



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

NÍZKOTEPLTNÍ KYSLÍKO-VODÍKOVÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY

LOW TEMPERATURE FUEL CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

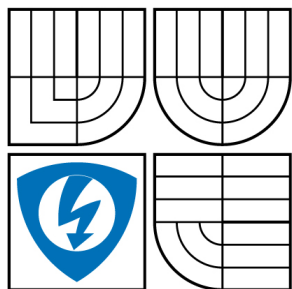
PETR SKIBIK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor

Mikroelektronika a technologie

Student: Skibik Petr

ID: 50474

Ročník: 3

Akademický rok: 2007/2008

NÁZEV TÉMATU:

Nízkoteplotní kyslíko-vodíkové palivové články

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, zabývající se nízkoteplotními kyslíko-vodíkovými palivovými články. Zaměřte se na přípravu elektrodových hmot s katalyzátorem na bázi niklu. Připravte elektrokatalytické materiály s různým obsahem niklu a proměřte jejich vlastnosti v experimentálním palivovém článku.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 11.2.2008

Termín odevzdání: 30.5.2008

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.

předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

LICENČNÍ SMLOUVA

POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Petr Skibik

Bytem:

Narozen/a (datum a místo): 6.3.1983, Znojmo

(dále jen "autor")

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 60200 Brno 2

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Ing. Edita Hejátková

(dále jen "nabyvatel")

Článek 1

Specifikace školního díla

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

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce

jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Nízkoteplotní kyslíko-vodíkové palivové články

Vedoucí/školitel VŠKP: doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- tištěné formě - počet exemplářů 1
- elektronické formě - počet exemplářů 1

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

Článek 2
Udělení licenčního oprávnění

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

Článek 3
Závěrečná ustanovení

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

V Brně dne:

.....

Nabyvatel

.....

Autor

Abstrakt:

Tato práce se zabývá přípravou a výrobou katalytických hmot na bázi niklu a komerčně dostupných uhlíků, vhodných pro použití v nízkoteplotním H₂-O₂ palivovém článku. Jsou zde popsány postupy výroby použitých materiálů, jejich složení a příprava elektrod pro měření. Dále srovnání katalytické aktivity niklových hmot s hmotami na bázi platiny a čistých komerčních uhlíků. Vzorčky byly měřeny voltmetrickými metodami na přístroji potenciostat Autolab za použití programu GPES a program FRA pro impedanční spektroskopii.

Abstract:

This work deals with making of catalyst materials with used nickel and commercial carbons that is appropriate for using in low temperature H₂-O₂ fuel cell. This thesis is described the methods of preparation electrode materials, its consistence and making electrode for the measure. This thesis is compared catalyst activity of nickel materials with platinum materials and poor commercial carbons. The samples were measured by voltammetric method by potentiostat Autolab with used the software GPES and the software FRA for impedance spectroscopy.

Klíčová slova:

Palivový článek, elektrochemie, MEA

Keywords:

Fuel cell, electrochemisty, membrane electrode assembly, MEA

Bibliografická citace díla:

SKIBIK, P. *Nízkoteplotní kyslíko-vodíkové palivové články*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 71 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 29. 5. 2008

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc., za velmi užitečnou metodickou pomoc, cenné rady při zpracování bakalářské práce a za odborné rady při práci v laboratoři.

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY	9
2 TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1 PRINCIP PALIVOVÉHO ČLÁNKU	10
2.2 STAVBA H ₂ – O ₂ PALIVOVÉHO ČLÁNKU PEM.....	11
2.2.1 <i>Bipolární desky</i>	11
2.2.2 <i>Elektrody</i>	12
2.2.3 <i>Elektrolyt</i>	14
2.3 ÚČINNOST PALIVOVÉHO ČLÁNKU	15
2.3.1 <i>Energie palivového článku</i>	15
2.3.2 <i>Napětí palivového článku</i>	15
2.4 ZÁKLADNÍ TYPY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	16
2.4.1 <i>Kyselina fosforečná (Phosphoric Acid fuel cell – PAFC)</i>	16
2.4.2 <i>Protonová membrána (Proton Exchange Membrane fuel cell – PEM)</i>	17
2.4.3 <i>Roztavené uhličitany (Molten Carbonate fuel cell – MCFC)</i>	17
2.4.4 <i>Pevné oxidy (Solid Oxide fuel cell – SOFC)</i>	18
2.4.5 <i>Alkalické (Alkaline fuel cell – AFC)</i>	19
2.4.6 <i>Ostatní typy palivových článků</i>	19
2.5 METODY DEPOZICE KATALYTICKÉ VRSTVY NA POLYMERNÍ MEMBRÁNU	21
2.5.1 <i>Nanášení vrstev pomocí spreje</i>	21
2.5.2 <i>Nanášení vrstev pomocí síťotisku</i>	22
2.5.3 <i>Nanášení vrstev pomocí štětce</i>	23
2.5.4 <i>Nanášení vrstev pomocí suchého sprejování</i>	23
2.5.5 <i>Nanášení vrstev metodou decal</i>	23
2.6 VODÍK JAKO PALIVO	23
2.6.1 <i>Fyzikálně - chemické vlastnosti</i>	23
2.6.2 <i>Průmyslová výroba vodíku</i>	24
2.6.3 <i>Skladování vodíku</i>	26
2.7 KYSLÍK JAKO OKYSLIČOVADLO	27
2.7.1 <i>Fyzikálně – chemické vlastnosti</i>	27
2.8 NIKL JAKO KATALYZÁTOR.....	28
2.8.1 <i>Fyzikálně – chemické vlastnosti</i>	28
2.9 POUŽITÍ NÍZKOTEPLŮNÍCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	28
2.9.1 <i>Demonstrační projekty použití palivových článků</i>	28
2.9.2 <i>Palivový článek v automobilech</i>	29
2.10 POUŽITÉ MĚŘICÍ A ANALYTICKÉ METODY	30
2.10.1 <i>Cyklická voltametrie</i>	30
2.10.2 <i>Impedanční spektroskopie</i>	31
2.10.3 <i>Rentgenová difrakce</i>	33
2.10.4 <i>Elektronová mikroskopie</i>	33
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
3.1 MĚŘENÍ.....	36
3.1.1 <i>Materiál č. 1 (čistý Cabot Vulcan)</i>	36
3.1.2 <i>Materiál č. 2 (čistý Chezacarb A)</i>	38
3.1.3 <i>Materiál č. 3 (Cabot Vulcan + Pt)</i>	40
3.1.4 <i>Materiál č. 4 (Chezacarb A + Pt)</i>	42
3.1.5 <i>Materiál č. 5 (niklované saze)</i>	44

3.1.6	<i>Materiál č. 6 (Chezacarb A + Raney Ni 15%)</i>	49
3.1.7	<i>Materiál č. 7 (Chezacarb A + Raney Ni 30%)</i>	53
3.1.8	<i>Materiál č. 8 (Chezacarb A + Raney Ni 50%)</i>	57
3.2	POROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT A ZHODNOCENÍ	59
4	ZÁVĚR	65
5	POUŽITÁ LITERATURA	66
6	PŘÍLOHA	67

1 Úvod do problematiky

Princip palivového článku byl objeven už v roce 1838 švýcarským chemikem Christianem Friedrich Schönbeinem.. Na základě jeho studie sestavil funkční prototyp sir William Grove. Poté palivový článek upadl v zapomnění, až do roku 1960, kdy jej začala využívat NASA jako zdroj elektrické energie, tepla a pitné vody pro vesmírné lety programu Apollo.

Palivový článek byl donedávna používán výhradně pro vesmírné programy, v posledních letech je však snaha o jeho komerční využití z důvodů klesání zásob fosilních paliv a znečištění ovzduší emisemi. Nevětší naděje se vkládají do nízkoteplotního, kyslíko-vodíkového palivového článku s polymerní membránou, jako pohonu pro automobily.

Cena palivového článku je jedna z hlavních bariér jejich komercializace. V současné době je platina hlavním katalytickým materiálem nízkoteplotních $H_2 - O_2$ palivových článků. Platina tvoří zhruba 75 % ceny celého článku.

Jednou možností redukce ceny je minimalizovat množství platiny použité v katalytické vrstvě. To je závislé na technologickém procesu výroby katalytických materiálů. Další možností je hledání nových, nízkorozpočtových materiálů, které by byly schopny nahradit drahou platinu. Jedním z těchto materiálů může být i nikl, jehož použitím se zabývá tato práce.

2 Teoretická část

2.1 Princip Palivového článku

Palivový článek je zařízení, které přeměňuje chemickou energii vázanou v palivu přímo na energii elektrickou, pomocí elektrochemické reakce. Elektrochemická reakce, která probíhá uvnitř článku, se liší podle typu článku. Závisí na chemickém složení elektrolytu a typu paliva (případně i oxidovadla). Při této reakci vzniká elektrická energie a teplo. Teplo může být pojato jako odpad, nebo může být využito (např. vytápění).

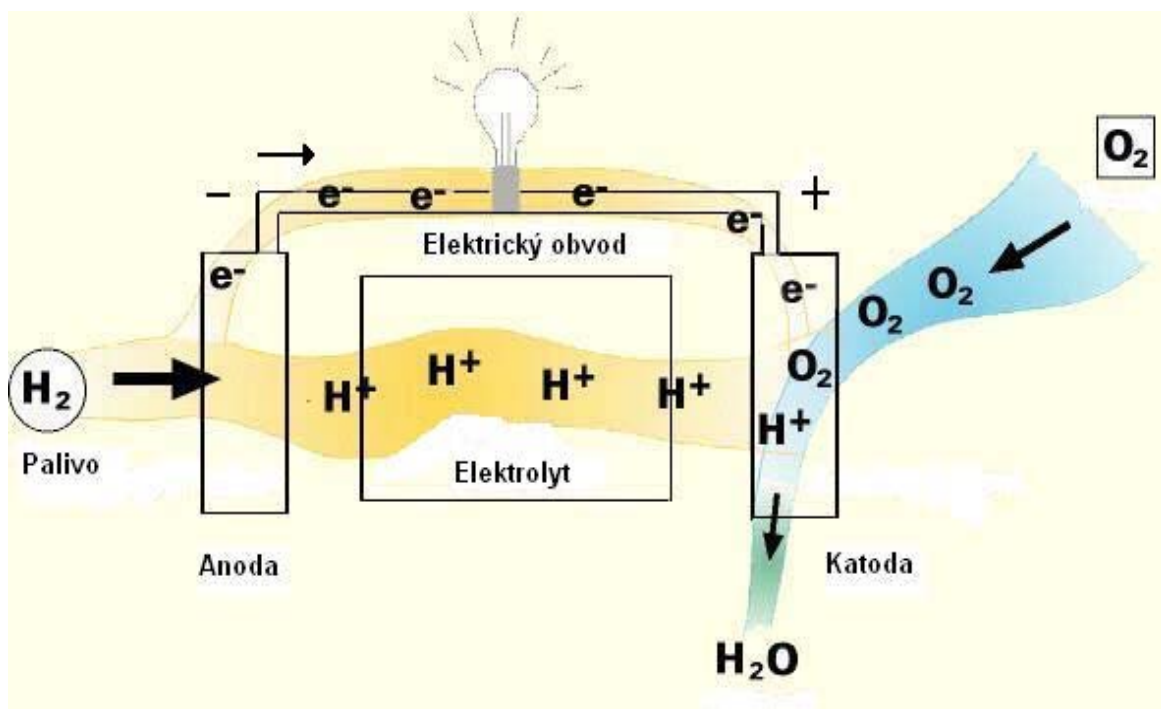
Palivové články pracují na stejném principu jako články galvanické (baterie). Narozdíl od baterií se však nevybíjejí. Produkují energii ve formě elektrické energie a tepla tak dlouho, dokud se bude přivádět palivo na jednu elektrodu a oxidovadlo na druhou.

Termínem *katoda* se v elektrotechnice označuje záporná elektroda, ale v chemii se takto označuje elektroda, na níž probíhá redukční reakce – slučování prvku s elektrony. *Anoda* se z elektrického hlediska nazývá kladná elektroda, v chemii je to elektroda na níž probíhá oxidační reakce – odtrhávání elektronů prvku. V literatuře o palivových článcích se na elektrody nahlíží z chemického hlediska, proto je na obr. 1. označena anoda jako záporná a katoda jako kladná elektroda.

U nízkoteplotních palivových článků je potřeba k uskutečnění oxidační a redukční reakce katalyzátory, které jsou tvořeny vzácnými kovy (platina, palladium). Katalyzátory nejsou podmínkou některých vysokoteplotních článků, protože energie dodaná množstvím tepla obvykle k uskutečnění příslušné reakce postačuje.

Princip funkce palivového článku s protonovou membránou je znázorněn na obr. 1. Na anodu jsou přiváděny molekuly vodíku H_2 , které se za přítomnosti katalyzátoru rozkládají na povrchu elektrolytu na atomární vodík H . Tyto atomy jsou značně nestabilní a dochází k jejich štěpení na ionty H^+ a elektrony e^- . Protože elektrolyt je elektrický izolant, procházejí vzniklé elektrony vnějším elektrickým obvodem a zátěží až ke katodě. Na katodě probíhá katalytické štěpení molekul kyslíku O_2 na atomární kyslík. Ten se slučuje s elektrony za vzniku záporných iontů O^{2-} . Membrána je schopna propustit pouze kladně nabitě vodíkové ionty H^+ , které jsou přitahovány zápornými ionty kyslíku O^{2-} . Na katodě probíhá další reakce vodíkových a kyslíkových iontů, při které vzniká voda a teplo.

Na principu jednostranné iontové propustnosti pracují i ostatní typy palivových článků, mění se pouze druh paliva, oxidovadla a elektrolytu - tzn. chemické reakce probíhající na elektrodách a s tím související iontové nosiče náboje.



Obr. 1: Princip palivového článku [12]

Palivové články mohou pracovat s různými druhy palivových i oxidačních plynů. Vodík je považován za nejefektivnější palivo, protože má větší chemickou reaktivitu než ostatní paliva, jeho skladování je však složitější. Proto se v některých typech článků používají jako palivo uhlovodíky nebo alkoholy, což jsou molekuly s vysokým obsahem vodíku. Tyto molekuly slouží k uložení vodíku do podoby vhodnější pro skladování. V palivovém článku se nejprve rozkládají na H_2 , se kterým se dále pracuje. Jako oxidační činidlo je nejdostupnější kyslík, díky jeho četnému zastoupení ve vzduchu. Ne všechny typy článků mohou pracovat přímo se vzdušným kyslíkem kvůli kontaminaci katalyzátoru, nebo samotného elektrolytu, nečistotami. [1]

2.2 Stavba $H_2 - O_2$ palivového článku PEM

Palivový článek je složen ze dvou elektrod, uložených do tzv. sandwiche, mezi nimiž je elektrolyt. Toto membránové uskupení se nazývá MEA (Membrane Electrode Assembly). Palivo a okysličovadlo jsou na elektrody přiváděny pomocí bipolárních desek (Bipolar Plates). Vnitřní uspořádání palivového článku je zobrazeno na obr. 3A.

2.2.1 Bipolární desky

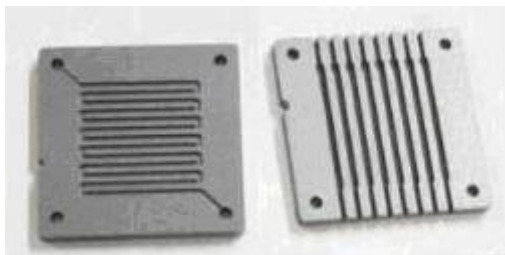
Úkolem bipolárních desek je rozvádět palivo a okysličovadlo na obě vnější strany membránového uskupení. Dále zajišťují tzv. vodní management – odvod vzniklé vody ven z palivového článku. Také zvyšují vodivost elektrod článku. Každá z těchto desek obsahuje kanálky serpentinovitého nebo jiného tvaru, který musí zajistit rovnoměrný rozvod plynu do

difúzní vrstvy. Tvar kanálků pro plyn je důležitý pro homogenní rozvod plynu, stálý výkon článku a správnou funkci vodního managementu článku.

Tvary bipolárních desek jsou vyráběny v závislosti na použitém typu palivového článku. Každá deska musí být elektricky vodivá. Proud vznikající během elektrochemické reakce může téci z jednoho článku do druhého až k postranním deskám, které zajišťují kontakt pro připojení vnějšího elektrického obvodu.

Desky se obvykle vyrábějí z grafitu, kanálky jsou vyrobeny technologií obrábění nebo lisování. Grafit se upřednostňuje jako materiál pro svou vynikající vodivost, nízkou kontaminaci nečistotami a nízké náklady. Další funkcí bipolárních desek může být chlazení palivového článku. To ovšem závisí opět na typu článku a na tom zda se vzniklé teplo dále využívá (v takovém případě se dají využít jako tepelný vodič). [1]

Některé firmy se zabývají přímo výrobou bipolárních desek. Na obr. 2 je ukázka komerčně dostupných produktů.



Obr. 2: Komerčně dostupné bipolární desky [14]

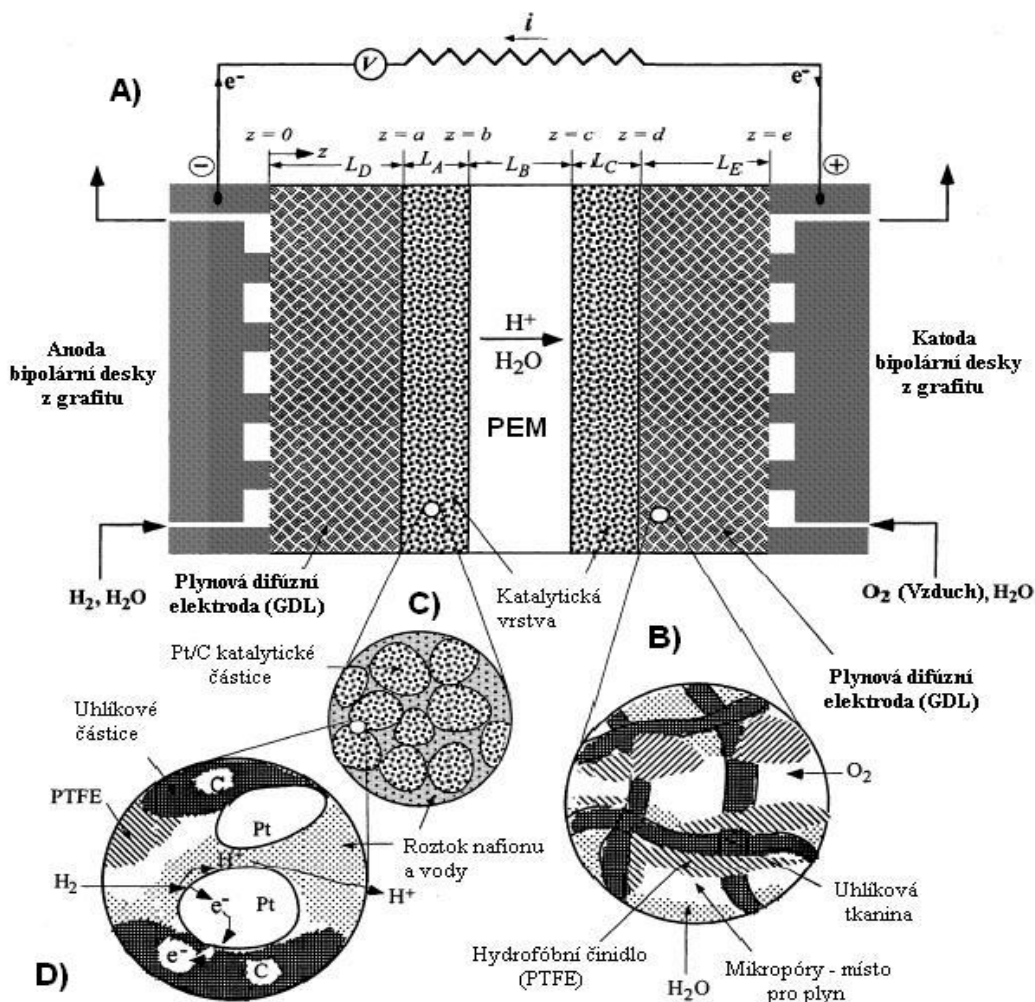
2.2.2 Elektrody

Elektrody zprostředkovávají přenos plynu z bipolárních desek na povrch membrány v co nejrovnoměrnějším rozložení. Odvádějí elektrony do bipolárních desek, případně do vnějšího elektrického obvodu, proto je jedním z požadavků dobrá elektrická vodivost. Také zajišťují přenos odpadního tepla a vody ven z MEA a způsobují katalytickou reakci paliva a oxidací na povrchu elektrolytu. Samotná struktura elektrod se skládá ze dvou vrstev:

Vrstva difúze plynu (Gas Diffusion Layer – GDL) se obvykle používá uhlíkový papír nebo uhlíková tkanina. Úkolem GDL je:

- zajistit přívod plynu z bipolárních desek ke katalytické vrstvě.
- odvod vody vzniklé při reakci
- udržení určitého množství vody na povrchu membrány, potřebné pro zajištění dostatečné iontové vodivosti a zabránění vyschnutí membrány. Příliš mnoho vody blokuje elektrochemickou reakci, naopak nedostatek vody snižuje iontovou vodivost membrány.

