



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Optimalizace svazku palivových článků s protonově výměnnou membránou

Diplomová práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Jan Sláma**
Vedoucí práce: Ing. Jaromír Marek, Ph.D.
Konzultant: prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Optimisation of fuel cells module with proton exchange membrane

Master thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology

Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Jan Sláma**

Supervisor: Ing. Jaromír Marek, Ph.D.

Consultant: prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.



Tento list nahrad'te originálem
zadání.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá optimalizací parametrů svazku vodíkových palivových článků s otevřenou katodou a protonově výměnnou membránou. Během řešení optimalizace byla využita komerční sestava membránové elektrody (MEA) a následně byly připraveny dva prototypy pomocí ultrazvukové sprejové depozice a magnetronového naprašování. Hlavním cílem práce bylo dosažení stabilních pracovních podmínek, které byly odladěny na základě změn v geometrii a uspořádání rozvodných kanálků elektrod či přívodu vzduchu do katody. V teoretické části byly popsány typy palivových článků a jejich porovnání s redoxními průtokovými baterie. Byla popsána termodynamika a elektrochemie u dějů v palivových člancích.

K řešení byly využity testovací stanice společnosti LeanCat na kterých byla využita metoda elektroimpedanční spektroskopie a měření polarizačních křivek. K přípravě vlastních MEA jsme využili zařízení Sono-tek, které nanalo katalyzátorový inkoust se složením nanočástic uhlíku a platiny. Druhý prototyp z magnetronového naprašovače nevyužívá nanočástice uhlíku, ale nekorozivní CeO_2 na vyleptaném povrchu membrány. Následná vrstva naprášené platiny je několikanásobně menší než u komerčních produktů.

Výstupem této práce je navržení funkčního, výkonného, jednoduchého a zároveň bezpečného svazku palivových článků. Dále porovnání proudových a výkonových hustot komerčních a vlastních MEA. Membrány s ultrazvukově nanesenou vrstvou katalyzátoru dosáhly vyšších výkonů, než je nominální hodnota výkonu uváděná výrobcem u komerčních MEA. Prototyp membrány s magnetronově naprašovanou vrstvou $0,1 \text{ mg/cm}^2$ platiny položil dobrý základ pro budoucí vývoj MEA s nižším obsahem platiny v katalyzátoru.

Klíčová slova

Palivový článek, vodík, MEA, magnetronové naprašování, ultrazvukové naprašování

Abstract

The aim of the master thesis is the optimisation of the fuel cells module with open cathode and proton exchange membranes. During the optimization commercial membrane electrode assembly (MEA) was used. We prepared two functional prototypes with catalyst by using ultra-sonic coating or magnetron sputtering. The main goal of the thesis is achieving stable working conditions which have been fine-tuned based on the changes of flow-field geometry and arrangement of air supply to the cathode. Types of fuel cells and their comparison to redox flow batteries are described in the theoretical part. Also, the thermodynamics and the electrochemistry of processes in the fuel cell is concluded.

Test station made by the LeanCat company were used to create the electrochemical impedance and the polarization curves of the fuel cell. The preparation of first MEA prototype has been achieved by the Sono-tek device which was coated the Pt nanoparticles with carbon support on the surface of the membrane. Second prototype prepared by magnetron sputtering device does not use the carbon support. Instead of the carbon support there is a non-corrosive layer of CeO₂ on the etched surface of the membrane. The subsequent sputtered layer of Pt is several times smaller than the one in the commercial products.

The outcome of this work is a design of functional, powerful, simple and safe fuel cell module. Next is comparison of the current and power densities of the commercial and own MEA. The membranes that have ultra-sonic coated catalyst achieved better power results than a nominal power value that is declared by the commercial producer. The magnetron sputtered prototype with only 0,1 mg/cm² of Pt laid a sufficient background for the future research of the MEA with a lower Pt loading in a catalyst layer.

Keywords

Fuel cells module, hydrogen, membrane electrode assembly, magnetron sputtering, ultra-sonic coating

Poděkování

Nejprve bych chtěl poděkovat grantu FV40072 poskytnutému MPO firmě LEANCAT pro řešení této problematiky.

Děkuji svému vedoucímu Ing. Jaromíru Markovi, Ph.D. za schválení a vedení této práce. Velké poděkování patří mému konzultantovi a šéfovi společnosti LEANCAT profesoru RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc. za umožnění práce na zajímavém projektu a že jsem mohl být součástí dění ve firmě.

Děkuji všem kolegům ze společnosti LEANCAT, především Adamovi, který mi byl skvělým kolegou z laboratoře.

Děkuji své přítelkyni, rodině i přátelům prostě jen za to, že jsou v mém životě.

Obsah

| | |
|--|----|
| Prohlášení..... | 4 |
| Abstrakt..... | 5 |
| Klíčová slova..... | 5 |
| Abstract..... | 6 |
| Keywords..... | 6 |
| Poděkování..... | 7 |
| Obsah..... | 8 |
| Seznam obrázků..... | 12 |
| Seznam tabulek..... | 14 |
| Seznam grafů..... | 15 |
| Úvod..... | 16 |
| 1. Teoretická část..... | 17 |
| 1.1 Svazek palivových článků..... | 17 |
| 1.1.1 Typy palivových článků..... | 19 |
| 1.1.2 Principy a vlastnosti jednotlivých typů palivových článků..... | 20 |
| <i>Alkalický palivový článek.....</i> | 20 |
| <i>Palivové články s polymerním elektrolytem.....</i> | 21 |
| <i>Palivové články s kyselinou fosforečnou.....</i> | 21 |
| <i>Palivové články s uhličitanovou taveninou.....</i> | 22 |
| <i>Palivové články s tuhými oxidy.....</i> | 22 |
| 1.2 Průtokové redoxní baterie..... | 23 |
| 1.3 Současné i budoucí aplikace palivových svazků..... | 25 |
| 1.4 Vodík..... | 26 |
| 1.4.1 Produkce vodíku..... | 26 |
| <i>Parní reformace (SMR).....</i> | 27 |
| 1.4.2 Vodík z obnovitelných zdrojů..... | 28 |
| 1.4.3 Skladování vodíku..... | 30 |

| | |
|---|----|
| <i>Skladování v kapalném skupenství</i> | 31 |
| <i>Skladování vodíku v hydridech kovů a alkalických zemin</i> | 31 |
| 1.5 Základní termodynamika palivových článků..... | 32 |
| <i>Úvod do termodynamiky</i> | 32 |
| 1.5.1 Termodynamika palivových článků – základní reakce..... | 32 |
| 1.5.2 Teplo reakce..... | 33 |
| 1.5.3 Spalné teplo vodíku | 33 |
| 1.5.4 Teoretická elektrická práce..... | 34 |
| 1.5.5 Teoretický potenciál palivových článků..... | 35 |
| 1.5.6 Teoretická účinnost palivového článku..... | 36 |
| 1.5.7 Carnotův teorém o účinnosti | 37 |
| 1.6 Elektrochemie..... | 38 |
| 1.6.1 Ztráty napětí | 38 |
| 1.6.2 Druhy nevratných ztrát..... | 39 |
| <i>Aktivační nadměrný potenciál</i> | 39 |
| <i>Ohmický nadměrný potenciál</i> | 39 |
| <i>Nadměrný potenciál přenosu hmoty (koncentrace)</i> | 39 |
| <i>Nadměrný potenciál přenosu paliva</i> | 39 |
| 1.6.3 Polarizační křivka..... | 40 |
| 1.7 Vodní bilance..... | 41 |
| 1.7.1 Příklad výpočtu vodní bilance palivového článku | 42 |
| 1.8 Komponenty a jejich vliv na elektrodové děje | 45 |
| 1.8.1 Katalyzátor – vliv na elektrodový děj..... | 45 |
| 1.8.2 Určení složení katalyzátoru..... | 47 |
| 1.8.3 Velikost částic katalyzátoru..... | 47 |
| 1.8.4 Vliv katalyzátoru na elektrodový děj..... | 47 |
| 1.8.5 Plynové difúzní médium (GDM) | 48 |
| 1.8.6 Mikropórézní vrstva..... | 49 |
| 1.8.7 MEA | 49 |

| | | |
|--------|---|----|
| 1.8.8 | Desky | 50 |
| 1.8.9 | Svazek s jednou MEA..... | 51 |
| 1.8.10 | Svazek..... | 52 |
| 1.8.11 | Bipolární desky..... | 52 |
| 1.8.12 | Tvar kanálků..... | 53 |
| 1.8.13 | Elektrody..... | 55 |
| 1.8.14 | Membrány – funkce, materiál..... | 56 |
| 1.8.15 | Konstrukce | 58 |
| 2. | Experimentální část | 60 |
| | Úvod..... | 60 |
| 2.1 | Testovací stanice | 60 |
| 2.2 | Plyn..... | 61 |
| 2.3 | Konstrukce a design svazku palivových článků..... | 61 |
| 2.3.1 | Kostra svazku palivového článku..... | 62 |
| 2.3.2 | Grafitové desky..... | 63 |
| 2.3.3 | Těsnění v palivovém svazku | 63 |
| 2.3.4 | Kolektor proudu..... | 65 |
| 2.3.5 | MEA (Membrane electrode assembly) | 65 |
| 2.4 | Typy komerčních a vlastních MEA pro testování | 66 |
| 2.4.1 | Referenční MEA-7..... | 66 |
| 2.4.2 | Referenční MEA-5..... | 67 |
| 2.4.3 | Referenční MEA-7 vlastní výroby (MEA-7LC) | 68 |
| 2.4.4 | Referenční MEA-7 vlastní výroby (MEA-7-LC-2) | 69 |
| 2.5 | Průběh měření..... | 70 |
| 2.6 | Spotřeba paliva..... | 71 |
| 2.7 | Problematika a požadavky u palivových svazků..... | 71 |
| 3. | Diskuze a výsledky | 73 |
| 3.1 | Pilotní testy a první problémy | 73 |
| 3.1.1 | Úprava řešení distribuce přívodu vzduchu | 77 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.1.2 | Výsledky a řešení problémů pilotních testů..... | 82 |
| 3.2 | II. Generace svazku palivových článků se serpentinovými kanálky | 83 |
| 3.2.1 | Testování II. Generace svazku | 84 |
| 3.2.2 | Změny do III. Generace svazku palivových článků | 86 |
| 3.3 | III. Generace svazku palivových článků | 87 |
| 3.4 | Testování MEA s vlastním katalyzátorem (MEA-7-LC-2)..... | 90 |
| 3.5 | EIS a polarizační křivky | 92 |
| 3.5.1 | Porovnání I-V křivek při testu bez umělého zvlhčování vzduchu..... | 93 |
| 3.5.2 | Porovnání I-V křivek při testu s umělým zvlhčováním vzduchu | 94 |
| 3.5.3 | Závěry z porovnání I-V křivek..... | 96 |
| | Závěr | 97 |
| | Reference | 100 |

Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 1 Schéma obecného palivového článku..... | 18 |
| Obrázek 2 Schéma alkalického palivového článku | 20 |
| Obrázek 3 Schéma palivového článku s polymerním elektrolytem | 21 |
| Obrázek 4 Schéma palivového článku s uhličitanovou taveninou | 22 |
| Obrázek 5 Schéma průtokové redoxní baterie..... | 24 |
| Obrázek 6 Efektivita podle Carnotova teorému | 37 |
| Obrázek 7 H ₂ /O ₂ polarizační křivka palivového článku v rovnováze a při ztrátách napětí (Spiegel 2017)..... | 40 |
| Obrázek 8 Snížení aktivační energie reakce pomocí katalyzátorů | 46 |
| Obrázek 9 Platinový prášek pro přípravu katalyzátorů..... | 46 |
| Obrázek 10 Typická struktura MEA v PEMFC | 50 |
| Obrázek 11 Základní typy designu průtokových kanálů (Barbir 2005)..... | 54 |
| Obrázek 12 Možnosti tvarů průřezů kanálů a jejich vliv na akumulaci vody..... | 55 |
| Obrázek 13 Schéma elektrod..... | 56 |
| Obrázek 14 Chemická struktura Nafionové membrány | 57 |
| Obrázek 15 PEMFC konstrukce s dvěma MEA: hliníkové desky (A), kolektor proudu (B), Anodová a katodová grafitová deska s kanály (C), bipolární grafitová deska s kanály (C1), GDM (D), MEA (E)..... | 58 |
| Obrázek 16 Drážky pro těsnění na katodové grafitové desce (A) a na anodové grafitové desce (B)..... | 59 |
| Obrázek 17 Konstrukce jednotky 3. generace..... | 62 |
| Obrázek 18 Ukázka návrhu bipolární desky | 63 |
| Obrázek 19 Silikonové půlkruhové těsnění v drážce anodové strany grafitové desky..... | 64 |
| Obrázek 20 Skloteflonová folie..... | 64 |
| Obrázek 21 Kolektor proudu s povrchovou úpravou..... | 65 |
| Obrázek 22 Schéma a design MEA pro vodíkové palivové články | 66 |
| Obrázek 23 Graf závislosti výkonové hustoty na teplotě pro MEA-7 firmy Altpolymer (výrobce)..... | 67 |
| Obrázek 24 Zařízení na magnetronové naprašování – MFF UK..... | 70 |
| Obrázek 25 Úprava designu vstupního čela svazku palivových článků..... | 77 |
| Obrázek 26 Rozměry kanálů v návrhu II. generace anody a katody..... | 82 |
| Obrázek 27 Matematické modelování rozdělení tlaku paliva v serpentinovém multikanálovém designu anody..... | 83 |

| | |
|---|----|
| Obrázek 28 Svazek palivových článků z vrchního pohledu s přívodem vzduchu z radiálního kompresoru přes kartonový nástavec (1), bočními ventilátory pro chlazení (2) a zadním ventilátorem pro odtah vzduchu z prostoru výstupu vzduchu (3)..... | 84 |
| Obrázek 29 Čelo svazku palivových článků vyrobené na 3D tiskárně | 87 |
| Obrázek 30 Proces nanášení katalyzátoru na zařízení Sono-Tek. K upevnění membrány byla využita 3D vytištěná konstrukce, která slouží zároveň k ohraničení nanášené plochy..... | 89 |
| Obrázek 31 Porovnání membrán Nafion 212 a Fumapem FS-715-RFS po magnetronovém naprašování pomocí metody SEM | 91 |

Seznam tabulek

| | |
|--|----|
| Tabulka 1 Hodnoty h_f a s_f při normálním tlaku a teplotě 25 °C..... | 34 |
| Tabulka 2 Tlak nasycené páry při různých teplotách | 44 |
| Tabulka 3 Příklady změn podmínek pro dosažení vodní bilance..... | 45 |
| Tabulka 4 Doporučené požadavky pro bipolární desky..... | 53 |
| Tabulka 5 Specifikace MEA-7 od firmy Altpolymer | 67 |
| Tabulka 6 Specifikace GDL Freudenberg H25C5..... | 67 |
| Tabulka 7 Specifikace membrány Fumapem FS-715-RFS..... | 68 |
| Tabulka 8 Specifikace katalytického inkoustu Pt40@Vulcan(XC-72)..... | 69 |

Seznam grafů

| | |
|--|----|
| Graf 1 Test 1 – proud, výkon a napětí v závislosti na čase | 74 |
| Graf 2 Test 1 – teplota svazku a vlhkost vzduchu v závislosti na čase | 74 |
| Graf 3 Test 2 – proud, výkon a napětí v závislosti na čase (1,2 V na 2 články)..... | 75 |
| Graf 4 Test 2 – teplota svazku a vlhkost vzduchu v závislosti na čase (1,2 V na 2 články).. | 76 |
| Graf 5 Test 3 proud, výkon a napětí v závislosti na čase (1,2 V na 2 články)..... | 78 |
| Graf 6 Test 3 – teplota svazku a vlhkost vzduchu v závislosti na čase (1,2 V na 2 články).. | 78 |
| Graf 7 Test 4 – proud, výkon a napětí v závislosti na čase (1,1 V na 2 články)..... | 79 |
| Graf 8 Test 4 – teplota svazku a vlhkost vzduchu v závislosti na čase (1,1 V na 2 články).. | 80 |
| Graf 9 Test 5 – proud, výkon a objem přiváděného vzduchu v závislosti na čase (1 V na 2 články)..... | 81 |
| Graf 10 Test 5 – závislost teploty svazku a vlhkosti vzduchu v závislosti na čase (1 V na 2 články)..... | 81 |
| Graf 11 Test 6 – výkon a teplota v závislosti na čase (1,2 V na 2 články)..... | 85 |
| Graf 12 Test 7 – výkon a teplota v závislosti na čase(1,1 V na 2 články)..... | 86 |
| Graf 13 Test 8 – závislost výkonu a teploty svazku palivových článků na čase (1,8 V na 3 články)..... | 88 |
| Graf 14 Test 9 – závislost výkonu a teploty svazku palivových článků na čase (1,8 V na 3 články)..... | 88 |
| Graf 15 Test 10 – závislost výkonu a teploty svazku palivových článků na čase (1,5 V na 3 články)..... | 90 |
| Graf 16 Test 11 – závislost výkonu a proudu v závislosti na čase (1,8 V na 3 články) | 92 |
| Graf 17 Porovnání I-V křivek a výkonové hustoty MEA-7 firmy Altpolymer s MEA-7-LC vlastní výroby při měření bez umělého zvlhčování | 93 |
| Graf 18 I-V křivka a výkonová hustota MEA-7-LC-2 vlastní výroby při měření bez umělého zvlhčování..... | 94 |
| Graf 19 Porovnání I-V křivek a výkonové hustoty MEA-7 firmy Altpolymer s MEA-7-LC vlastní výroby při měření s umělým zvlhčováním..... | 95 |
| Graf 20 I-V křivka a výkonová hustota MEA-7-LC-2 při měření s umělým zvlhčováním..... | 96 |

Úvod

Palivové články s polymerní membránou (PEMFC - polymer exchange membrane fuel cell) jsou zdroje elektrické energie vyráběné z vodíku. Díky provozu při nízké teplotě a nízké hmotnosti jsou vhodné především pro mobilní aplikace od automobilů až po miniaturní zdroje pro napájení elektronických zařízení. Základní částí PEMFC jsou katalyzátory štěpící vodík na protony a elektrony. Na pracovišti MFF UK byly vyvinuty nové typy tenkovrstvých nanostrukturních katalyzátorů, které se vyznačují vysokou aktivitou a nízkou cenou.

Jednotlivé články jsou tvořeny membránou, elektrodami a plynově difúzními médii MEA (membrane electrode assembly) staženými mezi bipolární desky přivádějícími na anodu vodík a na katodu vzduch. Celkový výkon je dán celkovou plochou elektrod, tj. počtem článků v sériovém uspořádání a jejich aktivní plochou. Celková účinnost svazku je dána dosaženými hodnotami výkonové hustoty (výkon vztažený na jednotku plochy MEA) a na spotřebě paliva. Z tohoto důvodu je věnována pozornost optimalizaci všech komponent.

Vedle kvality katalyzátorů je významným faktorem ovlivňujícím provoz palivového článku elektrická vodivost bipolárních desek a geometrie rozvodných kanálků. Geometrie rozvodných kanálků má za úkol zajistit homogenní distribuci paliva a oksličovadla po celém aktivním povrchu membrány a zároveň zachovat elektrický kontakt mezi bipolární deskou a plynově difúzní elektrodou. Bipolární desky jsou vyráběny typicky obráběním z grafitu, anebo lisováním z polymerního grafitu. Elektrická vodivost a mechanická pevnost bipolárních desek na bázi uhlíku je však stále velmi nízká ve srovnání s kovovými materiály. Proto řada pracovišť i komerčních firem vyvíjí alternativní desky na bázi kovů. Bohužel i minimální množství korozních produktů vede k zanesení membrány a pokles výkonu palivového článku. Klíčovým prvkem je tak nalezení dostatečně odolné povrchové úpravy. Úspěšné vyřešení problematiky stability materiálu by umožnilo výrazně zjednodušit výrobu a zároveň i zmenšit rozměry článků.

V diplomové práci je využit nedávno vyrobený experimentální svazek (stack) PEMFC s otevřenou katodou, kde je vzduch hnán kanály otevřenými do vnějšího prostoru a vodík je distribuován uzavřenými kanály na anodě. Články o aktivní ploše 100 cm² jsou staženy definovanou silou mezi koncové stahovací desky a kolektory elektrického proudu tak, aby byl zajištěn dobrý elektrický kontakt mezi články a zároveň dobré utěsnění systému rozvodu vodíku. Ve svazku jsou využity tzv. samozvlhčovací MEA, což je výhodné pro konstrukci vodíkových generátorů elektrické energie.

1. Teoretická část

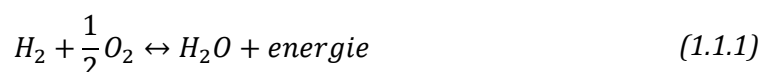
1.1 Svazek palivových článků

Svazek palivových článků se skládá z několika článků. Každý palivový článek je elektrochemické zařízení určené k přímé přeměně chemické energie v energii elektrickou při externím dodávání reaktantů. K přeměně energie z chemické na elektrickou dochází v jednom kroku a je doprovázena vedlejším produktem ve formě tepla.

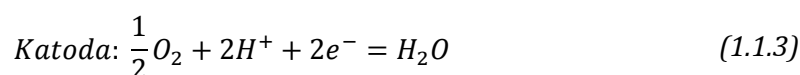
Palivový článek nese několik stejných rysů s bateriemi, protože obě tyto zařízení převádí chemickou a elektrickou energii na přímo. Jelikož dochází k přeměně v jednokrokovém procesu, tak je efektivita přeměny vysoká a netrpí Carnotovým teorémem na rozdíl od spalovacích motorů. Navzájem se však odlišují již na první pohled v místě ukládání reaktantů. V bateriích najdeme reaktanty (aktivní materiál) uvnitř. U baterií prvního typu po spotřebování reaktantů dochází k jejímu vyřazení. Baterie druhého typu lze po spotřebování reaktantů znovu nabít pomocí elektřiny. Jak moc elektrické energie je možno získat z baterie, závisí na množství uloženého reaktantu a na rychlosti vybíjení. Nabíjení takovýchto baterií trvá několik desítek minut až hodin. U palivových svazků jsou reaktanty skladovány mimo svazek a pouze při potřebě elektrické energie jsou reaktanty dodávány do svazku. Celkově tedy množství elektrické energie závisí na množství reaktantů ve skladovacích nádobách. Doplňování reaktantů zabere několik minut a někdy i méně. Další výhodou palivových svazků oproti bateriím je jejich škálovatelnost mezi výkonem a kapacitou. Baterie se při velkých velikost špatně rozšiřují, mají podstatně nižší životnost a je třeba je dobít. Zatímco palivové články dobře fungují při výkonu 1 W pro malé přenosné aplikace až po megawattové rozsahy pro elektrárny (Qi 2013).

U palivových článků se dají nalézt také podobnosti se spalovacími a dieselovými motory, právě kvůli skladování reaktantů mimo reaktory. Hlavním rozdílem je především nižší efektivita přeměny chemické energie na elektrickou energii ve spalovacím motoru, a to především kvůli několika krokovému procesu. Dochází nejdříve k přeměně chemické energie na tepelnou energii a následně k přeměně tepelné energie na energii elektrickou. Dalšími výhodami palivových svazků je jejich jednoduchost, protože obsahují pouze pár (někdy žádné) pohyblivé části. Což vede k delší životnosti a také zásadní výhodě, kterou je velmi nízká hlučnost v porovnání se spalovacími motory. Při využití vodíku jako paliva se stává voda jediným vedlejším produktem, což vede ke snížení emisí v místě provozu (Vielstich 2010).

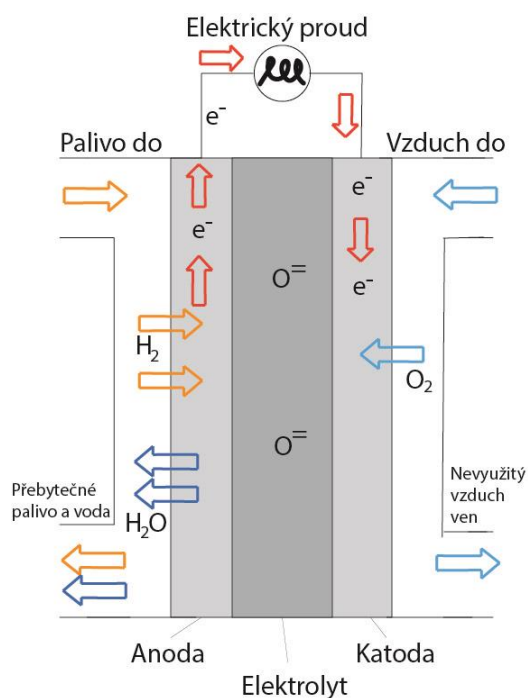
Jelikož palivový článek převádí chemickou energii na elektrickou přes elektrochemický proces tak se jedná o elektrochemický reaktor. Elektrochemický reaktor musí obsahovat dvě elektrody, jednu na oxidaci paliva (anoda) a druhou pro redukcí oxidačních činidel (katoda). Obě elektrody jsou odděleny elektrolytem pro znemožnění jejich přímého kontaktu. Elektrolyt slouží i k zamezení průchodu elektronů. Zároveň elektrolyt musí umožnit přechod iontů mezi elektrodami. Oxidační činidla ztrácejí elektrony na povrchu anody, což vede k pohybu elektronů skrz externí okruh do katody. Na katodě se tyto elektrony spotřebovávají k redukcí oxysličovadla (Hamnett 2010). Nejjednodušším příkladem je spalování vodíku (1.1.1):



Respektive na anodě dochází k reakci (1.1.2) a na katodě k reakci (1.1.3).



Obrázek 1 Obrázek 1 Schéma obecného palivového článku ukazuje schéma obecného palivového článku s reaktanty, produkty, ionty a elektronovým proudem.



Obrázek 1 Schéma obecného palivového článku

Palivové svazky však nemají pouze výhody oproti bateriím a spalovacím motorům. Hlavní nevýhodou technologie palivových svazků je prozatím jejich cena. Dále můžeme zmínit u vodíkových palivových svazků jejich nedostatečně vybudovanou infrastrukturu pro dodávky spotřebitelům a zároveň skladování vodíku má své vlastní nedostatky. Dále stojí za zmínku limitace hustoty výkonu, která udává, jak velká je výstupní energie na jednotku objemu/hmotnosti. V porovnání se spalovacími motory a bateriemi na základě objemu jsou palivové svazky překonány. Přidanými limity mohou být problémy s teplotní kompatibilitou, s možností znečištění jedy a také s čistotou paliva (Mundal 2013).

1.1.1 Typy palivových článků

Existují dva typy rozdělení, a to podle pracovní teploty a na základě použitého elektrolytu. Všechny palivové články závisí na stejném elektrochemickém principu. Elektrolyt určuje pracovní teplotní rozsah a stejně tak určuje jaký typ iontů jde skrz. Dále operační rozsah teploty udává požadavky na fyzikálně-chemické a termochemické vlastnosti materiálu. Teploty pak hrají významnou roli při výběru a rozhodování ohledně typu použitého paliva. U palivových článků s nízkou teplotou procesu je třeba palivo přeměnit ve vodík před vstupem do palivového článku. U zařízení fungujících při vysokých teplotách může být CO nebo CH₄ přeměno na palivo při vnitřní přeměně nebo může být dokonce přímo oxidováno v reakci (Barbir 2005).

Rozdělení můžeme tedy provést podle (Qi 2013; Barbir 2005; Shekhawat et al. 2011):

1) Provozní teploty

- a) Nízkoteplotní (60-130) °C
 - ◆ Alkalický palivový článek (AFC)
 - ◆ Palivový článek s polymerním elektrolytem (PEMFC)
 - ◆ Přímý metanolový palivový článek (DMFC)
- b) Středněteplotní (160-220) °C
 - ◆ Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC)
- c) Vysokoteplotní (600-1050) °C
 - ◆ Palivový článek s uhličitanovou taveninou (MCFC)
 - ◆ Palivový článek s tuhými oxidy (SOFC)

2) Podle druhu elektrolytu

- a) AFC (alkaline fuel cell)
- b) PEFC/PEMFC (polymer electrolyte fuel cell)
- c) PAFC (phosphoric acid fuel cell)

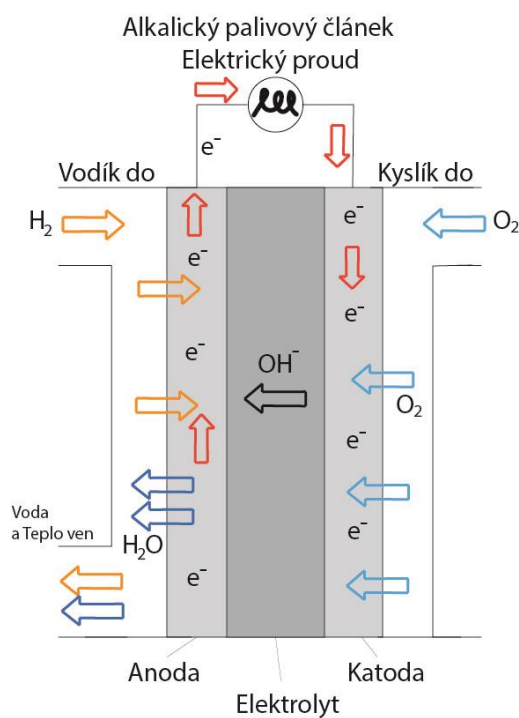
- d) DMFC (direct methanol fuel cell)
- e) MCFC (molten carbonate fuel cell)
- f) SOFC (solid oxide fuel cell)

V této práci a v dalších kapitolách se budeme zabývat palivovými články s protonově výměnnou membránou (PEMFC), kdy jejich vlastnosti budou popsány více do detailu. Naproti tomu většina z těchto principů je platná pro všechny typy palivových článků.

1.1.2 Principy a vlastnosti jednotlivých typů palivových článků

Alkalický palivový článek

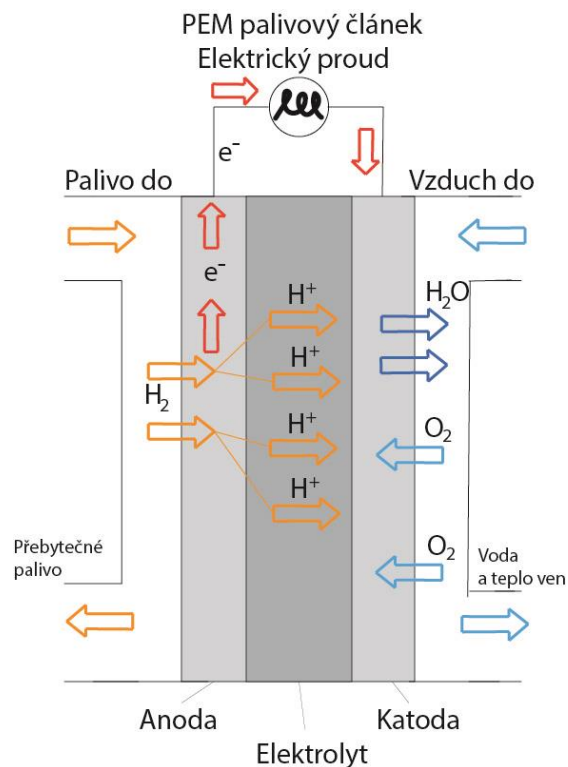
Alkalický palivový článek (Obrázek 2) využívá 85 % roztok KOH jako elektrolytu při teplotě procesu okolo 250 °C. Většinou se však využívá pro nízkoteplotní operace <120 °C, kdy se koncentrace roztoku KOH snižuje na 35-50 %. Většina elektrolytu je zachována v matrici. Jako katalyzátor se nemusí používat nutně platina, ale mohou se využívat katalyzátory na bázi např. Ni, Ag, oxidů kovů či ušlechtilých kovů. Největší nevýhodou těchto palivových článků je jejich intolerance na oxid uhličitý (CO₂), který se nesmí vyskytovat v palivu ani v oxidačním činidle (Carrette et al. 2001). AFC byly používány v kosmickém programu (Apollo) od šedesátých let minulého století.



