře zaměřující se na nikl a jeho vlastnosti se lze dočíst, že tento prvek má schopnost na sebe vázat velké množství vodíku a běžně se proto používá jeho slitina s hliníkem (tzv. Raneyův nikl) v houbovité podobě nebo jako jemně rozptýlený prášek jako katalyzátor při hydrogenacích např. v potravinářském průmyslu pro ztužování rostlinných olejů. Tato jeho schopnost vázat na sebe vodík je samozřejmě pro použití v H_2 – O_2 článcích velice příznivá, především na anodě.
Nikl je také značně stálý vůči působení zásad – používá se mimo jiné k výrobě zařízení pro práci s hydroxidy neboli louhy, což ho také předurčuje k použití v PČ s alkalickou membránou PEM.

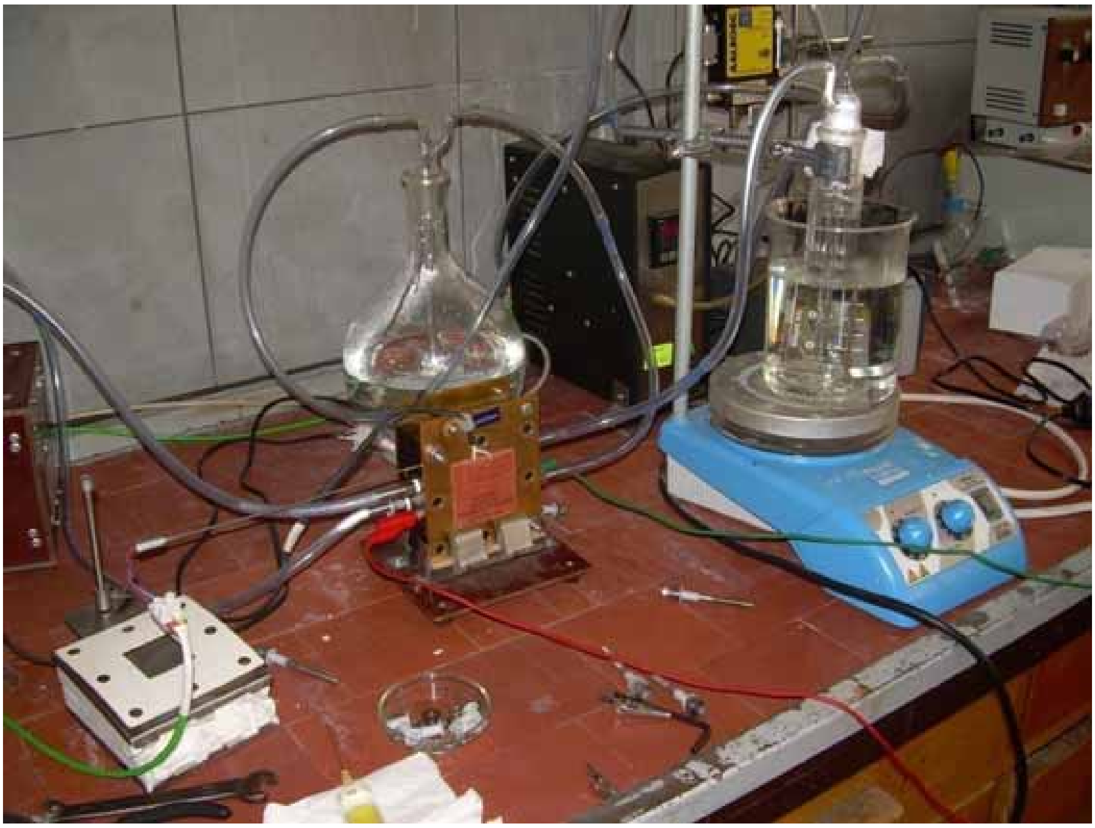
8. Seznámení s měřicím pracovištěm v laboratoři FEKT VUT v Brně na ulici Údolní

V této kapitole bude uveden stručný popis vybavení laboratoře na ulici Údolní v Brně, které jsme měli k dispozici pro experimentální měření.

8.1 Přístrojové a materiálové vybavení laboratoře na FEKT

Pro realizaci experimentální části této bakalářské práce jsme měli k dispozici laboratoř chemických zdrojů elektrické energie (laboratoř č. 146 v budově U2) na ulici Údolní FEKT VUT v Brně. Na tomto pracovišti jsme měli k dispozici sestavený experimentální palivový článek – viz fotografie na **obr. 8.1 a 8.2** a materiály pro jeho sestavení případně obměnu – alkalickou polymerní membrána PEM od firmy FUMATECH, uhlíkové materiály Vulcan pro výrobu uhlíkových elektrod s deponovanou vrstvou proměřovaných niklových katalyzátorů), měřicí soustavu tří elektrod s rotační pracovní elektrodou pro uskutečnění voltametrických měření – viz **obr. 8.3**, a **obr. 8.4**, dále standardní vybavení chemické laboratoře, tlaková lahev se stlačeným vodíkem, tlaková lahev se stlačeným kyslíkem a především přístroj pro uskutečňování automatizovaného měření – potenciostat / galvanostat – značky Autolab včetně softwarového vybavení počítačovým programem NOVA 4.1, jehož prostřednictvím byla všechna měření zaznamenávána na pevný disk osobního počítače a později byla v tomto programu i zpracována a vyhodnocena. Fotografie námi používaného automatického měřicího přístroje Autolab je na **obr. 8.5**.

Obr. 8.1: Experimentální palivový článek v laboratoři FEKT na Údolní



Obr. 8.2: Experimentální palivový článek včetně zařízení pro zvlhčování vodíku (vpravo) v laboratoři FEKT na Údolní

Obr. 8.3:Měřicí soustava tří elektrod s rotační pracovní elektrodou (položenou vpravo) pro voltametrická měření

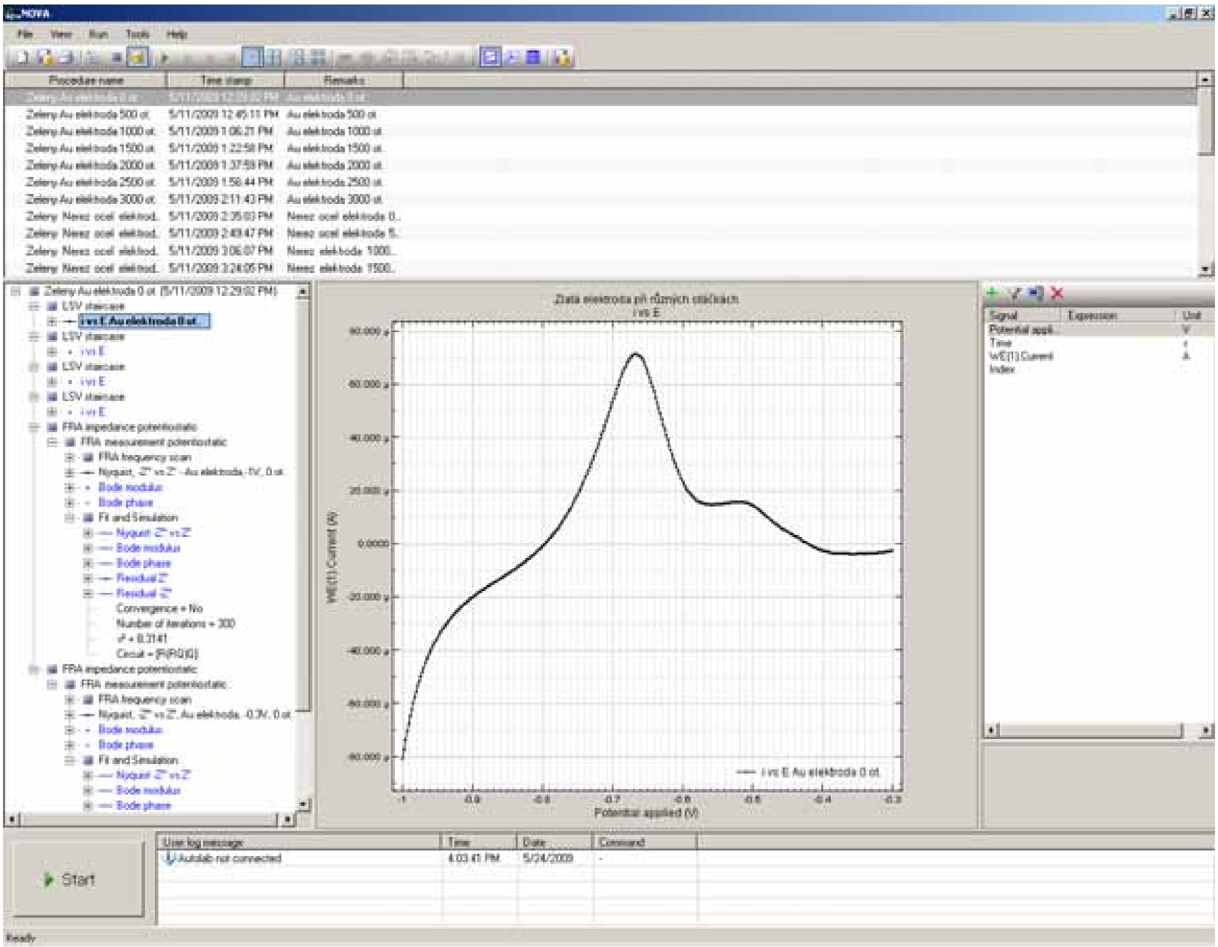
Obr. 8.4:Měřicí soustava tří elektrod s rotační pracovní elektrodou (uprostřed) pro voltametrická měření

Obr. 8.5: Měřicí přístroj Autolab používaný pro automatická měření a jejich záznam na pevný disk osobního počítače v laboratoři FEKT na Údolní

8.2 Měřicí a vyhodnocovací program Nova 1.4 a 1.5

Jak je vidět na obr. 8.5 a jak bylo uvedeno výše, pro samotné měření jsme používali měřicí přístroj Autolab, k němuž byly připojeny měřicí elektrody, a naměřená data byla prostřednictvím programu Nova verze 1.4 ukládána v počítači. Samotné vyhodnocování výsledků, zpracování grafů a úpravu dat jsme poté prováděli ve vyšší verzi tohoto programu, a to verzi 1.5, kde jsou oproti verzi 1.4 lépe propracované některé uživatelské nástroje. Tento program společnosti Eco Chemie je určen přímo k laboratorním měřením na automatizovaných pracovištích prostřednictvím přístroje Autolab a umožňuje automatické užití několika analytických metod.

Během našich měření jsme využívali voltametrických metod, přesněji lineární voltametrie a impedanční spektroskopie. Program Nova ve spojení s Autolabem dokáže nejen samostatně provádět sérii měření pro parametry předem v něm nastavené, ale lze v něm i simulovat náhradní elektrické RLC schéma měřeného obvodu. Pro správnou funkci tohoto programu je ovšem nutné nainstalovat v PC nejen samotný software, ale i Windows NET Framework verze 2.0 nebo vyšší. Na **obr. 8.6** je ukázka základního okna programu s několika různými naměřenými charakteristikami.



Obr. 8.6: Základní okno programu, nova 1.5 s několika naměřenými charakteristikami

V horní části okna programu se zobrazuje seznam s jednotlivými záznamy měření, která byla v rámci programu uskutečněna. Pod tímto seznamem vlevo je sloupec, ve kterém lze jednotlivá měření rozbalit a podívat se na nastavení spojená s každým tímto měřením.

Jednotlivé grafy a diagramy odpovídající daným měřením je pak po zvolení příslušné měřené charakteristiky možné zobrazit v prostředním sloupci okna programu. V pravém sloupci pod seznamem uskutečněných měření se pak zobrazuje sloupec s parametry týkajícími se konkrétního měření.
Před samotným měřením je nejprve potřeba nastavit jeho parametry v rámci takzvané měřicí procedury. Podle toho co chceme měřit, zde můžeme nastavit – např. u impedanční spektroskopie rozsah frekvencí měřicího signálu, jeho amplitudu a rychlost změny jeho frekvence, případně čas prodlevy mezi jednotlivými měřeními. Pro voltametrické analýzy pak lze nastavit strmost nárůstu měřicího signálu a meze, ve kterých se má pohybovat.

V rámci vyhodnocování naměřených dat potom můžeme proložit naměřenými body křivky, můžeme vložit více křivek do jednoho grafu, graficky a barevně je upravovat, popisovat a porovnávat je. Samozřejmě je možné z grafů přímo hodnoty přesně odečítat nebo se podívat přímo do tabulky na naměřené hodnoty. Nakonec je možné na základně naměřených frekvenčních charakteristik nechat programem přidat tzv. simulace, kdy jsou podle frekvenční odezvy měřeného systému spočítány ekvivalentní parametry náhradního RLC obvodu.

9. Příprava a měření uhlíkových elektrod s platinovými a niklovými katalyzátory

Pro realizaci experimentů s niklovými katalyzátory jsme si připravili vlastní uhlíkové elektrody, ve kterých byly přítomny sloučeniny niklu. Hmotu pro výrobu elektrod jsme připravili smícháním následujících látek v uvedených poměrech:

- 250 ml vodného roztoku $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ o hmotnostní koncentraci 20 g/l (= 5 g uvedené látky rozpuštěno ve 250 ml destilované vody)
- 250 ml vodného roztoku $Na_2H_2PO_2 \cdot H_2O$ (monohydrát dihydrogenfosfornanu sodného) o hmotnostní koncentraci 10 g/l (= 2,5g uvedené látky rozpuštěno ve 250 ml destilované vody)
- 250 ml vodného roztoku $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ o koncentraci 10 g/l (= 2,5 g uvedené látky rozpuštěno ve 250 ml destilované vody)
- 1,5 g uhlíkového přípravku Vulcan Cabot
- 0,5 g expandovaného grafitu

Postup přípravy byl následující:

Roztoky uvedených látek jsme navzájem pečlivě promíchali a výsledný roztok jsme poté za stálého míchání postupně zahřívali na teplotu 92° C a do zahřátého roztoku jsme ponořili odmaštěnou pozinkovanou síťku. Dále jsme postupně přidávali uhlíkové přípravky (Vulcan Cabot i expandovaný grafit) a vzniklou směs jsme po dobu jedné hodiny nepřetržitě míchali při současném udržování konstantní teploty 92 °C. Nikl se při vylučování ze síranu nikelnatého polarizuje a spojuje se s uhlíkem. Dále jsme nechali vzniklou hmotu vychladnout a odstát a následně provedli dekantaci (odlití čiré kapaliny oddělené nad usazenou pevnou fází) a vysušení vzniklé hmoty.