Aby se zajistila dostatečná hydrofóbnost, může se uhlíkový papír nebo tkanina poteflonovat. Struktura GDL je znázorněna na obr. 3B. Zobrazuje vlákna grafitu částečně potažena teflonem.



Obr. 3: Vnitřní struktura palivového článku PEM [2]

Katalytická vrstva je část elektrody palivového článku, v níž probíhá elektrochemická reakce. Je to místo tří-fázového rozhraní kde do styku přichází plynná fáze (vodík H_2 na anodě, popř. kyslík na katodě), pevná fáze katalyzátoru a kapalná fáze roztoku H_2O a ionomeru (nafion). Obr. 3D zobrazuje strukturu katalytické vrstvy. Je to klíčová vrstva pro účinnost elektrochemické reakce a proto je nutné zajistit co největší kontaktní plochu těchto tří fází pomocí pórů a kapilár. Katalyzátor může být nanesen buďto samostatně, nebo častěji na nosný substrát, který tvoří uhlíkové částice (částečně poteflonované), jež zároveň zajišťují dobrou vodivost s GDL a pórovitost vrstvy.

Pro tuto vrstvu se stále hledají co nejefektivnější grafitové nanostruktury ať už použitím sazí, uhlíkových nanotrubic, nebo jiných forem amorfního uhlíku, přičemž cílem je dosažení

co největší kontaktní plochy tří-fázového rozhraní. Některé komerční produkty již obsahují katalyzátory. [2, 4]

2.2.3 Elektrolyt

Palivové články typu PEM používají jako elektrolyt polymerní membránu. Elektrolyt tvoří tenká membrána z plastového filmu, jejíž tloušťka se pohybuje obvykle v rozmezí od 50 do 175 μm .

Polymerní membrána je vysoce plněný polymerní kompozit, složený z velmi jemně mletých polymerních částic s iontově-selektivními funkčními skupinami.

Polymerní membrány pro správnou činnost vyžadují přítomnost vody, která zajišťuje iontovou vodivost. Vodíkové ionty se pohybují společně s molekulami vody v průběhu výměnné iontové reakce. Podíl vody k vodíkovým iontům u efektivní vodivosti je obvykle okolo 3:1. Přítomnost vody za zajišťuje zvlhčováním plynů, vstupujících do reakce.

Na molekulární úrovni má polymer trubicovitou strukturu, ve které jsou skupiny siřičitanových kyselin na vnitřním povrchu trubic. Tyto skupiny jsou hydrofilního charakteru a poskytují dobré vedení molekul vody skrz membránu. Vnější části trubic jsou z hydrofobního fluorovaného materiálu. Trubkovité struktury se scvrkávají a přeskupují s poklesem obsahu vody. Při stlačování (zužování) těchto trubek během dehydratace rapidně klesá vodivost, což vede k nárůstu odporu kontaktu mezi membránou a elektrodou. To může vést až k prasklinám a dírám v membráně.

Všechny elektrolyty musí vykazovat základní charakteristické vlastnosti elektrolytu:

- vodič protonů
- elektrický izolant (nevedou elektrony)
- mechanické oddělení plynů.

Mezi další vlastnosti usnadňující práci s membránami patří dobrá mechanická pevnost, chemická stálost, nízká hmotnost, chemická netečnost vůči katalytickým materiálům, vysoká životnost.

Existují dva základní typy membrán. Membrána kyselého a zásaditého charakteru.

Kyselá membrána (katex): propouští kladné ionty (protony). Obsahují fluorem dotované siřičitanové kyseliny, které obsahují zbytky kyseliny siřičité ($-\text{SO}_3^{2-}$). Článek s touto membránou se podobá typu PAFC.

Zásaditá membrána (annex): propouští záporné ionty. Palivový článek s touto membránou má charakter článku AFC.

Polymerní membrány jako je např. Nafion (firmy Dupont či Dow Chemical Company), jsou komerčně dostupné. [1]

2.3 Účinnost palivového článku

2.3.1 Energie palivového článku

Maximální možná energie, kterou lze získat z paliva hořením (tepelná energie) se nazývá entalpie (H). Maximální možná elektrická energie získaná elektrochemickou reakcí v palivovém článku je definována Gibbsovou volnou energií. Vztah mezi těmito veličinami udává rovnice 2.1, kde ΔH je celková tepelná energie uložená v palivu, T je termodynamická teplota, ΔS reprezentuje tu část entalpie, která je při dané teplotě vázaná a nelze ji přeměnit na práci. ΔG je energie, kterou lze přeměnit na práci (gibbsova volná energie).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.1$$

Maximální teoretická elektrická účinnost palivového článku se určí z celkové energie uchované v palivu a z volné gibbsovi energie podle vztahu 2.2.

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad 2.2$$

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

2.3.2 Napětí palivového článku

Teoretický potenciál kyslíko – vodíkového palivového článku je 1,18V. Tato hodnota jde vypočítat pomocí Gibbsovy volné energie podle vztahu 2.3, kde E je elektrický potenciál mezi elektrodami, ΔG je gibbsova volná energie, n počet uvolněných elektronů na jednu molekulu paliva a F je faradayova konstanta. Pro reakci v kyslíko – vodíkovém palivovém článku je gibbsova volná energie za normálních podmínek (25°C) -228,6kJ/mol. Tato hodnota je silně závislá na teplotě a s rostoucí teplotou klesá (tím se snižuje jak teoretická účinnost tak teoretické napětí článku). Po dosazení všech hodnot vypočítáme napětí palivového článku (rovnice 2.4).

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad 2.3$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{228,6 \cdot 10^3}{2 \cdot 9,6481 \cdot 10^4} = 1,184V \quad 2.4$$

V praxi se dosahuje napětí palivového článku kolem 0,8V (záleží na typu a způsobu

provedení). Pokles napětí je dán hlavně ohmickými ztrátami, případně aktivační polarizací elektrolytu. [6, 7, 17]

2.4 Základní typy palivových článků

Existuje několik základních typů palivových článků, které se liší typem elektrolytu, ten udává i pracovní teplotu článku, případně typ paliva.

Vysokoteplotní palivové články

Vysokoteplotní palivové články pracují při teplotách vyšších než 600°C. Vysoké teploty umožňují samovolný reforming lehkých uhlovodíkových paliv na vodík a uhlík. Reakce probíhá na anodě za přítomnosti katalyzátoru a umožňuje článku zpracovávat i jiná paliva než čistý vodík.

Tyto články produkují jako odpad velké množství tepla, které může být využito pro účely kogenerace. Vysoká teplota článku dodá energii, potřebnou k uskutečnění chemické reakce. Díky tomu není nutné použití katalyzátorů z drahých kovů (platiny). Při vysoké teplotě ovšem klesá množství využitelné energie uvolněné při reakci.

Nevýhodou těchto článků je degradace materiálu a korozivní účinky vlivem vysoké teploty. Další nevýhodou je pomalý start článku. Proto se jejich použití omezuje na stacionární zdroje energie.

Nízkoteplotní palivové články

Nízkoteplotní palivové články pracují při teplotách nižších než 250°C. Nízká pracovní teplota článku obvykle neumožňuje vnitřní reforming paliva, proto se jako palivo používá vnější zdroj čistého vodíku.

Díky nízké teplotě netrpí materiálovými poruchami jako články vysokoteplotní, zároveň je jejich obsluha bezpečnější, protože nepotřebují tepelnou izolaci. K uskutečnění elektrochemických reakcí na elektrodách se obvykle vyžadují velmi účinné katalyzátory z drahých kovů (platina, palladium), což se promítá na jejich ceně. Rychlý start článku předurčuje jejich použití v mobilních aplikacích a automobilovém průmyslu.

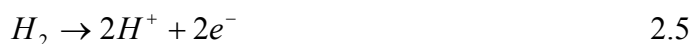
2.4.1 Kyselina fosforečná (Phosphoric Acid fuel cell – PAFC)

Tento typ palivového článku je dnes komerčně dostupný. Stovky těchto systémů bylo již instalováno do nemocnic, kanceláří, škol, hotelů, čističek odpadních vod. Tyto články vyrábějí elektrickou energii s účinností větší než 40% a celkovou energii skoro 85% (pokud využijeme i vyprodukované horké páry - kogenerace).

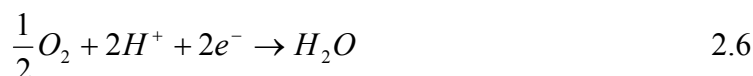
Články používají jako elektrolyt kapalnou kyselinu fosforečnou uloženou v krystalické mřížce tvořené karbidem křemíku. Pracují při teplotě kolem 230°C. Jednou z hlavních výhod

tohoto typu, kromě 85% kogenerační účinnosti, je možnost použití nečistého vodíku jako paliva. PAFC jsou schopny snášet kontaminaci paliva oxidem uhelnatým (CO) s koncentrací kolem 1,5%. Pokud jsou použita benzínová paliva musí být odstraněna síra, která reaguje s kyselinou fosforečnou a tím kontaminuje elektrolyt. Tyto články se běžně vyrábějí o výkonech 50 – 200 kW, pro demonstrační účely byl však testován článek o výkonu 75 MW.

Elektrochemická reakce probíhající na anodě je popsána



Kyselina fosforečná propouští pouze kladné vodíkové ionty, které jsou přitahovány ke katodě, kde reagují podle následující rovnice



Obecná rovnice pro palivový článek s kyselinou fosforečnou je tedy



Elektrochemická reakce se uskuteční pouze za přítomnosti katalyzátoru, převážně z platiny, která se používá na obě elektrody.

Největšími komerčními výrobci těchto článků jsou Fuel cells corporation v USA, Fuji Electric Corporation, Toshiba Corporation, a Mitsubishi Corporation v Japonsku. [4, 12]

2.4.2 Protonová membrána (Proton Exchange Membrane fuel cell – PEM)

Články tohoto typu pracují s relativně nízkou provozní teplotou (okolo 80°C), mají vysokou energickou hustotu, jsou vhodné pro použití v automobilovém průmyslu a všude tam kde je vyžadován rychlý náběh článku. Jsou velmi citlivé na nečistoty v palivu. Jejich výkony se pohybují od 50W do 75kW. Stavba palivového článku PEM je popsána v kapitole 2.2.

Elektrochemické reakce, probíhající v tomto typu článku, jsou totožné jako u článku s kyselinou fosforečnou (za předpokladu použití membrány propouštějící kladné ionty - anex). Na anodě dochází k rozkladu molekul vodíku podle rovnice 2.1, na katodě probíhá reakce podle rovnice 2.2. Jako výsledkem těchto chemických reakcí vzniká voda na katodě podle obecné rovnice 2.3.

Tyto články relativně dobře snášejí přítomnost oxidu uhličitého CO₂, proto je možné použít vzdušný kyslík jako okysličovadlo a palivo (vodík) získávat pomocí reformace. [4, 12]

2.4.3 Roztavené uhličitany (Molten Carbonate fuel cell – MCFC).

Pracovní teplota se pohybuje kolem 600-750°C. Používají jako elektrolyt roztavené uhličitany a solné směsi uložené v pórech chemicky netečné matice. Jako palivo pro MCFC

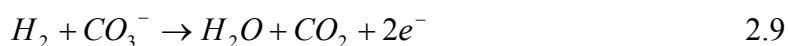
může být použit vodík, oxid uhelnatý, metan, propan, zemní plyn.

Vysoká teplota článku je nutná pro zajištění dostatečné iontové vodivosti elektrolytu a umožňuje použití nízko rozpočtových materiálů na komponenty článku. Pro elektrochemické reakce nejsou vyžadovány katalyzátory z ušlechtilých kovů, používá se například porézní nikl.

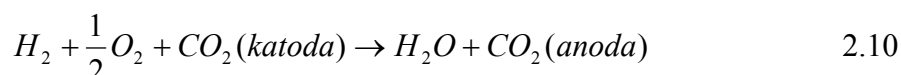
Reakce kyslíku s uhličitánem probíhá na katodě bez ohledu na typ použitého paliva. Vznikají ionty CO_3^- podle rovnice 2.4 které slouží jako nosiče náboje.



Iontové nosiče náboje CO_3^- prostupují skrz elektrolyt z roztavených uhličitánů a reagují s palivem přiváděným na anodu, za vzniku vody a oxidu uhličitého, podle rovnice



Obecná rovnice pro palivový článek MCFC je potom



Jsou vhodné pro použití v průmyslu, stacionárních zdrojích energie a ve vojenských aplikacích. V současnosti usiluje o komerční využití MCFC společnost Fuel Cells Energy (FCE). [4, 12]

2.4.4 Pevné oxidy (Solid Oxide fuel cell – SOFC)

Články s pevnými oxidy pracují při teplotě 800-1000°C. Vysoká pracovní teplota eliminuje potřebu použití katalyzátoru z ušlechtilých kovů, tím redukuje jeho cenu. SOFC jsou odolné vůči kontaminaci CO. Tyto články používají pevný keramický elektrolyt a jejich výstupní výkon se pohybuje mezi 2 – 100kW a mohou dosáhnout výkonů až 220 – 300kW pokud je použit hybridní systém s plynovou turbínou. Elektrická účinnost se pohybuje mezi 45 – 55%, celková účinnost potom dosahuje 80 – 85% (s kogenerací).

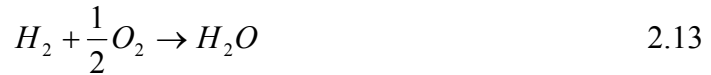
Na katodě se molekuly kyslíku štěpí podle následující elektrochemická reakce



Kyslíkové ionty prostupují přes pevný elektrolyt k anodě, kde reagují podle



Obecná rovnice SOFC článku je tedy



SOFC jsou vhodné pro použití do budov (nemocnice, školy, hotely), jako záložní zdroje pro telekomunikační ústředny. Uplatnění mají také v armádě při montáži do vozidel jako pojízdné zdroje energie. [4, 12]

2.4.5 Alkalické (Alkaline fuel cell – AFC)

Byli používány americkou organizací NASA ve vesmírném programu jako zdroj elektrické energie a pitné vody pro astronauty od roku 1960 (projekt Gemini a Apollo).

Pracovní teplota je 230-250°C. Při použití vodíku jako paliva mají tyto články vysokou reakční rychlost, proto se jejich elektrická účinnost pohybuje mezi 60 – 70 %. Nicméně články jsou velmi náchylné ke znečištění oxidem uhličitým (CO₂), proto jsou používány hlavně ve vesmírných a podvodních aplikacích. AFC používány v raketoplánech mají výkon 12kW.

Jako iontové nosiče náboje slouží skupina OH⁻, která prostupuje od katody k anodě skrz elektrolyt, kde se slučuje s vodíkem za vzniku vody, generované na anodě.

Na katodě probíhá následující chemická reakce



Na anodě probíhá



Sloučením anodové a katodové reakce vznikne obecná rovnice pro palivový článek



V konstrukčním řešení těchto článků se používá cirkulace elektrolytu – roztok KOH proudí mezi elektrodami, tím odvádí přebytečné teplo a eliminuje odpařování vody. Mezi alkalickými elektrolyty má KOH největší iontovou vodivost, proto se v těchto člancích preferuje. [4, 12]

2.4.6 Ostatní typy palivových článků

Kromě výše uvedených základních typů palivových článků existují různé hybridní systémy, vylepšení nebo nově objevené materiály a technologie zavedené do oblasti palivových článků.

Přímo metanolový palivový článek (Direct Methanol fuel cells - DMFC)

Jsou podobné PEM článkům, stejně jako ony používají protonovou membránu jako elektrolyt. Nicméně v DMFC na anodě katalyzátor sám oddělí vodík z kapalného metanolu –

reformace paliva.

Elektrická účinnost je kolem 40% s provozní teplotou kolem 40 - 90 °C. Vyšší účinnost jde dosáhnout zvýšením teploty. Skladování kapalného methanolu je podstatně jednodušší než skladování čistého vodíku. Jejich nízká pracovní teplota a malé rozměry je předurčují pro použití v mobilních aplikacích (notebooky, armádní přenosné zdroje energie). S prvním, komerčně využitelným palivovým článkem právě pro notebooky, přišla firma Antig. Masovému rozšíření těchto zdrojů energie zatím brání poměrně vysoká cena článku. [12]

Regenerační palivový článek (Regenerative fuel cell)

Tento hybridní systém je “uzavřená smyčka“ přeměny energie – paliva. Vodík a kyslík jsou získávány elektrolýzou vody. Zdroj pro elektrolýzu je např. solární článek. Vodík a kyslík jsou přivedeny do palivového článku kde reagují za vzniku vody, tepla a energie. Voda cirkuluje do prostoru, kde probíhá opět její elektrolýza (regenerace) na H₂ a O₂. Tento proces se stále opakuje. Výhodou je, že energie se vyrábí stále dokola pouze s omezeným množstvím paliva. Výzkumem tohoto systému se v současnosti zabývá organizace NASA, ale i jiné společnosti. [12]

Palivový článek na bázi protonové keramiky (Protonic Ceramic fuel cell – PCFC)

Nový typ palivového článku, který používá jako elektrolyt keramický materiál s vysokou protonovou vodivostí při zvýšené teplotě. Mohou pracovat při vysoké teplotě s reformací fosilních paliv přímo na anodě. Na rozdíl od článků PEM nepotřebují zvlhčování paliva ani membrány protože elektrolyt je “suchá” keramika a odpadají problémy kapalného elektrolytu jako u ACF. [12]

Palivový článek na bázi mikroorganismů (Microbial fuel cell – MFC)

Článek se skládá ze dvou elektrod a roztoku, ve kterém jsou umístěny anaerobní bakterie (bakterie žijící v prostředí bez kyslíku). Anoda je od katody oddělena polopropustnou membránou. Na katodě dochází k okysličování. Na anodě rozkládají bakterie organický materiál (glukóza, acetát, odpadní vody, kukuřičný odpad) na ionty, které putují skrz membránu k katodě, a elektrony, které procházejí vnějším elektrickým obvodem. [7]

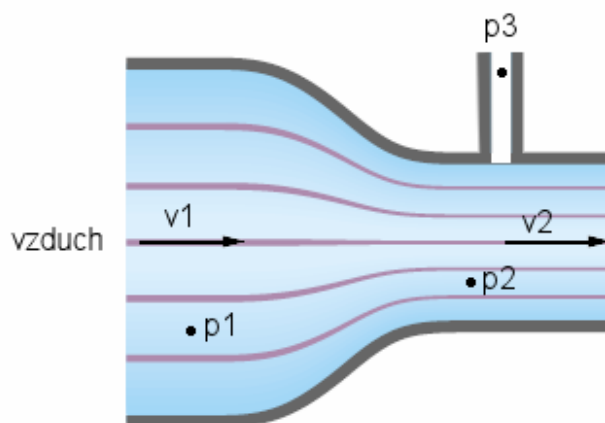
Tab. 1: Přehled základních typů palivových článků

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

2.5 Metody depozice katalytické vrstvy na polymerní membránu

2.5.1 Nanášení vrstev pomocí spreje

Sprejování (airbrush), je technika nanášení barvy nebo inkoustu na povrch materiálu za použití plynové pistole. Tato technika pracuje na principu venturiho efektu, který je znázorněn na obr. 4.



Obr. 4: Venturiho efekt [11]

Vodorovnou trubicí prochází vzduch (např. z kompresoru) rychlostí v_1 , tlak v jakémkoli bodě trubice stejného průměru je tlak roven p_1 . Pokud vzduch přechází z trubice o průměru S_1 do trubice průměru S_2 , kde $S_1 > S_2$, vzroste jeho rychlost v bodě p_2 na v_2 . Zvýšení rychlosti má

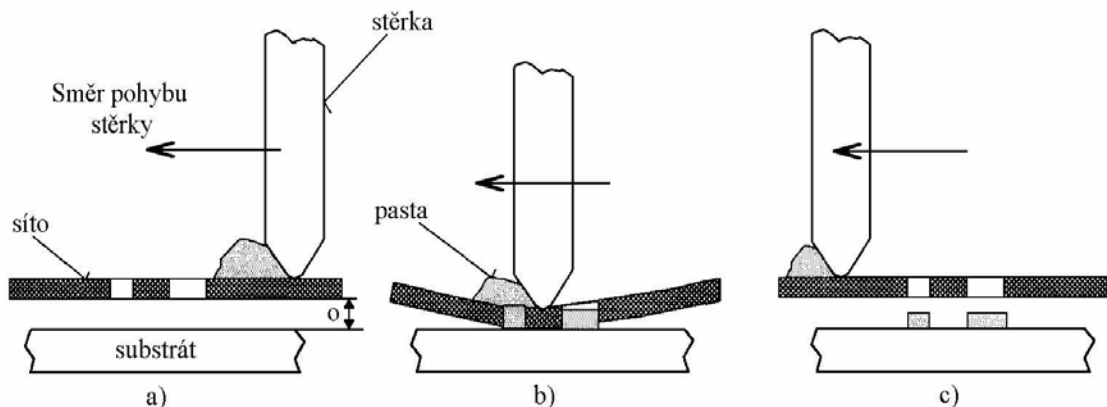
za následek snížení tlaku p_2 oproti atmosférickému tlaku p_3 . Inkoust vložený do bodu s tlakem p_3 je tedy nasáván trubicí v důsledku rozdílu tlaků za předpokladu že $p_2 < p_3$. Inkoust je strhávána proudem vzduchu směrem k jehlové trysce, která jej rozprašuje do okolí. Množství inkoustu nasátého trubicí za jednotku času lze regulovat rozdílem tlaků p_2 a p_3 , tento rozdíl se v praxi reguluje průměrem trubice nebo rychlostí proudění vzduchu.