Obrázek 2 Schéma alkalického palivového článku

Palivové články s polymerním elektrolytem

Palivové články s polymerním elektrolytem využívá tenkou (<50 μm) protonově výměnnou membránu (např. z polymeru s HFO_4) jako elektrolytu. Katalyzátorem bývá platina na membráně s nanášením cca 0,3 mg/cm^2 . Využívá se z důvodu nízké provozní teploty článku a blokáce membrány ionty obecných kovů. Pokud chceme dosáhnout nejvyšší možné účinnosti je třeba membránu nasytit vodou a nepřesáhnout provozní teplotu 100 $^\circ\text{C}$ (typická pracovní teplota je cca 60 $^\circ\text{C}$). Některé druhy membrán mají samozvlhčovací schopnost. Tyto palivové články vynikají nízkou hmotností i rozměry a mohou být tedy využity např. v automobilovém průmyslu (Hirschenhofer et al. 1994; Qi 2013). Díky kategorizace dle typu elektrolytu sem můžeme zahrnout i přímé metanolové palivové články, které využívají místo vodíku metanol jako palivo.



Obrázek 3 Schéma palivového článku s polymerním elektrolytem

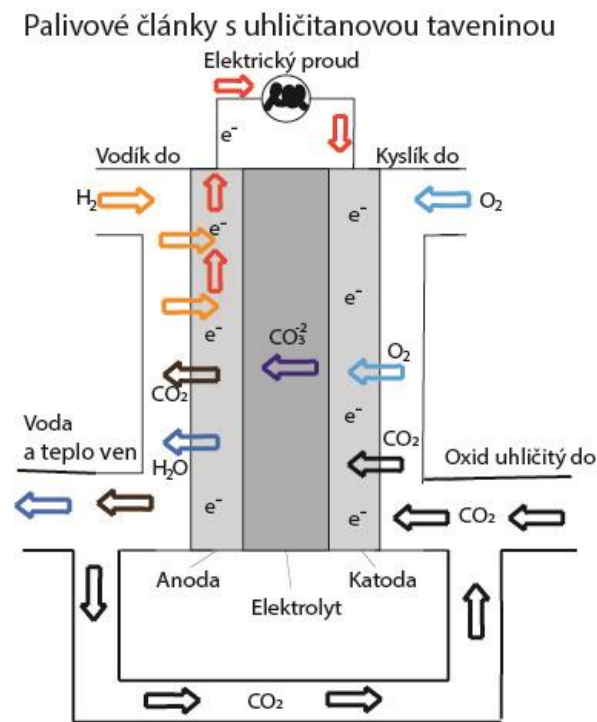
Palivové články s kyselinou fosforečnou

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) využívají koncentrovanou formu kyseliny (~100 %) jako elektrolytu. Matrice pro uchování kyseliny je většinou ve formě SiC . Katalyzátory na obou elektrodách jsou z platiny. Operační teplota se pohybuje mezi 150-220 $^\circ\text{C}$. Využití stovek těchto palivových článků po celém světě je ve stacionárních

elektrických generátorech s typickým výkonem kolem 200 kW. U těchto zařízení se využívá kogeneračních jednotek pro zajištění zužitkování odpadního tepla (zvýšením účinnosti až k 80 %). Nevýhodou PAFC je pomalý rozjezd na pracovní teplotu, a proto se nevyžívá v mobilních aplikacích. Schéma odpovídá PEMFC z Obrázek 3 (Hirschenhofer et al. 1994).

Palivové články s uhličitanovou taveninou

Palivové články s uhličitanovou taveninou (MCFC) mají elektrolyt připravený kombinací alkalických (Li, Na, K) uhličitanů které jsou umístěných v keramických maticích LiAlO_2 . Operační teplota dosahuje hodnot mezi 600-700 °C, kdy uhličitan vytváří velmi vodivé tavené soli. Při takto vysokých teplotách není potřeba katalyzátorů z ušlechtilých kovů. Vysoká teplota však snižuje životnost palivových článků. Anoda je obvykle připravena ze slitinu niklu s příměsí Cr nebo Al. Katoda je z oxidů niklu (Carrette et al. 2001).



Obrázek 4 Schéma palivového článku s uhličitanovou taveninou

Palivové články s tuhými oxidy

Palivové články s tuhými oxidy (SOFC) využívají pevný, neporézní oxid kovu jako elektrolyt. Elektrolyt může mít jakýkoliv tvar, avšak většinou se používají deskové nebo tubulární uspořádání. Tímto oxidem může být například Y_2O_3 stabilizovaný pomocí ZrO_2 . Tyto články

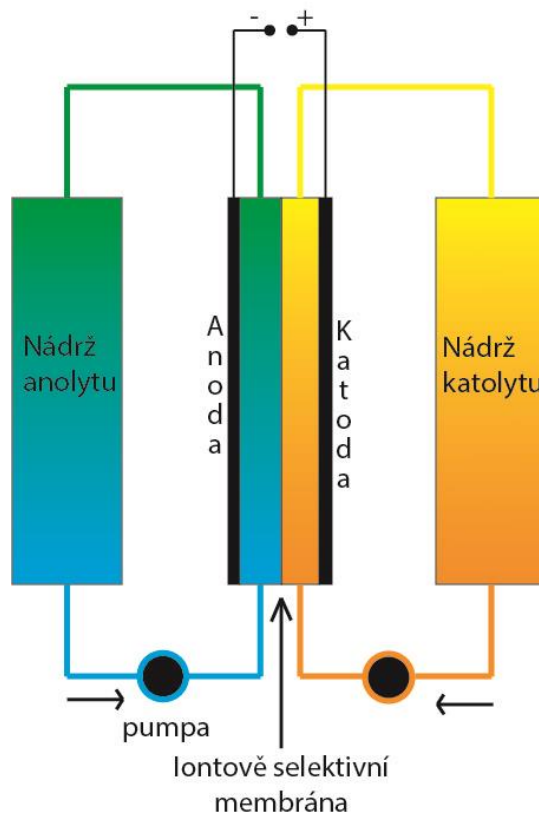
pracují při teplotě 800-1000 °C, kdy dochází k iontové vodivosti pomocí kyslíkových iontů. Anodou je obvykle spékaný keramicko-kovový materiál na bázi niklu zpravidla s přídavkem ZrO₂. Na rozdíl od MCFC můžou být tyto články využity i v menších přenosných zařízeních. Schéma pro palivové články s tuhými oxidy odpovídá Obrázek 1 (Hirschenhofer et al. 1994).

1.2 Průtokové redoxní baterie

Technologie průtokových redoxních baterií se považuje za velmi atraktivní řešení pro velká zařízení pro ukládání energie, která mohou pracovat v součinnosti s energetickými zdroji z obnovitelných energií (vzduch, slunce, voda). Zařízení tohoto typu mohou vést k vyvážení výroby a spotřeby energie stávající elektrické sítě s efektivním a flexibilním provozem (Kim 2019; Cunha et al. 2015; Alotto et al. 2014).

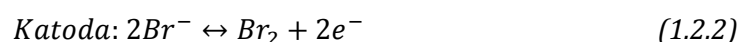
Průtokové redoxní baterie jsou elektrochemická zařízení ukládající elektrickou energii ve dvou elektrolytech, resp. uchovávají energii v elektrolytických kapalinách. Kladný i záporný elektrolyt je uchován odděleně ve dvou oddělených nádobách. Elektrolyty jsou nepřetržitě pumpovány do průtokových uhlíkových elektrod v baterii během procesu. Energie se ukládá nebo dodává prostřednictvím redoxní reakce na povrchu elektrod díky dvěma elektroaktivním látkám s různými redukčními potenciály, kdy tyto látky jsou oddělené iontovýměnnou membránou (Obrázek 5) (Tomazic a Skyllas-Kazacos 2015). Tyto membrány mají za úkol izolovat negativní a pozitivní části baterie od přímého kontaktu a zároveň zajišťují transport iontů skrz pro dokončení elektrického okruhu v systému.

Oproti konvenčním bateriím nabízí průtokové baterie lepší škálovatelnost pro větší energetická úložiště díky větší flexibilitě provozu, jednoduchým elektrodovým reakcím, vratným elektrochemickým reakcím, provozní teplotě, delšímu životnímu cyklu a v neposlední řadě vyšší energetickou účinností procesu. Kapacita energetického úložiště závisí na koncentraci redoxního chemického systému a na objemu elektrolytu. Výkon závisí na velikosti zařízení, jinými slovy na počtu článků a na užité ploše elektrod. Z důvodu dodržení elektrochemické stability vody na uhlíkových elektrodách pracují průtokové redoxní baterie při potenciálu <1,6 V což vede k nižší hustotě energie, než je třeba u lithiových baterií (Chen et al. 2017). Průtokové baterie jsou díky efektu nízkého samovybíjení využívány jako záložní zdroje s rychlým njetím na plný výkon. Jsou vhodné pro využití např. ve vojenských základnách či datových centrech. Poslední výhodou, kterou si zmíníme, je jejich poměrně dobrá recyklovatelnost.



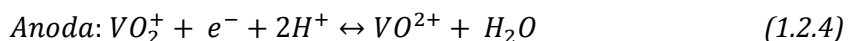
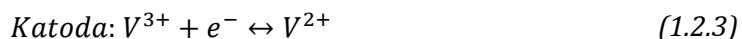
Obrázek 5 Schéma průtokové redoxní baterie

Hlavními zástupci jsou baterie typu Zinek-Brom. Jedná se o hybridní průtokovou baterii a v tomto případě je velká část energie uložena v pevném kovu (Zn). Elektrolyty jsou na bázi vody a organické sloučeniny s aminovou skupinou, která slouží jako uchovatel bromu v roztoku. Při nabíjení dochází k redukci zinečnatých iontů v prostoru uhlíkové elektrody na kovový zinek (1.2.1). Bromidové ionty se oxidují na brom (1.2.2) (Khor et al. 2018). Při vybíjení dochází k opačnému procesu a zinečnaté ionty jsou následně rozpuštěny ve vodném anolytu (1.2.1). Při tomto ději se uvolní dva elektrony a ty přecházejí ke katodě, kde dochází k redukci bromu. Bromidové ionty poté přecházejí do vodného katolytu. Baterie tohoto typu dosahují účinnosti kolem 70 % a jsou schopné dosáhnout plného vybití (Revankar 2019).



Dalším typem redoxních průtokových baterií je vanad redoxní baterie. Jak už název napovídá, hlavní složkou je vanad v různých oxidačních stavech. Jedná se o pozitivní redoxní pár ($\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) a negativní redoxní pár ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$). V oddělených nádržích je vanadová sůl v různých oxidačních stavech s kyselinou sírovou. Zde je veškerá energie uložena

v elektrolytech. Při vybíjení se oxiduje V^{2+} na V^{3+} (1.2.3) a uvolněný elektron jde přes vnější obvod na katodu, kde redukuje V^{5+} na V^{4+} (1.2.4) (Kim 2019; Mazúr et al. 2018).



Výhodami vanadových průtokových baterií je jejich účinnost cca 80 % a poté také jejich životnost, která dosahuje až 10 000 cyklů. Můžeme zmínit i ekologické hledisko, jelikož baterie neobsahují nebezpečné kovy. Nevýhodou naopak může být jejich nižší hustota energie okolo 15-25 Wh/kg či provozní teplota, která by neměla překročit 40 °C. Obvykle se využívají v systémech pro napájení ve výkonových hodnotách od 100 kW do 10 MW (Doetsch a Burfeind 2016).

1.3 Současné i budoucí aplikace palivových svazků

Z důvodu atraktivních vlastností, palivové svazky byly představeny a demonstrovány v následujících aplikacích:

- Automobily – téměř každý výrobce aut již nyní vytvořil a demonstroval alespoň jeden funkční prototyp vozidla a někteří už dosáhli více generací (Toyota Motors – verze Mirai) těchto vozidel.
- Skútry a kola – v tomto odvětví se především uplatňují palivové svazky na metanol nebo s kovovými hydridy uskladňujícími vodík.
- Golfové vozíky – už v roce 1996 jsme mohli vidět golfové vozíky na olympijských hrách v Atlantě od výrobce Energy Partners.
- Užité vozy – v tomto odvětví dosáhla prvních úspěchů společnost John Deer Gator. Také ve firmě LeanCat byla vyrobena plně funkční vysokozdvížná plošina.
- Autobusy a nákladní vozy – v tomto odvětví se v dnešní době velký souboj o dodávky prvních vozů. Můžeme jmenovat firmy Nikola, Hyundai či Hyzon Motors.
- Lodě – i v tomto odvětví nacházíme několik prototypů či funkčních zástupců. Jmenovitě třeba od firmy MTU Friedrichschaffen.
- Letadla – zde patří k lídrům výzkumu Airbus, ZEROe či ZeroAvia. Airbus vydal prohlášení, že létat ve vodíkových letadlech se bude v roce 2035.
- Vesmír – palivové svazky i nadále zůstávají v Americkém vesmírném programu pro poskytování energie na kosmických orbitech.
- Domácí, přenosné a záložní zdroje

Předpovídání budoucnosti je téměř nemožné. Co je jasné je, že lidstvo čelí nevyhnutelným změnám klimatu. Dovolím si tedy říct, že přechod na udržitelné energetické systémy je nevyhnutelný. Je však jasné, že fosilní paliva nevymizí ze dne na den. Dalším viditelným aspektem je, že lidstvo bude potřebovat čím dál více energie ve svém životě. Z tohoto důvodu vidím potenciál, proč se vydat cestou zkoumání palivových svazků a ať už to dopadne jakkoliv, je vždy dobré mít více variant.

1.4 Vodík

Vodík (Cavendish 1766) je nejlehčí a nejjednodušší plynný chemický prvek. Molekulová forma H_2 se v přírodě téměř nevyskytuje, naopak ho můžeme najít v molekulách vody a uhlovodíků. Jedná se o bezbarvý lehký plyn bez chuti a zápachu. Oproti vzduchu je 14,38x lehčí a vede teplo sedmkrát lépe. Má zajímavou schopnost rozpouštět se (díky své velikosti) v některých kovech jako je paladium nebo platina. Tyto kovy následně fungují jako katalyzátory chemických reakcí. Vodík je klasifikován jako ekologické palivo budoucnosti, které má šanci nahradit fosilní paliva a snížit tak produkci skleníkových plynů. Dále může nalézt využití jako chladící kapalina. Hlavní nevýhodou vodíku v dnešní době je jeho cenově náročná produkce (Qi 2013).

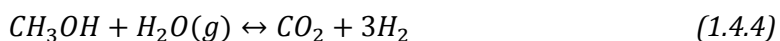
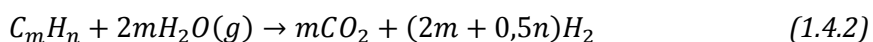
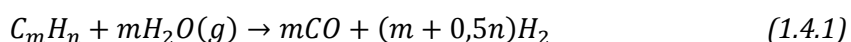
1.4.1 Produkce vodíku

Z důvodu schopnosti vodíku tvořit vazby s téměř všemi prvky vyskytujícími se na Zemi je třeba zajistit extrakci jeho čisté formy pomocí různých postupů. Mezi hlavní postupy v dnešní době patří výroba vodíku z fosilních paliv. Při tomto procesu však vznikají skleníkové plyny a do budoucna bude tedy nutné zdokonalit jiné metody. K těm patří elektrolyza a fotolýza vody za využití solární, větrné, hydroelektrické či geotermální energie.

V roce 2019 byla produkce vodíku okolo 70 miliónů tun. Průměrný nárůst v posledních letech je okolo 6 % ročně. Přibližně 95 % procent celkové produkce zajišťují jako zdroj fosilní paliva. Jedná se o parní reformaci přírodního plynu, částečnou oxidaci metanu a zplyňování uhlí. Ostatní metody, zahrnující zplyňování biomasy a elektrolyzu vody, zabírají pouze okolo 5 %. Světový trh na produkci vodíku byl v roce 2019 (Grand View Research 2019) ohodnocen okolo 120 miliard dolarů s předpovídaným růstem až na 230 miliard dolarů nejpozději do roku 2027 (Markets and Markets 2018).

Parní reformace (SMR)

Jedním z nejrozšířenějších a nejlevnějších procesů pro výrobu vodíku je parní reformace. Její výhoda je především ve velké účinnosti celé operace a také vyniká nízkými náklady na provoz a produkci vodíku. Nejčastější surovinou pro parní reformaci je přírodní plyn a lehčí uhlovodíky, metanol (1.4.4) a jiné okysličené uhlovodíky (Qi 2013). Reakce probíhající při reformaci par za využití uhlovodíků a metanolu vypadají následovně:



Celý proces se skládá ze dvou částí. V první části je čistý uhlovodík zmixován s párou a napuštěn do tubulárního katalytického reaktoru. Vzniká směs plynu H_2/CO (1.4.1) s malým obsahem CO_2 (1.4.2). Požadované reakční teploty (800 °C) uvnitř reaktoru je dosaženo přidáním čistého kyslíku nebo vzduchu (topného plynu). V druhé části procesu je zchlazený plyn přiveden na katalyzátor, kde je CO převedeno pomocí vodní páry na CO_2 a H_2 (1.4.3). Jako katalyzátor se častěji využívá levnější nikl a pak také platina či rhodium. Je důležité se vyvarovat příměsím v plynech obsahujícím síru protože by došlo k deaktivaci katalyzátorů (Mastný 2011).

Důležitým faktorem charakterizujícím parní reformaci je poměr H:C atomů v reaktantu. Čím vyšší je tento poměr tím méně je produkováno oxidu uhličitého. Teplotní účinnost výroby vodíku pomocí parní reformace z metanu se pohybuje okolo 70-85 % (Sørensen 2005). K této efektivitě procesu se časem mohou dostat i další odpady (paliva) například z potravinového či olejového průmyslu, dále se dá využít biomasa či uhlí. Hlavní nevýhodou parní reformace je tedy produkce CO_2 , dochází k tvorbě cca 7 kg CO_2 na 1 kg H_2 (Kalamaras a Efstathiou 2013).

Parciální oxidace (POX)

Parciální nebo také částečná oxidace uhlovodíků slouží k produkci vodíku pro automobilové palivové svazky a jiné další komerční aplikace. Vstupní surovinou zde může být plynný metan, propan nebo bioplyn, ale primárně se jedná o těžké olejové frakce (Holmen 2009). POX je proces probíhající bez katalyzátoru, kdy je vstupní materiál zplyněn za přítomnosti kyslíku a případně i páry při teplotách v rozmezí 1300-1500 °C a tlaku 3-8 MPa. Při POX metodě dochází k tvorbě nižšího poměru H₂/CO (2:1) (1.4.5) než u procesu parní reformace (poměr 3:1) (1.4.7). Celý proces je zakončen konverzí CO s párou za vzniku vodíku a oxidu uhličitého (1.4.3) (Kalamaras a Efstathiou 2013).



Operační náklady reaktoru pro POX jsou levnější než parní reformace, avšak dodatečné dočištění vodíku dělá tuto metodu ve výsledku dražší. Jelikož proces neobsahuje katalyzátory není třeba vstupní plyn předčišťovat od sirných příměsí. Tyto sirné příměsí tvoří následně v 95 % případů sulfidy vodíky a zbytek jsou oxysulfidy uhlíku (Lutz et al. 2004).

Tepelná účinnost POX s metanem jako vstupní surovinou dosahuje okolo 60-75 % (Semelsberger et al. 2004).

Další dříve užívanou metodou pro produkci vodíku byla reakce koksu s vodní párou. Všechny dosavad zmíněné metody produkují oxid uhličitý jako vedlejší produkt reakce (1.4.6).

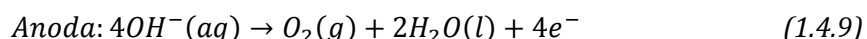
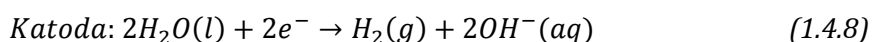
1.4.2 Vodík z obnovitelných zdrojů

Vodík může být ovšem tvořen i bez fosilních paliv. Můžeme využít postupů založených na biomase jako vstupní surovině (jedná se o zplynování, pyrolýzu či reformaci vodné fáze). V této práci se zaměříme spíše na produkci vodíku z vody, popíšeme si tři základní metody: elektrolýzu a fotoelektrolýzu vody a nakonec termochemické štěpení vody (Kalamaras a Efstathiou 2013).

Elektrolýza

Elektrolýza patří ke slibným metodám budoucnosti přesto, že pouze 4 % vodíku jsou nyní produkovány celosvětově touto metodou. První zmínky o komerčním využitím štěpení vody na vodík a kyslík pochází už z konce 19. století.

Elektrolýza je proces štěpení molekul vody, ke kterému dochází za stejnosměrného proudu procházejícího přes dvě elektrody ve vodném prostředí. Dochází k přerušení chemických vazeb ve vodné molekule (1.4.8).



Proces probíhá za pokojové teploty, většinou se do vodného roztoku přidává kyselina sírová jako elektrolyt. Elektrody jsou z platiny jakožto nereaktivního kovu. Proces elektrolýzy je ekologický a připravený kyslík se následně využívá v dalších průmyslových aplikacích. Na druhou stranu v porovnání s následujícími metodami přípravy vodíku, vychází elektrolýza jako velmi závislá na dodané energii.

Energetická efektivita elektrolýzy vody vychází v praxi okolo 50-70 % (Turner et al. 2008). Energetickou efektivitou v tomto případě myslíme poměr získané chemické energie oproti dodané elektrické energii. Pokud se podíváme na vysokoteplotní elektrolýzu, která patří k těm méně vyspělým technologiím, můžeme u ní nalézt zajímavé výhody. Uvnitř najdeme pevný elektrolyt, většinou tvořený oxidy zirkonu stabilizovaného yttriem. Díky vysoké teplotě systému dochází k některým elektrochemickým reakcím za pomoci tepelné energie. To snižuje náklady na provoz, protože teplo je typicky levnější než elektrická energie (Carmo et al. 2013). Hlavní výhodou celého článku je, že po dosažení provozní teploty jsme schopni „přepnout“ režim a využívat režim palivového článku – tzn. zařízení je schopno zajišťovat elektrolýzu nebo fungovat jako palivový článek (Schmidt et al. 2017).

Fotoelektrolýza

Fotoelektrolýzu řadíme také k obnovitelným cestám přípravy vodíku. Jedná se o velmi efektivní a nízkonákladové získávání vodíku. Fotoelektroda je založena na polovodičovém zařízení absorbujícím solární energii. Zároveň vytváří dostatečné napětí pro přímou dekompozici molekul vody na vodík a kyslík. Reakce závisí na použitém polovodičovém materiálu a sluneční intenzitě, která produkuje proudovou hustotu okolo 10-30 mA/cm².

Při těchto proudových hustotách je potřebné napětí pro elektrolýzu okolo 1,35 V (Hamelinck a Faaij 2002). Fotoelektroda se skládá z fotovoltaických, katalytických a ochranných vrstev, které mohou být modelovány jako nezávislé komponenty (Kalamaras a Efstathiou 2013). Každá z těchto vrstev ovlivňuje výslednou efektivitu systému.

Termochemické štěpení vody

Termochemické štěpení (termolýza) je známo od sedmdesátých let minulého století, kdy svět procházel ropnou krizí a vědci museli hledat nové produkční zdroje alternativních zdrojů. Teplo jako takové je použito pro rozkládání vody na vodík a kyslík. Teoretická efektivita může v těchto procesech dosáhnout až 50 % (E. Funk 2001).

Jedná se o jednokrokový postup rozkladu vodných molekul řídicím se podle rovnice (1.4.11):



Jednou z nevýhod termolýzy je potřeba efektivní techniky na separaci vodíku a kyslíku k zabránění vytvoření explozivní směsi. Jako účinné v tomto směru se nabízejí polopropustné membrány na základě ZrO_2 či jiných vysokoteplotních materiálů.

Voda se rozkládá za normálního tlaku při 2500 °C ale materiály odolné této teplotě nejsou moc dostupné. Proto se přidávají chemická činidla pro snížení teploty potřebné k rozkladu vody na vodík a kyslík (Lewis et al. 2004). Na druhou stranu snížení reakční teploty vede k potřebě vyšších tlaků.

1.4.3 Skladování vodíku

Při skladování vodíku musíme brát zřetel na některá specifika toho plynu. Jedná se především o velikost molekul vodíku, tyto molekuly jsou tak malé, že mohou pomocí difuze pronikat přes některé materiály. Díky tomu, že plyn vodíku je bez zápachu, může dojít k jeho expanzi do okolí a vytvoření samovzněcující směsi se vzduchem. Proto je důležité vybrat správnou skladující nádobu, ze které vodík nebude utíkat a nádoba bude tepelně izolována. Nejčastěji se vodík skladuje v plynném skupenství, či může být v kapalně formě uložen právě v tepelně izolovaných nádobách (Walker 2008).

Skladování v plynném skupenství

Vodík skladovaný v plynném skupenství je energeticky méně náročný než jeho skladování ve stavu kapalném. Proto patří plynné skupenství k nejčastěji využívané formě uložení tohoto plynu. Nejčastější nádobou k uchování plynného vodíku jsou bezešvé tlakové lahve. Tyto lahve jsou vyrobeny z chrommolybdenové, nízkouhlíkaté nebo legované oceli. Nejčastěji používané jsou 50 litrové nádoby natlakované na 20 MPa. V praxi to znamená, že jedna láhev obsahuje okolo 9 m³ H₂. V případě nutnosti většího množství vodíku, lze tyto nádoby spojit do svazku o více kusech (Mastný 2011).

Podzemní skladiště vodíku mohou sloužit k uchování velkého množství plynného vodíku na několik let. Jedná se o jeskyně, solné kopule či vyčerpaná olejová pole (Foh et al. 1979). Jedno z největších zásobišť vodíku je v americkém Texasu už od 80. let minulého století, kdy firma Chevron uložila cca 30 milionů m³ vodíku do jeskyně, která je 850 m pod zemí (Wikipedia Contributors 2020).

Skladování v kapalném skupenství

Využití pro skladování vodíku v kapalném skupenství se nachází ve velkoodběrových místech. Největší nevýhodou je finanční a energetická náročnost celého procesu zkapalnění. Vodík musí být ochlazen pod kondenzační teplotu -253 °C za atmosférického tlaku. Při procesu zkapalnění a kompresi dochází až k 40 % ztrátě energie. Kvůli bezpečnosti musí být vodík ultra čistý a nesmí obsahovat více jak 1 ppm kyslíku. Další zvýšené nároky se kladou na zásobníky, které musí udržovat nízkou teplotu a mít minimální tepelné ztráty do okolí (Valenti 2016).

Skladování vodíku v hydridech kovů a alkalických zemin

Některé kovy jako je Pd, Ti, Mn a další kovy a jejich slitiny mají schopnost absorbovat vodík do své chemické struktury. Proces absorpce probíhá za mírných teplot a vysokých tlaků. K uvolnění dochází naopak za vysokých teplot a nízkých tlaků. Při uvolňování vodíku ze struktury dochází k ochlazení kovů. K urychlení extrakce vodíku je třeba kovy a slitiny zahřívat například obtékající horkou vodou (Qi 2013). Tato metoda prozatím našla uplatnění především v kosmických programech.

1.5 Základní termodynamika palivových článků

Úvod do termodynamiky

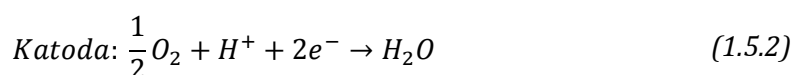
Palivové články jsou elektrochemická zařízení přeměňující chemickou energii na práci ve formě elektrické energie a tepla. Každý systém produkující energii se řídí zákony termodynamiky. Množství vyprodukované práce/tepla závisí na termodynamických hodnotách pro vratné reakce, zatímco pro nevratné reakce je třeba nadměrného potenciálu pro dokončení práce. Koncepty ohledně entalpie, specifického tepla, entropie a Gibbsovi volné energie jsou blízce spojeny s reakčním systémem palivových článků.

Gibbsova volná energie je termodynamický potenciál, který měří vratnou práci vykonanou termodynamickým systémem za konstantního tlaku a teploty. Změny v entalpii a entropii jsou významnými veličinami určujícími spontánnost adsorpčního procesu a zvýšenou náhodnost molekul adsorbovaných molekul (adsorbátu) na pevném povrchu. Specifické teplo označuje velikost tepelné energie nutné k navýšení teploty látky o 1 °C. Výkon palivového článku je zkoumán prostřednictvím vratného napětí a skutečného výstupního napětí po započítání nadměrného potenciálu. Účinností palivového článku je zjednodušeně poměr výstupní energie, vyrobené elektrické energie a vstupní energie z entalpie vodíku (Khotseng 2020).

1.5.1 Termodynamika palivových článků – základní reakce

Palivový článek je známým příkladem zařízení, které pracuje tak, že mění chemickou energii na elektrickou energii, projevující se z hlediska potenciálu článku a výstupního elektrického proudu.

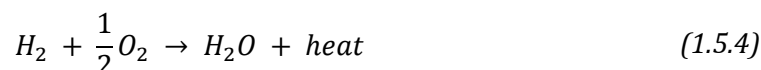
Elektrochemické reakce v palivových člancích se dějí současně na obou stranách membrány (na katodě (1.5.2) i na anodě (1.5.3)). Základní reakce jsou následující:



Tyto reakce mohou mít až několik mezikroků a také zde mohou nastat některé nežádoucí vedlejší reakce, avšak pro popsání hlavního procesu v palivových člancích nám postačí (Barbir 2005).

1.5.2 Teplo reakce

Celková reakce (1.5.3) je stejná jako reakce vodíkového spalování (1.5.4). Spalování je exotermický proces, což znamená, že zde dochází k uvolnění energie neboli $\Delta H < 0$ (změna entalpie za konstantního tlaku je záporná):



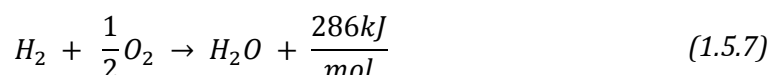
Teplo (entalpie) chemické reakce nezávisí na způsobu průběhu, ale pouze na počátečním a konečném stavu soustavy (rozdíl entalpie vzniku produktů a reaktantů) (Barbir 2005; Khotseng 2020). Podle rovnice (1.5.4) tedy vychází:

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{O_2} \quad (1.5.5)$$

Slučovací teplo pro kapalnou vodu je -286 kJ/mol (při 25 °C) a slučovací teplo prvků je dle definice rovno nule:

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{O_2} = -\frac{286\text{kJ}}{\text{mol}} - 0 - 0 = -\frac{286\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (1.5.6)$$

Záporné znaménko entalpie dle úmluvy vyjadřuje reakci, kdy dochází k uvolnění tepla nebo k exotermické reakci (Johnstone 1991). Rovnice (1.5.4) poté může být přepsána jako:

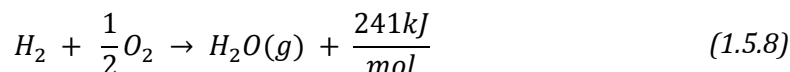


Zde je znaménko kladné z důvodu umístění entalpie na pravé straně rovnice, pro zviditelnění významu tepla produkovaného reakcí. Tato rovnice je platná pouze při 25 °C, což znamená, že reaktanty i produkty mají tuto teplotu. Voda je při teplotě 25 °C a atmosférickém tlaku v kapalném skupenství.

