

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY**

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS**

OPTIMALIZACE MEA STRUKTURY PRO NÍZKOTEPLTNÍ PALIVOVÉ ČLÁNKY

OPTIMIZATION OF MEA STRUCTURES FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

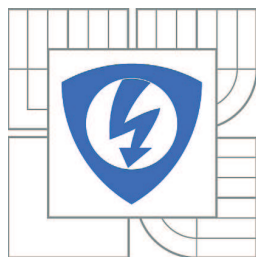
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. LADISLAV CHLADIL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. PETER BARATH Ph.D.

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Mikroelektronika

Student: Bc. Ladislav Chladil

ID: 78475

Ročník: 2

Akademický rok: 2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

Optimalizace MEA struktury pro nízkoteplotní palivové články

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou nových typů MEA (Membrane Electrode Assembly) struktur. Navrhněte a připravte MEA strukturu. Takto připravený vzorek proměřte v experimentálním palivovém článku. Připravte elektrodové materiály na bázi různých typů uhlíkových materiálů. Provedte vysokoteplotní depozici platiny, jako katalyzátoru. Takto připravený materiál naneste na ionto měničovou membránu pomocí metody nanášení tlustých vrstev technikou sprejování.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 27.5.2010

Vedoucí práce: Ing. Peter Barath, Ph.D.

prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá optimalizací elektrodového uspořádání v kombinaci s polymerní membránou (MEA – membrane electrode assembly) po stránce materiálové a technologické. Cílem práce bylo vytvoření a měření funkčních MEA struktur s třemi různými typy uhlíků. Teoretická část je zaměřena na fyzikální a chemické vlastnosti nízkoteplotních palivových článků s pevnou polymerní membránou. Experimentální část podrobně popisuje výrobu katalytických materiálů, s různými druhy uhlíku a s různou dotací platiny. Vyrobené elektrodové materiály byly zkoumány metodou cyklické voltametrie. Dalším krokem bylo vyrobení MEA struktur a měření V-A charakteristik pomocí digitálně řízené zátěže v experimentálním palivovém článku Quintech.

Abstract:

This master's thesis focuses on optimization of electrode configuration in combination with a polymer membrane (MEA - Membrane Electrode Assembly) in terms of material and technology. The main goal was to create a functional measurement of MEA structures with three different types of carbon materials. The theoretical part focuses on the physical and chemical properties of low-temperature fuel cells with polymer membrane. The experimental section describes the manufacture of catalytic materials with different types of carbon and various contents platinum. Produced by electrode materials were investigated by cyclic voltammetry. The next step was to manufacture MEA structures and characteristics of VA measurement using a digitally controlled load in the experimental fuel cell Quintech.

Klíčová slova:

Palivové články, elektrody, plynové hospodářství

Keywords:

Fuel cells, electrodes, gas management

Bibliografická citace díla:

CHLADIL, L. *Optimalizace MEA struktur pro nízkoteplotní palivové články -diplomová práce*. Brno, 2010. 62 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Peter Barath, Ph.D. FEKT VUT v Brně

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 26. 5. 2010

.....

Poděkování:

Děkuji svému vedoucímu práce Ing. Peteru Barathovi Ph.D. za odborné vedení při realizaci zadání této diplomové práce. Bez jeho teoretických i praktických rad bych do dané problematiky se zájmem nepronikl.

Dále bych chtěl poděkovat celé mé rodině a především mým rodičům za veškerou podporu, kterou mi po celou dobu studia poskytovali.

OBSAH

ÚVOD	9
1 PRINCIP FUNKCE PALIVOVÉHO ČLÁNKU	11
1.1 ELEKTRODOVÉ PROCESY VODÍKU	12
1.2 ELEKTRODOVÉ PROCESY KYSLÍKU	13
1.3 ÚČINNOST PALIVOVÉHO ČLÁNKU	13
1.3.1 TEORETICKÁ TERMODYNAMICKÁ ÚČINNOST	13
1.3.2 SKUTEČNÁ ÚČINNOST	14
1.3.3 POTENCIÁL PALIVOVÉHO ČLÁNKU	14
1.4 ZTRÁTY V MEA STRUKTUŘE PEM FC	15
2 STRUKTURA PEM FC	17
2.1 MEA STRUKTURA	17
2.1.1 IONTOVĚ SELEKTIVNÍ POLYMERNÍ MEMBRÁNY	17
2.1.2 KATALYTICKY AKTIVNÍ VRSTVA	19
2.1.3 KATALYZÁTORY KATALYTICKÝCH VRSTEV	19
2.1.4 NOSNÁ MATRICE PRO KATALYZÁTORY	20
2.1.5 IONOMERY	21
2.1.6 DIFÚZNÍ VRSTVA (GDL – GAS DIFFUSION LAYER)	21
2.1.7 OPTIMALIZACE MEA STRUKTUR	22
2.2 BIPOLÁRNÍ DESKY PEM FC	23
2.3 VODNÍ MANAGEMENT	24
2.4 PŘÍSNUN REAKČNÍCH PLYNŮ	25
2.5 OBSLUŽNÝ SYSTÉM PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	26
2.5.1 ANODOVÁ (VODÍKOVÁ) VĚTEV SYSTÉMU	26
2.5.2 KATODOVÁ (KYSLÍKOVÁ) VĚTEV SYSTÉMU	27
2.6 VOLTAMETRIE	28
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1 OPTIMALIZACE ELEKTRODOVÝCH HMOT - 1.DÁVKA	30
3.1.1 VÝPOČET OBSAHU PLATINY V H_2PtCl_6	30
3.1.2 PŘÍPRAVA KATALYTICKÝCH HMOT	31
3.1.3 VÝROBA MEA STRUKTUR POMOCÍ TECHNOLOGIE SPREJOVÁNÍ	31
3.1.4 MĚŘENÍ MEA STRUKTUR V PALIVOVÉM ČLÁNKU	33
3.2 VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT – 1.DÁVKA	37
3.3 OPTIMALIZACE MNOŽSTVÍ KATALYTICKÉHO MATERIÁLU	37
3.3.1 VÝROBA MATERIÁLU A MEA STRUKTUR	37
3.3.2 MĚŘENÍ MEA STRUKTUR	37
3.4 OPTIMALIZACE ELEKTRODOVÝCH HMOT-2.DÁVKA	39
3.4.1 VYSOKOTEPLTNÍ DEPONACE PLATINY	39
3.4.2 MĚŘENÍ KATALYTICKÝCH HMOT METODOU CYKICKÉ VOLTAMETRIE	40
3.4.3 VÝROBA MEA STRUKTUR	45
3.4.4 MĚŘENÍ MEA STRUKTUR	46

4	VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	55
4.1.1	VYHODNOCENÍ OPTIMALIZACE MNOŽSTVÍ KATALYTICKÉHO MATERIÁLU	55
4.1.2	VYHODNOCENÍ VOLTAMOGRAMŮ ELEKTRODOVÝCH HMOT 2. DÁVKY	55
4.1.3	VYHODNOCENÍ MEA STRUKTUR Z ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ 2. DÁVKY	56
5	ZÁVĚR	58
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	59
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	62

Úvod

Zvyšování požadavků na životní standard ve vyspělých i rozvojových zemích, je hnacím motorem rychle se rozvíjejícího průmyslu. Tento rozvoj je doprovázen zvyšující se potřebou na získávání energie z různých zdrojů. Pouze v oblasti spotřeby elektřiny je předpokládán nárůst o 160 procent do roku 2050 (především díky vzrůstu životní úrovně v rozvojových zemích). Pokračovat v konvenčním získávání energie z fosilních paliv přeměnou energie chemické na mechanickou a následně elektrickou je cestou, která má svá omezení minimálně z hlediska vyčerpatelnosti využívaných zdrojů. Dalším negativem je pak množství emisí uvolňovaných během těchto konvenčních procesů. Faktem je že hodnota CO₂ ve vzduchu již dosáhla dvojnásobku preindustriálních hodnot, což s sebou přináší minimálně hrozbu oteplování planety. Existuje velké množství čistých zdrojů využívajících větrné, sluneční či vodní energie. Tyto zdroje však z technického hlediska nemohou převzít hlavní roli z důvodu kolísání dodávek energie.

Zavedením vodíkového hospodářství by došlo k odstranění problému nestálých dodávek z obnovitelných zdrojů energie a bylo by možné vytvořit prostor pro další rozvoj těchto zdrojů. Vodík v tomto hospodářství slouží jako akumulátor energie, který lze skladovat, přenášet a rozvádět obdobně jako například zemní plyn. energii z vodíku lze získat buď klasicky spalováním, nebo přímou přeměnou jeho chemické energie na energii elektrickou. Tato přeměna se děje v zařízení zvaném palivový článek.

Palivové články nabízejí dobrou efektivitu využití chemické energie paliva, vysokou spolehlivost a především nulové emise nežádoucích skleníkových, či jiných plynů. Mezi hlavní důvody skutečnosti, že články dosud nejsou běžně rozšířeny v aplikacích denního využití, patří zejména přítomnost několika významných technických překážek, se kterými se vývoj palivových článků postupně vyrovnává. Mezi tyto překážky patří vysoká cena základních materiálů jak pro konstrukční prvky článků, tak i pro používané katalyzátory elektrodoových reakcí, stejně tak sem lze zahrnout nejistou dlouhodobou stabilitu systémů, či citlivost článků na různé „jedy“ přítomné v palivu.

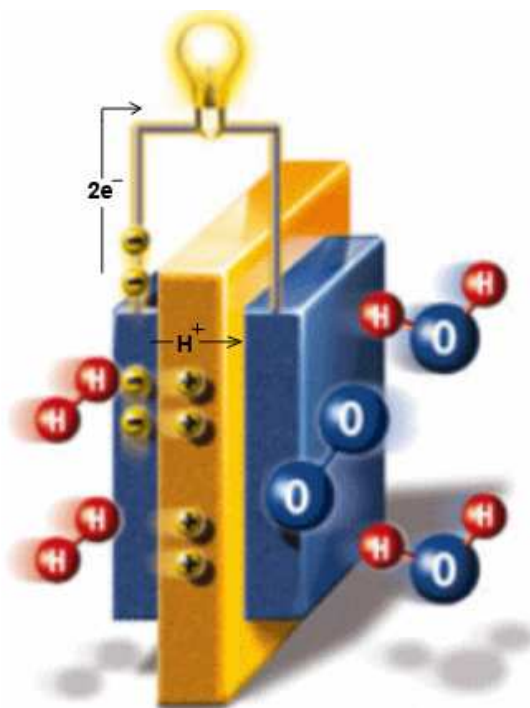
V současné době, jsou na odstraňování těchto překážek vynakládány nemalé prostředky jak ze strany vládních organizací, tak ze strany soukromých firem. Například všechny významné automobilky investují velké finanční prostředky do vývoje automobilů

využívajících nízkoteplotní palivové články. Pokud bude vývoj a výzkum materiálů a nových technologií pokračovat minimálně stejným tempem jako doposud, a ceny palivových článků budou dále tlačeny k přijatelnějším hodnotám, dojde v nejbližších letech k jejich rozšíření v oblastech spotřebitelských trhů.

[1,2,3]

1 Princip funkce palivového článku

Základní funkční princip článku typu PEM FC (polymer electrolyte membrane fuel cells), neboli článku s pevnou polymerní membránou „kyselého“ typu je znázorněn na Obr. 1.1. Článek sestává ze tří částí, kterými jsou elektrody – anoda (záporná elektroda, vlevo), katoda (kladná elektroda, vpravo) a dále elektrolyt (uprostřed).



Obr. 1.1: Schéma činnosti palivového článku typu PEMFC [1]

Na anodu přivádíme čistý vodík H_2 , který se rozkládá (spaluje/oxiduje) za přítomnosti katalyzátoru dle následující rovnice:



Výsledkem oxidace vodíku jsou elektrony e^- a vodíkové kationy H^+ , přičemž obě částice jsou odváděny ke katodě. Elektrony procházejí přes vnější obvod, kde konají práci, a vodíkové kationy jsou přenášeny iontově selektivní membránou, která se vyznačuje vysokou iontovou vodivostí ($0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Na kladné elektrodě pak elektrony reagují s kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru dle rovnice:



Tato reakce produkuje teplo (exotermická reakce) a vodu, která zvlhčuje polymer a udržuje článek na pracovní teplotě.

Celková reakce v PEM FC kyselého typu je:



Reakce palivového článku „alkalického“ typu jsou odlišné od reakcí v palivovém článku kyselého typu. Na anodě dochází k následující reakci:



Uvolněné elektrony dospějí vnějším obvodem ke katodě a reagují s přiváděným kyslíkem a vodou podle rovnice:



Vzniklé anionty OH^- jsou odváděny zpět k anodě, kde se opět zúčastňují anodické reakce. Výsledná reakce pro alkalický typ článku je:



Palivové články tedy převádějí chemickou energii, která je vázána v palivu přímo na energii elektrickou a to bez jakéhokoli transformačního mezistupně. Z toho vyplívají výhody jednoduchosti systému, možnost dosažení vysoké účinnosti oproti konvenčním zdrojům elektrické energie. [1]

1.1 Elektrodové procesy vodíku

Vylučování vodíku je jedním z nejstarších zkoumaných elektrochemických procesů. Na různých kovech probíhá tento proces s různým mechanismem a s větším či menším přepětím (rozdíl mezi potenciálem elektrody a rovnovážným potenciálem vodíkové elektrody).

Mechanismus vylučování a ionizace vodíku spočívá ve třech reakcích:

Volmerova reakce – reakce, při níž přechází oxoniový ion (H_3O^+) na adsorbovaný vodíkový atom:

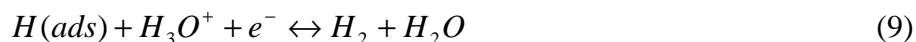


Adsorbovaný vodíkový atom může podléhat dvěma dalším reakcím (Tafelova a Heyrovského reakce), při nichž vzniká vodíková molekula.

Tafelova reakce – dochází k rekombinaci vodíkových atomů:



Heyrovského reakce – Adsorbovaný vodíkový atom reaguje s oxoniovým iontem a elektronem čímž dochází k jeho desorpci:



Rychlost těchto reakcí závisí na Gibbsově adsorpční energii vodíkového atomu, která je ovlivněna druhem a strukturou elektrodového materiálu. S rostoucí adsorpční energií může rychlost Volmerovy reakce vzrůst do té míry, že přejde v rovnováhu a rychlost procesu bude omezena (resp. určena) buď Tafelovou, nebo Heyrovského reakcí. [4]

1.2 Elektrodové procesy kyslíku

V palivovém článku dochází na katodě k redukci kyslíku na vodu dle rovnice:



Někteří autoři předpokládají, že přímá redukce kyslíku na vodu je jedním z paralelních dějů při katodické redukci kyslíku, zatímco druhý děj se skládá ze dvou kroků, redukce kyslíku na peroxid vodíku:



a redukce peroxidu vodíku na vodu:



Na platinové elektrodě se pozoruje povětšinou čtyř-elektronová vlna redukce kyslíku na vodu. [4]

1.3 Účinnost palivového článku

1.3.1 Teoretická termodynamická účinnost

Teoretickou účinnost PEM palivových článků vycházející čistě z termodynamických veličin, lze vyjádřit jako poměr změny volné Gibbsovy energie ΔG vůči změně entalpie pro oxidační reakce paliv ΔH . [7,8]

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (13)$$

Úbytek Gibbsovy energie ΔG je roven maximální práci, kterou může daný systém odevzdat při dodržení podmínek stálého tlaku a teploty. Změnu volné Gibbsovy energie pro danou reakci lze vypočítat z rozdílu volné Gibbsovy energie produktů a reaktantů [5].

Entalpie je termodynamická veličina, která vyjadřuje celkovou tepelnou energii uloženou v 1 molu dané látky. Entalpie v sobě zahrnuje jak energii volnou, kterou lze využít (Gibbsovu), tak energii vázanou. Změna entalpie ΔH tedy vyjadřuje změnu celkové tepelné

energie produktů a reaktantů. Při reakci vodíku s kyslíkem za vzniku vody dochází mimo jiné také k vzrůstu entropie S neboli „míry neuspořádanosti“. Změna entropie ΔS při dané teplotě T určuje vztah mezi Gibbsovou volnou energií a entalpií. Vztah je následující:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

Člen $T\Delta S$ vyjadřuje v konečném důsledku teplo produkované palivovým článkem. Toto teplo je příčinnou ztrát omezujících termodynamickou účinnost. Je zřejmé, že s rostoucí teplotou bude volná Gibbsova energie klesat, čímž bude klesat i termodynamická účinnost. Při standardních podmínkách (25 °C a 1013 hPa) je termodynamická účinnost $\eta = 0,83$ ($\Delta G = 237,1$ J; $\Delta H = 285,8$ J). [6]

1.3.2 Skutečná účinnost

Palivový článek převádí přímou přeměnou energii chemickou, vázanou v reakčních plynech, na energii elektrickou. Pro zjištění skutečné účinnosti palivového článku je třeba znát výše zmíněnou změnu entalpie (celková energie vstupující do článku), a místo maximální práce, kterou lze získat (volná Gibbsova energie), vezmeme v potaz práci, kterou vykonávají elektrony ve vnějším obvodu článku. Tuto práci vyjádříme pomocí výkonu P , který je určen snadno měřitelnými veličinami, stejnosměrným napětím U na svorkách palivového článku a proudem I tekoucím vnějším obvodem článku při dané zátěži. Výkon je práce za čas, a proto při použití výkonu namísto práce, je nutné také změnu entalpie vztáhnout k jednotce času. Skutečná účinnost je určena vztahem: [7]

$$\eta_s = \frac{-U \cdot I}{\Delta H \cdot n} \quad (15)$$

Hodnota n vyjadřuje molární tok paliva do článku za jednotku času.