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

Nevýhodou této metody je určitá nerovnoměrnost nanesené vrstvy při ručním sprejování v důsledku nedokonalosti lidského faktoru. Vzniká také tzv. overspray neboli nanesení části inkoustu mimo efektivní plochu membrány čímž rostou náklady hlavně při použití drahých kovů jako katalyzátoru. Tomu jde do jisté míry zamezit použitím souřadnicového zapisovače (plotter). Další nevýhodou nejen této metody, ale i všech metod kde se používá kapalný inkoust, je bobtnání membrány při kontaktu s inkoustem. To má při vysoušení za následek tvorbu nerovnoměrných vrstev. [11, 13]

2.5.2 Nanášení vrstev pomocí sítotisku

Princip sítotisku je schematicky znázorněn na obr.5. Nad podložkou je ve vhodné vzdálenosti umístěna zamaskovaná síťka. Inkoust se nanese na horní plochu síta a je protlačován otvory v síti stěrkou na podložku. Stěrka při svém pohybu jednak před sebou hrne inkoust a zároveň prohýbá síto. Stěrka tlačí síto do kontaktu s podložkou a tím se přenáší vzor.



Obr. 5: Princip sítotisku [10]

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

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

2.5.3 Nanášení vrstev pomocí štětce

Jedná se o přímé nanášení katalytického inkoustu na povrch vysušené polymerní membrány pomocí štětce (painting) následné sušení vrstvy v peci. Pokud se použije příliš tenká membrána nebo příliš silný nános inkoustu, dojde k značnému pokroucení nanesené části membrány. Pokroucení lze eliminovat speciální vyhřívanou fixturou do které se membrána uchytí. Je vhodné vrstvu začít vysoušet při nižší teplotě, aby se omezilo praskání nánosu a v konečném kroku teplotu zvýšit. [13]

2.5.4 Nanášení vrstev pomocí suchého sprejování

Proces spočívá v nanesení vysušeného katalytického prášku (Pt/C + PTFE + nafion) přímo na membránu pomocí rozprašovače (dry spraying). Ačkoli je přilnavost prášku na membránu dostatečná, následuje lisování membrány s GDL (uhlíkovou tkaninou nebo papírem) pomocí horkého válce (rolling) nebo lisování při zvýšené teplotě pomocí lisu, z důvodu dosažení lepšího elektrického a iontového kontaktu. Pomocí této techniky lze dosáhnout velmi rovnoměrného nánosu katalytické vrstvy s tloušťkou méně než 5 μ m. [13]

2.5.5 Nanášení vrstev metodou decal

Katalytická vrstva se vytvoří nejprve na teflonové fólii (např. pomocí airbrush nebo sítotisku), která slouží dočasně jako nosný substrát. Katalytická vrstva se potom lisováním při teplotě kolem 130°C nechá otisknout na membránu a teflonová fólie se odloupne. Touto metodou se obchází problém bobtnání membrány při styku s tekutinou. V posledním kroku se membrána ponoří do kyseliny sírové H₂SO₄ a následně se propláchne deionizovanou vodou. [13]

2.6 Vodík jako palivo

Vodík je prvním členem periodické tabulky prvků. Jeho atomové jádro tvoří jeden proton a v elektronovém obalu atomu vodíku je jediný elektron.

Výskyt vodíku

Tvoří převážnou část hmoty ve vesmíru. Nesloučený (molekulární i atomární) vodík se vyskytuje v horních vrstvách zemské atmosféry, jeho koncentrace v blízkosti zemského povrchu je mizivá. Je součástí plynů provázejících ropu. Běžně se vodík v přírodě vyskytuje ve formě sloučen na vodu; je také součástí uhlovodíků a jiných organických látek biologického původu. I v některé anorganické látky, vyskytující se v přírodě, obsahují vázaný vodík. [6]

2.6.1 Fyzikálně - chemické vlastnosti

Vodík je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu. Je hořlavý, hoří namodralým plamenem, ale

hoření nepodporuje. Vodík je za normální teploty stabilní, pouze s fluorem se slučuje za pokojové teploty. Je značně reaktivnější při zahřátí, především s kyslíkem a halogeny se slučuje velmi bouřlivě, i když pro spuštění této reakce je nutná inicializace (např. jiskra, která zapálí kyslíko-vodíkový plamen). Zajímavou vlastností vodíku je jeho schopnost „rozpouštět“ se v některých kovech, např. v palladiu nebo platině, které poté fungují jako katalyzátory reakcí. Je to způsobeno tím, že má vodík velmi malé molekuly, které jsou schopny procházet různými materiály.

Vodík tvoří dvouatomové molekuly H_2 , jejichž atomy jsou vzájemně poutány kovalentní vazbou. Mezi-molekulové van der Waalsovy síly jsou velmi malé, protože elektronový systém molekuly je slabě polarizován, molekula nemá dipól a má malou hmotnost. Proto jde vodík velmi těžko zkapalnit a patří mezi tzv. permanentní plyny.

2.6.2 Průmyslová výroba vodíku

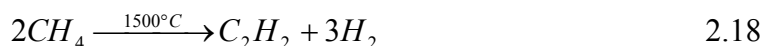
Termické štěpení methanu

Významným zdrojem průmyslové výroby vodíku je methan (CH_4), který se rozkládá při termickém štěpení podle rovnice:

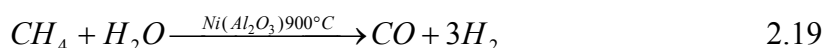


kde vedle H_2 vzniká další důležitý produkt – amorfni uhlík (saze).

Při krakování methanu se část CH_4 spaluje, aby se dosáhlo potřebné teploty a vzniká plynná směs obsahující vodík podle reakce:

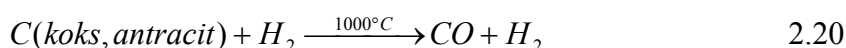


Při teplotě 700 – 1000 °C, případně za přítomnosti katalyzátoru, lze uskutečnit reakci (oxidaci) uhlovodíků s vodní párou, při níž vzniká CO a H_2 . Methan reaguje podle rovnice:

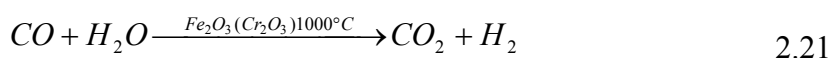


Konverze vodního plynu

Vodní plyn je směs CO + H_2 . Obsahuje 30 – 40 % H_2 . Jeho příprava probíhá podle následující rovnice:



Při konverzi reaguje oxid uhelnatý s vodní párou na přítomnosti katalyzátorů (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) při teplotách 400 – 500 °C (podle účinnosti katalyzátoru) podle rovnice:



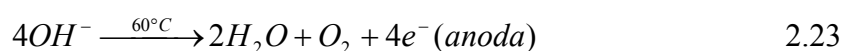
Vzniklý CO_2 se odděluje v plynné fázi vypíráním vodou a roztokem KOH. Zbytky CO a

CO₂ se odstraňuje hydrogenací na niklových katalyzátorech při teplotách 800 – 900 °C, kdy z obou oxidů vzniká methan.

Elektrolýza vody

Proces je vhodný tam, kde je levný zdroj elektrické energie, vyrobené jinak, než v tepelných elektrárnách na fosilní paliva. Samotný proces elektrolýzy má vysokou účinnost 80-100%. Spotřeba elektrické energie je asi 4,3kWh na 1m³ vodíku.

Elektrolýza vody, jejíž vodivost byla zvýšena přidáním elektrolytu (NaOH, KOH), vede k získávání velmi čistého (99,5%) vodíku na katodě a kyslíku na anodě.



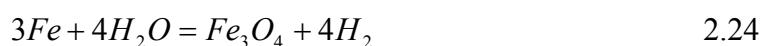
Při elektrolýze HCl nebo roztoku NaCl vzniká na 1 tunu chloru asi 310m³ vodíku.

Koksárenský plyn

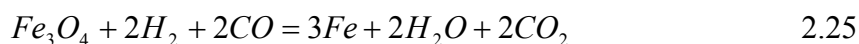
Plyn získaný suchou destilací černého uhlí při výrobě koksu, resp. svítiplynu má obvykle toto přibližné složení : 50% H₂, 25% CH₄, 12% N₂, 8% CO a zbylých 5% jsou těkavé uhlovodíky, CO₂, O₂ a jiné. Tento plyn je dobrým zdrojem vodíku. Ten se oddělí vypíráním, nebo se postupným snižováním teploty až na -200°C nechají zkondenzovat všechny složky plynu a jedinou nezkapalněnou složkou zůstane plynný vodík.

Reakce železa s vodní párou

Je dnes již méně běžnou metodou získávání vodíku. Rozklad vodní páry probíhá za přítomnosti železa – exotermní reakce:



Vzniklý Fe₃O₄ se redukuje (regeneruje) za přítomnosti vodních par na elementární železo – endotermní reakce:



Výsledná rovnice:



Proces je energeticky náročný (výroba redukčního plynu). Na 1 tunu Fe₃O₄ se vyrobí asi 30m³ vodíku za hodinu. Jako zdroj železa se používá vysokoprocenní ruda.

Katalytické termické štěpení amoniaku

Proces je výhodný pro malé výroby se spotřebou vodíku do 50kg/den. Amoniak se rozkládá při teplotě 950°C za přítomnosti platinového nebo niklového katalyzátoru:



Běžně se však amoniak vyrábí naopak syntézou z elementárního dusíku a vodíku. Asi dvě třetiny veškerého ve světě vyráběného vodíku se spotřebovává právě na výrobu NH₃. [3, 8]

2.6.3 Skladování vodíku

Skladování vodíku je zatíženo celou řadou obtíží. Vodík má nízkou hustotu, jeho molekuly jsou velmi malé, proto může difundovat skrz některé materiály (plasty, kovy). Jeho prostupování materiálem navíc způsobuje tzv. *vodíkovou nemoc* – mikroskopické prasklinky v materiálu. V zásadě existují tři techniky skladování vodíku a to podle jeho skupenství (skladování plynného vodíku, kapalného vodíku a skladování ve formě hydridů).

Skladování plynného vodíku

Vodík se skladuje ve vysokotlakých nádobách z nízkouhlíkové oceli bez svaru při tlacích 40-200MPa. Nádoby jsou obvykle v bateriovém uspořádání viz. obr. 6. I přes vysoké náklady na výrobu vysokotlakých nádob a kompresi vodíku je tato metoda nejpoužívanější.



Obr. 6: Bateriové uspořádání nádob na skladování vodíku

Další možností skladování vodíku v plynné formě jsou podzemní úložiště. Obvykle se jedná o vytěžené solné doly, nebo jeskyně zemního plynu. Tlak takto skladovaného vodíku se pohybuje do 11MPa, vyšší se nepoužívá, protože by mohlo dojít k překročení kapilárních sil držících vodu v mikropórech a následnému úniku vodíku.

Skladování kapalného vodíku

Tato metoda je energeticky i finančně velmi náročná. Vodík musí být ochlazen pod teplotu varu (-253°C). Proces ochlazení a komprese přitom znamená ztrátu až 30% energie, uchované v kapalném vodíku. Zvláštní pozornost je třeba věnovat čištění vodíku od zbytkového kyslíku.

V kapalném vodíku, nesmí kvůli nebezpečí výbuchu, překročit koncentrace kyslíku hranici 1ppm.

Kapalný vodík se obvykle skladuje ve vysokotlakých nádržích s tepelnou izolací, nebo v Dewarových nádobách, které jsou vybaveny dvojitou stěnou s vakuovým meziprostorem.

Skladování vodíku v hybridech kovů a alkalických zemin

Skladování vodíku v metalhydridech je založeno na snadné absorpci vodíku určitými materiály při vysokých tlacích. Tyto látky při zahřívání uvolňují jako plyn vodík.

Výhodou této metody skladování je, že vodík se stane součástí chemické struktury látky, proto není zapotřebí vysoký tlak k jeho uchování. Je to nejbezpečnější způsob skladování.

Pevný hydrid lithia je kandidátem na náhradu tlakové nádrže v automobilech. Problém je, že váha celého prvku s hydridem lithia, je 3krát těžší než tlaková vodíková nádrž. Dalším problémem vysoká cena lithia a nutnost jeho regenerace (znovu nasycení vodíkem).

Další metody skladování vodíku

Mezi další metody patří skladování ve formě jiných sloučenin. Např. ve formě amoniaku, methanu, nebo kapalném methanolu, který používají palivové články typu DMFC. [16]

2.7 Kyslík jako oksličovadlo

Kyslík je prvním prvkem skupiny 6B periodické tabulky prvků. Je plynný chemický prvek s velkou elektronegativitou.

Výskyt kyslíku

Kyslík je nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Je součástí atmosféry, kde se volně vyskytuje v dvouatomových (O_2) a tříatomových (O_3 - ozón) molekulách. Častěji se vyskytuje ve formě sloučenin. Voda oceánů, pokrývající 2/3 zemského povrch je složena hmotnostně z 90% z kyslíku. V zemské kůře je kyslík zastoupen ve všech horninách, jeho obsah je odhadován na 50 hmotnostních %. Většina organických sloučenin obsahuje kyslík. Ve vesmíru je jeho koncentrace 1000x menší než koncentrace vodíku.

2.7.1 Fyzikálně – chemické vlastnosti

Elementární kyslík je velmi reaktivní plyn, svou reaktivitou se blíží halogenům. Kyslík je výrazné oxidační činidlo. Oxidačně působí při styku s jinými plynnými látkami (s vodíkem), ale i při styku s kapalnými a pevnými látkami (hoření, koroze). Přímou se slučuje se všemi prvky kromě halogenů, vzácných plynů a některých ušlechtilých kovů. Reakce s kyslíkem jsou exotermické – uvolňují teplo.

V palivovém článku se kyslík obvykle získává ze vzduchu, odpadá tím nutnost jeho

skladování. Nevýhodou tohoto řešení je nečistost kyslíku. Některé typy článků nemusejí dobře snášet kontaminaci oxidem uhličitým nebo oxidem uhelnatým obsaženým ve vzduchu. [3, 8]

2.8 Nikl jako katalyzátor

Výskyt niklu

Nikl je sedmý nejčastěji se vyskytující prvek na Zemi. Vyskytuje se v zemské kůře s četností 99 ppm. V čisté formě se nikl vyskytuje zřídka (ve formě meteoritů dopadnutých na povrch Země). Ve formě sloučenin se vyskytuje jako ruda limonit, garnierit, nikelin a jiných.

2.8.1 Fyzikálně – chemické vlastnosti

Feromagnetický prvek, stříbrobílý, silně lesklý kov. Nikl se dá výborně leštit, je velmi tažný a dá se kovat, svářet a válcovat na plech nebo vytahovat na dráty. Patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Ni^{+2} , existují i sloučeniny Ni^{+1} , zatímco látky obsahující Ni^{+3} jsou nestálé a působí silně oxidačně. Nikl má schopnost pohlcovat velké množství vodíku, proto je vhodný pro použití jako katalyzátor.

Nikl reaguje s oxidem uhelnatým na karbonyl niklu podle rovnice 2.28, čímž ztrácí katalytické vlastnosti. Proto je nutné použít paliva a okysličovač bez CO.



Nikl není vhodný pro použití jako katalyzátor v kyselých elektrolytech, protože toto prostředí na něj působí korozivně. Naopak nikl dobře snáší kontakt s prostředím alkalickým, kde se také používá (alkalické palivové články). Při použití v člancích s polymerní membránou se musí brát ohled na to, zda je membrána kyselého nebo zásaditého charakteru. [8]

2.9 Použití nízkoteplotních palivových článků

2.9.1 Demonstrační projekty použití palivových článků

Vládní podpora palivových článků je kritickým aspektem pro jejich vývoj a komerční využití. Vláda poskytuje finanční prostředky na před – komerční využití a výzkum palivových článků. Mezi největší velmoci zabývající se palivovými články patří Austrálie, Kanada, USA, Čína.

V Evropě je to projekt *CUTE* (Clean Urban Transport for Europe) – do devíti evropských měst (Amsterdam, Barcelona, Hamburg, London, Luxembourg, Madrid, Porto, Stockholm a Stuttgart) byly pro demonstrační účely zavedeny autobusy městské hromadné doprava s pohonem na palivové články. Projekt začal v roce 2003, sponzorem je Evropská komise,

kteřá do něj vložila 18,5 milionů euro. Podobný projekt vznikl v Reykjavíku na Islandu, kde jsou testovány tři autobusy Citaro. Na Islandu byla také otevřena první čerpací stanice na vodík.

Projekt *FEBUSS* je pětiletý program návrhu a vývoje vodíkového, 100kW PEM článku, pro transitní a stacionární aplikace. Hlavním kritériem je minimalizace ceny palivového článku. Projekt začal v roce 2002 podporovaný Evropskou Unií.

Dalších několik autobusů na vodík bylo instalováno v Berlíně, Kopenhágu a Lisabonu. Projekt se nazývá *The Fuel Cells Bus for Berlin, Copenhagen, Lisbon* a je podporován evropskou komisí, několika výrobci palivových článků a dopravními společnostmi.

Dalšími projekty jsou např. *CITYCELL*, *ENERGIE* nebo *CEP (Clean Energy Partnership)*. [5]



Obr. 7: Demonstrační autobus v Madridu – 62 kW PEM od United Technologies Corporation [5]

2.9.2 Palivový článek v automobilech

Nevýhodou spalovacích motorů je jejich zastaralost a neefektivita. Běžné benzinové spalovací motory mají účinnost 15-35%. Navíc při provozu vydávají nadměrný hluk a procesem spalování vznikají toxické plyny, které znečišťují ekosystém. Zásoby fosilních paliv budou za několik desetiletí vyčerpány, nebo budou potřeba nákladnější technologie na jejich získávání z nedostupných míst. To povede k růstu jejich ceny.

To jsou hlavní důvody, proč se všechny světové automobilky zabývají vývojem nových, alternativních pohonů s palivovými články. Podstatě všechny palivové články používané v automobilech jsou typu PEM. Výhodou oproti spalovacím motorům je jejich účinnost. Jediným odpadním produktem je teplo a voda, takže neznečišťují ovzduší.

Problémy spojené s použitím palivového článku v automobilu

Nevýhodou je skladování vodíku, které může být problematické viz. kapitola 2.6.3. Další nevýhodou je velká cena článku, která se odvíjí od ceny katalyzátoru (platiny), technologie jeho deposice a polymerní membrány. Životnost těchto článků je zatím v porovnání se

spalovacími motory také menší, udává se kolem 5000h. Další problém je, že zatím neexistuje systém čerpacích stanic na vodík. Několik demonstračních stanic s vodíkem už existuje (Island). Vzniká voda při nízkých teplotách zmrzne a znemožní tak průběh elektrochemické reakce v palivovém článku.

2.10 Použité měřící a analytické metody

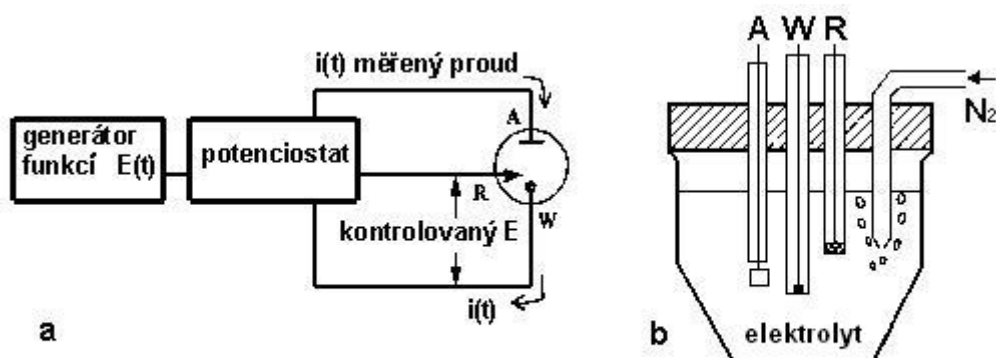
2.10.1 Cyklická voltametrie

Voltametrie je analytická metoda, která se využívá mimo jiné v polarografii pro určování koncentrace cizích látek v roztoku. Princip spočívá v tom, že na elektrody je přiváděn napěťový potenciál, který v roztoku vyvolá oxidační a redukční děje. Dojde k uvolňování elektronů které jsou měřeny jako proud procházející elektrodou. Jde v podstatě o voltampérovou charakteristiku, která se nazývá polarizační křivka

Cyklická voltametrie je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu (pilovitý průběh). Nastavitelné parametry jsou tedy meze napětí a rychlost posuvu potenciálu.

Aby se zajistilo dostatečné promíchání roztoku a dobrá difúze inertního plynu k elektrodě, používá se rotační disková elektroda, na kterou se nanese zkoumaný katalytický materiál.