1.5.3 Spalné teplo vodíku

Entalpie vodíku při spalovací reakci (1.5.6) je nazývána také spalným teplem vodíku (286 kJ/mol). Označuje množství tepla generovaného při kompletním spálení jednoho molu vodíku. Výpočty spalného tepla se provádí v kalorimetrických bombách. Pokud je jeden mol vodíku uzavřen v nádobě s ½ molu kyslíku a dojde k zapálení a plnému spálení. Následně se nechá reakce ochladit na 25 °C za atmosférického tlaku, dojde k uvolnění 286 kJ tepla

(vyšší hodnota spalného tepla vodíku) a v bombě zbude pouze kapalná voda. Avšak pokud je vodík spálen v přebytku kyslíku a dojde k ochlazení na 25 °C. Poté bude voda ve formě vodní páry smíchané s nespáleným kyslíkem případně dusíkem, pokud byl využit vzduch na výstupu. Měření v tomto případě ukáže nižší hodnotu uvolněného tepla, přesněji 241 kJ (1.5.8). Tato hodnota je známa jako výhřevnost vodíku (Hoogers 2002).



Rozdíl mezi vyšší a nižší hodnotou je teplo vypaření vody při 25 °C a má hodnotu 45 kJ/mol.

$$H_{fg} = 286 - 241 = \frac{45kJ}{mol} \quad (1.5.9)$$

1.5.4 Teoretická elektrická práce

Jelikož v palivovém článku nedochází ke spalování, můžeme se ptát jaká hodnota spalného tepla je relevantní (vyšší nebo nižší) pro palivové články? Spalné teplo vodíku je počítáno jako vložená energie do palivového článku. Jedná se o maximální množství energie (tepelné), kterou je možné získat z vodíku. Avšak palivový článek produkuje elektřinu. Může tedy být, všechna vložená energie do palivového článku, přeměněna v elektřinu? Ovšem, že ne, a to z důvodu vytvoření nějaké části entropie při každé chemické reakci. Z tohoto důvodu část vyšší hodnoty spalného tepla nemůže být přeměněna na práci – elektřinu. Část, která může být přeměna v elektřinu v palivovém článku odpovídá Gibbsově volné energii (Johnstone 1991; Qi 2013) a řídí se následující reakcí:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.5.10)$$

Jinak řečeno dochází zde k nevratným ztrátám při přeměně energie z důvodu vytvoření entropie ΔS . Rozdíl entropií vychází z rozdílných entropií pro produkty a reaktanty:

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(s_f)_{O_2} \quad (1.5.11)$$

Hodnoty h_f a s_f při reakci reaktantů a produktů za normálního tlaku a 25 °C jsou v Tabulka 1 Tabulka 1.

Tabulka 1 Hodnoty h_f a s_f při normálním tlaku a teplotě 25 °C

| | H_f (kJ/mol) | S_f (kJ/(mol*K)) |
|---------------------------|----------------|--------------------|
| Vodík, H_2 | 0 | 0,13066 |
| Kyslík, O_2 | 0 | 0,20517 |
| Voda (kapalná), $H_2O(l)$ | -286,02 | 0,06996 |

| | | |
|------------------------------------|---------|---------|
| Voda (plynná), H ₂ O(g) | -241,98 | 0,18884 |
|------------------------------------|---------|---------|

Z výpočtů vychází, že při 25 °C je možné z dostupné energie 286,02 kJ/mol přeměnit 237,34 kJ/mol na energii elektrickou. Při těchto výpočtech se pohybujeme okolo 80 % účinnosti, avšak v reálných situacích bude tato hodnota nižší. Užité účinnosti palivových článků se pohybuje okolo 35-60 % (cca 135 kJ/mol). Při teoretickém výpočtu zbývajících 48,68 kJ/mol odchází ve formě tepla (Barbir 2005). Při jiných teplotách než 25 °C budou tyto hodnoty jiné.

1.5.5 Teoretický potenciál palivových článků

Obecně je elektrická práce výsledkem součinu náboje a potenciálu (Barbir 2005):

$$W_{el} = qE \quad (1.5.12)$$

Kde: W_{el} = elektrická práce (J/mol); q = náboj (C/mol) a E = potenciál (V)

Celkový náboj přenesený v reakci palivového článku (1.5.3) na mol spotřebovaného vodíku je rovný:

$$q = n * N_{avg} * q_{el} \quad (1.5.13)$$

Kde: n = počet elektronů na molekulu H₂ (2 e⁻); N_{avg} = Avogadrovo číslo – počet molekul v molu (6,022*10²³ molekul/mol); q_{el} = náboj jednoho elektronu (1,602*10⁻¹⁹ C)

Můžeme využít vztah Faradayovy konstanty neboli výsledek násobení Avogadrova čísla s nábojem jednoho elektronu: $F = 96,485$ C/mol (Carmo a Stolten 2019).

Poté elektrická práce může být zapsána jako:

$$W_{el} = nF \quad (1.5.14)$$

Jak bylo zmíněno dříve, maximální hodnota elektrické energie produkované palivovým článkem odpovídá Gibbsově volné energii (ΔG):

$$W_{el} = -\Delta G \quad (1.5.15)$$

Teoretický potenciál palivového článku je poté:

$$W_{el} = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (1.5.16)$$

Jelikož známe ΔG , n a F můžeme spočítat teoretický potenciál palivového článku (vodík/kyslík) při 25 °C:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237,340 \text{ J/mol}}{2 * 96,485 \text{ As/mol}} = 1,23 \text{ V} \quad (1.5.17)$$

Při vyšších teplotách bude teoretický potenciál klesat, např. při 100 °C bude jeho hodnota 1,167 V (Qi 2013).

1.5.6 Teoretická účinnost palivového článku

Účinnost jakéhokoliv zařízení na přeměnu energie je definována jako poměr mezi užitnou energií na vstupu a na výstupu.

V případě palivového článku je to poměr elektrické energie na výstupu a entalpie vodíku na vstupu neboli vyšší hodnota spalného tepla. Pokud budeme brát, že všechna Gibbsova volná energie může být přeměněna v elektrickou energii, poté maximální možná (teoretická) účinnost palivového článku bude (Qi 2013):

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,34}{286,02} = 83 \% \quad (1.5.18)$$

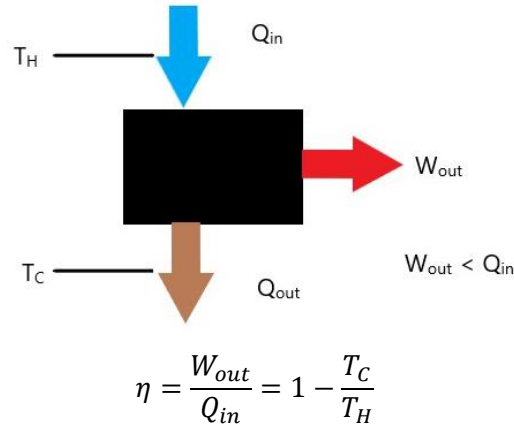
Častěji se však využívá účinnost spočítaná z výhřevnosti, v tomto případě dosahují palivové články až 94,5 %. Tato varianta se využívá především pro porovnání se spalovacími motory, u kterých se právě používá výhřevnost pro výpočet účinnosti.

Účinnost palivového článku je vždy závislá na potenciálu článku a může být spočítána i jako poměr mezi potenciálem článku a potenciálu odpovídajícímu vyšší hodnotě spalného tepla (1,482 V). Potenciál výhřevnosti je 1,254 V (Barbir 2005).

$$\eta = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1,23}{1,482} = 83 \% \quad (1.5.19)$$

1.5.7 Carnotův teorém o účinnosti

Carnotova účinnost je maximální účinnost, kterou pracující tepelný motor může mít mezi dvěma teplotami (Curzon a Ahlborn 1975).



Obrázek 6 Efektivita podle Carnotova teorému

Carnotova účinnost má však malou praktickou hodnotu, jelikož se jedná o maximální teoretickou účinnost hypotetického motoru (Obrázek 6 Efektivita podle Carnotova teorému). I pokud by mohl být takový motor sestaven, vyskytlo by se mnoho problémů např. by motor musel běžet na nekonečně malou rychlost pro umožnění přenosu tepla. Jinak řečeno by byl velmi účinný, ale neprodukoval by žádnou energii, tudíž by byl zbytečný. To samé by platilo pro teoretickou účinnost palivového článku. Palivový článek pracující na teoretické účinnosti by negeneroval proud a proto by neměl žádné praktické využití (Curzon a Ahlborn 1975; Vielstich 2010).

Můžeme si ukázat vzorec pro účinnost při maximální výkonu Carnotova motoru:

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{T_C}{T_H}} \quad (1.5.20)$$

Kde η je Carnotova účinnost, T_C je teplota v motoru, T_H je teplota okolí

Carnotova účinnost se nedá aplikovat na palivové články, protože palivové články nejsou tepelné motory; spíše jsou to měniče elektrochemické energie. Z tohoto důvodu palivový článek fungující při nízkých teplotách (60 °C), uvolňující teplo do okolí mající 25 °C, by měl významně vyšší účinnost než jakýkoliv jiný tepelný motor pracující při stejných teplotách. Naopak u palivových článků pracujících při vyšších teplotách by tento článek byl méně účinný než jiný tepelný motor (Barbir 2005).

1.6 Elektrochemie

Kromě výpočtu energetických množství během přeměny chemické energie na elektrickou existuje také proces toku elektronů v materiálu při procesech palivových článků. Palivový článek poskytuje napětí závislé na provozních podmínkách jako jsou teplota, zatížení článku a průtoky paliva/oxidantu (Harned et al. 1959). Pokud je článek napájen reaktančními plyny, ale elektrický proud není uzavřen, nebude generovat žádný proud a z toho by se dalo očekávat, že potenciál článku bude v těchto podmínkách (teplota, tlak a koncentrace reaktantů) na teoretických hodnotách. Při vratných podmínkách, ztráta energie je teplo vydané do okolí rovno $T\Delta s$ (z důvodu negativní entropie) (Offer et al. 2009). Avšak v praxi je termodynamický potenciál článku snížen od ideálních hodnot, obvykle méně než 1 V, nevratnými ztrátami známými jako nadměrný potenciál a polarizace (Kotz et al. 2008). V následujících kapitolách si probereme, co ovlivňuje výkon palivového článku z hlediska nadměrného potenciálu a co nám říká polarizační křivka.

1.6.1 Ztráty napětí

Pokud je článek zásobován reakčními plyny, ale elektrický okruh není uzavřen, nebude článek generovat žádný proud. Dalo by se očekávat, že potenciál se bude blížit teoretickým hodnotám za daných podmínek (teplota, tlak, koncentrace reaktantů). Avšak v praxi se tento potenciál otevřeného okruhu bude pohybovat výrazně pod teoretickými hodnotami (obvykle méně než 1 V). Což vlastně znamená, že dochází ke ztrátám v palivovém článku i když není žádný externí proud generován. Pokud je připojena na elektrickém obvodu zátěž (rezistor) je tento propad ještě více výrazný. Existuje několik faktorů ovlivňujících různé ztráty napětí (nevratné ztráty):

- Kinetika elektrochemických reakcí
- Vnitřní elektrický a iontový odpor
- Snížená koncentrace reaktantů v reakčních místech
- Interní (bludný) proud

Elektrochemičtí inženýři používají pro ztráty napětí pojmy polarizace nebo nadměrný potenciál.

1.6.2 Druhy nevratných ztrát

Za nevratné ztráty se považují nadměrný potenciál nebo polarizace. V dalších podkapitolách se zjednodušeně objeví základní z těchto ztrát.

Aktivační nadměrný potenciál

Aktivační polarizace je spojena s procesy přenosu náboje, ke kterým dochází při elektrochemických reakcích na površích elektrod. Ztráty jsou způsobeny pomalostí (rychlostí) reakcí, které probíhají na povrchu elektrod. Aktivační polarizace závisí na povaze typu elektrod, iontových interakcích, interakcích iontů a rozpouštědla a na rozhraní elektrody a elektrolytu.

Ohmický nadměrný potenciál

Ve většině palivových článků je nejdůležitějším příspěvkem k tomuto odporu elektrolyt, vzhledem k iontové povaze jeho vodivosti, odporu či vůči toku elektronů elektrodami a kontaktnímu odporu na svorkách.

Nadměrný potenciál přenosu hmoty (koncentrace)

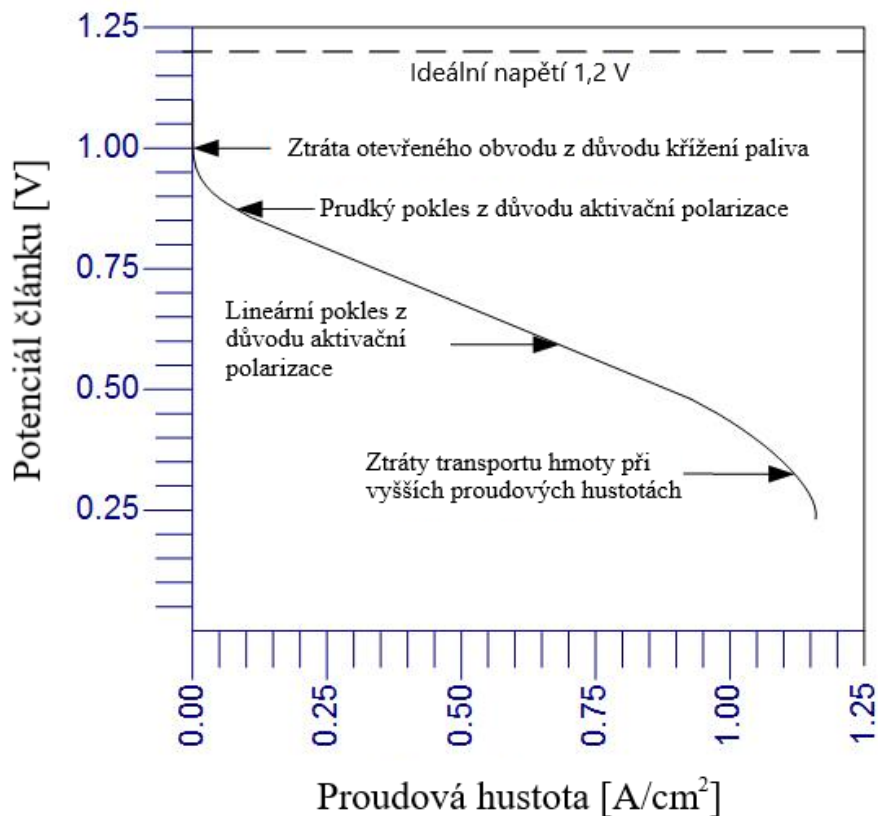
K polarizaci koncentrace dochází v důsledku snížení koncentrace reaktantů na rozhraní elektroda-elektrolyt. Kvůli problémům s difúzí nebo s konvekcí v elektrolytu není koncentrace reaktantů udržována na původní úrovni. Akumulace reakčního produktu může také způsobit ředění reaktantů. Takto vytvořený koncentrační gradient způsobí pokles aktivity elektrody a terminální napětí se sníží.

Nadměrný potenciál přenosu paliva

Ačkoli elektrolyt a polymerní membrána nejsou elektricky vodivé a prakticky nepropustné pro reaktivní plyny, určité množství paliva bude difundovat z anody na katodu, aby reagovalo s kyslíkem. Což má za následek méně elektronů v generovaném proudu elektronů, které prochází vnějším obvodem (Stolten 2010). Při tomto průchodu klesá katodový potenciál, čímž se snižuje celková účinnost palivového článku. Tento jev nastává, když meziprodukty generované oxidací paliva mají vyšší koncentraci než kyslík na katodě. Dále zvýšená teplota zvyšuje míru tohoto efektu (Rajput 2009).

1.6.3 Polarizační křivka

Standartní měření výkonu se nazývá polarizační křivka (I-V křivka). I-V křivka představuje chování napětí článku oproti hustotě provozního proudu (Santarelli et al. 2006).



Obrázek 7 H₂/O₂ polarizační křivka palivového článku v rovnováze a při ztrátách napětí (Spiegel 2017)

Z Obrázek 7 lze vyčíst, že ztráta napětí je způsobena smíšeným potenciálem, křížením paliva, aktivační polarizací a ztrátami transportu hmoty při vyšších proudových hustotách. Maximum palivového článku se poté zkoumá prostřednictvím reverzibilního napětí systému, které se vypočítá pomocí termodynamiky a skutečného napětí systému (Srikar et al. 2004). Konečné napětí je nižší než termodynamické napětí a je obvykle mezi 0,5-1 V. Ačkoliv nelze polarizaci vyloučit, výběr materiálu a konstrukce elektrod mohou přispět k její minimalizaci.

$$E = E_{term} - \eta_{akt} - \eta_{ohm} - \eta_{konc} \quad (1.6.1)$$

Kde E je potenciál článku, E_{term} je termodynamický potenciál, η_{akt} je ztráta napětí kvůli aktivační polarizaci, η_{ohm} je ztráta napětí kvůli ohmické polarizaci a η_{konc} je ztráta napětí kvůli polarizaci přenosu hmoty.

Z toho vychází generace entropie:

$$S = \frac{E}{nFT} \quad (1.6.2)$$

Kde S je entropie, n počet přenesených elektronů, F je Faradayova konstanta a T je teplota.

Jako dodatek si uvedeme vztah pro výpočet ztraceného tepla pro nevratné ztráty:

$$q = T\Delta s - nFE = \Delta H - \Delta G - nFE \quad (1.6.3)$$

1.7 Vodní bilance

Dosažení vodní bilance v článku je nejdůležitějším úkolem pro hladký a nepřetržitý provoz článku. Pokud je v článku více vody, než je potřeba, dochází k jeho zaplavení. Na druhou stranu pokud nemá článek dostatek vody, dojde k jeho vysušení.

Článek má dva zdroje vody. Prvním je vlhkost reaktantů a druhým je vytváření vody při reakci na katodě článku. Množství vody přinášené reaktanty závisí na jejich teplotě.

Úkolem je tedy dosáhnout rovnosti mezi vodou přivedenou a vytvořenou s vodou odcházející na výstupu z článku.

$$Voda_{přivedená} + Voda_{vytvořená} - Voda_{odvedená} \sim 0 \quad (1.7.1)$$

Vodík spotřebovaný v článku vytváří elektrickou energii, kterou můžeme lehce spočítat s využitím proudu. Dle Faradayova zákona je proud úměrný proudu reaktantů. Proud je proud nábojů za jednotku času. Jeden mol H₂ poskytuje 2F coulombů náboje protože každá molekula H₂ poskytuje 2 elektrony. Poté můžeme říct, že míra spotřeby každou jednotkou článku je rovna:

$$n_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (1.7.2)$$

Pokud má článek více jednotek upravíme vzorec:

$$n_{H_2} = \frac{NI}{2F} \quad (1.7.3)$$

Každý mol vodíku obsahuje 22,4 l a celková spotřeba za minutu vychází:

$$n_{H_2} = 22,4 * 60 * \frac{NI}{2F} \quad (1.7.4)$$

Podobně pro každou molekulu kyslíku O₂, poskytující 4 elektrony a procentuálním zastoupením ve vzduchu 21 % vytvoříme vztah:

$$n_{O_2} = 22,4 * 60 * \frac{NI}{4F * 0,21} \quad (1.7.5)$$

V praxi je průtok kyslíku typicky okolo stechiometrického poměru 2,5-3. Celkový průtok vzduchu bude tedy trojnásobkem rovnice (1.7.5).

Pokud předpokládáme, že vodní pára se chová jako ideální plyn, její produkce na katodě (molekula H₂O poskytuje 2 elektrony) bude:

$$n_{H_2O(g)} = 22,4 * 60 * \frac{NI}{2F} \quad (1.7.6)$$

Dále by bylo možné započítat kompresní faktor vodíkového proudu, avšak pro zjednodušení ho vynecháme.

1.7.1 Příklad výpočtu vodní bilance palivového článku

Uvedeme si příklad vybalancovaného článku. Tento článek obsahuje 100 jednotek a pracuje při 100 A. Budeme přivádět 500 l/min vzduchu o teplotě 47 °C s tlakem saturované páry 0,104 baru a tlakem plynu 1 bar. Díky

Tabulka 2 jsme schopni spočítat množství vodní páry přiváděné do článku:

$$Voda_{přivedená} = 500 * \frac{0,170}{0,896} = 58 \text{ l/min} \quad (1.7.7)$$

Tabulka 2 Tlak nasycené páry při různých teplotách

| T (°C) | T (K) | Tlak (kPa) | Tlak (bar) | Vodní pára % obj. |
|--------|-------|------------|------------|-------------------|
| 7 | 280 | 0,99 | 0,010 | 1,0 |
| 17 | 290 | 1,92 | 0,019 | 1,9 |
| 27 | 300 | 3,54 | 0,035 | 3,5 |
| 37 | 310 | 6,23 | 0,062 | 6,2 |
| 47 | 320 | 10,54 | 0,104 | 10,4 |
| 57 | 330 | 17,20 | 0,170 | 17,0 |
| 67 | 340 | 27,17 | 0,269 | 26,9 |
| 77 | 350 | 41,65 | 0,412 | 41,2 |
| 87 | 360 | 62,14 | 0,615 | 61,5 |
| 97 | 370 | 90,45 | 0,896 | 89,6 |

Vodní pára vyprodukovaná článkem vychází z rovnice (1.7.6):

$$Voda_{vytvořená} = 22,4 * 60 * 100 * \frac{100}{2 * 96485} = 69,6 \text{ l/min} \quad (1.7.8)$$

Sečtením těchto dvou množství získáme 127,6 l/min.

Množství spotřebovaného kyslíku na katodě se vypočítá z rovnice (1.7.5):

$$n_{O_2} = 22,4 * 60 * 100 * \frac{100}{4 * 96485} = 34,8 \text{ l/min} \quad (1.7.9)$$

Pokud odečteme n_{O_2} od původního množství vzduchu přiváděného do článku, zjistíme na výstupu 465,2 l vzduchu. Spočítáme tedy stechiometrický poměr vzduchu:

$$Stechiometrie = 500 * \frac{0,21}{34,8} = 3 \quad (1.7.10)$$

Pokud je teplota na výstupu článku 57 °C, což je o 10 °C více než na vstupu a s tlakem páry 0,170 bar, poté bude článek opouštět:

$$Voda_{odvedená} = 465,2 * \frac{0,170}{0,896} = 95,3 \text{ l/min} \quad (1.7.11)$$

Můžeme tedy na základě rovnice (1.7.1) zjistit vodní bilanci při daných podmínkách:

$$69,6 + 58 - 95,3 = 32,3 \text{ l/min} \quad (1.7.12)$$

Vidíme, že výsledek nevyšel přibližně nula a můžeme tedy říct, že v daném případě dochází k zaplavení článku, z důvodu nedostatečného odběru vody ven z článku.

V následující Tabulka 3 si můžete projít příklady změn podmínek pro dosažení vodní bilance článku:

Tabulka 3 Příklady změn podmínek pro dosažení vodní bilance

| Průtok vzduchu (l/min) | Teplota páry (°C) | Výstupní teplota (°C) | Voda _{přivedená} | Voda _{vytvořená} | Voda _{odvedená} | Vodní bilance | Chování článku |
|------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|----------------|
| 500 | 47 | 57 | 58 | 69,6 | 95,3 | 32,3 | Zaplavení |
| 1000 | 47 | 57 | 116 | 69,6 | 197,7 | -12,1 | Vysušení |
| 500 | 37 | 57 | 33 | 69,6 | 95,3 | 7,3 | Zaplavení |
| 500 | 57 | 67 | 102,4 | 69,6 | 171,2 | 0,9 | Bilance |

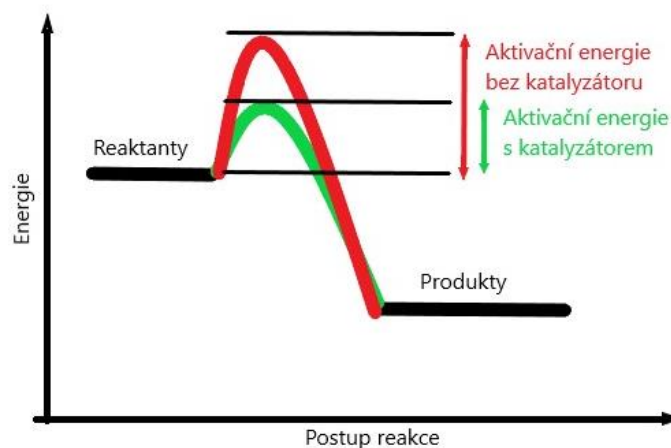
Jedná se samozřejmě o hypotetický výpočet kvůli zjednodušením použitým pro vysvětlení základního principu vodní bilance.

1.8 Komponenty a jejich vliv na elektrodové děje

Palivové svazky s protonově výměnnou membránou (PEMFC) obsahují mnoho částí, které se dají upravit pro lepší výkon či vlastnosti procesu. Některé změny zaberou pár minut, ale někdy se můžou protáhnout i na několik týdnů, měsíců či let. V následujících kapitolách si projdeme základní části palivových svaz a jejich hodnocení.

1.8.1 Katalyzátor – vliv na elektrodový děj

Katalyzátor se typicky hodnotí podle složení, velikosti, tvaru, aktivity, pevnosti, odolnosti proti jedům atd. Elektrochemická zařízení využívají katalyzátorů pro snížení aktivační energie reakcí (Obrázek 8) a pro vytvoření vysoce účinného zařízení.



Obrázek 8 Snížení aktivační energie reakce pomocí katalyzátorů

Nejčastěji využívanými materiály pro přípravu katalyzátorů jsou:

- Platina a její sloučeniny s přechodnými kovy
- Sloučeniny platiny a ruthenia
- Paladium a jiné podobné katalytické materiály

Materiály mohou být připraveny buďto v černé formě (čistě) nebo ve formě s přidaným materiálem. Čistá forma má obvykle nižší aktivní povrch v porovnání ve směsi s jinou látkou. Touto látkou může být například uhlík. Uhlík se jeví jako nejslibnějším podpůrným materiálem díky své extrémně velké povrchové ploše, dobré elektrické vodivosti či inherentní inertnosti v palivových člancích.



Obrázek 9 Platinový prášek pro přípravu katalyzátorů

Katalyzátory v palivových člancích se využívají pro výrobu svazku MEA (membrane electrode assemblies) – neboli části článku obsahující elektrody, membrány a plynově difuzní média. Obecně se tedy v PEMFC používá černá platina (Obrázek 9) nebo platina

na uhlíku pro katalýzu anodové i katodové části. V 3D katalytických vrstvách je třeba využít materiály pro lepší soudržnost celku např. polytetrafluorethylen (PTFE) (Qi 2013). PTFE je izolant, a proto sníží elektrickou vodivost výsledné katalytické vrstvy, avšak je nezbytný v procesu výroby.

1.8.2 Určení složení katalyzátoru

K určení složení katalyzátoru se nejčastěji využívá rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Tato metoda je schopná rozlišit i směsi jako je Pt_xRu_y , Pt_xCo_y , a jiné.

1.8.3 Velikost částic katalyzátoru

Ve většině syntetických metod se velikost částic katalyzátoru pohybuje v rozmezí 1-10 nm, i přesto že cílená velikost je 3 nm. U katalyzátorů typu Pt/C bude průměrná velikost částic záviset jak na poměru obsahů platinových i uhlíkových částic a samozřejmě na použité metodě přípravy. Při vyšším obsahu platiny a nižšího uhlíkového povrchu budou vznikat větší platinové částice. Při přípravě částic se musí počítat i s možností aglomerace Pt na povrchu nosných částic a také s přichycováním menších částic na větší.

Velikost částic a jejich podíl může být určen pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Kdy se v určité části změří velikost např. 100 částic a spočítá se průměr naměřených velikostí. Další možností zobrazení povrchu je metoda mikroskopie atomárních sil (AFM).

Pokud bychom chtěli určit povahu krystalové mřížky využijeme rentgenové difrakce (XRD).

Čím menší je velikost částic tím vyšší získáváme aktivní povrch. Pro Pt částice s průměrem 3 nm získáme aktivní povrch cca $93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Šířka katalytické vrstvy je obvykle do 20 μm . Porozita se pohybuje okolo 30 % s velikostí primárních kanálků menší než 10 nm a velikostí sekundárních kanálků do 100 nm.

1.8.4 Vliv katalyzátoru na elektroodový děj

V palivových člancích dochází k heterogenní kontaktní katalýze, neboli k ději kdy reagující látka není ve stejném skupenství jako katalyzátor (plynný reaktant/pevný katalyzátor). Reakce probíhají pouze na aktivních centrech katalyzátoru. V palivových člancích

na elektrodách máme v kontaktu tři fáze: plynné reaktanty (vodík a kyslík), kapalný elektrolyt a pevný katalyzátor. Elektroda musí být porézní pro vyšší aktivní povrch a větší šanci výskytu aktivních center. V těchto místech dochází k vyplnění z části elektrolytem a z části plynem.

Jelikož katalytické reakce probíhají pouze na aktivních centrech (rohy, hrany a dislokace) a ne na jeho povrchu, je žádoucí, aby katalyzátor měl co nejvíc rozrušenou homogenitu. Elektrodový děj jako celek můžeme rozdělit do několika částí:

- Difúze výchozích látek k povrchu
- Adsorpce výchozích látek na povrchu
- Chemické reakce na povrchu
- Desorpce produktů z povrchu
- Difúze produktů od povrchu

Z těchto částí určuje výslednou rychlost reakce ten nejpomalejší děj. V případě palivových článků, kdy je difúze rychlá, je tímto dějem samotná vlastní reakce na katalyzátoru. Dále je třeba počítat s vlivem roztoku elektrolytu a také s rozdílem potenciálu mezi elektrodou a roztokem (především tedy vlastnostmi elektrodového povrchu)

1.8.5 Plynné difúzní médium (GDM)

Jedná se o vrstvu zajišťující transport reaktantů z flow-field (průtokových) kanálek na bipolárních deskách směrem ke katalytické vrstvě a zároveň zajišťují i transport produktů v opačném směru. GDM tudíž musí být porézní (cca 80 %) s velikostí pórů v nižších desítkách μm . Další funkcí GDM je mechanická podpora katalytické vrstvy a v neposlední řadě je využito pro přenos tepla a elektronů mezi jednotlivými deskami a katalytickou vrstvou (tepelná a elektronová vodivost).

Jedním z nejpoužívanějších řešení GDM je uhlíkový papír tvořený uhlíkovými vlákny (s průměrem vláken $<10 \mu\text{m}$) zpevněnými k sobě pomocí určitých pryskyřic. Po vytvoření této vrstvy je uhlíkový papír vystaven vysokým teplotám za účelem grafitizování, což učiní měkký a ohebný uhlíkový papír pevnějším. Poté je GDM dostatečně pevné a nezasahuje do flow-field kanálek.

1.8.6 Mikropórézní vrstva

V palivových článcích se často využívá ještě jedna vrstva z uhlíkového prášku s PTFE na plynovém difúzním médiu. Obecně je využívána tato mikroporézní vrstva na povrchu GDM, kde je v kontaktu s katalytickou vrstvou. Po potažení GDM mikroporézní vrstvou mluvíme o plynově difúzní elektrodě (GDE). Hydrofobita mikroporézní vrstvy může být ovlivněna obsahem PTFE (čím více PTFE, tím vyšší hydrofobita).

Hlavní funkcí mikroporézní vrstvy je pomoc s vodním hospodářstvím katalytické vrstvy, a dokonce celé MEA. Pokud katalytická vrstva obsahuje Nafion jako pojidlo, poté je mikroporézní vrstva nezbytná. Jelikož takto připravená katalytická by měla tendenci se jinak zaplavovat (Qi 2013; Barbir 2005).