Hmotnost 1g takto připravené a vysušené uhlíkové směsi jsme rozmíchali ve 300 ml destilované vody, vzniklý roztok jsme zahřáli na teplotu varu a poté přidali 0,0875 ml emulze PTFE. Konečnou směs jsme pak vařili 30 minut. Po vychladnutí a odstátí jsme směs opět slili a vysušili. Získaný materiál jsme poté použili k výrobě záporné elektrody – katody palivového PEM článku.

Obdobným postup jsme poté realizovali pro výrobu uhlíkové elektrody s platinovým katalyzátorem.

Fotografie uhlíkové elektrody s katalyzátorem na pozinkované síťce rozměrově přizpůsobené pro použití v experimentálním PČ je k vidění na **obr. 10.1**.

Obr. 10.1: Uhlíková elektroda s katalyzátorem na pozinkované síťce

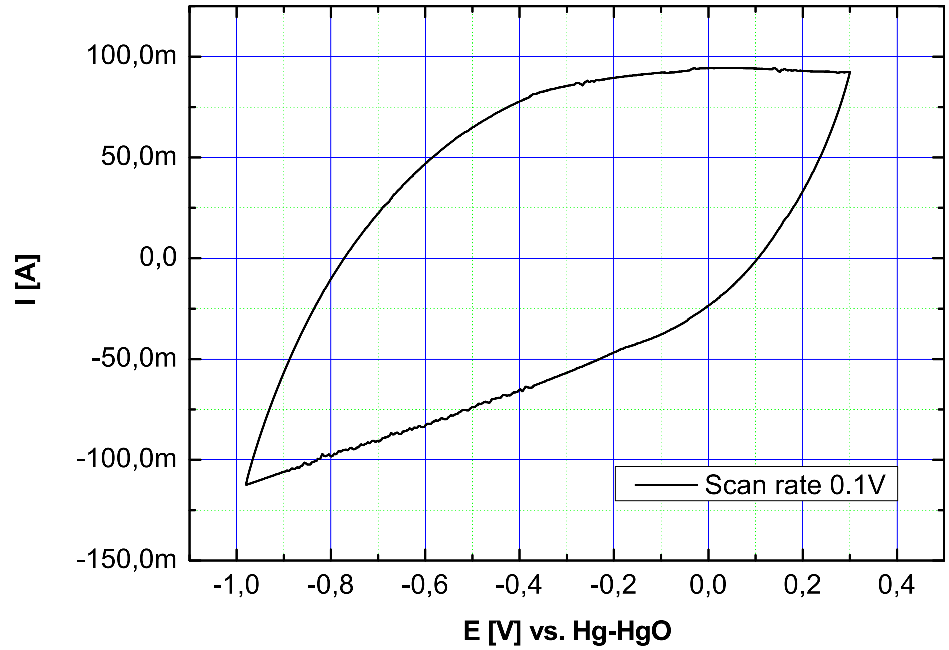
9.1 Měření charakteristik elektrody s platinovým katalyzátorem

V následujících grafech jsou používány tyto výrazy a zkratky ve smyslu:

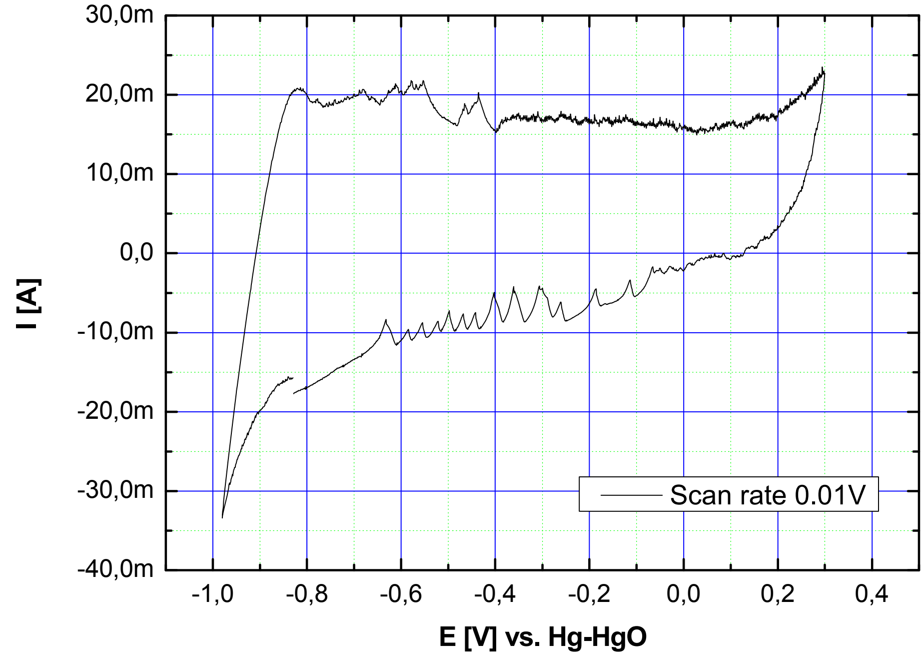
FRA – akronym z anglického Frequency Response Analyse. Jde o měření impedanční charakteristiky obvodu v závislosti na frekvenci měřicího signálu napětí. Jde tedy o jiný termín pro elektrickou impedanční spektroskopii – EIS (Electrical Impedance Spectroscopy).

E [V] vs. Hg – HgO: vs. – zkratka latinského výrazu versus, v češtině chápaného jako proti, oproti, ve srovnání, v porovnání s něčím, vztaženo k něčemu, vůči něčemu. V kontextu jednotlivých grafů jde o vztažení elektrického potenciálu na pracovní elektrodě vůči Hg – HgO elektrodě.

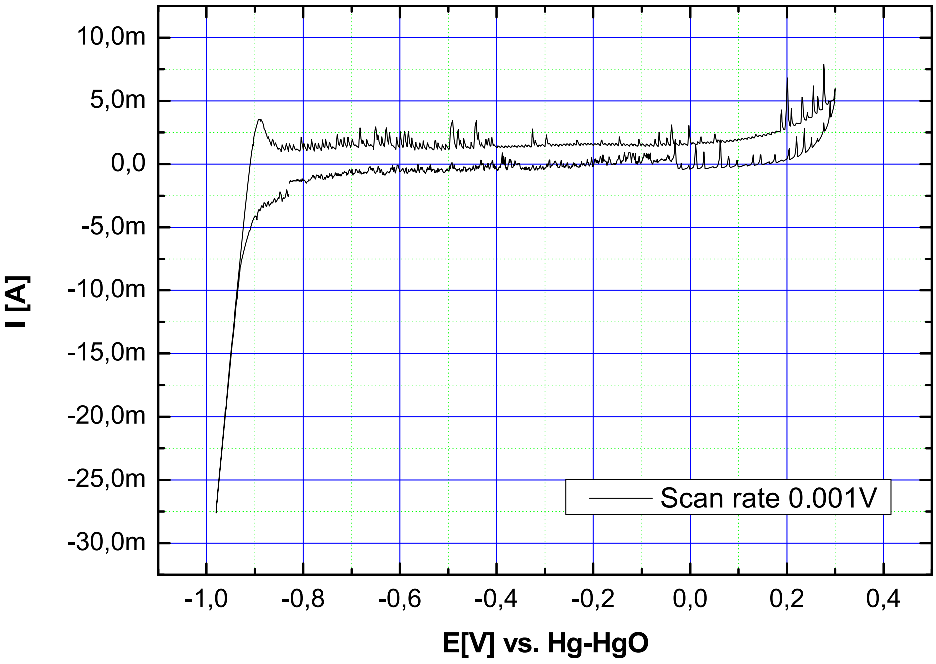
9.1.1 Měření charakteristik na síťkové elektrodě



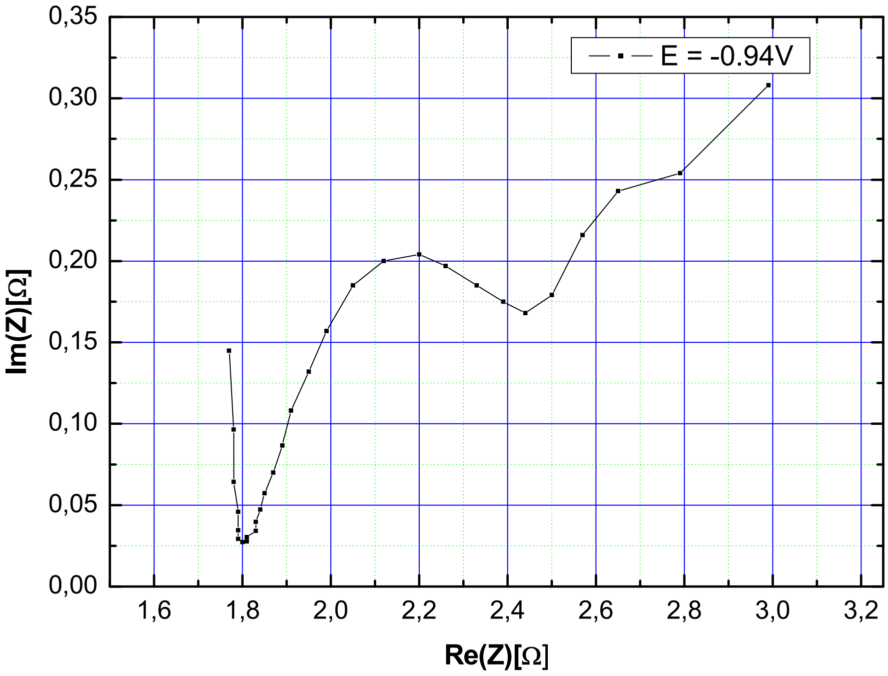
Obr. 9.1: CV na síťkové elektrodě – 1cm^2, Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, bubláno H_2, scan rate 0,1V



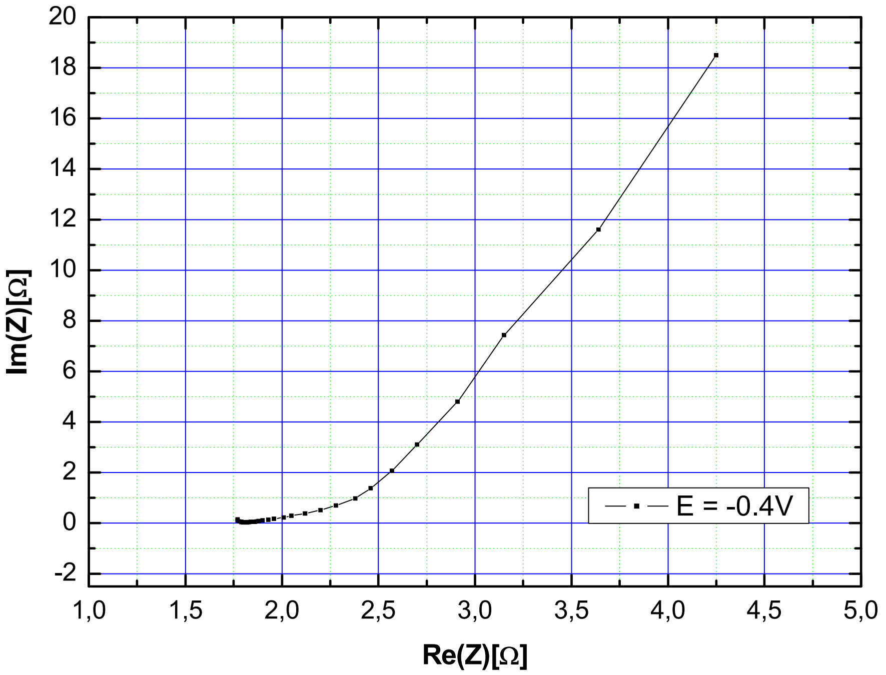
Obr. 9.2: CV na síťkové elektrodě 1cm^2 - Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, bubláno H_2, scan rate 0,01V



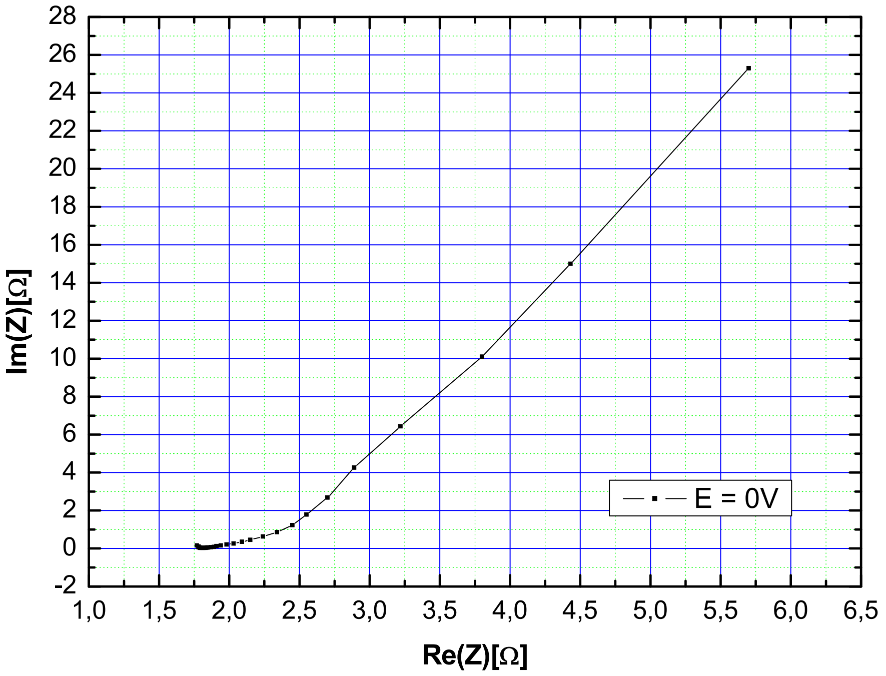
Obr. 9.3: CV na síťkové elektrodě 1cm^2 – Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, bubláno H_2, scan rate 0,001V