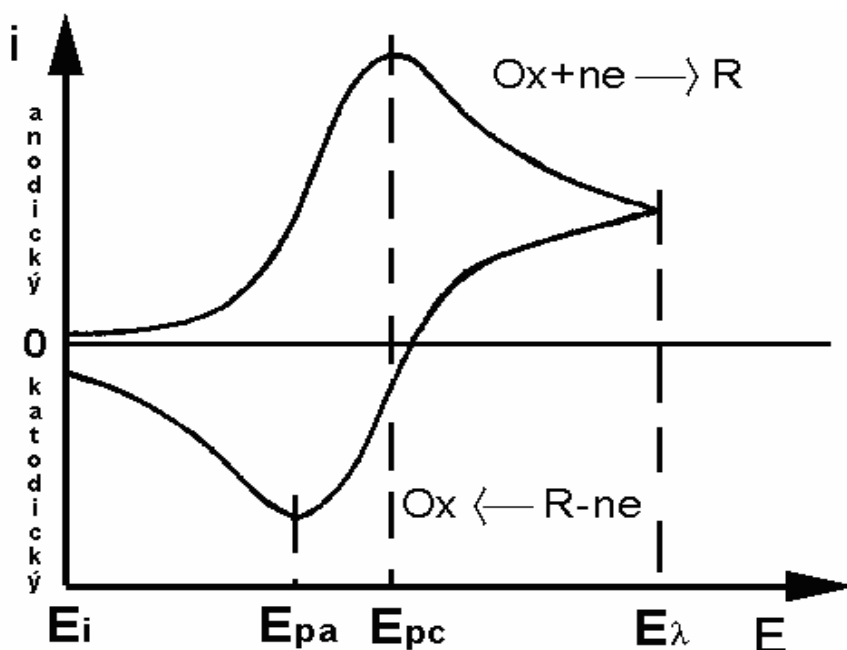
Na obr. 8b je zobrazena nádoba ve které celý proces probíhá. R je označena referenční elektroda (např. Hg-HgO, SCE), ke které se vztahuje měřený potenciál. A je pomocná elektroda na které měříme průtok proudu, jako materiál se obvykle používá platina. W je elektroda pracovní, která je nahrazena rotační diskovou elektrodou na kterou se nanese zkoumaný vzorek. Podle obr.8a je přiveden z generátoru funkcí trojúhelníkový průběh napětí mezi referenční a pracovní elektrodou. Měří se proud protékající pomocnou a pracovní elektrodou.



Obr. 8:a) schéma tříelektrodového zapojení ve voltametrii b) schéma elektrolytické nádoby: W – pracovní

elektroda, A – pomocná elektroda, R – referenční elektroda, N₂ – přívod inertního plynu [9]

Polarizační křivka při cyklické voltametrii je zobrazena na obr. 9. Když elektrický potenciál na elektrodě dosáhne hodnoty, při které se začne forma Ox redukovat, elektrodou začne protékat proud (to platí i pro oxidaci redukované formy R). S rostoucím napětím se stále víc redukuje forma Ox na R. Tím klesá koncentrace oxidované formy v oblasti elektrody a musí se doplňovat difúzí z elektrolytu k elektrodě. S velikostí napětí roste rychlost reakce, ale klíčovým faktorem je stále rostoucí difúzní vrstva, která omezuje transport Ox formy k elektrodě až do doby, kdy je koncentrace Ox formy na elektrodě nulová (E_{pc}). Potom začne proud klesat. Když dosáhne hodnota potenciálu E_{λ} (přepínací potenciál), při kterém se mění směr polarizačního potenciálu, Ox forma se ještě redukuje. Když začne růst anodický proud, redukováná forma R se začne oxidovat a proces probíhá jako při redukci. [9]



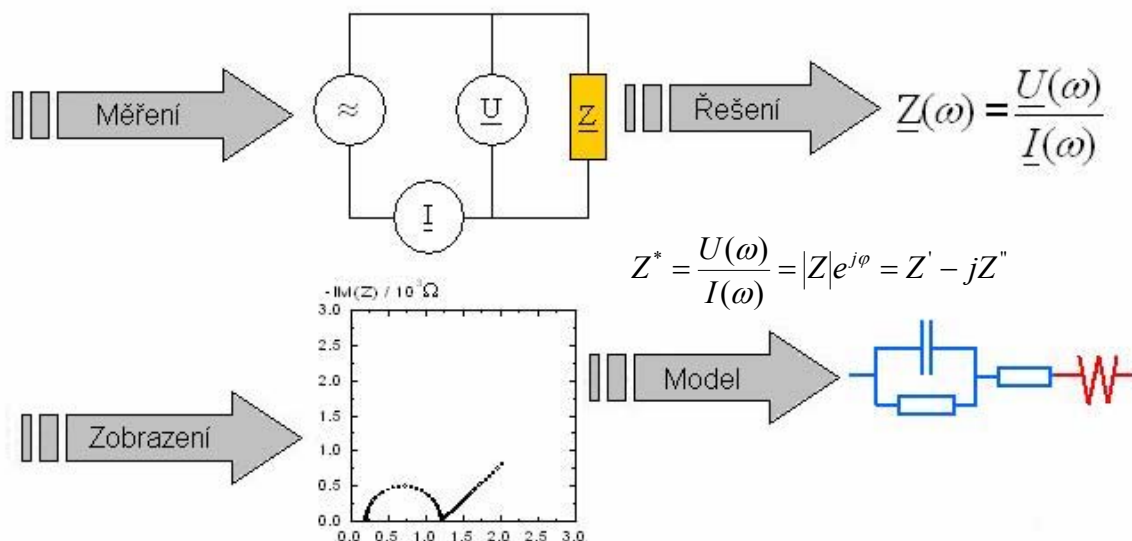
Obr. 9: Polarizační křivka při cyklické voltametrii [9]

2.10.2 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je analytická metoda, která funguje na principu měření impedance v závislosti na frekvenci při konstantním napětí. Pro naše experimenty bylo použito tří elektrodové zapojení podle obr. 8a. Generátor funkcí přivádí na pomocnou elektrodu střídavý proud a měří se napětí mezi referenční a pracovní elektrodou. Ze známých hodnot napětí a proudů se vypočítá impedance pro zadaný frekvenční rozsah.

V elektrochemii je nejdůležitější graf závislosti imaginární složky impedance na složce reálné při změně frekvence. Odtud jde určit hodnota vnitřního a povrchového odporu

elektrody, poréznotnost materiálů nebo při vysokých frekvencích jejich složení a struktura. Vytvoření náhradního schématu probíhá podle obr. 10.



Obr. 10: Postup vytvoření náhradního schématu

K interpretaci těchto informací se používají ekvivalentní schématické obvody viz tab. 2:

Tab. 2: Modely součástek pro ekvivalentní obvody

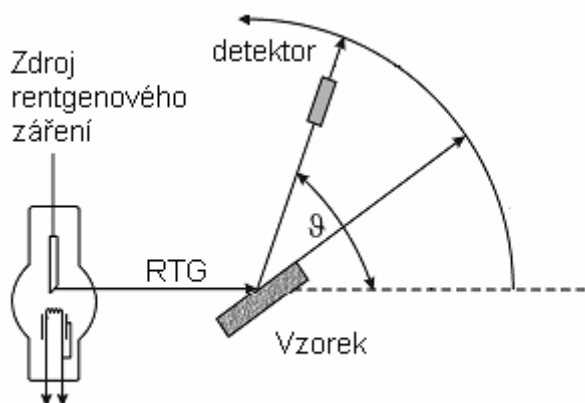
		Vodivost elektrolytu, reakce výměny náboje
		Dielektrický charakter, adsorpce
		Warbergova impedance - Difúze, model pórovitosti
		Neideální kapacita CPE - informace o povrchu a mikrostruktúře
		Vodivost elektrolytu, adsorpce, reakce výměny náboje
		Iontová vodivost, krystalová struktura, výměna náboje

Tab. 3: Hodnoty měrné vodivosti pro různé typy materiálů

Typ vodiče	Materiál	Vodivost (S.m ⁻¹)
Iontové vodiče	Iontové krystaly	$<10^{-16} - 10^{-2}$
	Pevné elektrolyty	$10^{-1} - 10^3$
	Silné kapalné elektrolyty	$10^{-1} - 10^3$
Elektronové vodiče	Kovy	$10^3 - 10^7$
	Polovodiče	$10^{-3} - 10^4$
	Izolanty	$<10^{-10}$

2.10.3 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce je analytická metoda založena na interakci RTG záření s hmotou a jeho odrazu v krystalové mřížce materiálu. Má široké uplatnění při stanovení složení materiálů, měření velikosti krystalů nebo při přesném určení krystalografické orientace látek.

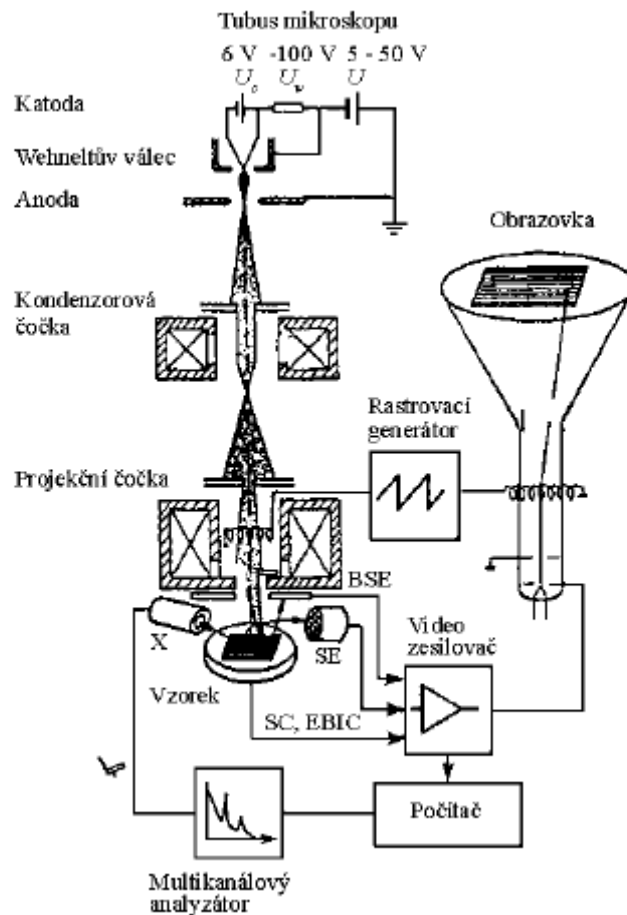


Obr. 11: Princip rentgenového difraktometru

Základní princip jednoduchého RTG difraktometru je znázorněn na obr.10. Do otočného držáku je umístěn vzorek zkoumaného materiálu. Vzorek je osvícen RTG zářením. Difrakované RTG záření je měřeno detektorem, který se pohybuje po kruhové dráze kolem vzorku a snímá intenzitu odraženého záření v závislosti na úhlu natočení vzorku. [18]

2.10.4 Elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronové mikroskopy jsou schopny dosáhnou mnohem většího zvětšení než běžné optické mikroskopy, protože nejsou omezeny vlnovou délkou světla a s ní související difrakcí na rozměrech blízkých se vlnové délce světla. Jsou omezeny jen vlnovou délkou urychlovaných elektronů, která je mnohem menší než u světla.

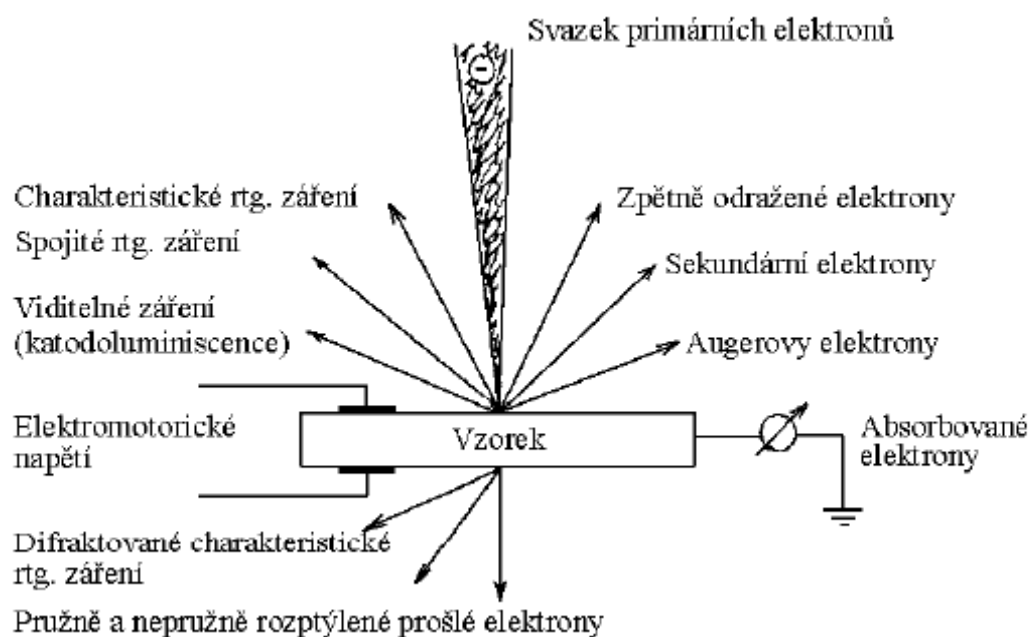


Obr. 12: Princip rastrovacího elektronového mikroskopu [20]

Na obr.12 je zobrazen princip rastrovacího elektronového mikroskopu. Jako zdroj elektronů je použita elektronová tryska (např. přímo žhavená katoda). Elektrony jsou urychleny napětím na potřebnou energii, dále fokusovány a vychylovány elektrickým a magnetickým polem (elektrické a magnetické čočky). Svazek je ostřen na malou kruhovou stopu dopadající na vzorek zkoumané látky. Vše je umístěno ve vakuu. Po interakci elektronového svazku se vzorkem, vznikají signály zobrazené na obr.13.

Pro elektronovou mikroskopii jsou nejdůležitější tyto produkty interakce:

- Sekundární elektrony (SE) – informace o povrchové morfologii
- Odražené elektrony (BSE) – informace o 3D topologii
- Rentgenové záření – charakteristické spektrum RTG záření udává informace o prvkovém složení materiálu.



Obr. 13: Signály vznikající po dopadu elektronového svazku na povrch látky [20]

Odražené a sekundární elektrony jsou od sebe odlišovány podle svojí energie. Teoretická hranice mezi nimi je 50eV, to umožňuje tyto dva typy snímat odděleně. Elektronový svazek pomocí vychylovacích cívek, které jsou ovládány pilovým generátorem, rastruje substrát řádek po řádku až vytvoří kompletní 2D obraz. Tok elektronů tvoří elektrický proud, který je nutné zesílit ve videozesilovači a dále je zobrazen na monitoru, případně zpracován počítačem. [20]

3 Experimentální část

Elektrodové materiály byly připravovány a modifikovány chemickou a mechanickou cestou pro zvýšení porozity uhlíkových materiálů a pro zvýšení katalytických vlastností deponovaných materiálů. Jako katalyzátory byly použity oxidy mikrostrukturovaného oxidu niklu a raney niklu, které jsou známi pro svou vysokou katalytickou účinnost při spalování vodíku. Tyto oxidy byly porovnávány s komerčně vyráběnou a námi vyráběnou platinou. Takto připravené materiály byly měřeny pomocí techniky RDE v tříelektrodovém uspořádání. Důraz byl kladen na metodu hydrodynamickou, kde byla studována změna kinetického proudu řízenou difúzí reakčních látek. Aktivní materiál je připraven nanesením tenkého depozitu na leštěnou uhlíkovou elektrodu v podobě tenkého filmu. Metoda impedanční spektroskopie nám prokázala vysokou porozitu deponovaného elektrodového materiálu. Naměřené výsledky byly zpracovány a vyhodnoceny v této kapitole.

3.1 Měření

Aby bylo možné srovnat vlastnosti niklu s běžně používanou platinou jsou materiály č. 3 a 4 s platinovým katalyzátorem. Materiály č.1 a 2 jsou pro srovnání bez katalyzátoru.

Tab. 4: Přehled měřených materiálů

Označení	Složení	Koncentrace katalyzátoru
materiál č. 1	Vulcan 72C	0wt. %
materiál č. 2	Chezacarb A	0wt. %
materiál č. 3	Vulcan 72C + Pt	10wt. %
materiál č. 4	Chezacarb A + Pt	20wt. %
materiál č. 5	Niklované saze	23wt. %
materiál č. 6	Chezacarb A + Raney Ni	15wt. %
materiál č.7	Chezacarb A + Raney Ni	30wt. %
materiál č. 8	Chezacarb A + Raney Ni	50wt. %

3.1.1 Materiál č. 1 (čistý Cabot Vulcan)

Měření elektrody na kovové síťce

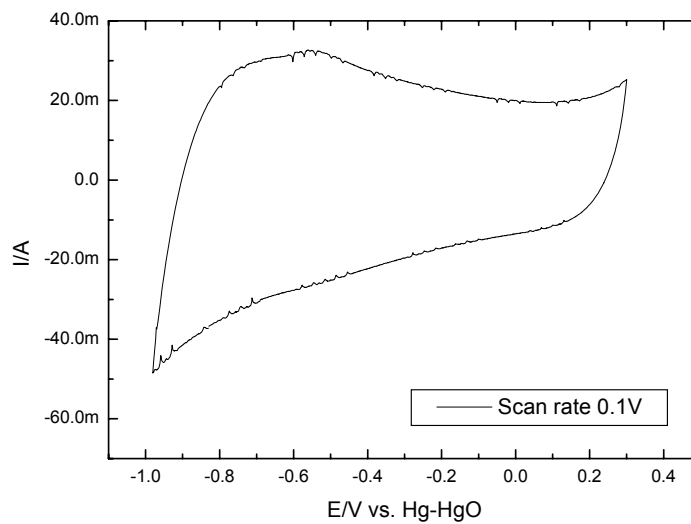
Příprava elektrodové hmoty:

Navážka 100mg uhlíku Vulcanu 72C byla rozdrcena v třecí misce na jemný prášek. Poté byl přidán isopropylalkohol a H₂O v poměru 1:2, v takovém množství, aby vznikla viskózní pasta, a směs byla důkladně promíchána. Nakonec bylo přidáno 7wt.% teflonu a směs byla vystavena působení ultrazvuku po dobu 10min pro homogenizaci elektrodové hmoty.

Příprava elektrody:

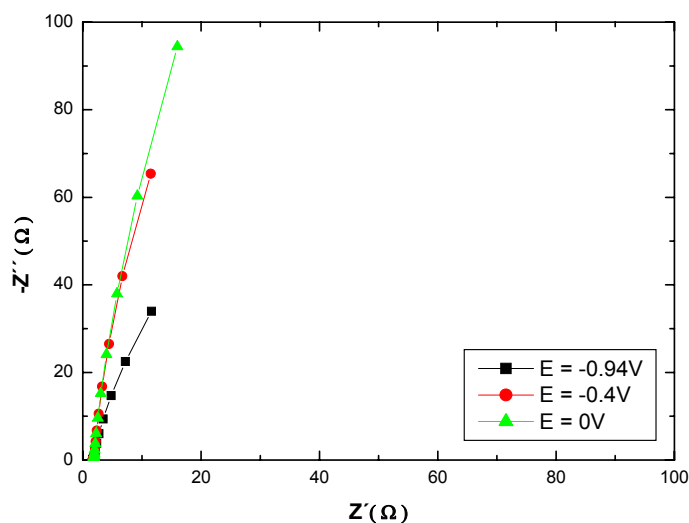
Takto vytvořená pasta byla třerkou nanесena na kovovou tkaninu¹, na plochu o rozměru 1 cm². Poté byla síťka lisována při teplotě 300°C a tlaku 18 kg.cm⁻² po dobu 30 min. Vytvořená elektroda byla měřena v 3 elektrodovém systému v 1M roztoku KOH při bublání vodíku. Naměřené hodnoty jsou zobrazeny na následujících obrázcích.

Výsledky měření:



Obr. 14: CV na 1cm², Vulcan 72C, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

¹ Kovová tkanina - materiál 11300, světle žíhaný, průměr drátu 0,228mm, rozměr oka 0,28x0,29mm



Obr. 15: FRA na 1cm², Vulcan 72C, E vs. Hg-HgO, 1M KOH

3.1.2 Materiál č. 2 (čistý Chezacarb A)

Saze jsou tvořeny elementárním uhlíkem, který má mnohem méně uspořádanou strukturu než např. grafit. Během výrobního procesu se kulové částice sazí agregují do podoby řetězců. Tyto agregáty jsou nejmenšími jednotkami sazí a definují tzv. primární strukturu.