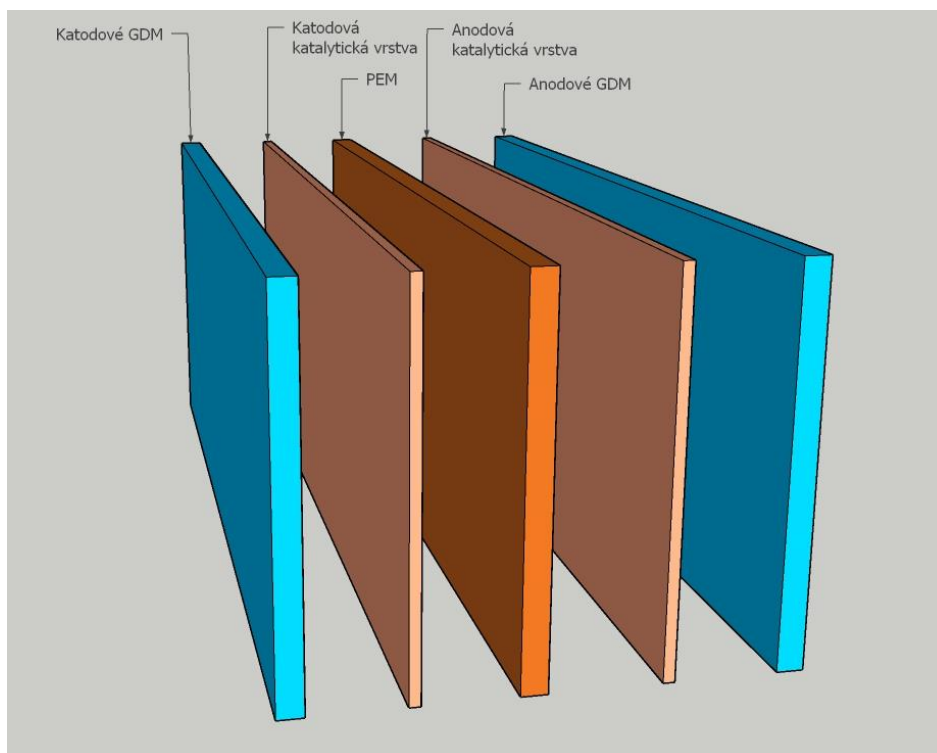
1.8.7 MEA

MEA je několikavrstevná struktura (Obrázek 10) skládající se z několika částí:

- Anodové GDM (s nebo bez mikroporézní vrstvy)
- Anodová katalytická vrstva – vázaná buď na GDM nebo PEM
- Protonově výměnná membrána (PEM)
- Katodové GDM (s nebo bez mikroporézní vrstvy)

Všechny tyto části jsou dohromady tepelně a tlakově spojené. Teplota je vybrána na základě měknutí membrány, aby nedošlo k jejímu porušení či znehodnocení. U nafionu se používá okolo 130 °C. Tlak je okolo 100 barů.

Pokud je katalytická vrstva na obou stranách PEM poté se jedná o membránu potaženou katalyzátorem (CCM).



Obrázek 10 Typická struktura MEA v PEMFC

1.8.8 Desky

Desky slouží k distribuci reaktantů a produktů, přenosu elektronů mezi jednotlivými články, rozvádí teplo generované svazkem, oddělují jednotlivé články a dodávají mechanickou oporu celému svazku. Desky musí být schopné vodit jak elektrony, tak i teplo. Jejich elektrická vodivost musí být vyšší než $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a tepelná vodivost vyšší než $10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Deska musí být nepropustná pro vodík a kyslík a obsahovat průtokové kanálky na povrchu. Jelikož palivové svazky pracují často v korozivním prostředí je nutná i vysoká odolnost proti těmto vlivům.

Vhodnými materiály jsou kovy a grafit. Tenké kovové desky z nerezové oceli, hliníku, titanu a niklu mohou být připraveny pomocí lisování což snižuje cenu nákladů a zvyšuje rychlost výroby. Avšak z důvodu zvýšení antikorozičních vlastností je třeba využít ochrannou vrstvu na povrchu těchto kovů. Ochrannou vrstvu zajistí ušlechtilé kovy (zlato), nitridy kovů (CrN) a grafit. Tento krok však zvyšuje cenu výsledných desek a také čas pro výrobu. Ochranné vrstvy nemusí vždy držet na povrchu, jak by bylo žádoucí a může dojít k jejich odloupení a kov může začít korodovat. Z těchto důvodů je nejvíce používaným materiálem grafit.

Desky grafitu jsou připraveny s termoplastickými a termosetovými pryskyřicemi za pomoci lisování a zvýšené teploty. Obsahují především materiály jako poly(vinyliden fluorid), epoxy-estery, vinyl-estery pro zpevnění výsledné desky. Nevýhodou grafitových desek oproti kovovým deskám je nižší tepelná a elektrická vodivost, nižší mechanická odolnost, vyšší porozita a specifická tepelná kapacita. Z důvodu nižší mechanické odolnosti a vyšší porozity je třeba širších rozměrů což vede až k téměř 75 % nárůstu celkové velikosti svazku. Vyšší specifická tepelná kapacita zapříčiní nemožnost startu v teplotách pod 0 °C, což vede k nemožnosti využití v některých oblastech průmyslu (například automobily). Pokud by nedošlo k přehřátí desek. Průtokové kanály mohou být připraveny již při lisování nebo pomocí frézování.

1.8.9 Svazek s jednou MEA

Pokud svazek obsahuje pouze:

- Anodovou koncovou desku s průtokovými kanály a těsněním
- Anodový kolektor proudu
- MEA
- Katodový kolektor proudu
- Katodovou koncovou desku s průtokovými kanály a těsněním
- Anodová a katodová deska se šrouby pro složení svazku

Poté je nazýván jednočlánekovým. Takový svazek obsahuje dva typy těsnění. Prvním druhem je izolační těsnění pro izolaci koncové desky od proudového kolektoru. Druhým je těsnění, které musí zabránit úniku reaktantů ven z prostoru mezi deskou s průtokovými kanály a GDM nebo naopak aby neprosákl vzduch zvenčí do kanálů desky s vodíkem. Těsnění tohoto typu musí splňovat několik požadavků: dobrou kompresibilitu, pružnost, mechanickou odolnost a chemickou a fyzikální stabilitu.

Takto složený svazek musí být následně stlačen, aby došlo k utěsnění a dobrému elektrickému kontaktu mezi deskami a GDM. Využívají se k tomu šrouby doplněné o pružinky, které redukuje možnost snížení stlačovací síly při změnách teploty (redukce vlivu tepelné roztažnosti u šroubů). Svazek nesmí být stlačen příliš velkou silou, protože by mohlo dojít k poškození funkčnosti GDM. Doporučená redukce tloušťky u GDM se pohybuje okolo 25 %.

1.8.10 Svazek

Pro dosažení určitého napětí a výkonu pro koncové uživatele je třeba využít několik MEA, desek a těsnění pro vytvoření struktury nazývané svazek. Každá MEA sousedí s anodovou a katodovou deskou s průtokovými kanály. U takto vysokých čísel komponent je nutno dobře srovnat každou část na svoje místo pro dokonalé těsnění v celém objemu. Proto se využívá děr v deskách, těsnění i v MEA většinou v každém rohu. V tomto místě prochází vodící kolíky, které mohou být po stlačení vyndány.

Svazek obsahující až stovky MEA produkuje hodně tepla. Pokud by průměrné napětí jednoho článku bylo 0,63 V, poté generované teplo svazku bude podobné velikosti elektrické energie tohoto svazku. Musí proto docházet ke kvalitnímu odvodu tepla, aby nedošlo k přehřátí MEA. Provozní teplota by neměla překročit 80 °C z důvodu možného vysušení MEA a také možného zkrácení životnosti svazku. Svazek může být chlazen kapalinou nebo vzduchem. Chlazení kapalinou je více účinné, avšak dochází k vytvoření většího/těžšího zařízení, které je komplikovanější pro výrobu. U vzduchem chlazeného svazku můžeme využít ke chlazení vzduch procházející průtokovými kanály a také vzduch z okolního prostředí. U vzduchu z okolního prostředí je důležité mít co největší povrch koncových desek (např. žebrování) pro co nejrychlejší odvod tepla.

1.8.11 Bipolární desky

S nutností vytvářet svazky až o několika stovkách jednotek přichází také potřeba snížit výslednou hmotnost svazku. K tomu slouží využití bipolárních desek neboli desek majících na jedné straně katodové průtokové kanály a na druhé anodové průtokové kanály.

Bipolární desky jako kolektory/oddělovače mají několik dalších funkcí ve svazku, jmenovitě (Barbir 2005):

- Spojují elektricky jednotky do série – musí být elektricky vodivé
- Oddělují plyny v přilehlých jednotkách – proto musí být nepropustné pro plyny
- Podporují strukturální pevnost celého svazku – musí být pevné a zároveň lehké
- Musí vést teplo generované při reakcích – musí být tepelně vodivé
- Obsahují průtokové kanály – musí být přizpůsobivé (opracovatelné)

Dále musí být odolné vůči korozi a zároveň musí být co nejlevnější, jelikož jsou vysoce početně zastoupené ve svazku. Informace k materiálům a výrobě jsou zmíněny v kapitole 1.8.8.

Nyní se podíváme na doporučené požadavky pro bipolární desky (Tabulka 4) (Barbir 2005).

Tabulka 4 Doporučené požadavky pro bipolární desky

| Vlastnost | Požadavek | Komentář |
|---------------------|--|--|
| Elektrická vodivost | $> 100 \text{ S cm}^{-1}$ | Objemová vodivost |
| Rychlost koroze | $< 16 \mu\text{A cm}^{-2}$ | |
| Propustnost vodíku | $< 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ | Při 80 °C, 3 atm |
| Pevnost v tlaku | $> 2 \text{ MPa}$ | |
| Tepelná vodivost | $> 20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | Některé designy svazku budou potřebovat více |
| Váha | $< 1 \text{ kg/kW}$ | |

Všechny požadavky jsou splněny grafitem a kovovými materiály a jejich sloučeninami (nerezová ocel, hliník, titan, nikl). Hlavní rozdíl je tedy ve výrobě, a především v ceně při následné velkovýrobě. V tomto měřítku už závisí na postupu výroby, místě výroby, následných úpravách povrchů atd.

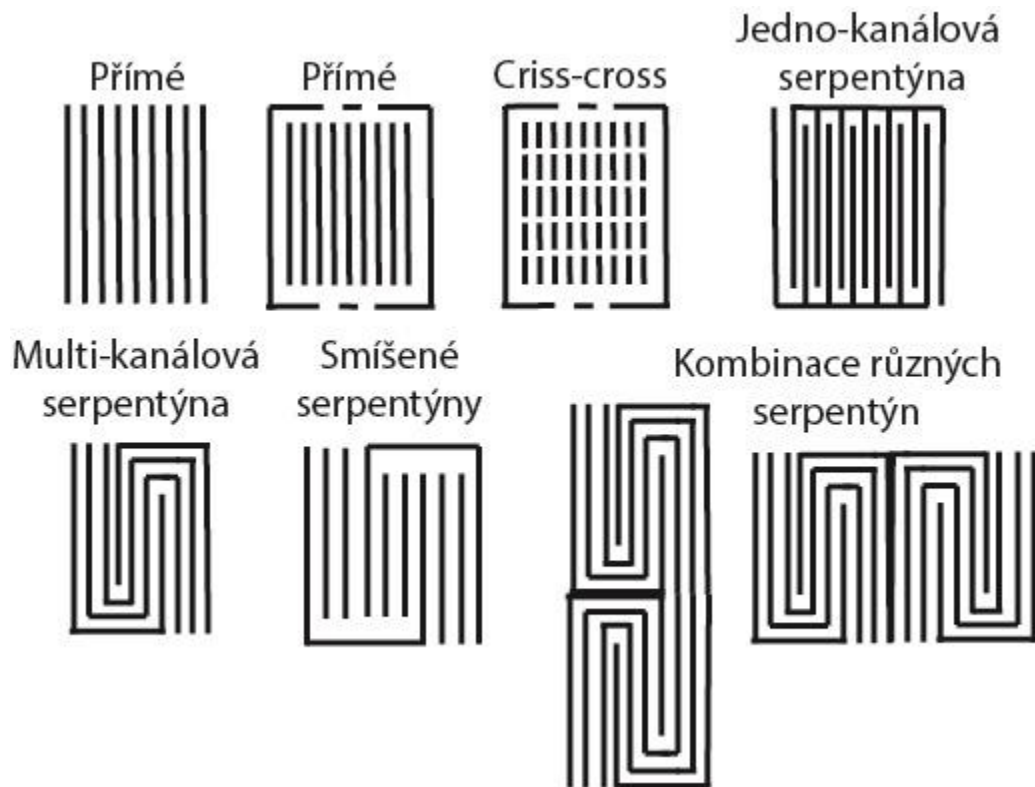
1.8.12 Tvar kanálků

Jedním z parametrů pro kvalitní a výkonný svazek je jeho design kanálků. Na katodové straně se většinou jedná o lineární kanály pro nižší odpor přiváděného vzduchu. Zde dochází ke vstupu okysličovadla na jedné straně svazku a výstupu na protilehlé straně.

U anodové strany můžeme nalézt několik typů konfigurací, které byly zkoušeny a některé z nich se ukázaly jako nevyhovující z důvodu špatného rozvodu vodíku do všech částí desky. Dalším kritériem pro kvalitní anodové kanály je jejich schopnost odvádět produkovanou vodu – jinak řečeno nesmí docházet k ucpání kanálu kapkou vody.

Na Obrázek 11 můžeme vidět jedny ze základních typů rozestavení kanálů na anodové straně. Nejjednodušší variantou jsou kanály přímé (straight) zde dochází k přímému prostupu vodíku z jedné strany na druhou. Dochází však nerovnoměrnému rozložení vodíku, kdy plyn zvolí vždy nejkratší a nejjednodušší cestu. Možností pro vylepšení přímých kanálů je jejich rozdrobení na kanály typu „křížem krážem“ (criss-cross), kde dochází k lepší distribuci reaktantu a zvýšení aktivní plochy. Druhým typem je metoda serpentýnových kanálů. Struktura vychází z předpokladu rozdělených cest pro vodík, kdy dochází k rovnoměrnému rozdělení reaktantu v celém prostoru anodové strany bipolární desky. Můžeme použít několik typů od jednoduchých jedno-kanalových serpentýn (single-channel

serpentine), přes multi-kanálové serpenty (multichannel serpentine) až k verzi smíšených serpenty (mixed serpentine) a jejich následných různých kombinací. U serpentykových kanálů však dochází poklesu tlaku v průběhu kanálu (z důvodu délky kanálu). Dochází zde ke tření o stěny a v zatáčkách. Všechny varianty mají své výhody a nevýhody a je vždy na výrobcu, aby zvolil správné parametry (Liu et al. 2014).



Obrázek 11 Základní typy designu průtokových kanálů (Barbir 2005)

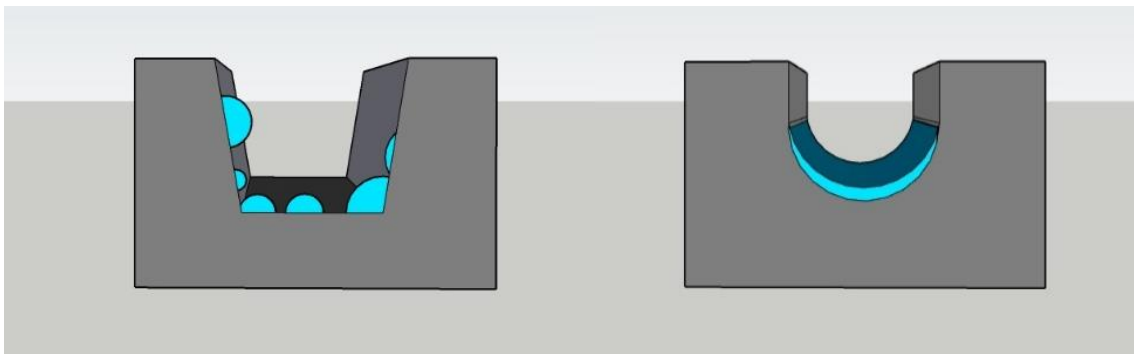
Mezi nejdůležitější parametry tedy můžeme zařadit:

- Tloušťku kanálů
- Výšku kanálů
- Tvar kanálu
- Tloušťku stěn mezi jednotlivými kanály
- Délka kanálů

Pokud se budeme věnovat tvaru průřezu kanálu, dochází k ovlivnění akumulace vody. Pokud zvolíme tvar dna kanálu jako půlkružnici dojde ke kondenzaci vody a vytvoření vodního filtru na dně kanálu. U kanálu s čtvercovým/obdélníkovým tvarem se při kondenzaci vody tvoří malé kapičky (viz. Obrázek 12). Ostré rohy na dně kanálu pomáhají

překonat povrchové napětí vodního filmu (Wilkinson a Vanderleeden 2010) a s tím se pojí i možnost úpravy sklonu stěn kanálu (Kumar et al. 2020). Pokud zvolíme lichoběžníkový tvar průřezu kanálu a úhel 108° svíraný mezi dnem a stěnou dojde dle matematických výpočtů (Kim a Kim 2018) k vytvoření kanálu s nízkým třením a nízkou šancí ucpání kanálu vodou.

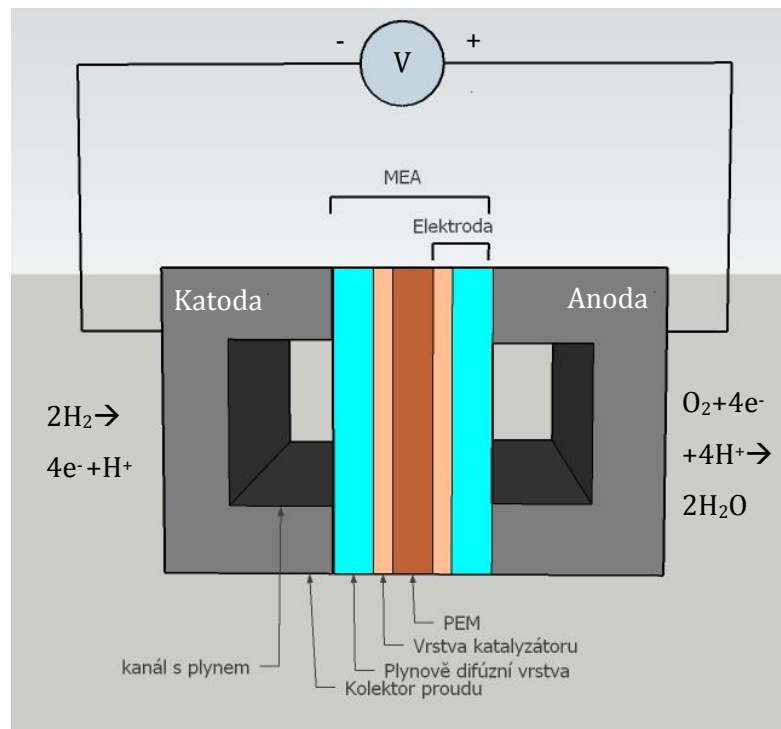
Typické rozměry (tloušťka, výška, rozdělení) kanálů jsou okolo 1 mm, ale v literatuře a komerčních produktech lze nalézt bipolární desky s kanály o rozměrech 0,4-4 mm.



Obrázek 12 Možnosti tvarů průřezů kanálů a jejich vliv na akumulaci vody

1.8.13 Elektrody

Elektroda je palivových článků je v podstatě vrstva katalyzátoru vložena mezi iontovýměnnou membránu a porézní, elektricky vodivý substrát (GDM). Elektroda je místo, kde dochází k elektrochemickým reakcím. Přesněji tedy elektrochemické reakce probíhají na povrchu katalyzátoru. Jak můžeme vidět na Obrázek 13 elektroda je součástí MEA a každá tato MEA obsahuje dvě elektrody (kladnou a zápornou). Každá elektroda se skládá z GDM a katalytické vrstvy.



Obrázek 13 Schéma elektrod

Efektivní elektroda je taková, která správně balancuje transportní procesy potřebné v pracujícím palivovém článku (Brandon a Thompsett 2005). Mezi transportní procesy řadíme:

- Přenos protonů z membrány na katalyzátor
- Přenos elektronů z kolektoru na katalyzátor přes plynově difúzní vrstvu
- Přenos plynných reaktantů a produktů do a z vrstvy katalyzátoru a průtokových kanálů

1.8.14 Membrány – funkce, materiál

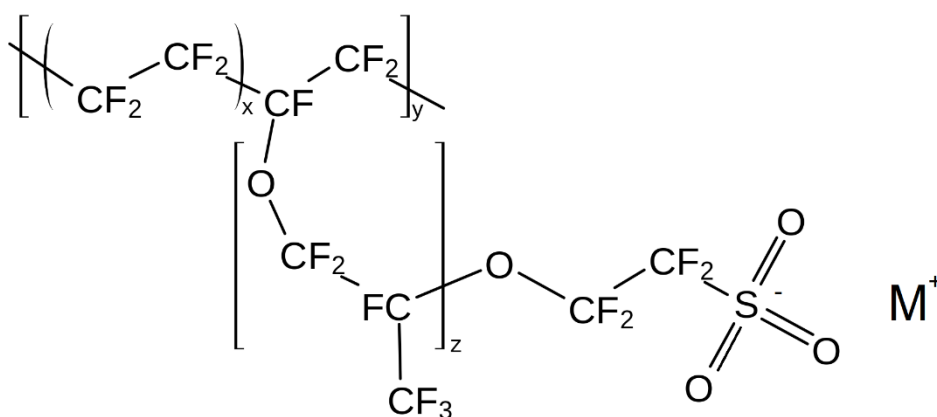
Membrána je cíleně nedokonalá bariéra, kdy dochází k propustnosti některých látek a některých ne, takto připravená membrána se nazývá polopropustnou. Separční mechanismy fungují na základě velikosti částic, afinity látek k materiálu membrány, rychlosti difúze přes membránu, elektrochemických interakcí mezi látkou a membránou či jejich kombinací (Jelínek 2008).

Membrány v palivových člancích musí vykazovat relativně vysokou protonovou vodivost, dále musí představovat adekvátní bariéru pro míchání paliva a reakčních plynů

a v neposlední řadě musí být membrána chemicky a mechanicky stabilní v prostředí palivového článku.

Nejčastěji používanou protonově výměnnou membránou pro palivové svazky je Nafion™, vyrobená firmou DuPont. Chemické složení Nafionu je kopolymer tetrafluoroetylenu s kyselinou perfluor-3,6-dioxa-4-metyl-7-oktosulfonovou. Kyselinový zbytek SO_3H^+ je vysoce hydrofobní a tetrafluoretylenový řetězec naopak hydrofilní (Obrázek 14). Díky této struktuře je taková membrána schopna absorbovat velké množství vody (až 50 % její hmotnosti). Díky iontům H^+ pohybujícím se v dobře hydratovaném prostředí vytváří protonově vodivý materiál (Peighambardoust et al. 2010).

Protony z anody vytvářejí ionty H_3O^+ s molekulami vody a poté přecházejí z anody do katody. Zásadní pro správné fungování je zvlhčení iontovodivé membrány. Pokud dojde k vysušení membrány, sníží se počet přenesených iontů a tím dochází k poklesu výkonu. Při nadměrném množství vody se zatopí katalytické vrstvy, dojde k ovlivnění katalytických procesů a opět se sníží výkon. Při nasáknutí vody membránou dochází k jejímu nabobtnání (objem se zvýší o cca 10%) (Barbir 2005).



Obrázek 14 Chemická struktura Nafionové membrány

$x=6,5$ až $13,5$; $y=200$ až 1000 ; $z=1, 2$, atd.; M^+ je vyměnitelný kationt

Existuje několik mechanismů vodního přenosu přes polymerní membránu. Zde si ukážeme pouze základní vzorec vypočtu pro zjištění míry tvorby vody (v $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$) na katodové straně jako výsledek elektrochemické reakce (Termodynamika palivových článků – základní reakce 1.5.1 reakce 2-2) (Barbir 2005).

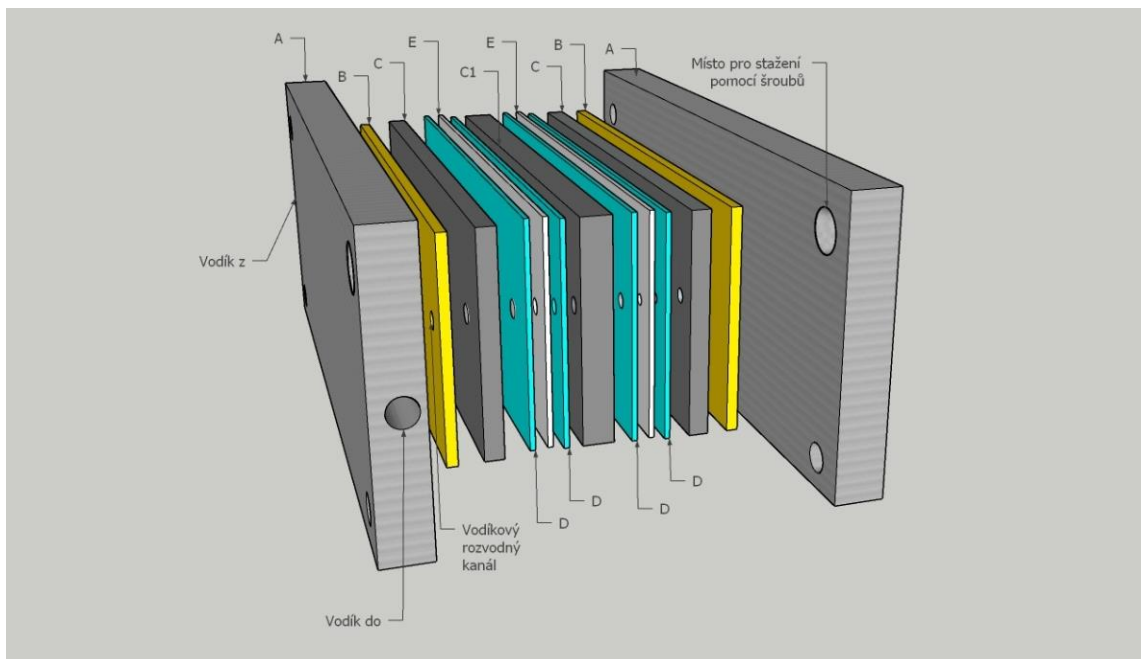
$$N_{\text{H}_2\text{O},gen} = \frac{i}{2F} \quad (1.8.1)$$

Kde i je proudová hustota (A/cm^2) a F je Faradayova konstanta

1.8.15 Konstrukce

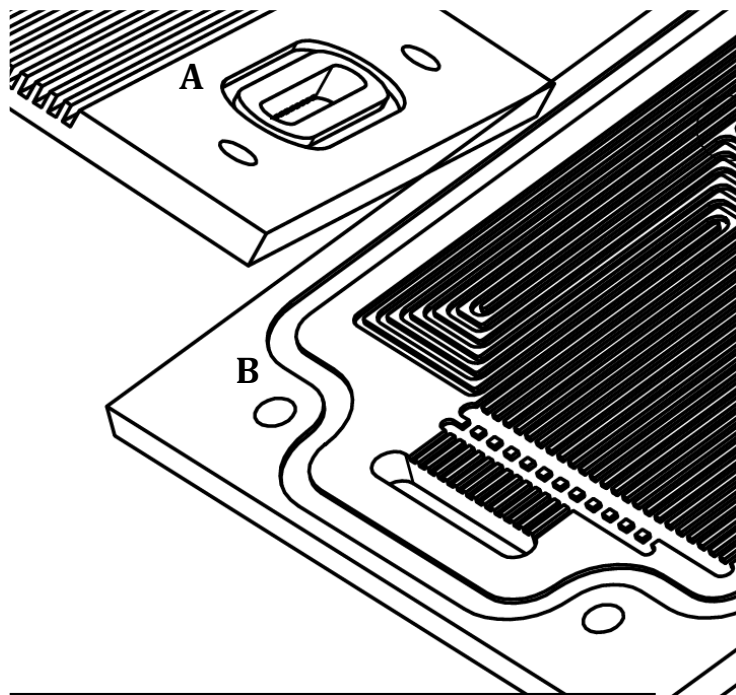
Nyní když jsme se seznámili se všemi částmi důležitými pro palivové svazky s protonově výměnnou membránou si ukážeme jejich postavení a konstrukci. Jedná se o svazek s dvěma koncovými grafitovými deskami, jednou bipolární grafitovou deskou a dvěma MEA.

Na Obrázek 15 chybí ještě neméně důležité drobnosti celého svazku a tím jsou kanály pro přívod a odvod vodíku v jednotlivých deskách, těsnění a izolanty mezi kolektory a vnějšími podpůrnými deskami (izolační folie, teflon).



Obrázek 15 PEMFC konstrukce s dvěma MEA: hliníkové desky (A), kolektor proudu (B), Anodová a katodová grafitová deska s kanály (C), bipolární grafitová deska s kanály (C1), GDM (D), MEA (E)

Těsnění se používá ve formě O-kroužků (Obrázek 16 A) a speciálně tvarovaného silikonového těsnění odpovídající dané konstrukci (Obrázek 16 B). Těsnění bude dále řešeno v experimentální a praktické části.



Obrázek 16 Drážky pro těsnění na katodové grafitové desce (A) a na anodové grafitové desce (B)

2. Experimentální část

Úvod

Experimentální část probíhala v prostorách společnosti LeanCat a na půdě matematicko-fyzikální fakulty Karlovy Univerzity v Praze. Jednalo se o cílenou spolupráci se společností zabývající se výrobou a výzkumem různých zařízení. Můžeme jmenovat testovací stanice různých velikostí a typů, vodíkové generátory, PEM jedno-články stlačované vzduchem, vodíkové vysokozdvizné vozíky a mnoho dalších výzkumných či dílčích projektů.

Na půdě Karlovy Univerzity byly připraveny membrány s katalyzátory vlastní výroby. Jednalo se především o přístup do chemických laboratoří, k přístroji Sono-Tek a magnetronovému naprašování pro nanášení katalyzátorů na membrány a v neposlední řadě k zajištění kvalitativní a kvantitativní analýzy připravených membrán.

2.1 Testovací stanice

Testovací stanice společnosti LeanCat se připravují v různých variantách, kdy hlavním ukazatel je maximální výkon měřeného svazku palivových článků. Stanice se vyrábějí od 100 W do 130 kW. Pro všechna měření uvedená v této práci byla použita stanice a testovací zařízení vyvinutá speciálně pro měření výkonu svazku palivových článků do 2,5 kW.

Hlavním výhodou stanice je plně elektronická kontrola všech parametrů procesu. Je zde možnost testovat jak PEMFC, DMFC či SOFC. Pro bezpečnost provozu je stanice vybavena automatickým vypnutím a proplachem dusíku v případě, že by došlo k nějaké potenciálně nebezpečné situaci. Součástí stanice je StackEIS od firmy Kolibri.net neboli zařízení na měření elektrochemické impedanční spektroskopie. Předdefinované skripty na vytvoření volt-ampérové křivky jsou již zahrnuty v uživatelském rozhraní. Stanici lze díky softwaru používat i na dálku.

V následující Tabulka 4 si ukážeme hlavní parametry a hodnoty pro stanici využívanou pro měření diplomové práce.