Obr. 9.4: FRA na síťkové elektrodě – 1cm^2 Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, E = - 0,94V vs. Hg – HgO

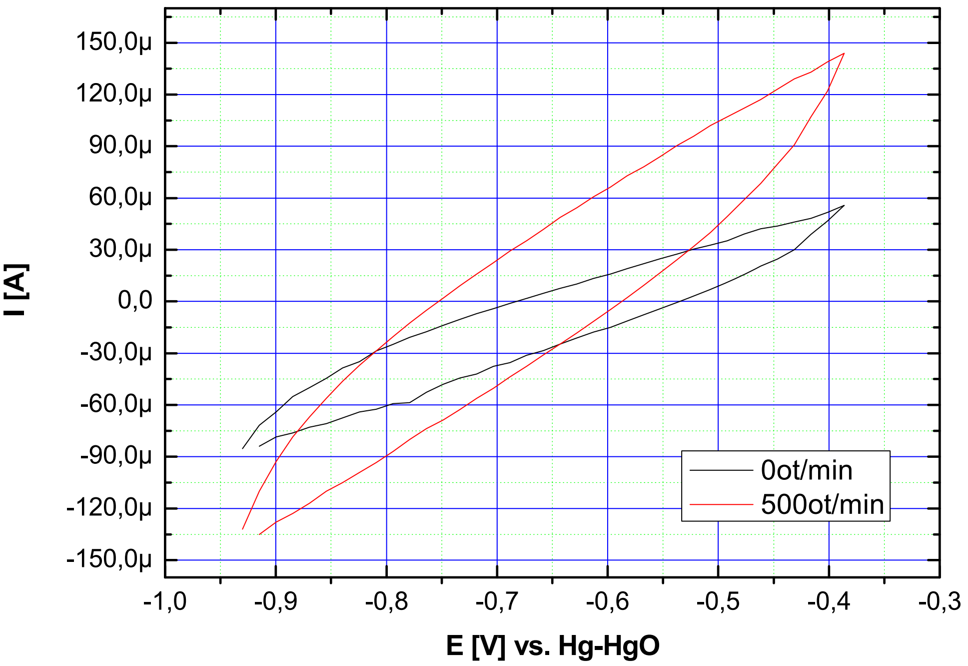


Obr. 9.5: FRA na síťkové elektrodě – 1cm^2, Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, E = - 0,4V vs. Hg – HgO

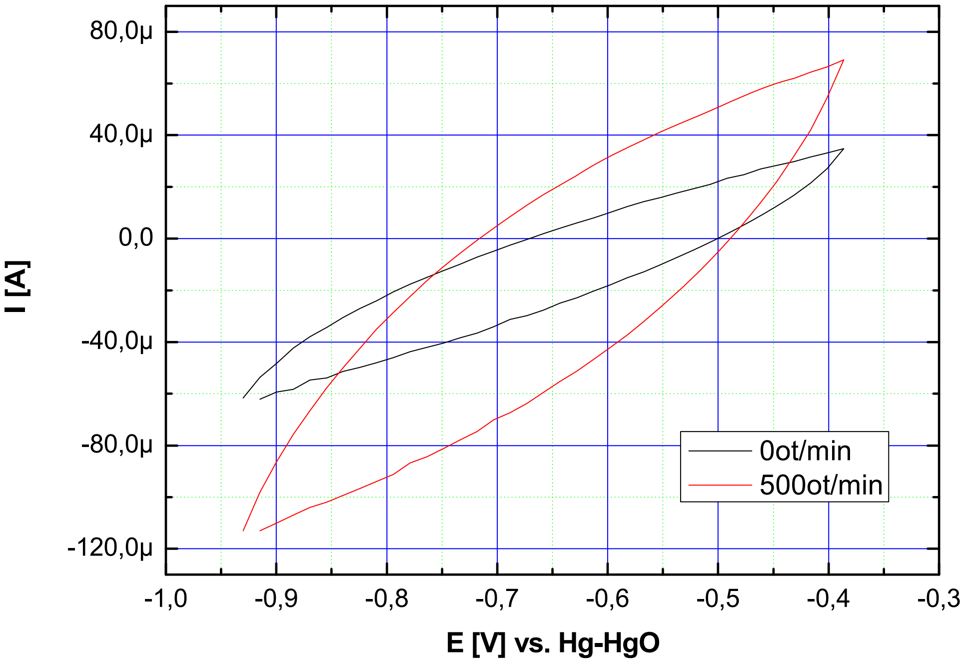


Obr. 9.6: FRA na síťkové elektrodě – 1cm^2, Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, E = 0V vs. Hg – HgO

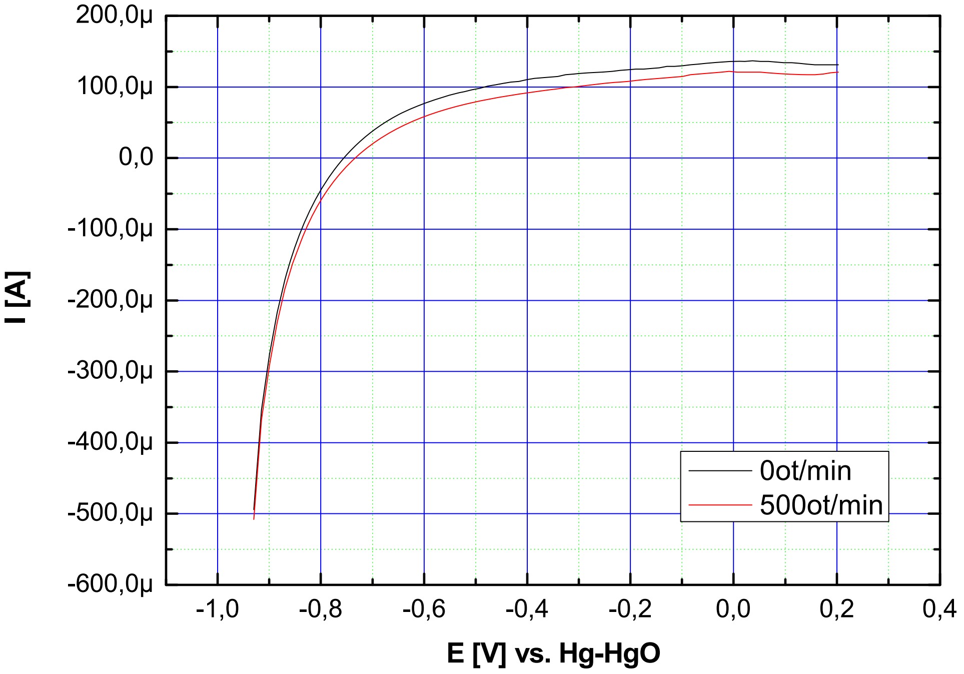
9.1.2Měření na rotační diskové elektrodě (RDE):



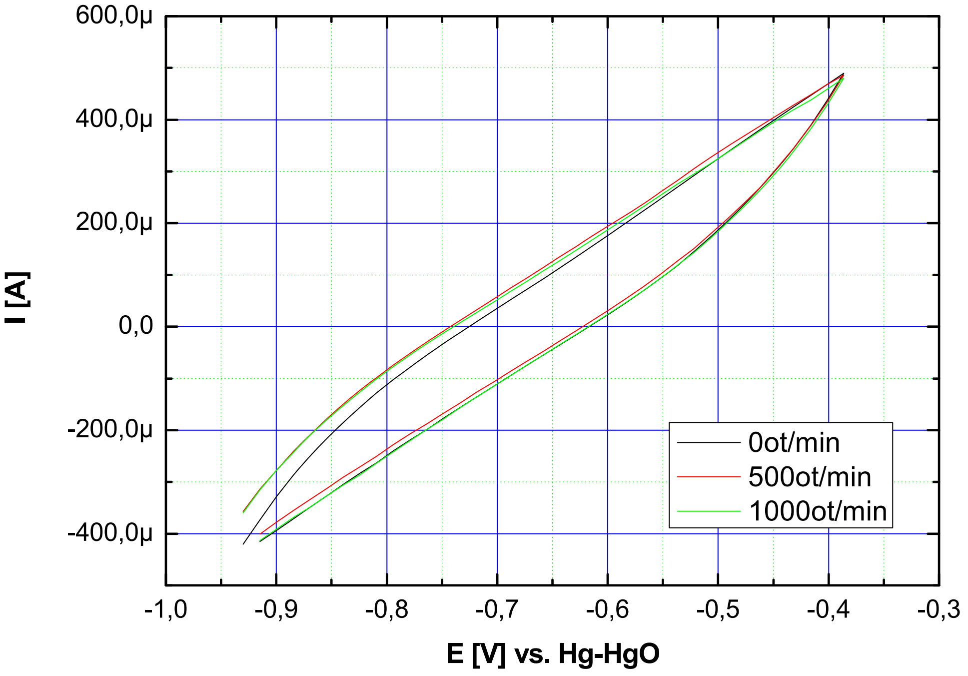
Obr. 9.7:CV na RDE – Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, dusík, scan rate 0,1V při 0 a 500 ot. / min



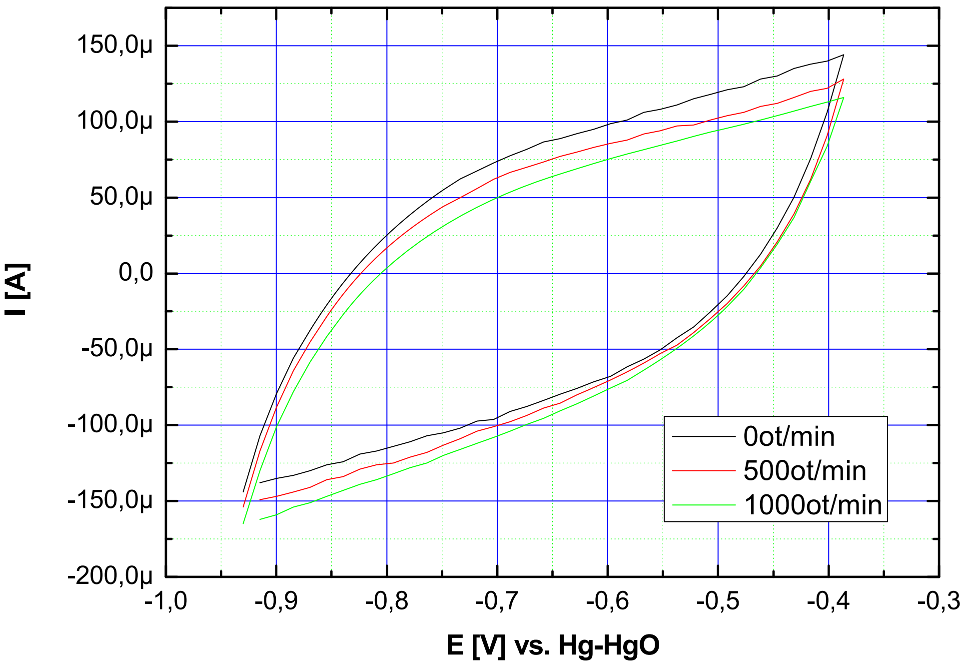
Obr. 9.8: CV na RDE – Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, dusík scan rate 0,01V při 0 a 500 ot. / min



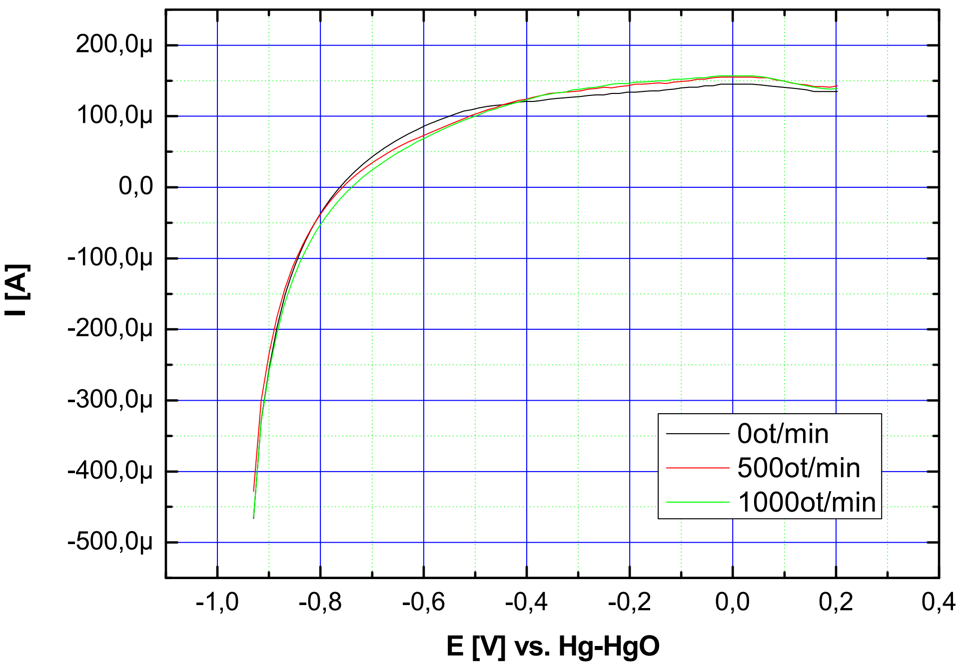
Obr. 9.9: LSV (linear sweep voltametry) -Hydrodynamika - na RDE – Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, dusík při 0 a 500 ot. / min



Obr. 9.10: CV na RDE – Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, vodík, scan rate 0,1V při 0, 500 a 1000 ot. / min



Obr. 9.11: CV na RDE – Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, vodík, scan rate 0,01V při 0, 500 a 1000 ot. / min