Nejdůležitější vlastností sazí je velikost primárních částic a s tím související velikost povrchu. Platí, že čím menší je velikost primárních částí, tím větší je velikost povrchu, která se zpravidla určuje adsorpcí dusíku. Velikost částic sazí se pohybuje v rozmezí 10 až 100nm, velikost povrchu v rozmezí 20 až 1500m²g⁻¹. [19]

Tab. 5: parametry materiálu CHEZACARB A [19]

měrný povrch adsorpcí dusíku, m ² g ⁻¹	min. 800	Prachové podíly, %	max. 15
jódová adsorpce, mg g ⁻¹	900-1200	Tvrdość granulí průměrná, g	max. 10
DBF adsorpce, ml / 100g	340-420	Tvrdość granulí nejtvrďší, g	max. 20
pH hodnota	6,5-9	Elektrický měrný odpor, ohm.cm	max. 150
Ztráta sušením, %	max. 0,8	Zbytek na síťe 0,045mm, ppm	max. 500
Obsah popela, %	max. 0,9	Sypná hmotnost, g l ⁻¹	min. 115
Obsah síry, %	max. 0,5		

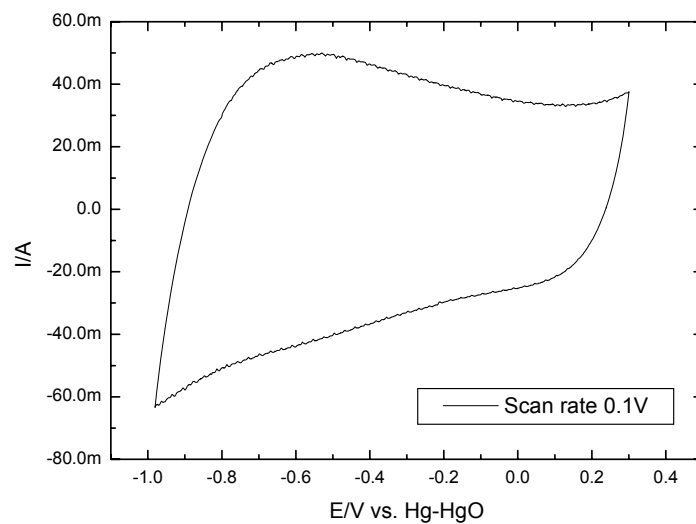
Měření elektrody na kovové síťce

Příprava elektrodové hmoty + příprava elektrody:

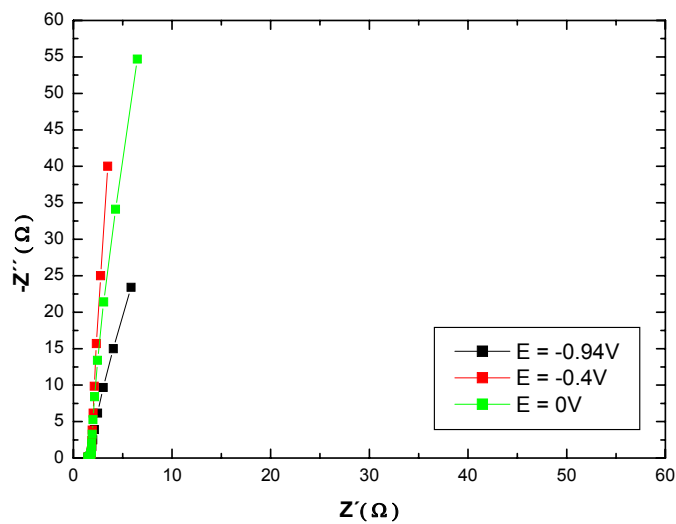
Elektroda byla vytvořena na kovové tkanině stejným způsobem jako předchozí vzorek

(materiál č.1), jako aktivní hmota byl použit Chezacarb A. Opět měřeno v tříelektrodovém systému v 1M roztoku KOH za bubláni vodíku.

Výsledky měření:



Obr. 16: CV na 1cm^2 , Chezacarb A, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H_2



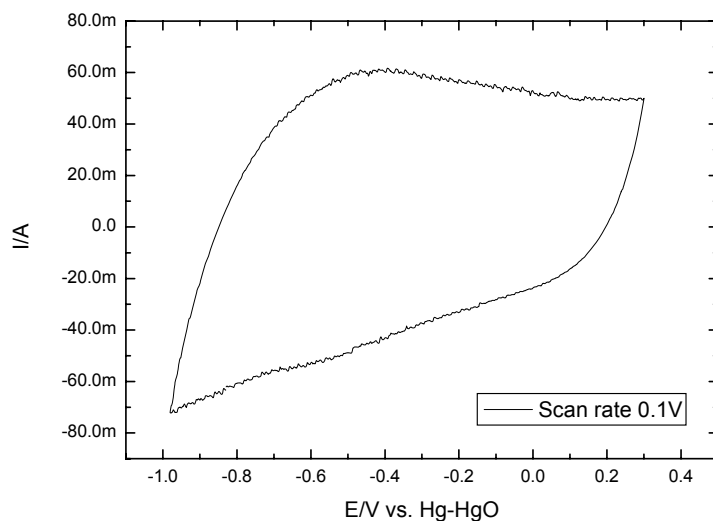
Obr. 17: FRA na 1cm^2 , Chezacarb A, E vs. Hg-HgO, 1M KOH

3.1.3 Materiál č. 3 (Cabot Vulcan + Pt)

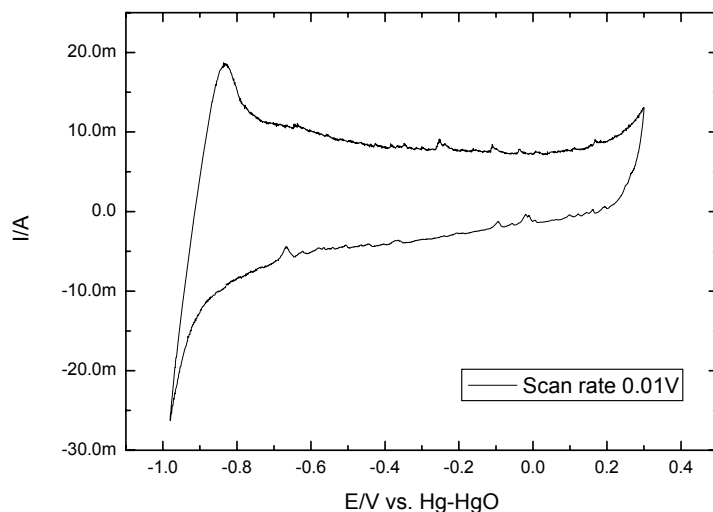
Měření elektrody na kovové tkanině

Příprava elektrodové hmoty + příprava elektrody:

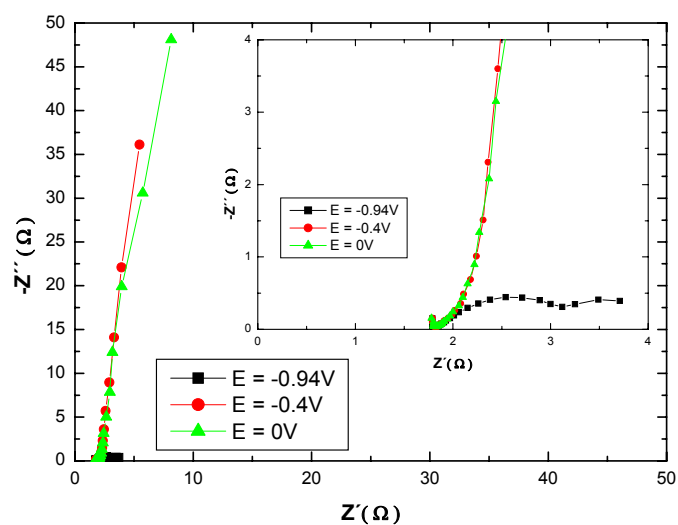
Elektroda byla připravena stejným způsobem jako v předchozím případě. Jako aktivní hmota byl použit žíhaný poplatinovaný Vulcan 72C (10% platiny). Na obr.19 je cyklická voltametrie při pomalejším scan ratu (0,01V), která zobrazuje katalytickou odezvu platiny.



Obr. 18: CV na 1cm², Carbon Vulcan + Pt, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

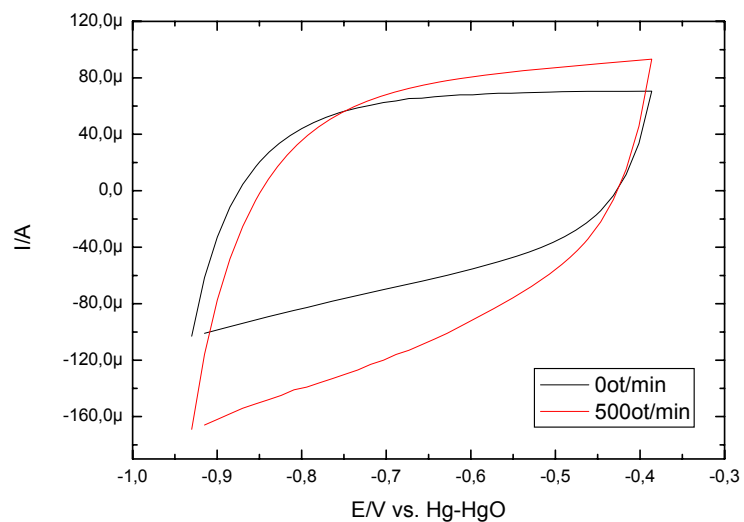


Obr. 19: CV na 1cm², Vulcan 72C + 10%Pt, scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H₂

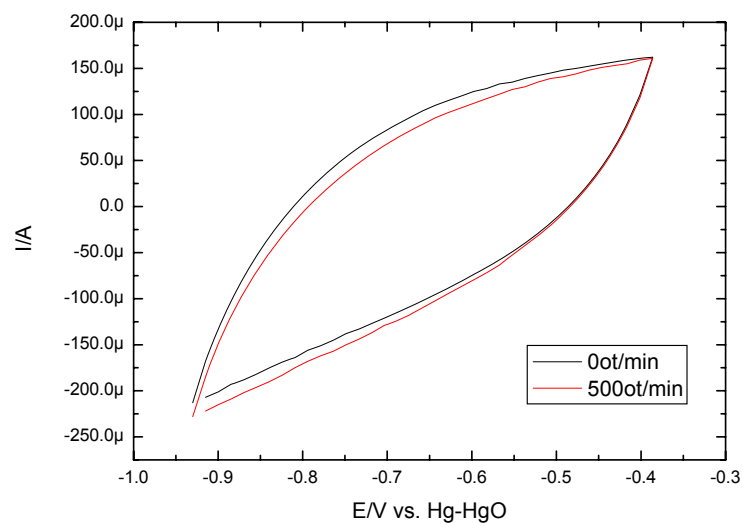


Obr. 20: FRA na síťkové elektrodě 1cm², Carbon Vulcan + Pt, E vs. Hg-HgO, 1M KOH

Měření na rotační diskové elektrodě (RDE)



Obr. 21: CV na RDE, Vulcan 72C + 10%Pt, scan rate 0,1V, 1M KOH, Dusík



Obr. 22: CV na RDE, Vulcan 72C + 10%Pt, scan rate 0,1V, 1M KOH, Vodík

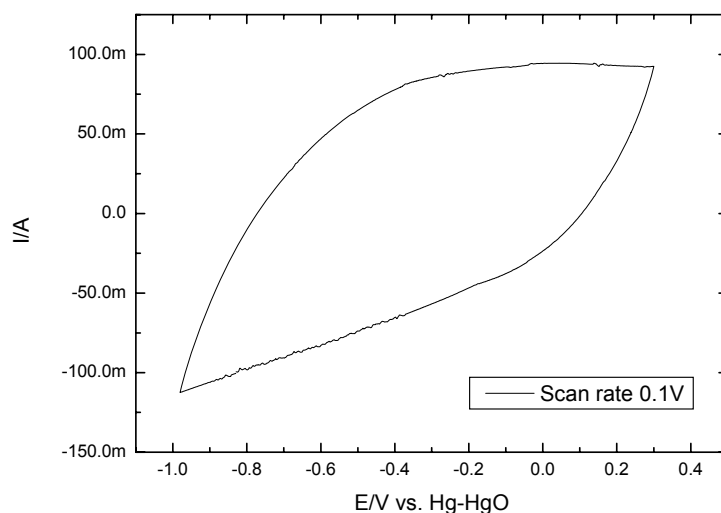
3.1.4 Materiál č. 4 (Chezacarb A + Pt)

Měření elektrody na kovové tkanině

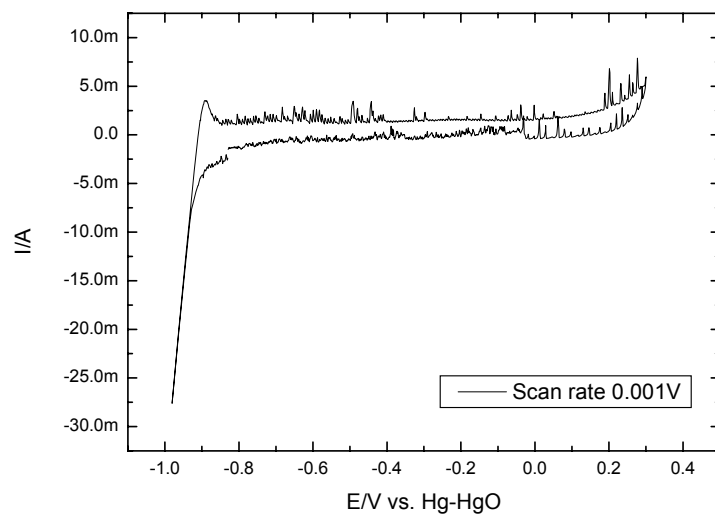
Příprava elektrodové hmoty + příprava elektrody:

Příprava elektrody viz. předchozí materiály. Jako aktivní hmota byl použit poplatinovaný chezacarb A s přidavkem platiny (20% Pt).

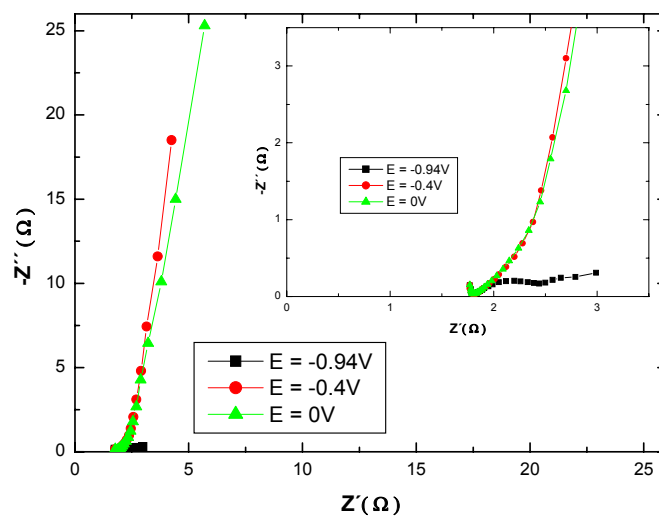
Výsledky měření:



Obr. 23: CV na 1cm², Chezacarb A + 20%Pt, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

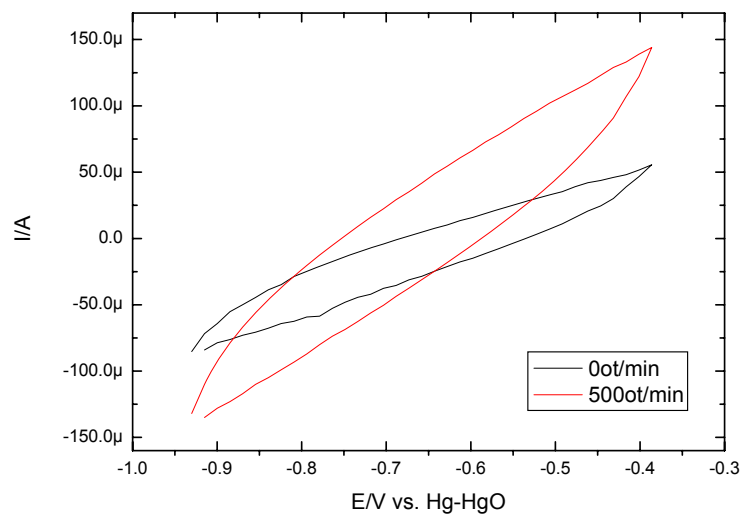


Obr. 24: CV na 1cm^2 , Chezacarb A + 20%Pt, scan rate 0,001V, 1M KOH, bubláno H_2

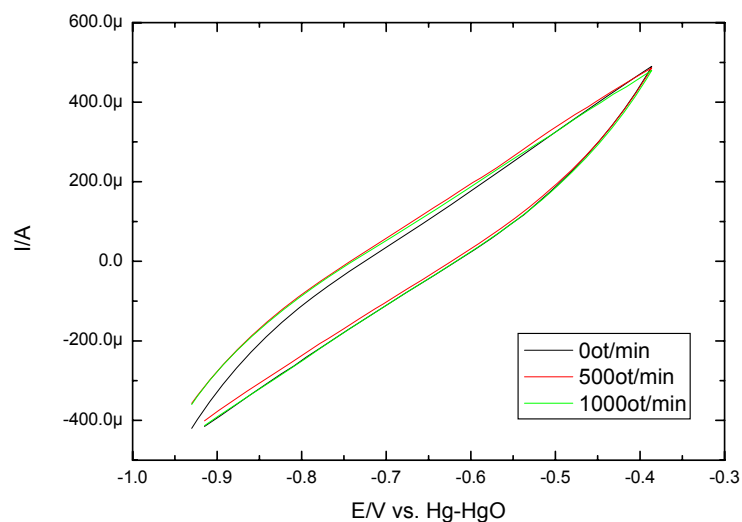


Obr. 25: FRA na 1cm^2 , Chezacarb A + 20%Pt, E vs. Hg-HgO, 1M KOH

Měření na rotační diskové elektrodě (RDE)



Obr. 26: CV na RDE, Chezacarb A + 20%Pt, scan rate 0,1V, 1M KOH, Dusík



Obr. 27: CV na RDE, Chezacarb A + Pt, scan rate 0,1V, 1M KOH, Vodík

Při porovnání CV za přítomnosti dusíku a vodíku je vidět výraznější odezva na platinu. Z neznámých důvodů nemá vliv rychlost otáčení RDE na velikost proudu. Téhož problému se projevoval i u dalších vzorků.

3.1.5 Materiál č. 5 (niklované saze)

Příprava uhlíkového materiálu dopovaného niklem

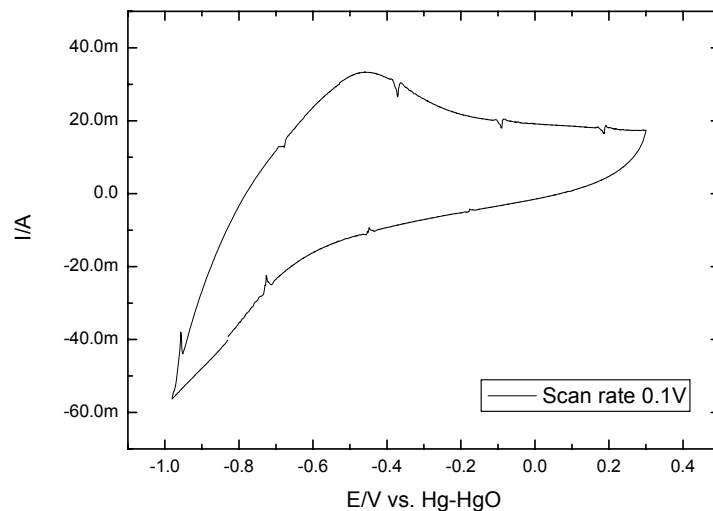
- 250 ml roztoku $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 20 g/l = 5 g do 250 ml destilované vody
- 250 ml roztoku $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 10 g/l = 2,5 g na 250 ml destilované vody
- 250 ml roztoku $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 10 g/l = 2,5 g na 250 ml destilované vody
- 1,5 g Vulcan Cabot
- 0,5 g expandovaný grafit

Roztoky chemikálií byly smíchány dohromady. Za stálého míchání byly zahřány na 92° C a do zahřátého roztoku ponořena odmaštěná pozinkovaná síťka. Poté byl přidán uhlík (Vulcan Cabot i expandovaný grafit) a vše mícháno po dobu jedné hodiny při teplotě 92 °C. Nikl se při vylučování ze síranu záporně polarizuje a spojuje se s uhlíkem. Po vychladnutí a odstátí byla provedena dekantace, filtrace a vysušení

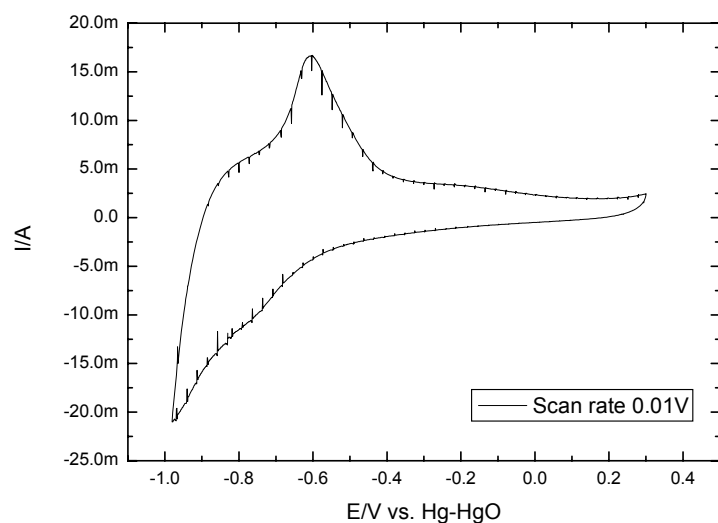
Měření na kovové tkanině - elektroda č. 1 (material č. 5)

Příprava elektrody:

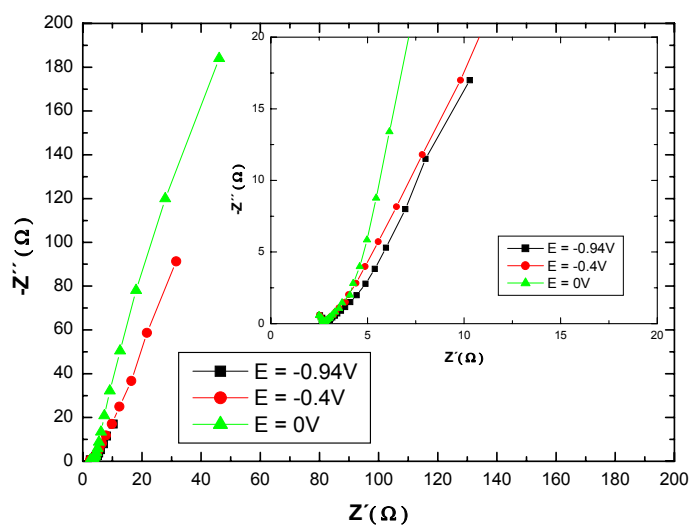
Z výše uvedené aktivní hmoty byla vytvořena pasta, stejným způsobem, jako u předchozích vzorků. Pasta byla třetkou nanesena na kovovou tkaninu na rozměr 1cm² a lisována při teplotě 300°C, tlaku 18kg.cm⁻², po dobu 30min. Působením teploty a tlaku se nikl roztavil a vytvořil na povrchu taveninu, která omezovala difúzní procesy.