1.3.3 Potenciál palivového článku

Vezmeme v úvahu množství jednoho molu reakčního plynu. Práce vykonaná elektrony získanými z tohoto množství je: [7]

$$W_{\max} = n \cdot F \cdot U_{th} \quad (16)$$

F je Faradayova konstanta (součin náboje elektronu a počtu částic v 1 molu látky), n je počet elektronů uvolněných z jednoho atomu reaktantu a U_{th} je elektromotorická síla (napětí) v otevřeném obvodu palivového článku. Za předpokladu že teoretická maximální využitelná energie bude rovna rozdílu volné Gibbsovy energie ΔG (nikoli rozdílu entalpie, jak je definováno pro termodynamickou účinnost), lze z rovnosti mezi ΔG a W_{\max} stanovit vztah pro elektromotorické napětí článku: [7,8]

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (17)$$

Při dosazení $\Delta G = 237,1 \text{ J}$ (pro $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a produktová voda ve formě kapaliny) je elektromotorické napětí rovno $1,23 \text{ V}$. Této hodnoty napětí články dosáhne, pokud se bude všechna dostupná energie paliva přeměňovat na práci. Účinnost článku při této hodnotě napětí bude zmenšená pouze o ztráty spojené s entropií a bude dosahovat 83% . Existuje tedy přímá spojitost mezi napětím palivového článku a jeho účinností: [5]

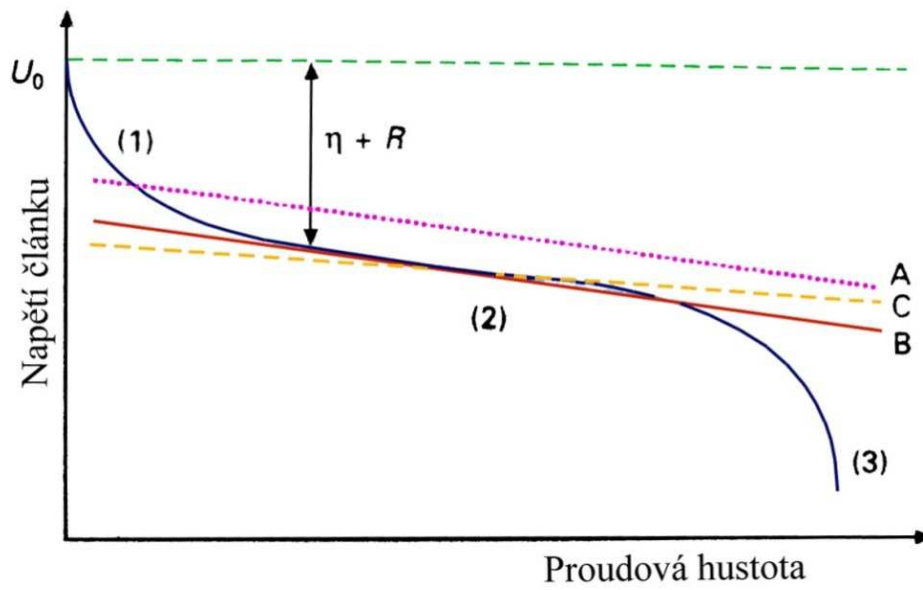
$$\eta = \frac{U_{Skut}}{1,23} \cdot 83\% = \frac{U_{Skut}}{1,48} \cdot 100\% \quad (18)$$

1.4 Ztráty v MEA struktuře PEM FC

Na Obr. 1.2 je zobrazena charakteristická volt-ampérová křivka palivového článku typu PEM. U_0 je termodynamický vratný potenciál. Je to potenciál, který je na palivovém článku naměřen v bezproudém stavu, jinak nazývaný klidový potenciál (poznámka pod čarou: měřený jako napětí na prázdno). Pro PEM FC je hodnota tohoto potenciálu $1,23 \text{ V}$ (viz. 1.3.3). V-A křivka, je tvarována pomocí několika různých vlivů, které mohou být touto křivkou částečně popsány. Oblast křivky je rozdělena na tři části, přičemž v každé části je tvar křivky určován jinými parametry článku.

- Oblast (1) Počáteční exponenciální pokles V-A křivky je zapříčiněn slabou elektrodovou kinetikou. Tento pokles je určován vlastnostmi elektro-katalytické vrstvy. Zvýšením katalytických vlastností, dojde k posunu křivky k vyšším hodnotám potenciálu (v grafu znázorněno tečkovanou přímkou **A**)
- Oblast (2), prostřední část V-A křivky, je oblastí ohmických ztrát. V této oblasti je napětí článku téměř lineárně závislé na proudu článkem, a to z důvodu vnitřních odporových ztrát na jednotlivých komponentách PEM FC (katalytická vrstva, difuzní vrstva, bipolární desky, atd.). Tyto ztráty jsou znázorněny přímkou **B**, jejíž sklon koresponduje s hodnotou vnitřního odporu. Pokud dojde ke zmenšení vnitřního odporu palivového článku, dojde ke zmírnění sklonu křivky vyjadřující vliv ohmických ztrát **B** (v grafu znázorněno přerušovanou křivkou **C**).
- V Oblasti (3) dochází k prudkému poklesu potenciálu vlivem různých transportních omezení. Tato omezení mohou být způsobena několika faktory. Např. každá MEA struktura má omezenou difuzi reakčních plynů ke katalyzátoru.

Pokud pracující článek není omezen transportními mechanismy plynů, vzniklá odchylka od hodnoty U_0 je tedy tvořena jednak příspěvkem vnitřního odporu (R), a dále příspěvkem z důvodu přepětí (η). Pro porovnání, v dnešních palivových článcích při proudové hustotě 1500 mA/cm^2 je úbytek napětí vlivem odporu kolem 80 mV , kdežto úbytek napětí vlivem přepětí může dosahovat $0,4 \text{ V}$ i více. [9]



Obr. 1.2: Charakteristická V-A křivka palivového článku [9]

2 Struktura PEM FC

2.1 MEA struktura

2.1.1 Iontově selektivní polymerní membrány

Iontově selektivní (iontoměničové) membrány pro palivové články jsou vyráběny z upravených polymerních materiálů. Materiály pro membrány kyselých typů musí být schopny dobře přenášet kationty vodíku (protony). Vysoká životnost (kolem 5000 hodin), odolnost použitým katalyzátorům, odolnost produktům a meziproduktům elektrodových reakcí (radikálům), vysoká mechanická pevnost, nízká propustnost, ekologické, jednoduché a levné výrobní technologie jsou další parametry, na které je při vývoji brán ohled. Polymerní membrány vyžadují pro svou činnost přítomnost vody, která je do membrány dodávána pomocí zvlhčování plynů a také z katodické reakce oxidace kyslíku.

Podobně jako v oblasti katalyzátorů hraje hlavní roli platina, tak v oblasti iontoměničových membrán tvoří jakýsi „srovnávací normál“ perfluorovaná membrána Nafion[®] firmy DuPont.

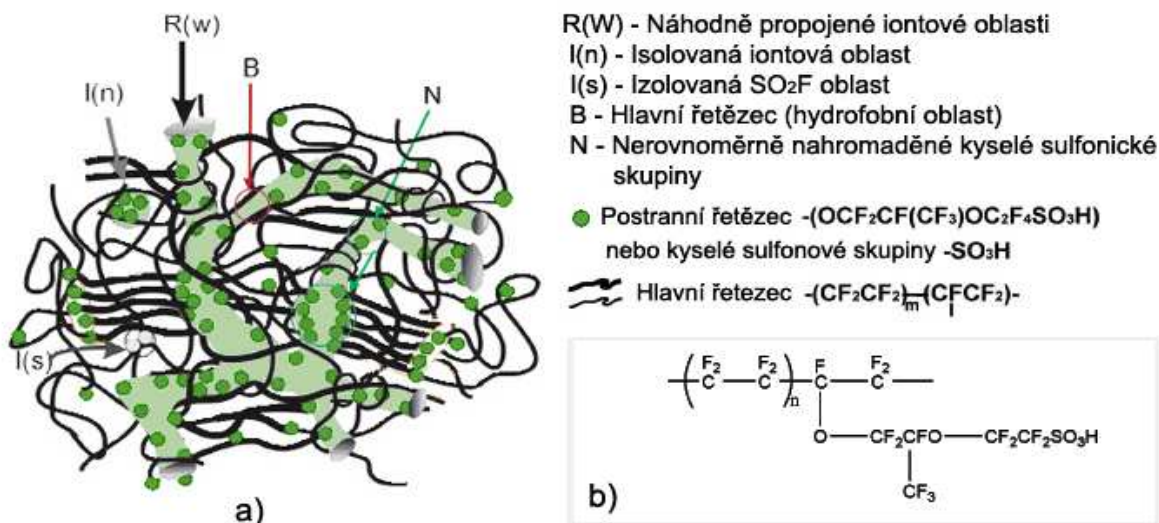
Iontoměničové membrány lze rozdělit do třech hlavních skupin perfluorovaných, částečně flourovaných a nefluorovaných membrán. [9,10,11,12]

- **Perfluorované membrány**

Perfluorované ionomery jsou složeny z silně hydrofobní perfluoroalkylové nosné matrice (kostry ionomeru) a perfluoroeterů pro postranní řetězce, které na svých koncích nesou silně hydrofilní sulfonické kyselé skupiny, viz. Obr. 2.2. Tento typ ionomeru byl objeven koncem 60. let výzkumnou skupinou Walthera Grotha a byl velmi bezpečně patentován firmou DuPont.

Perfluorované membrány vyráběné z ionomerů typu Nafion[®] jsou až dodnes ekonomicky nejvýznamnější, kvůli jejich vynikající vodivosti, chemické stabilitě a také dlouhé životnosti. Mezi jejich největší nevýhody patří vysoká cena, velká závislost vodivosti na zvlhčení membrány a výrobní technologie využívající různé toxické materiály, které jsou nepříznivé pro životní prostředí.

Další společnosti jako Dow Chemical, 3M, atd., se zabývají vývojem alternativních perfluorovaných ionomerů které se od Nafionu liší především v délce a typech postranních řetězců. V posledních desetiletích byly perfluorované ionomery různě modifikovány a optimalizovány jak z hlediska různých typů a délek postranních řetězců tak i z hlediska různých koncových skupin.



Obr. 2.1: Vnitřní struktura membrány Nafion® a) Model doménové amorfní struktury [11] b) Strukturní vzorec [10]

Do skupiny perfluorovaných membrán patří také kompozitní ionomery, které jsou vytvářeny zabudováním perfluorovaných ionomerů do tenké, porózní PTFE fólie. Takto vyrobené membrány mají při tloušťkách řádu desítek μm vynikající iontovou vodivost a výbornou mechanickou stabilitu. [9,11]

- **Částečně fluorované membrány**

Do této skupiny membrán patří zářením roubované (radiation-grafted) ionomery a sulfonované ionomery typu poly(α,β,β-trifluorstyren) a jejich kopolymery. Postup výroby prvního typu membrán spočívá v ozáření polymerní fólie, čímž se v membráně vytvoří volné radikály. Následné napuštění ozářené fólie v nenasycené tekutině obsahující monomer způsobí, že uvnitř fólie dojde k růstu postranních řetězců. V posledním kroku je fólie sulfonována ponořením do sulfonačního činidla. Výhoda těchto membrán spočívá především v nízkých nákladech na výrobní materiály. Mezi nevýhody patří nízká chemická a teplotní stabilita, kvůli které mohou být tyto membrány použity pouze pro články pracující při teplotách do 60 °C.

- **Nefluorované membrány**

Mezi materiály nefluorovaných membrán patří např. sulfonovaný a zesílený polystyren, či membrány typu poly(fosfazen), vykazující dobrou stabilitu a nízkou propustnost ve srovnání s membránou Nafion®.

V posledních letech také bylo vyvíjeno množství membrán, které jsou vytvářeny na bázi polymerů s hlavními řetězci typu (Het)arylen. Polymerní materiály s touto strukturou

jsou mnohem odolnějšími proti volným radikálům přítomným v palivovém článku a vykazují menší stupeň propustnosti než polymery styrenových typů. [9,13]

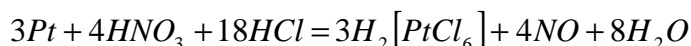
2.1.2 Katalyticky aktivní vrstva

Katalytická vrstva má klíčový vliv na výsledné vlastnosti palivového článku. Vrstva obsahuje katalyzátor, uhlík jako nosnou matici pro katalyzátor a ionomer. V dnešní době jsou nejčastěji využívané katalyzátory na bázi platiny - Pt. Tyto lze rozdělit do dvou skupin na Katalyzátory s čistou platinou, a katalyzátory tvořené slitinou Pt s dalšími kovy jako Ru, Pd, Ni, atd. Třetí skupinou katalyzátorů jsou katalyzátory bez přítomnosti platiny tzv. Pt-free katalyzátory, kterou jsou založené na kovech Fe, Co a Ni. Tyto tři skupiny katalyzátorů a další výše zmíněné složky katalytické vrstvy jsou diskutovány v následujících odstavcích.

2.1.3 Katalyzátory katalytických vrstev

- **Katalyzátory založené na čisté platině**

Platina (Pt), lat. *Platinum*, je ušlechtilý, chemicky odolný a velmi vzácný drahý kov s mimořádnou hustotou $21,45 \text{ gcm}^{-3}$. Pt je odolná většině chemických látek a i z tohoto důvodu ji lze v přírodě nacházet v podobě ryzího kovu. Rozpouští se pouze v lučavce královské za vzniku produktu kyseliny hexachloroplaticité dle reakce [14]



Kyselinu H_2PtCl_6 lze využít přímo k výrobě katalytických hmot. K výrobě katalytických hmot se také často využívá platinová čern, která se připravuje tepelným rozkladem hexachloroplaticitanu amonného - $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Platina má ze všech používaných materiálů nejlepší katalytické vlastnosti, avšak její vysoká cena 38 EUR/g¹ a omezenost jejích zdrojů (celosvětově se ročně těží okolo 155 tun Pt²) silně omezují její průmyslové využití.

Dlouhodobým trendem při vývoji katalyzátorů je zvyšování povrchu aktivních center katalyzátoru v katalytické vrstvě a tím zvýšení katalytických vlastností a možné snížení množství platiny v elektrodách. Zvyšování povrchu lze docílit zmenšováním částic (dnes již nanočástic) vyloučené Pt. Tato cesta má své omezení při dosažení povrchu $90 \text{ m}^2 / \text{g}_{Pt}$ což odpovídá velikosti částic $\approx 3 \text{ nm}$. Studie také naznačují, že aktivita katalyzátorů je různá pro různé krystalografické roviny Pt. Rovina (100) je aktivnější pro oxidačně-redukční-reakce v kyselých prostředích zatímco rovina (111) vykazuje větší aktivitu v alkalických elektrolytech.

Další nevýhodou použití čisté platiny je skutečnost, že platinu lze „otrávit“ přítomností CO nad 1ppm a CO₂ nad 10%. Zmíněné plyny se trvale váží na aktivní oblasti Pt částic. Tato

¹ Cena platná k 19.3.2010; Zdroj: http://www.e-mince.cz/?p=p_125

² Pro srovnání, zlata se těží 2500 tun ročně a stříbra 17 000 tun

skutečnost vyžaduje použití čistých reakčních plynů nebo použití slitin Pt s jinými kovy, které mohou zvyšovat přípustné meze znečištění reakčních plynů výše uvedenými „jedy“.

[9,15,16]

- **Katalyzátory založené na slitinách s Pt**

Tyto katalyzátory jsou vyvíjeny jednak z důvodu potlačení citlivosti čisté platiny na monooxid uhlíku a dále z důvodu omezování množství platiny v katalyzátorech. Pro potlačení vlivu CO se používá binární slitina platiny s rutheniem (Ru), lat. *Ruthenium*. Další kovy jako cín či molybden sice také ve slitinách s platinou omezují její otravu oxidem uhelnatým, avšak mají nedostatečnou elektrochemickou stabilitu, resp. odolnost kyselému prostředí palivových článků.

Slitiny vyvíjené za účelem snížení obsahu platiny se často vytváří tak, že se v prvním kroku do základní nosné matrice katalyzátoru (uhlíku) deponuje jiný levnější kov či slitina kovů (Cu, Au/Ni, Pd/Co), která vytváří tzv. jádra. Na tato jádra se následně vylučuje tenká monovrstva platiny, která umožňuje maximalizovat její plochu a zvýšit tak její využití. Takto vyloučená platina dosahuje srovnatelné či vyšší aktivity než vykazují katalyzátory založené na čisté platině. Nevýhody těchto materiálů lze spatřit v technologicky složitějších procesech výroby.

[9]

- **Katalyzátory bez obsahu Pt**

Katalyzátory této skupiny se v současnosti v komerčních aplikacích PEM FC téměř nepoužívají. Většina materiálů není schopna vyhovět požadavkům vysoké katalytické aktivity a zároveň vysoké odolnosti v kyselém prostředí komerčně rozšířených iontoměničových membrán. Pro katalyzátory jako železo (Fe), kobalt (Co), nikl (Ni) či mangan a jeho oxidy vzniká velký prostor při použití alkalických iontoměničových membrán, které nejsou tolik agresivní a umožní dosáhnout dlouhodobé stability těchto neušlechtilých katalyzátorů. Nevýhodou těchto membrán je ve srovnání s kyselými membránami nižší vodivost.

Tato oblast lze ještě rozšířit o katalyzátory na bázi sloučenin Fe a Co s TMPP (tetramethoxyfenyl porfyrin) pod označením Fe-TMPP a Co-TMPP.

2.1.4 Nosná matrice pro katalyzátory

Nosná matrice katalyzátoru má za úkol pevně fixovat částice katalyzátoru a zajistit především dobrý elektrický kontakt s jednotlivými částicemi katalyzátoru a také jejich rovnoměrné rozložení. Pokud není zajištěno vodivé spojení mezi katalyzátorem a nosnou maticí, nemohou elektrony přecházet z katalyzátoru do bipolárních desek a daná částice katalyzátoru se jeví jako neaktivní. Dalším požadavkem na materiály je velký povrch pro

zajištění dobré difúze. Těmto požadavkům vyhovují různé druhy uhlíků. Nejčastěji se pro nosnou matici používá uhlík Vulcan XC-72, Sibunit, Black Pearls, atd. Každý používaný materiál (uhlík) má tzv. mesoporézní povrch který určuje plochu která je v zatíženém článku přístupná reakčním plynům a povrch mikroporézní, který je v pracujícím článku pro reakční plyny obtížně přístupný. Je patrné, že pokud bude vyloučený katalyzátor umístěn v nepřístupném místě uhlíkové struktury, pak bude katalyzátor neaktivní. [9]

2.1.5 Ionomery

Každá částice katalyzátoru musí mít zajištěný nejen dobrý elektrický kontakt pro odvod elektronů, ale zároveň být v kontaktu s iontoměničovou membránou, která zajistí odvod Kationtů vodíku. Tomuto požadavku vyhovují pouze částice katalyzátorů v přímém kontaktu s membránou a již při tloušťce katalytické vrstvy v řádu desítek μm nastává problém s přecházením oxidovaných atomů vodíku k membráně. Z tohoto důvodu se do katalytické vrstvy přidává polymerní materiál, který je schopen vést vodíkové kationty, tzv. ionomer. Ionomery jsou vyráběné podobně jako iontoměničové membrány a to nejčastěji perfluorací PTFE, a jsou dodávány ve formě vodních či alkoholových disperzí.

2.1.6 Difúzní vrstva (GDL – Gas Diffusion Layer)

Difúzní vrstva je prostředníkem mezi bipolárními deskami s drážkami pro přísun plynů, jejichž rozměry jsou v řádu milimetrů a nanostrukturovanou vrstvou katalyticky aktivního materiálu, kde velikost zrn vyloučeného katalyzátoru může dosahovat i desítek až jednotek nanometrů. Primárním úkolem této vrstvy je homogenně rozvádět přiváděné reakční plyny do tzv. třífázového rozhraní katalyticky aktivní vrstvy a zároveň odvádět vodu (produkt reakce) do drážek bipolárních desek.

V současné době se pro tento účel nejčastěji využívají uhlíková vlákna zpracovaná do formy papíru nebo utkané do formy tkaniny.