Obr. 9.12: LSV (linear sweep voltametry) - Hydrodynamika na RDE – Chezacarb A + Pt – v 1M KOH, vodík při 0, 500 a 1000 ot. / min

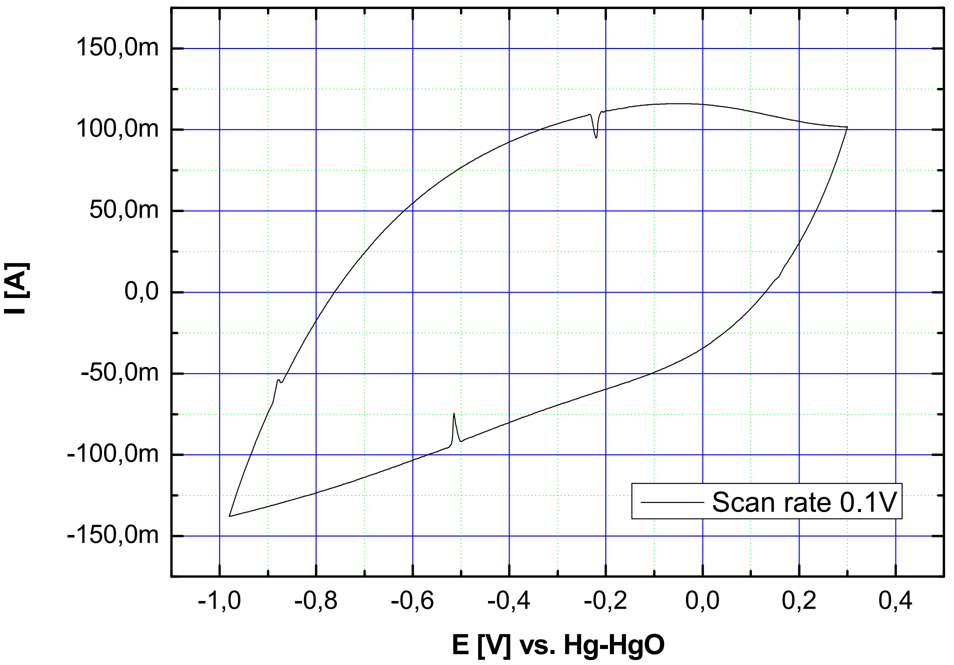
9.2 Měření na elektrodě s Raneyovým niklem

Raneyův nikl je pevný katalyzátor složený z jemných zrnek slitiny niklu a hliníku. Pro svou katalytickou účinnost se používá v mnoha výrobních procesech, a proto jsme jeho katalytické schopnosti testovali i v rámci elektrody pro PČ.

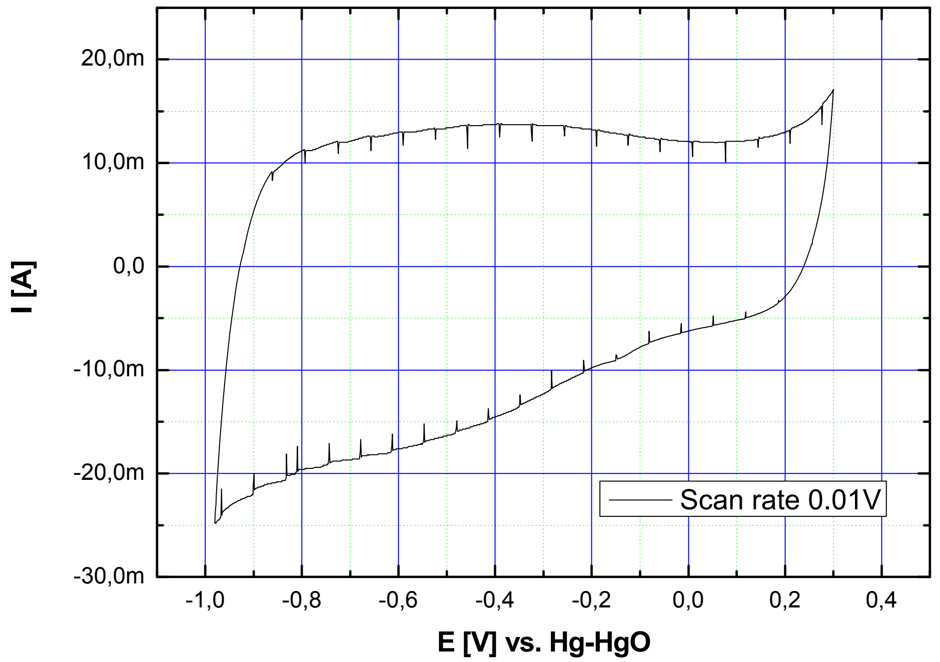
9.2.1 Měření elektrody na síťkové elektrodě – elektroda č. 1

Pro přípravu této elektrody jsme rozdrtili 1g pasivovaného Raneyova niklu v třecí misce na jemný prášek. Odděleně jsme v téže misce rozdrtili 2,33g Chezacarbu A. Vzniklé produkty jsme smíchali. Poté jsme přidávali isopropylalkohol a vodu namíchané v poměru 1:2 v takovém množství, aby vznikla viskózní pasta. Do vzniklé pasty jsme přidali 7 hm. % teflonu a směs jsme vystavili působení ultrazvuku po dobu 10min.
Vytvořenou pastu jsme těrkou nanesli na kovovou síťku o rozměru 1cm^2 a lisována při teplotě 300°C a tlaku 4tuny na cm^2 po dobu 30min.

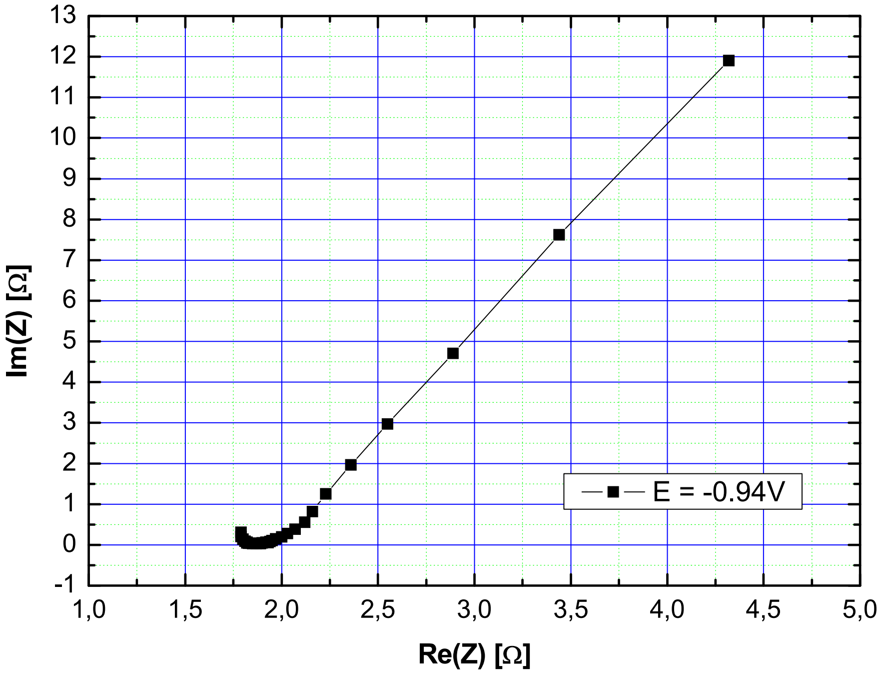
Na první elektrodu jsme nejprve omylem aplikovali jinou měřicí metodu, která způsobila její částečný rozklad, a roztok KOH se zbarvil. Přivedení kladného napětí z tohoto cyklu mohlo způsobit zvýšení aktivační schopnosti elektrody. Dále už ale měření probíhalo standardním způsobem.



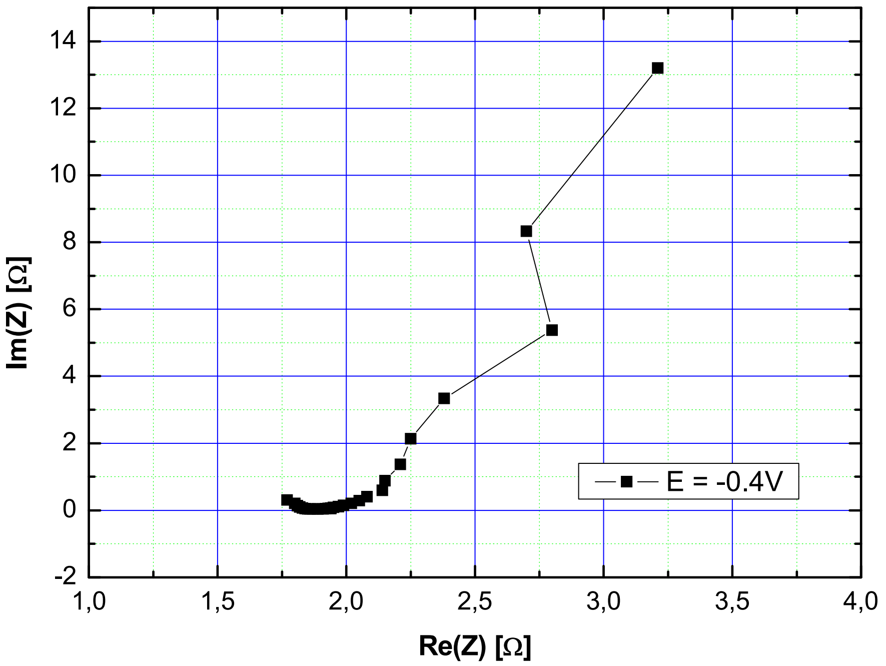
Obr. 9.13: CV na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Chezacarb A + + 30 hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, scan rate 0,1V, bubláno H_2



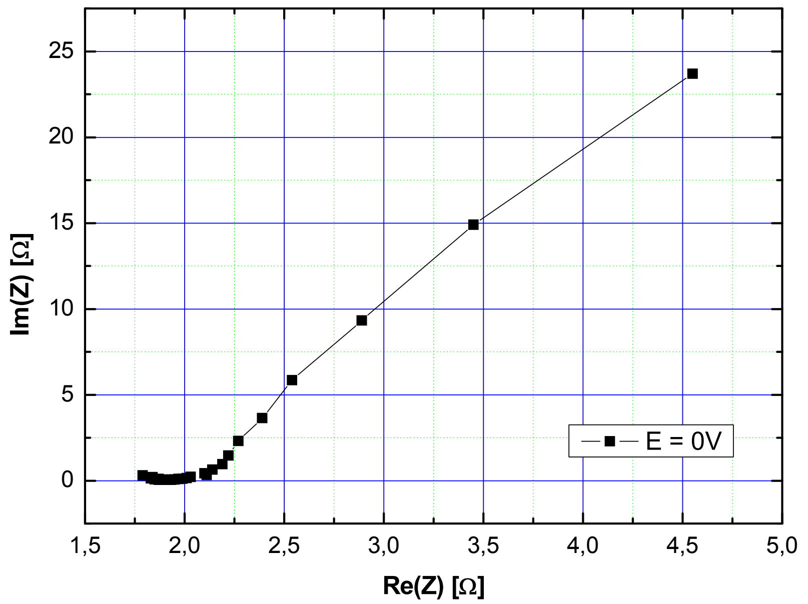
Obr. 9.14: CV na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Chezacarb A + + 30 hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, scan rate 0,01V, bubláno H_2



Obr. 9.15: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Chezacarb A + +30 hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, bubláno H_2, E = - 0,94V vs. Hg – HgO



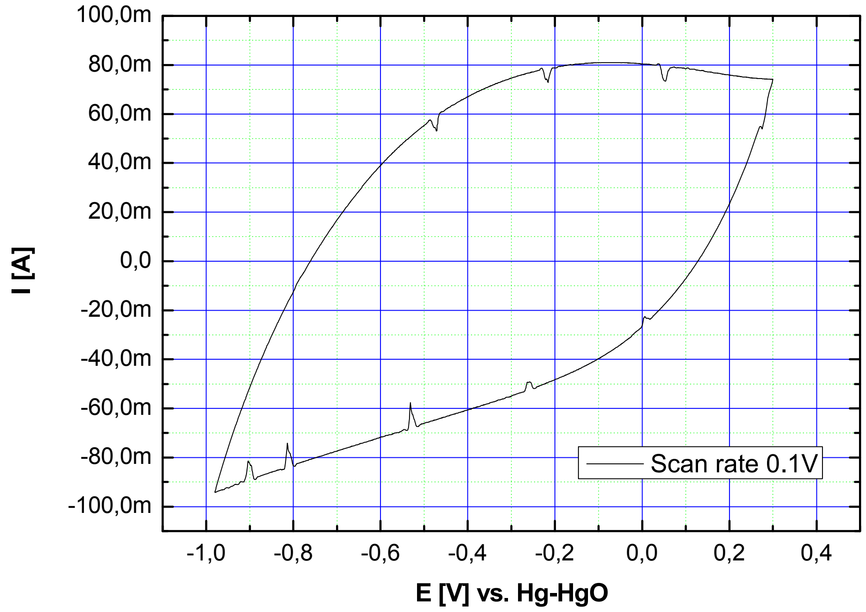
Obr. 9.16: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Chezacarb A + +30 hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, bubláno H_2, E = - 0,4V vs. Hg – HgO



