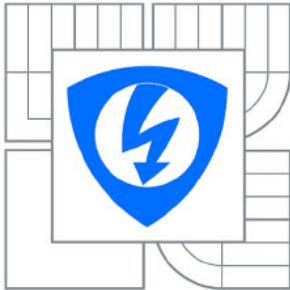




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

## MODIFIKACE VLASTNOSTÍ Kladné ELEKTRODY NA BÁZI $MnO_x$ PRO AFC POMOCÍ DOPANTŮ

MODIFICATION PROPERTIES OF  $MnO_x$  BASED POSITIVE ELECTRODE FOR AFC

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. DAVID KAMRLA

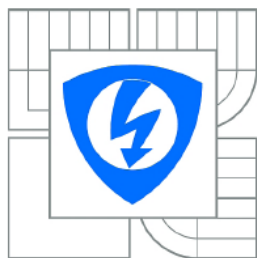
VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. VÍTĚZSLAV NOVÁK, Ph.D.

BRNO 2011





VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Elektrotechnická výroba a management**

**Student:** Bc. David Kamrla

**ID:** 76283

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2010/2011

## NÁZEV TÉMATU:

**Modifikace vlastností kladné elektrody na bázi MnOx pro AFC pomocí dopantů**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte s problematikou a funkcí nízkoteplotních vodíkových palivových článků, především pak článků s alkalickým elektrolytem (AFC). Připravte kladnou elektrodu s katalyzátorem na bázi MnOx. Modifikujte vlastnosti katalyzátoru použitím vhodných dopantů. Sestavte funkční vzorek palivového článku a proměřte jeho základní charakteristiky. Výsledky vyhodnoťte.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 7.2.2011

**Termín odevzdání:** 26.5.2011

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

**prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva 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 části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.



# Klíčová slova

Vodíkový palivový článek; alkalický palivový článek, elektroda, katalyzátor, oxid manganu.

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá problematikou nízkonákladových alkalických palivových článků, konkrétně elektrodami s alternativními katalyzátory  $\text{MnO}_x$  + dopant. Tento projekt navazuje na bakalářskou práci [1] i výsledky dosavadního výzkumu [4] [13] [14] [12].

Výsledkem této práce jsou volt-ampérové a výkonové charakteristiky katod alkalických palivových článků dotované různými dopanty. Práce optimalizuje postup pro výrobu elektrod AFC, tak aby bylo možno vyrobit několik konstrukčně identických elektrod, které se budou lišit pouze typem dopujícího prvku.

## Keywords

Hydrogen Fuel Cell, Alkaline Fuel Cell, Electrode, Catalyst, Mangan Oxide.

## Abstract

The subject of this graduation thesis is low-cost alkaline power cells and especially electrodes with alternative catalyst made of  $\text{MnO}_x$  + dopant. The thesis expands the bachelor's thesis [1] and previous research [4] [12] [13] [14].

Volt-ampere characteristics and power characteristics of the katodes for AFC, subsidized with various dopants, are the outcome of this project. The project presents the optimisation of preparation process of AFC electrodes. The aim is to prepare several electrodes with identical construction, which varies only with the type of the dopant.

# Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma **Modifikace vlastností kladné elektrody na bázi MnO<sub>x</sub> pro AFC pomocí dopantů** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu 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 26. května 2011

.....  
podpis autora

## Bibliografická citace díla

KAMRLA D. *Modifikace vlastností kladné elektrody na bázi MnO<sub>x</sub> pro AFC pomocí dopantů, diplomová práce*, Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2011, 70 s.

## Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Vítězslavu Novákovi, Ph.D. a jeho odborným asistentům, zejména ing. Ladislavu Chladilovi a ing. Jiřímu Vognarovi, za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této diplomové práce předcházejících semestrálních projektů.

V Brně dne 26. května 2011

.....

podpis autora





# Obsah

1	Úvod.....	11
2	Palivové články .....	12
2.1	Srovnání s konvenčními zdroji energie .....	15
2.2	Členění palivových článků dle typu konstrukce.....	16
2.2.1	Alkalický palivový článek .....	16
2.2.2	Polymerní membránové palivové články.....	19
2.3	Členění palivových článků dle typu použití .....	21
2.3.1	Přenosné palivové články.....	22
2.3.2	Mobilní palivové články .....	22
2.3.3	Stacionární palivové články.....	22
2.3.4	Speciální palivové články .....	23
3	Alkalický palivový článek.....	24
3.1	Model komponent AFC .....	24
3.1.1	Soupis prvků modelu palivového článku a jeho okolí.....	24
3.2	Model funkcí AFC.....	25
3.2.1	Modely elektrod AFC.....	27
4	Návody výroby elektrod a postupu měření .....	31
4.1	Problémy dosavadních postupů.....	31
4.1.1	Problémy se změnou objemu při odpařování ředidel.....	33
4.1.2	Pórovitá elektroda .....	34
4.2	Postup výroby elektrody.....	35
4.2.1	Postup přípravy katalytického materiálu $MnO_x$ + dopant.....	36
4.2.2	Příprava katalytického materiálu Pt.....	36
4.2.3	Lisování společné difúzní a katalytické vrstvy.....	37
4.2.4	Nanášení oddělovací vrstvy .....	37
4.2.5	Nástřik katalytické vrstvy .....	38
4.3	Měření elektrických vlastností elektrod AFC.....	38
5	Praktická část - výroba elektrod.....	42
5.1	Výroba elektrod AFC.....	42
5.1.1	Elektrody – Cheza + $MnO_x$ .....	43
5.1.2	Elektrody – Cheza + $MnO_x$ + dopant .....	45
5.1.3	Elektrody – katalytická vrstva Pt na difúzní vrstvě Cheza.....	45
5.2	Seznam použitých přístrojů a chemikálií.....	46
6	Praktická část – měření a zhodnocení výsledků.....	48

6.1	Degradace elektrod.....	48
6.2	Vliv typu dopantu na elektrické vlastnosti elektrod.....	53
6.3	Vliv množství $MnO_x$ na elektrické vlastnosti elektrod .....	54
6.4	Vliv množství pojiva na elektrické vlastnosti elektrod.....	56
6.5	Časová stálost elektrod .....	57
6.6	Přehled měření.....	58
7	Závěr .....	61
8	Seznamy .....	62
8.1	Seznam obrázků .....	62
8.2	Seznam tabulek .....	63
8.3	Seznam použitých zkratk .....	64
8.4	Seznam použitých symbolů .....	65
8.5	Seznam použitých chemických značek a vzorců .....	65
8.6	Seznam příloh na CD.....	67
8.7	Seznam použité literatury.....	68

# 1 Úvod

Tato diplomová práce se zabývá problematikou nízkonákladových alkalických palivových článků s alternativními katalyzátory na bázi  $MnO_x$  + dopant. Tento projekt navazuje na bakalářskou práci [1] i výsledky dosavadního výzkumu Ústavu elektrotechnologie, např. [4] [13] [14] [12].

V práci budou teoreticky rozebrány charakteristické vlastnosti, možnosti a použitelnost palivových článků, se zaměřením na nízkoteplotní vodíkové palivové články (viz kap. 2). Alkalický palivový článek (dále jen AFC) bude podroben důkladnému rozboru jednotlivých prvků daného technického systému s využitím části metodiky TRIZ (kap. 3).

Na základě předchozích experimentů [1] s výrobou elektrod a teoretického rozboru, bude optimalizován výrobní postup pro přípravu kvalitnějších vzorků a bude popsán postup měření přípravkem Astris QC200 (kap. 4). Podle navržených postupů budou vyrobeny elektrody na bázi uhlíku v polytetrafluoretylenové (dále jen PTFE) matrici s alternativními katalyzátory na bázi  $MnO_x$  + dopant. Referenční elektrody budou vyrobeny s obvyklým platinovým katalyzátorem (kap. 5). Vybrané elektrodové dvojice budou proměřeny, získané závislosti a charakteristiky budou rozebrány a budou určeny možné cesty dalších inovací v této oblasti (kap. 6).

Cílem této práce je rozbor problémů postupu výroby a měření elektrod, použitého v [1] a [14], a jejich optimalizace na základě zjištěných skutečností. Výstupem práce bude sada měření, která by měla určit:

- zda navržená optimalizace výroby přinese lepší výsledky,
- vliv dopantů na elektrické vlastnosti vyrobených elektrod,
- vliv vybraných výrobních parametrů elektrod na jejich elektrické vlastnosti a životnost.

## 2 Palivové články

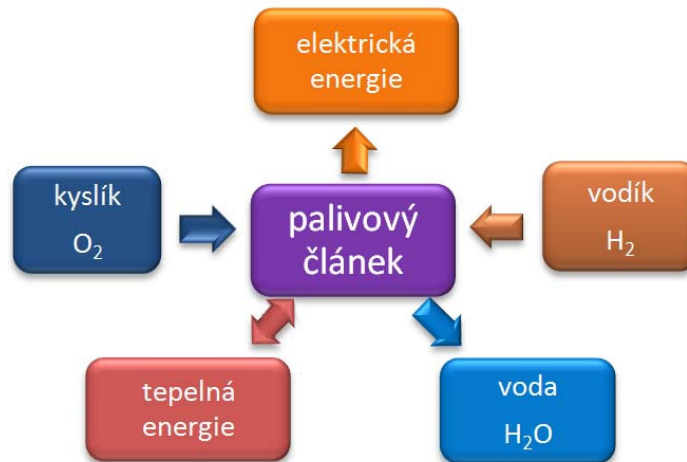
Vodíkový palivový článek (Fuel Cell; FC) je elektrochemické zařízení, které přeměňuje chemickou energii paliva přímo na elektrickou energii. Elektrická energie je vytvářena chemickými reakcemi mezi palivem a oksyličovadlem. Reaktanty plynou do článku a produkty z něj odtékají, přičemž elektrolyt článek neopouští. Palivový článek produkuje elektrickou energii, dokud nedojde k přerušení toků paliva a oksyličovadla. [2] [6] [8] [18]



Obr. 1 - Přeměny energií u běžných zdrojů elektrické energie



Obr. 2 - Přeměny energií u palivového článku.

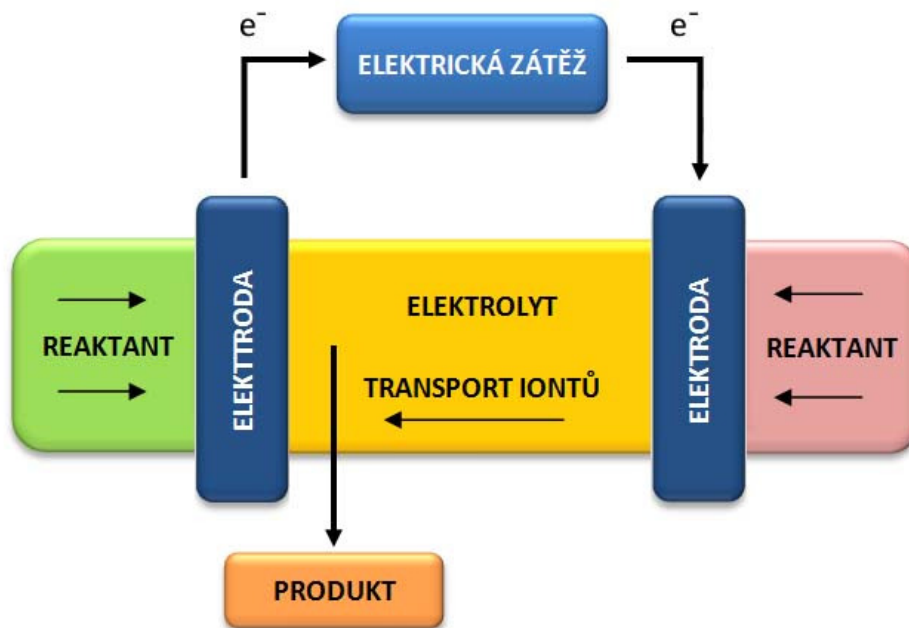


Obr. 3 - Schéma vazeb vodíkového palivového článku s jeho okolím.

Palivové články jsou odlišné od klasických primárních a sekundárních elektrických článků (baterií a akumulátorů) tím, že reaktanty a produkty nejsou vázány v elektrodách a elektrolytu, ale jsou přiváděny / odváděny zvnějšku a musí být doplňovány. [8] Elektrody

slouží pouze jako zprostředkovatel reakcí vhodnou katalytickou látkou. [6] Palivové články jsou termodynamicky otevřeným systémem, kdežto klasické primární a sekundární články jsou termodynamicky uzavřeným systémem. [6] [18]

Existuje mnoho typů palivových článků, palivem vodíkových palivových článků je vodík, oxysličovadlem kyslík a produktem voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [6]. U jiných typů mohou být palivem například uhlovodíky (metan, etan, propan, butan, atd.) [8], alkoholy (metanol, etanol, atd.) [18] a oxidy uhlíku ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) [6]. Alternativním oxysličovadlem u některých typů článků je chlor ( $\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}_2$ ) [18], alternativním produktem může být oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ) [18].



Obr. 4 - Schéma principu obecného palivového článku.

Různé typy palivových článků mají stejný základní princip. Sestávají ze záporné elektrody (anody) a kladné elektrody (katody), které jsou navzájem odděleny elektrolytem. [8] Elektrody jsou rozlišovány dle vnitřních chemických reakcí, nikoli podle vnějšího elektrického působení, proto jsou anoda a katoda oproti primárním a sekundárním článkům zdánlivě zaměněny. [6]

Na rozhraních elektrod a elektrolytu probíhají dvě dílčí chemické reakce, které spotřebovávají palivo a oxysličovadlo a které generují chemický produkt (zpravidla vodu  $\text{H}_2\text{O}$ ) a elektrický proud. [8] Tento proud může být využit k napájení elektrických zařízení. Dodávaný výkon je závislý na velikosti připojené elektrické zátěže. [2] [6]

Na anodě katalyzátor okysličuje palivo, tím jsou tvořeny kladně nabitě ionty a záporně nabitě elektrony. Je použit takový typ elektrolytu, který je dobře iontově vodivý, ale brání prostupu elektronů, které jsou nuceny cestovat ke katodě přes vnější elektrickou zátěž a konat tak užitečnou práci. Ionty difundují elektrolytem od anody ke katodě, kde se znovu setkají s elektrony a spolu s okysličovadlem reagují v chemický produkt (zpravidla v H<sub>2</sub>O). [6] Chemické reakce ve FC zpravidla produkují i teplo. [2] [18]

U palivových článků se nejčastěji rozlišují tyto základní konstrukční části: [6] [18]

- Elektrolyt – umožňuje vedení iontů od záporné elektrody ke kladné elektrodě, ale pro elektrony je nevodivý; typ elektrolytu většinou definuje typ palivového článku.
- Palivo – nejčastějším palivem je vodík.
- Okysličovadlo – nejčastějším okysličovadlem je kyslík.
- Katalyzátor na záporné elektrodě - rozkládá palivo na ionty a elektrony; nejčastěji se používá platina Pt.
- Katalyzátor na kladné elektrodě – slučuje ionty ze záporné elektrody s okysličovadlem za vzniku produktů (většinou H<sub>2</sub>O).

Čím větší proud je z palivového článku odebírán, tím větší je úbytek napětí mezi elektrodami. Ztráty palivových článků jsou dány především: [6] [18]

- Aktivačními ztrátami (překonávání potenciálových bariér chemických reakcí).
- Ohmickými ztrátami (ztráty průchodem elektrického proudu materiály s konečnou vodivostí).
- Odpor elektrolytu vůči vedení iontů (vyčerpání reaktantů v katalytických oblastech).

Běžný palivový článek dodává při maximálním výkonu napětí přibližně jen 0,6 až 0,7 V. Pro zvýšení napětí systému FC se články řadí sériově do větví. Proud palivového článku je dán plochou elektrod, dalšího zvýšení proudu systému palivových článků lze dosáhnout paralelním zapojením několika větví s palivovými články. [2] [6]

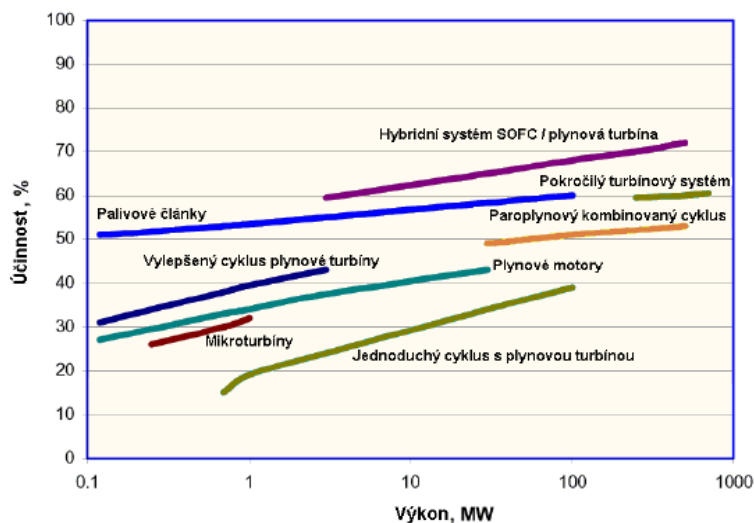
## 2.1 Srovnání s konvenčními zdroji energie

### Výhody:

- vysoká účinnost přeměny chemické energie v elektrickou energii (viz obr. 5),
- velmi nízká emise škodlivin (o několik řádů nižší než u spalování fosilních paliv),
- nízká poruchovost,
- nehlukný provoz – samotné palivové články jsou bezhlukné díky absenci pohyblivých částí (hluk tvoří doprovodná zařízení jako dmychadla a kompresory),
- po úpravě (reformaci) lze spalovat mnoho druhů plyných paliv,
- modulární koncepce umožňující konstruovat FC v širokém rozmezí výkonů při téměř stejné účinnosti.

### Nevýhody:

- citlivost na některé příměsi v palivu a v oksličovadle,
- vysoké investiční náklady,
- dosud mají FC nízkou životnost,
- účinnost klesá s dobou provozu,
- málo zvládnutá technologie sériové výroby.



Obr. 5 - Srovnání účinnosti palivových článků a konvenčních zdrojů [2].

## 2.2 Členění palivových článků dle typu konstrukce

V současnosti existuje několik základních typů palivových článků, které lze rozdělit podle typu elektrolytu a provozní teploty. Těmito rozdíly je dáno i rozdílné konstrukční provedení, způsob provozu a přípravy paliva jednotlivých typů palivových článků. [2]

### Členění v současnosti perspektivních typů palivových článků: [2] [6] [8]

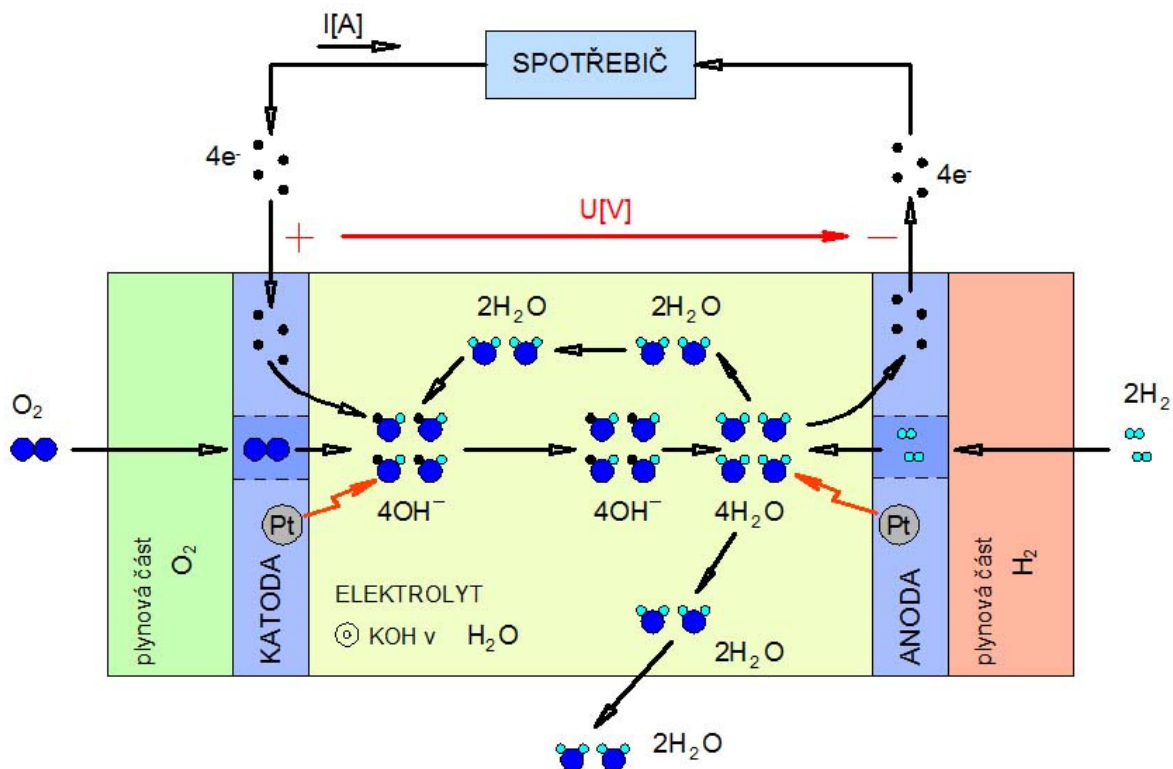
- Nízkoteplotní palivové články (20 ÷ 130 °C).
  - Alkalické palivové články AFC (Alkaline Fuel Cell).
  - Polymerní membránové palivové články PEM FC (Proton Exchange Fuel Cell).
  - Přímé metanolové palivové články DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).
- Středněteplotní palivové články (160 ÷ 220 °C).
  - Palivové články s kyselinou fosforečnou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell).
- Vysokoteplotní palivové články (600 ÷ 1050 °C).
  - Palivové články s roztavenými uhličitany MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell).
  - Palivové články s tuhými oxidy SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

### 2.2.1 Alkalický palivový článek

Elektrolyt je v AFC zásaditý, používá se vodný roztok hydroxidu draselného KOH. KOH je upřednostňován, jelikož má ze všech hydroxidů nejvyšší iontovou vodivost. [6] [2]