Požadavky na GDL jsou následující:

- GDL musí mít dobrou prostupnost pro reakční plyny a zajišťovat tak jejich transport z bipolárních desek do katalytické vrstvy
- Vrstva musí mít vysokou elektronovou vodivost
- Vrstva musí být tepelně vodivá
- GDL by měla zajišťovat dobré výsledné mechanické vlastnosti MEA struktury
- GDL by měla zajišťovat dobrý vodní management MEA struktury

Relace jednotlivých požadavků je diskutována v 2.1.7. Mnoho firem, jako např. Ballard Power Systems, CE TECH, SGL Group a další, vyvíjí a dnes i komerčně prodává materiály určené již přímo pro využití v MEA struktuře pro PEM FC. Např. materiály³ pro GDL firmy Ballard Power Systems dosahují vodivosti $9.7 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ při tloušťce $172\mu\text{m}$, tepelné vodivosti $1,3 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ a pevnosti v tahu 1500 N/m a ceny⁴ těchto materiálů se pohybují kolem $400 \text{ \$}$ za m^2 . Dnes vyvíjené GDL, jsou tvořeny často více vrstvami. Základem jsou výše uvedené uhlíkové materiály, které jsou impregnovány pro dosažení hydrofobních vlastností a na tento základ jsou nanášeny další mikroporézní vrstvy, které jsou po sestavení MEA struktury v kontaktu s katalytickou vrstvou a mají za úkol řídit propustnost kapaliny a difúzi plynů skrz GDL. [9,17]

2.1.7 Optimalizace MEA struktur

Jak bylo uvedeno výše, MEA struktura se skládá z vrstvy difuzní, vrstvy katalytické a membrány, přičemž každá vrstva má své funkce. Často zajištění dobrých podmínek pro jednu z funkcí dané vrstvy je v protikladu s požadavky dalších funkcí jednotlivých vrstev. Z předchozího vyplývá, že celý systém MEA je výsledkem několika kompromisů, které musí být vhodně nastaveny.

Vezměme v úvahu katalytickou vrstvu, která obsahuje třífázové rozhraní a má následující úkoly:

- Přivádět plyny paliv k místům vyloučeného katalyzátoru (Transport plynu). Tento proces vyžaduje dobrou poréznost materiálu katalytické vrstvy, která však zvyšuje měrný odpor vrstvy, brání průchodu elektronů a tím zvyšuje ztráty PEM článku.
- Katalyzovat elektrodovou reakci. Tento proces vyžaduje pokud možno co největší plochu a rovnoměrnost příslušného katalyzátoru a také jeho vysoké katalytické schopnosti. Zde je velký prostor pro inovace a nové technologické postupy vylučování katalyzátorů.
- Zajistit odvádění produktů reakce. Např. na anodě dobrý odvod elektronů od katalyzátoru objemem katalytické vrstvy k difuzní vrstvě (bráno s ohledem pouze na katalytickou vrstvu) a odvod vodíkových kationtů objemem vrstvy k iontoměničové membráně. Toto vyžaduje použití ionomerů, které zvyšují vodivost pro ionty, ale pro vyšší obsahy ionomerů snižují transport plynu a zvyšují cenu PEM článku. [18]

³ Typ uhlíkového papíru AvCarb™ P50T

⁴ Cena platná k 3.3.2010

Difúzní vrstva GDL má následující funkce:

- Zajistit transport plynu ke katalytické vrstvě, což vyžaduje dobrou poréznost difúzní vrstvy, která však zvyšuje měrný odpor vrstvy.
- Zajistit správnou funkci vodního managementu MEA struktury. Zde se používá nástřík hydrofobní vrstvy PTFE, která zajišťuje požadované zvlhčení membrány, avšak zvyšuje měrný odpor GDL.
- Zajistit dobrý přenos elektronů, což je v protikladu dobré propustnosti pro plyny.

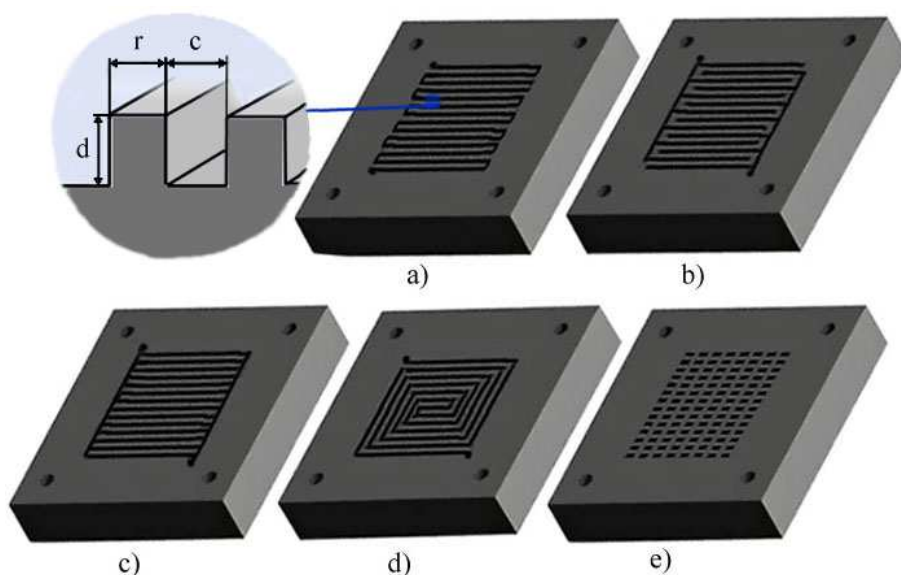
Z předchozího je patrné, že výsledná struktura je kompromisem mezi jednotlivými požadavky vrstev. Z tohoto důvodu vzniklo množství numerických optimalizačních studií [18,19], které se snažily najít ideální poměry mezi jednotlivými parametry jednotlivých vrstev.

2.2 Bipolární desky PEM FC

Bipolární desky slouží pro rozvod reakčních plynů (paliva a oksyličovadla) po celé aktivní oblasti MEA struktury. Z tohoto důvodu jsou nejčastěji přímo do bipolárních desek zabudovány (frézováním či lisováním) pole s kanálky tzv. Flow field, které mohou mít různé tvary viz. Obr. 2.2. Tvar kanálků, stejně jako jejich rozměry (šířka kanálku c , šířka žebra r či hloubka kanálku d), mají významný vliv na činnost Palivového článku.

Celková délka kanálku mezi vstupem plynu a jeho výstupem je u různých typů bipolárních desek různá. Bipolární desky s kanálky tvaru meandru či tvaru labyrintu budou mít tuto vzdálenost největší a tedy i úbytek tlaku přes celou bipolární desku (rozdíl tlaků na vstupu a výstupu reakčních plynů) bude u těchto typů největší. S rostoucím počtem paralelních kanálků bude úbytek tlaku klesat. Čím bude tento tlak nižší, tím méně energie bude zapotřebí pro vytvoření dostatečného tlaku na vstupu plynů, avšak tím horší bude odvádění kondenzované vody z kanálků.

Elektrický proud palivového článku přechází mezi GDL a bipolárními deskami, což vyžaduje malý přechodový odpor, který je úměrný styčné ploše bipolární desky a GDL. Se zmenšováním poměru r/c viz. Obr. 2.2 se bude styčná plocha na rozhraní zvětšovat a výsledný odpor bude klesat. Na druhou stranu malý poměr r/c bude omezovat přísun plynů do GDL či přesun vody z GDL v místech dotyku (pod žebry bipolární desky).



Obr. 2.2: Různé tvary kanálků frézovaných nebo lisovaných do bipolárních desek a) Tvar meandru (Serpentine) b) Kanálky ve tvaru dvou vnořených hřebínků (Interdigitated) c) Vodorovná síť (Straight) d) Tvar labyrintu (Labyrinth) e) Bodová síť kanálků (Pillar)

Bipolární desky se nejčastěji vyrábí lisováním uhlíku za použití různých vodivých polymerů jako pojiva. Do vylisovaných desek se vrtáním a frézováním vytváří rozvodná pole kanálků, a další otvory pro chlazení článku či otvory pro zkompletování článku. Mezi další materiály, které se pro bipolární desky používají, patří např. kovy či vodivé plasty.

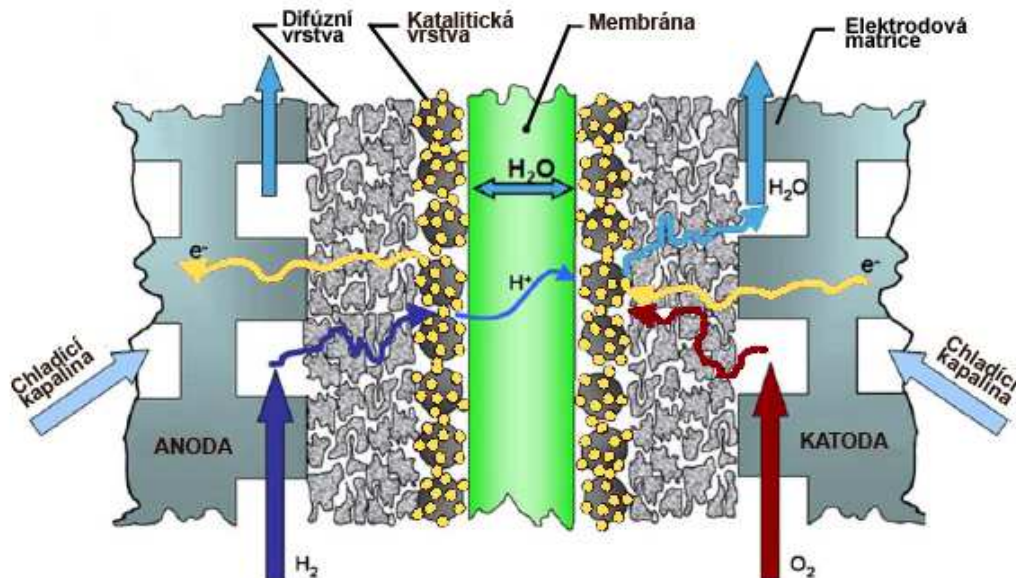
[9,20]

2.3 Vodní management

Palivový článek s pevnou polymerní membránou musí udržovat rovnováhu mezi úrovní zvlhčení, která je vyžadovaná pro zajištění efektivního přenosu iontů membránou a mezi přebytkem vody který může zabraňovat proudění plynu k místům vlastních reakcí. Proto je správné zajištění vodního managementu stále jednou z klíčových výzev v komercializaci vodíkových článků s pevnou polymerní membránou. Pro efektivní úroveň přenosu iontů polymerní membránou je zapotřebí určité úrovně zvlhčení, avšak přebytek vody je spojen s širokou škálou výkonnostních a životnostních problémů, zahrnujících úbytek napětí při vysokých proudových hustotách, nestabilitu napětí při nízkých proudových hustotách, nespolehlivý rozběh při teplotách pod bodem mrazu, a korozi uhlíku v katalyzátoru z důvodu vyschnutí membrány. Z tohoto důvodu musí PEMFC obsáhnout tyto jemné rovnováhy mezi nedostatkem a přebytkem vody, a to především pro automobilové aplikace, kde jsou palivové články vystaveny různým požadavkům na jejich zatěžování a široké škále okolních a provozních podmínek.

Jak ukazuje Obr. 2.3 palivový článek zásobují dva hlavní proudy plynů sestávající s proudem paliva (vodíku, H₂) a proudem okysličovadla (kyslíku, O₂, obvykle ze vzduchu). Voda se vytváří jako primární reakční produkt (v případě kyselého FC na jeho katodě) kde jí většina zůstává. Část produkované vody je odváděna zpět na anodu. Problémy spojené s nadbytkem vody se vyskytují především u palivových článků pracujících při nízkých teplotách. Povrchové napětí vody, která je přítomná v plynových kanálcích a v difúzní vrstvě nedovolí plynům proniknout do míst elektrodových reakcí a dochází tak ke snížení výkonu.

[21]



Obr. 2.3: Naznačený vodní management v řezu palivového článku [21]

2.4 Přísun Reakčních plynů

Generace elektrického proudu v palivovém článku je řízena Faradayovým zákonem, který říká, že elektrický proud je úměrný toku reakčních plynů.

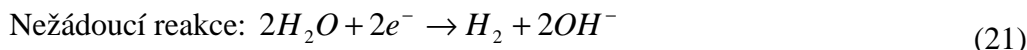
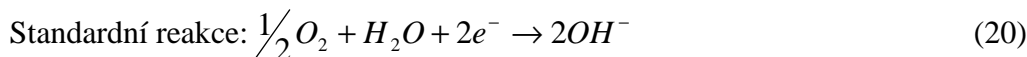
$$I = z \cdot F \frac{m}{M} \quad (19)$$

kde I - elektrický proud, z – počet výměnných elektronů, F – Faradayova konstanta, m – hmotnostní tok plynů a M – molární hmotnost

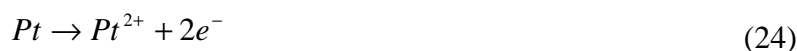
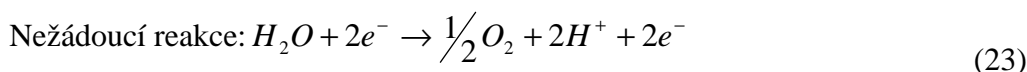
V palivovém článku operujícím s vodíkem a kyslíkem, je dle Faradayova zákona zapotřebí hmotnostní tok 622 µg/min vodíku a 4973 µg/min kyslíku pro dosažení proudu 1A. Pokud dojde k selhání systému dodávajícího potřebný tok reakčních plynů na příslušné

elektrody, může dojít k nežádoucím reakcím zahrnujícím vodu nebo funkční materiály elektrod palivového článku.

V případě nedostatečného zásobování katody reakčním plynem je pravděpodobné že místo oxidace kyslíku dojde k vývoji vodíku z vody, která je na katodě přítomna.



V případě nedostatečného zásobování anody reakčním plynem je nutná nežádoucí anodická reakce. Vzhledem k nízké výměnné proudové hustotě kyslíkových redoxních reakcí dojde dokonce i za přítomnosti ušlechtilého katalyzátoru k dalším nežádoucím reakcím, které budou probíhat souběžně s vývojem kyslíku. Potenciál anody bude růst významným způsobem.



Nedostatečný přísun vodíku ke katodě povede k vývinu vodíku a nízký potenciál kyslíkové elektrody k vzrůstu formování peroxidu. Očekává se, že nežádoucí reakce způsobené nedostatkem paliva povedou k závažnějším poškozením elektrod v kratším čase. Tyto následky musí být zváženy při návrhu schématu ovládacího systému. [9]

2.5 Obslužný systém palivových článků

2.5.1 Anodová (vodíková) větev systému

Nejjednodušší cesta zásobování mobilního palivového článku vodíkem je použití tlakové lahve nebo metal-hydridového zásobníku. Základní zapojení okruhu s vodíkem je s použitím redukčního ventilu na vstupu, který umožňuje nastavit požadovaný tlak (≈ 1 bar) a vypouštěcím ventilem na výstupu okruhu, který je otevřen pouze během rozběhu palivového článku. Během činnosti článku zůstává vypouštěcí ventil uzavřen. Pokud v anodovém prostoru dojde k hromadění inertního plynu je vypouštěcí ventil otevřen na krátkou dobu, během které dojde k odstranění těchto „nečistot“. Správné pročištění nezahrnuje pouze odstranění inertních plynů z anodového prostoru, ale zabráňuje také tomu, aby v tomto prostoru neuvízly kapky vody, které by následně mohly zabránit přístupu plynu. Do obvodu je

vhodné zahrnout uzavírací a pojistné ventily, které slouží zejména pro zvýšení bezpečnosti (v případě poruchy redukčního ventilu). Mezi zásobník vodíku a uzavírací ventil je vhodné umístit tepelnou pojistku, která v případě vysokých teplot odpojí tlakovou láhev od obvodu. U obvodů palivových článků mimo laboratorní podmínky je z hlediska bezpečnosti vhodné použít součástku, která sestává z velkého množství paralelních kapilár a která brání šíření plamene v potrubí.

Je vhodné, aby palivo opouštějící anodový prostor bylo donuceno pomocí vodíkového kompresoru recirkulovat přes kondenzátor produktové vody zpět na vstup anodového prostoru. Výsledná „vodíková“ větev je znázorněna na Obr. 2.4. [9]

2.5.2 Katodová (kyslíková) větev systému

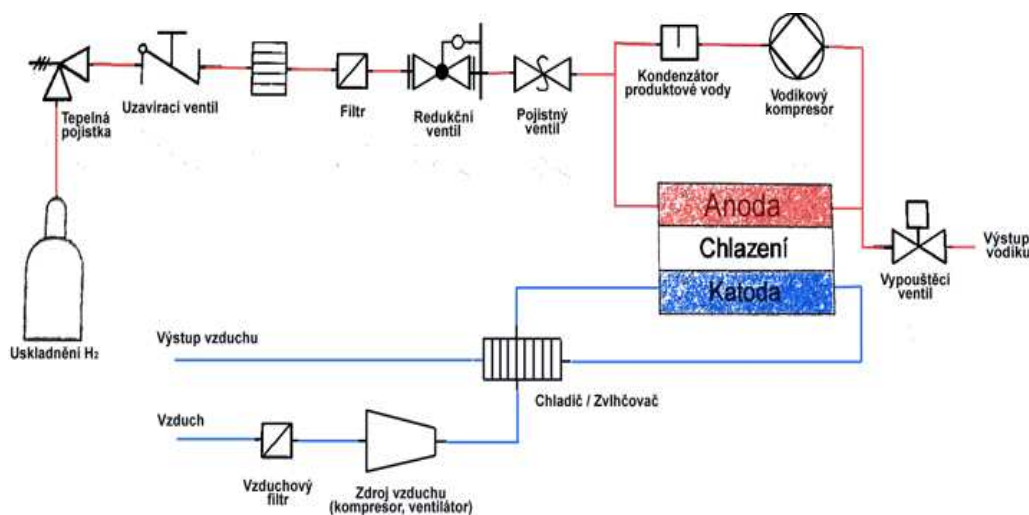
Prívod vzduchu na stranu katody je nejčastěji zajišťován pomocí vzduchového ventilátoru nebo vzduchového kompresoru. Bez nucené konvekce vzduchu jsou schopny pracovat pouze nízko výkonové palivové články. Provozní podmínky katody mají významný vliv na vodní a teplotní management a určují tak celkový výkon systému. Před kompresorem je umístěn vzduchový filtr, který odstraňuje drobné prachové částičky a možné nečistoty které se podílejí na otravě katodového katalyzátoru. Za kompresorem následuje zvlhčovač vzduchu, který může sloužit také jako chladič.

Zvlhčení vzduchu hraje klíčovou roli v efektivitě a životnosti. Na MEA struktuře uvnitř katodového prostoru je požadován provoz za podmínek téměř 100 % relativní vlhkosti. Standardně se voda potřebná pro zvlhčení vzduchu na vstupu katody odebírá z výstupního toku vzduchu, jenž opouští katodový prostor. Pro malé systémy je také vhodné zajistit recirkulaci vzduchu, která napomáhá regulaci výše zmíněného zvlhčení. V tomto případě je opět nutné na výstup připojit vypouštěcí ventil. Přes tento ventil se z uzavřeného okruhu katody bude odvádět přebytečná produktová voda.

Malé systémy palivových článků pracují převážně při atmosférických tlacích, avšak větší systémy občas pracují s tlaky zvýšenými. Rozdílnost tlaků v různých systémech je možné popsat Nernstovou rovnicí, která vyjadřuje úměrnost mezi logaritmem tlaků a změnou potenciálu.

$$\Delta E \approx \ln \left[\frac{p}{p_0} \right] \quad (26)$$

Napětí vzroste o 14 mV při zdvojnásobení tlaku na anodové i katodové straně. Je však třeba upozornit na to, že maximální množství vody vázané ve vzduchu je nepřímo úměrné jeho tlaku.