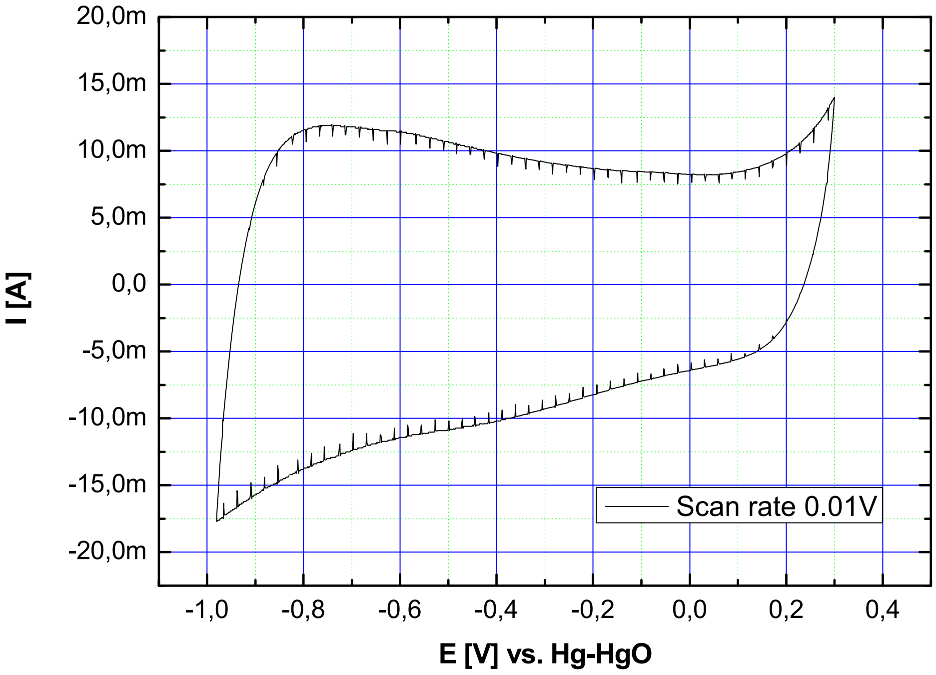
Obr. 9.17: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Chezacarb A + +30 hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, bubláno H_2, E = 0V vs. Hg – HgO

9.2.2Měření na síťkové elektrodě – elektroda č. 2:

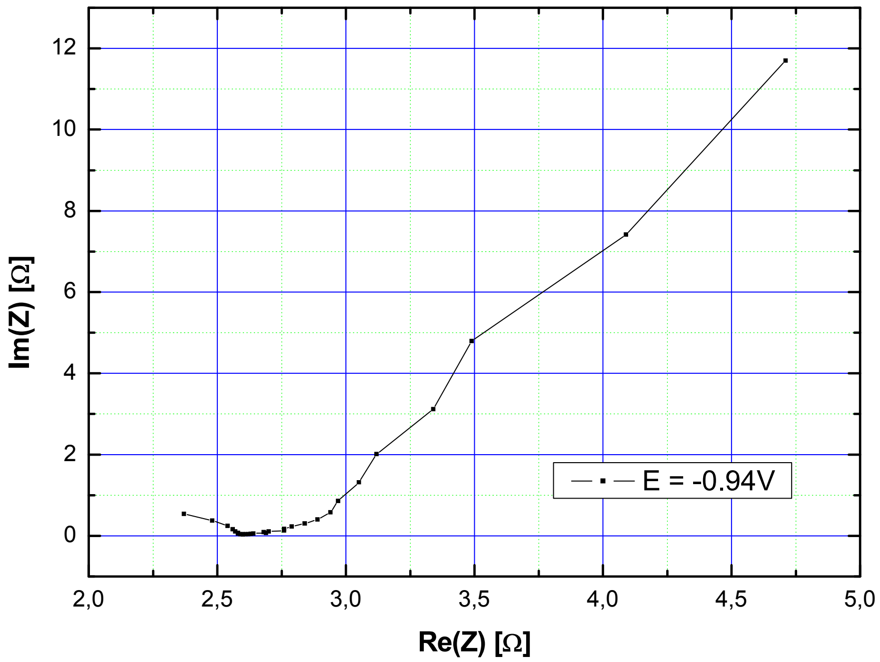
Po výměně zbarveného roztoku KOH od elektrody č. 1 probíhalo měření standardním způsobem.



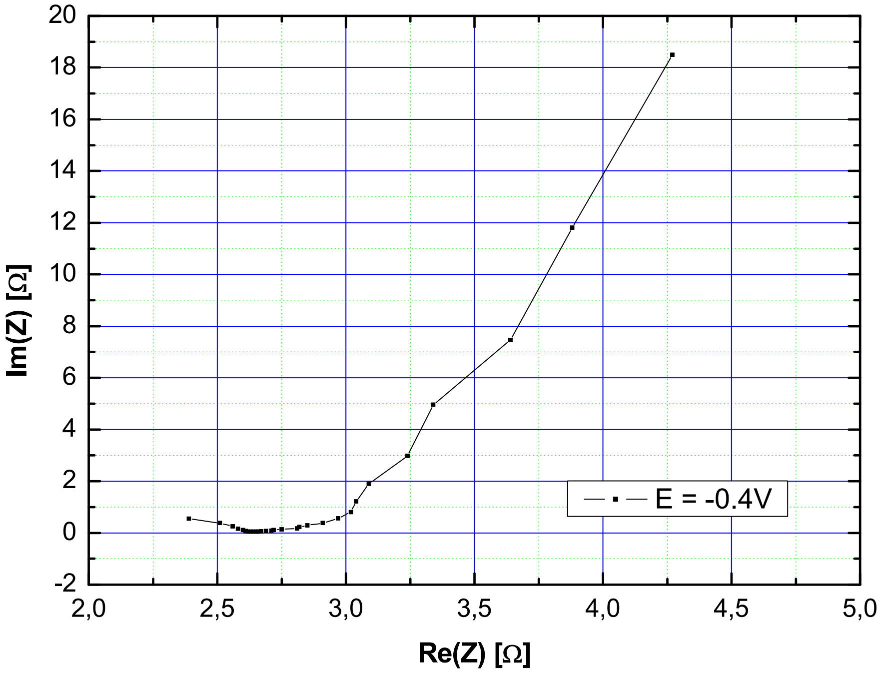
Obr. 9.18: CV na síťkové elektrodě – elektroda č. 2, 1cm^2, Chezacarb A + +30 hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, bubláno H_2, scan rate 0,1V



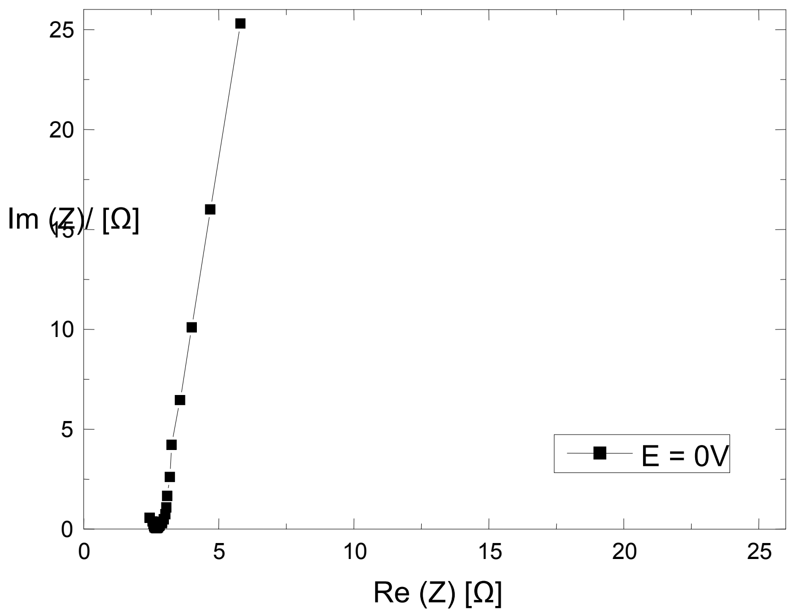
Obr. 9.19: CV na síťkové elektrodě – elektroda č. 2, 1cm^2, Chezacarb A + + 30 hm.% Raneyova Ni – v 1M KOH, bubláno H_2, scan rate 0,01V



Obr. 9.20: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 2, 1cm^2, Chezacarb A + + 30 hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, bubláno H_2, E = - 0,94V vs. Hg – HgO

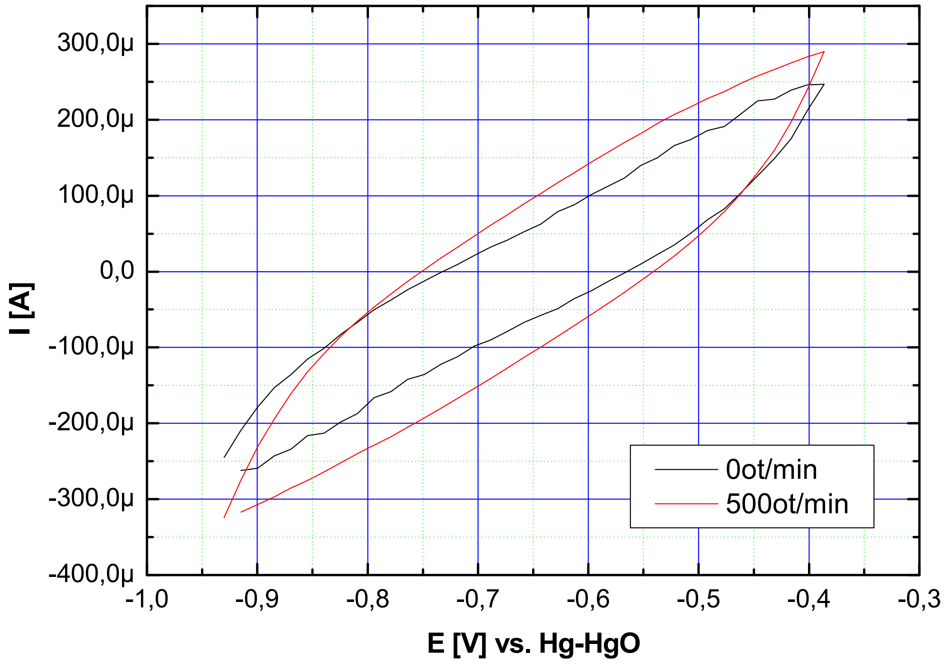


Obr. 9.21: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 2, 1cm^2, Chezacarb A + + 30hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, bubláno H_2, E = - 0,4V vs. Hg – HgO

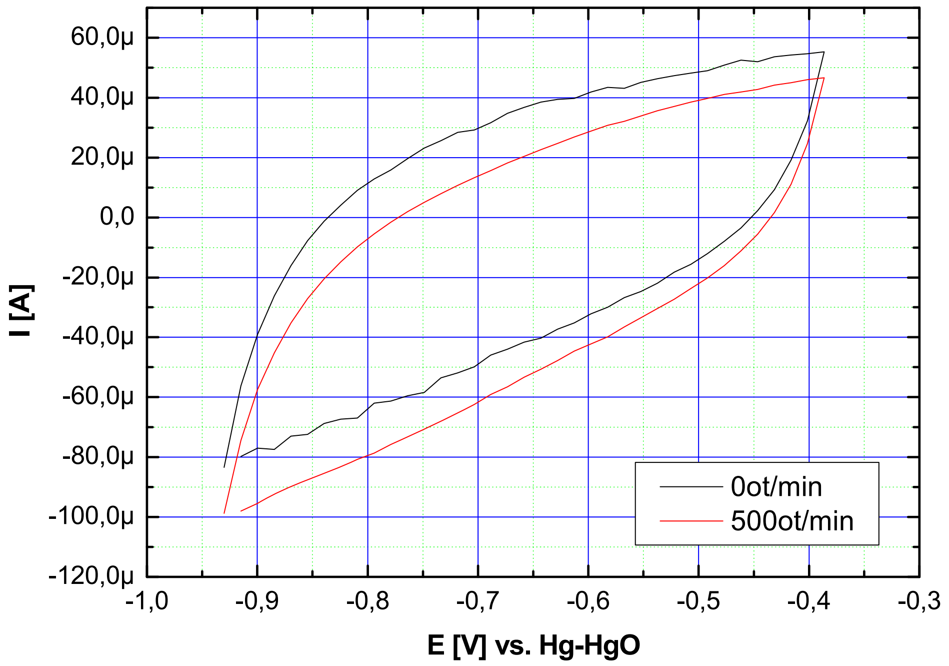


Obr. 9.22: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 2, 1cm^2, Chezacarb A + + 30 hm. % Raneyova Ni – v 1M KOH, bubláno H_2, E = 0V vs. Hg – HgO

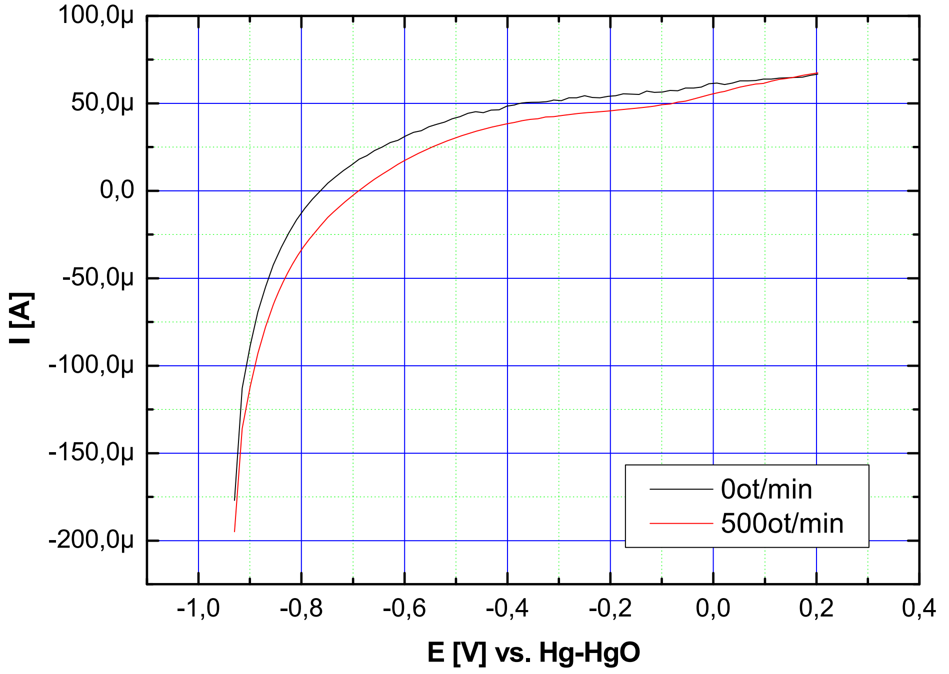
9.2.3Měření na rotační diskové elektrodě (RDE)