Tabulka 4 Specifikace testovací stanice

| Funkce | Hodnota |
|---|---|
| MFC průtok plynu na anodě | 0-300 slpm |
| MFC průtok plynu na katodě | 0-500 slpm |
| N ₂ pročištění | ANO |
| Regulátor zpětného tlaku plynu | ANO |
| Regulátor na přívodu plynu | ANO |
| Zvlhčovač | ANO |
| Regulátor tlaku vodíku | Automatický |
| Ventil na pročištění anody s odlučovačem vody | Programovatelný čas setrvání ventilu v otevřené pozici/čas v zavřené pozici |
| Zvlhčování vodíku | NE |
| Externí recirkulační pumpa na anodě | ANO |
| Chlazení/ohřívání | ANO, možnost ohřívát nezávisle na sobě (zvlhčovač, trubky, hadice,...). |

2.2 Plyn

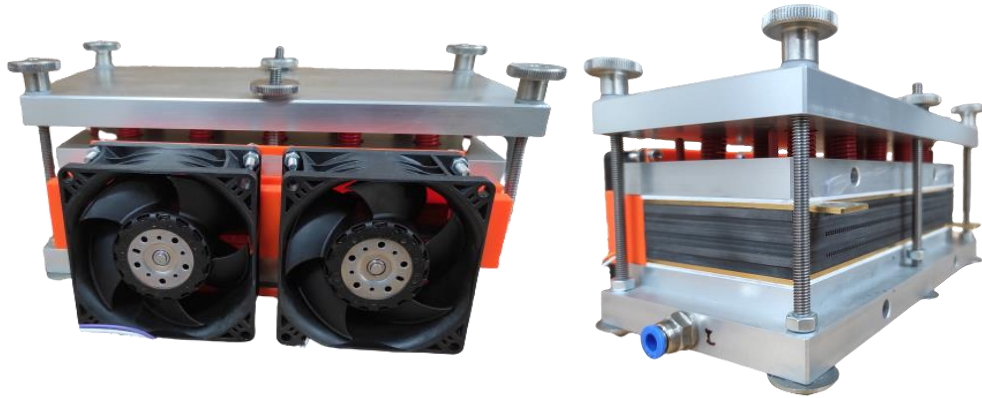
Plynové láhve od firmy AirProducts o objemu 50 l (200 bar) přivádí potrubím vodík a dusík přímo do testovací stanice. Čistota obou plynů je vyšší než 99,999 %.

Kyslík obsažený ve vzduchu byl přiváděn třemi způsoby. Prvotní přívod vzduchu zajišťoval kompresor vzduchu Remeza SB4 s výkonem 5,6 kW. Následovalo využití DC radiálního kompresoru 24V společnosti EBMpapst, který byl zkoušen jak v režimu odsávání vzduchu přes stack tak i v režimu opačném, kdy radiální kompresor vháněl vzduch do katodových kanálek. Poslední variantou bylo využití vysokorychlostních ventilátorů. S jejich využitím se počítá i v budoucích aplikacích. Na výrobu svazku byly využity ventilátory EBMpapst VarioPro s označením 8214J/2H4P 24 V.

2.3 Konstrukce a design svazku palivových článků

Svazek palivových článků se skládá z několika částí různého typu, materiálu, vlastností a požadavků (Obrázek 17). Svazek s několika palivovými články se skládá ze stahovacích

desek s odpruženými svorníky, kolektorů pro odvod proudu, elektricky izolujících desek, kontaktů pro monitorování napětí na článcích, šroubení pro přívod plynů a ventilátorů (či jiného zařízení pro přívod vzduchu). V následujících podkapitolách se podíváme jednotlivě na dané části svazku palivových článků.



Obrázek 17 Konstrukce jednotky 3. generace

2.3.1 Kostra svazku palivového článku

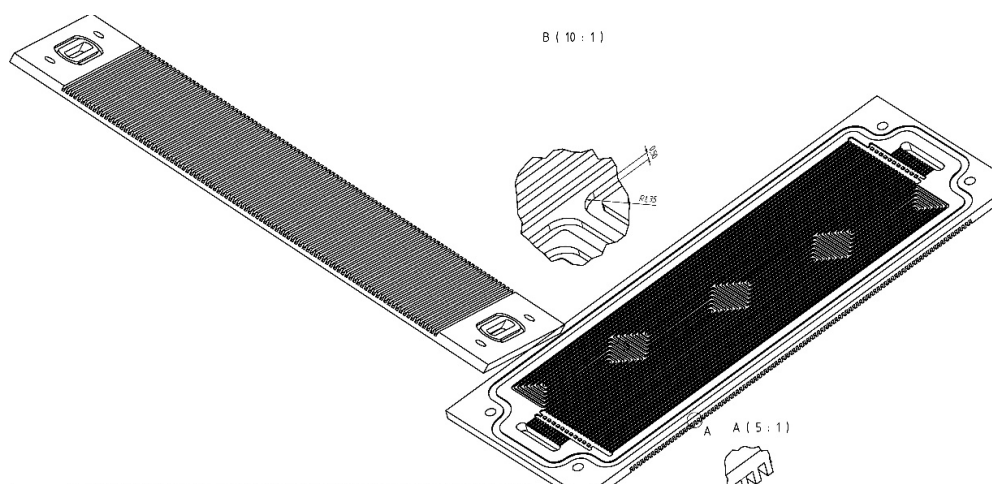
Hliníková kostra svazku palivových článků vyrobeného firmou LEANCAT se skládá z tří desek a deseti pružin. Spodní deska slouží k rozvodu vodíku z přívodové hadice do anodových kanálků každé z grafitových desek a obsahuje 4 vodící plastové kolíky. Další funkcí je stabilizace celého svazku poté co se pomocí šesti šroubů svazek stlačí. Stlačení probíhá v lisu Unicraft WPP 20E s nerezovou broušenou deskou o rozměrech 36x60x150 mm pro dostatečné rozložení tlaku mezi celou plochu vrchní desky. Rovnoměrné stlačení je důležité pro zatěsnění jednotlivých článků. Proto byla umístěna ještě jedna hliníková deska mezi okrajové desky. Její rovnoměrné přitlačení je zajištěno pomocí 10 pružin, které jsou usazeny do předem vyvrtaných zapustí s výškou 2 mm v obou deskách vrchních deskách, které zajišťují bezpečnost při stlačování. Dále kostra obsahuje dvě 2 mm teflonové desky k izolaci článků od stahovacích desek.

2.3.2 Grafitové desky

Grafitové desky se základními rozměry 4x82x220 mm byly vyrobeny z grafitu od společnosti CFCCARBON LTD/HTMAGROUP z Číny. Jedná se o neporézní grafit, který zabraňuje úniku vodíku přes jeho strukturu. Kanálky jsou frézovány podle návrhů v Jablonecké firmě Jablotron.

Desky jsou vyráběny buďto v jednostranné variantě, kdy jednotlivé desky plní funkci katody či anody. Druhou variantou je výroba bipolární desky, kdy z jedné strany jsou katodové kanály a z druhé strany anodové kanály (Obrázek 18). Rozměry kanálů se měnily s průběhem vývoje palivového článku.

Grafitové desky obsahují drážky pro těsnění a otvory pro rozvod vodíku a vodící kolíky.

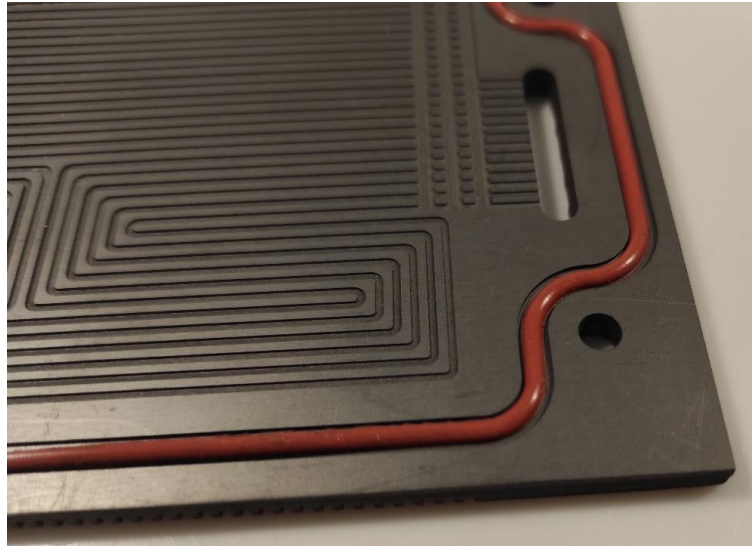


Obrázek 18 Ukázka návrhu bipolární desky

2.3.3 Těsnění v palivovém svazku

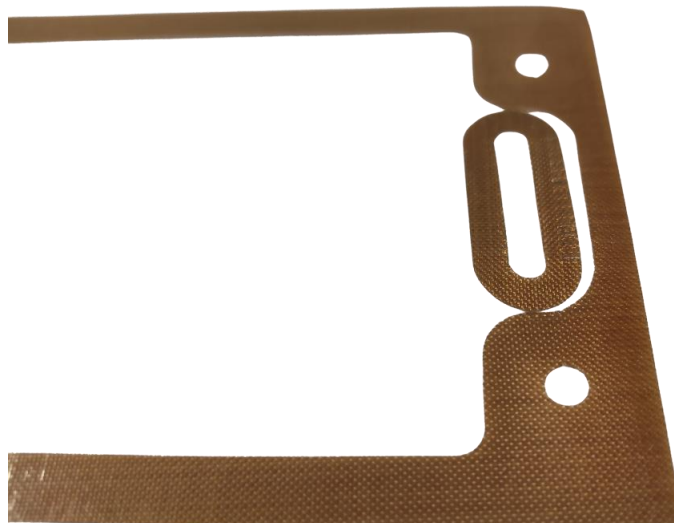
Jednou z kritických částí palivových svazků jsou těsnění desek a MEA a těsnění plynových kanálů. Těsnění musí být velmi spolehlivá, protože se ve svazku opakují ve velkých počtech a chyby nejsou povoleny. Jako těsnění se využívají pryžové O-kroužky v částech pro rozvod vodíku. Pro zatěsnění katodových kanálů s okolním prostředím se zkoušela silikonová těsnění vyřezávaná z desek o tloušťce 1 mm, avšak nakonec se jako lepší varianta ukázala speciální silikonová těsnění s půlkruhovým průřezem lisovaná ve formách (Obrázek 19).

Těsnění musí být dostatečně vysoké, aby zamezilo vlivu nepřenosností vzniklých při výrobě grafitových desek a zároveň musí být měkké, aby nezamezovalo dobrému elektrickému kontaktu mezi MEA a deskami.



Obrázek 19 Silikonové půlkruhové těsnění v drážce anodové strany grafitové desky

Pro zabránění vtlačování těsnění mezi katodové kanálky je využita vrstva tvarově řezaného skloteflonové folie. Jinak řečeno skloteflon slouží k vyrovnání plochy katodových kanálů proti těsnění (Obrázek 20). Druhá část skloteflonové folie slouží pro zabránění vtlačení O-kroužku do rozvodných kanálků na anodové straně. Správné usazení je opět řešeno pomocí děr na vodící kolíky vedoucí ze spodní hliníkové desky.



Obrázek 20 Skloteflonová folie

2.3.4 Kolektor proudu

Kolektory jsou vyrobené z měděné desky, která je chráněna proti korozi vrstvami niklu a zlata (Obrázek 21). Deska má standardní rozměry palivového článku 86x220 mm s výškou 2 mm a opět obsahuje díry pro vodící kolíky.

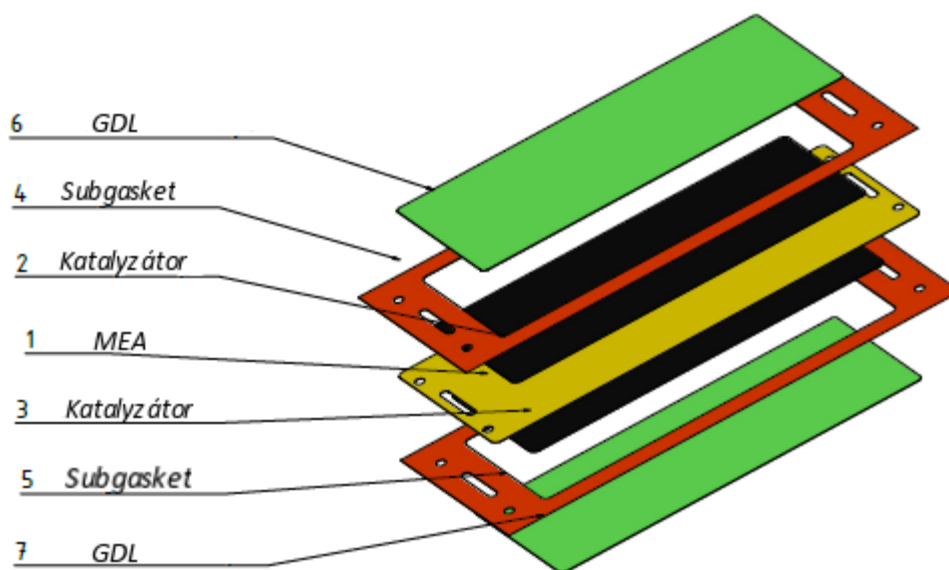


Obrázek 21 Kolektor proudu s povrchovou úpravou

2.3.5 MEA (Membrane electrode assembly)

Jedná se o základní komponentu svazku palivových článků tzv. membránový svazek elektrody. MEA je tvořena membránou PEM, která je pokryta vrstvami elektrokatalyzátorů. Membrána je následně zalisována mezi tenké fólie, které vytvářejí pevnou podložku pro těsnění (tzv. Subgasket). Tímto způsobem vznikne MEA-5 (obsahuje pět vrstev). Po přidání plynově difúzní vrstvy (GDL) vznikne MEA-7 (se sedmi vrstvami). Tvar MEA je navržen v souladu s tvarem bipolárních desek (Obrázek 22).

K lisování pomocí termokomprese byly testovány fólie z PTFE, Nylonu a laminovací fólie. Fólie byly řezány na plotru či řezacím laserem. K přilepení subgasketu ke GDL byl využit silikonový tmel.



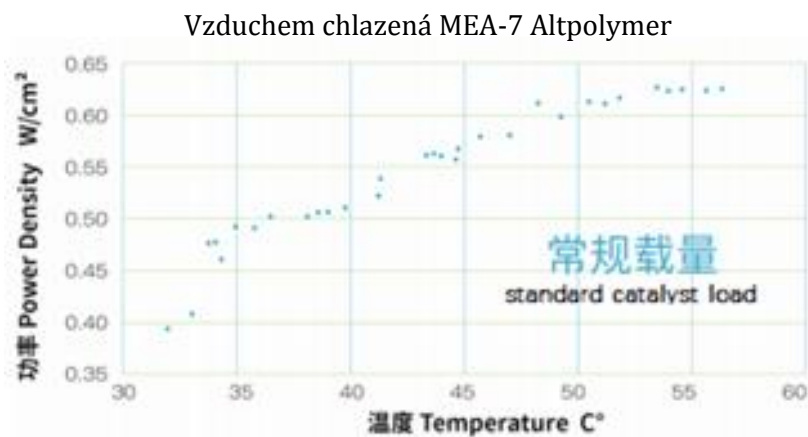
Obrázek 22 Schéma a design MEA pro vodíkové palivové články

2.4 Typy komerčních a vlastních MEA pro testování

V následujících podkapitolách si probereme konkrétní MEA využitě během testování. Zjistíme jejich vlastnosti, parametry a způsoby přípravy u vlastních MEA.

2.4.1 Referenční MEA-7

Jedná se o MEA dodanou firmou Altpolymer z Číny, vyrobenou podle geometrického návrhu. Vlastnosti této MEA jsou shrnuty v Tabulka 5 Tabulka 5 Specifikace MEA-7 od firmy Altpolymer. V grafu (Obrázek 23) můžeme vidět závislost výkonové hustoty na provozní teplotě udávanou výrobcem.



Obrázek 23 Graf závislosti výkonové hustoty na teplotě pro MEA-7 firmy Altpolymer (výrobce)

Tabulka 5 Specifikace MEA-7 od firmy Altpolymer

| Provozní podmínky MEA | | |
|-------------------------|------------------|---------------------------------------|
| Aplikace | | Svazek s otevřenou katodou |
| Teplota článku | | 65 °C |
| Hodnocení | Výkonová hustota | Co nejvíce, cíl 0,3 W/cm ² |
| Typ plynu | Anoda | Vodík |
| | Katoda | Vzduch |
| Aktivní plocha membrány | | 100 cm ² |
| Celková plocha | | 220x82 mm |
| GDL | | 0,24 mm |

2.4.2 Referenční MEA-5

S cílem sledování vlivu GDL na udržování vody byly objednány stejné MEA jako v předchozím případě. Jako optimální GDL byl vytipován produkt Freudenberg H25C5 o tloušťce 0,27 mm bez PTFE, který by teoreticky vzhledem k tloušťce a nízké hydrofobicitě, měl být ideální pro zadržování vody na katodě. Parametry tohoto GDL jsou uvedeny v Tabulka 6.

Tabulka 6 Specifikace GDL Freudenberg H25C5

| Vlastnosti GDL Freudenberg H25C5 | |
|----------------------------------|---------------------------|
| Typ materiálu | Papír z uhlíkových vláken |
| Tloušťka | 0.27 mm |
| Gramáž (g/m ²) | 130 g/m ² |
| Propustnost vzduchu (s) | 40 |
| Elektrický odpor | 9 m*Ω*cm ² |
| Pevnost v tahu | 70 N/50mm |
| PTFE ošetření | Žádné |
| Mikroporézní vrstva | Ano, na jedné straně |

2.4.3 Referenční MEA-7 vlastní výroby (MEA-7LC)

MEA-7LC využívá PET těsnící fólii o tloušťce 0,025 mm a jako nevhodnější membránu byl vybrán typ vyztužené PEM od výrobce Fumatech, model Fumapem FS-715-RFS. Parametry membrány jsou uvedeny v

Tabulka 7.

Jako GDL byl využit výrobek Freudenberg H25C5 o tloušťce 0,27 mm popsáný výše.

Katalytický inkoust byl připraven z komerčního katalyzátoru Pt40@Vulcan(XC-72) od výrobce Johnson Matthey, parametry jsou uvedeny

Tabulka 8.

Katalytický inkoust byl nanesen na PEM na MFF UK metodou ultrazvukové sprejové depozice v zařízení Sonotek (CCM – catalyst coated membrane) s následujícími parametry přípravy (podle návrhu LEANCAT):

- Anoda: obsah Pt 0.175 mg/cm²; Poměr Nafion/uhlík 0.55
- Katoda: obsah Pt 0.35 mg/cm²; Poměr Nafion/uhlík 0.55
- Složení inkoustu: rozpouštědlo: isopropanol/acetone (1:1); D521 disperze ionomeru; Pt40@Vulcan(XC-72).
- Sonotek: Nozzle výkon 3W; Nozzle rychlost 2mm/s; teplota desky 70°C.

Tabulka 7 Specifikace membrány Fumapem FS-715-RFS

| Vlastnosti membrány Fumapem FS-715-RFS | |
|--|-----------------------------|
| Membrána | Kationtově výměnná membrána |
| Tloušťka | 15 μm |
| Barva | Transparentní, bezbarvý |
| Obalová fólie | PET |
| Výztuž | Ano |
| Pevnost v tahu - max. (MPa) | > 20 MPa |
| Prodloužení do přetržení (%) | > 150 |
| Specifická vodivost | > 140 m*S*cm ⁻¹ |
| Protiiont | H- forma |
| Iontovýmienná kapacita | 1.38 meq*g ⁻¹ |

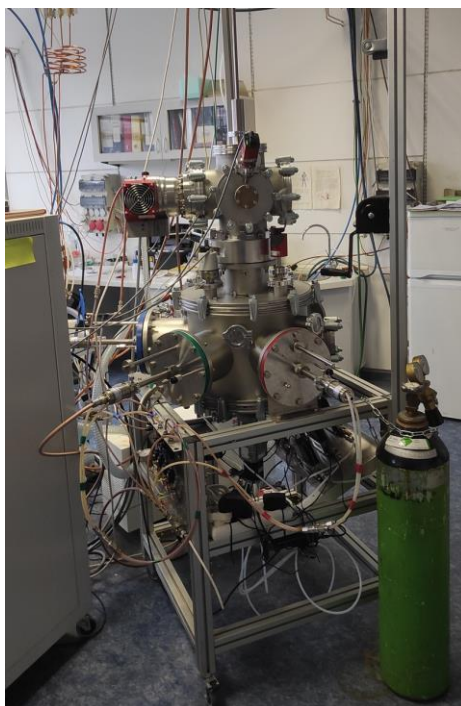
| | |
|------------------------------------|---------|
| Absorpce H ₂ O při 25°C | 13 wt % |
|------------------------------------|---------|

Tabulka 8 Specifikace katalytického inkoustu Pt40@Vulcan(XC-72)

| Vlastnosti katalytického inkoustu Pt40@Vulcan(XC-72) | |
|--|---------------------------------|
| Obsah Platiny | 40% |
| Aktivní povrch | 140 m ² /g (celkově) |
| Povrch kovu, Platina | 70 m ² /g |
| XRD velikost krystalu | 3-4 nm |

2.4.4 Referenční MEA-7 vlastní výroby (MEA-7-LC-2)

K přípravě posledního typu testovaných membrán byla využita metoda magnetronového naprašování. Jedná se o metodu náležící do skupiny fyzikální depozice par. Příprava proběhla na společné aparatuře MFF a LEANCAT (Obrázek 24), kde za vysokého vakua ve speciální komoře došlo k nanesení oxidu ceru (CeO₂) a platiny na povrch membrány Fumapem FS-715-RFS, která byla už předtím zalisována do nylonového subgasketu. Depozice byla provedena na budoucí katodovou stranu. V první části procesu se membrána leptala a zároveň se nanášel oxid ceru (CeO₂) a následně se v druhém kroku nanesla platina (0,1 mg/cm²). Na katodovou stranu se poté přidalo GDL firmy Freudeberg H25C5.



Obrázek 24 Zařízení na magnetronové naprašování – MFF UK

Na anodové straně bylo využito GDL s vlastní vrstvou katalyzátoru neboli tzv. GDE (gas diffusion electrode). Anoda poté obsahovala $0,5 \text{ mg Pt/cm}^2$

2.5 Průběh měření

Na začátku testování je svazek propláchnut po dobu 10 vteřin vodíkem pro odstranění dusíku z anodových kanálků po předchozím měření. Poté je nastaven ventilem vnitřní tlak vodíku na hodnotu cca 0,3 bar. Svazek začne pracovat na klidovém napětí (napětí bez zátěže) cca 0,95 V na článku. V tomto stavu se ponechá cca 1-5 minut. Následně zapneme přívod vzduchu do katodových kanálků. Po přivedení obou plynů jsme schopni svazek zatížit přes software pomocí napětí v rozmezí 0,5-0,8 V. Nejvyšší účinnosti se dosahuje při nastavení 0,6 V na článek. V ten moment začíná palivový článek pracovat a tím pádem se začíná tvořit mimo proudu také teplo a voda. Všechna data z měření (napětí, elektrický proud, výkon, teplota cel, atd.) jsou ukládána do textového souboru a zároveň promítána na grafu v programu FCcontrol. Další průběh měření závisí na daném experimentu.

Na konci měření je svazek uveden do klidového režimu a následně propláchnut dusíkem a ponechán naplněn tímto plynem do dalšího měření.

2.6 Spotřeba paliva

Spotřeba paliva závisí na několika parametrech. Hlavními parametry je počet článků a elektrický proud generovaný svazkem. Vezměme si reálný příklad v testu 8 (Graf 13), kde byly použity tři články a elektrický proud se pohyboval okolo 80 A.

Samotný teoretický výpočet je poté:

$$\frac{S * V_i * t * N * I}{2 * F} \quad (2.6.1)$$

- S - stechiometrie vodíku
- V_i - objem 1 molu ideálního plynu (22,41 dm³/mol)
- t - čas – zde bereme 60 s
- N – počet článků ve svazku
- I – elektrický proud generovaný palivovým článkem
- F – Faradayova konstanta (96485 A/mol)

Poté pro náš příklad budeme brát výpočet:

$$\frac{1,1 * 22,41 * 60 * 3 * 80}{2 * 96485} = 1,8 \text{ slpm} \quad (2.6.2)$$

Celková spotřeba je tedy v tomto případě 1,8 slpm pro náš svazek. V tomto případě zanedbáváme ve výpočtu odpouštění vodíku zpětným ventilem, který by pouze upravil hodnotu stechiometrie.

2.7 Problematika a požadavky u palivových svazků

Problematika svazků vodíkových článků jako takových začíná u jejich bezpečnosti. Je třeba zajistit, aby za normálních, a zvláště za krizových situací nedošlo k uvolnění paliva (vodíku) do okolního prostředí a následnému možnému vytvoření výbušné směsi. Tomu lze předejít kvalitním skladováním vodíku v odolných lahvích a systému který v případě nouze uzavře přívod paliva a palivové články napustí inertním plynem (dusíkem).

Další problematika se týká především vyřešení stability výkonu, který úzce souvisí s provozní teplotou svazku. Celý tento oddíl by se dal shrnout pod pojmem nastavení vodní bilance v rámci svazku palivových článků. Svazek palivových článků, který nemá dobře

nastavenou vodní bilanci nemůže dlouhodobě fungovat o čemž jsme se brzy přesvědčili už v prvních experimentech a jednalo se o jeden z nejkompexnějších problémů, který byl v rámci této práce řešen.

V závěru si zde zmíníme náročnost (problematiku) startování svazku palivových článků. Svazek palivových článků je určen do venkovních podmínek. To znamená, že musí být schopen nastartovat při různých teplotách a vlhkostech vzduchu. Všechny zmíněné problémy řeší především kvalitní software uzpůsobený pro danou aplikaci.

Mezi hlavní požadavky pro vodíkové svazky palivových článků s otevřenou katodou lze zařadit co nejnižší hmotnost vzhledem ke směru využití (drony, ultralehká letadla). K dosažení nižší hmotnosti lze dojít několika cestami. První z nich je úspora na stavebním materiálu, především na grafitových deskách. Lze změnit jejich distribuci, tloušťku a hloubku kanálů. Další možností je nalezení kvalitní MEA. To povede k navýšení výkonu na užitnou plochu a nižšímu počtu potřebných jednotek (cel).

V souvislosti s jakýmkoliv materiálem použitým při konstrukci svazku palivových článků je třeba počítat se stabilitou a odolností vůči vlivům okolního prostředí. To znamená, že svazek palivových článků by měl být schopen bez snížení jeho počáteční efektivity a výkonu (cca pod 80 %) pracovat po dobu minimálně 10 000 pracovních hodin. Jedná se především o mechanickou a chemickou odolnost vůči korozi a proti látkám obsaženým v běžném vzduchu (SO_2 , NO_x , atd.).

V závěru kapitoly je dobré dodat, že konstrukce musí být co nejjednodušší, protože jeden svazek palivových článků může obsahovat několik desítek až stovek komponent.

3. Diskuze a výsledky

Úvod

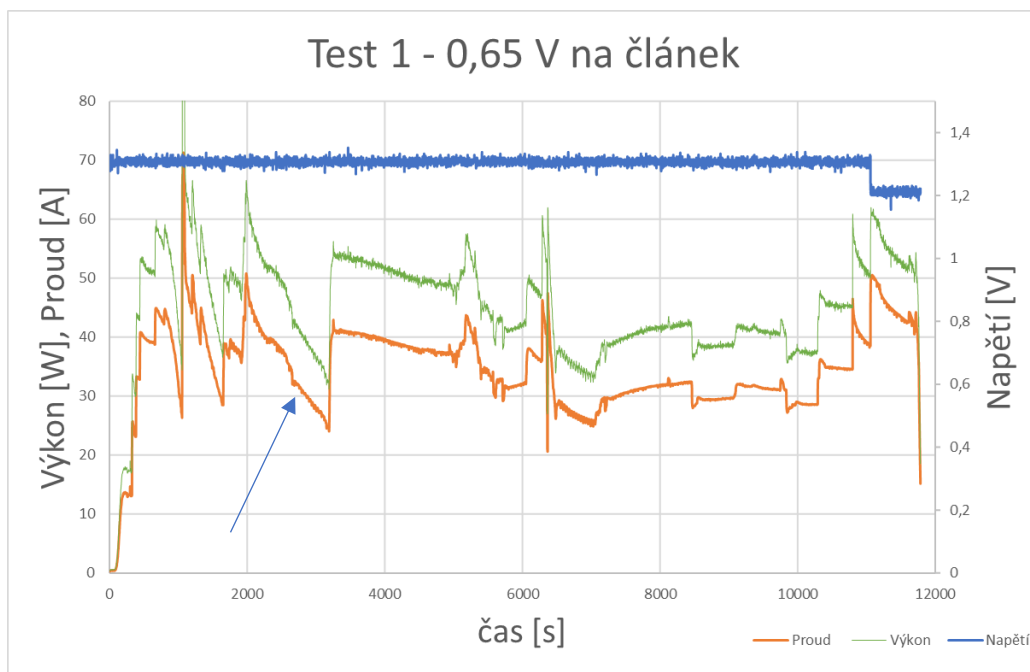
Pro přehlednost je zvolen chronologický postup výzkumu v jednotlivých podkapitolách. Uvedeme si vždy vybrané testy z dané série testů, které vedly k odhalení určitých fenoménů a problémů. Postupně bude možné získat přehled v souhrnné podkapitole, kde se dozvíme, co se zjistilo z dané série testů. Z každého vybraného měření si ukážeme většinou dva grafy. Jeden obsahující informace o napětí, proudu a výkonu v závislosti na čase. V druhém jsou obsaženy informace o teplotě a vlhkosti vzduchu, dále se mohou objevit informace o rychlosti proudění vzduchu z kompresoru, které byly přidány po manuální úpravě softwaru.

3.1 Pilotní testy a první problémy

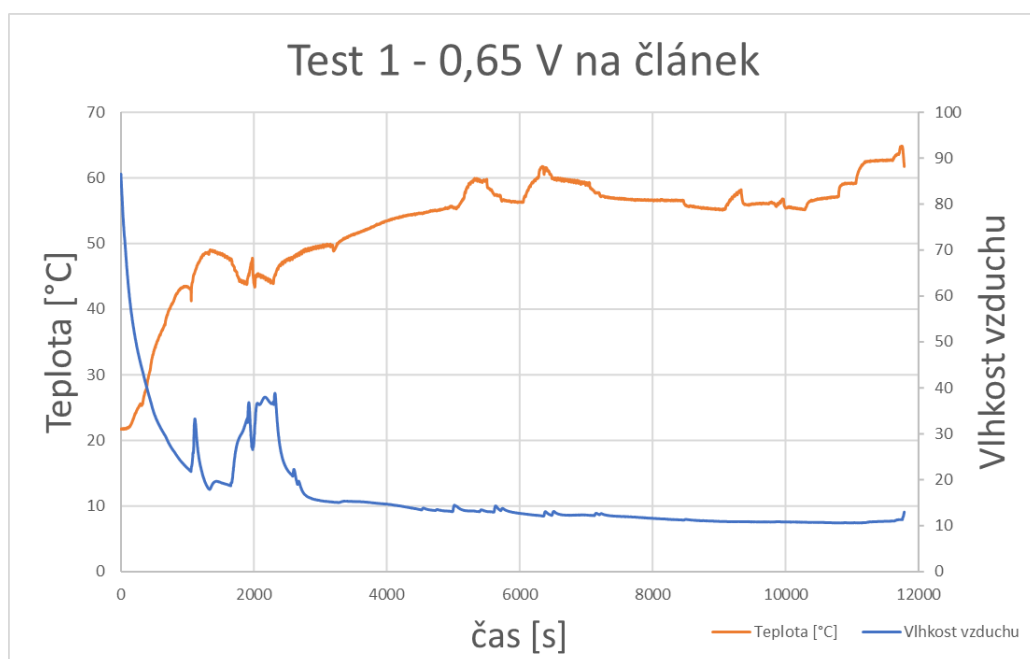
Test 1

Pilotní testy probíhali na svazku palivových článků, který obsahoval dva články s MEA-7 firmy Altpolymer. Na katodové části byly využity kanálky hluboké 1,5 mm se šířkou 1 mm. Na anodové grafitové desce byly využity přímé kanály pro rozvod vodíku. Vzduch pro katodu byl regulován pomocí stanice a přiváděn z kompresoru skrz plexisklo jedním otvorem. Dead-end neboli odpuštění vodíku z anodové části byl nastaven na 35 sekund s dobou otevření 600 ms. Jinak řečeno, každých 35 s došlo k otevření zpětného ventilu a anodové části byly dopuštěny novým vodíkem. Tlak na anodové části se pohybuje v průběhu testu okolo 0,3 bar.