Obr. 2.4: Schéma PEM-FC systému [9]

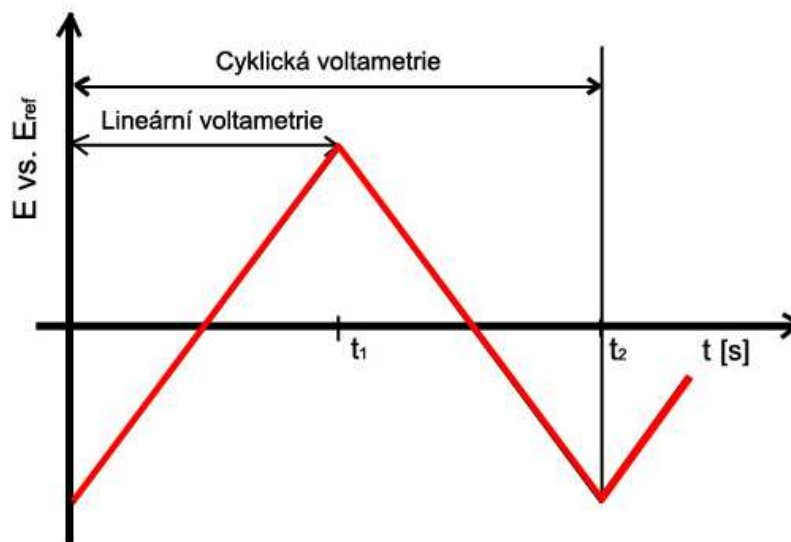
2.6 Voltametrie

Při voltametrické analýze se sleduje závislost elektrického proudu protékajícího daným obvodem (článkem) na potenciálu pracovní elektrody, který je časově proměnný. Potenciál pracovní elektrody je nastavován externím zdrojem, tzv. potenciostatem. V případě, že v analyzovaném roztoku není žádná látka, která by se oxidovala či redukovala (tzv. depolarizátor), je pracovní elektroda polarizovaná. Vzniká zde tenká dvojrůstka, která způsobí, že se elektroda chová jako kondenzátor a takto zpolarizovanou elektrodou protéká pouze nabíjecí (kapacitní) proud. Za přítomnosti depolarizátoru v analytu dojde při určitém potenciálu k depolarizaci elektrody a článkem začne procházet proud, jehož velikost je úměrná koncentraci depolarizátoru. Pro praktické použití se používá tří-elektrodového zapojení, ve kterém je ještě třetí elektroda tzv. pomocná (a-auxiliary). Proud teče mezi pracovní a pomocnou elektrodou a potenciál je měřen mezi pracovní a referenční elektrodou za bezproudého stavu. Elektrochemické reakce, které probíhají na pomocné elektrodě, se nesledují. Voltametrie se dále dělí na lineární a cyklickou. [22]

- **Lineární voltametrie** je měřicí metoda, při které se mezi pracovní a pomocnou elektrodou vkládá takový potenciál, který zajistí lineární nárůst potenciálu mezi elektrodou pracovní a referenční. Z průběhu proudu při nárůstu potenciálu lze usuzovat na přítomnost či koncentraci dané látky v analytu. V případě použití „čistého“ indiferentního (základního) roztoku lze usuzovat na katalytické vlastnosti povrchu pracovní elektrody, které jsou dány velikostí oxidačních a redukčních procesů respektive velikostí naměřených proudů.

- **Při cyklické voltametrii** se vkládá potenciál podobně jako u lineární voltametrie, avšak při dosažení určité hodnoty potenciálu se směr lineárního nárůstu potenciálu změní.

Potenciál začne lineárně klesat k původní hodnotě viz. Obr. 2.5. Tomu odpovídá i záznam, tzv. cyklický voltamogram, který má dvě větve – anodickou (při růstu potenciálu směrem ke kladným hodnotám) a katodickou (při sestupu potenciálu k hodnotám záporným). Z naměřené polohy a z velikosti proudů vzniklých píků lze charakterizovat elektrochemicky přeměňovanou látku a studovat samotný elektroodový děj.



Obr. 2.5: Časový průběh potenciálu vkládaného mezi pracovní a referenční elektrodu u lineární a cyklické voltametrie pro 1 cyklus (scan)

3 Experimentální část

Část vlastních experimentů se zabývá výrobou katalytických hmot pro elektrody a přípravou MEA struktury. Dále byla zkoumána elektrokatalytická aktivita elektrodových hmot pomocí RDE (rotační disková elektroda) a měření MEA struktur v experimentálním palivovém článku Quintech.

3.1 Optimalizace elektrodových hmot - 1.dávka

Pro optimalizaci byly vybrány tři typy uhlíku, které v předchozích měřeních vykazovaly srovnatelné vlastnosti (především vodivost) s komerčně používaným uhlíkem vulcan XC-72. Vybrány byly materiály Chezacarb A, Chezacarb B od společnosti Unipetrol RPA s.r.o Litvínov [23] a výše uvedený, komerčně užívaný uhlík Vulcan XC-72 [24].

3.1.1 Výpočet obsahu platiny v H_2PtCl_6

Jako zdroj platiny (prekursor) byla použita kyselina hexachloroplaticitá (H_2PtCl_6). Pro správné nastavení poměru platiny a uhlíku je žádoucí znát hmotnostní obsah platiny v kyselině. Do výpočtu vstupují relativní atomové hmotnosti jednotlivých prvků přítomných v kyselině viz. Tab. 3.1.

Tab. 3.1: Hodnoty relativních atomových hmotností

Prvek	A_r [amu]
Pt	195
Cl	35,5
H	1

Do vzorce pro výpočet obsahu platiny je nutné zahrnout také počet atomů ve sloučenině. Procentuální obsah platiny v kyselině H_2PtCl_6 je roven:

$$G_{Pt} = \frac{x_{Pt} \cdot A_{rPt}}{(x_{Pt} \cdot A_{rPt}) + (x_{Cl} \cdot A_{rCl}) + (x_H \cdot A_{rH})} \cdot 100 = \frac{1 \cdot 195}{(1 \cdot 195) + (6 \cdot 35,5) + (2 \cdot 1)} \cdot 100 = 47,6\%$$

Ve sloučenině H_2PtCl_6 je maximálně 47,6 % Pt. Pokud by tedy došlo k 100 % vyloučení platiny do uhlíku, pak obsah platiny v uhlíku bude téměř polovina oproti naváženému množství kyseliny hexachloroplaticité. Pro zjištění skutečného obsahu vyloučené Pt po procesu deponace bude vhodné provést rentgenovou analýzu vzorků, která obsah platiny určí přesněji.

3.1.2 Příprava katalytických hmot

Navážené typy uhlíků byly smíchány s kyselinou hexachloroplatičitou (H_2PtCl_6) viz. Do vzniklé směsi bylo odpipetováno 1,6 ml H_2O a 0,8 ml ethylalkoholu. Žíhací miska byla překryta perforovanou hliníkovou folií, aby při prudkém odpařování vody a etanolu nedošlo ke znečištění žíhací pece. Takto připravená miska se vzorkem byla vložena do pece vyhřáté na 400 °C, na dobu 30 minut.

Tab. 3.2:Hmotnosti navážených materiálů a procentuální obsah kyseliny H_2PtCl_6 a platiny (m_C – hmotnost uhlíku, $m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}$ – hmotnost kyseliny hexachloroplatičité)

	Obsah H_2PtCl_6 [%]	Nastavený obsah Pt [%]	m_C [mg]	$m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}$ [mg]	Celkem [mg]
Chezacarb A	5,0	2,3	189,2	9,9	199,1
	10,0	4,7	179,3	19,9	199,2
	14,9	7,0	171,5	30	201,5
	20,0	9,4	170,8	42,7	213,5
Chezacarb B	5,0	2,4	184,3	9,7	194
	10,0	4,7	193,5	21,5	215
	15,0	7,0	171	30,1	201,1
	20,0	9,4	260	65	325
Vulcan XC-72	5,0	2,4	190	10	200
	10,0	4,7	181,8	20,2	202
	14,9	7,0	185,5	32,5	218
	20,0	9,4	156,4	39,1	195,5

Po vychladnutí žíhací misky byl materiál sesypán do skleněných lahvíček a uschován pro další použití. Na stěnách žíhacích misek došlo u většiny uhlíků k vyloučení platiny. Na nových miskách, které neměly porušenou glazuru, byla platina vyloučená pouze v menším množství (Uhlíky Chezacarb A s 4,7 % Pt a Vulcan XC-72 s 4,7 % Pt). Při deponaci platiny do uhlíku Chezacarb B bylo zvýšeno množství Etylalkoholu a vody o třetinu. Zředění suspenze mělo pozitivní vliv na množství vyloučené platiny u uhlíku Chezacarb B. Na stěnách žíhacích misek se objevily pouze nepatrné mapy.

3.1.3 Výroba MEA struktur pomocí technologie sprejování

MEA struktura obsahuje membránu, katalytickou vrstvu a difúzní vrstvu. Pro zkompletování struktury byl z připravených katalytických materiálů vytvořen inkoust, a po předchozích negativních zkušenostech s přímým nanášením na membránu byl inkoust nanesen na difúzní vrstvu (poteflonovanou stranu uhlíkové tkaniny). Vyrobená struktura byla nalisována na membránu Nafion®. Konkrétní technologické parametry přípravy katalytického inkoustu, difúzní vrstvy a lisování MEA struktury jsou uvedeny níže.

- **Příprava inkoustu pro sprejování**

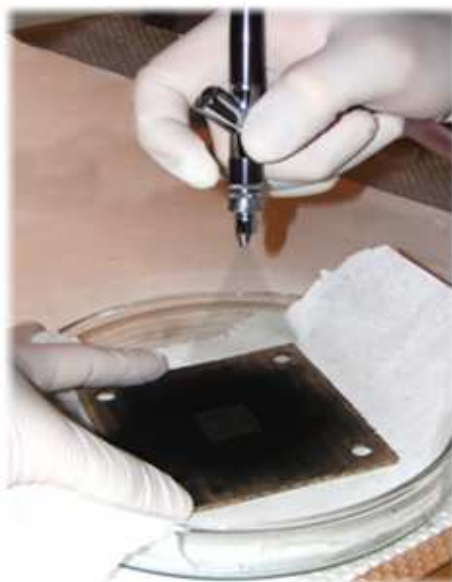
Inkoust byl připraven smícháním 100 mg uhlíku s deponovanou Pt s 2,6 ml H₂O a 1,3 ml isopropylalkoholu. Vzniklá suspenze (inkoust) byla vložena do ultrazvukové lázně na dobu 10 minut kvůli homogennímu promíchání.

- **Příprava uhlíkové tkaniny pro lisování**

Na uhlíkovou tkaninu byla sprejováním (pomocí airbrush pistole) nanášena PTFE emulze v množství 0,33 mg/cm² PTFE. Takto připravená tkanina byla následně rozstříhána na čtverce o velikosti 3×3 cm (24 kusů, pro 12 MEA struktur) a každý kus byl vložen do pece vyhřáté na 90 °C na dobu 30 minut a zvážen. Vkládání do pece má za úkol vysušit tkaninu a tím potlačit chybu vážení způsobenou různou vlhkostí tkaniny (vzhledem k množství nanášené katalytické vrstvy jednotek až desítek mg).

- **Depozice katalytického inkoustu na Difúzní vrstvu**

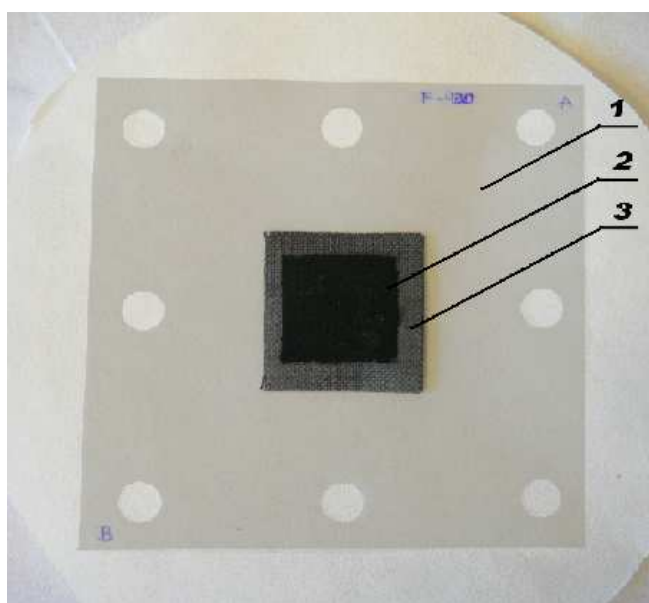
Inkoust byl nanášen metodou sprejování na poteflonovanou stranu uhlíkové tkaniny viz. Obr. 3.1. Tkanina s nanášeným inkoustem byla opět sušena po dobu 30 minut při 100 °C a zvážena. Pro každou membránu byly připraveny dvě tkaniny (A a B), hmotnosti sprejovaného inkoustu jsou uvedeny v Tab. 3.3. V posledním kroku byly tkaniny nalisovány z obou stran na iontoměničovou membránu Nafion®. Lisování proběhlo při teplotě 80 °C, lisovací síly 4 kN, po dobu 10 minut. MEA strukturu s jednostranně nalisovanou uhlíkovou tkaninou nesoucí katalytickou vrstvu lze vidět na Obr. 3.2.



Obr. 3.1: Sprejování katalytického materiálu na uhlíkovou tkaninu

Tab. 3.3: Hmotnosti nanesených katalytických vrstev pro strany A a B jednotlivých MEA struktur

Chezacarb A								
Obsah Pt/strana	2,3 %		4,7 %		7,0 %		9,4 %	
Strana	A	B	A	B	A	B	A	B
m [mg]	7,8	7,9	7,7	8,9	7,7	7,2	7,7	9,2
Chezacarb B								
Obsah Pt/strana	2,3 %		4,7 %		7,0 %		9,4 %	
Strana	A	B	A	B	A	B	A	B
m [mg]	9	9	7,7	7,3	9,2	7,5	7	8,5
Vulcan XC-72								
Obsah Pt/strana	2,3 %		4,7 %		7,0 %		9,4 %	
Strana	A	B	A	B	A	B	A	B
m [mg]	11,2	9,9	8,7	8,7	9,6	10,1	10,4	11,4



Obr. 3.2: MEA struktura po jednostranném nalisování poteflonované uhlíkové tkaniny s katalytickou vrstvou uhlíku. 1)Membrána 2)Katalytická vrstva 3)Poteflonovaná uhlíková tkanina

3.1.4 Měření MEA struktur v palivovém článku

Měření zhotovených MEA struktur bylo prováděno v experimentálním palivovém článku Quintech viz. Obr. 3.3. Charakteristiky byly měřeny pomocí elektronické zátěže, firmy H-Tech (Fuel cell monitor), sestávajícího z externí měřicí karty komunikující s PC pomocí sběrnice USB a Softwaru, který umožňuje zobrazování měřených V-A a W-A charakteristik v reálném čase. Zařízení bylo vybaveno kalibrací napětí i proudu při zapojení výstupu nakrátko a naprázdno. Měřící pracoviště včetně experimentálního palivového článku je

zobrazeno na Obr. 3.4. Membrány byly před měřením navlhčeny pomocí injekční stříkačky s destilovanou vodou.

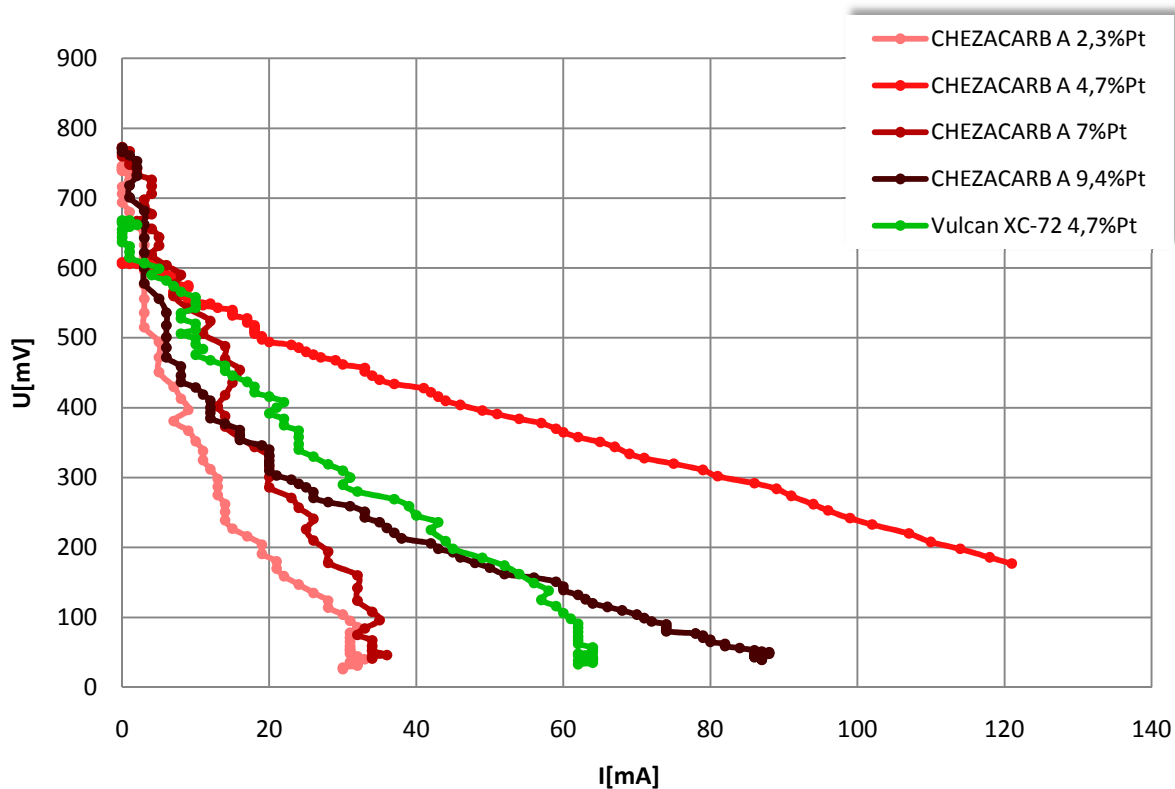


Obr. 3.3: Experimentální palivový článek Quintech

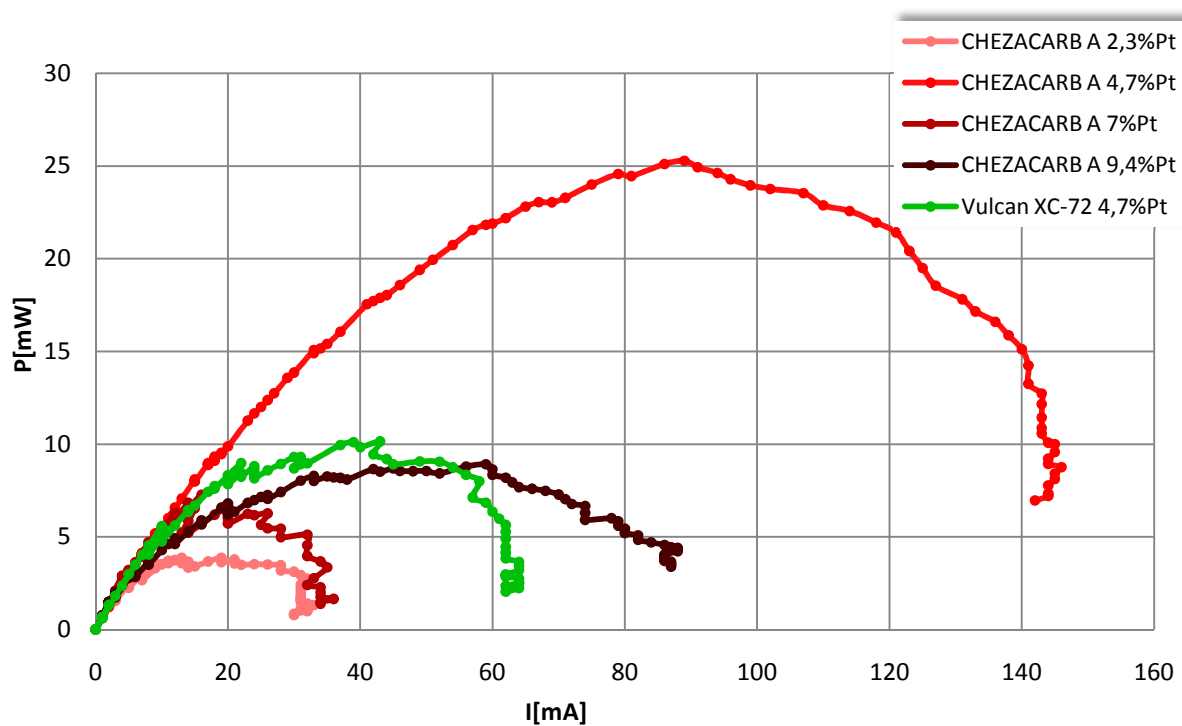


Obr. 3.4: Zapojení palivového článku. 1) palivový článek Quintech 2) regulátor a zdroj pro tepelný ohřev 3) vyhřívání zvlhčovací bublačky 4) Manostat 5) proměřovací sběrnice