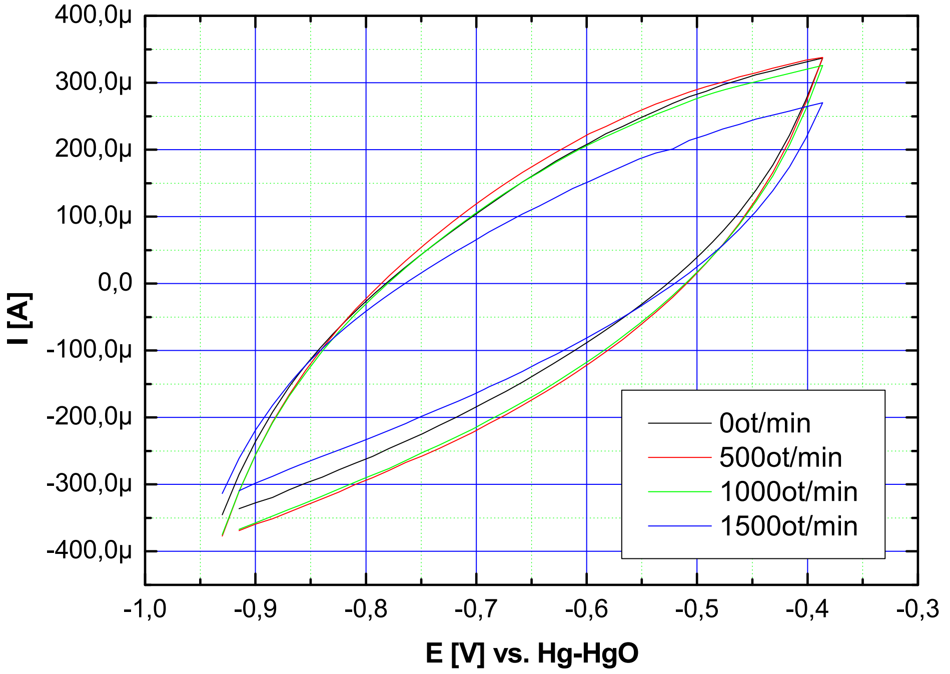
Obr. 9.23: CV na RDE – Chezacarb A + Raney Ni – v 1M KOH + dusík, scan rate 0,1V při 0 a 500 ot. / min



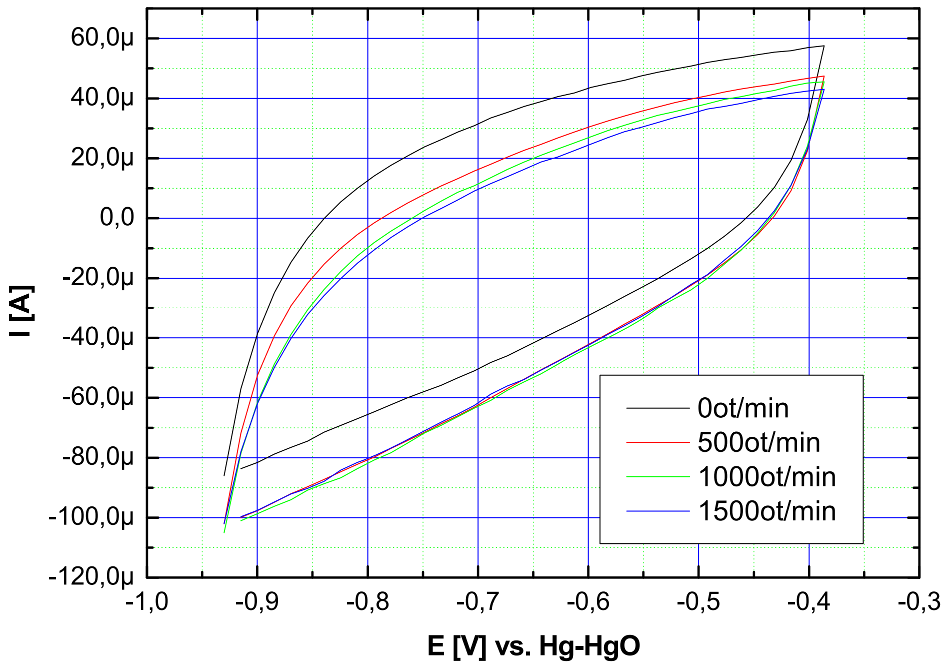
Obr. 9.24: CV na RDE – Chezacarb A + Raney Ni – v 1M KOH + dusík, scan rate 0,01V při 0 a 500 ot. / min



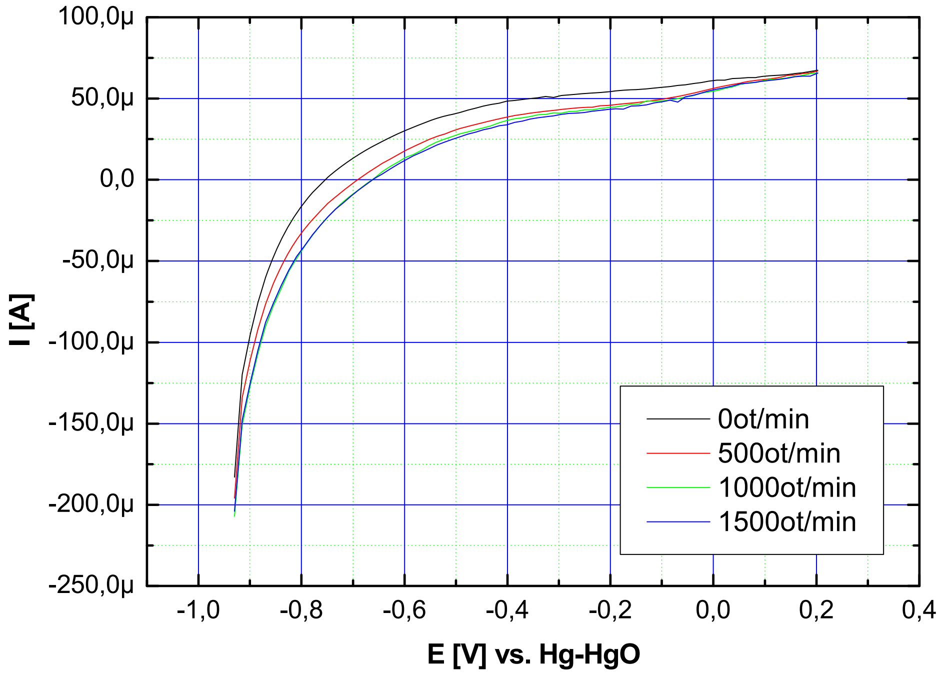
Obr. 9.25: Hydrodynamika na RDE – Chezacarb A + Raney Ni – v 1M KOH + +dusík při při 0 a 500 ot. / min



Obr. 9.26: CV na RDE – Chezacarb A + Raney Ni – v 1M KOH + vodík, scan rate 0,1V při 0, 500, 1000, a 1500 ot. / min



Obr. 9.27: CV na RDE - Chezacarb A + Raney Ni – v 1M KOH + vodík, scan rate 0,01V při při 0, 500, 1000, a 1500 ot. / min



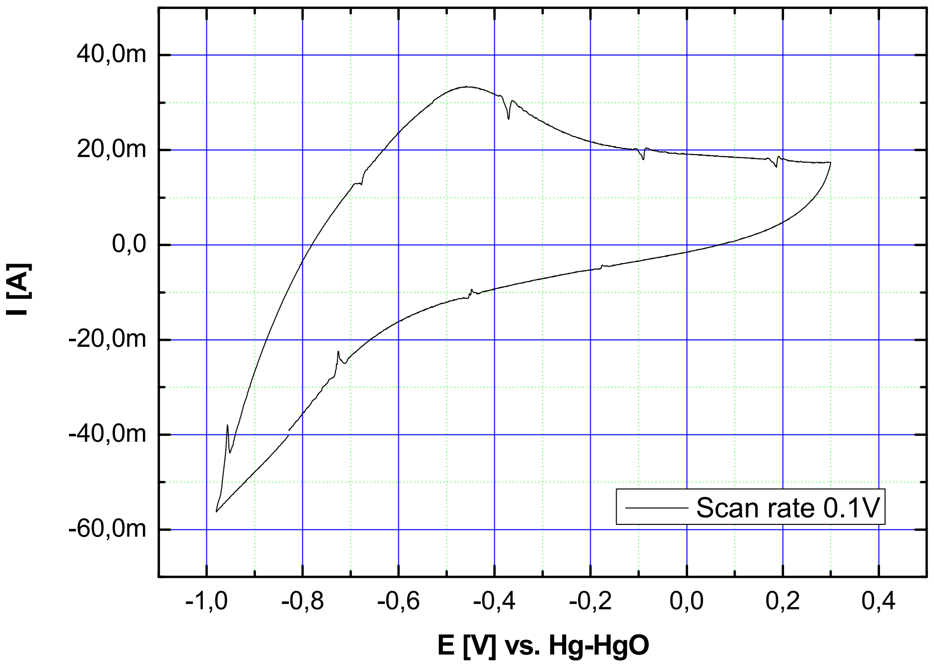
Obr. 9.28: Hydrodynamika na RDE – Chezacarb A + Raney Ni – v 1M KOH + + vodík, scan rate 0,1V při při 0, 500, 1000, a 1500 ot. / min

9.3 Měření na elektrodě s niklovanými sazemi

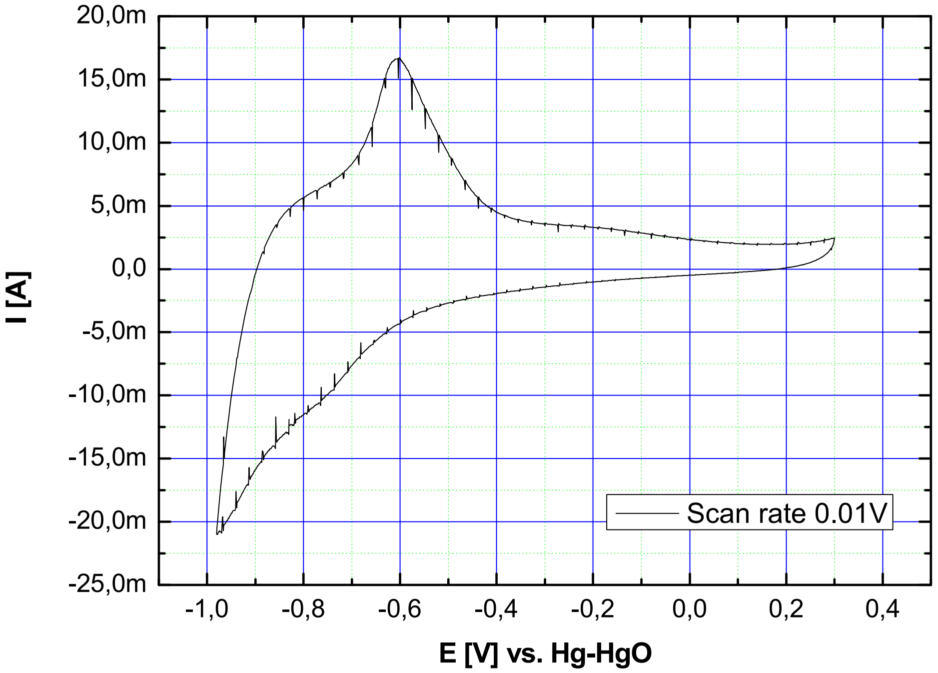
Pro výrobu uhlíkového materiálu dopovaného niklem jsme vmíchali 50 mg niklovaných sazí do aktivačního roztoku (1,5 g uhlíkového přípravku Vulcan Cabot rozmícháno v 50 ml destilované vody) při teplotě roztoku 70°C – 80°C. Poté jsme přidali 1ml $PdCl_2$ a kapku HCl (pro udržení pH) a roztok temperovali 20 min. Následně jsme provedli filtraci. Dále jsme přidali filtrát do roztoku 20g/l $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (50ml), 10g/l $Na_2H_2PO_2 \cdot H_2O$ (50ml), 10g/l $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (50ml) při teplotě 92°C – a tento roztok 20min temperovali. Nakonec jsme opět provedli filtraci.

9.3.1 Měření na síťkové elektrodě – elektroda č. 1

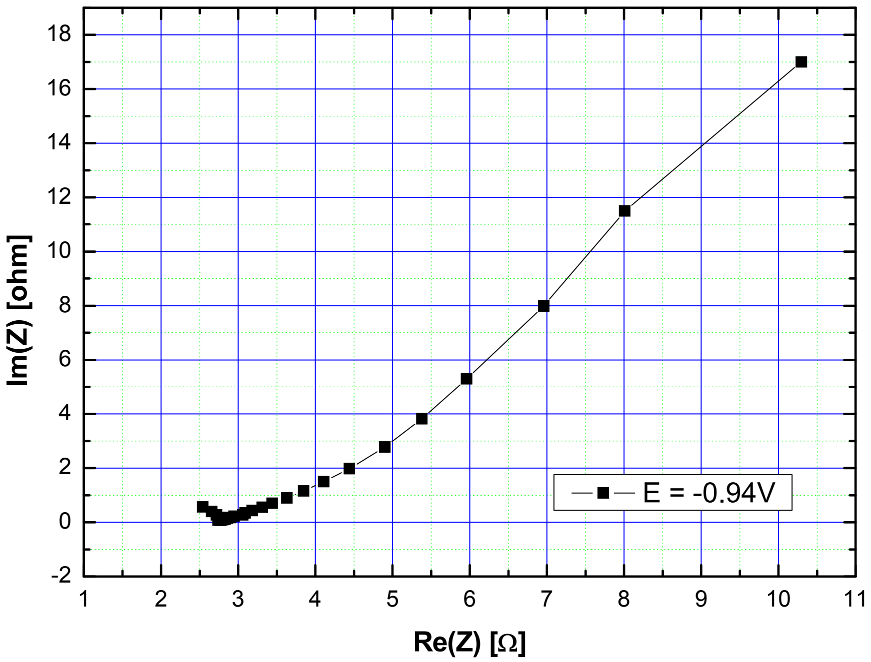
Pro výrobu elektrody jsme vytvořenou pastu a těrkou nanesli na kovovou síťku o ploše 1cm^2 a lisovali při teplotě 300°C a tlaku 4tuny po dobu 30min. Působením teploty a tlaku se nikl roztavil a vytvořil na povrchu taveninu, která omezovala difúzní procesy.