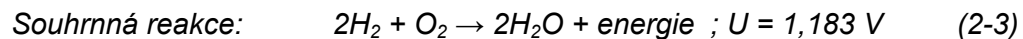
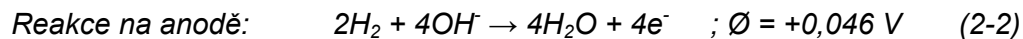
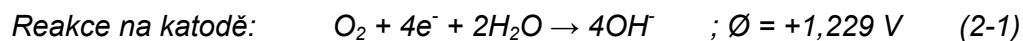
Alkalický palivový článek patří do kategorie vodíkových nízkoteplotních palivových článků. Jeho pracovní teplota se pohybuje mezi 20 až 90 °C, výkon může dosahovat až 20 kW a elektrická účinnost se pohybuje mezi 45 a 60%. Při zařazení kogenerační jednotky, která zajistí využití odpadního tepla, může být celková účinnost až 80%. [2] [6]





Obr. 6 - Schéma principu alkalického palivového článku

Základním principem fungování je stejně jako u ostatních vodíkových palivových článků inverzní proces elektrolýzy vody (viz rovnice 2-3). [2] [6]



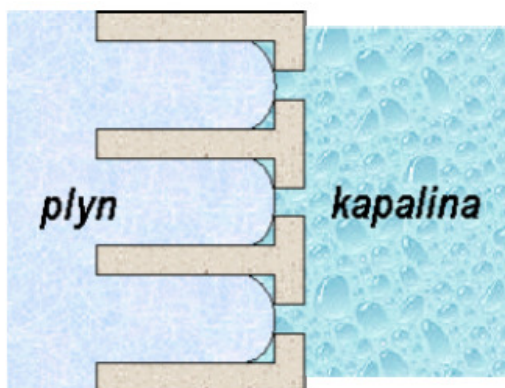
Hydroxid draselný KOH je ve vodném roztoku disociován na ionty  $\text{K}^+$  a  $\text{OH}^-$ . Kyslík přiváděný ke kladné elektrodě (katodě) je volnými elektrony z vnějšího okruhu redukován a jeho reakcí s vodou vzniká hydroxidový aniont  $\text{OH}^-$  (2-1), který je elektrolytem transportován na zápornou elektrodu (anodu). Vodík přiváděný na anodu zde reaguje s hydroxidovým aniontem  $\text{OH}^-$  za vzniku vody, při čemž se uvolní 4 elektrony (2-2). [6]

Palivem používaným v AFC je čistý vodík  $\text{H}_2$  a okysličovadlem většinou pouze čistý kyslík  $\text{O}_2$ , protože oxid uhličitý  $\text{CO}_2$  obsažený ve vzduchu nebo reformovaných plynech způsobuje degradaci elektrolytu, dochází k tzv. otravě (karbonizaci) elektrolytu. [2]

Při otravě elektrolytu reaguje  $\text{CO}_2$  s hydroxidovými ionty elektrolytu a vzniká uhličitán draselný  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2-4), který se již neúčastní reakcí na elektrodách. Článek tím ztrácí na výkonu a účinnosti. [2]



Elektrody AFC fungují jako katalyzátor probíhajících chemických reakcí a musí umožňovat vznik třífázového rozhraní, tedy kontakt tří fází (reagující plyny, elektrolyt a elektroda). Elektrolyt vytváří na povrchu elektrod smáčivý film, skrze nějž difundují reagující plyny k elektrodě, kde dochází k chemickým reakcím (2-1 až 2-3). Používají se porézní elektrody, aby plocha smáčivého filmu byla co největší a aby skrze elektrodu mohla pronikat plynná fáze v dostatečném množství. [2]



Obr. 7 - Schematický řez pórovitou elektrodou a třífázové rozhraní [2]

Rozhraní mezi kapalinou a plynem lze stabilizovat několika různými způsoby, z nichž všechny jsou založeny na kapilárním efektu. Kapalina vzlíná úzkými póry elektrody, tlak plynu však zabraňuje kapalině vnikat do větších pórů (obr. 7). Elektrolyt má tak snahu vytvářet tenký smáčivý film na vnitřní straně elektrody. Reagující plyn, který je obtížně rozpustný v elektrolytu, může difundovat skrz tento film k povrchu elektrody, kde dochází k reakci plynu s kapalinou. [1] [2]

Elektrody v AFC jsou vyráběny jako vícevrstvé, zpravidla ze spékaného niklu s příměsí uhlíku, opatřené tenkou vrstvou platiny, která funguje jako katalyzátor. Nikl zvyšuje elektrickou vodivost elektrody. [2]

Na obou elektrodách vzniká elektrický potenciální rozdíl přibližně 1,2 V, který při zatížení článku obvykle poklesne na hodnotu 0,5 až 0,8 V. [3]

### Výhody AFC oproti PEM FC: [2] [6]

- Rychlejší odezva na změnu vnější elektrické zátěže (vyšší vodivost elektrolytu).
- Nízké pořizovací náklady (AFC je z dostupných materiálů, díky méně agresivnímu zásaditému prostředí je možno použít levnější materiály, mimo jiné alternativní neplatinové katalyzátory; levný elektrolyt).
- Není třeba složitý elektronicky řízený vodní management.
- Lepší chemická reakce na kladné elektrodě (pro AFC je limitní rychlost reakce na záporné elektrodě).

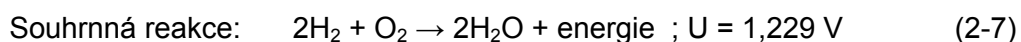
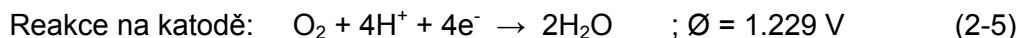
### Nevýhody AFC oproti PEM FC: [2] [6]

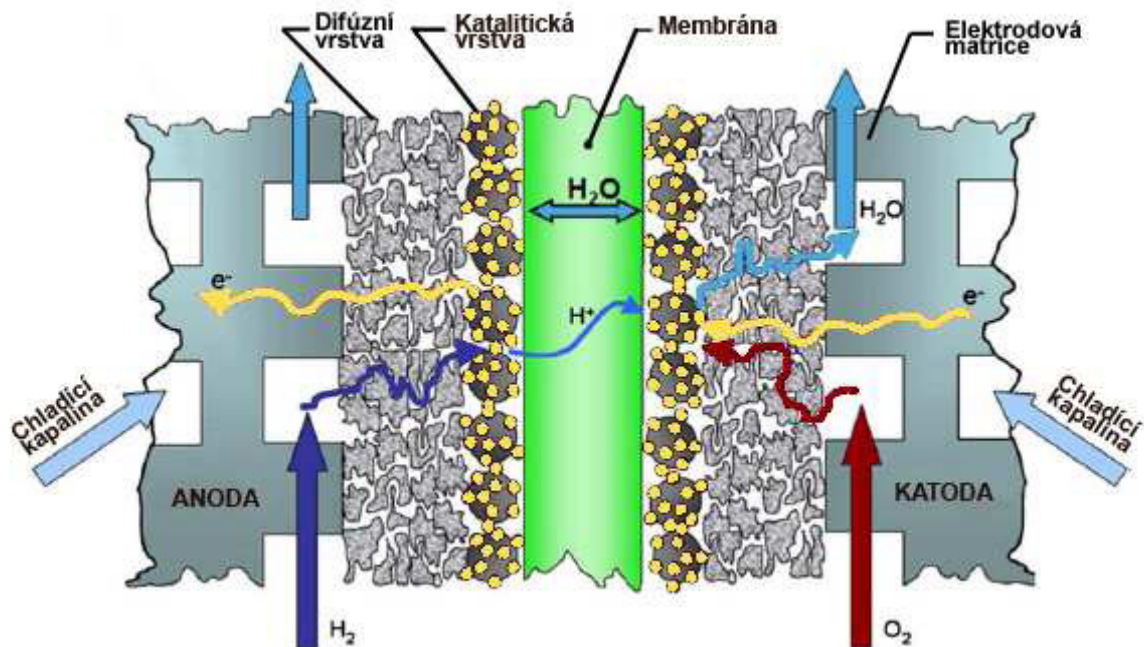
- Otrava (karbonizace) elektrolytu oxidem uhličitým CO<sub>2</sub> (nutnost používání čistého vodíku a kyslíku nebo častá pravidelná údržba – výměna elektrolytu).
- Nízký měrný objemový i hmotnostní výkon (nepříliš vhodné pro přenosné a mobilní aplikace).
- Kapalný elektrolyt (není příliš vhodné pro mobilní a přenosné aplikace).

## 2.2.2 Polymerní membránové palivové články

Elektrolyt je tvořen iontoměničovou membránou. Iontoměnič je polymer obsahující funkční kyselé nebo zásadité řetězce, které umožňují transport iontů. V současnosti převládá kyselá iontoměničová perfluorovaná membrána NAFION<sup>®</sup> firmy DuPont. [11] [15]

Palivo (vodík H<sub>2</sub>) přiváděné k anodě je ionizováno (viz rovnice 2-5). Ionty H<sup>+</sup> jsou iontoměničovou membránou přepravovány na katodu, kde reagují s okysličovadlem O<sub>2</sub> (viz rovnice 2-6). Membrána je pro elektrony neprůchozí, jsou nuceny obíhat vnějším obvodem, kde na elektrickém spotřebiči vykonávají užitečnou práci. [6] [7] [15]





Obr. 8 - Struktura PEM FC – princip, vodní management. [11] [16]

Polymerní membránové FC jsou tvořeny strukturou MEA (Membrane Electrode Assembly) – membránou, katalytickými vrstvami, difúzními vrstvami a elektrodovými maticemi (viz obr. 7). Elektrodové matrice slouží k odvodu/přísunu elektronů, paliva, oksyločvadla a produktů do chemických reakcí. Difúzní vrstva GDL (Gas Diffusion Layer) slouží k rovnoměrnému přísunu reaktantů ke katalytické vrstvě. V oblasti katalytické vrstvy dochází k samotným chemickým reakcím. [11]

#### Výhody PEM FC oproti AFC: [6] [11] [12]

- Nedochozí k otravě kyselého elektrolytu oxidem uhličitým  $\text{CO}_2$ .
- Vysoký měrný objemový i hmotnostní výkon (výhodné pro přenosné a mobilní aplikace).
- Elektrolyt v pevné fázi (možnost miniaturizace, vhodné pro mobilní a přenosné aplikace).
- Po překonání nevýhod potenciálně velmi nadějná technologie.
- Po úpravách může zpracovávat i jiné palivo než vodík – přechod na DMFC.

### Nevýhody PEM FC oproti AFC: [6] [11] [12]

- Cena (nejdražší položka je membrána NAFION; agresivní kyselý elektrolyt znemožňuje použití levnějších katalyzátorů).
- Složitý vodní management vyžadující pokročilejší stupeň řízení (článek je náchylný na přebytek vody vedoucí k "ucpání" katalytického prostoru, nedostatek zase k vysychání membrány a snížení iontové vodivosti).
- Kyselé elektrolyty mají pomalejší odezvu na změnu elektrické zátěže ve vnějším obvodu (způsobeno nižší vodivostí kyselého elektrolytu).
- Nižší životnost katalytické vrstvy (větší degradace působením kyselého prostředí).

Tab 1. Přehled perspektivních palivových článků [2] [6]

Druh	Nízkoteplotní			Středně- teplotní	Vysokoteplotní	
	AFC	PEM FC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	KOH	PEM	PEM	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pracovní teplota [°C]	20-100	20-80	20-130	170-250	600-650	800- 1000
Pohyblivý iont	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Elektrická účinnost [%]	45-60	40-60	40	38-45	45-60	50-65
Maximální výkon [kW]	~20	~250	~10	~50-400	~5000	~5000
Palivo	Čistý H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + CO	H <sub>2</sub> + CO
Využití	P, M, S, R	P, M, S, R	P, M	S	S	S

## 2.3 Členění palivových článků dle typu použití

Palivové články mají široký potenciál využití – od napájení malých přenosných zařízení, přes napájení dopravních prostředků a velké stacionární zdroje energie až pro napájení speciálních aplikací, zejména družic v kosmu.

### 2.3.1 Přenosné palivové články

Spadají sem napájecí moduly, které jsou člověkem přenositelné bez speciálních transportních prostředků. Přenosné FC se dále dělí na napájení přenosných přístrojů (např. notebooků, mobilních telefonů, digitálních fotoaparátů aj.) a přenosné napájecí zdroje (např. malé přenosné generátory, přenosné záložní zdroje, nabíječky akumulátorů aj.). Palivové články tedy mohou sloužit jako substitut baterií, akumulátorů a malých přenosných zdrojů energie. Jmenovitý výkon přenosných článků je v řádu desítek wattů, vhodné jsou zejména nízkoteplotní palivové články - AFC, PEM FC, DMFC. [2] [15]

Pro napájení přenosných aplikací má největší potenciál DMFC – dobíjení je možno výměnou zásobníku s kapalným metanolem, okysličovadlem může být kyslík ze vzduchu. [15] Méně vhodné jsou PEM FC s plyným palivem  $H_2$  a nejméně vhodné jsou AFC, protože vyžadují plyné palivo, plyné okysličovadlo (čistý  $O_2$  bez  $CO$  a  $CO_2$ ) nebo údržbu v podobě periodické výměny elektrolytu. [15] Na druhou stranu AFC vynikají nízkými pořizovacími náklady a nejvyšší rychlostí reakce na změnu elektrické zátěže.

### 2.3.2 Mobilní palivové články

Mezi mobilní použití patří takové aplikace, kdy zdroj energie je součástí pohyblivého (mobilního) celku nebo části zařízení, jedná se zejména o napájení dopravních prostředků. Vývoj se zaměřuje hlavně na pohonné jednotky silničních vozidel na bázi iontoměničových membrán (PEM FC, DMFC) s typickými výkony v řádu desítek kW, které jako palivo používají především plyný či zkapalněný vodík nebo metanol. V neprospěch AFC pro mobilní aplikace hovoří zejména nízký objemový a hmotnostní výkon těchto palivových článků. [9] [10] [15]

Ostatní aplikace mobilních palivových článků zahrnují široké spektrum od jízdních kol přes malé nákladní automobily, mikrobuses, až po speciální aplikace, jako např. výzkumné ponorky. [9] [10]

### 2.3.3 Stacionární palivové články

Stacionárními zdroji energie rozumíme takové, které se běžně nepřesouvají ani nejsou součástí mobilního zařízení. Spadají sem zejména velké stacionární zdroje energie – elektrárny, vyrovnávací elektrárny a velké záložní zdroje energie. Lze je použít jako zdroje

jak elektrické, tak tepelné energie s širokým rozsahem instalovaných výkonů v závislosti na předpokládaném využití a dané specifikaci. [2] [6]

Vysokoteplotní FC s rozsahem jednotek kilowattů jsou určeny jako výhradní zdroje energie pro zajištění dodávek elektrické energie a tepla do ucelených systémů, jako jsou byty a rodinné domy, nebo jako záložní zdroje energie většího rozsahu s využitím odpadního tepla. Články s výkonem v řádu desítek až stovek kW se využívají jako zdroje energie (většinou jako součást bivalentního systému) pro větší celky, například administrativní budovy, telekomunikační objekty, hotely či nemocnice. Typickým primárním palivem je zemní, příp. degazační plyn, který je nutné na vstupu do palivového článku reformovat na vodík. [2] [9]

Pro stacionární aplikace se používají zejména středněteplotní a vysokoteplotní palivové články, vhodné zejména do míst, kde je upotřebitelné i teplo. Z nízkoteplotních palivových článků ve stacionárním provedení se zhotovují téměř výhradně AFC, a to pro relativně malé výkony – například napájení bytových jednotek. [9] [12]

Velké stacionární regenerační jednotky by bylo možné využít i pro vyrovnávací elektrárny – v době celkového útlumu odběru elektrické energie by ji spotřebovaly na elektrolýzu vody (k akumulaci energie), v době spotřební špičky by do rozvodné sítě dodávaly elektrickou energii. Toto řešení by mělo mnohem vyšší akumulovanou výkonovou hustotu než běžně používané přečerpávací elektrárny.

Užití FC jako záložních zdrojů energie je problematické z důvodu dlouhé doby rozběhu a potřeby vstupní energie pro vysokoteplotní FC. Výhodnější je využít vysokoteplotní FC jako primární zdroj energie, který vyrábí elektrickou energii stále a pouze v době výpadku rozvodné sítě slouží jako místní záložní zdroj elektrické energie. AFC by teoreticky mohly sloužit jako čistě záložní zdroj energie, nepotřebují velké aktivační energie ani velké rozběhové časy. Překlenovací čas mezi výpadkem rozvodné sítě a rozběhem AFC by přesto bylo nutno pokrýt jiným záložním zdrojem, například superkondenzátory.

### **2.3.4 Speciální palivové články**

V současnosti NASA vyvíjí typ palivových článků, které umožňují i opačný proces (elektrolýzu) a fungují tak jako akumulátory elektrické energie pro dobu, kdy se družice nachází ve stínu Země a nefungují její sluneční kolektory. Tento typ článků se nazývá regenerační. [2] [10]

## 3 Alkalický palivový článek

V kapitole 2.2.1 proběhlo základní seznámení s vodíkovými palivovými články s tekutým alkalickým elektrolytem (AFC).

Cílem této kapitoly bude podrobněji se seznámit s AFC s částečným využitím metodiky TRIZ (rus. Теория решения изобретательских задач [19]).

### 3.1 Model komponent AFC

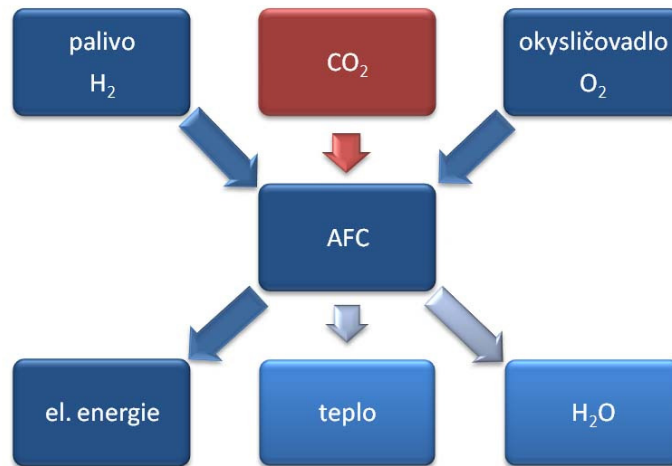
V prvním kroku je třeba stanovit významná vnější působení na zkoumaný objekt. AFC chemickými reakcemi přeměňuje **palivo  $H_2$**  a **okysličovadlo  $O_2$**  na **produkt  $H_2O$** , přičemž generuje **teplo** a užitečnou **elektrickou energii**. Výrazně negativně na AFC působí  **$CO_2$** , který významně degraduje (karbonizuje) zásaditý elektrolyt. Schéma vazeb mezi zkoumaným objektem a okolím ukazuje obr. 9.

#### 3.1.1 Soupis prvků modelu palivového článku a jeho okolí

- Prvky nadsystému:
  - o **Elektrický obvod** – je to obráběný prvek, palivový článek do elektrického obvodu dodává elektrickou energii (tab. 1 viz E1, G1).
  - o **Palivo  $H_2$ , Okysličovadlo  $O_2$**  – jsou to prvky nadsystému, které se musí do palivového článku dodat, aby mohl palivový článek plnit hlavní funkci – napájet elektrický obvod.
  - o  **$CO_2$**  – může být součástí okysličovadla (vzduch), paliva nebo může pronikat z okolního vzduchu. Degraduje elektrolyt dle rovnice 2-4.
- Hlavní prvky (hlavní funkcí AFC je napájení vnějšího elektrického obvodu, hlavními prvky zkoumaného objektu tedy jsou anoda a katoda.):
  - o **Katoda** – probíhá zde reakce dle rovnice 2-1
  - o **Anoda** – probíhá zde reakce dle rovnice 2-2
- Sekundární prvky:
  - o **Elektrolyt** – elektricky izoluje katodu od anody, umožňuje přesun iontů od katody k anodě.



- **Klec** – ochranný obal palivového článku, který jednotlivé komponenty drží pohromadě. Mimo jiné drží hlavní prvky katodu a anodu. Pro zjednodušení byla v modelu jako klec označena soustava prvků: kryt anody, kryt katody, elektrodový rám, držák anody, držák katody, těsnění 4ks a šroubové spoje 4ks (viz obr. 17).