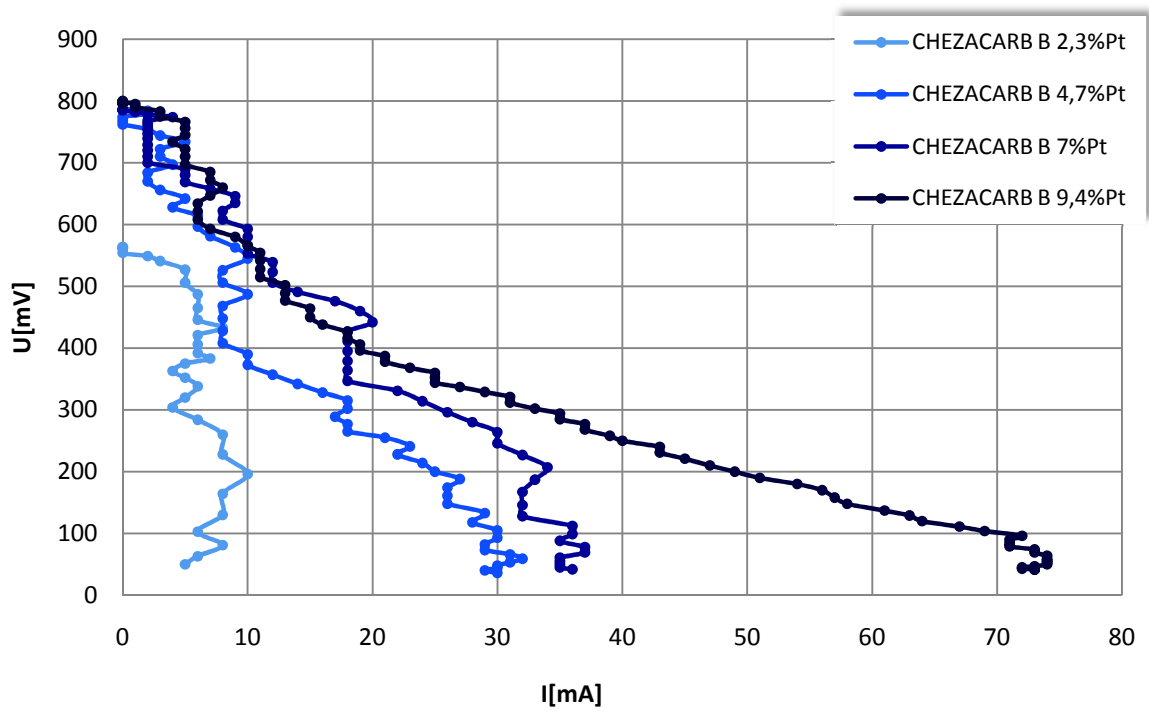
Naměřené volt-ampérové (V-A) a watt-ampérové (W-A) charakteristiky pro vzorky Chezcarb A a Chezcarb B jsou zaznamenány v grafech Obr. 3.5 až Obr. 3.8. Struktury s uhlíkem Vulcan XC-72 a procentuálním zastoupením platiny 2,3 %, 7 % a 9,4 % vykazovaly zátěžové charakteristiky podobné MEA struktuře s uhlíkem Chezcarb B s 2,3 % Pt.



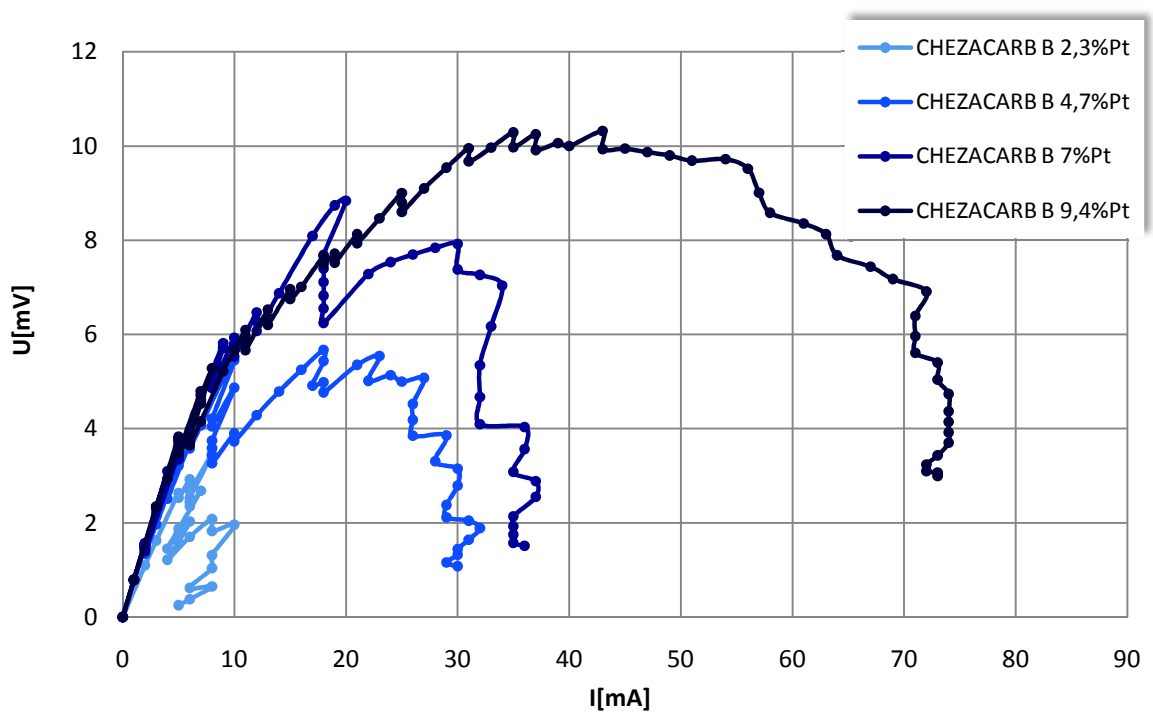
Obr. 3.5: V-A charakteristiky pro Chezacarb A s různým obsahem Pt a uhlík Vulcan XC-72 s 4,7% Pt



Obr. 3.6: W-A charakteristiky pro Chezacarb A s různým obsahem Pt a uhlík Vulcan XC-72 s 4,7 %Pt



Obr. 3.7: V-A charakteristiky pro uhlík Chezacarb B různý obsah Pt



Obr. 3.8: W-A charakteristiky pro uhlík Chezacarb B různý obsah Pt

3.2 Vyhodnocení naměřených dat – 1.dávka

Při vysokoteplotní deponaci došlo u všech materiálů mimo uhlík Chezacarb A s 4,7 % Pt, Vulcan XC-72 s 4,7 % Pt a k většímu či menšímu vyloučení Pt na stěny misky. Z naměřených charakteristik dosahoval nejlepších výsledků uhlík Chezacarb A s 4,7 % Pt, který dosáhl maximálního výkonu 25 mW. Uhlík Chezacarb B vykazoval s rostoucím obsahem Pt zvyšující se hodnoty dosaženého výkonu, který dosáhl maximální hodnoty 10mW.

Na naměřených charakteristikách MEA struktur dosahujících výkonů do 10mW jsou patrné skoky, které byly způsobené nepřesností měřicího zařízení, na kterém i po napěťové a proudové kalibraci kolísal proud v rozmezí +/- 2 mA. Z naměřených charakteristik nebylo možné porovnat jednotlivé typy uhlíků. Pro porovnání hmot bylo nutné vytvořit další dávku hmot. Pro další postup bylo navrženo vyžhání zkušební vzorku uhlíku Chezacarb B s 20 % obsahem H_2PtCl_6 při zvýšení ředění suspenze a provedení optimalizace množství katalytického materiálu.

3.3 Optimalizace množství katalytického materiálu

3.3.1 Výroba materiálu a MEA struktur

Bylo vyrobeno 400 mg katalytického materiálu s uhlíkem Chezacarb B upraveným technologickým postupem. Deponace platiny byla provedena v misce s neporušenou glazurou. Před vložením žhací misky do pece, byla miska na dobu 5minut ponořena do ultrasonické lázně. Během této doby došlo k výraznému zahuštění silně naředěné suspenze. Po takto upraveném postupu již nedošlo k výraznějšímu vyloučení Pt na stěnu žhací misky.

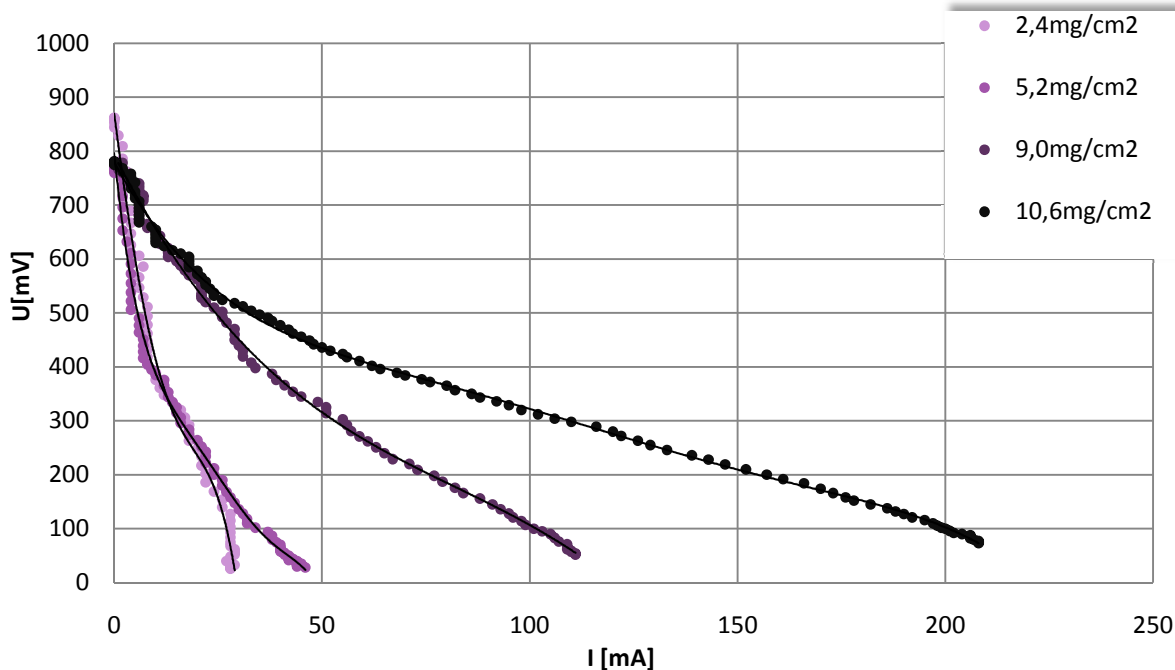
Z vyrobeného katalytického materiálu byly připraveny 4 MEA struktury postupem uvedeným výše s různým nasprejovaným množstvím Pt. Jednotlivá množství jsou zaznamenána v Tab. 3.4.

Tab. 3.4: Nasprejované hmotnosti katalytického materiálu s uhlíkem Chezacarb B

	Chezacarb B + 9,4% Pt							
m_{celkem} [mg]	11,8		25,1		43,8		51,4	
Strana	A	B	A	B	A	B	A	B
m_{strany} [mg]	6,5	5,3	12	13,1	20,4	23,4	27,1	24,3

3.3.2 Měření MEA struktur

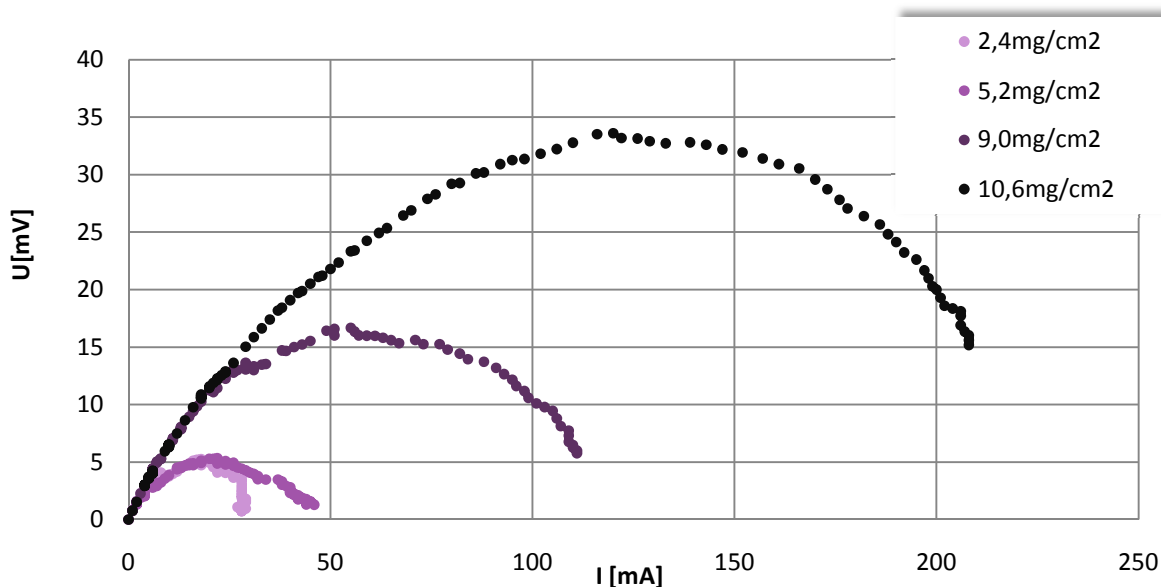
Měření bylo provedeno dle 3.1.4. Naměřené V-A a W-A charakteristiky pro jednotlivé MEA struktury jsou na Obr. 3.9 a Obr. 3.10.



Obr. 3.9: V-A charakteristiky pro uhlík Chezacarb B a různé množství katalytického materiálu.

Tab. 3.5: Regresní rovnice pro výpočet aktivačního potenciálu MEA struktur s uhlíkem Chezacarb B

Typ MEA	Regresní rovnice
2,4 mg/cm ²	$y = -1,993E-03x^4 + 5,858E-02x^3 + 1,036E+00x^2 - 5,992E+01x + 8,700E+02$
5,2 mg/cm ²	$y = -2,546E-05x^5 + 3,644E-03x^4 - 1,974E-01x^3 + 5,132E+00x^2 - 7,585E+01x + 7,965E+02$
9 mg/cm ²	$y = -5,6043E-04x^3 + 1,3766E-01x^2 - 1,5022E+01x + 7,9268E+02$
10,6 mg/cm ²	$y = -1,55E-08x^5 + 9,34E-06x^4 - 2,14E-03x^3 + 2,33E-01x^2 - 1,43E+01x + 7,80E+02$



Obr. 3.10: W-A charakteristiky pro uhlík Chezacarb B a různé množství katalytického materiálu

Z poznatků teoretické části (kap. 1.4) vyplývá, že V-A křivky MEA struktur jsou udány ohmickými ztrátami článku a aktivačními ztrátami. Míru aktivačních ztrát lze zjistit vytvořením tečny k V-A charakteristice (ideálně v inflexním bodě) a odečtením bodu průtnutí tečny s napěťovou osou. Body průtnutí U_x (viz. Tab. 3.6) byly získány matematicky z rovnic regresních křivek, kterými byly jednotlivé V-A charakteristiky proloženy viz. Tab. 3.5.

Při získání hodnoty aktivačních ztrát U_A byl nejprve určen bod křivky pro výpočet tečny, resp. proud I_{str} v tomto bodě. Dosazením hodnoty I_{str} do rovnic polymomických křivek lze získat hodnotu napětí ve zvoleném bodě U_{Istr} . Dosazením proudu I_{str} do derivované rovnice polynomické křivky byla získána směrnice tečny K_{Istr} ve zvoleném bodě, která také vyjadřuje hodnotu vnitřního odporu článku. Bod průtnutí tečny V-A křivky s napěťovou osou byl vypočítán dle následujícího vztahu:

$$U_x = U_{Istr} - (I_{str} \cdot K_{Istr})$$

Hodnota aktivačních ztrát U_A byla získána rozdílem Teoreticky dosažitelné hodnoty napětí na MEA struktuře ($U_0=1,23$ V) a hodnoty U_x .

Tab. 3.6: Aktivační ztráty MEA struktur s různým množstvím katalytického materiálu

Hmotnost vrstvy [mg/cm ²]	I_{str} [mA]	U_{Istr} [mV]	K_{Istr} [Ω]	U_x	U_A
10,6	140	230,57	-2,16	532,98	697,02
9,0	65	243,96	-4,23	518,88	711,12
5,2	20	254,86	-11,17	478,34	751,66
2,4	20	235,79	-11,95	474,87	755,13

3.4 Optimalizace elektrodových hmot-2.dávka

3.4.1 Vysokoteplotní deponace platiny

Jednotlivé katalytické hmoty byly připraveny upraveným technologickým postupem viz. 3.3.1. Hmotností navážených materiálů jsou uvedeny v Tab. 3.7. U vzorků Vulcan XC-72 s 9,4% Pt, Vulcan XC-72 s 2,3% Pt a vzorku Chezacarb B s 4,7% Pt došlo k nepatrnému vyloučení Pt na stěnu žíhací misky. Každému vzorku byla pro lepší orientaci v naměřených grafech přiřazena jedna barva viz. Tab. 3.7.