První test svazku proběhl při napětí 0,65 V na článek. Start proběhl za pokojové teploty 25 °C a svazek byl otočen v 180° neboli „hlavou dolů“. Docházelo k častému zaplavování katodových kanálků. To bylo řešeno zvýšením průtoku vzduchu, kdy byla voda vytlačena ven z kanálků. S tímto řešením se však pojí nestabilita výkonové křivky (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). S narůstající teplotou, která se pohybovala okolo 55 °C, se svazek přestal zavodňovat a objevil se problém s vysušováním což bylo spojeno i s tím, jak klesala průběžně vlhkost vzduchu dodávaného pomocí kompresoru (Graf 2).



Graf 1 Test 1 – proud, výkon a napětí v závislosti na čase



Graf 2 Test 1 – teplota svazku a vlhkost vzduchu v závislosti na čase

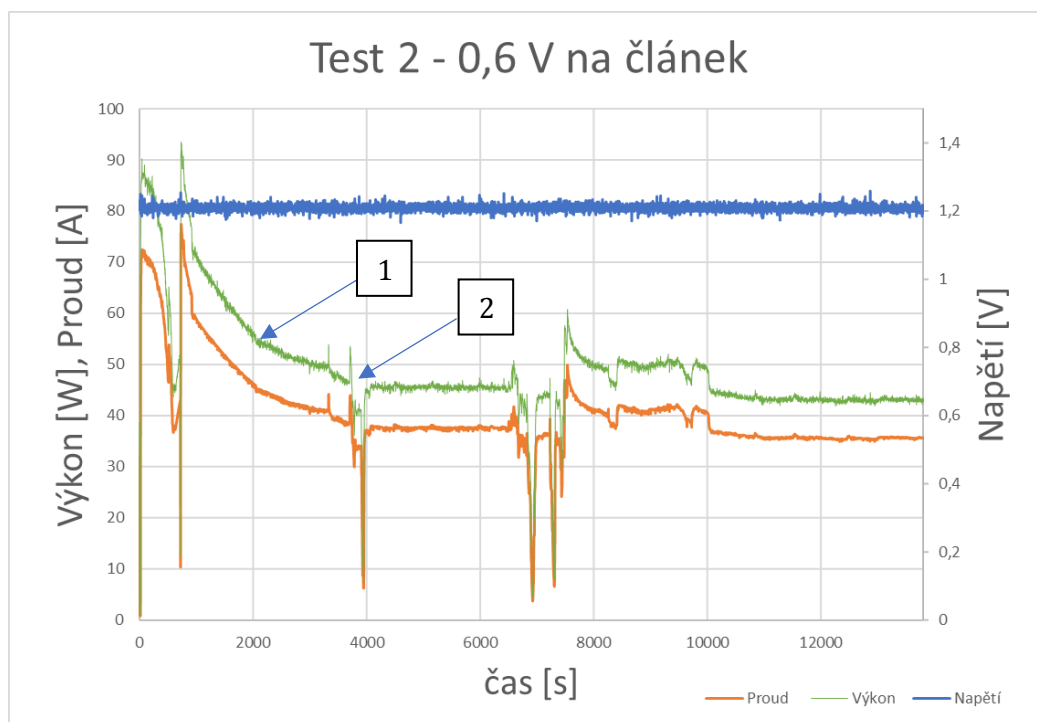
Byla vyzkoušena recirkulační jednotka (pumpa) na vodíkové části svazku. Ta měla vliv na vyhlazení křivky výkonu. A při vyšších teplotách sloužila jako stimulant výkonu. Celkově jsme se však snažili využití cirkulační jednotky vyhnout, protože s jejím využitím není v aplikacích počítáno.

Modrá šipka bodu u **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** označuje místo, kdy pomocí snížení proudění vzduchu na kratší úsek dojde k rehydrataci svazku a poté při zvýšení průtoku vzduchu dochází k obnovení výkonu na 55 W.

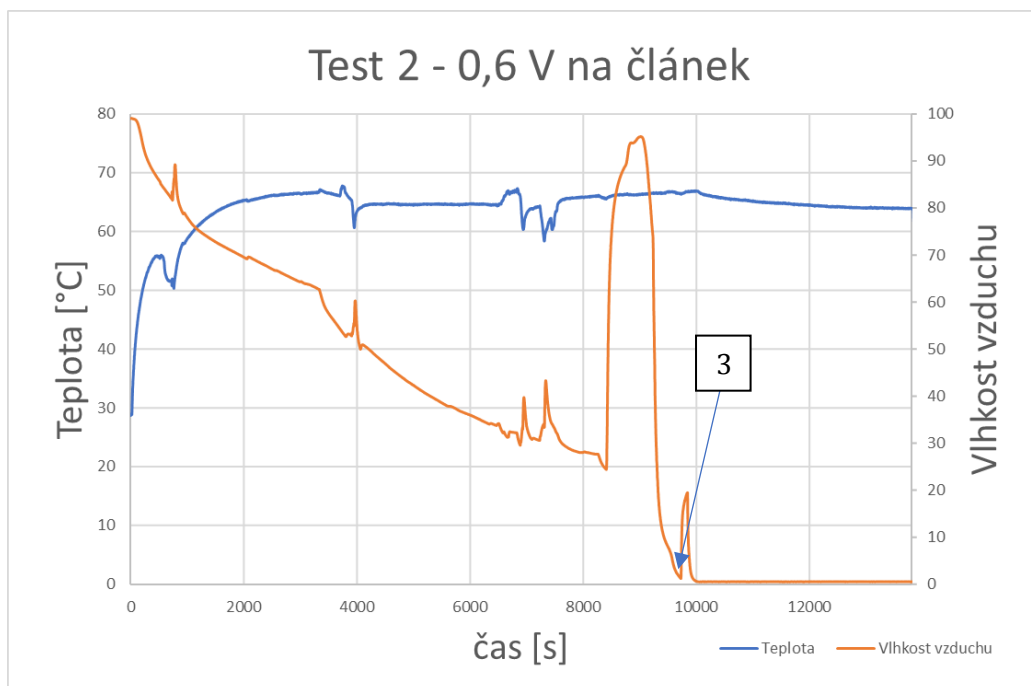
V poslední části došlo ke změně napětí (0,6 V na článku). To vedlo k nárůstu výkonu. Na druhou stranu výkon začíná klesat markantněji, a proto bylo v dalších testech opuštěno od změn napětí v průběhu testu.

Test 2

Druhý test byl proveden v normálním postavení svazku, tedy nebyl otočen „hlavou dolů“. svazek byl nastartován na 0,6 V na článku a ostatní parametry byly zachovány.



Graf 3 Test 2 – proud, výkon a napětí v závislosti na čase (1,2 V na 2 články)



Graf 4 Test 2 – teplota svazku a vlhkost vzduchu v závislosti na čase (1,2 V na 2 články)

Po startu testu 2 se katodové kanálky opět zaplavují. Tudiž byla vyloučena závislost postavení svazku na zavodňování. Start proběhl při průtoku 7 l vzduchu za minutu. svazek dosáhl teploty 50 °C již po třech minutách a s rostoucí teplotou začal ztrácet výkon, proto jsme zapnuli recirkulační jednotku na vodíkové straně svazku.

V bodě 1 Graf 3 došlo k změně průtoku vzduchu ze 7 l/min na 5 l/min a došlo k jemnému vyhlazení propadu výkonu. Proud vzduchu byl snižován postupně až na 3,5 l/min což vedlo k nárůstu teploty až k hodnotám okolo 68 °C.

V druhém bodě byla vypnuta recirkulační jednotka. To vedlo k strmému propadu, zvolili jsme tedy postup navýšení průtoku vzduchu na 50 l/min. To se projevilo zchlazením svazku a obnovením výkonu na hodnotu 46 W i za pomoci recirkulační pumpy.

Posledním bodě číslo 3 na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** ukazuje místo změny v přiváděném vzduchu. Jeho vlhkost byla uměle upravena průchodem přes zvlhčovač. Jinak řečeno použili jsme vlhký vzduch, avšak nedošlo k zásadním změnám.

Celkově se teplota vzduchu pohybovala na úrovních 65 °C. To se ukázalo jako velmi limitující, jelikož dochází k velkému vysušování svazku spojeného s poklesem výkonu.

3.1.1 Úprava řešení distribuce přívodu vzduchu

Test 3

Na základě prvních testů bylo upraveno řešení distribuce přiváděného vzduchu. Bylo použito tři míst v čele svazku z plexiskla (Obrázek 25). Zvoleno bylo řešení s rozložením množství vzduchu v poměru 1:2:1.



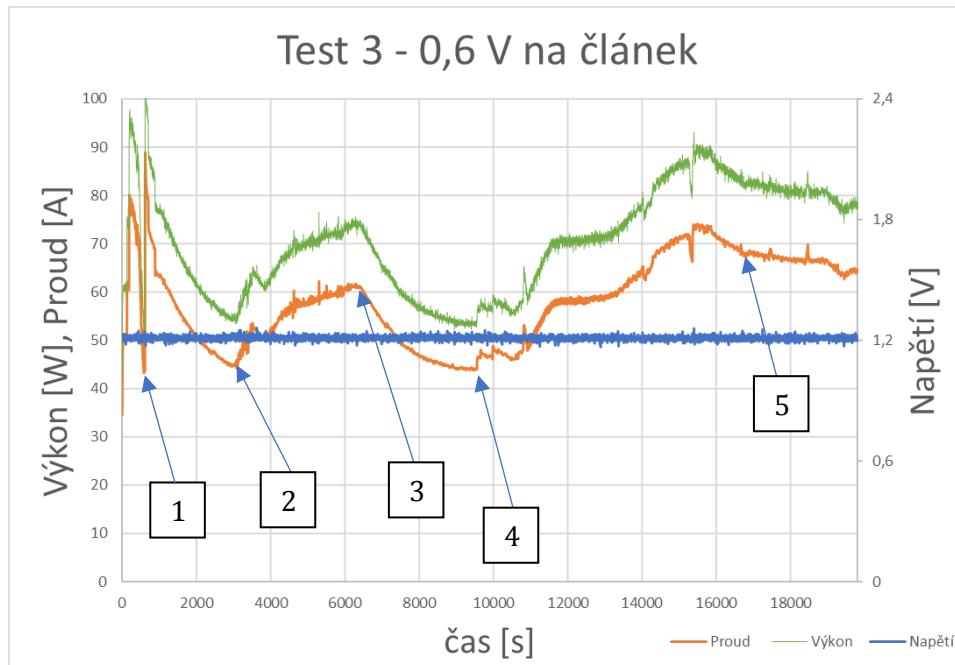
Obrázek 25 Úprava designu vstupního čela svazku palivových článků

Start proběhl opět při 7 l/min a následně zvedán až na 35 l/min což mělo vést k zabránění zavodňování kanálek. Což bylo řešeno opět vyfouknutím vody z katodových kanálek větším průtokem vzduchu (bod 1 u Graf 5).

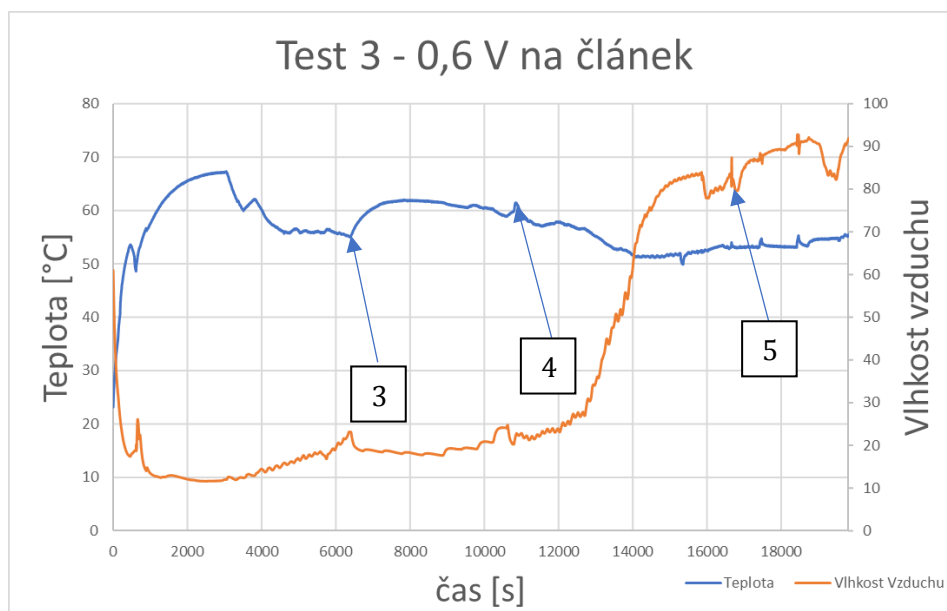
V bodě 2 jsme začali svazek chladit z boků pomocí externího přívodu vzduchu. Pokles o 11 °C znamenal nárůst výkonu o 20 W (Graf 6). V bodě 3 jsme svazek nechali samovolně zahřát (Graf 6) a výkon opět poklesl, což nám potvrdilo domněnku, že teplota bude jedním z klíčových parametrů v budoucím vývoji.

Ve čtvrtém bodu (Graf 5) dokázal svazek fungovat při 50 l/min bez vysušování a se stálým nárůstem výkonu. Pátý bod ukazuje místo zapnutí recirkulace a výkon se snížil. Z toho lze vyjádřit domněnku, že recirkulace funguje jako stimulátor pouze za vyšších teplot při vysušování.

Poslední pátý bod znamená samovolné chlazení svazku při průtoku vzduchu 170 l/min bez externího chlazení. Teplota sice vzrostla, ale pouze o 2 °C za necelou hodinu a výkon reagoval jemným snížením.



Graf 5 Test 3 proud, výkon a napětí v závislosti na čase (1,2 V na 2 články)

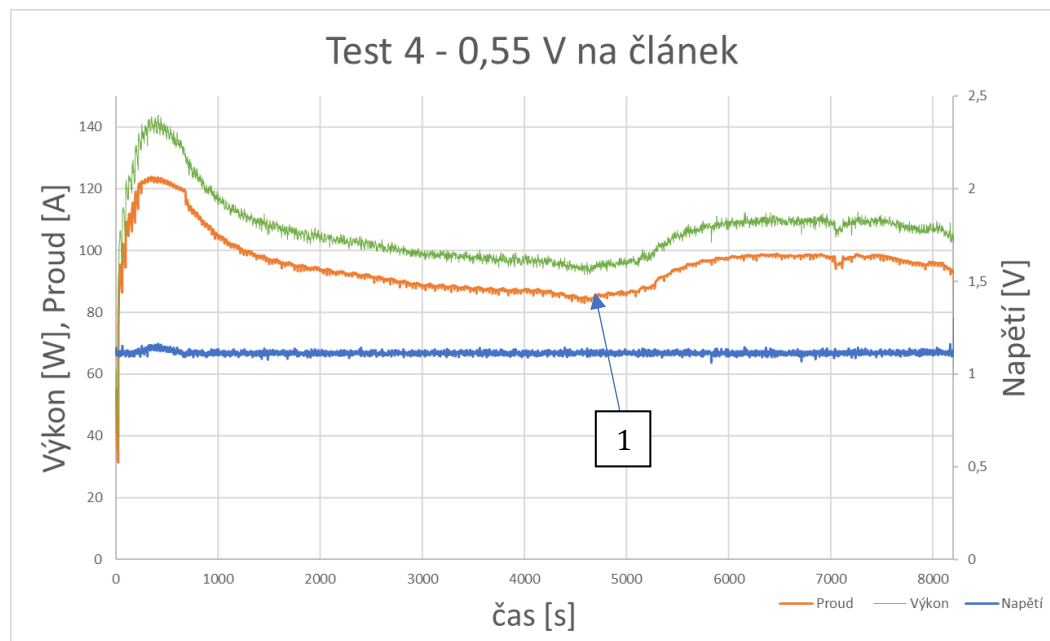


Graf 6 Test 3 – teplota svazku a vlhkost vzduchu v závislosti na čase (1,2 V na 2 články)

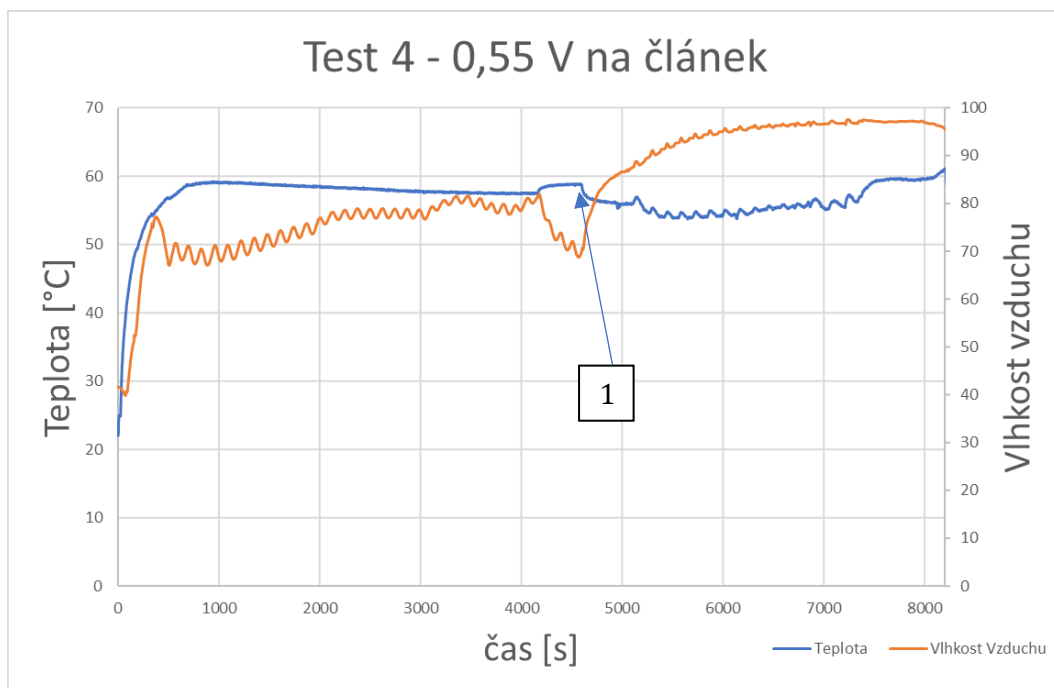
Po tomto testu bylo rozhodnuto, že startování může probíhat za vyšších průtoků vzduchu, aby se předcházelo zavodnění svazku. MEA použitá ve svazku má nominální hodnotu výkonu udávanou výrobcem 30 W na článek o aktivní ploše 100 cm². Už v těchto testech jsme potvrdili, že svazek může dlouhodobě fungovat na vyšších výkonech.

Test 4

Následovala série testů s vyšším průtokem vzduchu. My se podíváme na vybraný test s průtokem vzduchu 50 l/min při startování. Napětí v tomto testu bylo nastaveno na 0,55 V na článek což znamenalo mírný nárůst v nominálním výkonu oproti předchozím měřením. Přívod vzduchu byl rovnoměrně rozložen mezi všechny tři části. Postupně jsme zvolili průtok vzduchu až na 200 l/min což znamenalo vlhčí vzduch přicházející z kompresoru. Svazek nebyl zpočátku externě chlazen.



Graf 7 Test 4 – proud, výkon a napětí v závislosti na čase (1,1 V na 2 články)



Graf 8 Test 4 – teplota svazku a vlhkost vzduchu v závislosti na čase (1,1 V na 2 články)

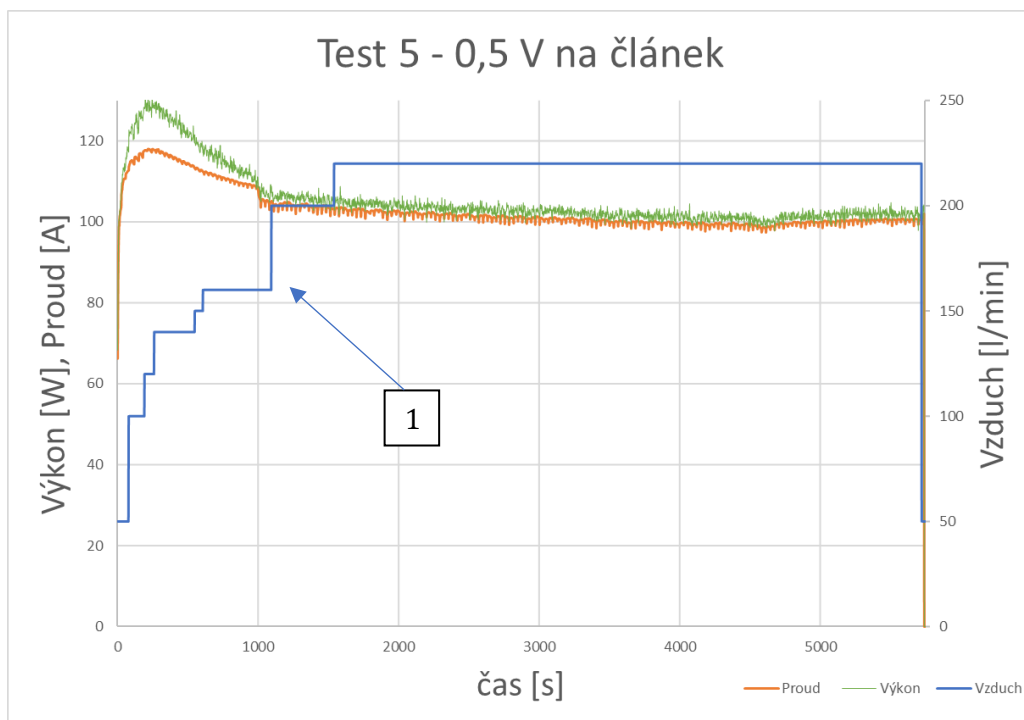
Svazek vykazoval postupný sestupný trend výkonu což bylo zapříčiněno postupným vysušováním. Tento trend byl přerušen v bodě 1 (

) po přidání externího chlazení, kdy snížením teploty (Graf 8) jsme byli schopni pohnout vodní bilanci ve prospěch zavodňování svazku.

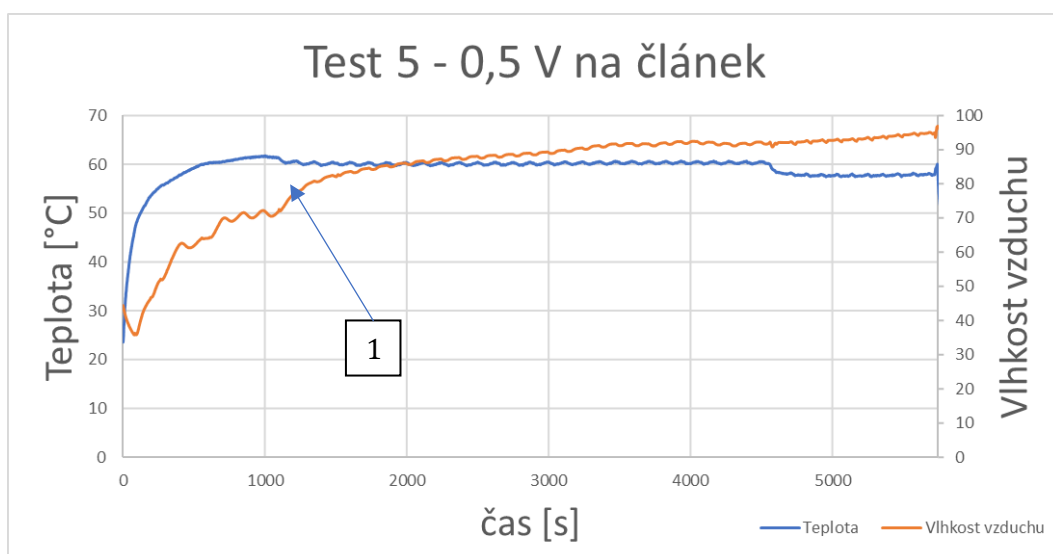
Test 4 posloužil jako vodítko k nastavení krátkodobého testu 5 (Graf 9 a Graf 10). Ten proběhl za externího chlazení pomocí radiálního kompresoru, který chladil boky svazku palivových článků vzduchem z laboratoře (cca 23 °C).

Test 5

Test při 0,5 V na článek při konstantním provozu bez vnějších zásahů s externím chlazením pomocí radiálního kompresoru. Od tohoto testu jsme byli schopni monitorovat proud vzduchu v grafu na vedlejší ose Y. Test ukázal, že svazek je schopen fungovat v dlouhodobém měřítku (Graf 9) pouze s mírným poklesem výkonu (-7 W/hod). V Bodě 1 jsme zvýšili tlak kompresoru a tím zvýšili vlhkost přiváděného vzduchu (Graf 10) a svazek začal produkovat vyšší výkon.



Graf 9 Test 5 – proud, výkon a objem přiváděného vzduchu v závislosti na čase (1 V na 2 články)



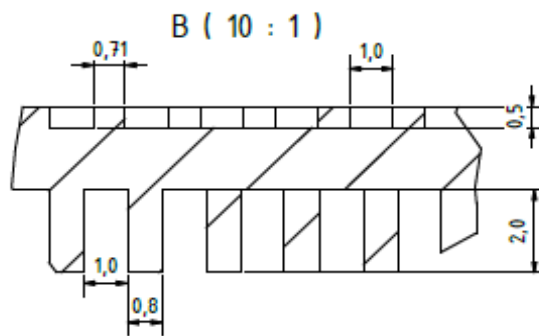
Graf 10 Test 5 – závislost teploty svazku a vlhkosti vzduchu v závislosti na čase (1 V na 2 články)

3.1.2 Výsledky a řešení problémů pilotních testů

Pilotní testy nám ukázali mnoho cenných výstupů do budoucí práce. V následujících podkapitolách si uvedeme nalezené problémy a jejich řešení.

Teplota palivového svazků

Jedním z hlavních zjištění bylo, že je třeba dosáhnout lepší účinnosti chlazení. Toto chlazení by mohlo být zajišťováno externími zdroji. My jsme se však rozhodli změnit geometrii katodových kanálků. Zvolili jsme variantu hlubších kanálů, jelikož poté dochází k většímu prostupu vzduchu skrz palivové články. Výška kanálů katody se zvýšila o 0,5 mm na finální 2 mm (Obrázek 26).



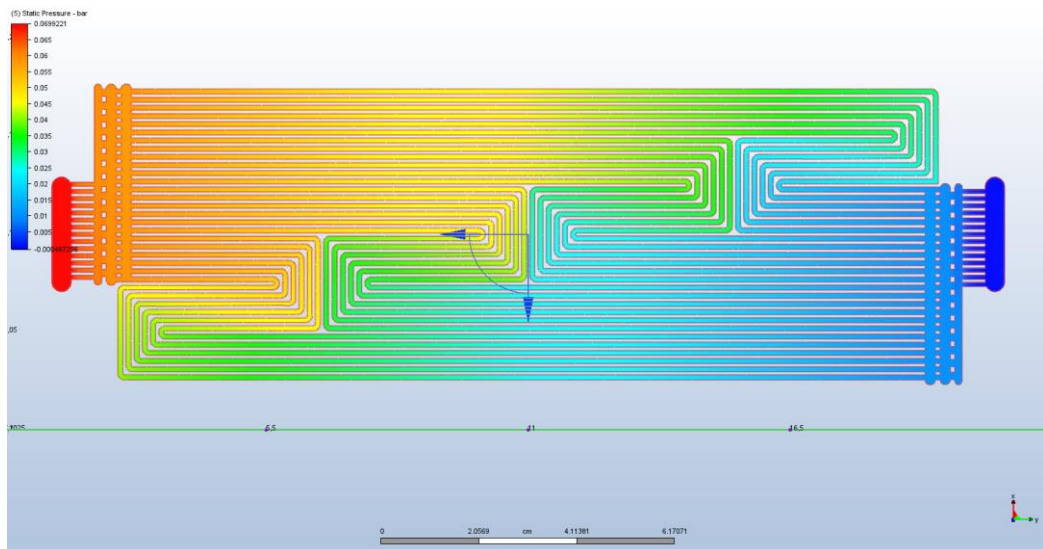
Obrázek 26 Rozměry kanálů v návrhu II. generace anody a katody.

Vlhkost vzduchu

Při dodávání vzduchu pomocí kompresoru docházelo k velkým výkyvům ve vlhkosti vzduchu. Jakmile byl kompresor využíván na vyšší hodnoty, nebyli jsme schopni ovlivnit vlhkost přiváděného vzduchu. Zvolili jsme tedy úpravu přívodu vzduchu a začali pracovat na přívodu vzduchu z laboratoře. K tomuto účelu byl využit radiální kompresor s nástavcem z kartonu s vnitřním žebrováním pro co nejrovnoměrnější rozvod vzduchu podél všech katodových kanálů.

Distribuce vodíku na anodě

Tato úprava byla zvolena po vyhodnocení matematického modelování, kdy jsme zjistili, že vodík je nerovnoměrně rozptýlen v anodových kanálech při využití přímých kanálů. Na základě teoretických výsledků byl vybrán serpentinový multikanálový design, kdy dochází k minimálnímu rozdílu mezi jednotlivými částmi anody. Hloubka kanálů je 0,5 mm. Rovnoměrné rozložení je zajištěno především dvěma bloky překážek na vstupu, které byly přidány na základě matematických počítačových modelací (Obrázek 27).



Obrázek 27 Matematické modelování rozdělení tlaku paliva v serpentinovém multikanálovém designu anody

3.2 II. Generace svazku palivových článků se serpentinovými kanálky

V této kapitole, jak už jsme zmínili byly využity grafitové desky se serpentinovými kanálky na anodové a s hlubšími kanálky na katodové straně. Je možné si povšimnout, že výkonově se změna projevila markantně. Došlo k nárůstu o cca 25 % oproti výkonu na starší verzi grafitových desek. Jednalo se především o zlepšení chlazení, díky většímu objemu procházejícího vzduchu, což vedlo právě k navýšení a stabilizování výkonů. V následujících podkapitolách si zmíníme pár příkladů testování. Napětí bude uvedeno vždy v hlavičce grafu a na vedlejší ose Y. Z poměru napětí na článek a celkového napětí lze zjistit kolik MEA bylo využito při daném testu. Poté bude zobrazena závislost výkonu a teploty v čase na hlavní ose Y.

V II. Generaci svazku palivových článků byly využity MEA-5 společnosti Altpolymer s GDL Freudenberg H25C5.

K přívodu vzduchu sloužil manuálně regulovatelný radiální kompresor s kartonovým nástavcem. K chlazení byly využity ventilátory z boku a jeden v zadní části svazku palivových článků pro odvod teplého vzduchu z prostoru, kde vystupuje teplý vzduch z katodových kanálků (Obrázek 28).