Obr. 9 - Schéma závislostí mezi AFC a prvky nadsystému

### 3.2 Model funkcí AFC

Tab 2. Maticový zápis funkčního modelu FC znázorněného na obr. 10

		1	2	3	4	5	6	7	8
		El. obvod	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Klec	Katoda	Elektrolyt	Anoda
A	El. obvod	-	-	-	-	-	-	-	-
B	O <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	<i>reaguje</i>	-	-
C	H <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	<i>reaguje</i>
D	CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	<i>degraduje</i>	-
E	Klec	-	<i>vede</i>	<i>vede</i>	<i>drží</i>	-	<i>drží</i>	<i>drží</i>	<i>drží</i>
F	Katoda	<i>napájí</i>	<i>drží</i>	-	-	-	-	<i>dodává OH</i> <i>drží</i>	-
G	Elektrolyt	-	-	-	-	-	<i>izoluje</i> <i>chladí</i>	-	<i>dodává OH</i> <i>izoluje</i> <i>chladí</i>
H	Anoda	<i>napájí</i>	-	<i>drží</i>	-	-	-	<i>ředí</i>	-

Funkce palivového článku (fialová – hlavní funkce, modrá - sekundární funkce (působení na hlavní prvky), černá – ostatní kladné (přínosné) vazby, oranžová – vazba odstraňující nebo zmírňující nežádoucí efekt, červená – nežádoucí vazba, kurzívou nedostatečně plněná funkce, tučná – předimenzovaná funkce):

B6 – kyslík reaguje na katodě dle rovnice (2-2);

C8 – vodík reaguje na anodě dle rovnice (2-3);

D7 – CO<sub>2</sub> degraduje elektrolyt tvořený KOH;

E2 – klec vede kyslík a přivádí jej ke katodě;

E3 – klec vede vodík a přivádí jej k anodě;

E4 – klec drží vzdušný CO<sub>2</sub> mimo dosah elektrolytu

E6 – klec drží katodu;

E7 – klec drží elektrolyt, zabraňuje jeho šíření mimo vymezený prostor;

E8 – klec drží anodu;

F1 – katoda napájí elektrický obvod, parametrem je výkon, který je dán součinem elektrického proudu tekoucího obvodem a elektrickým napětím mezi katodou a anodou;

F2 – katoda drží kyslík, odděluje jej od elektrolytu;

F7 – katoda drží elektrolyt, odděluje jej od plynové části;

F7 – reakce na katodě (2-2) dodává ionty OH<sup>-</sup> do elektrolytu;

G6, G8 – elektrolyt elektricky izoluje katodu od anody;

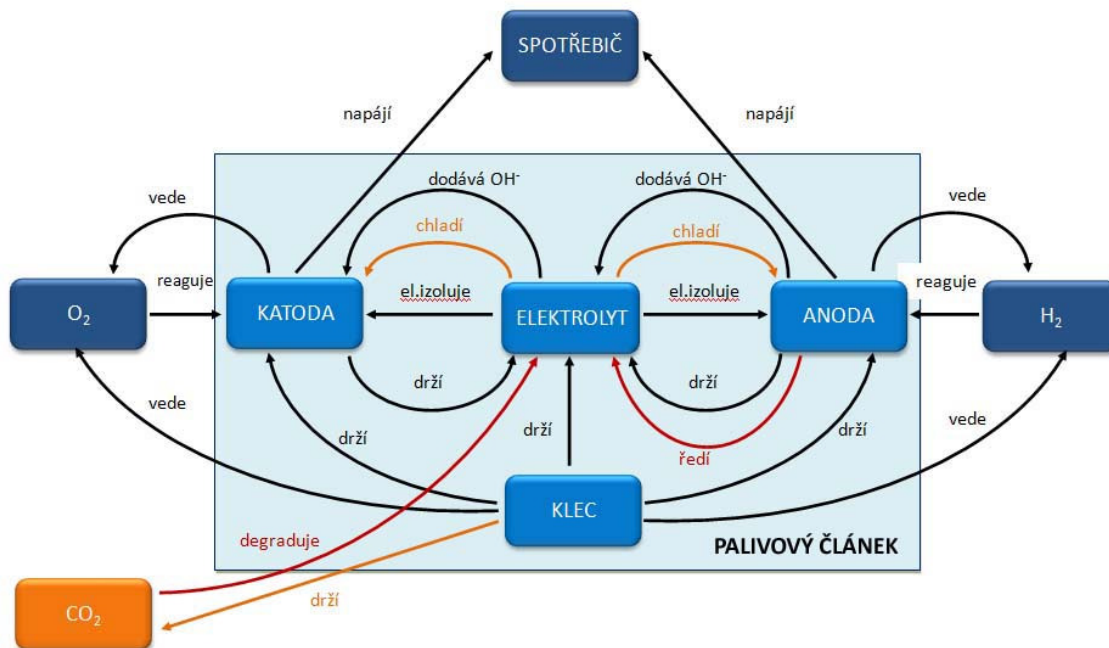
G6, G8 – elektrolyt ochlazuje elektrody, jež se mírně zahřívají probíhajícími chemickými reakcemi;

G8 – elektrolyt dodává ionty OH<sup>-</sup> do reakce probíhající na anodě;

F1 – anoda napájí elektrický obvod, parametrem je výkon, který je dán součinem elektrického proudu tekoucího obvodem a elektrickým napětím mezi katodou a anodou;

F3 – anoda drží vodík, odděluje jej od elektrolytu;

H7 – reakce na anodě dle rovnice (2-3) ředí elektrolyt vznikající vodou.



Obr. 10 - Funkční model AFC

### 3.2.1 Modely elektrod AFC

V této práci se zabývám konstrukčním řešením elektrod na nosiči z niklové sítěky a plnivem z uhlíku a to zejména:

- elektrodou s oddělenou difúzní a katalytickou vrstvou (dále jen elektroda s ODK), funkční schéma viz obr. 11,
- elektrodou se společnou difúzní a katalytickou vrstvou (dále jen elektroda se SDK) - funkční schéma viz obr. 12.

**Katalytická vrstva** – Jedná se o hlavní prvek elektrody, probíhají zde na třífázovém rozhraní chemické reakce, které plní hlavní funkci AFC – dodávají do vnějšího elektrického obvodu elektrickou energii. Tvoří ji katalytická směs spojená pojivem.

**Difúzní vrstva** (někdy také GDL - Gas Difussion Layer) – Plní sekundární funkci tím, že k hlavnímu prvku (katalytické vrstvě) zajišťuje rovnoměrný přísun plynu a dochází zde k transportu elektronů mezi sběrnou sítčkou a katalytickou vrstvou. Difúzní vrstvu tvoří uhlík držený pojivem. Ve variantě SDK obě funkce difúzní vrstvy přebírá katalytická vrstva, tím že

sama katalytická vrstva zprostředkovává rovnoměrný přísun reaktantů do chemicky aktivní oblasti třífázového rozhraní a zároveň zajišťuje přísun/odběr elektronů do/ze sběrné sítě.

**Sběrná síťka** – dodává (anoda) / sbírá (katoda) elektrony do/z vnějšího elektrického obvodu a pomáhá je rovnoměrně dodávat / přivádět do chemických reakcí. Sběrná síť tvoří kostru elektrody, která nese zbývající vrstvy elektrody.

**Oddělující vrstva** – tvoří ji tenký nástřík, který je propustný pro plynný reaktant, ale nepropustný pro kapalinu, a tím drží elektrolyt uvnitř článku.

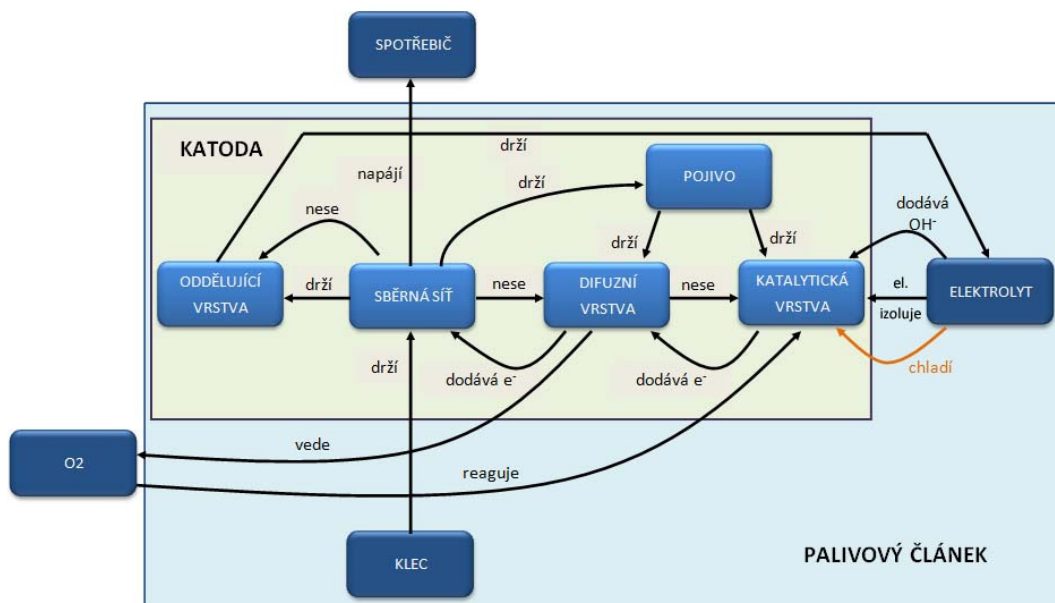
**Pojivo** – Tvoří pevnou matici, která zaručuje soudržnost jednotlivých vrstev a zároveň pojí vrstvy k sobě.

#### **Parametry výroby, ovlivňující vyrobenou elektrodu (kurzívou méně podstatné):**

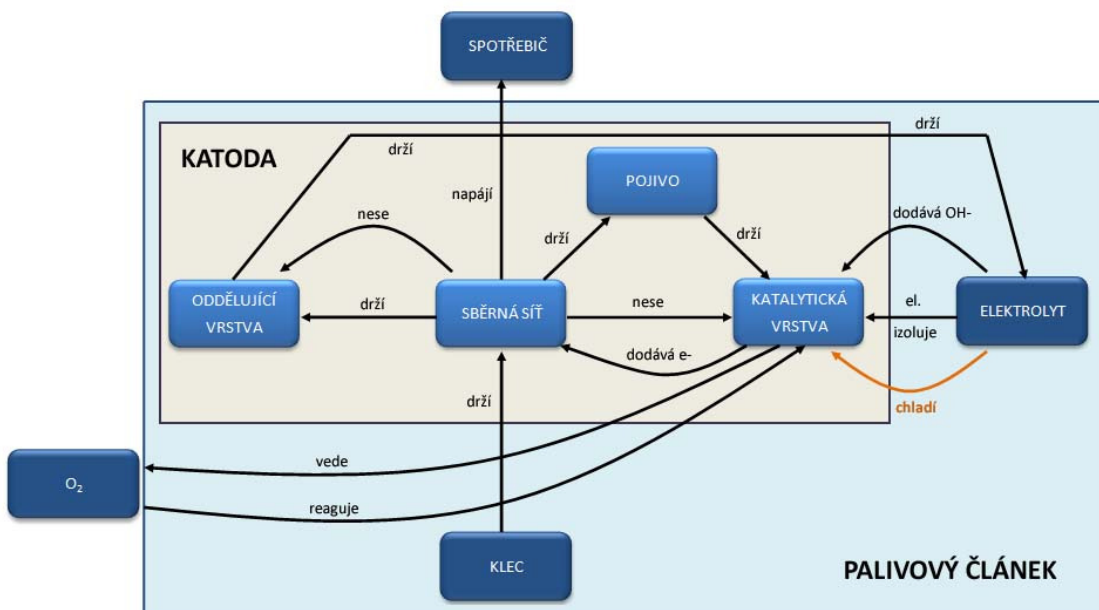
- Konstrukční provedení elektrody
- Typ katalytické směsi
- Typ a množství pojiva
- Typ a množství ředidla a případných dalších modifikujících látek
- Tlakový a teplotní profil lisování a jejich vzájemná korelace
- Celistvost elektrody
- Parametry oddělující vrstvy
- *Parametry sběrné sítě*

#### **Důležité výstupní parametry elektrody:**

- Elektrické parametry
  - o Použitelnost jako anoda / katoda
  - o V-A charakteristika (závislost proudové hustoty na napětí)
  - o Maximální výkon a optimální elektrická zátěž elektrody
- Ekonomické parametry (cena výroby)
  - o Náklady na suroviny, výrobu, provoz a likvidaci.
  - o Doba života, míra degradace



Obr. 11 - Schéma vazeb prvků elektrody s ODK.



Obr. 12 - Schéma vazeb prvků elektrody se SDK.

Hodnota technického objektu H je přímo úměrná souhrnu užitečných funkcí  $\Sigma F$  a nepřímo úměrná souhrnu nákladů  $\Sigma N$  a souhrnu generovaných problémů  $\Sigma P$ :

$$H = \Sigma F / (\Sigma N * \Sigma P) \quad (3-1)$$

Užitečnou funkcí AFC je primárně dodávaný elektrický výkon, teoreticky po zařazení kogenerační jednotky využívající odpadní teplo také dodávaný tepelný výkon.

Na křivce života se AFC nacházejí těsně před vrcholem funkčnosti nebo za vrcholem funkčnosti – hodnota technického systému se zvyšuje hlavně snižováním nákladů.

Cílem této práce je zvýšení hodnoty AFC razantním snížením nákladů a to náhradou drahého platinového katalyzátoru mnohem levnějším a běžně dostupnými katalyzátory na bázi  $MnO_x$ . Dále k použití plniva z uhlíkových sazí typu Chezacarb A od výrobce Unipetrol RPS s. r. o. [23] (dále jen Chezacarb A nebo ChezA), které ve výrobním procesu nepotřebuje takový energetický výdej jako spékání niklu. Negativním dopadem inovace je snížení životnosti elektrod a zatím i podstatné snížení funkčnosti (plošné proudové a výkonové hustoty FC).

O pozitivní inovaci se bude jednat teprve, až přídavek hodnoty technického systému snížením nákladů převýší úbytek hodnoty snížením funkčnosti (plošné výkonové hustoty a životnosti).

## 4 Návod výroby elektrod a postupu měření

Při předchozích experimentech [1] se ukázalo, že elektrody se SDK mají lepší elektrické vlastnosti než elektrody s ODK (s lisovanou difúzní vrstvou a katalytickou vrstvou nanesenou nástřikem) - viz obr. 13, 14. Další experimenty budou zaměřeny hlavně na zdokonalení výroby elektrod se SDK.

Nevýhodou tohoto řešení je vyšší spotřeba katalytického materiálu a snížení katalytické účinnosti (ne všechen katalytický materiál se nachází na třífázovém rozhraní a účastní se chemických reakcí), což ale u alternativních levných katalyzátorů ( $\text{MnO}_x$  + dopant) není z ekonomického hlediska problém.

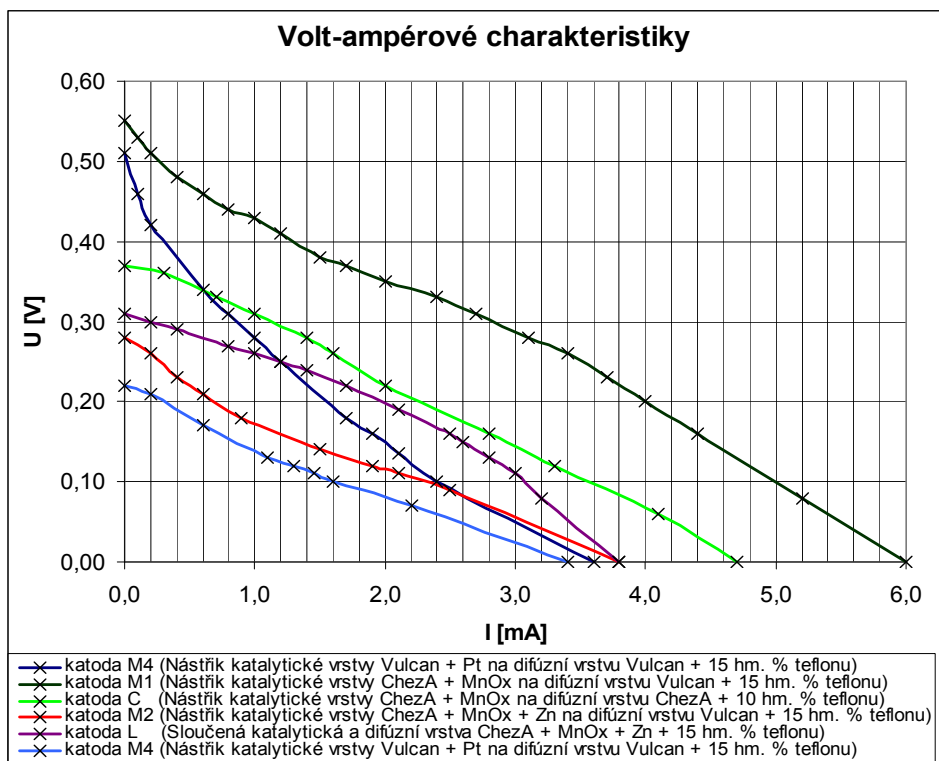
Z předchozích experimentů [1] taktéž vyplývá, že elektrody vytvořené z uhlíku typu Vulcan® XC72R od firmy CS CABOT [24] (dále jen Vulcan) mají lepší mechanické vlastnosti než elektrody z uhlíku typu Chezacarb A, ale horší elektrické vlastnosti (pravděpodobně vlivem nižší pórovitosti). Dále se tedy budu zabývat spíše plnivem uhlíkových sazí Chezacarb A, které podávaly lepší elektrické výsledky a jsou levnější. Předchozí experimenty [1] a [12] také ukázaly, že uhlíkové saze Chezacarb B nejsou vhodné ani pro katalytickou [12] ani pro difúzní [1] vrstvu.

Zamezení vzniku prasklin a zlepšení mechanických vlastností (pevnosti a spolehlivosti) může být dosaženo zvýšením podílu pojiva a snížením podílu ředidel. Dle dosavadních pokusů vyplynulo, že mechanické vlastnosti mají vliv nepřímou úměrou na elektrické vlastnosti, experimenty bude třeba stanovit optimum, kdy elektroda má co nejlepší elektrické vlastnosti a uspokojivé mechanické vlastnosti.

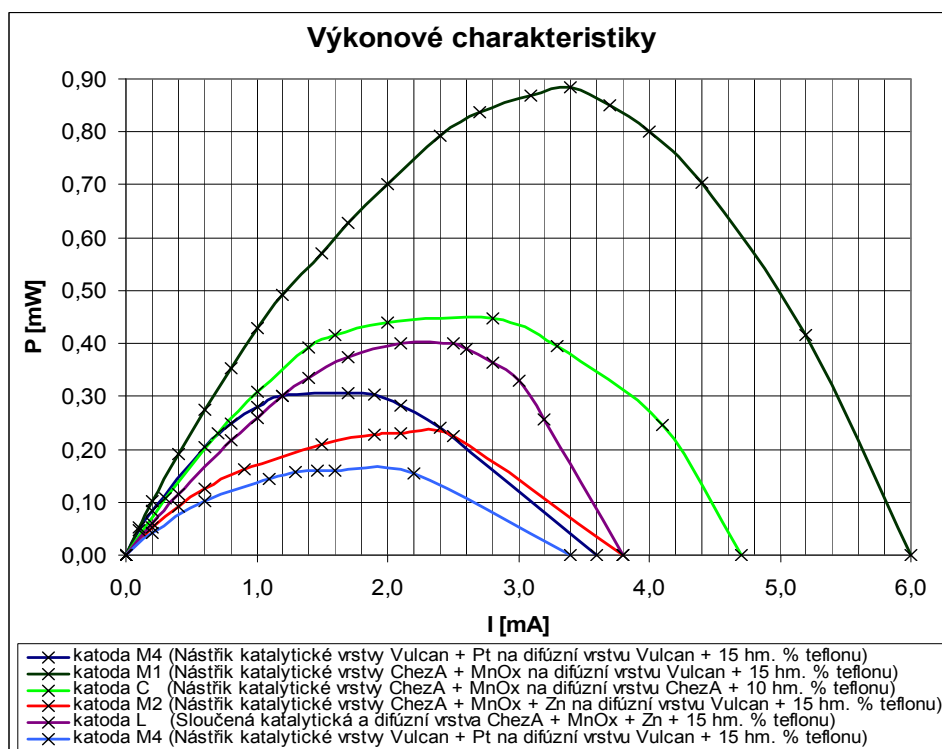
### 4.1 Problémy dosavadních postupů

Předchozí měření [1] byly zatíženy zejména chybou degradace referenční anody, která byla pro všechny měření totožná. Referenční katoda (na obr. 13, 14 vzorek M4) tvořila první a poslední měření, obě měření by v ideálním případě měla být shodná. Ale nebylo tomu tak, což indikuje degradaci referenční anody.

Aby se daná chyba v příštích měřeních neopakovala, nebo aby měla alespoň nižší vliv na měření, je nutno vyrobit časově stabilnější elektrody nebo pro každou katodu mít novou anodu se stejnými elektrickými vlastnostmi. Je tedy nutno zajistit kontrolu a řízení co nejvíce důležitých parametrů výrobního postupu.



Obr. 13 - V-A charakteristiky proměřených kladných elektrod. [1]



Obr. 14 - Výkonové charakteristiky proměřených kladných elektrod. [1]



Zásadní nedostatek používaného lisu Carver Inc., No. 3851-O spočívá v ručním pohonu, který není schopen zaručit stále stejnou časovou závislost lisovací síly a teploty v lisované oblasti a vzájemné posunutí těchto charakteristik. U ručního lisu s pákovým ovládáním dochází k nerovnoměrnému cyklickému přerušování zdvihu stolu a tím i k unikátním lisovacím podmínkám pro každé lisování (přestože jsou zachovány počáteční a koncové parametry teploty, tlaku a doby lisování).

Výsledné proudové hustoty z předchozích experimentů byly řádově 100x nižší než hodnoty očekávané. Cílem dalších pokusů bude zvýšit proudovou hustotu elektrodového systému a jeho dobu života.

#### **4.1.1 Problémy se změnou objemu při odpařování ředidel**

Elektrody se vyrábí lisováním pasty, která se skládá z katalytické směsi (uhlík + katalyzátor), pojiva (PTFE) a ředidel (destilovaná voda + etylalkohol / IPA). Ředidla zaručují tekutost o dané viskozitě, ale nejsou součástí výsledné nalisované elektrody. Odpaření ředidel s sebou nese změnu objemu, která se projeví:

a) Zmenšením tloušťky výsledné vrstvy oproti nanesené vrstvě. Opravu svislého smrštění lze provést korekcí výšky nanesené pasty.

b) Zmenšením plochy výsledné vrstvy oproti nanesené vrstvě. Horizontální smrštění se projevuje vznikem nežádoucích prasklin, popřípadě úplnou destrukcí nanášené vrstvy při lisování za tepla.

Pro úspěšnost a opakovatelnost výroby celistvé elektrody je vhodné množství ředidel v pastě omezit na nezbytné minimum. Objem ředidel v pastě před lisováním se stanoví vážením. Přestože viskozita je klíčová vlastnost pro nanášení pasty, použití viskozimetrů není vhodné z důvodu malého množství pasty vyráběné pro laboratorní účely.

Nevýhodou snižování množství ředidel před lisováním je snižování pórovitosti výsledné elektrody a tím i nižší prostupnosti pro plynné reaktanty. Parametr objem ředidel v pastě před lisováním je tedy fyzikální rozpor, u něhož je třeba experimentálně najít optima nebo překonat rozpor významnou inovací.

Není možno zaručit pórovitost elektrod s různými katalytickými materiály stejným hmotnostním zastoupením ředidel, neboť různé katalytické směsi tvoří různé póry. Na pórovitost má zásadní vliv i typ katalytické směsi, látky s různou hustotou mohou mít jiné vnitřní uspořádání. Bude nutno pokusy pro každou katalytickou směs vyzkoušet a určit minimální množství ředidla, které stačí na to, aby pasta měla vhodnou viskozitu pro nanášení. Snížení potřeby ředidel lze dosáhnout omezením / vynecháním ultrazvukového propírání.