Obr. 28: CV na 1cm² (elektroda č. 1), Niklované saze , scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂



Obr. 29: CV na 1cm^2 (elektroda č. 1), Niklované saze , scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H_2



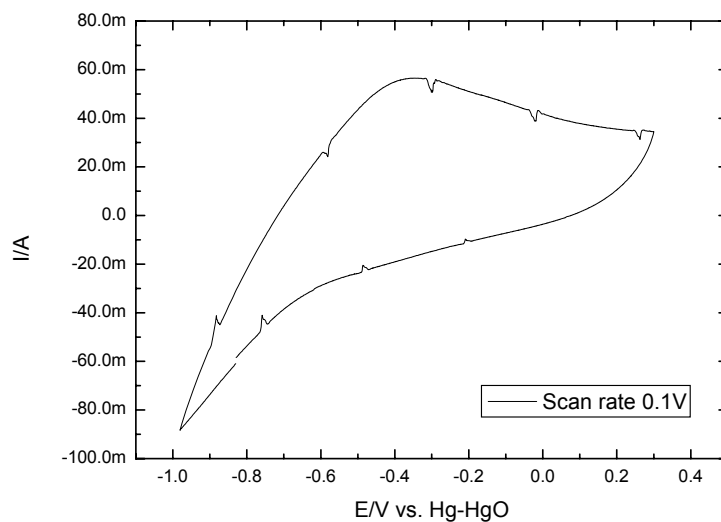
Obr. 30: FRA na 1cm^2 (elektroda č. 1), Niklované saze , E vs. Hg-HgO, 1M KOH

Měření na síťkové elektrodě - elektroda č. 2 (materiál č. 5)

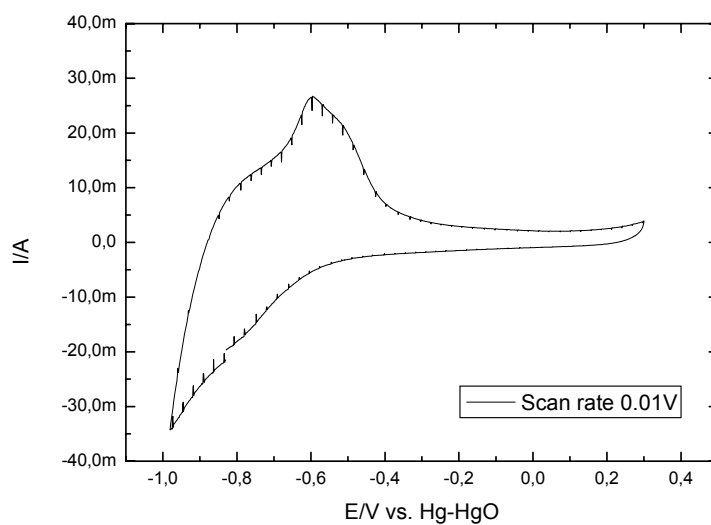
Druhá elektroda byla připravena stejně jako elektroda č. 1 s tím rozdílem, že teplota při lisování byla 200°C , aby se zamezilo roztavení niklu. Přesto se část niklu roztavila. Proto je

vhodnější k prozkoumání jeho vlastností RDE, která se vysušuje při 80°C.

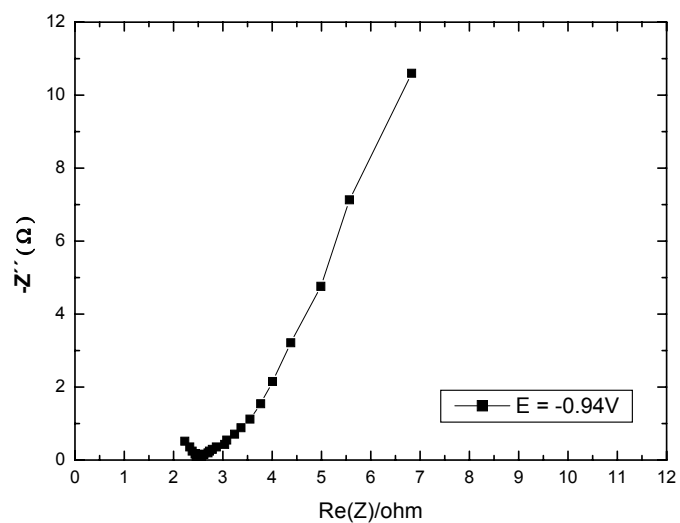
Výsledky měření:



Obr. 31: CV na 1cm² (elektroda č. 2), Niklované saze , scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

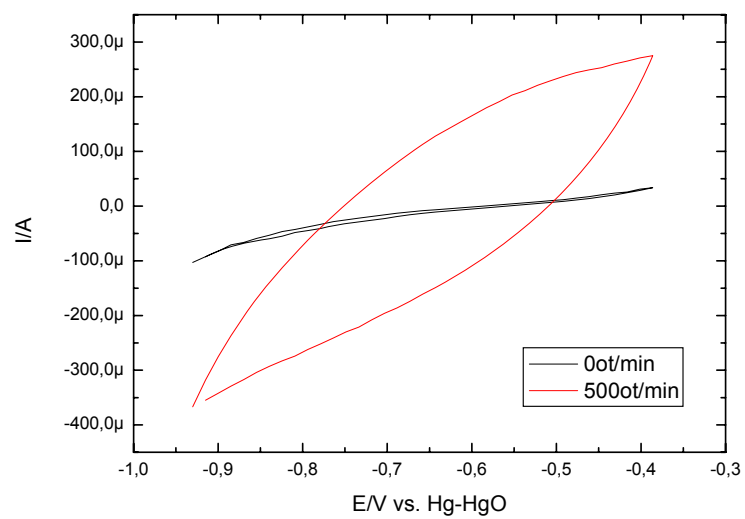


Obr. 32: CV na 1cm² (elektroda č. 2), Niklované saze , scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H₂

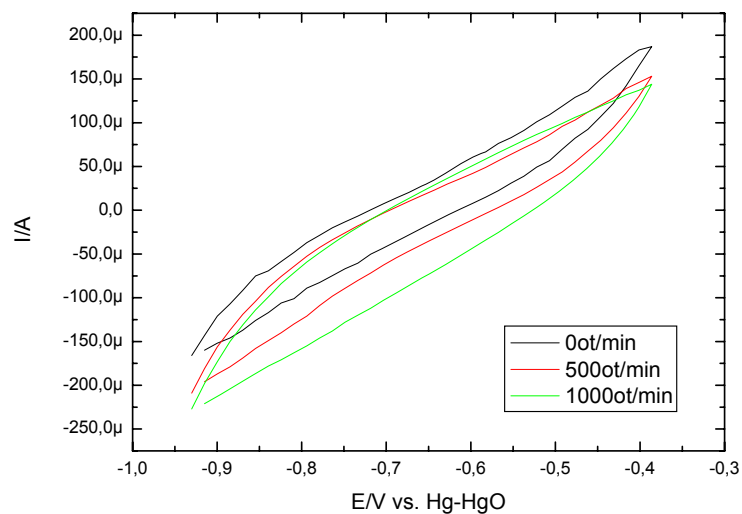


Obr. 33: FRA na 1cm^2 (elektroda č. 2), Niklované saze, E vs. Hg-HgO, 1M KOH

Měření na rotační diskové elektrodě (RDE)



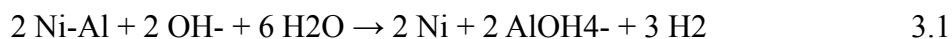
Obr. 34: CV na RDE, Niklované saze, scan rate 0,1V, 1M KOH, Dusík



Obr. 35: CV na RDE, Niklované saze, scan rate 0,1V, 1M KOH, Vodík

3.1.6 Materiál č. 6 (Chezacarb A + Raney Ni 15%)

Raney Ni má specifickou měrnou plochu 50-100 m² .g⁻¹. Byl připraven chemickou syntézou v alkalickém prostředí podle rovnice 3.1.

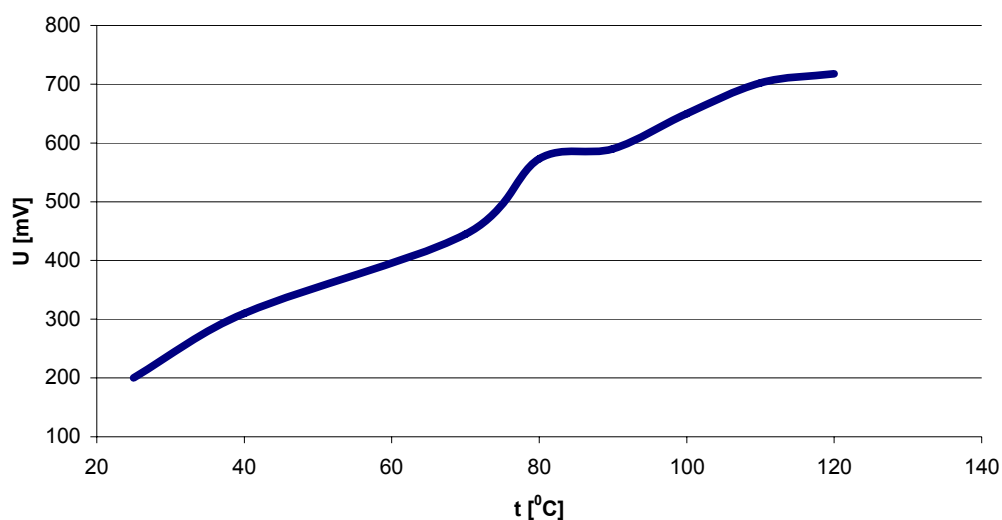


Postup aktivace

1. Nasycený roztok hydroxidu draselného byl připraven za stálého míchání 100 ml H₂O, do které bylo přisypáváno 178,33g KOH.
2. Do nasyceného roztoku hydroxidu draselného bylo přidáno 160 mg Raney Ni.
3. Směs Raney Ni a roztoku hydroxidu draselného byla ohřívána a zároveň probublávána vodíkem. V měřící cele byla použita platinová elektroda proti kalomelové. Nárůst napětí a teploty byl zaznamenán (viz. tab. 6 a obr.36).

Tab. 6: Hodnoty napětí závislé na teplotě

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



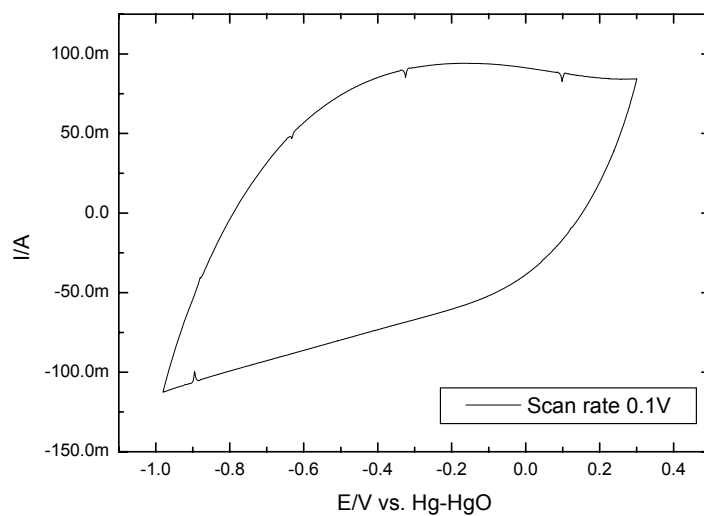
Obr. 36: Grafické znázornění závislosti napětí na teplotě pro ohřev směsi s Raney Ni

Měření na kovové tkanině

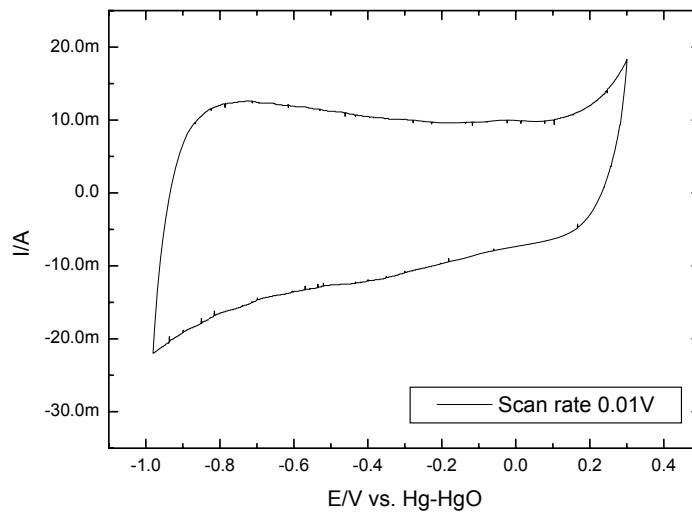
Příprava elektrodové hmoty:

Navážka 85mg Chazacarb A byla rozdrcena v třecí misce, odděleně bylo rozdrceno 15mg Raney Ni. Produkty byly smíchány, byla přidána voda a ethanol v poměru 2:1, aby vznikla pasta. Nakonec bylo přidáno 7wt% teflonu a směs byla vystavena působení ultrazvuku po dobu 10min pro homogenizaci směsi. K výrobě elektrody byl použit stejný postup jako u předchozích vzorků.

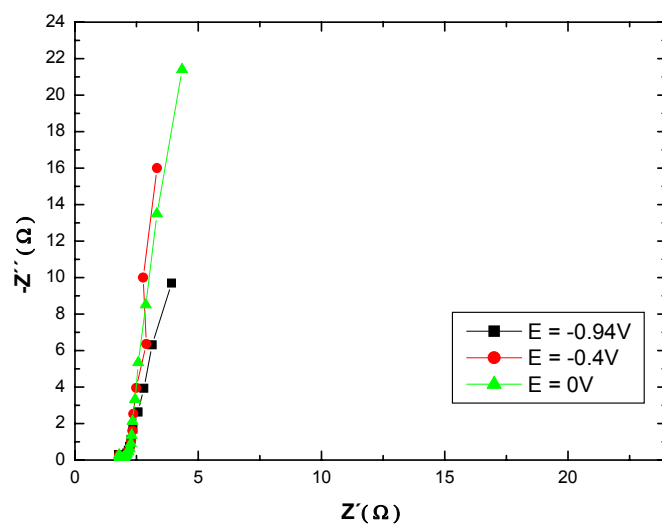
Výsledky měření:



Obr. 37: CV na 1cm^2 , Chezacarb A + 15% Raney Ni , scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H_2

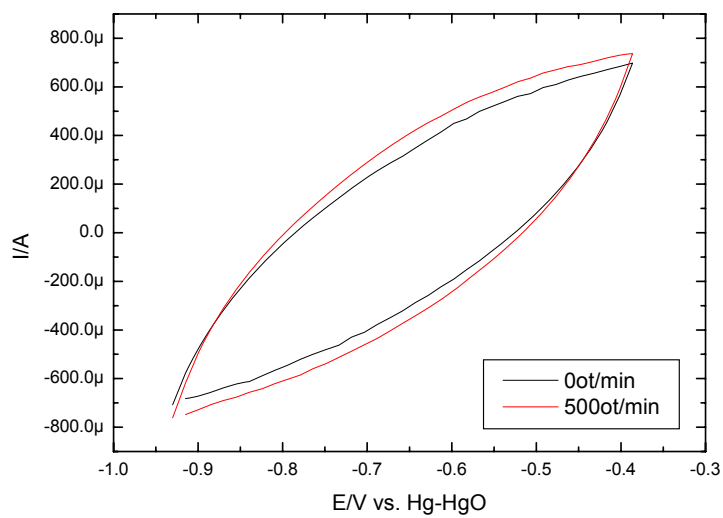


Obr. 38: CV na 1cm^2 , Chezacarb A + 15wt.% Raney Ni , scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H_2

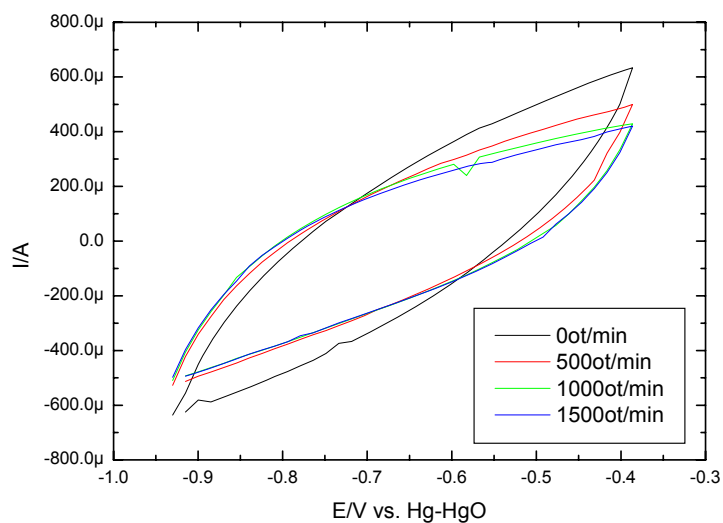


Obr. 39: FRA na 1 cm^2 , Chezacarb A + 15% Raney Ni , E vs. Hg-HgO, 1M KOH, bubláno H_2

Měření na rotační diskové elektrodě



Obr. 40: CV na RDE, Chezacarb A + 15%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, Dusík



Obr. 41: CV na RDE, Chezacarb A + 15%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, Vodík

3.1.7 Materiál č. 7 (Chezacarb A + Raney Ni 30%)

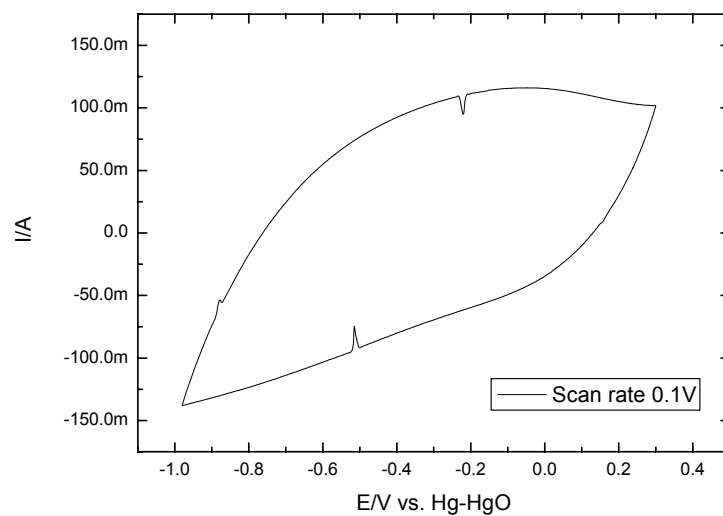
Příprava elektrodového materiálu:

Navážka 1g Raneyova niklu byla rozdrcena v třecí misce na jemný prášek. Odděleně bylo rozdrceno v třecí misce 2,33g Chezacarbu A. Vzniklé produkty byly smíchány. Poté byl přidán isopropylalkohol a H₂O v poměru 1:2 v takovém množství, aby vznikla viskózní pasta. Do vzniklé pasty bylo přidáno 7wt.% teflonu a směs byla vystavena působení ultrazvuku po dobu 10min pro homogenizaci směsi. Elektroda byla vytvořena viz. předchozí kapitoly.

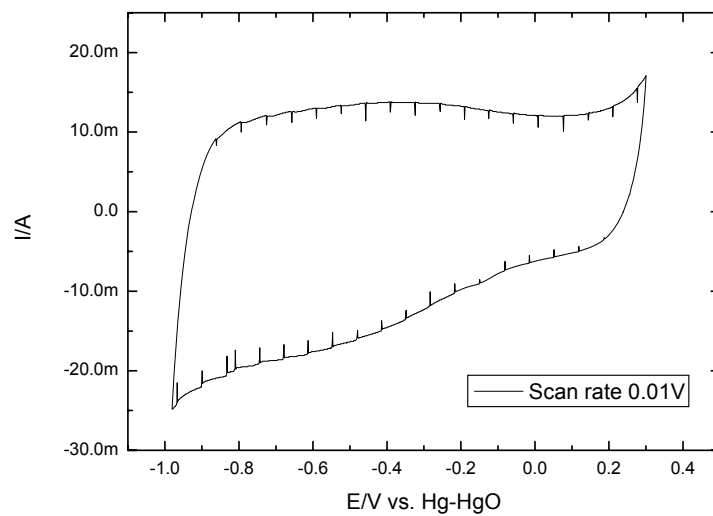
Měření elektrody na kovové tkanině - elektroda č. 1. (materiál č. 7)

Na první elektrodu byl nejprve přiveden kladný potenciál, který způsobil odstranění oxidové vrstvy, v důsledku čehož se roztok KOH zbarvil. Odstraněním oxidové vrstvy se raney nikl aktivoval.