Tab. 3.7: Hmotnostní složení jednotlivých vzorků (m_C – hmotnost uhlíku, $m_{H_2PtCl_6}$ – hmotnost kyseliny hexachloroplatičité)

	Nastavený obsah Pt [%]	Obsah H_2PtCl_6 [%]	m_C [mg]	$m_{H_2PtCl_6}$ [mg]	Celková hmotnost [mg]
Chezacarb A	2,3	5	381,6	20,8	402,4
	4,7	10	365,5	40,5	406,0
	7	15	339,2	59,5	398,7
	9,4	20	322,2	80,2	402,4
Chezacarb B	2,3	5	380,6	20	400,6
	4,7	10	359,4	40,1	399,5
	7	15	340,5	59,5	400,0
	9,4	20	320,4	80,2	400,6
Vulcan XC-72	2,3	5	380,8	20,7	401,5
	4,7	10	360,6	39,8	400,4
	7	15	346,5	62,5	409,0
	9,4	20	325,8	83,2	409,0

3.4.2 Měření katalytických hmot metodou cyklické voltametrie

Před zhotovením MEA struktur bylo provedeno měření elektrodových hmot metodou cyklické voltametrie viz. 2.6. Elektrodové hmoty byly proměřeny v 1M roztoku kyseliny H_2SO_4 , která je vhodná pro porovnání katalytických vlastností materiálů používaných v palivových článcích s kyselou membránou. Pro porovnání katalytických materiálů určených pro alkalické palivové články, či články s alkalickou polymerní membránou je vhodné použít roztok KOH.

Příprava inkoustu:

Do 25mg poplatinovaného uhlíku bylo odpipetováno 600 μ l H_2O , 300 μ l ethylalkoholu a 2 μ l 60% emulze PTFE. Vzniklá suspenze byla vložena na dobu 10-ti minut do ultrazvukové lázně. 6 μ l emulze bylo nanášeno pipetou na GC (glassy carbon) nástavec RDE s platinovým prstencem, který byl vložen do pece vyhřáté na 90 °C, po dobu 5 minut.

Zapojení měřící cely:

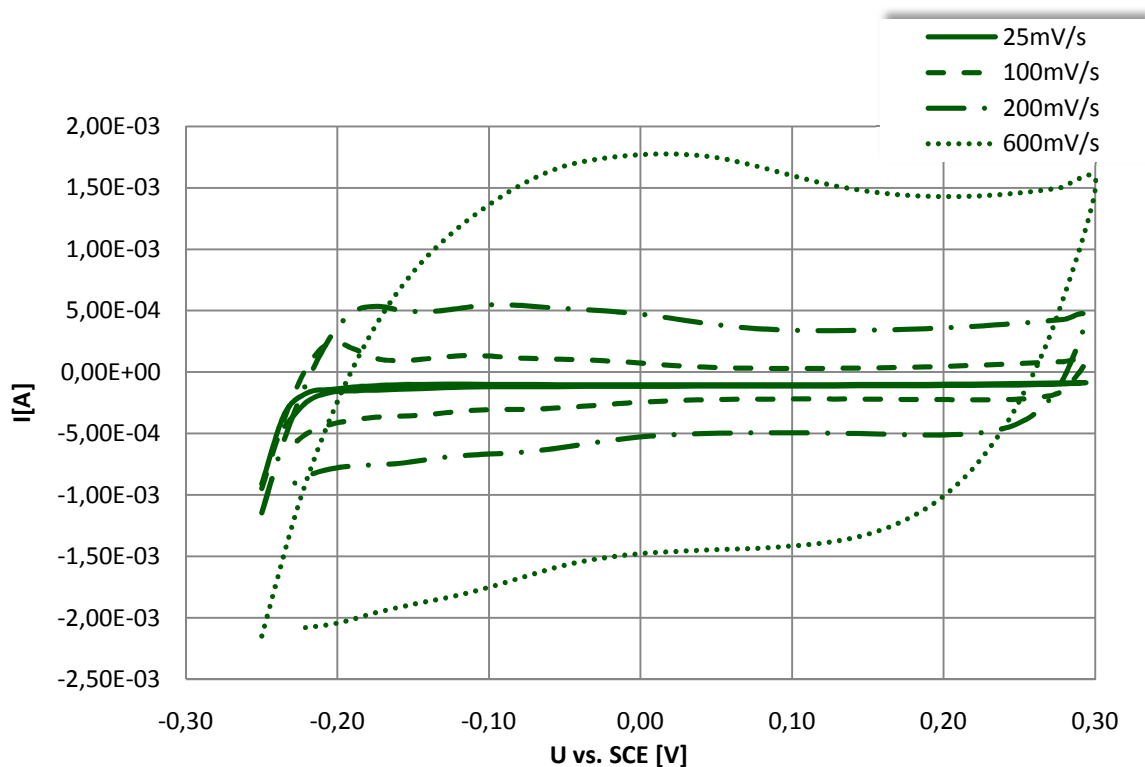
RDE byla zapojena pomocí standardního tří-elektrodového zapojení. Jako proti-elektroda (auxiliary) byla použita platinová elektroda, za referenční byla zvolena elektroda „kalomelová“ SCE (Standart Calomel Electrode) určená pro měření v kyselých roztocích. Materiály byly proměřeny jak v 1 M H_2SO_4 tak v 1 M roztoku KOH. Vzhledem k použití

materiálů pro článek s kyselou membránou byla vyhodnocována pouze data měřená v 1 M roztoku H_2SO_4 .

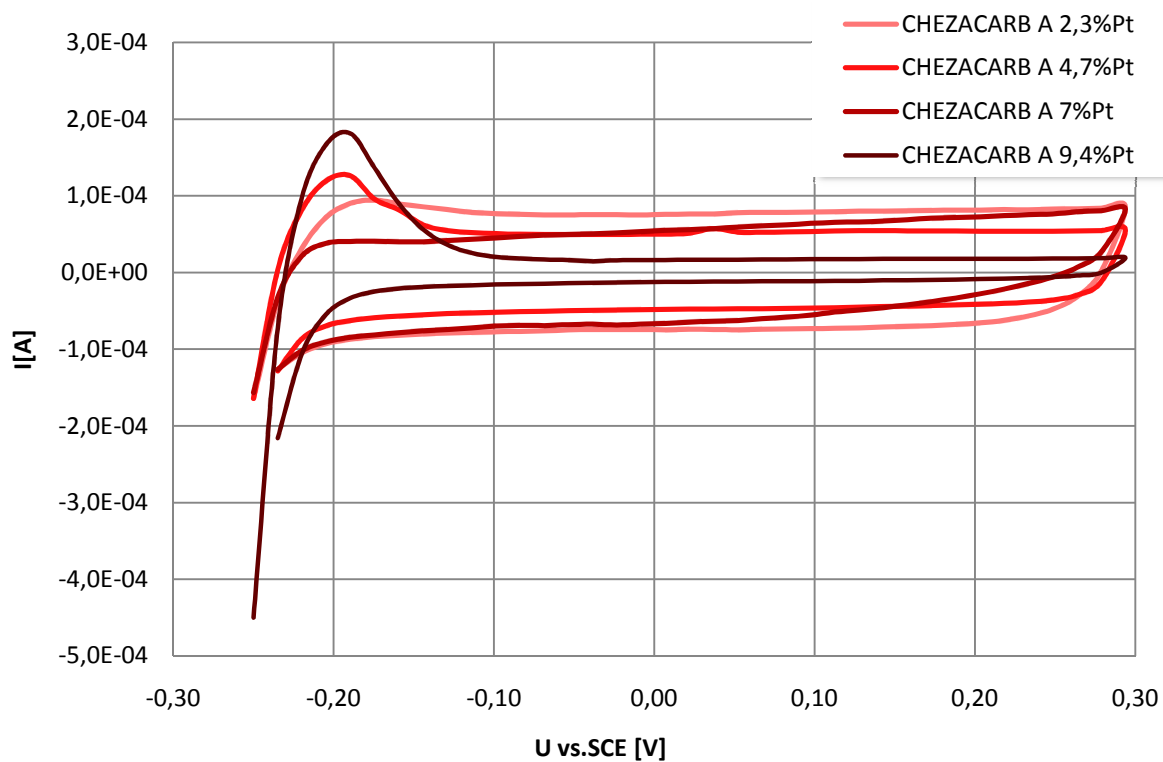
Parametry měření:

Měření bylo provedeno dle sestavené procedury CV, která zahrnovala 4 různé rychlosti změny polarizace (tzv. scan-rate) – 25 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s a 600 mV/s. Pro každou rychlost změny potenciálu bylo provedeno 5 cyklů (scanů) které sloužily pro ustálení elektrodových dějů a potlačení počátečních podmínek oxidovaného povrchu platiny či množství oxidovaných a redukovaných iontů v roztoku.

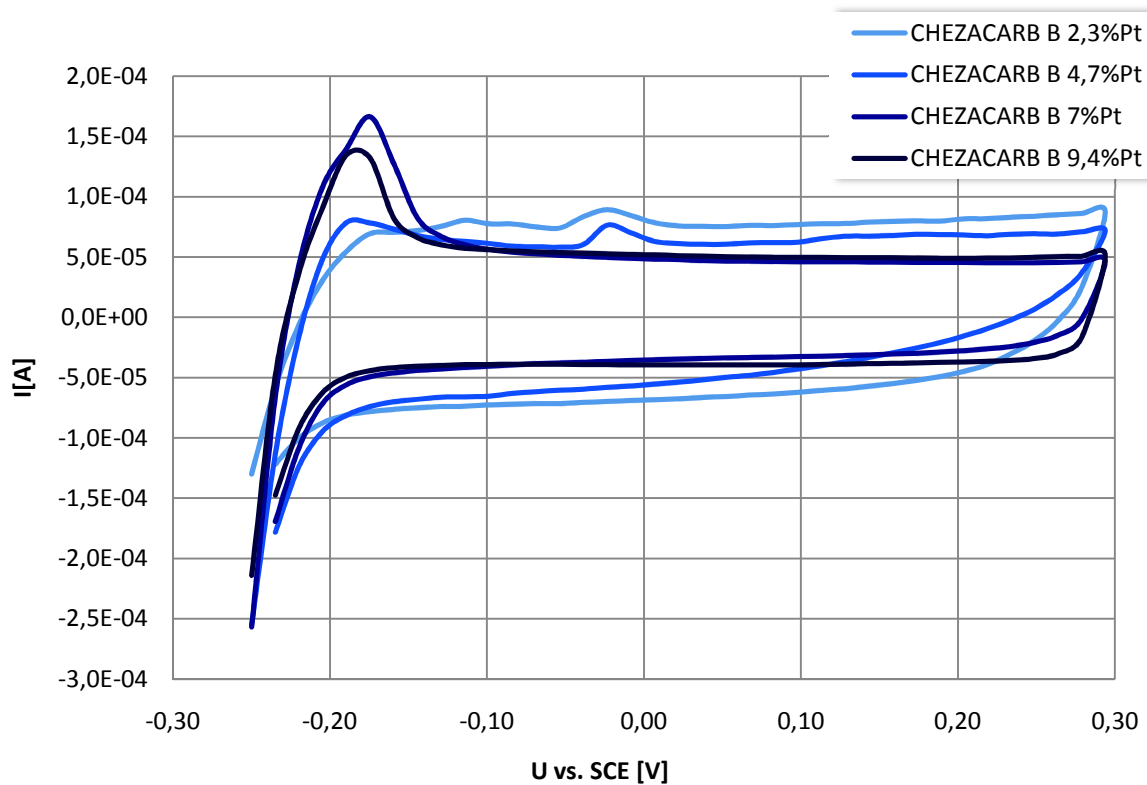
A-V charakteristiky katalytického materiálu s uhlíkem Vulcan XC-72 + 7 %Pt pro různé rychlosti změny potenciálu jsou vyneseny v Obr. 3.11. V-A charakteristiky pro hmoty s uhlíky Chezacarb A, B a Vulcan XC-72 s různým množstvím Pt jsou zobrazeny v Obr. 3.12 až Obr. 3.14. Porovnání různých uhlíků se stejným obsahem Pt při rychlosti změny potenciálu 100 mV/s je zachyceno na Obr. 3.15 až Obr. 3.18.



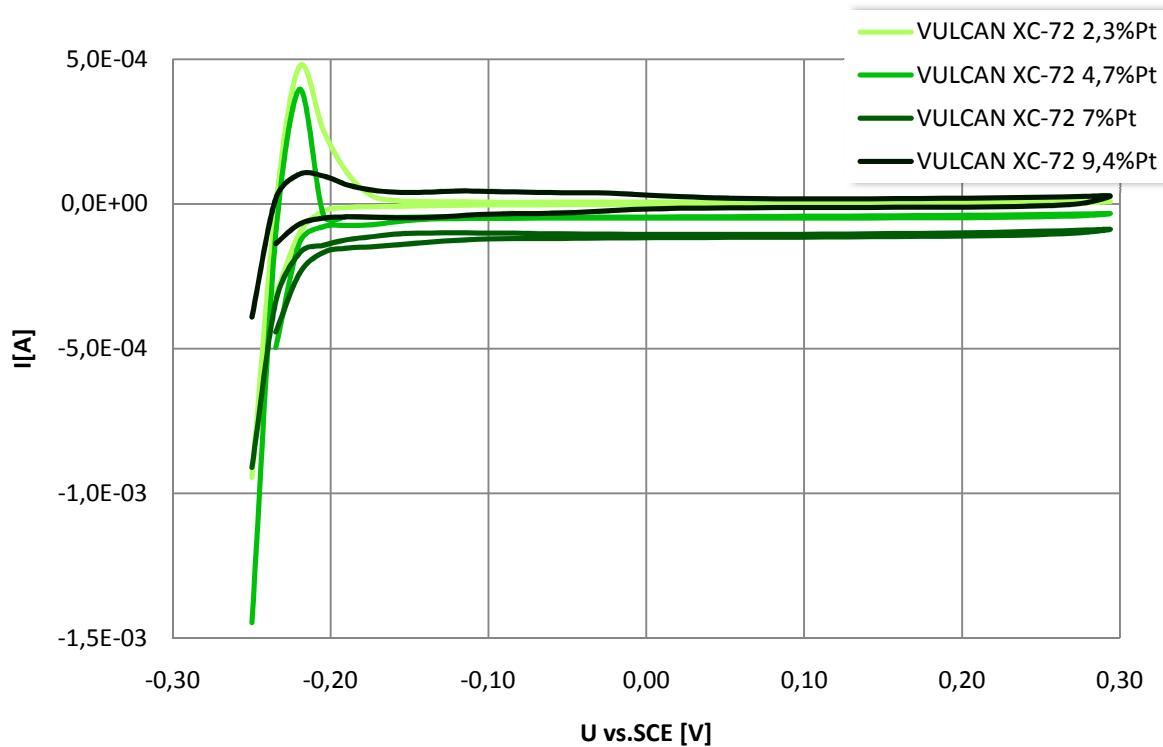
Obr. 3.11: A-V charakteristiky pro uhlík Vulcan XC-72 s 7 % Pt v závislosti na rychlostech změny potenciálu



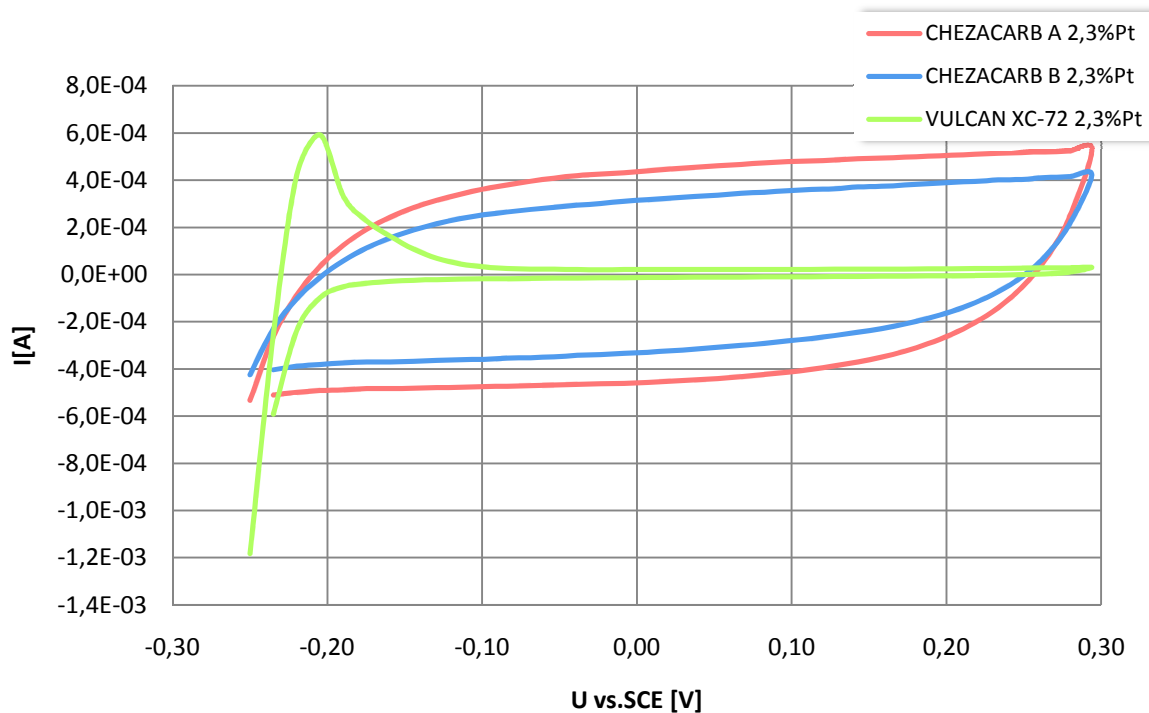
Obr. 3.12: A-V charakteristiky pro materiál s uhlíkem Chezacarb A a různou dopací platiny



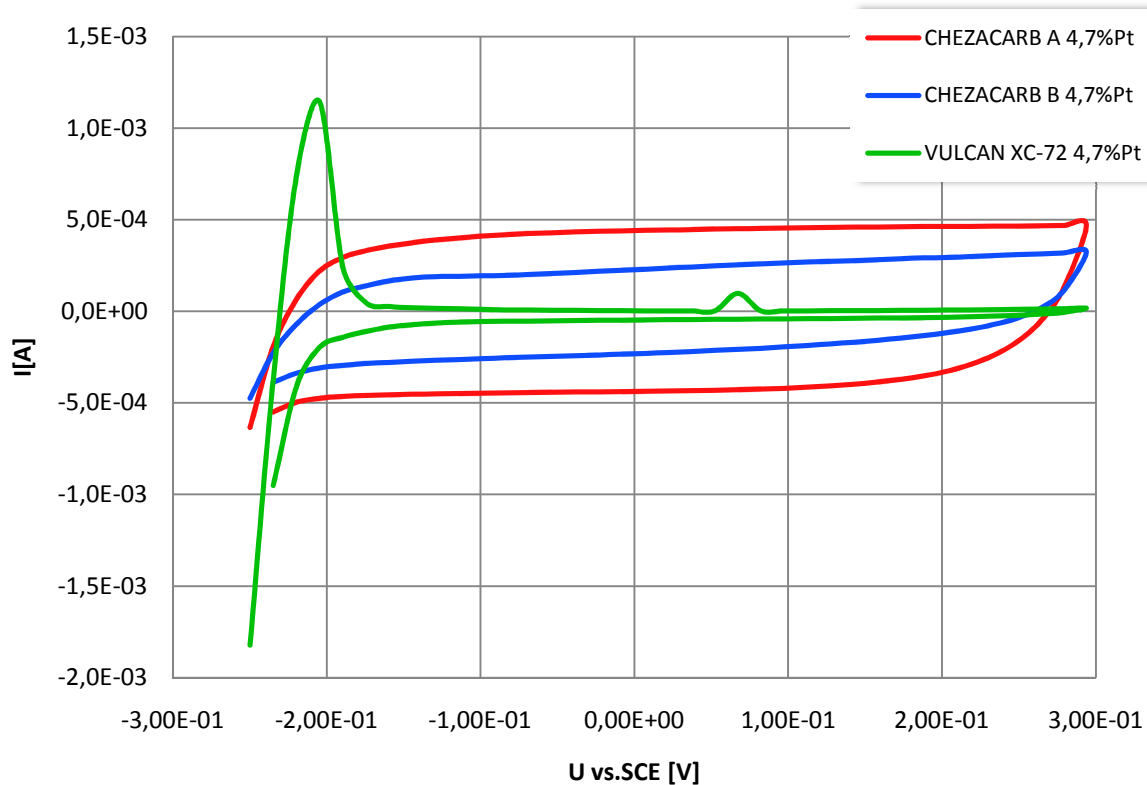
Obr. 3.13: A-V charakteristiky pro materiál s uhlíkem Chezacarb B a různou dopací platiny