#### 4.1.2 Pórovitá elektroda

Elektrody potřebují vhodnou pórovitost a velikost pór v elektrodě, aby byl zajištěn kontinuální přísun plynných reaktantů do katalytické oblasti v dostatečném množství. Vhodná pórovitost může zvětšit plochu třífázového rozhraní (viz obr. 7) a tím i účinnou katalytickou oblast a výkonovou hustotu elektrody. Při výrobě SDK / GDL lze složení pasty rozšířit o složku, která ve výsledku zvětší pórovitost elektrody.

##### **Principy tvorby pórů:**

a) Princip mizící přídavné pevné nebo kapalné látky – přídavná látka ohřevem vysublimuje nebo se rozpustí v neagresivních těkavých rozpouštědlech, uvolněný prostor vytvoří póry. Tento princip mohou zastat i ředidla, která se během lisování odpaří. Nevýhodou tohoto řešení jsou tlakové síly, které mohou porušit celistvost lisované vrstvy. Proto je nutno zvolit optimální množství odpařitelných složek.

b) Princip pěny - přídavná látka (pěnotvorné činidlo) by póry vytvořila principem povrchového napětí tekutých složek pasty. Nevýhodou je omezení lisovací síly a teploty a nebezpečí chemického znečištění.

e) Princip pórotvorného základního materiálu, který sám o sobě tvoří (např. slinutý nikl) nebo je tvořen pórovitou strukturou. I uhlíkové saze jsou pórovité, vhodným výběrem sazí lze dosáhnout vhodné pórovitosti a velikosti pórů.

f) Princip mezizrnové pórovitosti – póry vzniknou v mezerách mezi zrny základního materiálu s hrubými nepravidelnými zrny. Nevýhodou tohoto řešení je nízká dosažitelná plocha třífázového rozhraní.

g) Princip přilnavosti / odpudivosti – efektivní pórovitost a velikost pórů ovlivňuje i jejich přilnavost / odpudivost vůči elektrolytu / plynným reagentům. Tento princip se

uplatňuje vždy, PTFE [20] pojivo i uhlíkové saze jsou hydrofobní, řešení by mohlo být jiné, hydrofilní pojivo (například Polyvinylalkohol PVA, který má ovšem nevýhodu proměnlivých vlastností v závislosti na množství polyvinylacetátových skupin [21]).

h) Princip kombinace – v reálu výsledná pórovitost a velikost pórů bude dána více než jedním dílčím principem.

Aby elektrody měly podobnou pórovitost a velikost pórů, je nutno používat stejný typ a následnou úpravu sazí, objem ředidel, objem a typ pojiva, teplotní a tlakovou časovou závislost lisování a vzájemnou korelaci mezi nimi.

Stejného lisovacího tlaku se docílí, když lisovací síla bude působit na stejnou plochu. Stejně plochy u různých elektrod se docílí při nanášení pasty přes šablonu s definovanou plochou.

## 4.2 Postup výroby elektrody

Výroba elektrody sestává z několika kroků. Prvním krokem je příprava katalytické směsi, kterou tvoří plnivo (uhlík) a navážky katalyzátorů dle tab. 3. Ve druhé fázi se z katalytické směsi vytvoří přidáním ředidel (destilovaná voda a IPA) a PTFE [20] pojiva pasta, která se nanese na sběrnou síťku a za tepla nalisuje. V posledním kroku se provede nástřik oddělovací vrstvy (PTFE). [1]

**Tab 3. Hmotnosti navážek pro jednotlivé vzorky katalytických směsí [1] [3]**

Označení směsi	Navážky		
	č. 1	č. 2	č. 3
C + katalyzátor + dopant	č. 1	č. 2	č. 3
C + Pt (20 hm%)	1 g C	0,555 g H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	-
C + MnO <sub>x</sub> (10%)	1 g C	1,46 g KMnO <sub>4</sub>	-
C + MnO <sub>x</sub> (10%) + Mn (10%)	1 g C	1,46 g KMnO <sub>4</sub>	2,09 g Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
C + MnO <sub>x</sub> (10%) + Zn (10%)	1 g C	1,46 g KMnO <sub>4</sub>	1,06 g Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C + MnO <sub>x</sub> (10%) + Mg (10%)	1 g C	1,46 g KMnO <sub>4</sub>	2,14 g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
C + MnO <sub>x</sub> (8%)	1 g C	0,80 g KMnO <sub>4</sub>	-
C + MnO <sub>x</sub> (20%)	1 g C	3,28 g KMnO <sub>4</sub>	-
C + MnO <sub>x</sub> (30%)	1 g C	5,62 g KMnO <sub>4</sub>	-
C + MnO <sub>x</sub> (35%)	1 g C	7,06 g KMnO <sub>4</sub>	-
C + MnO <sub>x</sub> (40%)	1 g C	8,74 g KMnO <sub>4</sub>	-

## 4.2.1 Postup přípravy katalytického materiálu MnO<sub>x</sub> + dopant

Pro lepší srovnávání výsledků od různých autorů se často pro porovnávání účinnosti katalyzátorů volí 10% molárního množství, tj. aby na 9 molů uhlíku připadal 1 mol Mn a 1 mol případného dopantu [5]. Podrobnější postup výpočtů viz [1], str. 29 až 31.

Jemně mletý uhlík se v magnetické míchačce rozptýlí v destilované vodě a přidá se případný dopující prvek. Suspenze se uvede do varu, za stálého míchání je kapátkem postupně přidán vodný roztok KMnO<sub>4</sub>. Během dalších 10 minut varu proběhne redukce KMnO<sub>4</sub> na uhlíkových sazích dle níže uvedené rovnice (4-1). [2]



Čtyřnásobnou dekantací se ze směsi odstraní podstatná část rozpustných nežádoucích produktů (pokud jeden stupeň dekantace obmění alespoň 90% roztoku, po čtvrtém stupni se koncentrace vedlejších produktů sníží 10 000x). Nakonec je katalytická směs filtrována a vysušena.

## 4.2.2 Příprava katalytického materiálu Pt

V prvním kroku přípravy platinové katalytické vrstvy se smíchá destilovaná voda a IPA v poměru 2:1. Do vzniklé směsi se přidají uhlíkové saze Vulcan a kyselina chloroplaticitá H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Je zvolen takový poměr mezi H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> a C, aby katalyzátor Pt ve vzorku tvořil 20 hm% [1] [4]. Navýšení z 10 hm% na 20 hm% je z důvodu zlepšení elektrických vlastností referenčních elektrod.

Suspenze se důkladně promíchá v ultrazvukové pračce a následně se důkladně vysuší. Vzniklý uhlíkový prášek s rovnoměrně rozptýlenou H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> se vloží do pece s ochrannou atmosférou, kde za teploty 400 °C dojde k rozložení H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> a deponování platiny na Vulcan (viz Tab. 2). [1] [3]

**Tab 4. Stupně tepelného rozkladu roztoku H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [3]**

Teplota [°C]	Reakce
82,3	odpaření IPA
100,0	odpaření H <sub>2</sub> O
160,0	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> → PtCl <sub>4</sub> + 2HCl
300,0	PtCl <sub>4</sub> → PtCl <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>
350,0	PtCl <sub>2</sub> → Pt + Cl <sub>2</sub>

Stupně tepelného rozkladu  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  probíhají dle tab. 4 [3]. Chlorovodík HCl a chlor  $\text{Cl}_2$  jsou plyny, ze směsi se samovolně uvolní [4]. Při 400 °C by již měla být platina kompletně vyloučena na uhlíku [12]. Je nutno vizuálně ověřit, zda se platina místo na uhlíku nevyloučila na keramické nádobě [11]. Nádoby s defektem glazury jsou nevhodné [12]. [1]

Rozklad platiny ve vzduchové atmosféře má nevýhodu, že mohou vznikat oxidy platiny  $\text{PtO}_x$ . Tento zjednodušený postup je však technologicky i ekonomicky výhodnější než tepelné žíhání v inertní atmosféře, jenž by vzniku  $\text{PtO}_x$  zamezila. [1] [3]

### 4.2.3 Lisování společné difúzní a katalytické vrstvy

Sběrná síťka se odmastí v 3 % roztoku kyseliny dusičné  $\text{HNO}_3$ . Promíchá se katalytická směs, pojivo a ředidla ( $\text{H}_2\text{O}$  + IPA) v ultrazvukové pračce. Množství ředidla se zvolí takové, aby došlo k dokonalému promíchání. Vznikne suspenze, která se vysušuje do stavu konzistence husté pasty. Pasty se stěrkou nanáší přes šablonu o definované tloušťce na navlhčenou sběrnou síťku a následně se lisuje za tepla.

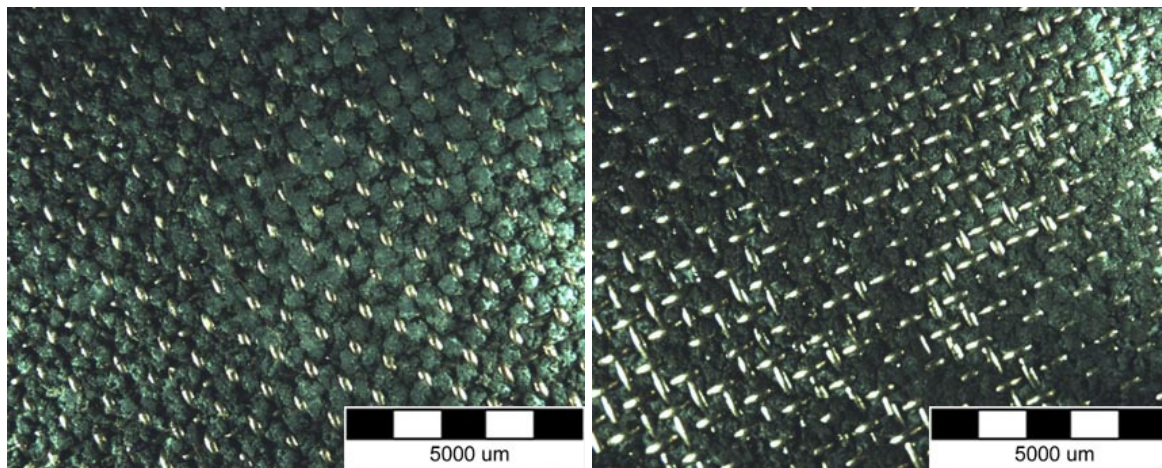
Předchozími pokusy [1] byly určeny vhodné parametry lisování - lisovací tlak  $p \sim 3$  až 4 MPa působící 20 min při teplotě  $\tau > 150$  °C; tloušťka elektrod  $h < 1,2$  mm. Měla by vzniknout konzistentní, odolná a ohebná vrstva.

### 4.2.4 Nanášení oddělovací vrstvy

Oddělovací vrstva vznikne sprejováním  $\sim 1$  ml 3% suspenze PTFE. Po zaschnutí by měla vzniknout vrstva PTFE, průchozí pro plynné reaktanty, ale nikoli pro elektrolyt. [1]

Nanášení oddělovací vrstvy lze vynechat, pokud difúzní vrstva zadržuje elektrolyt, v takovém případě ale není plně využito potenciál tloušťky elektrody pro zvýšení plochy třífázového rozhraní.

Na obr. 15 vlevo je ukázka pod optickým mikroskopem příliš silné oddělovací vrstvy, která zamezuje prostupu reaktantů. Na obr. 14 vpravo je ukázka oddělovací vrstvy, která by neměla omezovat vstup reaktantů do katalytické oblasti.



Obr. 15 - Oddělovací vrstva (vlevo špatně, vpravo správně)

#### 4.2.5 Nástřik katalytické vrstvy

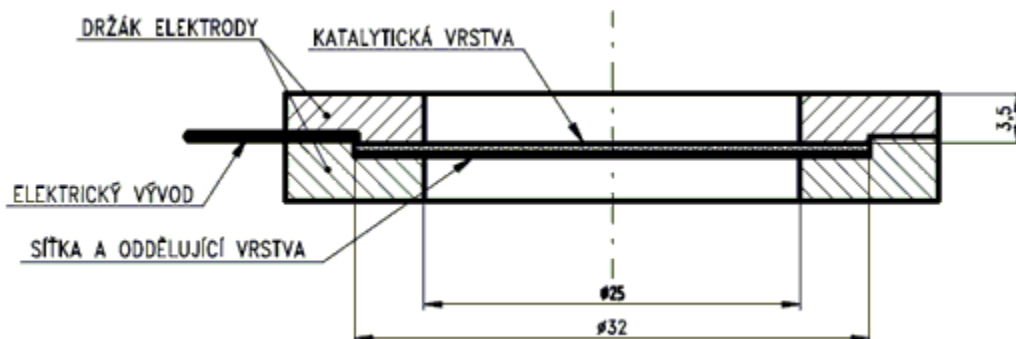
Pokud se nepodaří vytvořit referenční Pt elektrodu se SDK, je možno ji vyrobit jako elektrodu s ODK. Difúzní vrstva se nalisuje dle bodu 4.2.3, místo katalytické směsi se použijí pouze uhlíkové saze Chezacarb A. [1]

Pro tvorbu tekuté katalytické směsi (inkoustu) se použije stejných poměrů složek směsi uvedených v postupu pro nanášení na rotační diskovou elektrodu (RDE) dle práce Doc. Ing. Vítězslava Nováka PhD. [4], množství ředidel se použije desetinové pro vyšší produktivitu práce. V ultrazvukové pračce se smíchá 100 mg katalytické směsi s 6 ml H<sub>2</sub>O a s 3 ml etanolu. Přidá se 20  $\mu$ l 60% emulze PTFE a opět důkladně promíchá. Vzniklý inkoust se na difúzní vrstvu elektrody sprejuje, nanesená vrstva se nechá vyschnout. Nástřik se několikrát opakuje. Etanol má oproti IPA menší molekuly a lepší vzlínavost, pro nanášení sprejovací pistolí je vhodnější. [1] [4]

### 4.3 Měření elektrických vlastností elektrod AFC

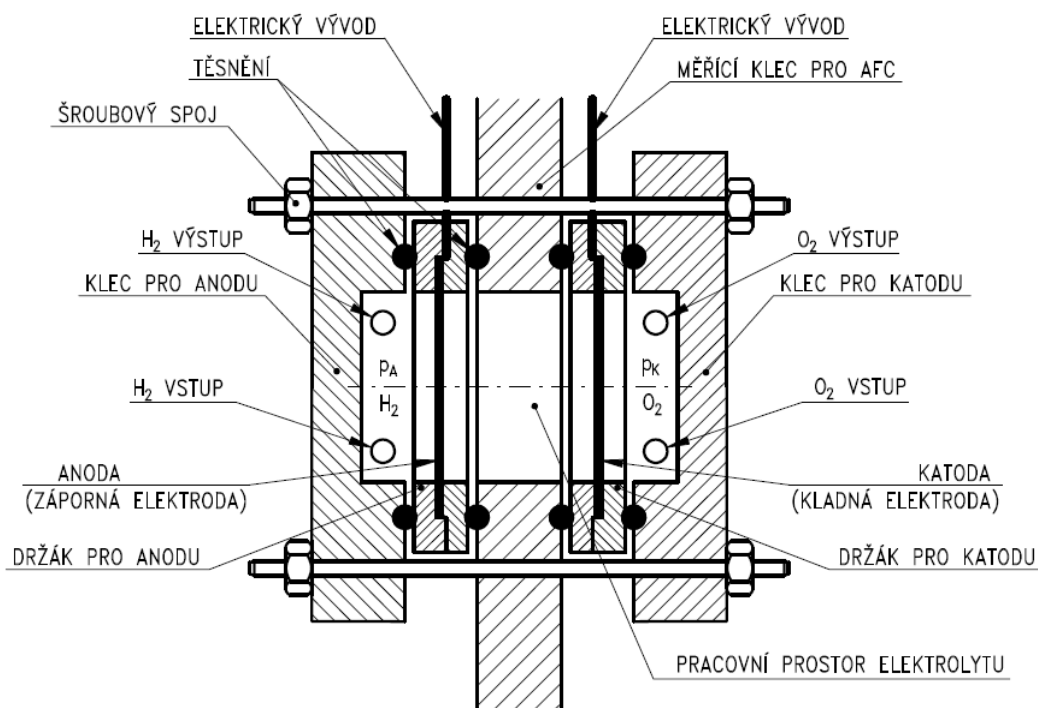
Vyrobené elektrody se podrobí měření volt-ampérové (V-A) [5] a výkonové charakteristiky [5] v měřicí kleci QUICKCELL QC200 od firmy Astris Energi [22]. Cílem bude porovnat účinnost elektrod s různou konstrukcí a různými katalyzátory a možnost srovnat

tyto účinnosti s účinnostmi katalyzátorů změřených pomocí rotační diskové elektrody RDE a rotační diskové elektrody s prstencem RDE/P.



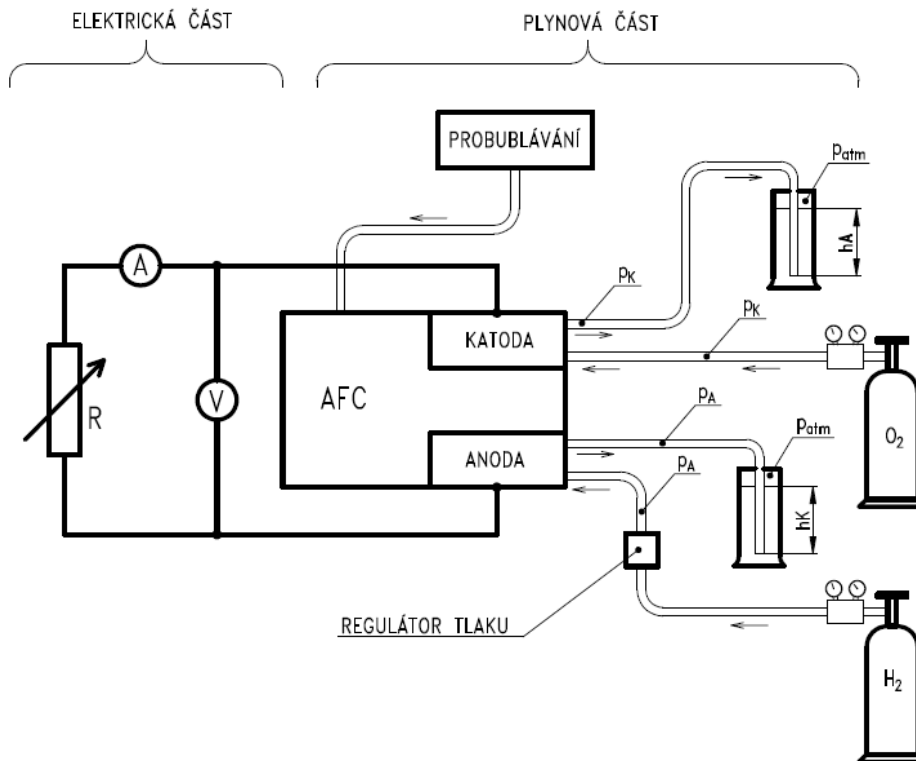
Obr. 16 - Držák elektrody

Elektrody se vystřihnou podle tvaru elektrodového držáku (obr. 19), ponechá se pás, který po očištění poslouží jako kontakt. Pro každé měření představuje jeden elektrodový pár katoda-anoda, který je 4 šroubovými spoji připevněn k měřicí kleci, viz obr. 17. [1]

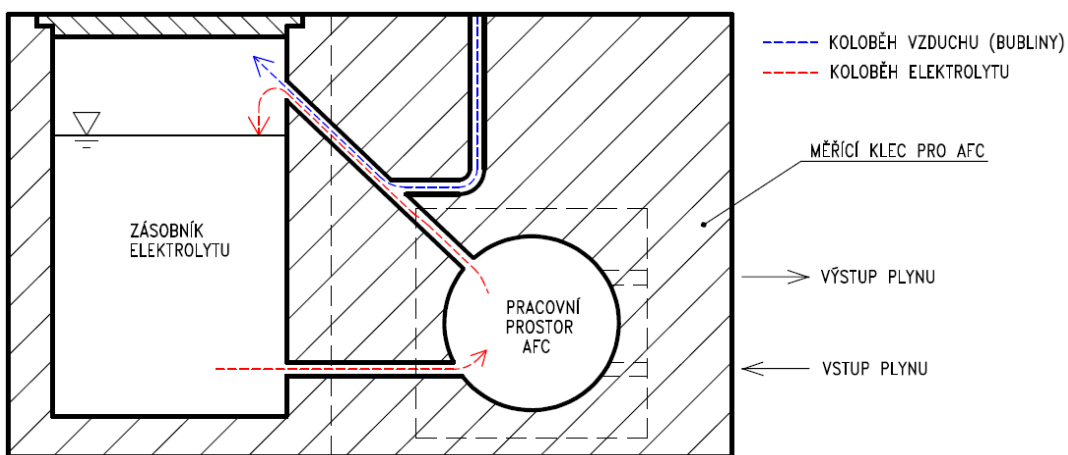


Obr. 17 - Sestavení AFC – příčný řez pracovním prostorem. [1]

Do plynového prostoru katody se vžene vzduch, do plynového prostoru anody se z tlakové láhve přivede vodík. Výfuky z obou plynových prostor se zavedou 20 cm pod vodní hladinu, v pracovní oblasti tak vznikne přetlak 1960 Pa, který by měl plynné reagenty protlačit přes oddělující a difúzní vrstvu do aktivní katalytické oblasti. Viz obr. 16. [1]



Obr. 18 - Schéma zapojení AFC. [1]



Obr. 19 - Schéma koloběhu elektrolytu - měřicí klec v řezu. [1]



Elektrolytem je jednomolární roztok KOH v H<sub>2</sub>O [3]. Pro omezení vlivu ředění vodou z reakce (2-3) a degradování dle rovnice (2-4) se zavede se nucený oběh probubláváním, viz obr 19. Zásobník o objemu 200ml se mění po každém měření.

Anoda a katoda se vnějším elektrickým okruhem propojí přes nastavitelnou odporovou dekádu a ampérmetr, zapojení voltmetr před ampérmetrem (viz obr. 18) - odpor AFC je o několik řádů nižší, než odpor voltmetru, proud tekoucí voltmetrem lze zanedbat. Daným zapojením lze přímo změřit V-A charakteristiku a nepřímo výkonovou charakteristiku.