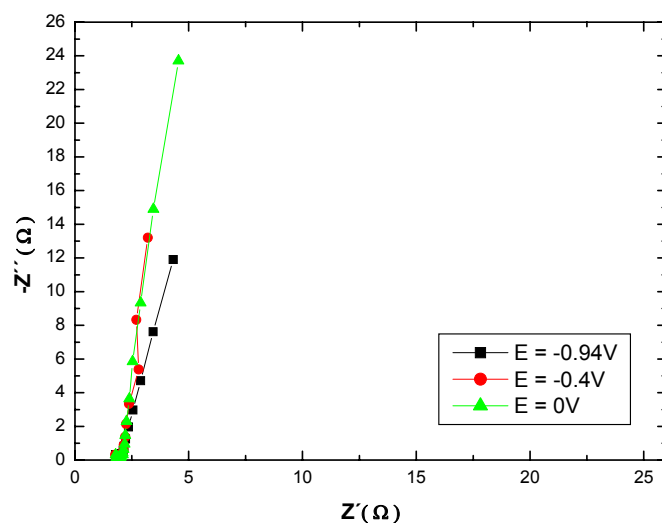
Výsledky měření:



Obr. 42: CV na 1cm^2 (elektroda č. 1), Chezacarb A + 30%Raney Ni , scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H_2



Obr. 43: CV na 1cm^2 (elektroda č. 1), Chezacarb A + 30%Raney Ni, scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H_2

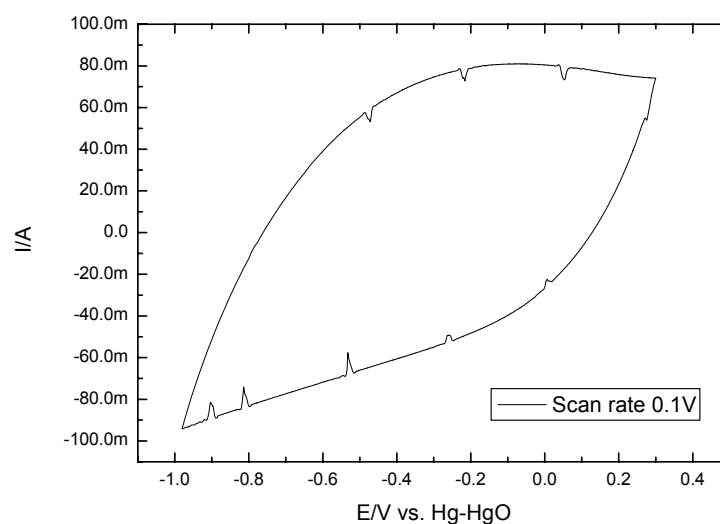


Obr. 44: FRA na 1cm^2 (elektroda č. 1), Chezacarb A + 30%Raney Ni , E vs. Hg-HgO, 1M KOH, bubláno H_2

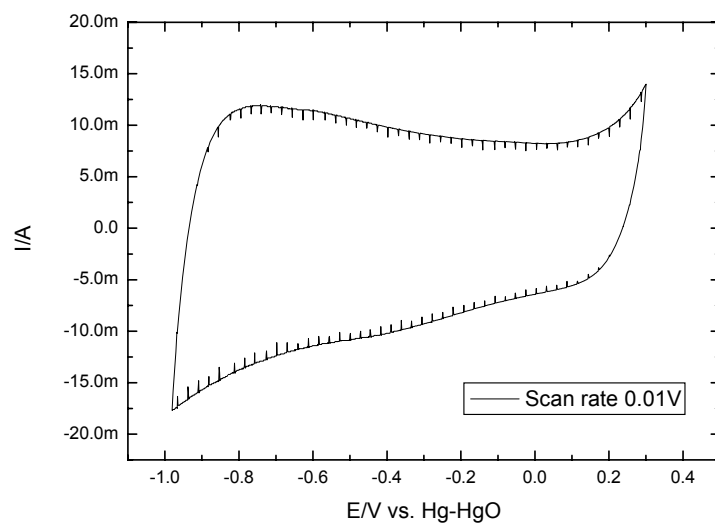
Měření na kovové tkanině - elektroda č. 2. (materiál č. 7)

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

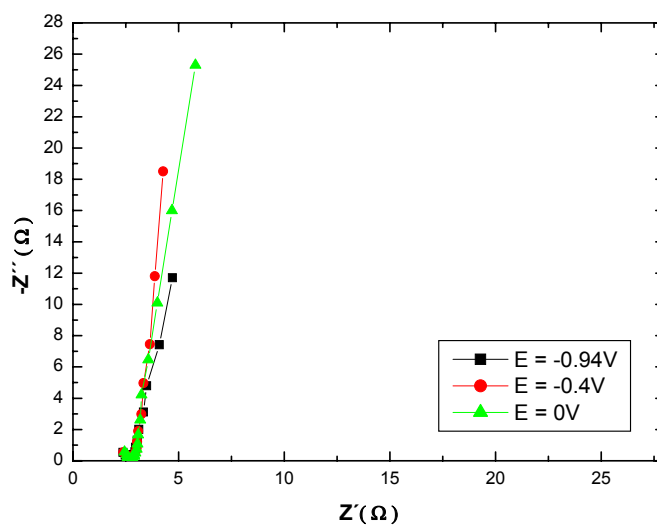
Výsledky měření:



Obr. 45: CV na 1cm^2 (elektroda č. 2), Chezacarb A + 30%Raney Ni , scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H_2

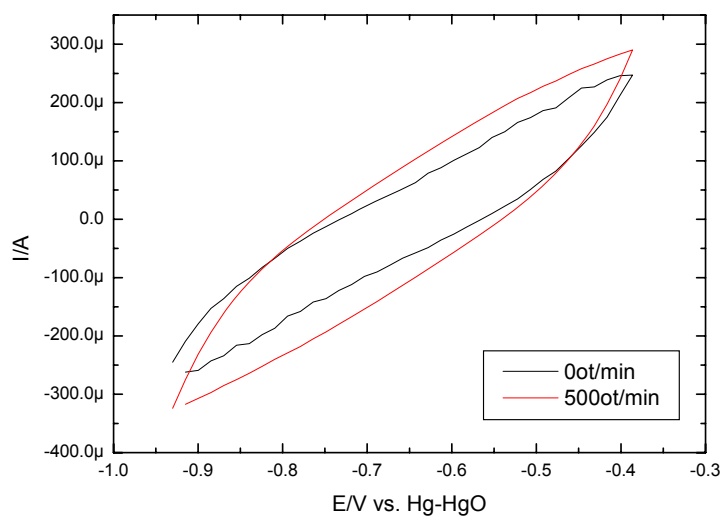


Obr. 46: CV na 1 cm^2 (elektroda č. 2), Chezacarb A + 30% Raney Ni , scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H_2

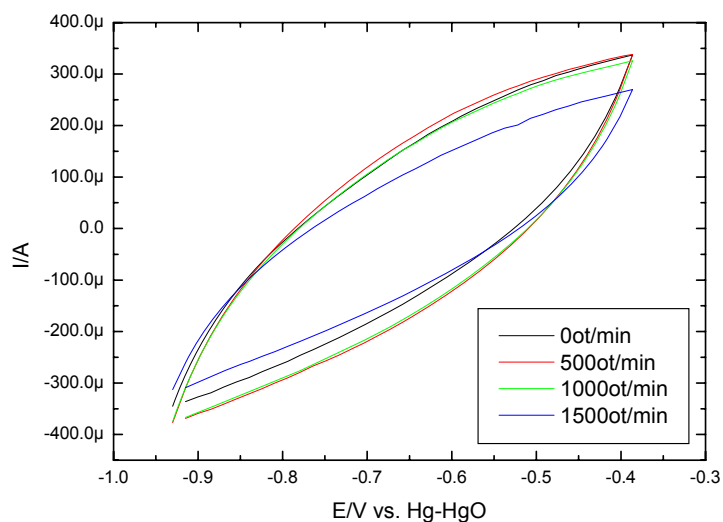


Obr. 47: FRA na 1 cm^2 (elektroda č. 2), Chezacarb A + 30%Raney Ni , E vs. Hg-HgO, 1M KOH, bubláno H_2

Měření na rotační diskové elektrodě (RDE)



Obr. 48: CV na RDE, Chezacarb A + 30%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, Dusík



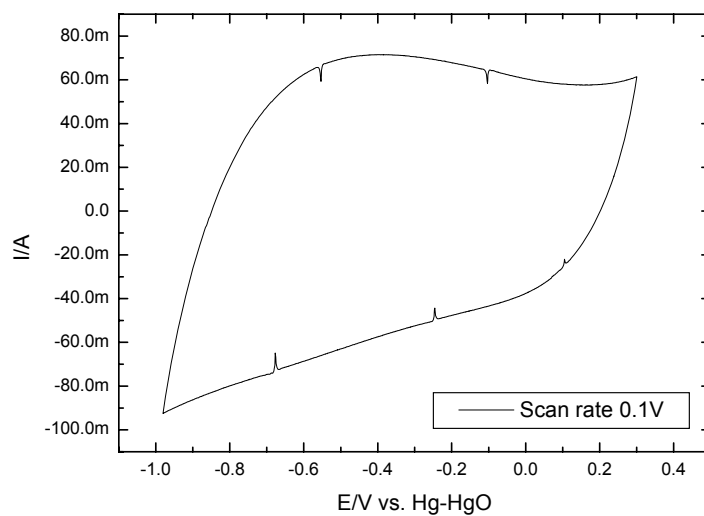
Obr. 49: CV na RDE, Chezacarb A + 30%Raney Ni, scan rate 0,1V, 1M KOH, Vodík

3.1.8 Materiál č. 8 (Chezacarb A + Raney Ni 50%)

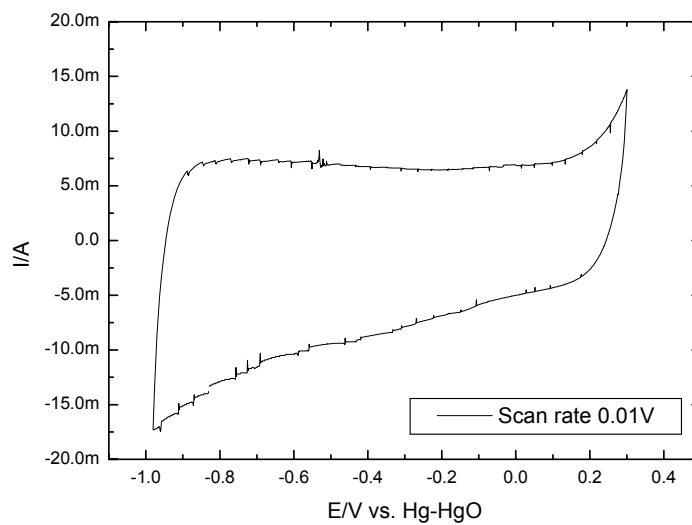
Měření na kovové tkanině

Příprava elektrody viz. materiál č. 6. Poměr Raneyova niklu byl 50%.

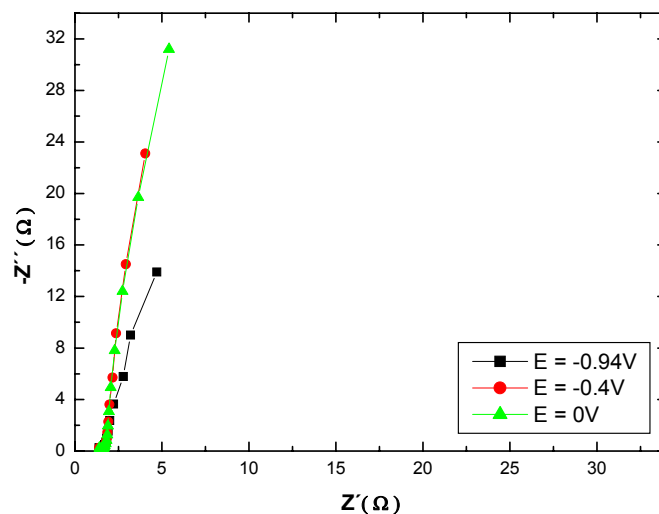
Výsledky měření:



Obr. 50: CV na 1cm^2 , Chezacarb A + 50% Raney Ni , scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂



Obr. 51: CV na 1cm^2 , Chezacarb A + 50% Raney Ni , scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H₂

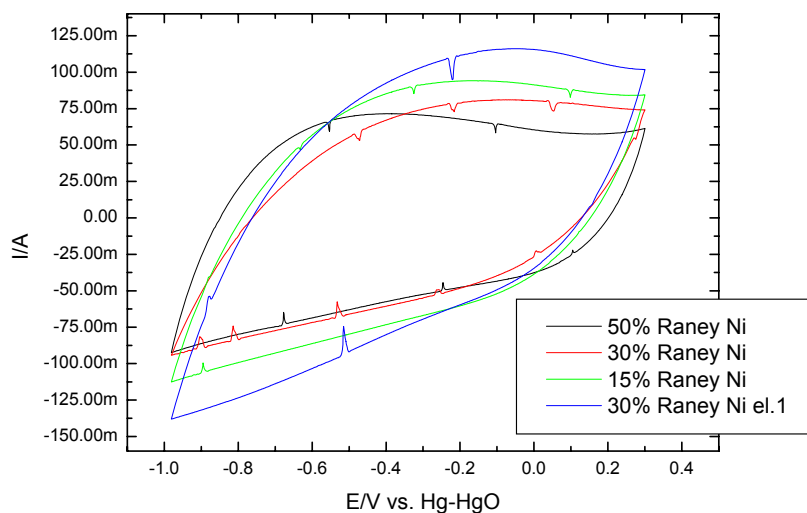


Obr. 52: FRA na 1 cm^2 , Chezacarb A + 50% Raney Ni , E vs. Hg-HgO, 1M KOH, bubláno H_2

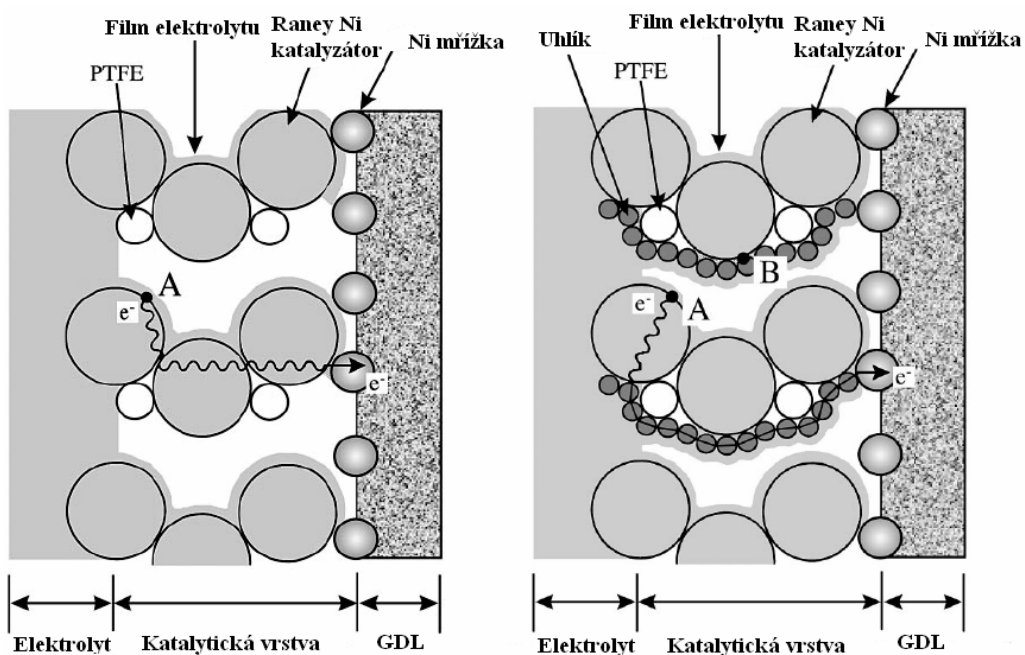
3.2 Porovnání naměřených hodnot a zhodnocení

Porovnání různých koncentrací raneyova niklu

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

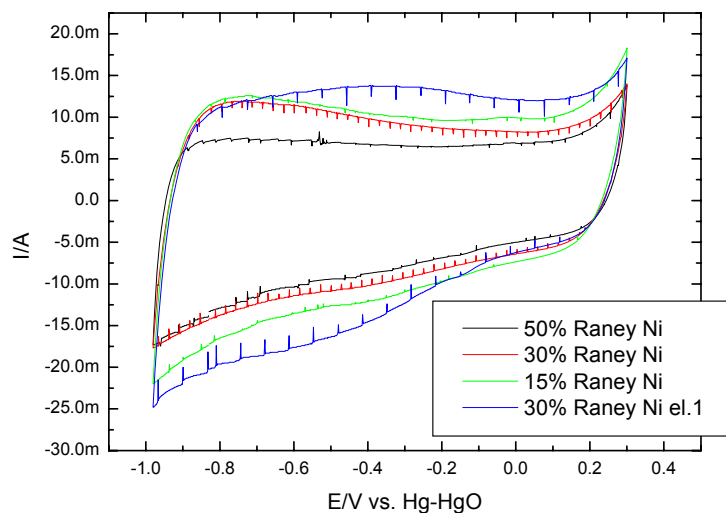


Obr. 53: CV na 1 cm^2 , porovnání změny koncentrace niklu, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H_2



Obr. 54: Schéma elektrody s Raney Ni, vlevo bez přidavku uhlíku, vpravo s uhlíkem

Strukturu elektrody s Raney niklem zobrazuje obr.54. Výkon elektrody se zvyšuje s rostoucím množstvím příměsí uhlíkových částí (Chezacarb A) po určitou hodnotu, kde uhlíkový materiál začne měnit porózní strukturu elektrody a výkon lehce klesá.



Obr. 55: CV na 1cm^2 , porovnání změny koncentrace niklu, scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H_2

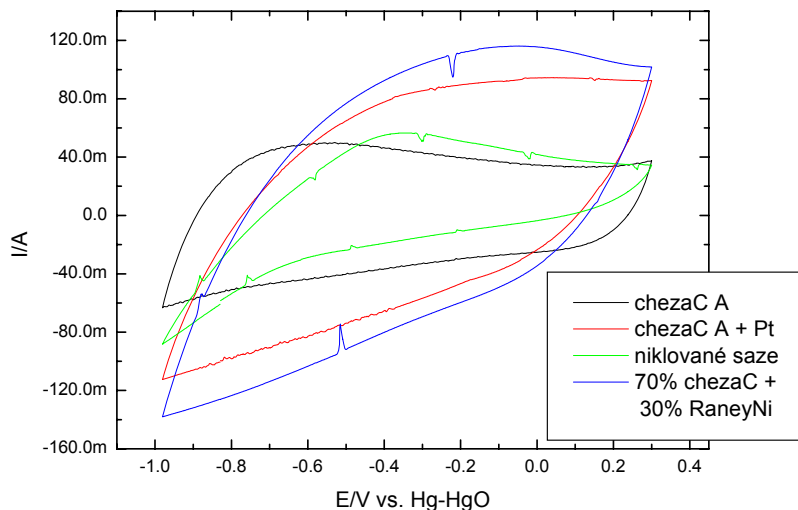
Na obr.55 je zobrazena cyklická voltametrie pro různé koncentrace niklu, která při pomalejším ratingu lépe vystihuje oxidaci vodíku na anodě. Je vidět, že nejrychleji probíhá oxidace na elektrodě s 50% raneyova niklu, protože křivka má nejstrmější náběh. Tato elektroda je však značně omezena malou porozitou materiálu, proto proud elektrodou dosahuje nejmenších hodnot. Nejlepší poměr porózy a katalytické aktivity bylo dosaženo u elektrody s 15% obsahem niklu.

Na **rotační diskové elektrodě** se potvrdilo, že směs s 15% obsahem niklu má nejlepší porozitu. Tento materiál však reaguje pouze minimálně na změnu plynu v KOH, proto nemá nejvhodnější katalytické vlastnosti pro oxidaci vodíku na anodě. Dostatečná reakce na vodík nebyla detekována ani pro vyšší koncentrace raney Ni v hmotě.

Elektroda s 30% raneyova niklu (el.1) byla aktivována kladným napětím přímo v elektrolytu. To způsobilo odstranění oxidované vrstvy čímž se katalytická aktivita značně zvýšila což vidět i na obr.53.