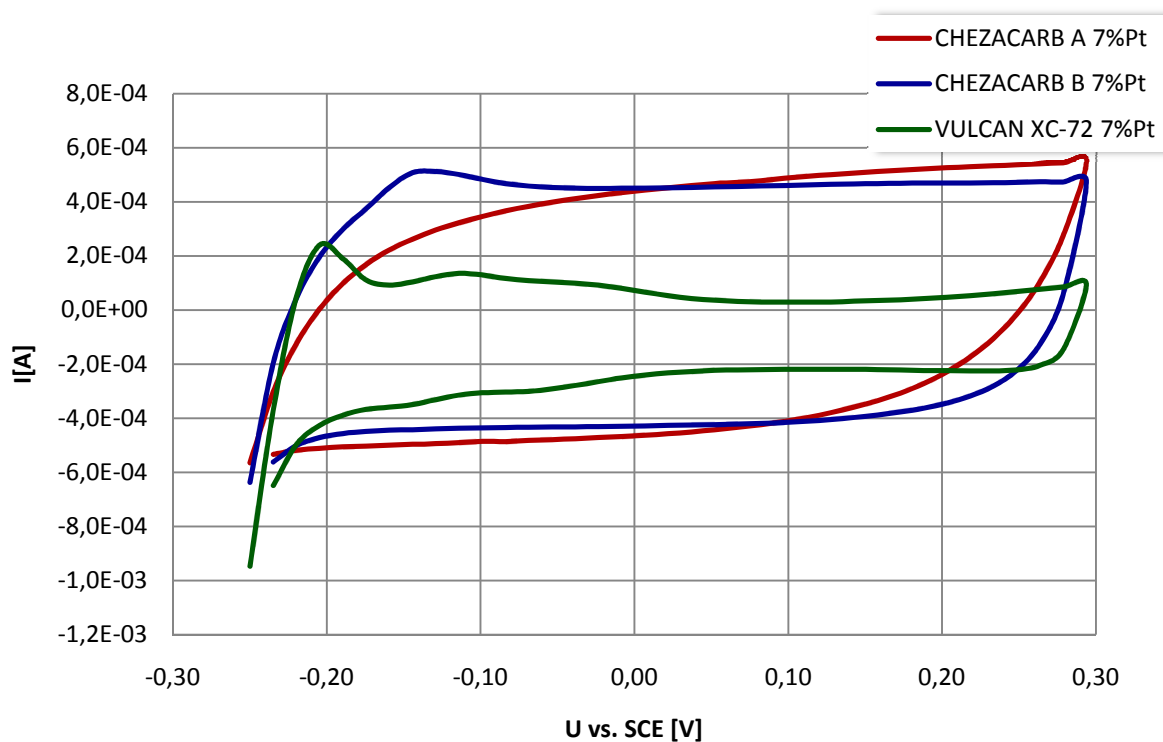
Obr. 3.14: A-V charakteristiky pro materiál s uhlíkem Vulcan XC-72 a různou dopací platiny



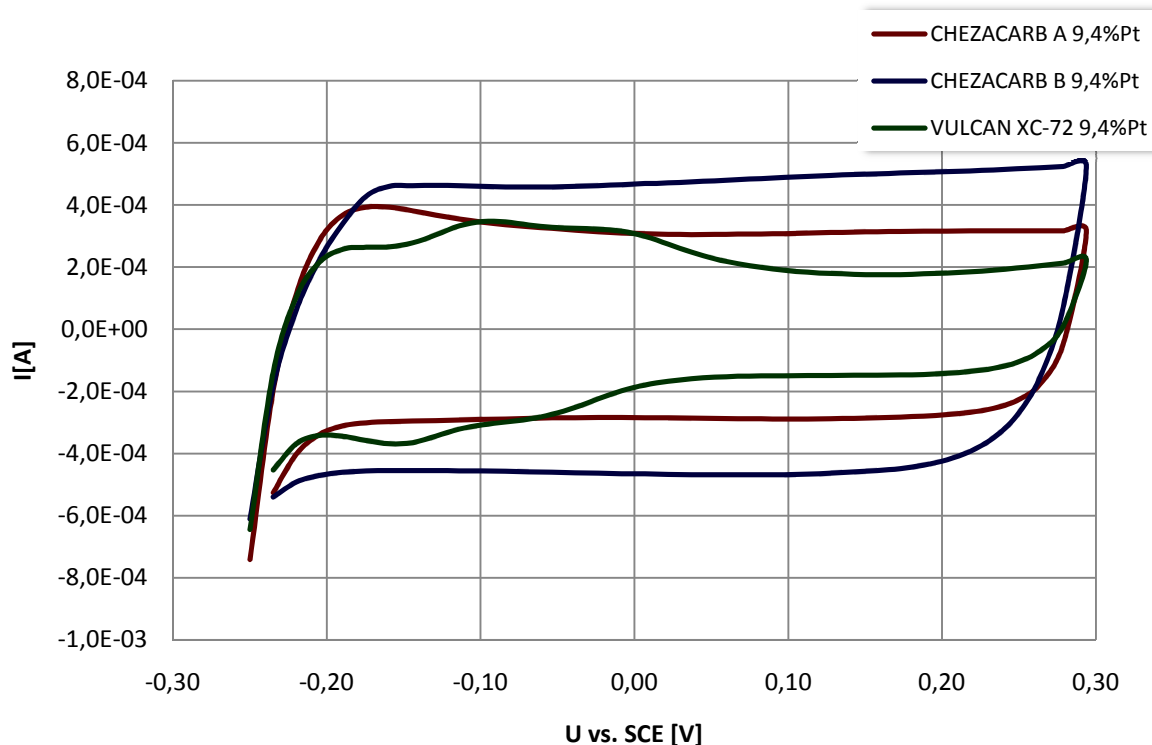
Obr. 3.15: A-V charakteristiky katalytických materiálů s různými uhlíky pro 2,3 % obsah Pt



Obr. 3.16: A-V charakteristiky katalytických materiálů s různými uhlíky pro 4,7 % obsah Pt



Obr. 3.17: A-V charakteristiky katalytických materiálů s různými uhlíky pro 7 % obsah Pt



Obr. 3.18: A-V charakteristiky katalytických materiálů s různými uhlíky pro 9,4 % obsah Pt

3.4.3 Výroba MEA struktur

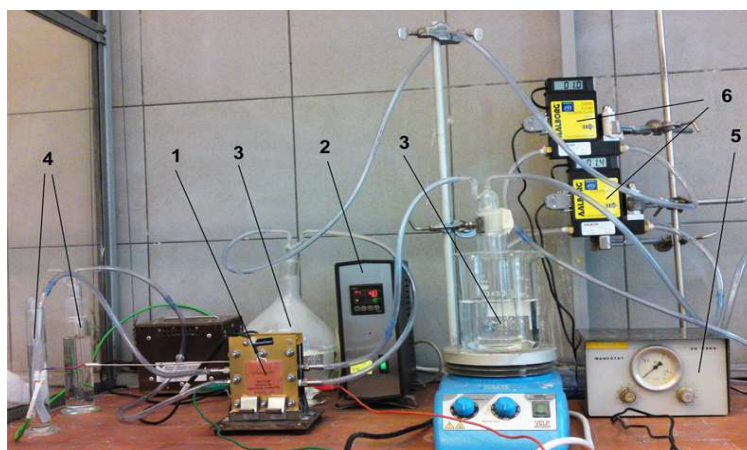
MEA struktury s jednotlivými typy katalytických materiálů byly vyrobeny dle postupu uvedeného v 3.1.2 a 3.1.3. Hmotnosti nanesených katalytických vrstev na difúzní vrstvy (poteflonovanou uhlíkovou tkaninu) jsou zaznamenány v Tab. 3.8. Při Sprejování katalytických vrstev se nepodařilo udržet konstantní množství nanášené hmoty, u vzorků Chezacarb A a B docházelo k silnějšímu zanášení airbrush pistole. V laboratorních podmínkách je při nanášení materiálu nutné počítat s minimálně 33 % ztrát inkoustu u katalytických materiálů s uhlíkem Vulcan XC-72 a až 50 % ztrát inkoustu na bázi uhlíků Chezacarb. Díky tomu se hmotnosti nanesených hmot pohybovaly v rozmezí 7,8 - 13,4 mg/cm².

Tab. 3.8: nanesených katalytických vrstev pro strany A a B vyrobených MEA struktur

		Chezacarb A							
Obsah Pt [%]		2,3		4,7		7		9,4	
Strana		A	B	A	B	A	B	A	B
m [mg]		19,1	18,8	22,1	14,8	16,5	18	18,7	18,5
m_{celkem} [mg/cm ²]		7,8		7,6		7,1		7,7	
		Chezacarb B							
Obsah Pt [%]		2,3		4,7		7		9,4	
Strana		A	B	A	B	A	B	A	B
m [mg]		19,9	21,9	28,5	20,3	27,7	26,6	25,9	27,9
m_{celkem} [mg/cm ²]		8,6		10,1		11,2		11,1	
		Vulcan XC-72							
Obsah Pt [%]		2,3		4,7		7		9,4	
Strana		A	B	A	B	A	B	A	B
m [mg]		28,9	27	27	28,2	30,7	27,1	32	32,7
m_{celkem} [mg/cm ²]		11,5		11,4		11,9		13,4	

3.4.4 Měření MEA struktur

Měření zhotovených MEA struktur bylo prováděno v experimentálním palivovém článku Quintech. Nově přestěhované měřicí pracoviště doplněné o digitálně řízené průtokoměry je zobrazeno na Obr. 3.19.

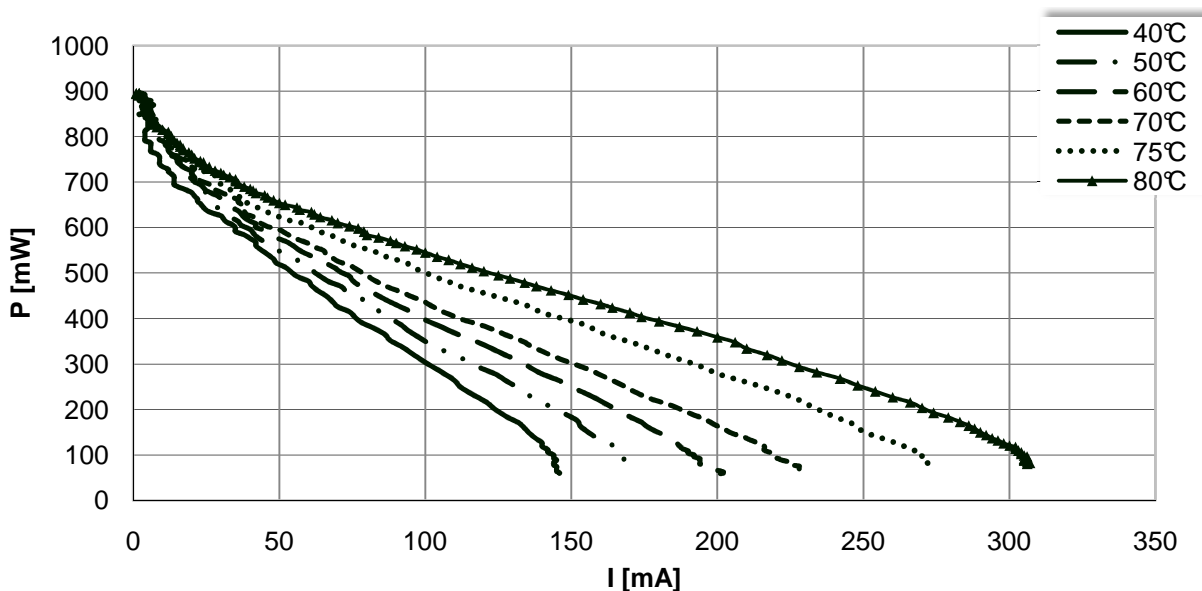


Obr. 3.19: Nově přesunutá a optimalizovaná měřicí pracoviště experimentálního palivového článku Quintech. 1) Palivový článek Quintech 2) Regulátor pro tepelný ohřev palivového článku 3) Zvlhčovací bublačky na vstupech plynů do FC 4) Výstupní bublačky 5) Manostat 6) Digitálně řízené hmotnostní průtokoměry

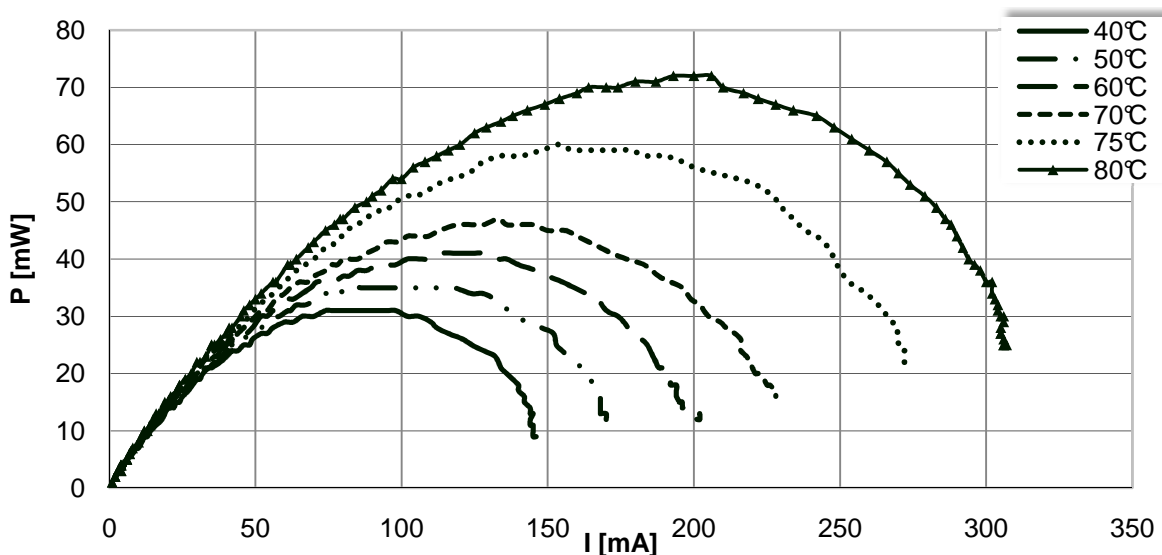
MEA struktury byly před měřením ponořeny do destilované vody na dobu 1 hodiny a článek byl nejprve proměřován při teplotách až 80 °C. Po proměření při vyšších teplotách

byla jeho teplota snížena na 50 °C a byly naměřeny V-A a W-A charakteristiky zobrazené níže. Zvlhčovací bublačky byly zahřáty na teplotu 75 °C.

Typické průběhy naměřené na MEA strukturách při prvním zapojení a postupném zvyšování teploty jsou zobrazeny na Obr. 3.20 a Obr. 3.21. Po poklesu teploty zpět na 60 °C došlo ještě ke zvýšení výkonových parametrů MEA struktury. Z toho je patrné, že při zvyšování teploty a postupném proměřování MEA struktury docházelo k aktivaci sulfonových částic v iontoměničové membráně, která tak postupně zvyšovala svou vodivost.

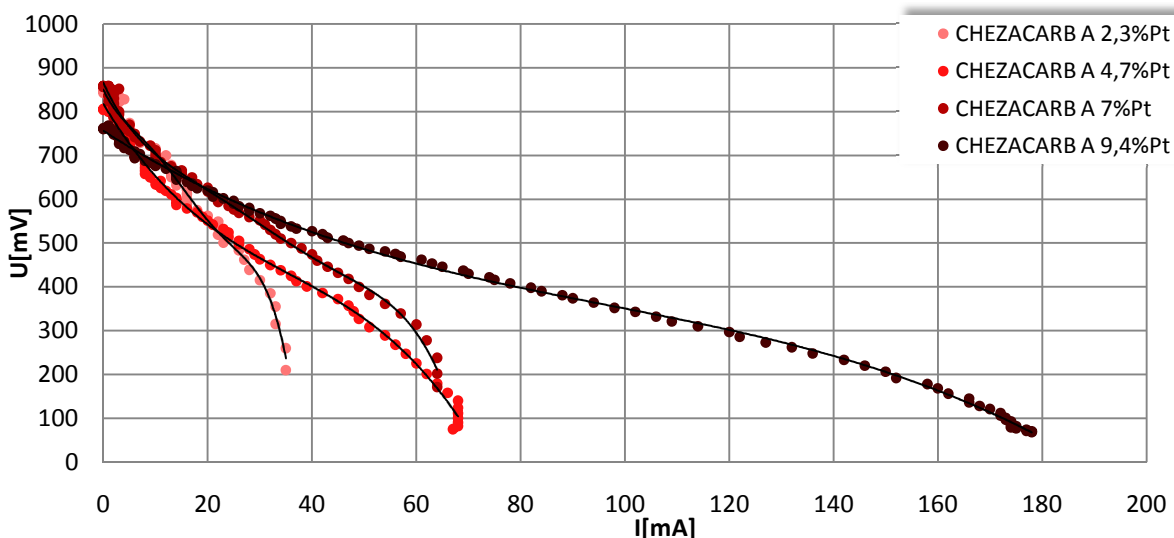


Obr. 3.20: V-A charakteristiky MEA struktury s uhlíkem Vulcan XC-72 s 9,4%Pt při prvním zapojení a zvyšování teploty



Obr. 3.21: W-A charakteristiky MEA struktury s uhlíkem Vulcan XC-72 s 9,4%Pt při prvním zapojení a zvyšování teploty

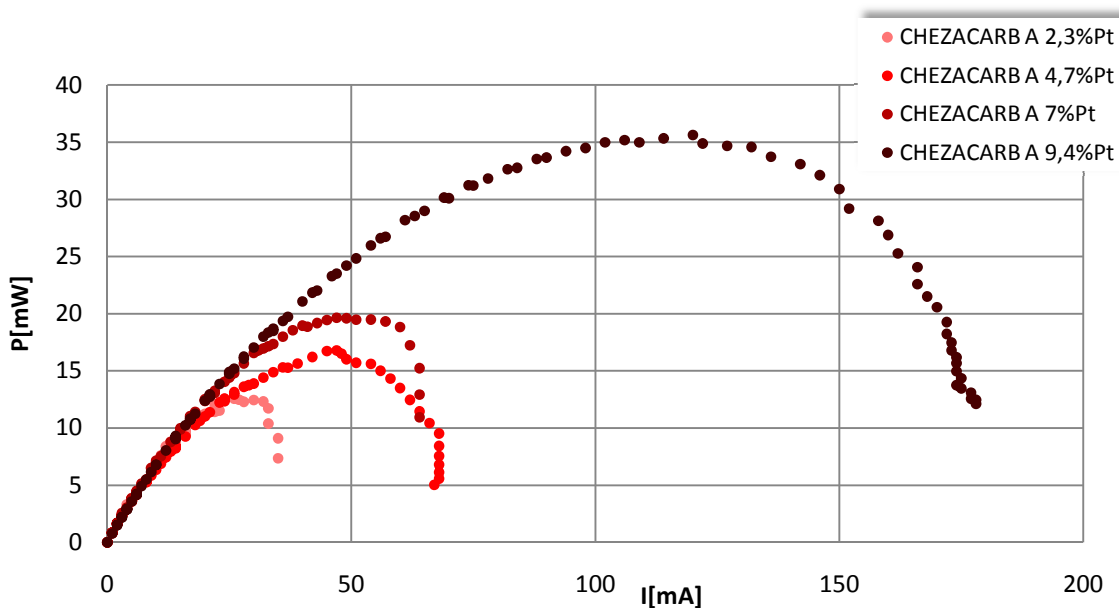
Naměřené grafy volt-ampérových (V-A) a watt-ampérových (W-A) závislostí pro různou dopaci katalytických materiálů platinou jsou zobrazeny v Obr. 3.22 - Obr. 3.27. Porovnání jednotlivých druhů uhlíků pro stejné množství platiny jsou zachyceny v Obr. 3.28 až Obr. 3.35.