Místo celkového proudu FC a výkonu se používá proudová hustota  $J$  [mA/cm<sup>2</sup>] a plošná výkonová hustota  $P$  [mW/cm<sup>2</sup>], tyto parametry jsou nezávislé na ploše elektrod. Použité elektrodové klece redukuje aktivní plochu elektrod na kruh o průměru 25 mm.

## 5 Praktická část - výroba elektrod

Cílem praktické části bylo vyrobit několik elektrod za účelem vytvoření několika elektrodových dvojic, kterými se ověří, že změny ve výrobním postupu (viz kapitola 4) spějí k lepším výsledkům než elektrody vyráběné v rámci bakalářské práce [1].

Pokusy navazující na [1] a experimentální výroba elektrod s alternativními postupy, které se nepodařilo dotáhnout do fáze měření, jsou uvedeny v příloze {3}.

### 5.1 Výroba elektrod AFC

Každý vzorek bude charakterizován údaji o jeho složení a přípravě, jež budou sestaveny do tabulky podobně jako v bakalářské práci [1], na kterou tato práce navazuje.

V horní části tabulky jsou uvedeny údaje společné pro všechny elektrody z jedné sady, ve spodní části tabulky jsou uvedeny označení jednotlivých elektrod a parametry, kterými se navzájem liší.

#### **Sledované výrobní a vyrobené parametry vytvářených vzorků elektrod AFC:**

- Označení vzorku elektrody (označení použité v grafech a textu).
- Katalytická směs (hmotnost a druh směsi na 1 vzorek; složení směsi dle tab. 2).
- Množství katalyzátoru v katalytické směsi.
- Hmotnostní % zastoupení PTFE pojiva v pastě.
- Množství směsi ředidel H<sub>2</sub>O + IPA (v poměru 2:1) na jeden vzorek V<sub>f</sub> [ml].
- Lisovací tlak p [MPa] působící po dobu t [min] za teploty τ [°C].
- Výsledná tloušťka elektrody h [mm].

Molární i hmotnostní % jsou vztažena k množství mletých uhlíkových sazí v katalytické směsi. Pro všechny elektrody byla použita niklová síťka s průměrem drátu 200 μm a velikostí oka 400 μm. Lepších výsledků bylo dosaženo s průmyslově vyráběnou suspenzí PTFE (obr. 15 vpravo) než ze suspenze míchané laboratorně z prášku (obr. 15 vlevo). Lisovací tlak byl vypočten z lisovací síly m<sub>g</sub> [kp] a výsledné plochy vylisovaného vzorku S [cm<sup>2</sup>].

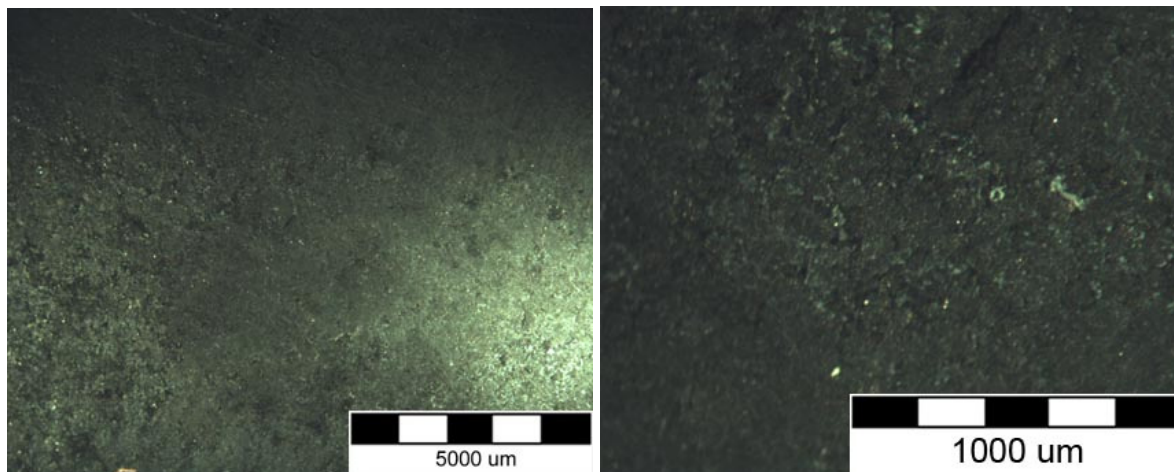
### 5.1.1 Elektrody – ChezA + MnO<sub>x</sub>

Katalytické materiály byly připraveny podle kap. 4.2.1, navážky směsí se řídily dle tab. 2 [3]. Tyto elektrody se SDK byly lisovány za tepla podle návodu v kap. 4.2.3, oddělovací vrstva byla vytvořena jedním nástřikem 1 ml 1% suspenze PTFE dle návodu v kap. 4.2.4. Vhodný objem ředidel a zátěžná síla byla experimentálně stanovena na 7 ml na 2 g katalytické směsi ChezA + MnO<sub>x</sub>, dostatečná lisovací síla 700 kp.

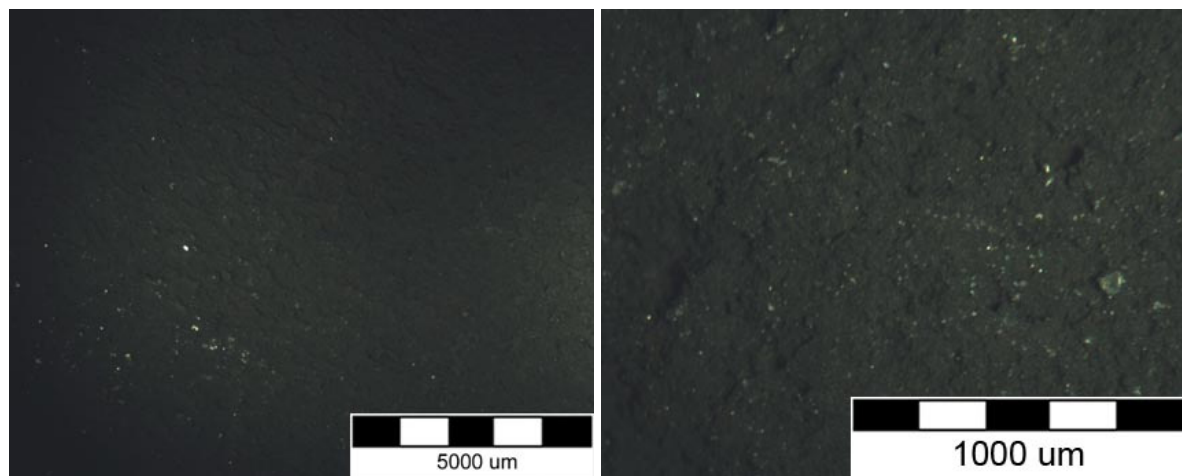
Vzorek MnO<sub>x</sub> (40%) neobstál ve zkoušce ponořením do jednomolárního roztoku KOH, po 20 minutách se rozpadl. Celistvý vzorek MnO<sub>x</sub> (50%) se nepodařilo vyrobit.

**Tab 5. Elektrody s katalytickou směsí ChezA + MnO<sub>x</sub>**

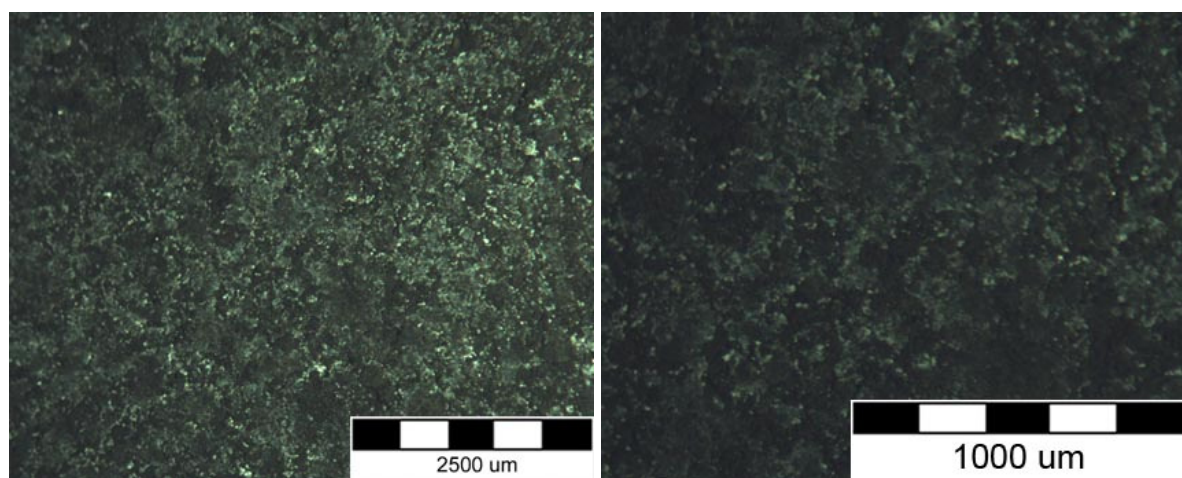
Katalytická směs	V <sub>f</sub> [ml]	mg [kp]	τ [°C]	t [min]	
2 g ChezA + MnO <sub>x</sub>	7 ml	700	155±10	20	
Označení vzorku	MnO <sub>x</sub>	PTFE	h [mm]	S [cm <sup>2</sup> ]	p [MPa]
MnO <sub>x</sub> (35%)	35 %	10 hm %	1,3	32,5	2,11
MnO <sub>x</sub> (30%)	30 %	10 hm %	1,15	28,5	2,41
MnO <sub>x</sub> (20%)	20 %	10 hm %	1,2	33	2,08
MnO <sub>x</sub> (10%)	10 %	10 hm %	1,2	32,5	2,11
MnO <sub>x</sub> (8%)	8 %	10 hm %	1,1	28,9	2,38
MnO <sub>x</sub> + 20% PTFE	10 %	20 hm %	1,1	31,4	2,19
MnO <sub>x</sub> + 10% PTFE	Pro měření použit stejný vzorek jako MnO <sub>x</sub> (10%)				
MnO <sub>x</sub> + 8% PTFE	10 %	8 hm %	1,1	26,7	2,57
MnO <sub>x</sub> + 6% PTFE	10 %	6 hm %	1,05	33,1	2,07



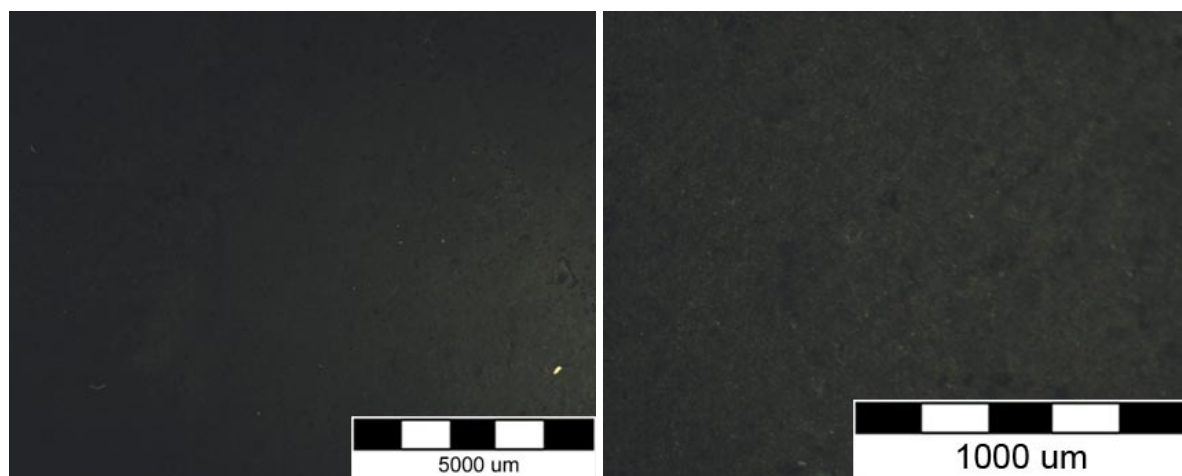
Obr. 20 - Ukázka povrchu elektrody ChezA + MnO<sub>x</sub> (10%).



Obr. 21 - Ukázka povrchu elektrody ChezA + MnO<sub>x</sub> (10%) + Zn (10%).



Obr. 22 - Ukázka povrchu elektrody ChezA + MnO<sub>x</sub> (10%) + Mg (10%).



Obr. 23 - Ukázka povrchu elektrody ChezA + MnO<sub>x</sub> (10%) + Mn (10%).

Elektrody v tab 5. byly použity pro měření vlivu množství katalyzátoru a vlivu množství pojiva na elektrické vlastnosti elektrod (kap. 6.3, 6.4).

### 5.1.2 Elektrody – ChezA + MnO<sub>x</sub> + dopant

Tyto katalytické směsi a elektrody se společnou katalytickou a difúzní vrstvou byly lisovány stejně jako ty předchozí v kap. 5.1.1. Elektrody v tab. 6 byly použity pro měření vlivu typu dopujícího prvku (dopantu) na výsledné elektrické vlastnosti elektrod (kap. 6.2).

**Tab 6. Elektrody s katalytickou směsí ChezA + MnO<sub>x</sub> + dopant**

Katalytická směs	MnO <sub>x</sub>	PTFE	mg [kp]	τ [°C]	t [min]
1 g ChezA + MnO <sub>x</sub> + dopant	10 %	10 hm%	1000	155±10	30
Ozn. vzorku	V <sub>f</sub> [ml]	Dopant	h [mm]	S [cm <sup>2</sup> ]	p [MPa]
MnO <sub>x</sub>	Pro měření použit stejný vzorek jako MnO <sub>x</sub> (10%)				
MnO <sub>x</sub> + Zn	7 ml	10 %	1,3	28,6	3,43
MnO <sub>x</sub> + Mg	7 ml	10 %	1,3	26,5	3,70
MnO <sub>x</sub> + Mn	8 ml	10 %	1,25	27,1	3,62

### 5.1.3 Elektrody – katalytická vrstva Pt na difúzní vrstvě ChezA

Výroba elektrod se společnou difúzní a katalytickou vrstvou se nepovedla (přilnavost elektrod ke stolu lisu byla vyšší než vzájemná soudržnost elektrod, při vyjímání elektrody z lisu došlo k její destrukci), proto byla zvolena náhradní varianta výroby elektrod s oddělenou difúzní a katalytickou vrstvou dle návodu v kap. 4.2.5.

**Tab 7. Elektrody s katalytickou směsí Vulcan + Pt**

Difúzní vrstva	V <sub>f</sub> [ml]	mg [kp]	τ [°C]	t [min]	
0,6 g ChezA	6 ml	700	155±10	20	
Ozn. vzorku (kat. směs)	Pt	PTFE	h [mm]	S [cm <sup>2</sup> ]	p [MPa]
Pt1 (Vulcan + Pt)	20 hm%	6 hm %	1,0	29,1	2,36
Pt2 (Vulcan + Pt)	20 hm%	6 hm %	1,1	27,6	2,49
Pt3 (Vulcan + Pt)	20 hm%	6 hm %	1,0	25,5	2,69
Pt4 (Vulcan + Pt)	20 hm%	6 hm %	1,0	24,7	2,78

Difúzní vrstva byla nalisována z uhlíkových sazí typu ChezA. Na ni byl proveden osminásobný nástřik 3ml inkoustu s katalytickou směsí 20 hm% Pt na uhlíku typu Vulcan. Vyšší zastoupení Pt a vícenásobný nástřik byl zvolen, aby se zvýšila rychlost katalytických reakcí a omezil se vliv referenční anody na měření elektrických vlastností katody.

Tímto postupem byly vytvořeny 4 referenční elektrody pro měření elektrických vlastností AFC s katodami obsahujícími alternativní katalytické směsi.

## 5.2 Seznam použitých přístrojů a chemikálií

Tab 8. Přístroje použité při výrobě elektrod AFC

Název	Výrobce, typ	Inventární číslo FEKT VUT
Kulový mlýn	Fritsch – Spartan	OEHM 1000 163429
Válcovací stolice		DDHM 1000 123978
Elektrická váha	Kern & Sohn, ABS 80 -4, NO: WB 0720019	OEHM 1000 163604
Elektrická váha	Denver instrument, S-603, S/N:110820322	OEHM 1001 183621
Ultrazvuková pračka	EMG technologie, EMMI-16	DHIM 1000 131433
Pracoviště s digestoří	Okresní průmyslový podnik v Přerově V.Č. 349	DK8 3635
Pipeta 2 ÷ 20 µl	Biohit, S/N 40599 60	OEHM 1000 132546
Lis s ohřevem lisovacích stolic	Carver Inc., No. 3851-O	DHIM 314359
Magnetická míchačka s ohřevem	Vitrum HEIDOLPH MR HEI-Standard	OEHM 1000 1183621
Elektrická pec	Clasic Clare 4.0	ZP 313 057
Nastříkací pistole	Hansa	OEHM 1000 13472
Pipeta 100÷1000 µl	Biohit S/N 5048987	OEHM 1000 1000136787
Pipeta 1÷200 µl	Eppendorf research	OEHM 1000 182341
Pipeta 0,5÷20 µl	Eppendorf research	OEHM 1000 182342
Sušící pec	Memmert, MO 100-800	OEHM 1000 182343
Kompresor 1,1 kW	Herkules OM 195/24CM1 5	OEHM 1000 153666
Klec palivového článku	Astris Energi, QC200	-
Mikromanipulátor	Olympus SZ	OEHM 1000 173700
Kamera mikroskopu	uEye UI-1440-C	ZP 313052
Objektiv 20x	Olympus 11ALX-2 WD38	OEHM 1000 134721
Okulár 1,4 – 4,5x + mikroskop	Olympus WHS710X-H/22	HIM 313020
Osvětlovací soustava	Olympus KL 200	ZP 313020

**Tab 9. Chemikálie použité při výrobě elektrod AFC**

Název	Vzorec	Číslo šarže	Výrobce
Polytetrafluoretylen suspenze 60 hm%	$(C_2F_4)_n$	665800-100ML MKAA 4030	Sigma Aldrich, Co.
Kyselina chloroplaticitá 99,9%	$H_2PtCl_6$	CAS 26023-84-7 FW 409.82	Sigma Aldrich, Co.
Isopropylalkohol	$C_3H_8O$	220808	Penta IČ 101 40751
Chezacarb A	C	031212	Unipetrol RPA s.r.o.
Carbon Vulcan XC72R	C	CAS No. 1383- 86-4	Cabot Corporation
Etylalkohol	$CH_3-CH_2-OH$	131107	Penta IČ 101 40751
Tetrahydrát dusičnanu manganatého	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	211106 E	Penta IČ 101 40751
Dusičnan zinečnatý	$Zn(NO_3)_2$	DUZI	HiChem spol. s.r.o.
Manganistan draselný	$KMnO_4$	99020104	ML Chemica
Kyselina dusičná 65%	$HNO_3$	13102110086	Penta IČ 101 40751

## 6 Praktická část – měření a zhodnocení výsledků

Měření bylo provedeno na elektrodách z kap. 5.2 podle postupů v kap. 4.2, výsledky jsou uvedeny v příloze {4} a zaneseny do grafů, obr. 25 až 30. Byly proměřeny 3 sady katod s alternativním katalyzátorem, každá sada sledovala jiný parametr:

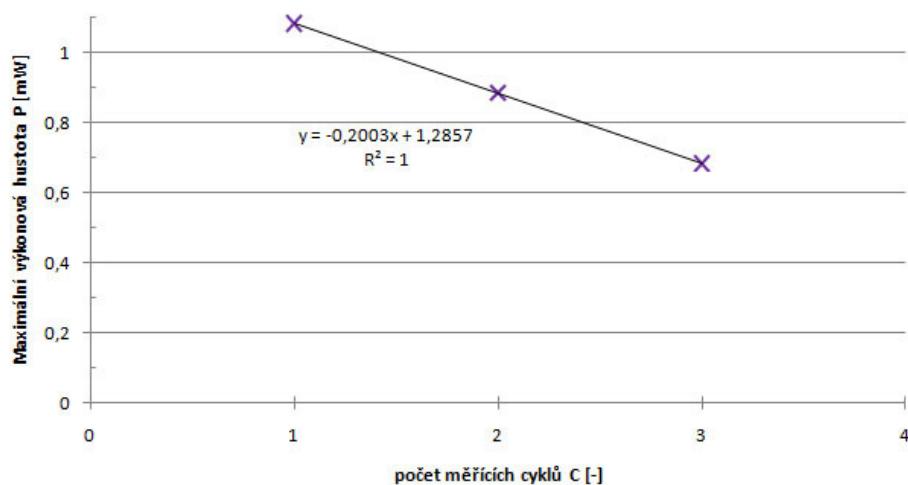
1. sada sledovala vliv typu dopantu na elektrické vlastnosti elektrod,
2. sada sledovala vliv množství katalyzátoru  $\text{MnO}_x$  na elektrické vlastnosti elektrod,
3. sada sledovala vliv množství PTFE pojiva na elektrické vlastnosti elektrod.

V rámci jedné sady katod byla použita vždy jedna referenční anoda, aby se omezil vliv odlišnosti elektrických parametrů u různých referenčních elektrod.