Porovnání s platinou a čistým uhlíkem

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



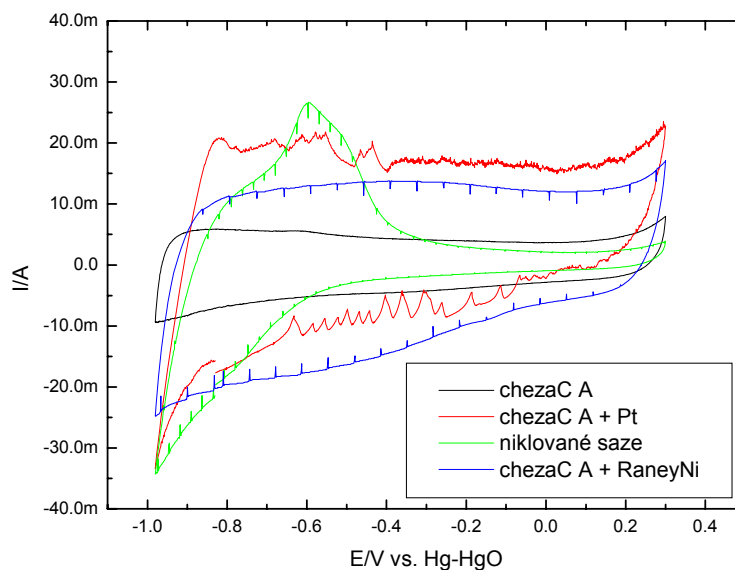
Obr. 56: CV na 1cm², porovnání materiálů, scan rate 0,1V, 1M KOH, bubláno H₂

Obr.56 porovnává některé vybrané materiály s elektrodou na bázi raneyova niklu, která byla aktivována kladným napětím. Tato elektroda vykazuje velmi dobrou porozitu i katalytické vlastnosti, blíží se k aktivitě platiny. Pomocí impedanční spektroskopie byly určeny odpory jednotlivých elektrody. Největší odpor vykazovaly elektrody na bázi chemické

syntézy niklu. V tab.7 jsou zaznamenány maximální a minimální hodnoty naměřených proudů při cyklické voltametrii na kovové tkanině, v 1molárním roztoku KOH, při bublání vodíkového plynu a scan ratu 0,1V, pro všechny měřené materiály.

Tab. 7: Přehled měřených hodnot při scan ratu 0,1V

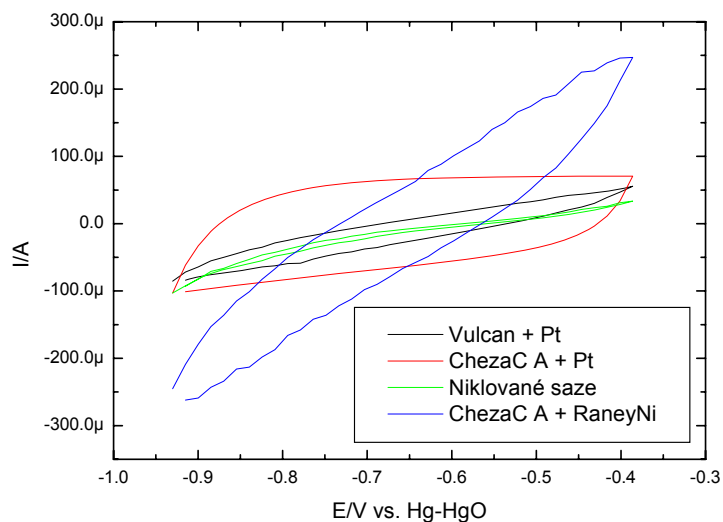
Označení	Složení	Hmotnost aktivní hmoty	Odpor elektrody	Proudové maximum	Proudové minimum
materiál č. 1	Vulcan 72C	14,6mg	1,66 Ω	33mA (-0,56V)	-48mA
materiál č. 2	Chezacarb A	7,6mg	1,51 Ω	50mA (-0,53V)	-63mA
materiál č. 3	Vulcan 72C+10%Pt	16,0mg	1,81 Ω	62mA (-0,39V)	-72mA
materiál č. 4	Chezacarb A+20%Pt	11,2mg	1,80 Ω	95mA (0,04V)	-110mA
mat.č.5 el.č.1	Niklované saze 23%Ni	20,0mg	2,86 Ω	32mA (-0,47V)	-54mA
mat.č.5 el.č.2		22,2mg	2,51 Ω	54mA (-0,37V)	-84mA
materiál č. 6	Chezacarb A+15%Raney Ni	18,8mg	1,84 Ω	94mA (-0,17V)	-110mA
mat.č.7 el.č.1	Chezacarb A+30%Raney Ni	10,0mg	1,88 Ω	120mA (-0,05V)	-140mA
mat.č.7 el.č.2		18,5mg	2,57 Ω	81mA (-0,08V)	-94mA
materiál č. 8	Chezacarb A+50%Raney Ni	25,4mg	1,47 Ω	71mA (-0,39V)	-92mA



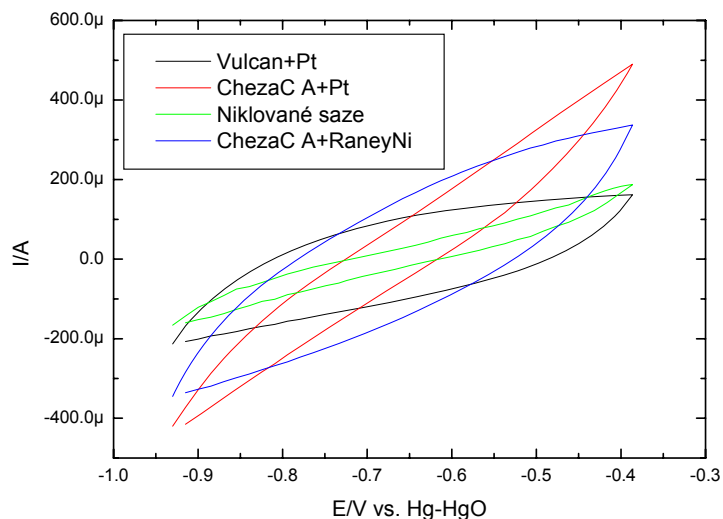
Obr. 57: CV na síťkové elektrodě 1cm², porovnání materiálů, scan rate 0,01V, 1M KOH, bubláno H₂

Katalytické vlastnosti vybraných materiálů jsou zkoumány při pomalejším scan ratingu (0,01V) na obr.57. K porovnání byl použit průběh s platinou (červená), na které velmi rychle vodík oxiduje. To ukazuje pík při -0,82V. Podle očekávání se ukázalo, že čistý chezacarb A (černá) nemá katalytickou odezvu na vodík. Chemickou syntézou připravovaný niklovaný

materiál (zelená) je poměrně aktivní při $-0,6\text{V}$, ale oxidace vodíku probíhá podstatně pomaleji než u ostatních materiálů. Aktivovaný raneyův nikl (modrá) oxiduje vodík velmi rychle, ale oxidový proud nedosahuje hodnot platiny.



Obr. 58: CV na RDE, porovnání materiálů, scan rate $0,1\text{V}$, 0ot/min , 1M KOH , Dusík



Obr. 59: CV na RDE, porovnání materiálů, scan rate $0,1\text{V}$, 0ot/min , 1M KOH , Vodík

Na obr. 58 a 59 je vidět cyklická voltametrie na rotační diskové elektrodě. Největší adsorpci vykazuje materiál s raney niklem (30%). Při změně plynu, z dusíku na vodík, však tento materiál pouze minimálně reaguje na přiváděný vodík. Naopak platina reaguje na změnu plynu mnohem intenzivněji.

Všechny naměřené hodnoty cyklické voltametrie na kovové tkanině, CV na rotační diskové elektrodě, včetně měření hydrodynamiky, jsou uloženy na přiloženém CD ve složce mereni ve formátu *.ocw, který je možné otevřít v programu GPES, případně importovat do MS excel. Soubory měření impedanční spektroskopie je možné otevřít v programu FRA.

4 Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo připravit elektrokatalytické materiály s různým obsahem niklu. Jako nikl byl použit Raney Ni, který se ukázal být pro katalytické hmoty vhodnější, než chemickou syntézou připravované niklované saze. Pro porovnání jeho vlastností bylo vyrobeno několik hmot s platinou a několik hmot bez katalyzátoru. Tyto hmoty byly měřeny cyklickou voltametrií na kovové tkanině o rozměru 1 cm^2 , na které byla provedena i impedanční spektroskopie. Dále byla měřena cyklická voltametrie na rotační diskové elektrodě, včetně měření hydrodynamiky.

Materiály s Raney Ni mají výborné difúzní a adsorpční vlastnosti. Nejlepší adsorpční vlastnosti vykazoval materiál č.6 (Chezacarb A + 15%Raney Ni). Nejlepší katalytické vlastnosti měl materiál Chezacarb A + 30%raney Ni, který byl aktivován kladným potenciálem. Takto aktivovaný nikl se blížil katalytickou aktivitou k materiálu s 20-ti procentním obsahem platiny. Materiály s obsahem raneyova niklu, které nebyly aktivované napětím vykazovaly pouze minimální reakci na vodík, proto bez aktivace nejsou vhodné pro použití v palivovém článku.

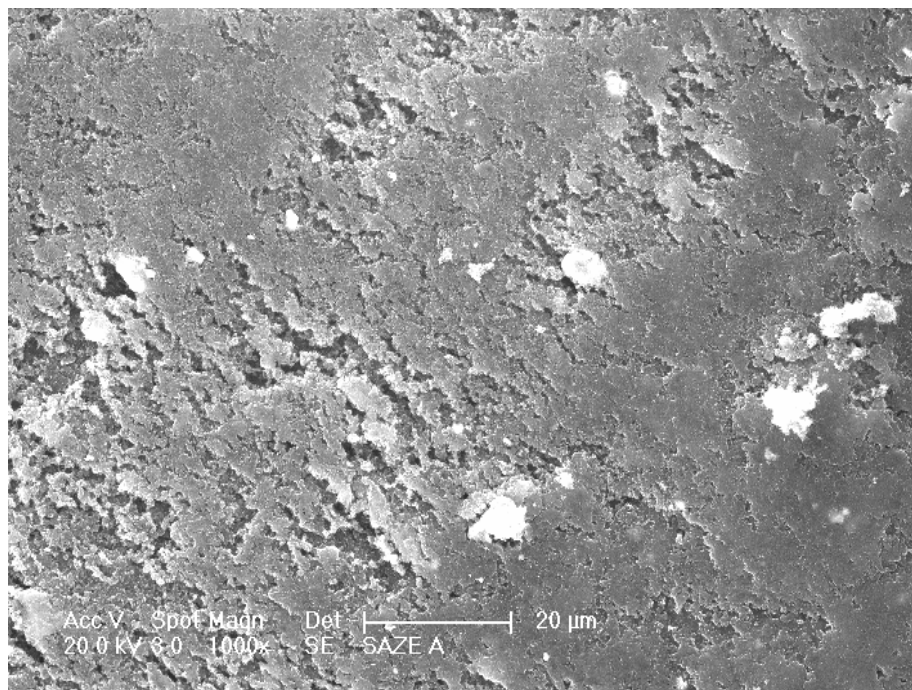
Pro lepší ověření, zda je tento materiál skutečně vhodný pro palivové články, bych doporučil materiál změřit přímo v palivovém článku na alkalické polymerní membráně a tuto elektrodu nejprve naaktivovat kladným potenciálem.

Téma pro další práci v oblasti palivových článků by mohlo být hledání vhodných elektrodových hmoty na bázi raneyova niklu s příměsí jiných aktivních materiálů pro oxidaci vodíku na anodě. Případně důkladněji prozkoumat jeho aktivaci kladným napětím na elektrodě.

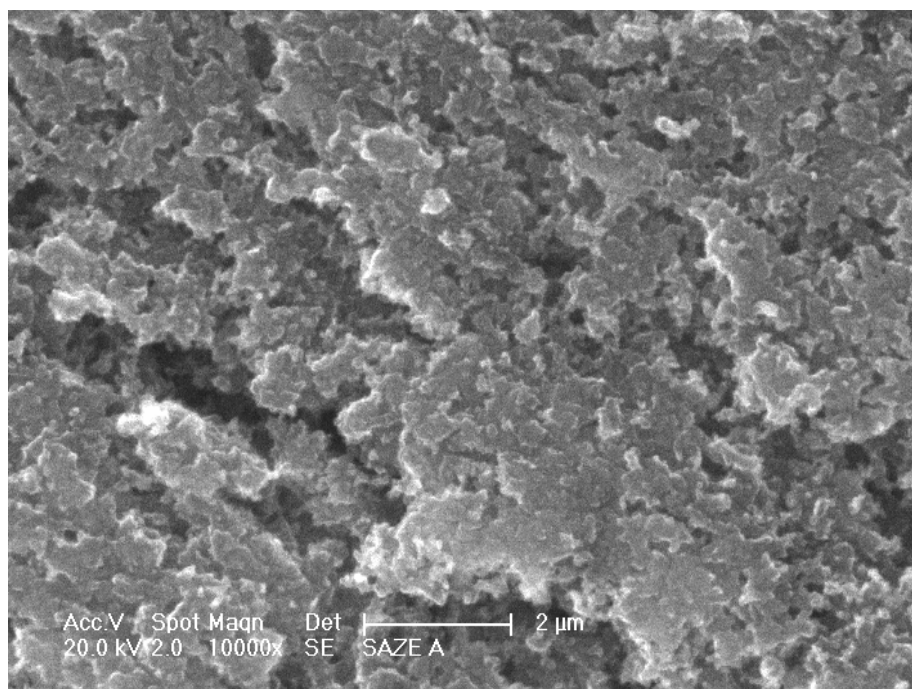
5 Použitá literatura

- [1] B.Horák, J.Koziorek, M.Kopřiva, M.Papoušek, Z.Slanina: STUDIE POHONU MOBILNÍHO PROSTŘEDKU S PALIVOVÝM ČLÁNKEM, FEI VŠB-TU Ostrava 2005
- [2] Johannah Itescu, POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS: The Gas Diffusion Layer
- [3] J.Klikorka, B.Hajek, J.Votinský: OBECNÁ A ANORGANICKÁ CHEMIE, Praha, 1989
- [4] EG&G Services Parsons, Inc. Applications International Corporation: Fuel cells handbook, 2000
- [5] Fuel Cell Vehicle, World Survey 2003, Breakthrough Technologies Institute Washington, D.C. 20006, February 2004
- [6] ELECTROCHEMISTRY, Chemical reactions at an electrode, galvanic and electrolytic cells Stephen K. Lower, Simon Fraser University
- [7] Z.Porš, Palivové články, Ústav Jaderného Výzkumu Řež, a.s., 2002
- [8] A. Earnshaw, Norman Greenwood: CHEMISTRY OF THE ELEMENTS, Publisher: Butterworth-Heinemann; 1997, ISBN: 0750633654
- [9] Techniky kontrolování potenciálů
- [10] I.Szendiuch: Tlusté vrstvy, přednášky
- [11] D.Halliday, R.Resnick, J.Walker: FYZIKA
- [12] <http://www.fuelcells.org>, The online fuel cells information resource
- [13] <http://www.geocities.com/hydrogen4future/article6.htm>
- [14] <http://www.cleanfuelcellenergy.com/>
- [15] <http://www.fuelcell.sg/>
- [16] <http://vodik.czweb.org/>, H2WEB, Luboš Kotek, ©2005
- [17] <http://www.worldenergy.org>, World Energy Council 2008
- [18] http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/rtg_difrakce.html
- [19] Chemické listy 4, ročník 102, 2008
- [20] L.Frank, J.Jiráček, A. Rek, Z.Rozsivalová: Speciální diagnostika; FEKT VUT Brno, elektronická skripta

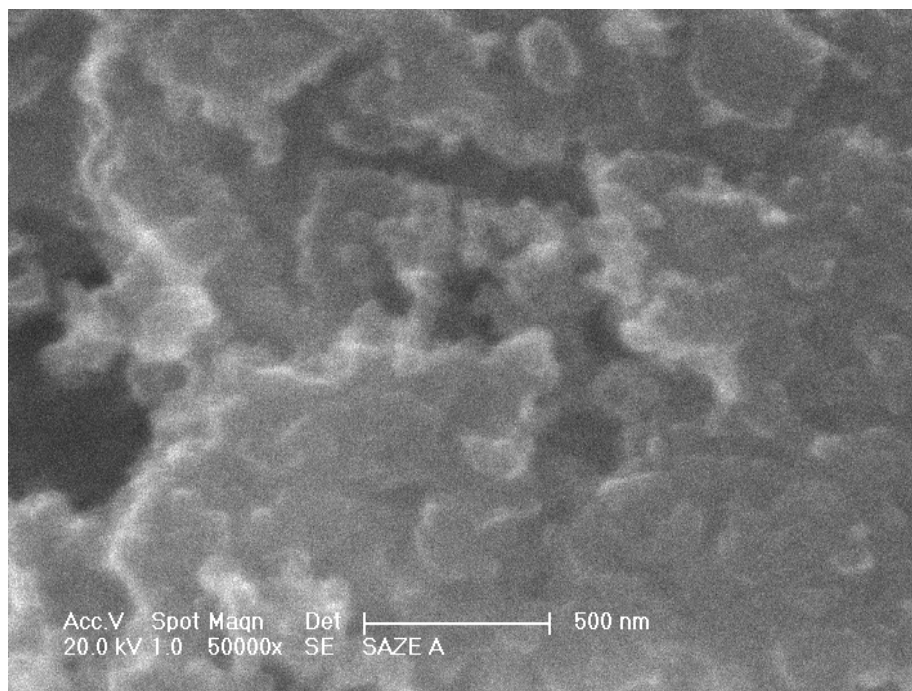
6 Příloha



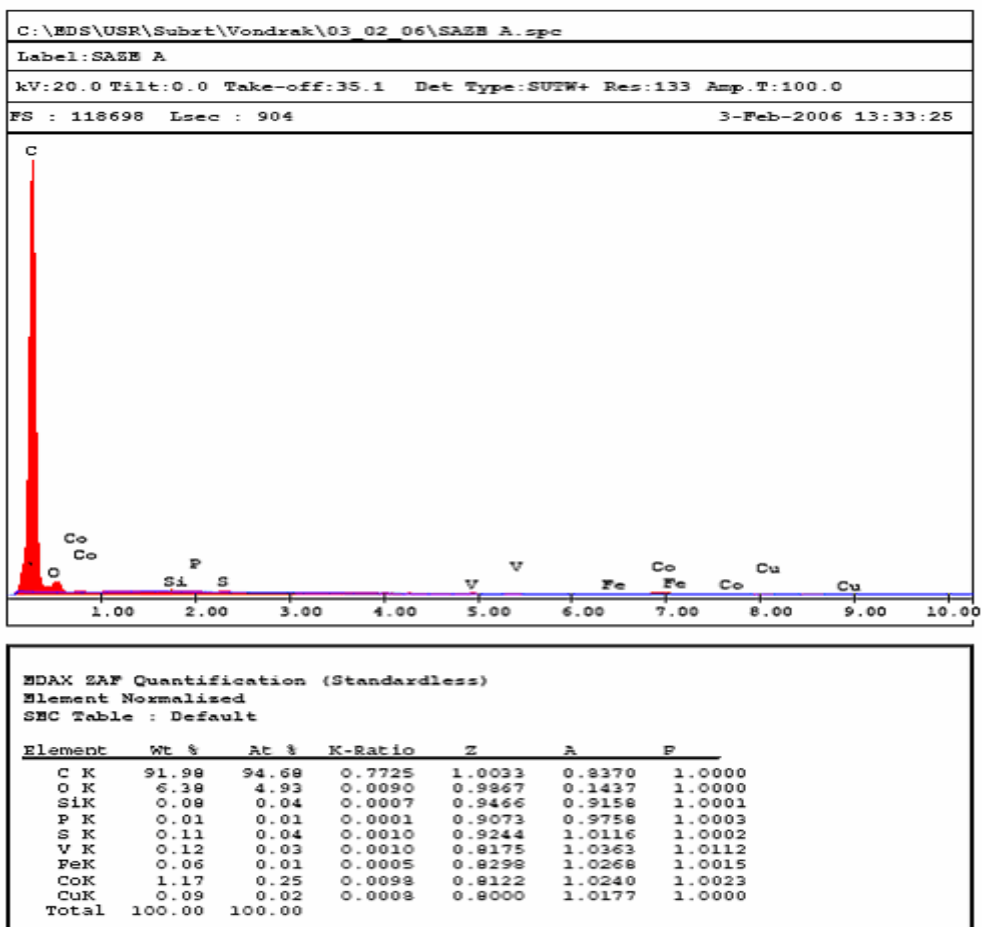
Obr. 60: SEM Chezacarb A, 1000x zvětšeno



Obr. 61: SEM Chezacarb A, 10000x zvětšeno



Obr. 62: SEM Chezacarb A, 50000x zvětšeno



Obr. 63: Chemické složení Chezacarb A

Seznam použitých zkratek a symbolů:

- GDL – vrstva difúze plynu (gas diffusion layer)
- PEM – polymerní membrane (polymer exchange membrane)
- PAFC – články s kyselinou fosforečnou
- AFC – alkalické články
- MEA – membránové uskupení
- ΔG – volná gibbsova energie
- ΔH – celková tepelná energie uložena v palivu
- η_{\max} – maximální teoretická účinnost
- E – a) energie(J); b) potenciál (V)
- F – faradayova konstanta
- n – počet elektronů účastnících se rovnice
- MCFC – články s roztavenými uhličitany
- SOFC – články s pevnými oxidy
- DMFC – přímo metanolové články
- PCFC – články s keramickým elektrolytem
- MFC – články na bázi mikroorganismů
- PTFE – polytetrafluorethylen (teflon)
- Z – impedance
- FRA – frekvenční analýza
- CV – cyklická voltametrie
- RDE – rotační disková elektroda
- SEM – elektronová mikroskopie