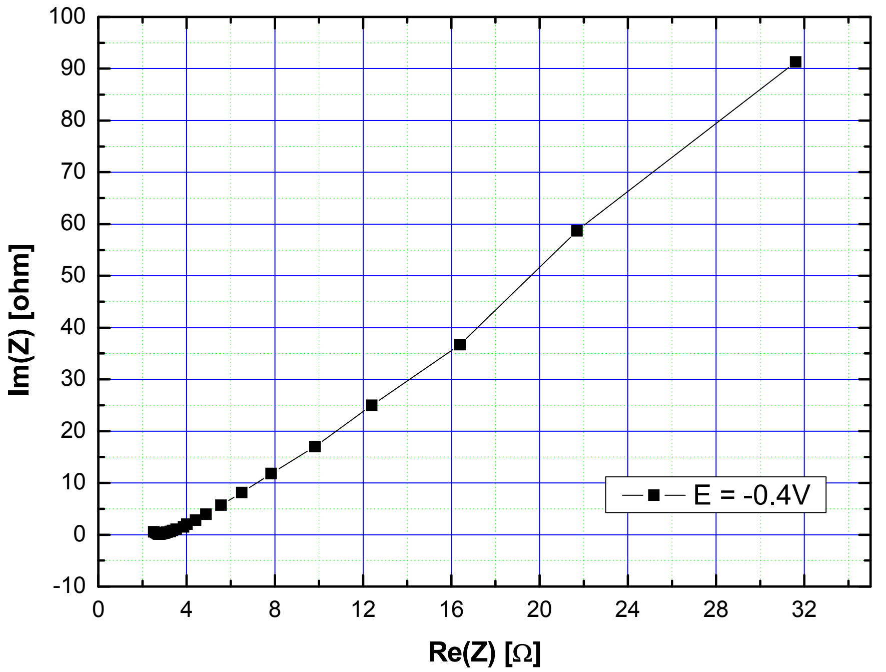
Obr. 9.29: CV na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Niklované saze – v 1M KOH, bubláno H_2, scan rate 0,1V



Obr. 9.30: CV na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Niklované saze – v 1M KOH, bubláno H_2, scan rate 0,01V

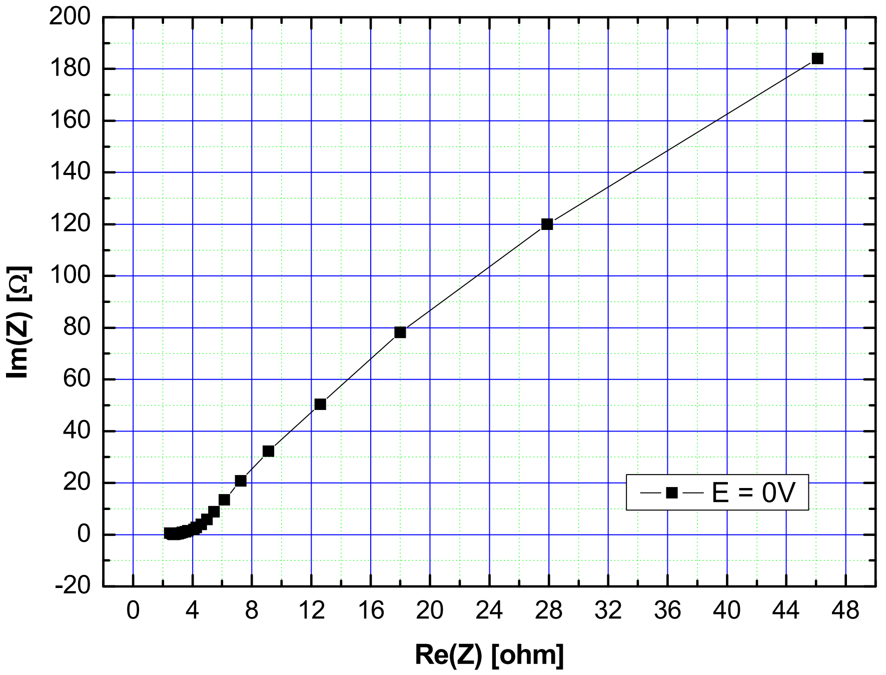


Obr. 9.31: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Niklované saze – v 1M KOH, E = -0,94V vs. Hg–HgO



Obr. 9.32: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm^2, Niklované saze – v 1M KOH, E = -0,4V vs. Hg – HgO

1.



Obr. 9.33: FRA na síťkové elektrodě – elektroda č. 1, 1cm², Niklované saze – v 1M KOH, E = -0,94V vs. Hg – HgO

10. Měření a výpočty parametrů experimentálního PČ s platinovými elektrodami při zatížení

Pro získání představy o základních vlastnostech a možnostech experimentálního PČ jsme na závěr této práce proměřili jeho zatěžovací charakteristiku a dopočítali jeho výkonové vlastnosti a také jsme spočítali spotřebu paliva v článku při maximálním zatížení.

10.1 Měření zatěžovací charakteristiky a výkonu PČ s platinovými elektrodami

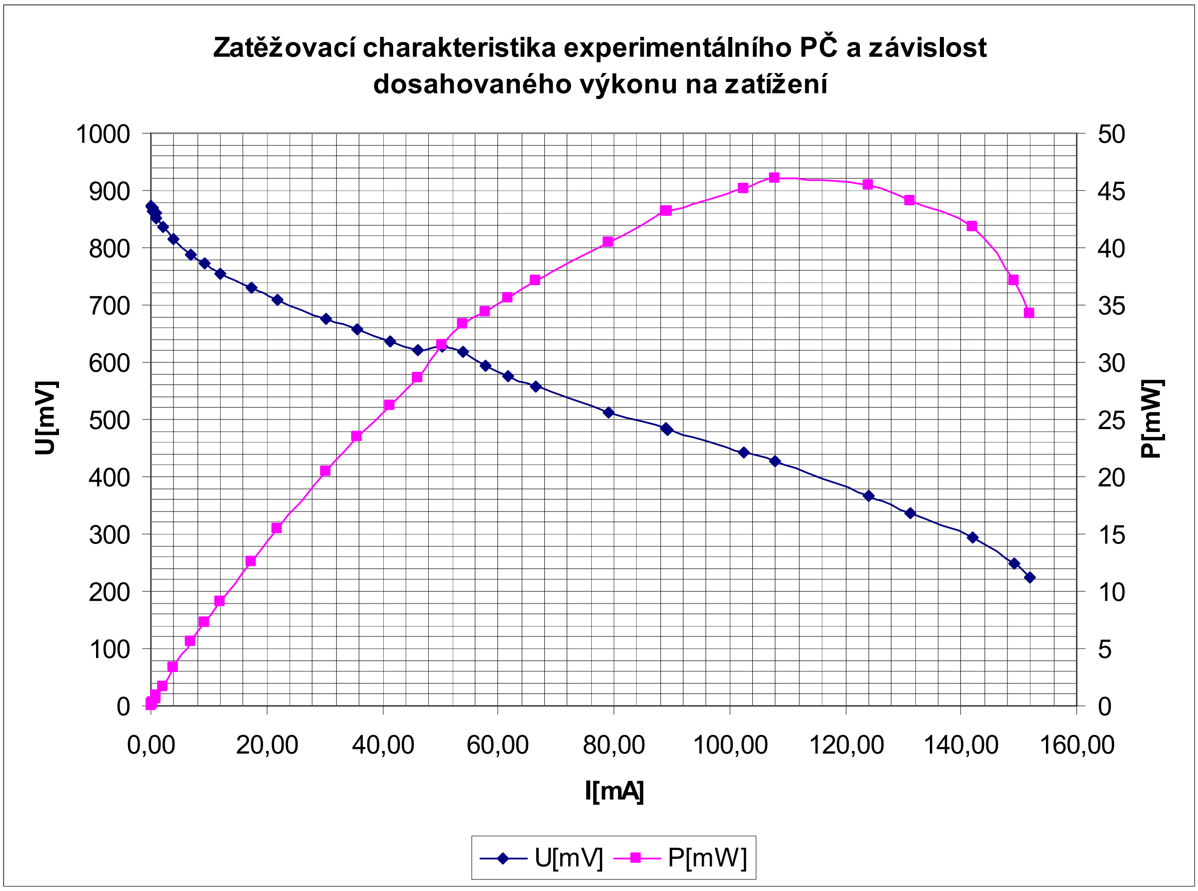
Pro získání představy o základních parametrech našeho experimentálního palivového článku jsme nejprve proměřili jeho voltampérové charakteristiky při různém zatížení a následně jsme dopočítali příslušný elektrický výkon jako součin měřeného napětí a proudu:

$$P = U \cdot I \ [W] \qquad \textbf{(9.1)}$$

Mezi jednotlivými měřeními jsme ponechávali časový odstup 30s pro ustálení hodnot proudu a napětí.

Tab. 9.1: Hodnoty naměřeného napětí, proudu a vypočteného výkonu:

I [mA]	U [mV]	P [mW]	I [mA]	U [mV]	P [mW]
0,00	873	0	46,10	620	28,582
0,11	872	0,096	50,30	626	31,488
0,20	871	0,174	54,00	618	33,372
0,26	869	0,226	57,80	595	34,391
0,40	865	0,346	61,60	577	35,543
0,76	860	0,654	66,60	557	37,096
1,04	853	0,887	79,20	511	40,471
2,02	837	1,691	88,90	485	43,117
4,01	814	3,264	89,30	483	43,132
7,01	789	5,531	102,40	441	45,158
9,37	772	7,234	107,80	427	46,031
12,12	755	9,151	124,00	367	45,508
17,23	729	12,561	131,30	336	44,117
21,87	709	15,506	142,00	294	41,748
30,24	677	20,472	149,10	249	37,126
35,65	657	23,422	152,00	225	34,200
41,20	637	26,244	---------	---------	---------



Obr 9.1: Zatěžovací charakteristika experimentálního PČ a závislost dosahovaného výkonu na zatížení

10.2 Výpočet objemové spotřeby paliva (H_2) při maximálním výkonu článku

Pro výpočet objemového množství spotřebovaného vodíku vyjdeme částečně z Faradayových zákonů a definic elektrického proudu a molárního množství:

$$I = \frac{Q}{t} \Rightarrow Q = I \cdot .t \qquad \textbf{(9.2)}$$

Kde Q [C] je elektrický náboj prošlý obvodem zapojeným k PČ, I [A] elektrický proud a t [s] čas.

Pro maximální hodnotu výkonu (46,031 mW) je proud článkem:

$$I = 107{,}8 \text{ mA} = 107{,}8 \text{ mC} \cdot \text{s}^{-1} \qquad \textbf{(9.3)}$$

Počet elektronů N_e prošlých obvodem při této hodnotě proudu za 1 s:

$$\mathrm{N_e} = \frac{I}{\mathrm{e}} = \frac{107{,}8.10^{-3}}{1{,}602.10^{-19}} = 6{,}729 \cdot 10^{17}\,\mathrm{s}^{-1} \qquad \textbf{(9.4)}$$

Kde e [C] je náboj elektronu (elementární náboj).

Na anodě probíhá oxidace podle rovnice:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad \textbf{(9.5)}$$

A na katodě naopak redukce podle rovnice:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \qquad \textbf{(9.6)}$$

Z rovnice (9.5) je patrné, že jedna molekula vodíku H_2 odevzdá při reakci v PČ na anodě dva elektrony. Jestliže potom podělíme počet elektronů prošlých obvodem za 1s (N_e), Avogadrovou konstantou N_A, dostaneme jejich množství za 1s vyjádřené v molech. Z rovnice (9.5) dále plyne, že počet molekul vodíku je oproti počtu elektronů poloviční, vypočtené množství elektronů tedy ještě podělíme dvěma a dostaneme množství molekul vodíku zreagovaných za 1s ($mol_{H2}.s^{-1}$) Nakonec stačí mezivýsledek vynásobit molárním objemem ideálního plynu při standardních podmínkách V_m a dostaneme objem vodíku zreagovaného za 1s, tedy jeho objemovou spotřebu.

Popisovaný postup můžeme zapsat následovně a rovnou dosadit:

$$\text{Spotřeba } H_2 = \frac{N_e.V_m}{2.N_A} = \frac{6{,}729.10^{17}.22{,}4}{2.6{,}022.10^{23}} = 1{,}2515.10^{-5}\,l.s^{-1} = 12{,}515\ mm^3.s^{-1} \qquad \textbf{(9.7)}$$

Obdobně pro spotřebu kyslíku:

$$\text{Spotřeba } O_2 = \frac{N_e.V_m}{4.N_A} = \frac{6{,}729.10^{17}.22{,}4}{4.6{,}022.10^{23}} = 6{,}257.10^{-6}\,l.s^{-1} = 6{,}257\ mm^3.s^{-1} \qquad \textbf{(9.7)}$$

Zhodnocení experimentální části

V rámci experimentální části této práce jsme se seznámili s několika chemickými analytickými metodami, které jsme následně použili pro proměření a srovnání vlastností uhlíkových elektrod s obsahem platiny a uhlíkových elektrod s obsahem niklu. Připravené elektrody jsme měřili při ponoření v roztoku hydroxidu draselného. S pomocí měření cyklické voltametrie (CV), jsme byli schopni určit katalytickou aktivitu studovaných katalyzátorů při různých rychlostech polarizace (scan rate) a při sycení elektrolytu dusíkem či vodíkem. Díky impedanční spektroskopii, jsme pak zase získali představu o vodivosti elektrod ponořených v elektrolytu. Porovnáním jednotlivých naměřených charakteristik, zejména charakteristik naměřených cyklickou voltametrií lze učinit závěr, že platina vykazuje na uhlíkových elektrodách výbornou katalytickou aktivitu a umožňuje tak rychlou kinetiku reakcí a dobrou vodivost těchto elektrod.