### 6.1 Degradace elektrod

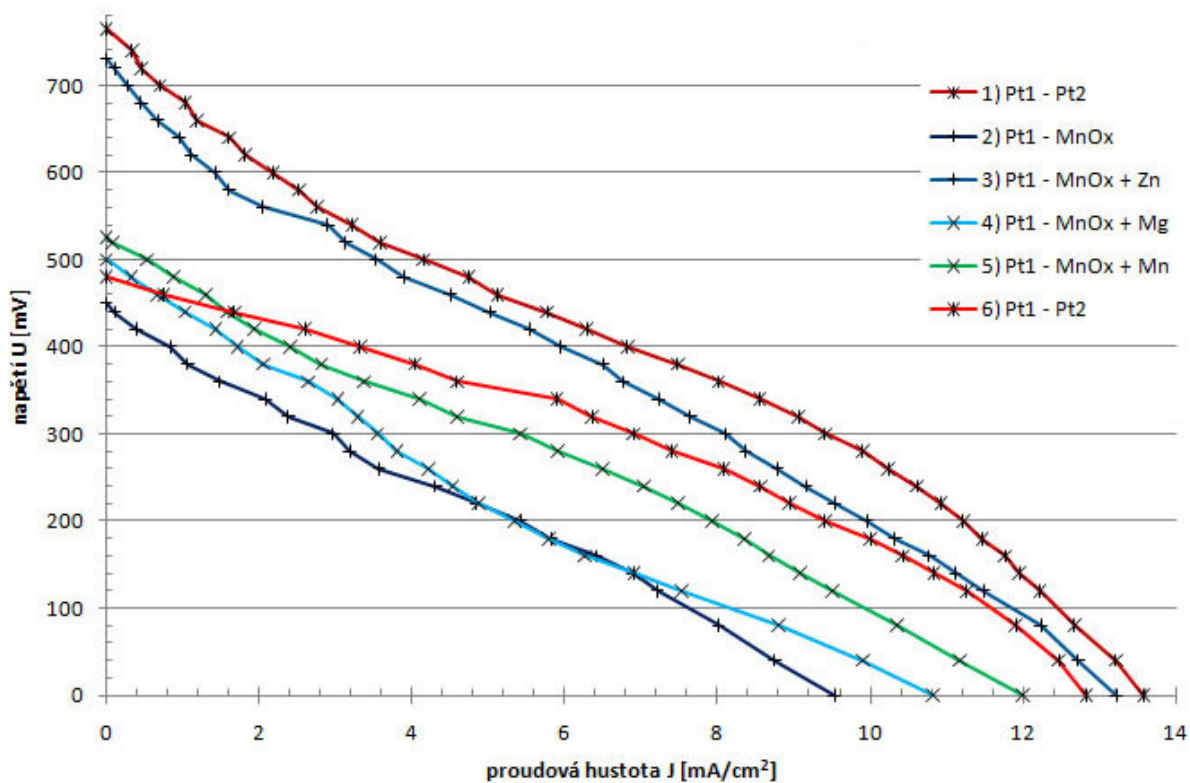
Před interpretací výsledků je třeba odhalit případný vliv postupné degradace společné referenční anody. Úvodní a závěrečné měření v rámci každé sady se provede se stejnou referenční dvojicí. Protože se tato referenční měření neshodovala, znamená to, že měření jedné sady je zatíženo chybou postupné degradace referenční anody.

Vliv degradace elektrody lze ilustrovat například na vzorku Cheza +  $\text{MnO}_x$  (10%) + 10% PTFE (obr. 24.), který byl postupně v různých sadách proměřen celkem 3x. V grafu je znázorněna závislost počtu měřících cyklů na elektrické vlastnosti – s rostoucí dobou zatížení elektroda degraduje a snižuje se její maximální plošná výkonová hustota  $P_{\text{max}}$ .

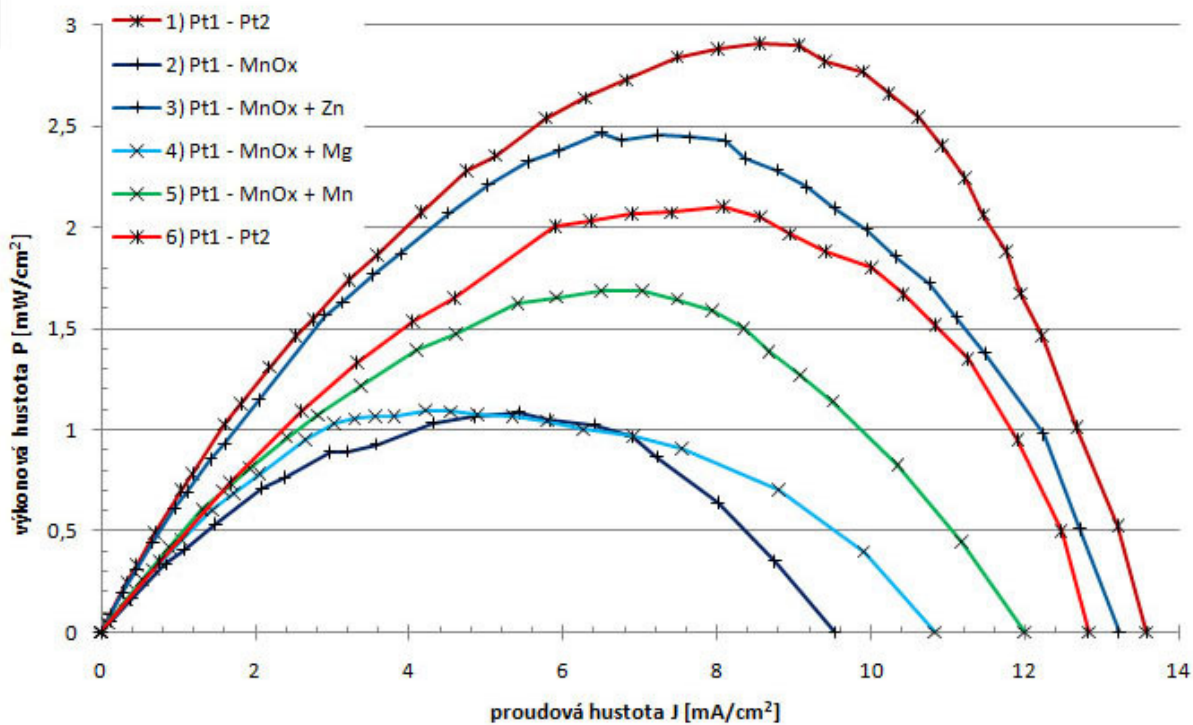


Obr. 24 - Závislost počtu měřících cyklů na maximální výkonovou hustotu.

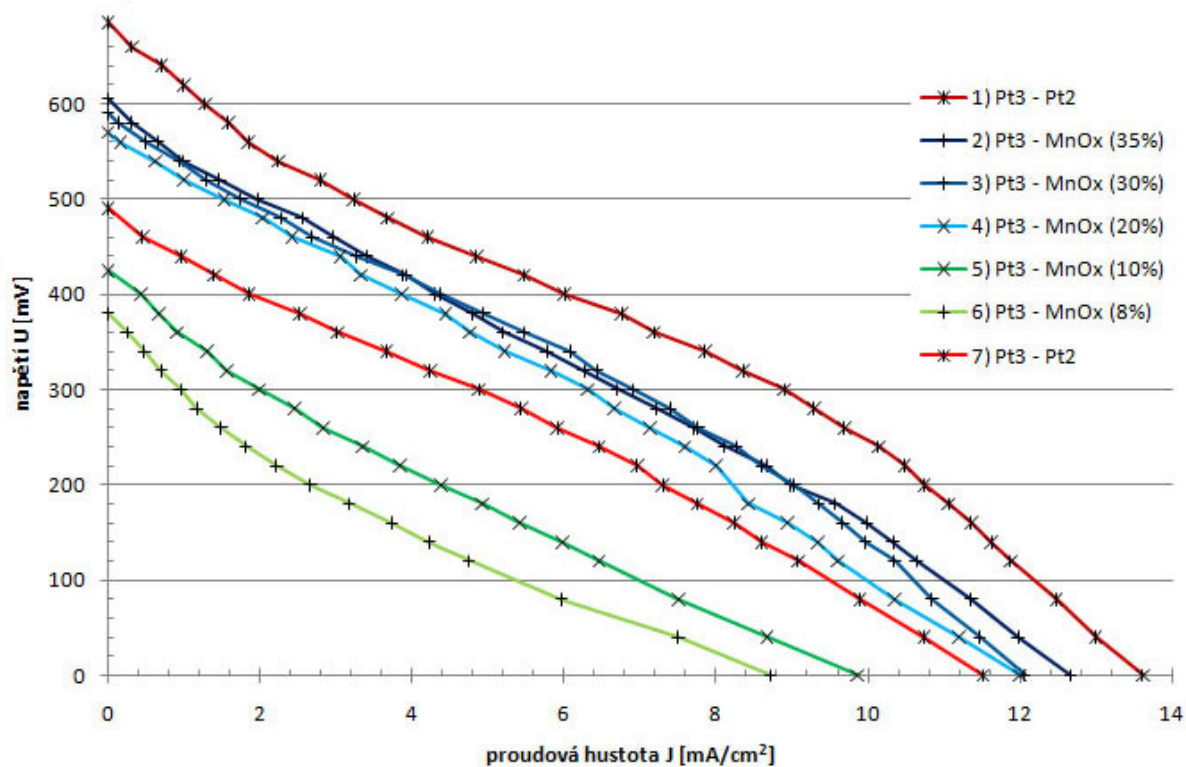




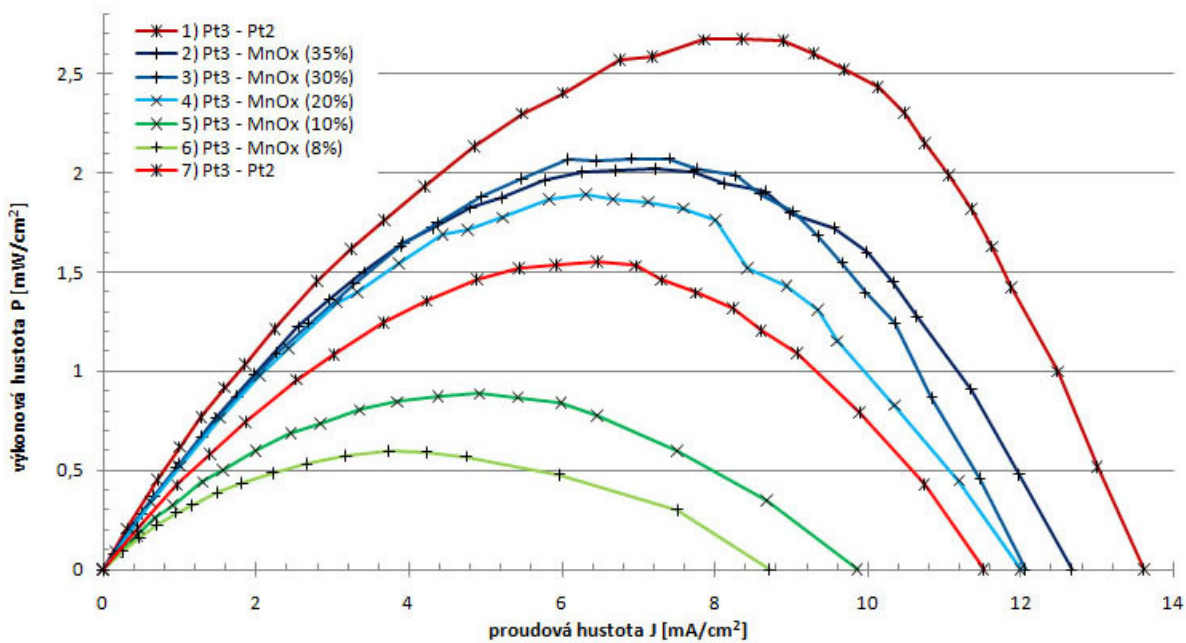
Obr. 25 - V-A charakteristiky - vliv typu dopantu.



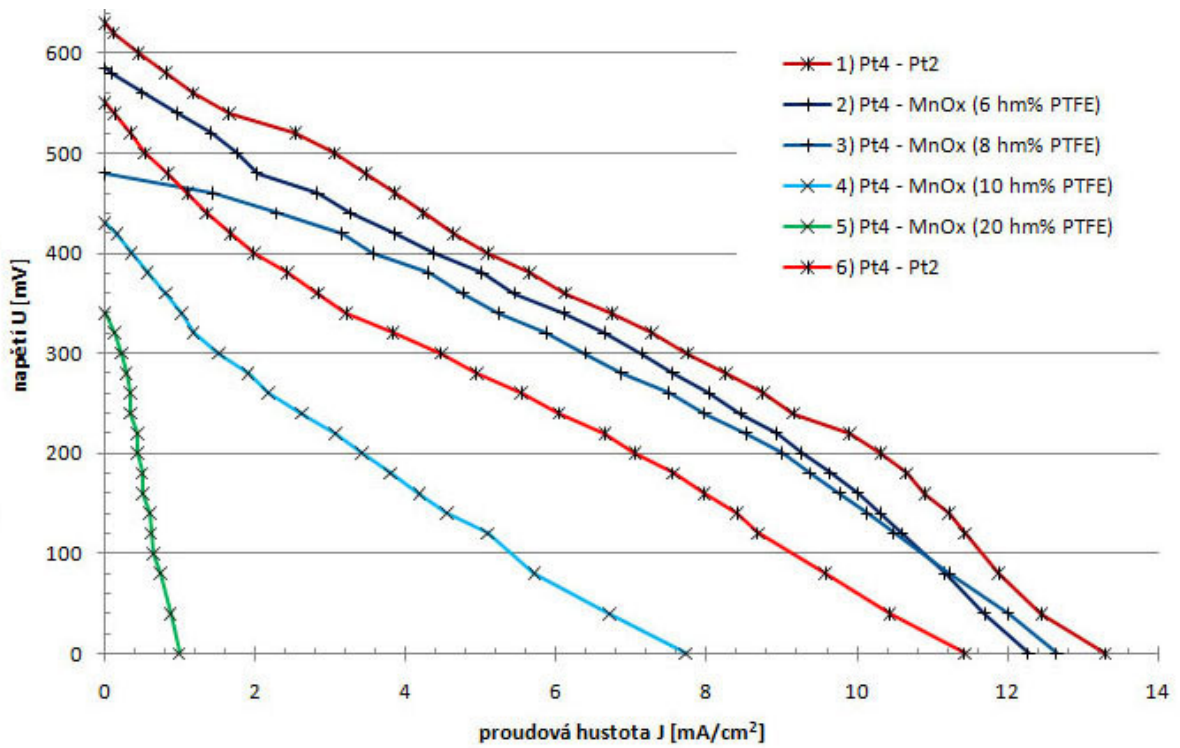
Obr. 26 - Výkonové charakteristiky - vliv typu dopantu.



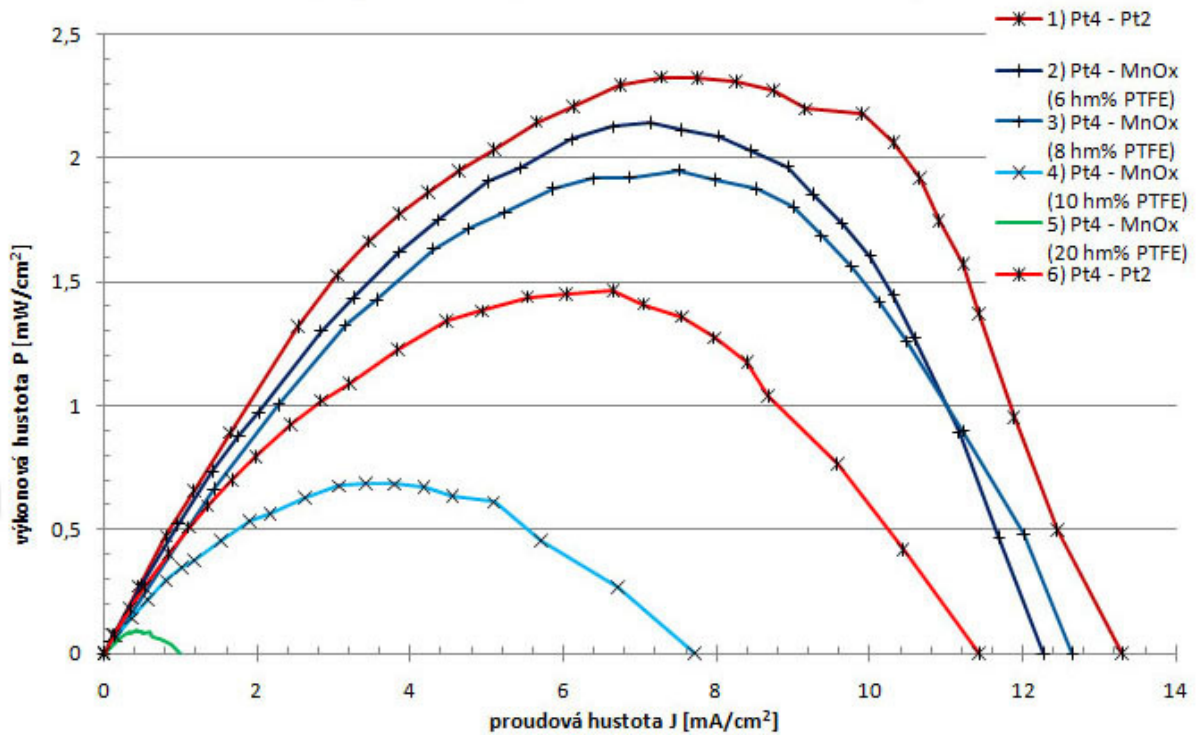
Obr. 27 - V-A charakteristiky - vliv množství katalyzátoru.



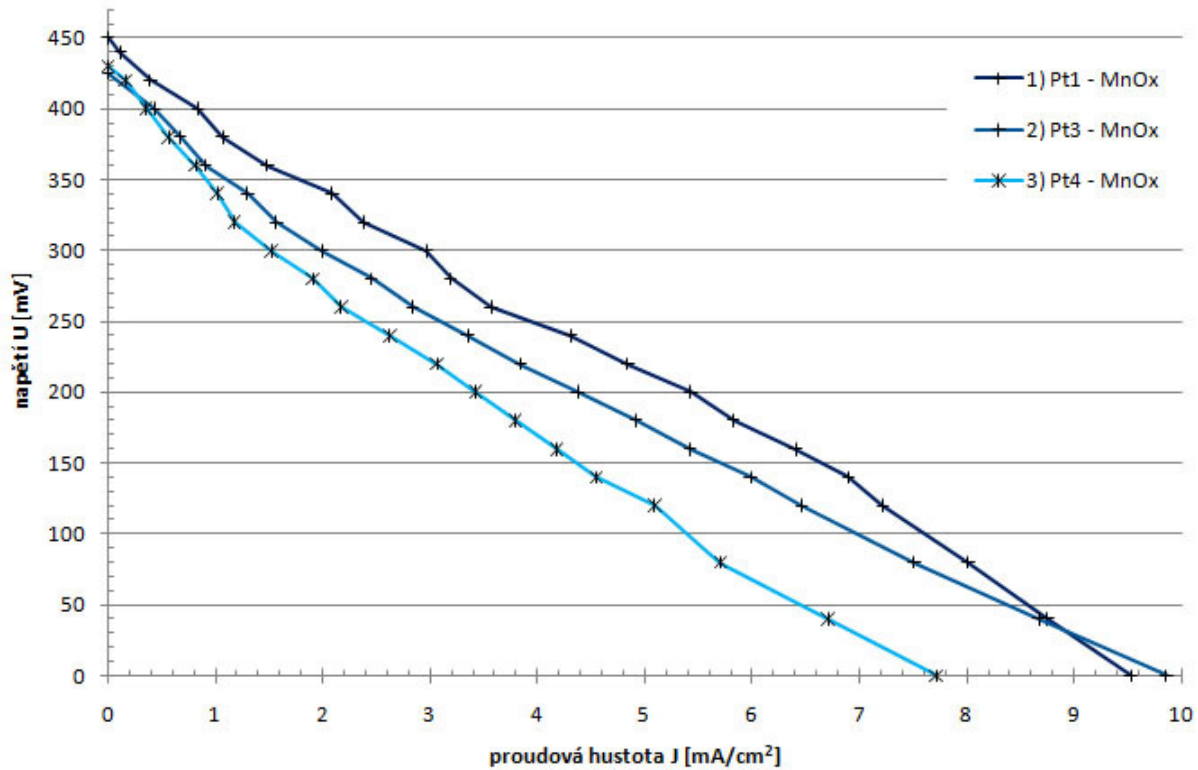
Obr. 28 - Výkonové charakteristiky - vliv množství katalyzátoru.



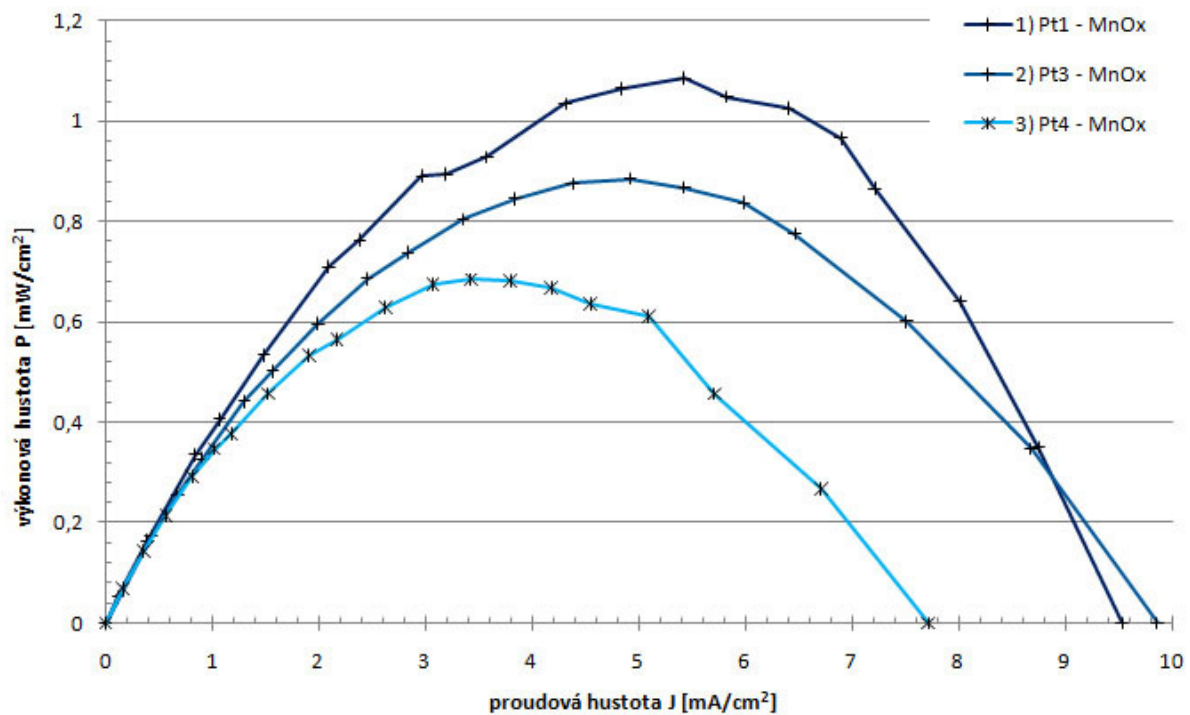
Obr. 29 - V-A charakteristiky - vliv množství PTFE pojiva.