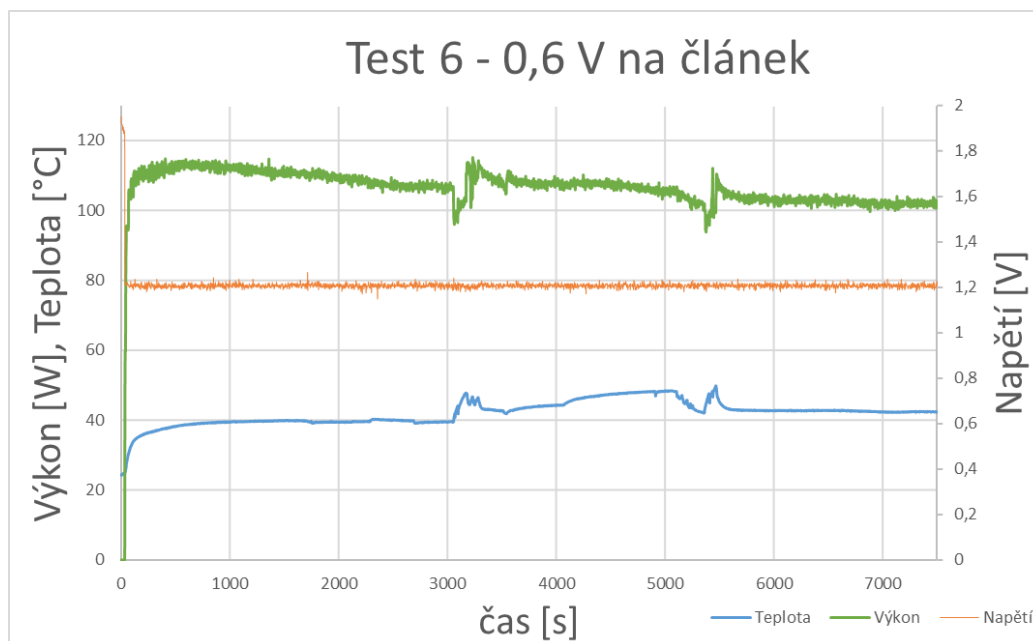


Obrázek 28 Svazek palivových článků z vrchního pohledu s přívodem vzduchu z radiálního kompresoru přes kartonový nástavec (1), bočními ventilátory pro chlazení (2) a zadním ventilátorem pro odtažení vzduchu z prostoru výstupu vzduchu (3)

3.2.1 Testování II. Generace svazku

Test 6

Test trvajícím přibližně dvě hodiny. Díky externímu chlazení došlo ke snížení pracovní teploty na přibližně 42 °C. Napětí bylo nastaveno na 0,6 V na článek a výkon se po celou dobu pohyboval nad 100 W. Tento test prokázal zlepšení vlastností, především hodnoty a stability výkonu (Graf 11).

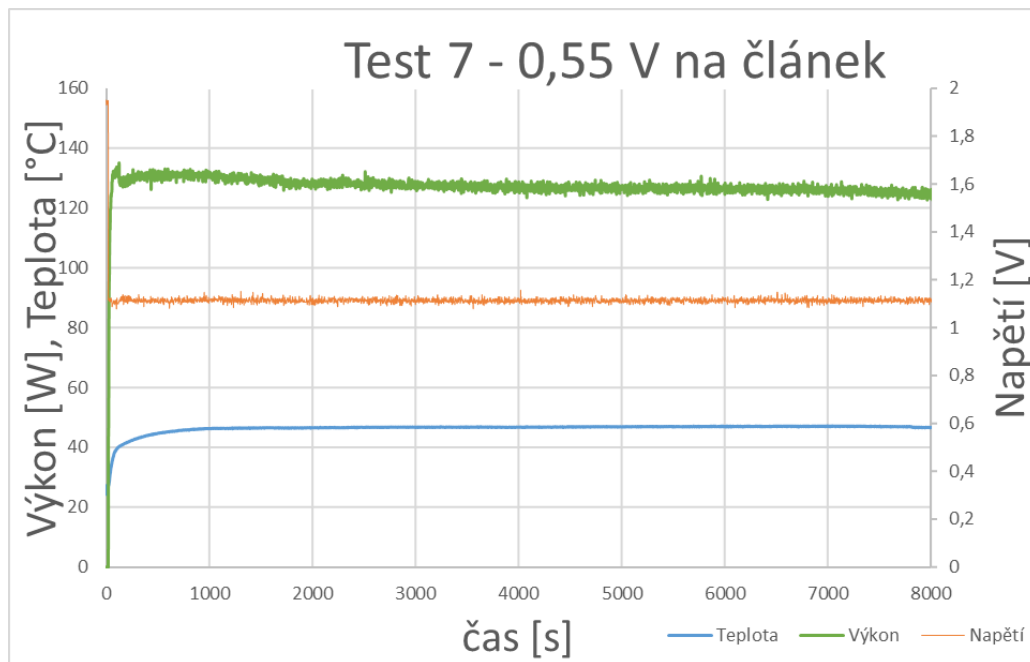


Graf 11 Test 6 – výkon a teplota v závislosti na čase (1,2 V na 2 články)

Test 7

Posledním testem, kterému se zde budeme věnovat je test, který vykázal stabilitu po celou dobu provozu, kdy nedošlo k jediné změně nastavení. Při testu 7 bylo nastaveno napětí 0,55 V na článku (Graf 12). Radiální kompresor byl nastaven na cca 50 % výkonu, avšak ne všechny vzduch prošel katodovými kanálky. Radiální kompresor nemá možnost tlakování, a proto výsledný průtok vzduchu nejsme schopni spočítat. Z tohoto důvodu jsme později přešli na systém řízených vysokorychlostních ventilátorů. Teplota se držela na přibližných 47 °C což bylo z předešlých testů odpozorováno jako ideální teplota provozu.

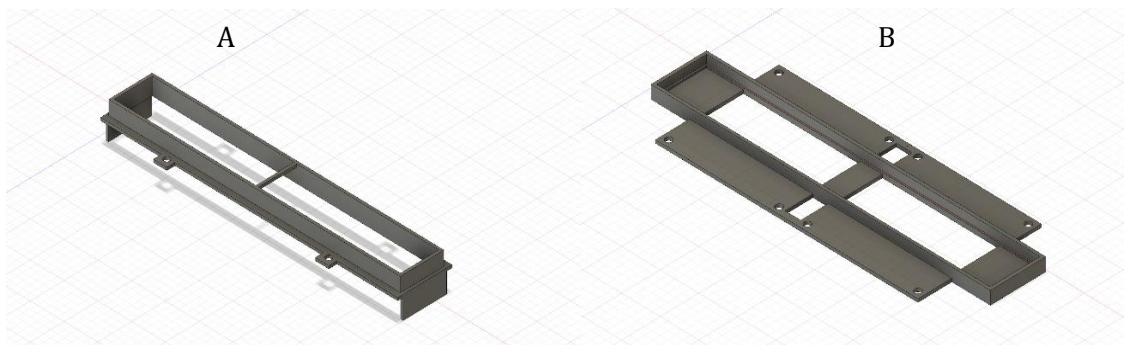
Při testu 7 došlo k minimálnímu poklesu ztráty výkonu, který odpovídal přibližně 3 W za hodinu. Přesto se udržel na hodnotách přes 120 W což odpovídá 60 W na článek. Což je 200 % nominální hodnoty výkonu na 100 cm² udávaného výrobcem MEA.



Graf 12 Test 7 – výkon a teplota v závislosti na čase(1,1 V na 2 články)

3.2.2 Změny do III. Generace svazku palivových článků

Testování s novými typy kanálků na obou stranách elektrod se ukázalo jako více než slibné a nyní přišel čas na řešení přívodu vzduchu. Radiální kompresor se ukázal jako dobré řešení pro využití vzduchu z laboratoře i tak měl však několik nedostatků (např. nevěděli jsme výkon radiálního kompresoru v daném čase). Přišlo tedy na řadu řešení, které by mělo být využito i v následném finálním produktu. Jedná se o dva vysokorychlostní ventilátory. Pro uchycení ventilátorů na čelo svazku palivových článků tak, abychom zajistili kvalitní přísun vzduchu s co nejmenšími ztrátami, byl vytvořen nástavec metodou 3D tisku. Na Obrázek 29A můžeme vidět část, která je připevněna pomocí šroubů do hliníkových desek svazku palivových článků. Na čelní část se nacvakne druhá část (Obrázek 29 B), která má na sobě připevněné dva ventilátory. Obě části se dají upravit a vytisknout znovu například v případě zvětšení počtu grafitových desek v palivovém svazku.



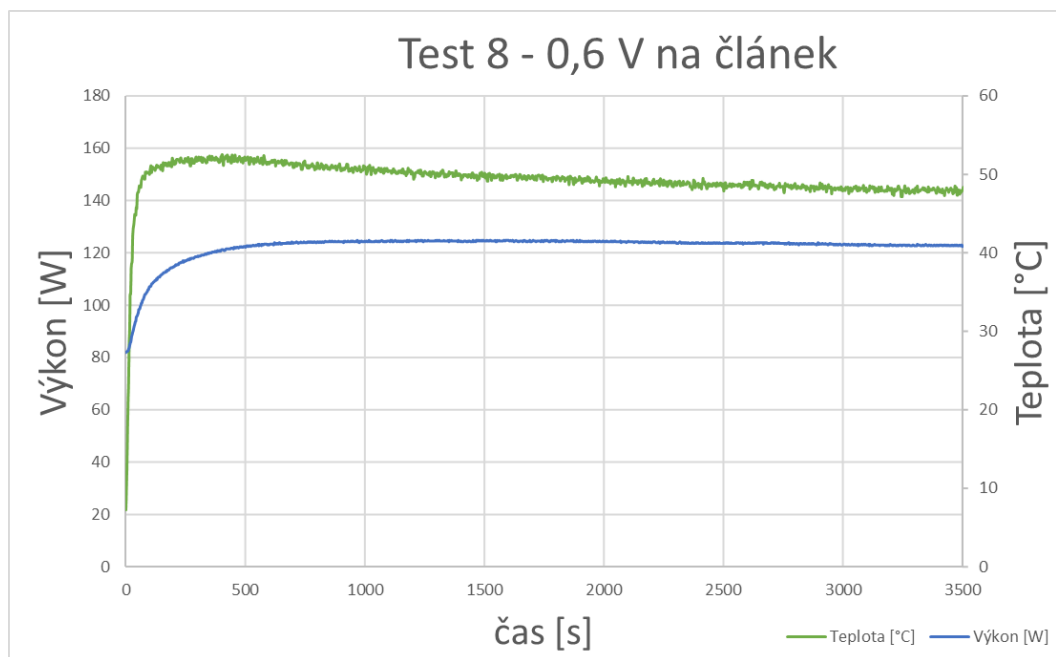
Obrázek 29 Čelo svazku palivových článků vyrobené na 3D tiskárně

3.3 III. Generace svazku palivových článků

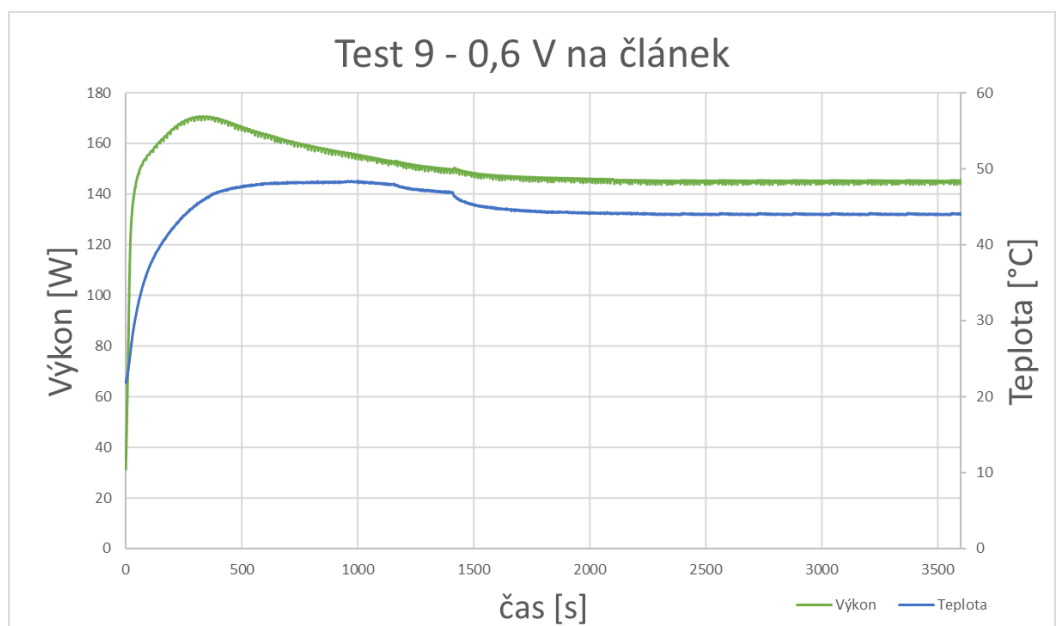
Test 8 a 9

Třetí generace palivových svazků s otevřenou katodou přinesla několik novinek. Tou hlavní bylo využití vysokorychlostních ventilátorů s regulovatelným výkonem (otáčkami ventilátoru) (Obrázek 17). Vznikla série testů, ve které bylo zjištěno, že pro nejstabilnější start je třeba využít vyšších otáček, aby nedošlo k zavodnění svazku. Poté ubírat, konkrétní hodnoty výkonu ventilátorů závisí na počtu článků. Výkon ventilátorů bude v budoucnu řešen automatickým softwarem. Svazek III. Generace je schopen běžet dlouhodobě při konstantních výkonech, jak je možné vidět v Graf 13 a Graf 14.

Při testu z Graf 13 bylo použito celkem šest jednostranných grafitových desek a tři MEA při napětí 1,8 V na svazek. Po nastavení a volném průběhu celého testu byl výkon uspokojivě ustanoven na stabilních 47 W na jeden článek. Tento test by se mohl zdát jako anomálie, a proto byl v následujících dnech zopakován za stejných podmínek (Graf 14). Pouze teplota v místnosti se zvýšila o pár stupňů celsia což vedlo k ustanovení vyšší provozní teploty svazku. Na výkonu svazku palivových článků se změna teploty neprojevila a svazek opět produkoval již zmíněných 47 W na článek. Proudová hustota se pohybovala okolo 0,27 A/cm².



Graf 13 Test 8 – závislost výkonu a teploty svazku palivových článků na čase (1,8 V na 3 články)



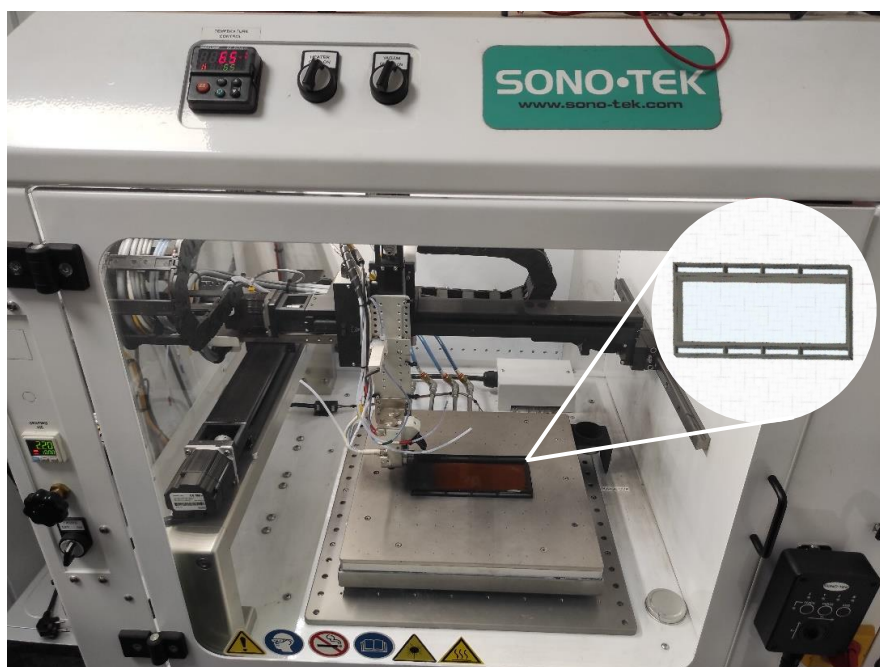
Graf 14 Test 9 – závislost výkonu a teploty svazku palivových článků na čase (1,8 V na 3 články)

III. generace palivových svazků nám ukázala, čeho jsou schopné dosáhnout komerčně dostupné MEA v našem palivovém svazku při daném nastavení. Komerčně dostupné MEA disponují vysokou prodejní cenou a vysokým obsahem platiny a jedním z výstupů této práce bude porovnání těchto MEA s produktem připraveným na Matematicko-fyzikální fakultě

Univerzity Karlovy (MFF UK). Tento produkt má za úkol plně nahradit komerční MEA nebo otevřít nové cesty pro budoucí produkty a využití.

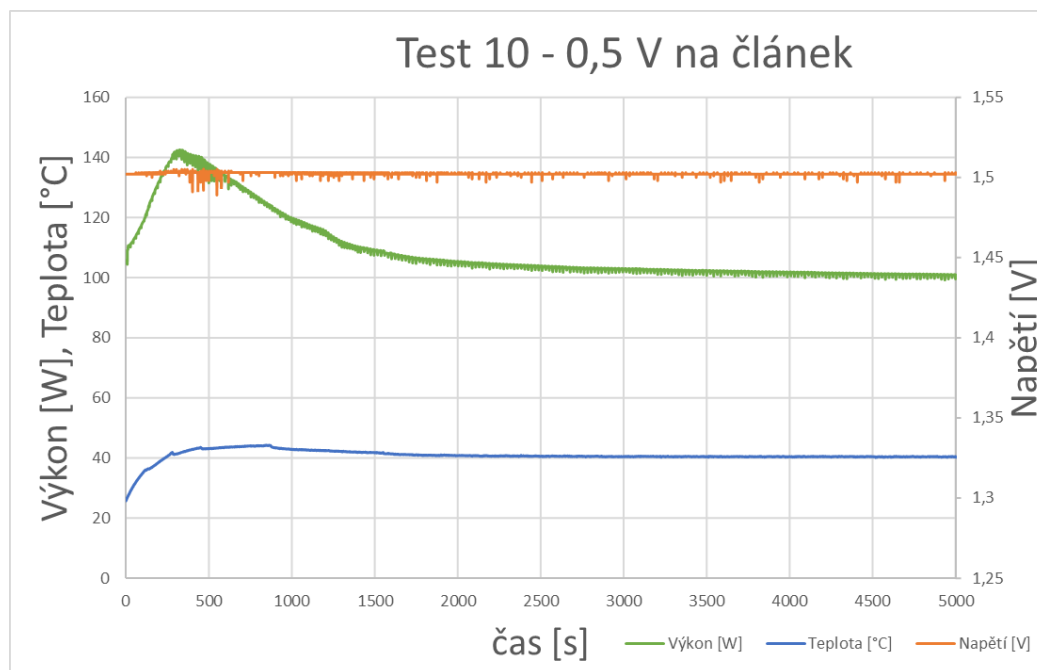
Test 10

Nyní nastal čas podívat se na testy a výsledky svazku III. generace palivových článků s využitím membrán firmy Fumatech s názvem Fumapem FS-715-RFS, které byly potaženy katalyzátorem připraveným ve spolupráci s MFF UK. Jedná se o směs 40 % platiny na Vulcan XC-72R (uhlík). Vrstva byla nanášena na zařízení Sono-tek (Obrázek 30). Na anodové straně bylo nanášeno 0,175 mg/cm² směsi uhlíkový nanočástic a platiny a na katodové straně bylo nanášeno dvojnásobné množství. Připraveny byly tři MEA-7-LC (proces detailněji v kapitole 2.4.3).



Obrázek 30 Proces nanášení katalyzátoru na zařízení Sono-Tek. K upevnění membrány byla využita 3D vytištěná konstrukce, která slouží zároveň k ohraničení nanášené plochy.

V prvních testech svazek palivových článků generoval nízké výkony a musel být uměle několikrát zaplaven destilovanou vodou a znovu spuštěn. Svazek se pomalu ale jistě s každým dalším testem zlepšoval až k hodnotám výkonu 40 W na článek (Graf 15). Proudová hustota se pohybovala okolo 0,27 A/cm² což je stejné číslo jako u testu 8 a 9 s komerčními MEA. Jediným rozdílem je velikost napětí na článku, které bylo u vlastních membrán 0,5 V na článek oproti 0,6 V na článek u komerčních MEA.



Graf 15 Test 10 – závislost výkonu a teploty svazku palivových článků na čase (1,5 V na 3 články)

Na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** je uveden výsledek měření I-V charakteristiky vzorku R-MEA7-LC. Celkový obsah Pt ve vzorku byl 0,525 mg Pt/cm². Maximální výkonová hustota 0,37 W/cm² je vyšší než nominální hodnota komerční referenční MEA. Je ale dosti pravděpodobné, že komerční MEA má vyšší obsah Pt, výrobce ho ale neuvádí. Vzhledem k tomu, že se pravděpodobně jedná o vůbec první MEA-7 o aktivní ploše 100 cm², tj. určenou pro komerční výkonové svazky, vyrobenou technologií CCM v ČR, lze předpokládat, že s dalším vývojem se budou parametry zlepšovat.

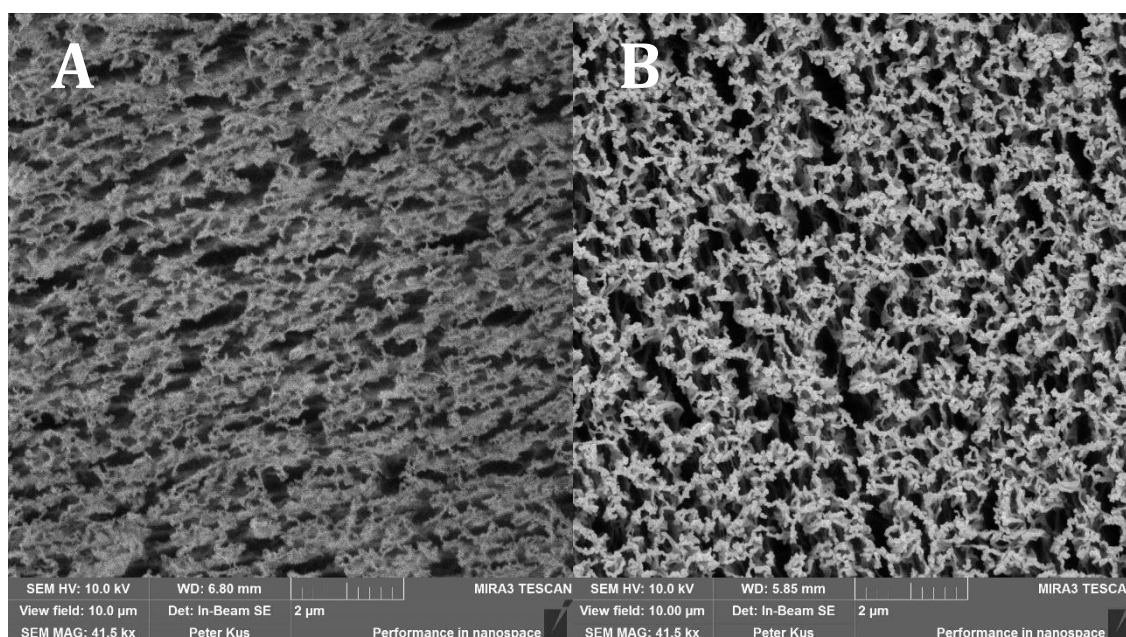
3.4 Testování MEA s vlastním katalyzátorem (MEA-7-LC-2)

Test 11

V poslední podkapitole o testování si projdeme testy svazku palivových článků třetí generace s MEA-7-LC-2. Jedná se o první MEA s magnetronově naprášeným katalyzátorem (oxid ceru a platina) na katodové straně pokryté GDL. Na anodové straně je přichyceno GDE. Postup přípravy a informace o MEA-7-LC-2 jsou blíže popsány v kapitole 2.4.4.

Během přípravného testovacího procesu magnetronového naprašování oxidu ceru (CeO₂) a platiny byla využita membrána Nafion 212. Oproti naší membráně Fumapem je tlustší

a není tolik vyztužená. Byl na ní odladěn proces leptání a současného nanášení oxidu ceru. Jak můžeme vidět na Obrázek 31A, vyleptaný povrch zabírá větší procento vzorku a je více destrukturalizovaný oproti membráně Fumapem. Jinak řečeno vzorek má větší aktivní povrch. U vzorku membrány Fumapem (Obrázek 31B) je obraz SEM proveden až po nanesení platiny (světlé útvary Obrázek 31B) na vyleptaný povrch s oxidem ceru. Můžeme vidět, že i přes silnější vyztužení membrány, které je potřeba pro mechanické vlastnosti membrány (tloušťka pouze 15 μm), jsme schopni vytvořit z hladkého povrchu, povrch s výrazně vyleptanými póry. Vše je jen otázkou dalšího vývoje a testování různých podmínek a parametrů při magnetronovém naprašování.



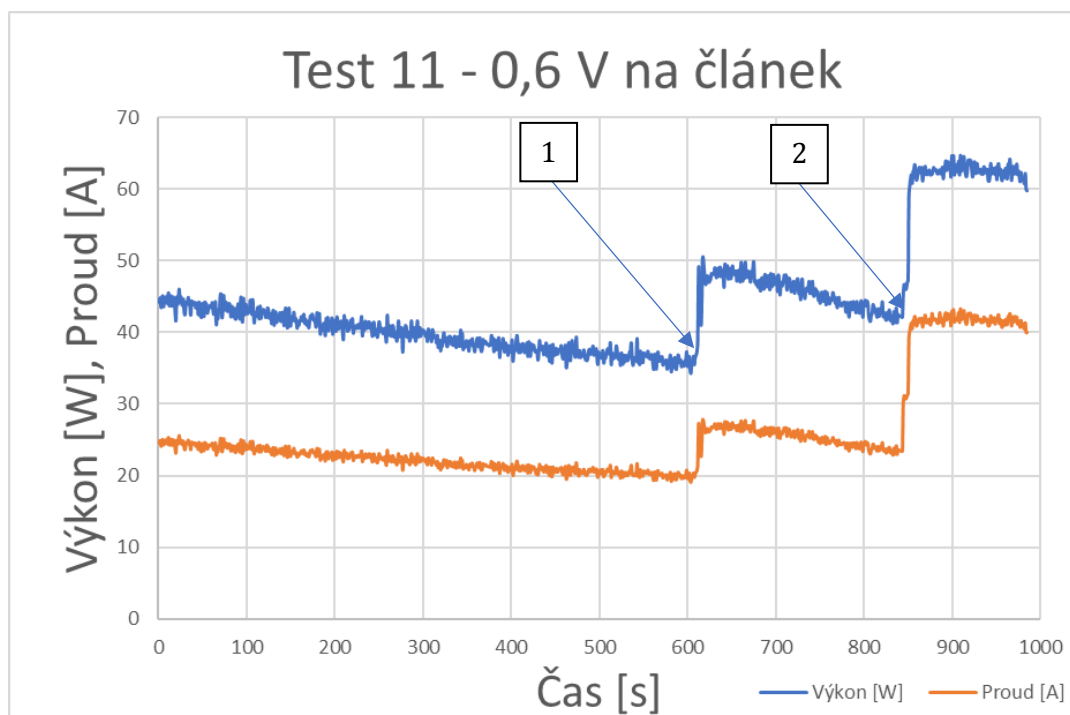
Obrázek 31 Porovnání membrán Nafion 212 a Fumapem FS-715-RFS po magnetronovém naprašování pomocí metody SEM

I přes počáteční nedůvěru v nanesení pouze 0,1 mg/cm² platiny na anodové straně dokázal svazek generovat relativně stabilní výkon. Zvrásnění výkonové a proudové linie je nejspíše způsobeno nerovnoměrným nanesením při magnetronovém naprašování.

V Graf 16 můžeme vidět, že palivové články se během provozu vysušovaly. Tento závěr je možno udělat ze skoku v bodě 1, kdy došlo k umělému zavlhčení a výkon poskočil o 30 % nahoru. V bodě 2 bylo změněno napětí z 1,8 V na tři články na hodnotu 1,5 V. Více se o MEA-7-LC-2 dozvíme z polarizační křivky později v kapitole 3.5, kde si všechny MEA porovnáme.

V krátkých testech, bylo dosaženo ve svazku se třemi články a MEA-7-LC-2 dosaženo výkonů až 140 W a 100 ampér při napětí 0,40-0,45 V na článek. Toto nízké napětí,

při kterém je V-I stále v ohmické části ukazuje na vliv inovativní struktury bez uhlíkového 3-fázového rozhraní na transportní jevy v MEA. Použitá katoda s katalyzátorem Pt40@Vulcan na GDL neoptimalizovaném pro svazky s otevřenou katodou také může být, a s velkou pravděpodobností je, ne zcela vhodná pro tuto aplikaci. Z tohoto pohledu lze považovat první měření na MEA-7-LC-2 za úspěch.



Graf 16 Test 11 – závislost výkonu a proudu v závislosti na čase (1,8 V na 3 články)

3.5 EIS a polarizační křivky

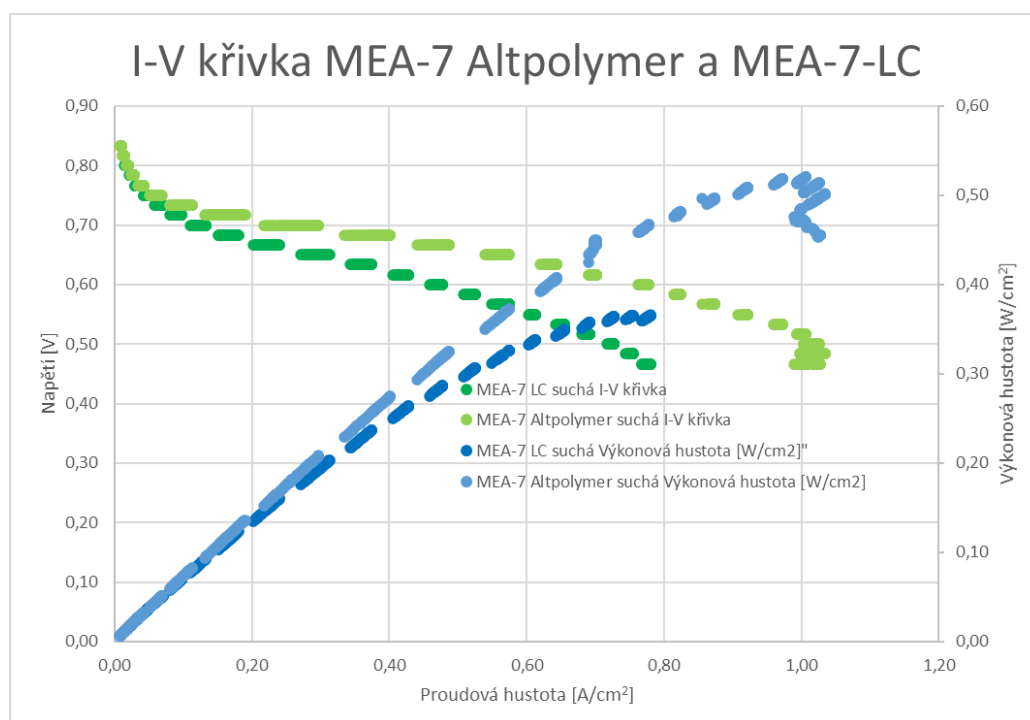
Elektroimpedanční spektroskopie byla zkoušena několikrát na první a druhé generaci palivových svazků, avšak po konzultaci s vedoucím práce bylo od této metody upuštěno, jelikož výsledky byly silně ovlivněny využíváním zpětného ventilu, který vyvolává mírný skok ve výkonu při každém upuštění vodíku z anodové části svazku. Docházelo k výraznému šumu především v nižších frekvencích měření.

Polarizační křivky byly proměřeny pro MEA-7 firmy Altpolymer, MEA-7-LC i MEA-7-LC-2. V této kapitole si je porovnáme ve dvou odlišných testech. Bude se jednat o test bez umělého zvlhčování přiváděného vzduchu do katody a s umělým zvlhčováním pomocí výrobce páry u vstupu vzduchu do katodových kanálů.

3.5.1 Porovnání I-V křivek při testu bez umělého zvlhčování vzduchu

V této kapitole si porovnáme vlastní produkty oproti komerčně dostupné MEA-7 firmy Altpolymer z Číny. Test proběhl za stejných podmínek se třemi články ve svazku pro všechny testované produkty. Jednalo se o teplotu 22 °C v laboratoři s vlhkostí vzduchu přibližně 33 %.