V porovnání s platinou se niklové katalyzátory jeví jako méně katalyticky aktivní a elektrody s těmito katalyzátory vykazují nižší vodivost. Avšak nelze říct, že by vlastnosti elektrod s těmito katalyzátory nesplňovaly očekávání kladená na palivové články. Nižší reakční kinetika a nižší vodivost takto připravených elektrod sice nepředurčuje tyto elektrody k použití v náročných aplikacích, zejména v aplikacích, kde jsou požadovány vysoké proudové hustoty, avšak pro použití v méně náročných aplikacích se nikl jeví jako slibný katalyzátor. Zejména, uvědomíme – li si, že cena platiny je nesrovnatelná s cenou niklu, je pochopitelné, že se použití niklu jako katalyzátoru v palivových článcích pro méně náročné a levnější aplikace může zdát slibné, například v průmyslu.

Závěr

V této bakalářské práci byla analyzována problematika nízkoteplotních palivových článků H_2 - O_2 s polymerní membránou. V teoretické části bylo ukázáno, že především vzhledem k rychlému vývoji v oblasti materiálů polymerní membrány a v oblasti katalyzátorů v posledních desetiletích, se tyto články stávají čím dál více konkurenceschopné ve srovnání s ostatními mobilními zdroji elektrické energie a dokonce jsou schopny nahradit i klasické spalovací motory např. v automobilech. Ohromnou předností palivových článků je především vysoká teoretická účinnost přeměny chemické energie paliva (až 83% u vodíku), ve srovnání s jinými typy článků pak možnost palivo kontinuálně přivádět a při použití vodíku jako paliva též nepřítomnost jakýchkoliv škodlivých látek na výstupu zatěžovaného článku. V teoretické části bylo též naznačeno, že se tyto články mohou prosadit zejména v aplikacích, kde jsou požadovány střední výkony (desítky až stovky kW). Pro jejich komerční prosazení je v současnosti potřeba především vybudovat potřebnou infrastrukturu distribuce paliva a současně se optimalizací výrobních procesů, zvyšováním katalytické účinnosti katalyzátorů a zaváděním sériové výroby snažit snížit výrobní náklady.

V experimentální části této práce pak byla prostřednictvím měření věnována pozornost niklu a jeho katalytickým schopnostem ve srovnání s platinou. Bylo ukázáno, že použití niklu jako katalyzátoru v palivových článcích pro aplikace méně náročné na odběr proudu může být docela dobře realizovatelné, což by mělo oproti použití platiny velký vliv na snížení ceny.

Tato práce by mohla do budoucna posloužit jako východisko pro další práci zaměřující se na testování katalytické účinnosti niklu při zatěžování palivového článku jako celku a ne jen na testování elektrodového půlčlánku s niklem, které bylo prováděno v rámci této práce. Též by bylo vhodné se zaměřit na optimalizaci procesu výroby elektrod s niklem a stejně tak na optimalizaci jeho katalytické účinnosti.

Seznam použitých symbolů, akronymů a zkratek:

1. Seznam zkratek a akronymů:

Abs.	Absolutní
AE	pomocná elektroda, též protielektroda. Akronym z anglického výrazu Auxiliary Electrode, též Counter Electrode.
AFC	akronym anglického výrazu Alkaline Fuel Cell, česky alkalický palivový článek
atm.	atmosféra, jednotka tlaku (101,3kPa)
CE	pomocná elektroda, též protielektroda. Akronym z anglického výrazu Counter Electrode, též Auxiliary Electrode.
CV	akronym výrazu cyklická voltametrie (Cyclic Voltametry)
EIS	akronym anglického výrazu Electrical Impedance Spectroscopy, česky impedanční spektroskopie
el.	elektrický
FC	akronym anglického výrazu Fuel Cell (doslovně přeloženo – palivová buňka), česky palivový článek (PČ)
FRA	akronym anglického výrazu Frequency Response Analyse, do češtiny by se dalo přeložit jako analýza frekvenční odezvy, ale používá se spíše impedanční spektroskopie, která je synonymem. V angličtině je tento výraz též používán: EIS – Electrical Impedance Spectroscopy
kat.	zkratka slova katalyzátor
konc.	koncentrační, koncentrace
konst.	označení (číselné) konstanty
liq.	označení pro látku v kapalném skupenství (liquid)
LSV	akronym anglického výrazu Linear Sweep Voltametry, česky lineární voltametrie.
max.	maximální, maximum
MCFC	akronym anglického výrazu Molten Carbonate Fuel Cell – česky palivový článek s taveninou uhličitanů

MEA	akronym anglického výrazu Membrane Electrode Assembly – česky uspořádání membrány a elektrod
min	minuta
min.	minimum, minimální
např.	například
ohm.	ohmický (odporový)
ot.	otáčky za minutu (v kontextu této práce používáno pro otáčky rotační elektrody)
PAFC	akronym anglického výrazu Phosphoric Acid Fuel Cell – česky palivový článek s kyselinou fosforečnou
PČ	palivový článek
PE	akronym výrazu polymerní elektrolyt (Polymer Electrolyte)
PEM	akronym anglického výrazu Polymer Electrolyte Membrane, též Polymer Electrode Membrane, někdy též Proton Exchange Memebrane. Česky nejčastěji polymerní membrána, polymerní elektrodová membrána či polymerní elektro–membrána nebo protonová výměnná membrána.
PEM–FC	kombinace akronymů PEM a FC (česky palivový článek s polymerní membránou)
ppm	akronym anglického výrazu parts per million – česky „(počet) částic na milion
RCE	akronym anglického výrazu Rotating Cylinder Electrode, česky rotační válcová elektroda nebo též jen rotační elektroda
RDE	akronym anglického výrazu Rotating Disc Electrode, česky rotační disková elektroda nebo jen rotační elektroda
RE	referenční elektroda. Akronym z anglického výrazu Reference Electrode
SCE	akronym anglického výrazu Saturated Calomel Electrode. Značí referenční kalomelovou elektrodu.
teor.	teoreticky, teoretický
tzv.	takzvaný
vs.	versus – latinský výraz v češtině chápaný jako proti, oproti, ve srovnání, v porovnání s něčím, vztaženo k něčemu, vůči něčemu.
WE	pracovní elektroda. Akronym z anglického výrazu Working Electrode

2. Seznam symbolů

V tomto seznamu nejsou vyjmenovány běžně používané symboly fyzikálních veličin a jednotek SI, které jsou v textu používány (viz fyzikální veličiny a jednotky soustavy SI).

c [$mol \cdot l^{-1}$]	látková koncentrace
e [C]	elementární elektrický náboj (náboj elektronu): $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C
e^-	označení elektronu
E^0 [V]	standardní elektrodový potenciál – elektrický potenciál půlčlánku při standardních podmínkách (T = 273,15K, p=101,3kPa, c = 1 $mol \cdot l^{-1}$)
E [V]	elektrický potenciál
F [$C \cdot mol^{-1}$]	Faradayova konstanta: F = 96 485,339 9(24) $C \cdot mol^{-1}$
G [$kJ \cdot mol^{-1}$]	Gibbsova volná energie
g	označení pro plynné skupenství látky (gas)
H [$kJ \cdot mol^{-1}$]	entalpie
i [$A \cdot cm^{-2}$]	proudová hustota (česky se většinou značí A, ale s ohledem na výchozí literaturu autoři zachovali původní značení)
K	katoda
l	označení pro látku v kapalném skupenství, též liq (liquid)
n [-]	počet elementárních elektrických nábojů (elektronů) vyměněných v průběhu oxidoredukční reakce podle chemické rovnice dané reakce
Q [C]	elektrický náboj
s	označení pro pevné skupenství látky (solid)
T [K]	absolutní teplota
$T \cdot \Delta S$ [$kJ \cdot mol^{-1}$]	změna entropie při dané absolutní teplotě
α_C [-]	koeficient přenosu elektronů
η [% , -]	účinnost

^{0}	0 v horním indexu značí standardní podmínky (T = 273,16K, p = 101,3kPa, c (konc.) = 1mol/l
°C	stupeň Celsiovy stupnice
Δ	značí změnu veličiny (konečně velkou)
×	znak porovnání dvou věcí (opačných, protichůdných, odlišných) většinou uvádí v porovnání dvě opačné strany (logické) jednoho problému
ΔG [kJ·mol^{-1}]	změna Gibbsovy volné energie
ΔH [kJ·mol^{-1}]	změna entalpie
ΔS [kJ·mol^{-1}·K^{-1}]	změna entropie
[]	hranaté závorky uzavírají jednotky (rozměr) dané fyzikální veličiny, píší se přímo za symbol dané veličiny. Do stejných závorek bývají v práci uzavřena také čísla použité nebo citované literatury. Tyto odkazy na použitou literaturu jsou uváděny většinou přímo za odstavcem, obrázkem, grafem nebo tabulkou ke které mají vztah. Seznam použité literatury včetně jejího číselného označení pro účely této práce, pod kterým se na ni autoři v průběhu práce odvolávají, je uveden na konci práce.
$\lvert x \rvert$	svislé čáry značí absolutní hodnotu z čísla jimi uzavřeného (x)
a ÷ b	znak dříve používaný pro podíl, označuje rozsah od hodnoty nalevo (a)po hodnotu napravo (b)
/	znak používaný pro podíl v aritmetickém matematickém významu. V logickém významu jde o logický součet (OR – nebo). V grafech je též někdy používán pro oddělení symbolu fyzikální veličiny a jednotky.
%	znak pro procento (1 díl ze sta)

Použitá literatura:

[1] Dynamics of the Polymer Electrolyte Fuel Cell: Experiments and Model – based Analysis, A dissertation submitted to the SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH for the degree of Doctor of Technical Sciences presented by PAUL HENDRIK RODATZ Dipl. Masch. – Ing. ETH born 18. 9. 1973 Germany accepted on the recommendation of Prof. Dr. L. Guzzella, examiner Prof. Dr. A. Wokaun, co – examiner Prof. Dr. A. Stefanopoulou, co – examiner

[2] Spalná tepla – tabulka, [cit. 15.3.2009], dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Spaln%C3%A9_teplo

[3] Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě (VŠCHT Praha – fakulta technologie ochrany prostředí, ústav technologie ropy a petrochemie, Prof. Ing. Gustav Šebor, CSc., Doc. Ing. Milan Pospíšil, CSc., Ing. Jan Žákovec), červen 2006

[4] Polymer electrolyte fuel cells: Contributions to the understanding of CO – tolerance. A dissertation submitted to the SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH for the degree of Doctor of Science ETH Zurich presented by Faegheh Hajbolouri Dipl. Chem. Eng. CTH born on December 14, 1970 citizen of Sweden accepted on the recommendation of Prof. A. Wokaun, examiner Prof. A. Baiker, co – examiner Dr. G. G. Scherer, co – examiner 2004

[5] Prezentace k předmětu VÍCEFUNKČNÍ CHEMICKÉ A BIOCHEMICKÉ MIKROSYSTÉMY – Vysoká škola chemicko – technologická v Praze [cit. 22.3.2009], dostupné z http://www.sbb.cz/docs/prednasky/vscht/palivove.clanky.pdf

[6] Elektrochemické zdroje proudu, V. S. Bagockij – A. M. Skundin, Překlad RNDr. Jiří Jindra, CSc., Praha 1987

[7] CYKLICKÁ VOLTAMETRIE, LABORATORNÍ PRÁCE č. 7, Ústav anorganické technologie, Vysoká škola chemicko – technologická Praha [cit. 18. 4. 2009] dostupné z http://www.vscht.cz/kat/download/lab07_cyklovoltametrie.pdf

[8] Cyklická voltametrie, Pavel Janderka, Ústav chemie, dříve Katedra teoretické a fyzikální chemie, Masarykova Univerzita Brno, [cit. 18. 4. 2009], dostupné z http://cheminfo.chemi.muni.cz/ktfch/janderka/Pomucky/Cyklicka%20voltametrie.pdf

[9] A. Serov, C. Kwak, Review of Non – Platinum Anode Catalysts for DMFC and PEMFC Application, Applied Catalysis B, Environmental (2008), doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.030 dostupné z www.sciencedirect.com

[10] Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem, RNDr. František Opekar, CSc., Doc. RNDr. Ivan Jelínek, CSc., RNDr. Petr Rychlovský, CSc., Doc. Ing. Zbyněk Plzák, CSc., Univerzita Karlova v Praze, Praha 2002

[11] WWW stránky firmy Eco Chemie věnované mimo jiné popisu měřicích přístrojů – Autolab, [cit. 23. 5. 2009], dostupné z http://www.autolab-instruments.com/

[12] WWW stránky firmy NOVA – LAB věnované mimo jiné popisu námi použitých měřicích metod a měřicích zařízení, včetně měřicího software NOVA v. 1.4 a v. 1.5, [cit. 23. 5. 2009], dostupné z
http://www.nova-lab.cz/a_notes.php

[13] Voltametrie, laboratorní úloha PedF Karlovy Univerzity v Praze [cit. 24. 5. 2009], dostupné z http://userweb.pedf.cuni.cz/kch/downloads/materialy/INA/Voltametrie.pdf

Licenční smlouva
poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan

Jméno a příjmení:	Miroslav Zelený
Bytem:	Brno, Vídeňská 50, 639 00
Narozen:	3. 11. 1983, Brno

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná děkan fakulty:
prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1
Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

   bakalářská práce

   (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP:	Nízkoteplotní palivové články
Vedoucí/ školitel VŠKP:	Ing. Peter Barath, PhD.
Ústav:	Ústav elektrotechnologie
Datum obhajoby VŠKP:	

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

☒ tištěné formě – počet exemplářů 2
☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2
Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizovaní výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti ihned po uzavření této smlouvy
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3
Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísni a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

……………………………………..	………………………………………
Nabyvatel	Autor