Obr. 30 - Výkonové charakteristiky - vliv množství PTFE pojiva.



Obr. 31 - V-A charakteristiky - vlivu degradace na elektrodu MnO<sub>x</sub>.



Obr. 32 - Výkonové charakteristiky - vlivu degradace na elektrodu MnO<sub>x</sub>.

Ukázka degradace v grafu na obr. 24 je ilustrační, výrazný vliv na odlišnost charakteristik je způsobena také různými referenčními anodami (navíc degradovanými jiným počtem měřících cyklů). Lze předpokládat, že v širším rozsahu cyklů by elektroda degradovala s exponenciální závislostí, nikoli lineární.

Vliv degradace elektrod je nutno brát v úvahu při interpretaci výsledků.

V přehledových tabulkách je uveden pomocný parametr  $P_{\max,i} / P_{\max,1}$ , vztahující výkon dané elektrodové dvojice procentuálně k úvodnímu referenčnímu měření dané sady.

Na základě předpokladu, že degradace elektrod v krátkém časovém intervalu probíhá přibližně lineárně, lze stanovit poměrnou odchylku měření od dané lineární degradace  $\Delta P_{\max}$ :

$$\Delta P_{\max} = 100 - 100 (i - 1) [ (P_{\max,1} - P_{\max,n}) / (n - 1) ] / P_{\max,1} [\%] \quad (6-1)$$

$P_{\max,1}$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	... úvodní referenční měření $P_{\max}$ ,
$P_{\max,n}$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	... závěrečné referenční měření $P_{\max}$ ,
$i$	[-]	... pořadí měření
$n$	[-]	... počet měření v dané sadě

Hodnota  $\Delta P_{\max}$  by měla být oproštěna od chyby degradace referenční anody a tudíž záviset jen na měřené katodě.

## 6.2 Vliv typu dopantu na elektrické vlastnosti elektrod

Byly proměřeny 4 elektrody s katalyzátorem MnO<sub>x</sub> + dopant (viz obr. 24, 25 a tab. 8). Nejlepší výsledky byly zaznamenány u elektrody s dopantem Zn, a to maximální plošné výkonové hustoty  $P_{\max} = 2,46$  [mW/cm<sup>2</sup>]. Elektroda bez dopantu dopadla úplně nejhůře, z toho plyne, že všechny dopanty kladně působí na katalyzátor MnO<sub>x</sub>.

Po měření elektroda MnO<sub>x</sub> + Mn vykazovala okem viditelné praskliny a navíc zhruba 10% povrchu neslo známky ztráty tloušťky (drolení elektrody).

Vliv degradace referenční anody na výsledky měření je významná, ale lze konstatovat, že na pořadí vhodnosti dopantů Zn > Mg > Mn > bez dopantu by neměl mít vliv. Ztráta výkonu degradací referenční anody po všech měřeních v sadě (po 6 měřeních) je 27,74 %, což zjednodušeně odpovídá poklesu výkonové hustoty přibližně o 5,5 % na

jedno měření. Rozdíly po sobě jdoucích měřených elektrod jsou větší než úbytek výkonu způsobený degradací referenční anody. Měřená elektroda bez dopantu vykazala nejnižší výkon, přestože byla proměřena s nejméně degradovanou referenční anodou.

**Tab 10. Vliv typu dopantu na elektrické vlastnosti elektrod**

elektrodová dvojice	$U_{max}$ [mV]	$J_{max}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U (P_{max})$ [mV]	$J (P_{max})$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$P_{max}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$P_{max,i}/P_{max,1}$ [%]	$\Delta P_{max}$ [%]
ref. Pt1-Pt2	765	13,58	340	8,56	2,91	100,00	0,00
Pt1 - MnO <sub>x</sub>	450	9,53	200	5,43	1,09	37,30	-57,15
Pt1 - MnO <sub>x</sub> + Zn	730	13,22	380	6,50	2,46	84,50	-4,40
Pt1 - MnO <sub>x</sub> + Mg	500	10,83	260	4,22	1,10	37,70	-45,66
Pt1 - MnO <sub>x</sub> + Mn	525	11,99	260	6,50	1,69	58,06	-19,75
ref. Pt1-Pt2	480	12,83	260	8,08	2,10	72,26	0,00

$U_{max}$  [mV] ... napětí v zapojení na prázdko

$J_{max}$  [mA/cm<sup>2</sup>] ... plošná proudová hustota v zapojení na krátko

$P_{max}$  [mW/cm<sup>2</sup>] ... maximální výkonová hustota

$U (P_{max})$  [mV] ... napětí při maximální výkonové hustotě

$J (P_{max})$  [mA/cm<sup>2</sup>] ... proudová hustota při maximální výkonové hustotě

Naměřené hodnoty potvrzují výsledky získané cyklickou voltametrií měřenou ing. Davidem Pléhou [13] - katalyzátor MnO<sub>x</sub> podává nejlepších výsledků, pokud je dopován zinkem.

### 6.3 Vliv množství MnO<sub>x</sub> na elektrické vlastnosti elektrod

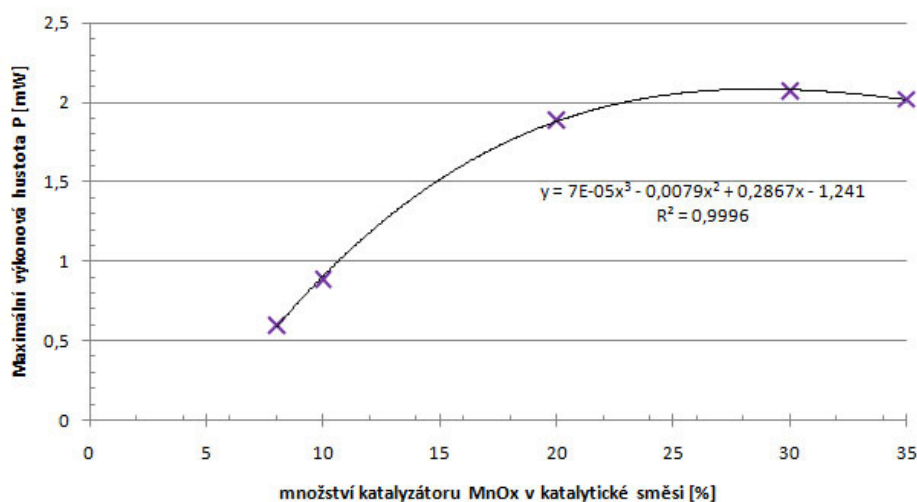
Předchozí experimenty, viz např. [11] [12] [13], ukázaly, že s rostoucím poměrným množstvím katalyzátoru většinou roste četnost chemických reakcí a tedy i výkonová hustota AFC. Cílem druhé sady bylo zjistit, jaký vliv má poměrné zastoupení katalyzátoru MnO<sub>x</sub> v katalytické směsi na elektrické vlastnosti celé elektrody. Výsledky tohoto měření jsou v grafech na obr. 26, 27, 33 a tab. 10.

**Tab 11. Vliv množství katalyzátoru na elektrické vlastnosti elektrod**

elektrodová dvojice	$U_{\max}$ [mV]	$J_{\max}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U (P_{\max})$ [mV]	$J (P_{\max})$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$P_{\max}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$P_{\max,i}/P_{\max,1}$ [%]	$\Delta P_{\max}$ [%]
Pt3 - Pt2	685	13,61	320	8,36	2,68	100,00	0,00
Pt3 - MnO <sub>x</sub> (35%)	605	12,66	280	7,22	2,02	75,55	-17,45
Pt3 - MnO <sub>x</sub> (30%)	590	12,06	300	6,91	2,07	77,45	-8,53
Pt3 - MnO <sub>x</sub> (20%)	570	11,99	300	6,31	1,89	70,70	-8,28
Pt3 - MnO <sub>x</sub> (10%)	425	9,86	180	4,92	0,89	33,10	-38,87
Pt3 - MnO <sub>x</sub> (8%)	380	8,71	160	3,74	0,60	22,33	-42,63
Pt3 - Pt2	490	11,51	240	6,46	1,55	57,95	0,00

Bylo ověřeno, že se zvyšujícím se zastoupením katalyzátoru roste výkonová hustota katody. Tento trend platí jen do cca 30% zastoupení katalyzátoru, při dalším zvyšování obsahu katalyzátoru převážil vliv zhoršování mechanických vlastností elektrody (pevnosti, homogenity a soudržnosti) také na její elektrické vlastnosti. Výroba homogenní elektrody s 35% MnO<sub>x</sub> byla obtížná, povedla se až na 3. pokus. Výroba celistvé elektrody se 40% MnO<sub>x</sub> se nezdařila vůbec.

Porovnáním úbytku výkonové hustoty oproti úvodnímu referenčnímu měření lze vyvodit, že elektroda MnO<sub>x</sub> (10%) + Zn (10%) má lepší vlastnosti než elektroda se stejným molárním množstvím katalytických látek MnO<sub>x</sub> (20%). Toto srovnání je však zatíženo chybou jiné referenční anody s odlišným stupněm degradace, což může skutečnost značně zkreslit. K závěrům, k nimž se dospělo srovnáním vzorků z různých sad, je nutno přistupovat obezřetně.



**Obr. 33 - Závislost množství katalyzátoru na maximální výkonovou hustotu.**

## 6.4 Vliv množství pojiva na elektrické vlastnosti elektrod

Z předchozích experimentů (např. [1]) vyplývá, že elektrické vlastnosti podstatnou měrou ovlivňuje i množství PTFE pojiva. Třetí sada elektrod má stejné množství katalyzátoru MnO<sub>x</sub>, liší se množstvím pojiva přidaného do pasty. Výsledky z této sady ukazují grafy na obr. 28, 29, 34 a v tab. 12.

**Tab 12. Vliv množství pojiva na elektrické vlastnosti elektrod**

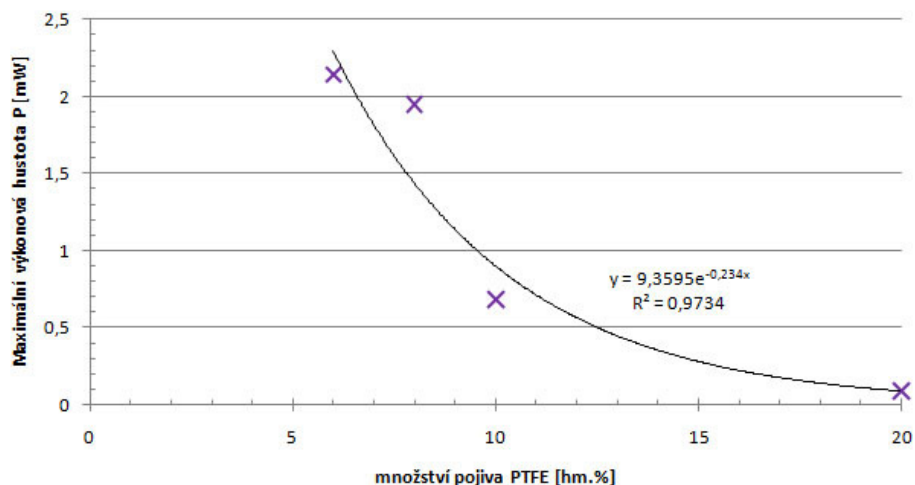
elektrodová dvojice	U <sub>max</sub> [mV]	J <sub>max</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	U (P <sub>max</sub> ) [mV]	J (P <sub>max</sub> ) [mA/cm <sup>2</sup> ]	P <sub>max</sub> [mW/cm <sup>2</sup> ]	P <sub>max,i</sub> /P <sub>max,1</sub> [%]	ΔP <sub>max</sub> [%]
Pt4 - Pt2	630	13,30	320	7,27	2,33	100,00	0,00
Pt4 - MnO <sub>x</sub> (6 hm% PTFE)	585	12,27	300	7,14	2,14	92,06	2,92
Pt4 - MnO <sub>x</sub> (8 hm% PTFE)	480	12,65	260	7,51	1,95	83,88	5,59
Pt4 - MnO <sub>x</sub> (10 hm% PTFE)	430	7,71	200	3,42	0,68	29,41	-38,02
Pt4 - MnO <sub>x</sub> (20 hm% PTFE)	340	0,99	180	0,50	0,09	3,84	-52,74
Pt4 - Pt2	550	11,43	160	6,65	1,06	45,72	0,00

Množství pojivo má vliv na soudržnost, celistvost a životnost elektrod a tato sada měření měla určit vlivy na elektrické vlastnosti elektrod. Navzdory očekávání vliv množství PTFE pojiva na výkonové charakteristiky se ukázal jako zásadní – i relativně malé změny množství pojiva vyvolaly velké změny výkonových charakteristik. Příčinou může být nedostatečný objemový průtok plynů do katalytické oblasti u elektrod s obsahem pojiva vyšším než 8 hm%.

Bylo by třeba měření početnější sady vzorků, aby se ověřilo, zda je závislost maximální výkonové hustoty na množství pojiva exponenciální, jak ukazuje obr. 34, nebo zda odpovídá spíše jednotkovému impulzu - tj. do kritického obsahu pojiva je jeho vliv zanedbatelný a po jeho překročení takřka skokový pokles výsledných elektrických vlastností.

Odchylka ΔP<sub>max</sub> je u vzorků s 6% a 8% PTFE kladná (+2,92%; +5,59%) a mohlo by se zdát, že tyto elektrody mají lepší vlastnosti než referenční elektrody. Je nutno brát v úvahu, že u této sady byla použita referenční katoda, která na rozdíl od měřených vzorků prošla několika měřicími cykly a mohla být jimi významně degradována.





Obr. 34 - Závislost množství PTFE pojiva na maximální výkonovou hustotu.

## 6.5 Časová stálost elektrod

Na hodnotu H palivového článku mají významný vliv nejen elektrické parametry, ale i ekonomické ukazatele, například doba života technického objektu. Degradace znamená postupné snižování funkčnosti (viz kap. 6.1), kdežto doba života je čas, po který zařízení může fungovat (třeba i s horšími elektrickými vlastnostmi).

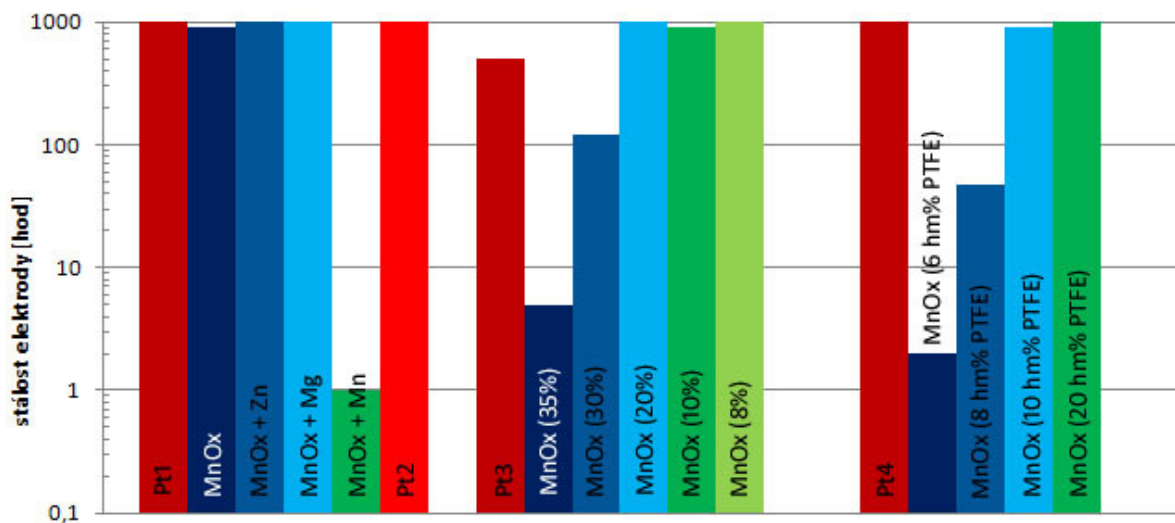
Tab 13. Zkouška časové stálosti elektrod v 1M roztoku KOH.

elektroda	Pt1	MnOx	MnOx + Zn	MnOx + Mg	MnOx + Mn	Pt2
stálost [hod]	1000	912	1000	1000	1	1000
elektroda	Pt3	MnOx (35%)	MnOx (30%)	MnOx (20%)	MnOx (10%)	MnOx (8%)
stálost [hod]	504	5	120	1000	912	1000
elektroda	Pt4	MnOx (6 hm% PTFE)	MnOx (8 hm% PTFE)	MnOx (10 hm% PTFE)	MnOx (20 hm% PTFE)	
stálost [hod]	1000	2	48	912	1000	

Byla provedena zkouška časové stálosti elektricky nezátížených elektrod v jednomolárním (dále jen 1M) roztoku KOH. Mechanická stálost elektrod byla periodicky kontrolována ohybem o 30° všemi směry, poklepem o pevný předmět a otěrem. Zkouška pro danou elektrodu byla ukončena, jakmile bylo pozorováno mechanické poškození na více než 10% povrchu elektrody, což by mohlo mít znatelný vliv na elektrické vlastnosti

zkoušené elektrody. Prvních 12 h byla perioda kontroly po 1 h, prvních 120 h byla perioda kontroly 12 h a po zbytek zkoušky 24 h. Zkouška byla zahájena dne 19.06.2010 a ukončena po 1000 h dne 30.07.2010. Výsledky zkoušky jsou v tab. 13 a v grafu na obr. 35.

Výstupem této zkoušky je orientační stanovení doby života experimentálně vyrobených elektrod. Je možno srovnat funkčnost AFC s dobou života. Z pohledu pouze elektrických vlastností elektrod by se mohly zdát nejvhodnější elektrody s nízkým obsahem pojiva a elektrody s vysokým obsahem katalyzátoru. Pokud se vezme v úvahu i časová stálost elektrod, jako nejperspektivnější vychází elektroda  $\text{MnO}_x + \text{Zn}$ , protože z dané sady elektrod vykazuje nejlepší elektrické vlastnosti a navíc dlouhou časovou stálost – během 1000 h nebyl pozorován výrazný mechanický defekt v její struktuře.



Obr. 35 - Přehled měření – časová stálost elektrod v 1M roztoku KOH.

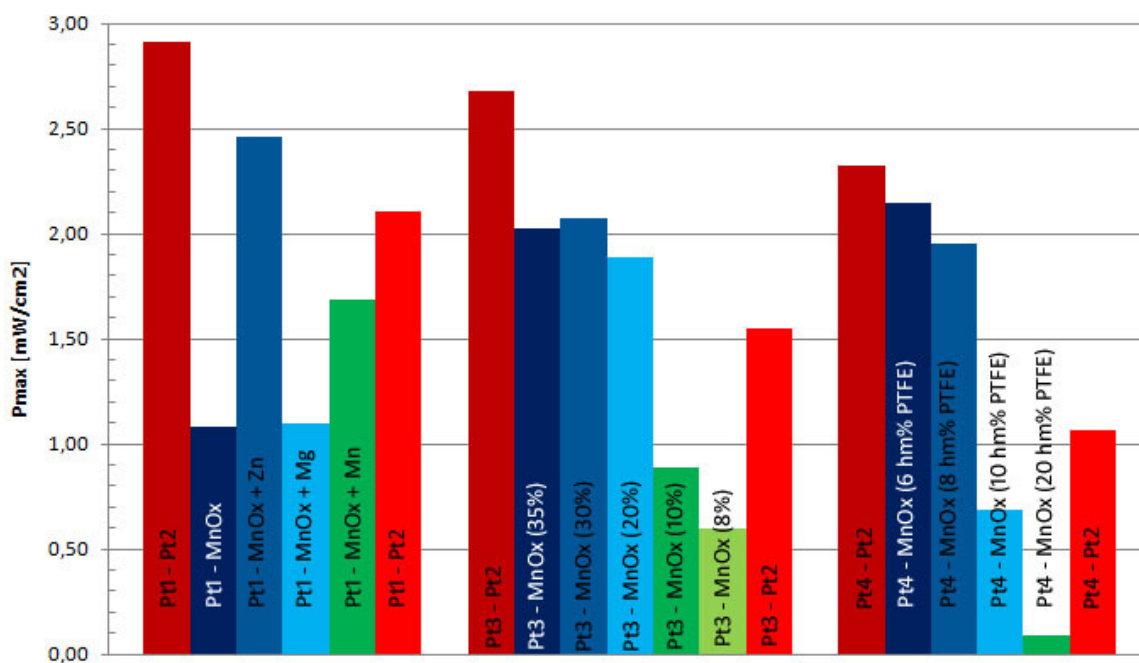
## 6.6 Přehled měření

Srovnání měření elektrodových dvojic jsou v grafech na obr. 36 (přehled maximální dosažené výkonové hustoty  $P_{\max}$ ), obr. 37 (přehled proudových hustot AFC v zapojení na krátko  $J_{\max}$ ) a obr. 38 (přehled napětí mezi elektrodami v zapojení na prázdko  $U_{\max}$ ).