Nejdříve si porovnáme křivky MEA-7-LC s čínským produktem MEA-7 (Graf 17). Barvy s tmavšími odstíny patří vlastnímu produktu a jak můžete vidět v obou případech nedosahuje výsledků komerční membrány. Je to způsobeno pravděpodobně nižším plněním platinou na obou stranách elektrod. Opakuji, že musíme brát v potaz, že se jedná o nejspíše první MEA-7 připravenou tímto způsobem v České republice. I tak je výkonová hustota přes 0,30 W/cm² při napětí 0,5 V na článek. Což je vyšší hodnota, než je nominální hodnota výkonu udávaná výrobcem (Tabulka 5). Je vidět, že vlastní výrobek MEA-7-LC je schopen lépe pracovat při nižším napětí, než je tomu u čínské MEA-7, kde dochází při napětí <0,5 ke stagnaci proudové hustoty a k úbytku výkonové hustoty.

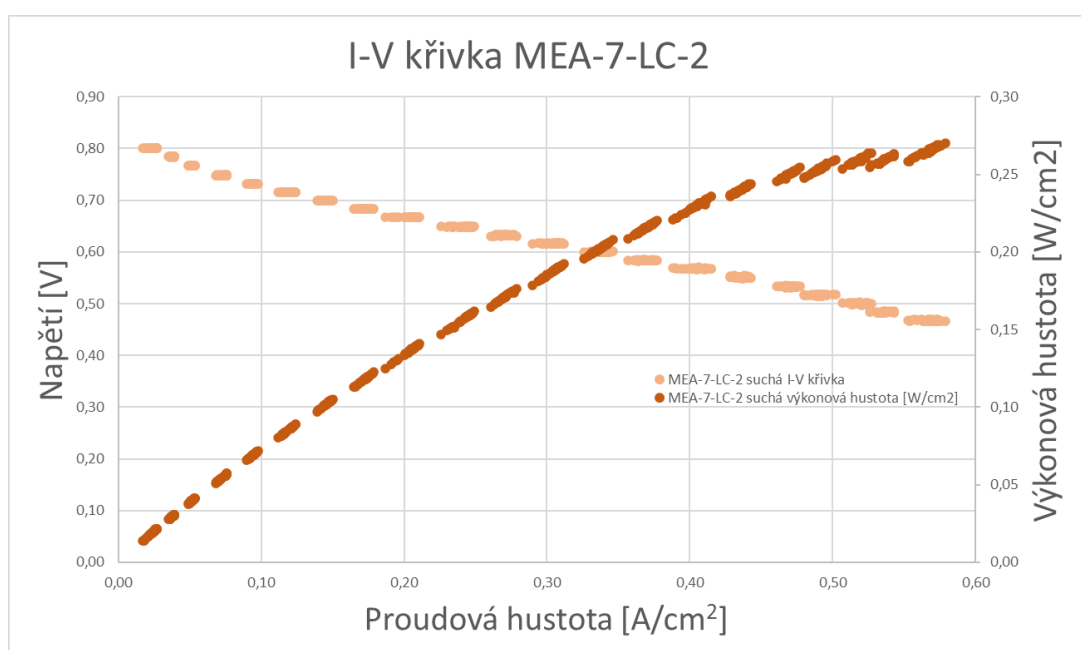


Graf 17 Porovnání I-V křivek a výkonové hustoty MEA-7 firmy Altpolymer s MEA-7-LC vlastní výroby při měření bez umělého zvlhčování

Maximální hodnoty výkonové hustoty vlastní membrány jsou cca 0,37 W/cm² a u MEA-7 firmy Altpolymer je to 0,52 W/cm². To znamená hodnoty o 40 % vyšší.

Maximální hodnoty proudové hustoty jsou $0,78 \text{ A/cm}^2$ pro vlastní membránu a $1,03 \text{ A/cm}^2$ pro čínskou MEA. Zde je rozdíl přibližně 30 %.

Pokud se podíváme na křivky MEA-7-LC-2 (Graf 18) vidíme, že výsledky jsou nižší oproti oběma předchozím konkurentům. Když však porovnáme, že na anodové straně se nachází pouze $0,1 \text{ mg/cm}^2$ platiny. Což je o 40 % méně než u MEA-7-LC. Výkonová hustota dosáhla hodnot $0,27 \text{ W/cm}^2$ a proudová hustota $0,58 \text{ A/cm}^2$. Je třeba připomenout, že se jedná o začátek vývoje tohoto druhu MEA-7 a výsledky se pravděpodobně časem začnou zlepšovat.

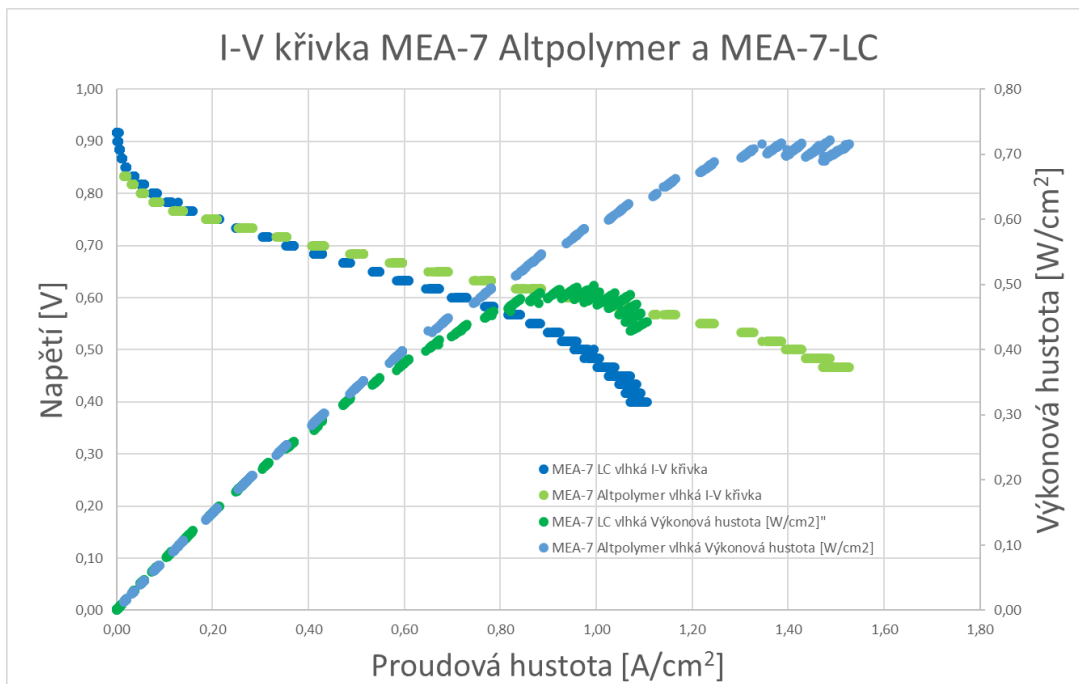


Graf 18 I-V křivka a výkonová hustota MEA-7-LC-2 vlastní výroby při měření bez umělého zvlhčování

3.5.2 Porovnání I-V křivek při testu s umělým zvlhčováním vzduchu

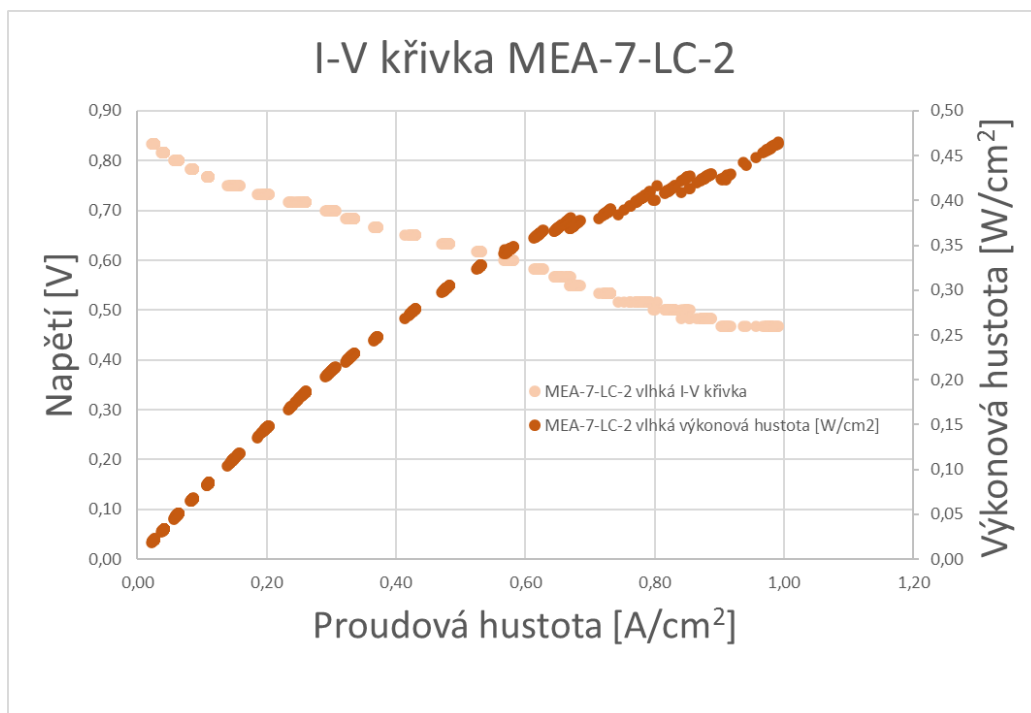
Při testech vlastních MEA-7-LC a MEA-7 firmy Altpolymer při umělém zvlhčování pomocí výrobníku páry (Graf 19). Jedná se o testy maximálních hodnot, které jsou dané membrány schopny dosáhnout. K těmto hodnotám by se teoreticky dalo přiblížit, avšak znamenalo by to dokonalou vodní bilanci celého svazku palivových článků.

U vlastních membrán došlo k nárůstu proudové i výkonové hustoty o 33 %. Oproti tomu u čínských MEA byl tento nárůst 50 % u proudové hustoty a 38 % u výkonové hustoty.



Graf 19 Porovnání I-V křivek a výkonové hustoty MEA-7 firmy Altpolymer s MEA-7-LC vlastní výroby při měření s umělým zvlhčováním

Graf 20 ukazuje V-I křivku a výkonovou hustotu MEA-7-LC-2 s anodovým katalyzátorem připraveným tenkovrstvou technologií magnetronového naprašování. Při měřeních bylo dosahováno maximálních hodnot blízkých 0,5 W/cm² při napětí na článku 0,4 – 0,45 V. Nízké napětí, při kterém je V-I stále v ohmické části ukazuje na vliv inovativní struktury anody bez uhlíkového 3-fázového rozhraní na transportní jevy v MEA. Hodnota výkonové hustoty vzrostla o 80 % a hodnota proudové hustoty vzrostla o přibližně 66 %. To znamená, že je zde velký potenciál pro budoucí testování a řešení vodní bilance svazku palivových článků s MEA připravených pomocí magnetronového naprašování.



Graf 20 I-V křivka a výkonová hustota MEA-7-LC-2 při měření s umělým zvlhčováním

3.5.3 Závěry z porovnání I-V křivek

Pojďme se podívat na teoretický příklad 2 kW svazku palivových článků běžícího při běžných podmínkách a napětí 0,55 V na článek. Pokud se podíváme na svazek palivových článků s MEA vlastní výroby, která při daném napětí dává 35 W. Bylo by potřeba 58 článků pro generování daného výkonu. Pokud by se povedlo vylepšit vodní bilanci svazku a posunuli MEA o 50 % rozdílu mezi normálním a maximálním (testem), jinak řečeno výkon by vzrostl o 17 % (41 W na článek). Poté by bylo potřeba k dosažení 2 kW výkonu pouze 49 článků.

Ještě výraznější může být změna u svazku palivových článků s čínskými MEA. Za stejných podmínek by jeden článek generoval přibližně 50 W. To znamená využití 40 článků pro celý svazek palivových článků. Při stejném postupu a zlepšení výkonu o 50 % oproti maximálním hodnotám (tedy na 59 W na článek). By došlo ke snížení počtu potřebných článků o 6.

Z toho vyplývá, že v našem teoretickém případě s čínskou MEA se jedná o ušetření 420 dolarů při ceně 70 dolarů za jednu MEA-7 firmy Altpolymer. Toto číslo nezahrnuje další komponenty, které by nebylo třeba použít (bipolární desky a jejich frézování, těsnění atd.). Nesmíme zapomenout ani na ušetření váhy, která je pro tento typ palivových svazků jedním z primárních parametrů.

Závěr

Hlavním cílem práce bylo připravení vodíkového svazku palivových článků s otevřenou katodou. Ke splnění vedla cesta přes několik dílčích problémů a výzev. Musela být vyřešena geometrie a design kanálů jak na anodě, tak katodě grafitových desek. Zvolena byla varianta s hlubšími kanály na katodové straně a kombinace serpentinových kanálů na anodové straně. Na anodové straně byl zajištěn lepší rozvod vodíku po celé aktivní ploše grafitové desky. Změny na katodové straně vedly ke zlepšení chlazení svazku, což byl jeden z problémů, který bylo třeba vyřešit. Vyšší teplota vedla k vysušování a následné ztrátě výkonu. Společně s postupem vývoje bylo také vyselektováno těsnění mezi jednotlivými grafitovými deskami splňující požadavky na tvar, pevnost a odolnost.

Byly vytvořeny celkem tři generace svazku palivových článků, kdy v poslední generaci byl představen model odpovídající parametrům a designu budoucí vize svazku palivových článků. Jsou zde využity ventilátory, které zajišťují přívod vzduchu do katodových kanálů a je možné je ovládat přes software, který byl speciálně upraven pro dané použití u palivových svazků s otevřenou katodou, a i díky tomu jsme nyní schopni svazek palivových článků ovládat na dálku.

Poté co bylo dosaženo stabilních testů na komerčních MEA firmy Altpolymer, byla přesunuta pozornost k dotažení vývoje vlastních MEA za pomoci MFF UK, kde vznikly dva funkční prototypy s membránou firmy Fumatech s označením Fumapem FS-715-RFS. Membrána má tloušťku 15 μm a je usazena do nylonového subgasketu, který byl vybrán na základě rešerše a termo-kompresních testů. První, nesl označení MEA-7-LC, ten vznikl nanášením platiny s uhlíkovým nosičem na zařízení Sono-tek. Za plynově difúzní vrstvou byl vytipován produkt společnosti Freudenberg. Druhým prototypem byla MEA (MEA-7-LC-2) připravená pomocí magnetronového naprašování, kdy došlo nejdříve k leptání a současnému nanášení oxidu ceričitého na budoucí anodové straně MEA. Poté následoval krok nanášení platiny do membrány s větším aktivním povrchem díky vyleptané struktuře povrchu. Právě díky vyššímu aktivnímu povrchu byla zvolena nižší hodnota hmotnosti platiny na 1 cm^2 a to pouze 0,1 mg/cm^2 , což je v porovnání se současnou praxí velmi nízká hodnota. Na katodové straně byl použit systém GDE neboli plynově difúzní vrstvy s katalyzátorem. Tento způsob přípravy má výhodu, že nevyužívá žádné uhlíkové nanočástice, a je tudíž odolná vůči korozi.

V úkolu porovnání vlastních MEA připravených ultrazvukovým nanášením s čínskými komerčními výrobky došlo ke zjištění z polarizačních křivek, že za normálních laboratorních podmínek dosahují tyto produkty lepších výsledků, než jsou nominální

hodnoty uváděné výrobcem komerčních produktů. Jelikož se pravděpodobně jedná o první takto připravené MEA v České republice, byl výsledek nad očekávání dobrý. Jednou z nevýhod metody ultrazvukového naprašování je ale doba nanášení.

K porovnání mělo dojít i na základě elektroimpedanční spektroskopie, avšak ukázalo se, že kvůli využití zpětného tlakového ventilu na anodové straně svazku palivových článků dochází k ovlivnění výsledků při otevření ventilu, a proto bylo od tohoto měření upuštěno po dohodě s vedoucím práce.

U MEA připravených pomocí magnetronového naprašování byl výsledek také uspokojivý, když bylo dosaženo téměř podobných výsledků v testech bez umělého zvlhčování jako u nominální hodnoty výkonu čínských produktů. V testech s umělým zvlhčením se MEA s magnetronově naprášenou vrstvou dostali na podobné hodnoty jako u MEA s ultrazvukově nanesenou vrstvou. Tyto výsledky byly dosaženy s naprosto minimálním plněním platiny na anodové straně oproti komerčním produktům, což může v budoucnu výrazně zlevnit budoucí produkty. U magnetronového naprašování se očekává velký posun s množstvím připravených produktů, jelikož dojde k vyladění ideálních podmínek a parametrů leptání a nanášení oxidu ceru a platiny. Tato metoda je též vhodná pro průmyslovou velkovýrobu.

Celkově vzato, byly připraveny dva funkční prototypy, které mají potenciál konkurovat komerčně dostupným produktům, a to nejen z pohledu výkonu ale především z pohledu výrobní ceny. Potenciál skýtá i kombinace metod při přípravě, kdy bude možné využít magnetronové naprašování na anodové straně a ultrazvukové na katodové.

Dále byly testovány všechny produkty v podmínkách s uměle vytvořeným vlhkým vzduchem pro zjištění maximálních hodnot proudové a výkonové hustoty. Na jejich základě byl ukázán teoretický příklad, kdy při zlepšení vodní bilance může dojít k nárůstu výkonu jednotlivých článků a tím ke snížení potřebného stavebního materiálu pro daný svazek palivových článků.

V budoucím vývoji je třeba využít naměřených dat a vytvořit řídicí jednotku svazku palivových článků, která by kontrolovala hodnoty důležitých parametrů (vlhkost vzduchu, teplotu svazku palivových článků, proudovou a výkonovou hustotu, napětí na jednotlivých celách atd.) a na jejich základě dokázala upravit nastavení výkonu ventilátorů pro dosažení optimálních podmínek pro provoz. Jinak řečeno zautomatizovat svazek palivových článků pro zlepšení výsledků, což povede, jak ke snížení nákladů výroby, tak i k nižší hmotnosti svazku palivových článků. V rámci cesty za snížením hmotnosti jsou vyvíjeny nové stahovací

desky z plastových materiálů či se experimentuje s nahrazením grafitových desek za tenkostěnné desky z nerezové oceli.

Další vizí je zlepšení vodní bilance pomocí piezoelektrických zařízení k tvorbě vodní páry z vody zachycené na odlučovači. Voda z odlučovače by mohla být využita řídicí jednotkou v různých situacích (např. dočasné zvýšení výkonu v případě potřeby). To vše s cílem vyrobit výkonný, levný, lehký a zároveň bezpečný svazek palivových článků s otevřenou katodou pro možné komerční využití firmy LeanCat.

Reference

- ALOTTO, Piergiorgio, Massimo GUARNIERI a Federico MORO, 2014. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. **29**, 325–335. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2013.08.001
- BARBIR, Frano, 2005. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. B.m.: Elsevier. ISBN 978-0-08-045541-9.
- BRANDON, Dr Nigel N. P. a Dr David THOMPSETT, 2005. *Fuel Cells Compendium*. B.m.: Elsevier. ISBN 978-0-08-045725-3.
- CARMO, Marcelo, David L. FRITZ, Jürgen MERGEL a Detlef STOLTEN, 2013. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **38**(12), 4901–4934. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151
- CARMO, Marcelo a Detlef STOLTEN, 2019. Chapter 4 - Energy Storage Using Hydrogen Produced From Excess Renewable Electricity: Power to Hydrogen. In: Paulo Emilio V. DE MIRANDA, ed. *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies* [online]. B.m.: Academic Press, s. 165–199 [vid. 2020-10-22]. ISBN 978-0-12-814251-6. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814251-6.00004-6
- CARRETTE, L., K. A. FRIEDRICH a U. STIMMING, 2001. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* [online]. **1**(1), 5–39. ISSN 1615-6854. Dostupné z: doi:10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G
- CAVENDISH, Henry, 1766. XIX. Three papers, containing experiments on factitious air. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* [online]. **56**, 141–184. Dostupné z: doi:10.1098/rstl.1766.0019
- CUNHA, Álvaro, Jorge MARTINS, Nuno RODRIGUES a F. P. BRITO, 2015. Vanadium redox flow batteries: a technology review. *International Journal of Energy Research* [online]. **39**(7), 889–918. ISSN 1099-114X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/er.3260
- CURZON, F. L. a B. AHLBORN, 1975. Efficiency of a Carnot engine at maximum power output. *American Journal of Physics* [online]. **43**(1), 22–24. ISSN 0002-9505. Dostupné z: doi:10.1119/1.10023
- DOETSCH, Christian a Jens BURFEIND, 2016. Chapter 12 - Vanadium Redox Flow Batteries. In: Trevor M. LETCHER, ed. *Storing Energy* [online]. Oxford: Elsevier, s. 227–246 [vid. 2020-10-15]. ISBN 978-0-12-803440-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803440-8.00012-9
- E. FUNK, James, 2001. Thermochemical hydrogen production: past and present. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **26**(3), 185–190. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:10.1016/S0360-3199(00)00062-8
- FOH, S., M. NOVIL, E. ROCKAR a P. RANDOLPH, 1979. *Underground hydrogen storage. Final report. [Salt caverns, excavated caverns, aquifers and depleted fields]* [online]. BNL-51275. B.m.: Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA) [vid. 2020-10-16]. Dostupné z: doi:10.2172/6536941

GRAND VIEW RESEARCH, 2019. Market Analysis report. *Hydrogen Generation Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Coal Gasification, Steam Methane Reforming), By Systems (Merchant, Captive), By Technology, And Segment Forecasts, 2020 - 2027* [online] [vid. 2020-10-15].

Dostupné z: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/hydrogen-generation-market>

HAMELINCK, Carlo N a André P. C FAAIJ, 2002. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. *Journal of Power Sources* [online]. **111**(1), 1–22. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(02)00220-3

HAMNETT, A., 2010. Introduction to fuel-cell types. In: [online]. ISBN 978-0-470-97400-1. Dostupné z: doi:10.1002/9780470974001.f101005m

HARNED, Herbert S., Benton B. OWEN a C. V. KING, 1959. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Third Edition. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. **106**(1), 15C. ISSN 1945-7111. Dostupné z: doi:10.1149/1.2427250

HIRSCHENHOFER, J. H., D. B. STAUFFER a R. R. ENGLEMAN, 1994. *Fuel Cell Handbook (Sixth Edition)*. B.m.: DIANE Publishing. ISBN 978-1-4289-1759-0.

HOLMEN, Anders, 2009. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catalysis Today* [online]. **142**(1), Selection of papers presented in Session 10, Natural Gas Conversion, at the Europacat VIII Conference, Turku (Åbo), Finland, August 26-31, 2007, 2–8. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2009.01.004

HOOGERS, Gregor, 2002. *Fuel Cell Technology Handbook* [online]. B.m.: CRC Press [vid. 2020-10-22]. ISBN 978-0-429-12047-3. Dostupné z: doi:10.1201/9781420041552

CHEN, Ruiyong, Sangwon KIM a Zhenjun CHANG, 2017. Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications [open access]. In: [online]. s. 103–118. ISBN 978-953-51-5421-1. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.68752

JELÍNEK, Luděk a Kolektiv, 2008. Membránové procesy. In: *Desalinační a separační metody v úpravě vody* [online]. Praha: VŠCHT Praha, s. 140–163. ISBN 80-85920-72-7. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-705-7/pages-img/001.html

JOHNSTONE, A. H., 1991. CRC Handbook of Chemistry and Physics—69th Edition Editor in Chief R. C. Weast, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1988, pp. 2400, price £57.50. ISBN 0-8493-0369-5. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. **50**(2), 294–295. ISSN 1097-4660. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.280500215

KALAMARAS, Christos M. a Angelos M. EFSTATHIOU, 2013. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conference Papers in Energy* [online] [vid. 2020-10-15]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1155/2013/690627>

KHOR, Ai, P.K. LEUNG, Mohd Rusllim MOHAMED, Cristina FLOX, Qian XU a A. SHAH, 2018. Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications. *Materials Today* [online]. **8**, 80–108. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtener.2017.12.012

- KHOTSENG, Lindiwe, 2020. Fuel Cell Thermodynamics. In: Petrică VIZUREANU, ed. *Thermodynamics and Energy Engineering* [online]. B.m.: IntechOpen [vid. 2020-10-17]. ISBN 978-1-83880-568-5.
Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.90141
- KIM, Jin a Woo Tae KIM, 2018. Numerical Investigation of Gas-Liquid Two-Phase Flow inside PEMFC Gas Channels with Rectangular and Trapezoidal Cross Sections. *Energies* [online]. **11**, 1403. Dostupné z: doi:10.3390/en11061403
- KIM, Sangwon, 2019. Vanadium Redox Flow Batteries: Electrochemical Engineering. *Energy Storage Devices* [online]. [vid. 2020-10-15].
Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.85166
- KOTZ, John, Paul TREICHEL a John TOWNSEND, 2008. *Chemistry and Chemical Reactivity*. B.m.: Cengage Learning. ISBN 978-0-495-38703-9.
- KUMAR, R. Ram, S. SURESH, T. SUTHAKAR a Vivek Kumar SINGH, 2020. Experimental investigation on PEM fuel cell using serpentine with tapered flow channels. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **45**(31), 15642–15649. ISSN 0360-3199.
Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.023
- LEWIS, M. A., M. SERBAN a J. K. BASCO, 2004. Hydrogen production at <550 C using a low temperature thermochemical cycle. *Nuclear production of hydrogen* [online]. [vid. 2020-10-16]. Dostupné z: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:35076763
- LIU, Hong, Peiwen LI, Daniel JUAREZ ROBLES, Kai WANG a Abel HERNANDEZ-GUERRERO, 2014. Experimental Study and Comparison of Various Designs of Gas Flow Fields to PEM Fuel Cells and Cell Stack Performance. *Frontiers in Energy Research* [online]. **2**.
Dostupné z: doi:10.3389/fenrg.2014.00002
- LUTZ, Andrew E., Robert W. BRADSHAW, Leslie BROMBERG a Alex RABINOVICH, 2004. Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **29**(8), 809–816. ISSN 0360-3199.
Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2003.09.015
- MARKETS AND MARKETS, 2018. Hydrogen Generation Market. *marketsandmarkets.com* [online] [vid. 2020-10-15].
Dostupné z: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/hydrogen-generation-market-494.html>
- MASTNÝ, Petr, 2011. *Obnovitelné zdroje elektrické energie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze. ISBN 978-80-01-04937-2.
- MAZÚR, P., J. MRLÍK, J. BENEŠ, J. POCEDIČ, J. VRÁNA, J. DUNDÁLEK a J. KOSEK, 2018. Performance evaluation of thermally treated graphite felt electrodes for vanadium redox flow battery and their four-point single cell characterization. *Journal of Power Sources* [online]. **380**, 105–114. ISSN 0378-7753.
Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2018.01.079
- MUNDAL, Puja, 2013. Fuel Cell: Advantages and Disadvantage of Fuel Cell. *Your Article Library* [online]. [vid. 2020-10-15].
Dostupné z: <https://www.yourarticlelibrary.com/fuel/fuel-cell-advantages-and-disadvantage-of-fuel-cell/12358>

- OFFER, Gregory, Joshua MERMELSTEIN, Edward BRIGHTMAN a Nigel BRANDON, 2009. Thermodynamics and Kinetics of the Interaction of Carbon and Sulfur with Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. **92**, 763–780. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2009.02980.x
- PEIGHAMBARDUST, S. J., S. ROWSHANZAMIR a M. AMJADI, 2010. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **35**(17), 9349–9384. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.017
- QI, Zhigang, 2013. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. B.m.: CRC Press. ISBN 978-1-4665-1371-6.
- RAJPUT, R. K., 2009. *Engineering Thermodynamics: A Computer Approach (SI Units Version)*. B.m.: Jones & Bartlett Publishers. ISBN 978-0-7637-8272-6.
- REVANKAR, Shripad T., 2019. Chapter Six - Chemical Energy Storage. In: Hitesh BINDRA a Shripad REVANKAR, ed. *Storage and Hybridization of Nuclear Energy* [online]. B.m.: Academic Press, s. 177–227 [vid. 2020-10-15]. ISBN 978-0-12-813975-2. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813975-2.00006-5
- SANTARELLI, M. G., M. F. TORCHIO a P. COCHIS, 2006. Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature. *Journal of Power Sources* [online]. **159**(2), 824–835. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.099
- SEMELSBERGER, Troy A., Lee F. BROWN, Rodney L. BORUP a Michael A. INBODY, 2004. Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **29**(10), Fuel Cells, 1047–1064. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:10.1016/S0360-3199(03)00214-3
- SHEKHAWAT, Dushyant, J. J. SPIVEY a David A. BERRY, 2011. *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. B.m.: Elsevier. ISBN 978-0-444-53564-1.
- SCHMIDT, O., A. GAMBHIR, I. STAFFELL, A. HAWKES, J. NELSON a S. FEW, 2017. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. **42**(52), 30470–30492. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.045
- SØRENSEN, B., 2005. Hydrogen and Fuel Cells. *Hydrogen and Fuel Cells*.
- SPIEGEL, Dr Colleen, 2017. Polarization Curves. *Fuel cell modeling* [online]. [vid. 2020-12-05]. Dostupné z: <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/polarization-curves>
- SRIKAR, V. T, Kevin T TURNER, Tze Yung ANDREW IE a S. Mark SPEARING, 2004. Structural design considerations for micromachined solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* [online]. **125**(1), 62–69. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2003.07.002
- STOLTEN, Detlef, 2010. *Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications*. B.m.: John Wiley & Sons. ISBN 978-3-527-32711-9.

TOMAZIC, Gerd a Maria SKYLLAS-KAZACOS, 2015. Chapter 17 - Redox Flow Batteries. In: Patrick T. MOSELEY a Jürgen GARCHE, ed. *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* [online]. Amsterdam: Elsevier, s. 309–336 [vid. 2020-10-15]. ISBN 978-0-444-62616-5. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-62616-5.00017-6

TURNER, John, George SVERDRUP, Margaret K. MANN, Pin-Ching MANESS, Ben KROPOSKI, Maria GHIRARDI, Robert J. EVANS a Dan BLAKE, 2008. Renewable hydrogen production. *International Journal of Energy Research* [online]. **32**(5), 379–407. ISSN 1099-114X. Dostupné z: doi:10.1002/er.1372

VALENTI, G., 2016. 2 - Hydrogen liquefaction and liquid hydrogen storage. In: Ram B. GUPTA, Angelo BASILE a T. Nejat VEZIROĞLU, ed. *Compendium of Hydrogen Energy* [online]. B.m.: Woodhead Publishing, Woodhead Publishing Series in Energy, s. 27–51 [vid. 2020-10-16]. ISBN 978-1-78242-362-1. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78242-362-1.00002-X

VIELSTICH, W., 2010. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to carnot cycles. In: *Handbook of Fuel Cells* [online]. B.m.: American Cancer Society [vid. 2020-10-15]. ISBN 978-0-470-97400-1. Dostupné z: doi:10.1002/9780470974001.f101004

WALKER, Gavin, 2008. *Solid-State Hydrogen Storage: Materials and Chemistry*. B.m.: Elsevier. ISBN 978-1-84569-494-4.

WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, 2020. *Underground hydrogen storage* [online]. [vid. 2020-10-16]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Underground_hydrogen_storage&oldid=933783662

WILKINSON, D. P. a O. VANDERLEEDEN, 2010. Serpentine flow field design. In: *Handbook of Fuel Cells* [online]. B.m.: American Cancer Society [vid. 2020-10-29]. ISBN 978-0-470-97400-1. Dostupné z: doi:10.1002/9780470974001.f303030