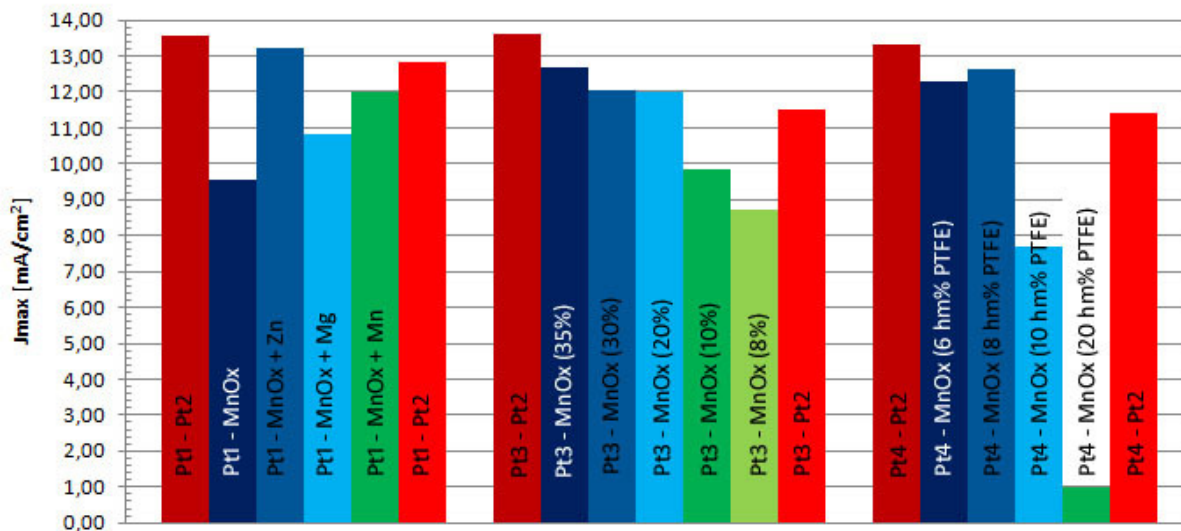
Alkalické palivové články jsou charakteristické tím, že chemické reakce na anodě jsou pomalejší než na katodě. Reakce na anodě limitují rychlost souhrnných reakcí v AFC. Ze srovnávacích sloupcových grafů je patrné, že měřené katody (v grafech odstíny modré

a zelené varvy) výkonově zaostávají za referenčními katodami (v grafech odstíny červené barvy) jen nepárně. To může znamenat, že na charakteristiky měly majoritní vliv referenční platinové elektrody. Ty byly vyrobeny jako struktura ODK, z důvodu aktuálního nedostatku platiny. Struktura ODK se vyznačuje menší plošnou navázkou katalyzátoru a tudíž i menší plochou katalyticky aktivního třífázového rozhraní. Pokud by byly použity referenční elektrody se zaručeně lepšími elektrickými vlastnostmi než měřené katody, pravděpodobně by se jednotlivé průběhy měřených vzorků lišily výrazněji a měření by tak bylo průkaznější.

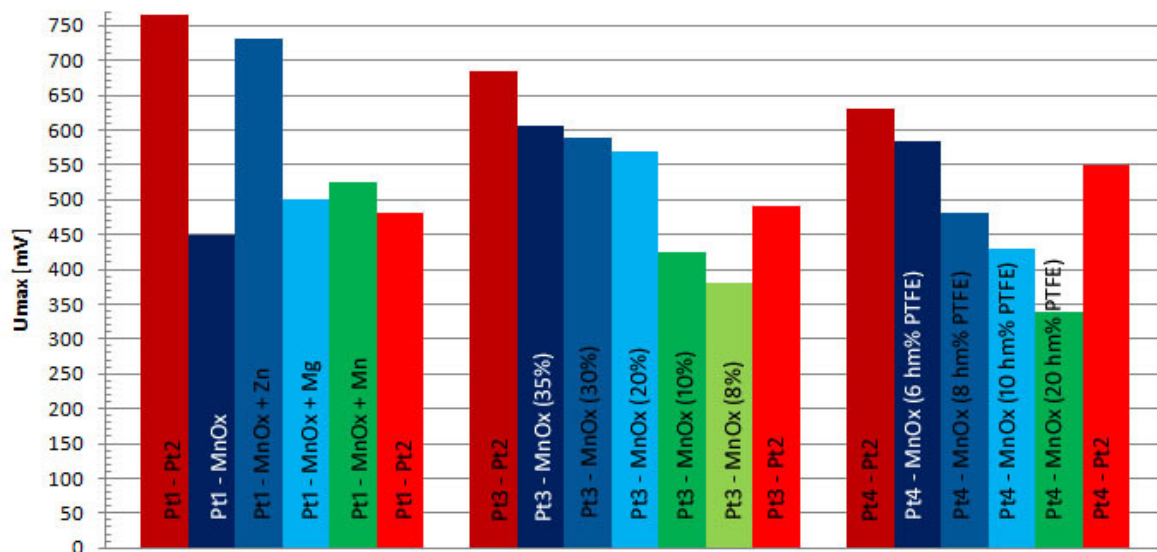
Pro další výzkum v této oblasti bych doporučoval vyrobit referenční elektrody se strukturou SDK s katalytickou směsí Pt vyloučený na Cheza. Tímto krokem by se mohlo dosáhnout proudových hustot překračujících  $100 \text{ mA/cm}^2$  a mnohem vyšších výkonových hustot.



Obr. 36 - Přehled měření -  $P_{max}$



Obr. 37 - Přehled měření -  $J_{max}$



Obr. 38 - Přehled měření -  $U_{max}$

## 7 Závěr

Diplomová práce předkládá teoretický rozbor palivových článků (kap. 2) se zaměřením na vodíkový nízkoteplotní alkalický palivový článek AFC (kap. 3). Byl sestaven návod na výrobu elektrod se základním materiálem z uhlíkových sazí držené v PTFE matrici (kap. 4) a podle tohoto návodu bylo vyrobeno 17 elektrod (kap. 5), z nichž byly sestaveny 3 sady měření v kleci QUICKCELL QM200 výrobce Astris Energi obsahující celkem 16 elektrodových dvojic (kap. 6).

Nejlepších výsledků dosáhl alternativní katalyzátor  $\text{MnO}_x$  dopovaný zinkem, u něhož byla naměřena maximální plošná výkonová hustota  $2,46 \text{ mW/cm}^2$ . Tato hodnota je mnohem vyšší než v případě použití jiných dopantů.

Všechny elektrody, kde byl použit některý z dopantů (Zn, Mg i Mn) dosáhly lepších elektrických vlastností než elektroda s katalyzátorem  $\text{MnO}_x$  bez dopantu. Lze konstatovat, že všechny zkoušené dopanty podporují katalytickou reakci, přičemž jako nejvhodnější se projevil zinek. Hodnoty elektrických charakteristik naměřené pro tuto diplomovou práci potvrdily výsledky získané cyklickou voltametrií měřenou ing. Davidem Pléhou [13].

Příprava elektrod pro měření v cele Astris QM200 má několik stupňů volnosti, tedy parametrů, které nejsou (a nemohou) být použitým technickým zázemím sledovány a řízeny (kap. 3). Nejslabší článek postupu výroby elektrod, který jsem identifikoval, je použití hydraulický lis Carver Inc. No. 3851-O s ručním pohonem stolu pákovým mechanismem. Ruční přerušovaný pákový pohon totiž neumožňuje zajistit při každém lisování stejný náběh tlakové a teplotní charakteristiky a stejné vzájemné posunutí těchto dvou časových závislostí. Následkem je rozdílná soudržnost, pórovitost a velikost pórů elektrod a z toho vyplývající různá schopnost difúzní vrstvy dopravovat reaktanty do katalytické oblasti v dostatečném množství a také různá měrná plocha katalyticky aktivní pracovní oblasti. Tudíž při zachování stejného výrobního postupu mohou vylišované elektrody vykazovat rozdílné elektrické vlastnosti.

Dalšími měřeními parametry byl vliv množství katalyzátoru  $\text{MnO}_x$  a vliv množství PTFE pojiva na elektrické vlastnosti elektrod a na časovou stálost těchto elektrod v zásaditém prostředí. Přehled všech naměřených výsledků a z nich vyvozených závěrů se nachází v kap. 6. Z hlediska elektrických vlastností elektrod se jeví jako nejvhodnější elektrody s nízkým obsahem pojiva a s vysokým obsahem katalyzátoru, které však ukazují nízkou časovou stálost. Optimalizace časové stálosti elektrod bude cílem dalšího výzkumu.

# 8 Seznamy

## 8.1 Seznam obrázků

Obr. 1 - Přeměny energií u běžných zdrojů elektrické energie .....	12
Obr. 2 - Přeměny energií u palivového článku. ....	12
Obr. 3 - Schéma vazeb vodíkového palivového článku s jeho okolím. ....	12
Obr. 4 - Principiální schéma obecného palivového článku.....	13
Obr. 5 - Srovnání účinnosti palivových článků a konvenčních zdrojů [2].....	15
Obr. 6 - Principiální schéma alkalického palivového článku.....	17
Obr. 7 - Schematický řez pórovitou elektrodou a třífázové rozhraní [2] .....	18
Obr. 8 - Struktura PEM FC – princip, vodní management [11] [16].....	20
Obr. 9 - Schéma závislostí mezi AFC a prvky nadsystému .....	25
Obr. 10 - Funkční model AFC.....	27
Obr. 11 - Schéma vazeb prvků elektrody s ODK.....	29
Obr. 12 - Schéma vazeb prvků elektrody se SDK. ....	29
Obr. 13 - V-A charakteristiky proměřených kladných elektrod. [1].....	32
Obr. 14 - Výkonové charakteristiky proměřených kladných elektrod. [1].....	32
Obr. 15 - Oddělující vrstva (vlevo špatně, vpravo správně).....	38
Obr. 16 - Držák elektrody.....	39
Obr. 17 - Sestavení AFC – příčný řez pracovním prostorem. [1].....	39
Obr. 18 - Schéma zapojení AFC. [1].....	40
Obr. 19 - Schéma koloběhu elektrolytu - měřící klec v řezu. [1] .....	40
Obr. 20 - Ukázka elektrody ChezA + MnO <sub>x</sub> (10%) + 10 hm% PTFE.....	43
Obr. 21 - Ukázka elektrody ChezA + MnO <sub>x</sub> (10%) + Zn (10%) + 10 hm% PTFE. ....	44
Obr. 22 - Ukázka elektrody ChezA + MnO <sub>x</sub> (10%) + Mg (10%) + 10 hm% PTFE. ...	44
Obr. 23 - Ukázka elektrody ChezA + MnO <sub>x</sub> (10%) + Mn (10%) + 10 hm% PTFE. ...	44
Obr. 24 - Závislost počtu měřících cyklů na maximální výkonovou hustotu. ....	48

Obr. 25 - V-A charakteristiky - vliv typu dopantu. ....	49
Obr. 26 - Výkonové charakteristiky - vliv typu dopantu.....	49
Obr. 27 - V-A charakteristiky - vliv množství katalyzátoru. ....	50
Obr. 28 - Výkonové charakteristiky - vliv množství katalyzátoru.....	50
Obr. 29 - V-A charakteristiky - vliv množství PTFE pojiva. ....	51
Obr. 30 - Výkonové charakteristiky - vliv množství PTFE pojiva. ....	51
Obr. 31 - V-A charakteristiky - vlivu degradace na elektrodu $MnO_x$ . ....	52
Obr. 32 - Výkonové charakteristiky - vlivu degradace na elektrodu $MnO_x$ .....	52
Obr. 33 - Závislost množství katalyzátoru na maximální výkonovou hustotu. ....	55
Obr. 34 - Závislost množství PTFE pojiva na maximální výkonovou hustotu. ....	57
Obr. 35 - Přehled měření – časová stálost elektrod v 1M roztoku KOH. ....	58
Obr. 36 - Přehled měření - $P_{max}$ .....	59
Obr. 37 - Přehled měření - $J_{max}$ .....	60
Obr. 38 - Přehled měření - $U_{max}$ .....	60

## 8.2 Seznam tabulek

Tab 1. Přehled perspektivních palivových článků [2] [6] .....	21
Tab 2. Maticový zápis funkčního modelu FC znázorněného na obr. 10 .....	25
Tab 3. Hmotnosti navážek pro jednotlivé vzorky katalytických směsí [1] [3].....	35
Tab 4. Stupně tepelného rozkladu roztoku $H_2PtCl_6$ [3].....	36
Tab 5. Elektrody s katalytickou směsí Cheza + $MnO_x$ .....	43
Tab 6. Elektrody s katalytickou směsí Cheza + $MnO_x$ + dopant .....	45
Tab 7. Elektrody s katalytickou směsí Vulcan + Pt .....	45
Tab 8. Přístroje použité při výrobě elektrod AFC .....	46
Tab 9. Chemikálie použité při výrobě elektrod AFC .....	47
Tab 10. Vliv typu dopantu na elektrické vlastnosti elektrod.....	54
Tab 11. Vliv množství katalyzátoru na elektrické vlastnosti elektrod.....	55

Tab 12. Vliv množství pojiva na elektrické vlastnosti elektrod..... 56

Tab 13. Zkouška časové stálosti elektrod v 1M roztoku KOH..... 57

### 8.3 Seznam použitých zkratek

1M	- jednomolární (roztok)
AFC	- vodíkový alkalický palivový článek (Alkaline Fuel Cell)
DMFC	- přímý metanolový palivový článek (Direct Methanol Fuel Cell)
FC	- palivový článek (Fuel Cell)
GDL	- difúzní vrstva (Gas Diffusion Layer)
Cheza	- uhlíkové saze typu Chezacarb A od výrobce Unipetrol [23]
IPA	- izopropylalkohol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O
MCFC Cell)	- palivový článek s roztavenými uhličitany (Molten Carbonate Fuel Cell)
MEA	- systém elektrod s membránou (Membrane Electrode Assembly)
NAFION	- iontoměničová membrána NAFION® od výrobce DuPont [25]
ODK	- oddělená difúzní a katalytická vrstva
PAFC	- palivový článek s kyselinou fosforečnou (Phosphoric Acid Fuel Cell)
PEM	- polymerní membrána (Proton Exchange Membrane)
PEM FC	- vodíkový palivový článek s polymerní membránou
PTFE	- polytetrafluoretylen (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> (obchodní značka Teflon®) [20]
PVA	- polyvinylalkohol [21]
RDE	- rotační disková elektroda
SDK	- společná difúzní a katalytická vrstva
SOFC	- palivový článek s tuhými oxidy (Solid Oxide Fuel Cell)
Vulcan	- uhlíkové saze typu Vulcan® od výrobce CS CABOT [24]



## 8.4 Seznam použitých symbolů

$h$	[mm]	- tloušťka vylisované elektrody
$H$	[CZK]	- hodnota technického objektu
$h_K$	[cm]	- výška vodního sloupce tvořící přetlak $O_2$
$h_A$	[cm]	- výška vodního sloupce tvořící přetlak $H_2$
$I$	[mA]	- elektrický proud mezi elektrodami AFC
$J$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	- plošná proudová hustota elektrody AFC
$J_{max}$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	- plošná proudová hustota v zapojení na krátko
$J (P_{max})$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	- proudová hustota při maximální výkonové hustotě
$m_g$	[kp]	- lisující síla
$P$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	- plošná výkonová hustota AFC
$P_{max}$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	- maximální výkonová hustota AFC
$p$	[MPa]	- tlak, jímž byl vzorek lisován
$p_A$	[kPa]	- přetlak $H_2$ u záporné elektrody
$p_{atm}$	[kPa]	- atmosférický tlak
$p_K$	[kPa]	- přetlak $O_2$ u kladné elektrody
$T$	[°C]	- teplota, při níž byl vzorek lisován
$t$	[min]	- doba lisování
$S$	[m <sup>2</sup> , cm <sup>2</sup> ]	- plocha vzorku
$U$	[V]	- elektrické napětí mezi elektrodami AFC
$U_{max}$	[mV]	- napětí v zapojení na prázdko
$U (P_{max})$	[mV]	- napětí při maximální výkonové hustotě
$V_f$	[ml]	- objem ředidel

## 8.5 Seznam použitých chemických značek a vzorců

Ag - stříbro (lat. Argentum [17])

C	- uhlík (lat. CARboneum [17])
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH	- etylalkohol (etanol)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	- isopropylalkohol (IPA)
CH <sub>3</sub> -OH	- metylalkohol (metanol)
Cl <sub>2</sub>	- chlor (lat. Chlorum [17])
ClO <sub>2</sub>	- oxid chloričitý
CO	- oxid uhelnatý
CO <sub>2</sub>	- oxid uhličitý
HCl	- chlorovodík, kyselina chlorovodíková
H <sub>2</sub>	- vodík (lat. Hydrogeium [17])
H <sub>2</sub> O	- voda
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	- kyselina chloroplatičitá; kyselina hexachloroplatičitá
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	- kyselina fosforečná; kyselina trihydrogenfosforečná
K	- draslík (lat. Kalium [17])
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- uhličitan draselný
KHCO <sub>3</sub>	- hydrogenuhličitan draselný
KOH	- hydroxid draselný
KMnO <sub>4</sub>	- manganistan draselný
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- uhličitan lithný
Mg	- hořčík (lat. Magnesium [17])
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	- hexahdrát dusičnanu hořečnatého
Mn	- mangan (lat. Manganum [17])
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	- tetrahydrát dusičnanu manganatého
MnO <sub>x</sub>	- oxid manganu
MnO <sub>2</sub>	- oxid manganičitý
Na	- sodík (lat. Natrium [17])
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- uhličitan sodný

Ni	- nikl (lat. Niccolum [17])
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	- hexahydrát dusičnanu nikelnatého
O <sub>2</sub>	- kyslík (lat. Oxygenium [17])
Pt	- platina (lat. Platinum [17])
PtO <sub>x</sub>	- oxid platiny
PtCl <sub>2</sub>	- chlorid platnatý
PtCl <sub>4</sub>	- chlorid platičitý
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- oxid ytritý
Zn	- zinek (lat. Zincum [17])
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- dusičnan zinečnatý
ZrO <sub>2</sub>	- oxid zirkoničitý

## 8.6 Seznam příloh na CD

{1} Kamrla\_Diplomova\_Prace.pdf

- elektronická verze této práce.

{2} /Prechozi\_vysledky/Kamrla\_Bakalarska\_Prace.pdf

- předchozí experimenty prováděné v rámci bakalářské práce, viz [1].

{3} /Prechozi\_vysledky/Semestralni\_Projekt\_2.pdf

- experimenty s výrobou elektrod, které nejsou zahrnuty do této práce.

{4} /Namerene\_hodnoty/Namerene\_Hodnoty.xls

- tabulky naměřených hodnot.

{5} /Obrazky/

- zde se nachází autorské obrázky a fotky povrchů elektrod.

## 8.7 Seznam použité literatury

[1] KAMRLA D.: *Studium vodíkových palivových článků*, bakalářská práce Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2008, 40 s.

[2] PORŠ Z.: *Palivové články*. Ústav Jaderného výzkumu Řež a.s. Divize jaderné bezpečnosti a elektroniky, 2002, 78 s.

[3] NOVÁK V.: *Výzkum pokročilých elektrodových materiálů*, zkrácená verze PhD thesis Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2002, 27 s., ISBN 80-214-2105-3.

[4] NOVÁK V.: *Katalyzátory na bázi MnO<sub>x</sub> pro palivové články*, habilitační práce Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2008.

[5] NOVÁK V.: *Výzkum pokročilých elektrodových materiálů*, zkrácená verze PhD thesis Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2002, 27 s., ISBN 80-214-2105-3.

[6] VANĚK V., KŘIVÍK P.; NOVÁK V.: *Alternativní zdroje energie*, skriptum: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2006, 149 s.

[7] BARATH P., KLIMENT J., SEDLAŘÍKOVÁ M., VONDRÁK J.: *Nízkoteplotní palivové články H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>*, Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 7 stran.

[8] BARATH P.: *Palivové články H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> s anexovou a bipolární membránou*, doktorská práce Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2010, 130 s. Vedoucí doktorské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková CSc.

[9] CACCIOLA G., ANTONUCCI V., FRENI S. *Technology update and new strategies on fuel cells*, Elsevier, 2001, 13 stran.

[10] BENEŠ, Š. C. *Energetické využití palivových článků*, Biom.cz [cit. 2009-05-29]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz-spalovani-biomasy/odborne-clanky/energeticke-vyuziti-palivovych-clanku>>. ISSN: 1801-2655.

[11] CHLADIL L.: *Optimalizace MEA struktury pro nízkoteplotní palivové články*, diplomová práce Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2010, 62 s.

[12] CHLADIL L.: *Iontoměničové membrány pro palivové články*, bakalářská práce Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2008, 60 s.

[13] PLÉHA D.: *Měření vlastností oxidů manganu (MnO<sub>x</sub>) metodou EQCM*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 65 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

[14] BENČÍK O.: *Kladná elektroda na bázi MnO<sub>x</sub> pro AFC*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 48 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

[15] KAZDA, T.: *Nízkoteplotní vodíkové palivové články*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 70s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Peter Barath, Ph.D.

[16] OWEJAN, J. P.; GAGLIARDO, J. J.; SERGI, J. M.; KANDLIKAR, S. G., TRABOLD, T. A.: *Water management studies in PEM fuel cells, Part I: Fuel cell design and in situ water distributions*. International Journal of Hydrogen Energy 34, Elsevier, 2009, s. 3436 – 3444.

[17] MIKULČÁK J. a kol.: *Matematické, fyzikální a chemické tabulky*, Prometheus, 1988, 212 s., ISBN 80-85849-84-4.

[18] Wikipedia: *Fuel Cell*. [html dokument] [cit. 2011-05-05] Dostupný z: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel\\_cell](http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell)>

[19] Wikipedia: *TRIZ*. [html dokument] [cit. 2011-05-05] Dostupný z: <<http://en.wikipedia.org/wiki/TRIZ>>

[20] Wikipedia: *Polytetrafluorethylene*. [html dokument] [cit. 2011-05-05] Dostupný z: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene>>

[21] Wikipedia: *Polyvinyl alcohol*. [html dokument] [cit. 2011-05-05] Dostupný z: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl\\_alcohol](http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol)>

[22] Astris: *Quickcell<sup>TM</sup> QC200* [pdf dokument] [cit. 2011-05-20]. Dostupný z : <<http://www.astris.ca/documents/pdfs/QC200.pdf>>

[23] Unipetrol RPA s. r. o.: *Kompozity Chezacarb* [pdf dokument] [cit. 2011-05-20]. Dostupný z : <<http://www.unipetrolrpa.cz/cs/nabidka-produktu/sorbenty-a-kompozity>>.

[24] CS Cabot : *Vulcan XC-72R*, datasheet [pdf dokument] [cit. 2011-05-05]  
Dostupný z: <[http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/sb/VULCAN\\_XC72R1.pdf](http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/sb/VULCAN_XC72R1.pdf)>.

[25] DuPont: *Nafion PFSA Membranes* [pdf dokument] [cit. 2011-05-05] Dostupný z:  
<[http://www2.dupont.com/FuelCells/en\\_US/assets/downloads/dfc101.pdf](http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf)>.

[26] Carver Inc.: *Laboratory Presses and Accessories* [pdf dokument] [cit. 2011-05-20]. Dostupný z : <[http://pdf.directindustry.com/pdf/carver-inc/laboratory-presses-and-accessories/34822-170956-\\_9.html](http://pdf.directindustry.com/pdf/carver-inc/laboratory-presses-and-accessories/34822-170956-_9.html)>