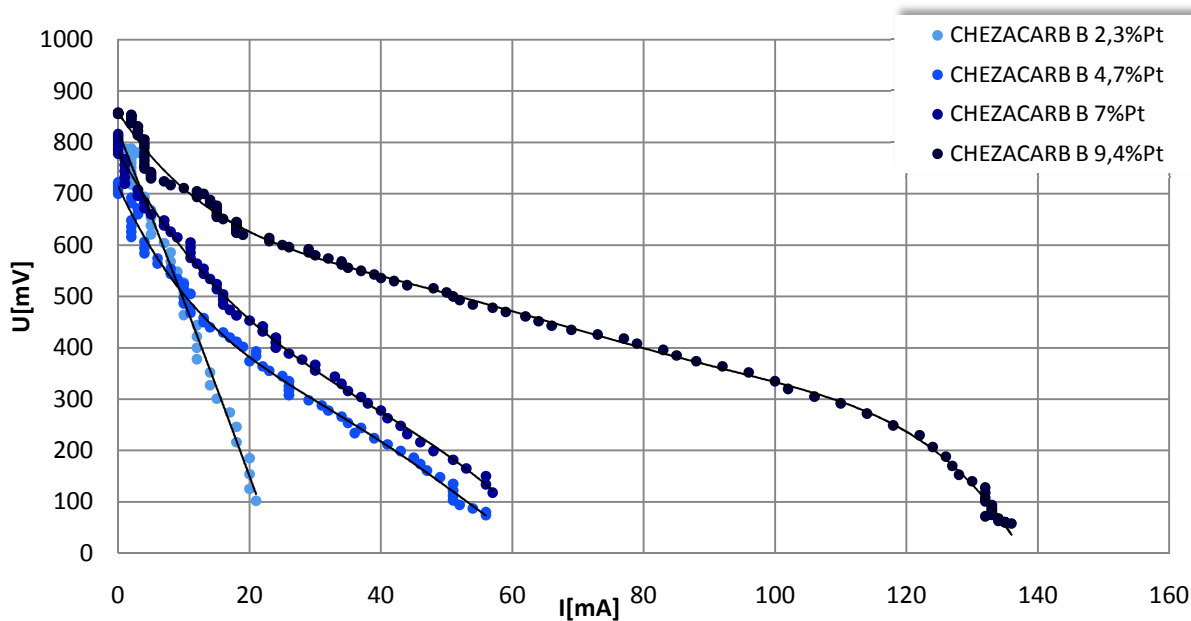
Obr. 3.22: V-A charakteristiky MEA s uhlíkem CHEZACARB-A a různým množstvím Pt

Tab. 3.9: Regresní rovnice pro výpočet aktivačního potenciálu MEA struktur s uhlíkem Chezacarb A

Typ MEA	Regresní rovnice
2,3 %Pt	$y = -1,1583E-04x^5 + 8,9531E-03x^4 - 2,4259E-01x^3 + 2,7054E+00x^2 - 2,5082E+01x + 8,5010E+02$
4,7 %Pt	$y = -3,5382E-03x^3 + 3,7935E-01x^2 - 1,9927E+01x + 8,1775E+02$
7 %Pt	$y = -5,357E-06x^5 + 8,460E-04x^4 - 5,028E-02x^3 + 1,407E+00x^2 - 2,626E+01x + 8,664E+02$
9,4 %Pt	$y = -1,9065E-04x^3 + 5,5419E-02x^2 - 7,6932E+00x + 7,5627E+02$



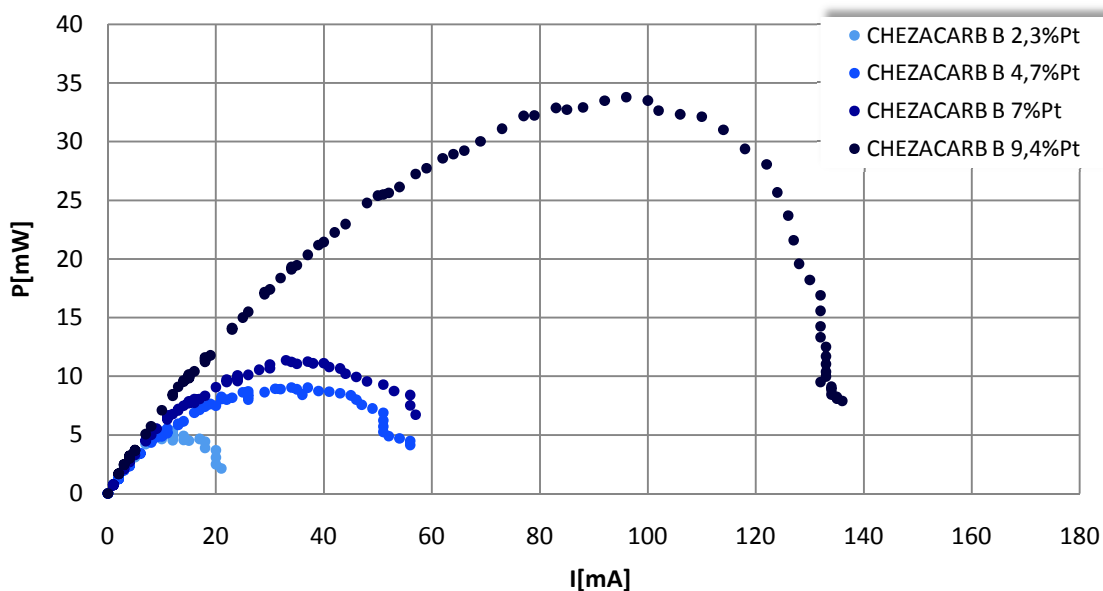
Obr. 3.23: W-A charakteristiky MEA s uhlíkem CHEZACARB-A a různým množstvím Pt



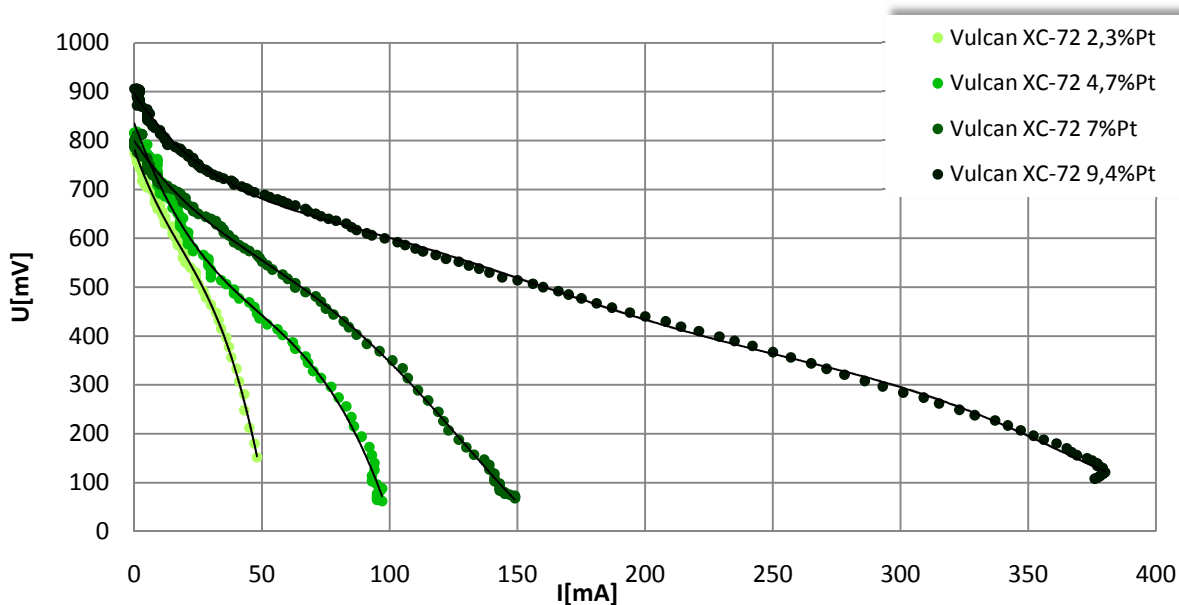
Obr. 3.24: V-A charakteristiky MEA s uhlíkem CHEZACARB-B a různým množstvím Pt

Tab. 3.10: Regresní rovnice pro výpočet aktivačního potenciálu MEA struktur s uhlíkem Chezacarb B

Typ MEA	Regresní rovnice
2,3 %Pt	$y = -5,8938E-02x^2 - 3,2412E+01x + 8,2172E+02$
4,7 %Pt	$y = 7,6796E-05x^4 - 1,3065E-02x^3 + 7,7949E-01x^2 - 2,7617E+01x + 7,1462E+02$
7 %Pt	$y = -3,1783E-03x^3 + 3,7308E-01x^2 - 2,2487E+01x + 7,8088E+02$
9,4 %Pt	$y = -2,0046E-07x^5 + 6,8134E-05x^4 - 8,8556E-03x^3 + 5,4776E-01x^2 - 1,9560E+01x + 8,5855E+02$



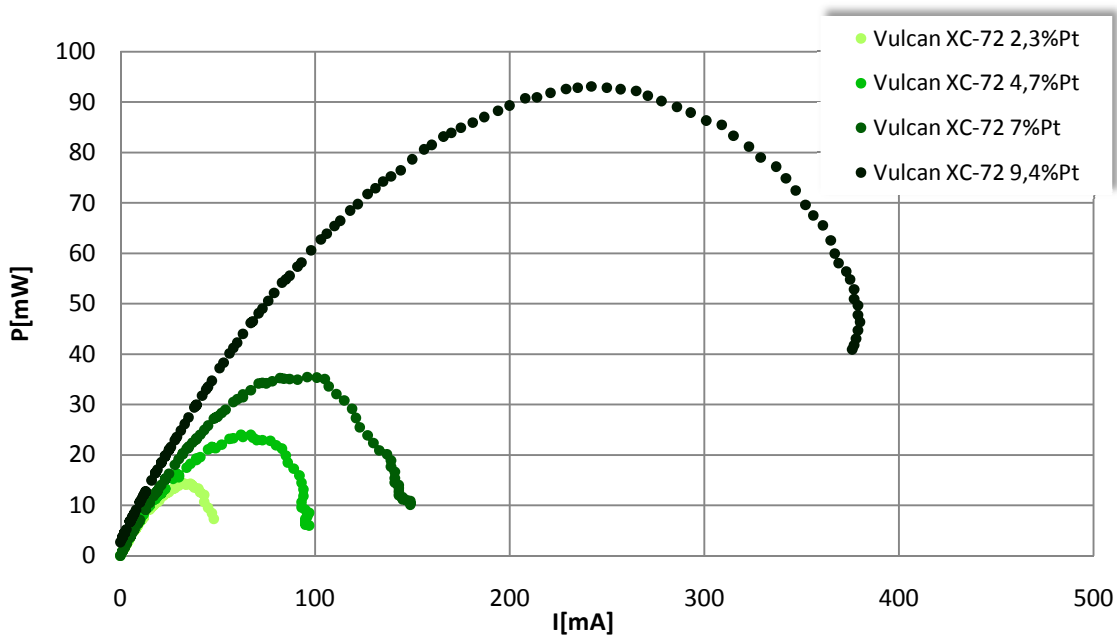
Obr. 3.25: W-A charakteristiky MEA s uhlíkem CHEZACARB-B a různým množstvím Pt



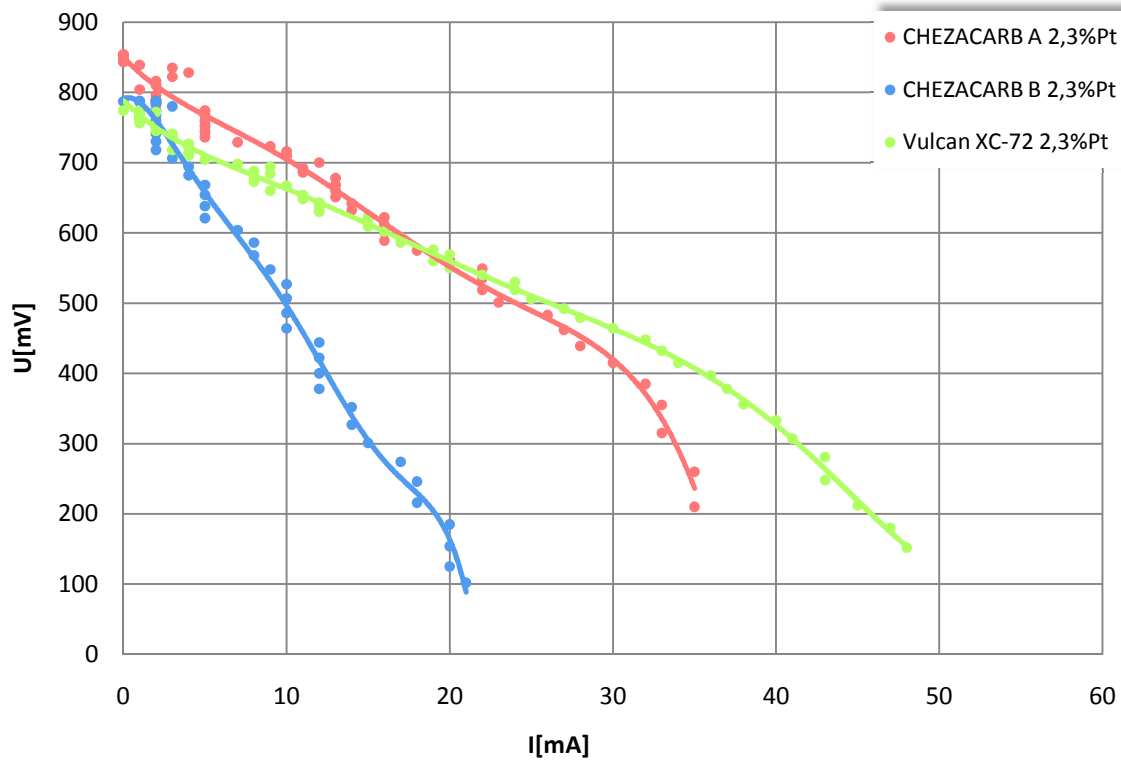
Obr. 3.26: V-A charakteristiky MEA struktur s uhlíkem Vulcan XC-72 a různým množstvím Pt

Tab. 3.11: Regresní rovnice pro výpočet aktivačního potenciálu MEA struktur s uhlíkem Vulcan XC-72

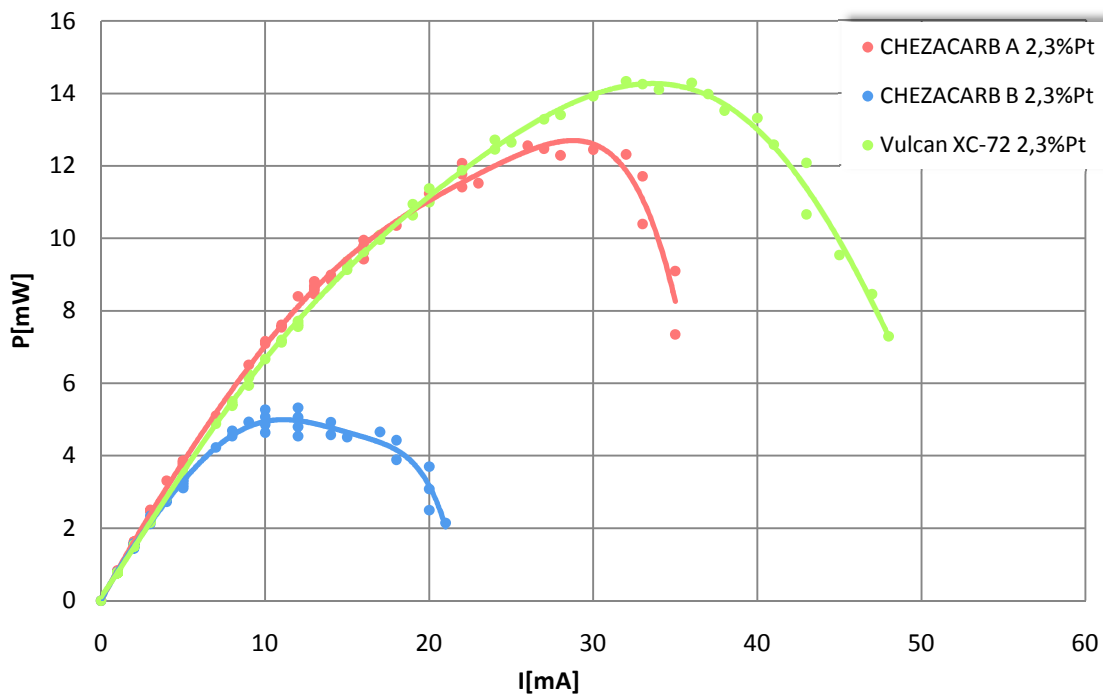
Typ MEA	Regresní rovnice
2,3 %Pt	$y = -6,0138E-03x^3 + 3,2917E-01x^2 - 1,5018E+01x + 7,8130E+02$
4,7 %Pt	$y = -1,3711E-03x^3 + 2,0142E-01x^2 - 1,4503E+01x + 8,3510E+02$
7 %Pt	$y = 2,5596E-06x^4 - 9,2099E-04x^3 + 1,0058E-01x^2 - 7,9366E+00x + 7,9930E+02$
9,4 %Pt	$y = 5,6546E-12x^6 - 7,3171E-09x^5 + 3,6407E-06x^4 - 8,8052E-04x^3 + 1,0793E-01x^2 - 7,9062E+00x + 8,9615E+02$



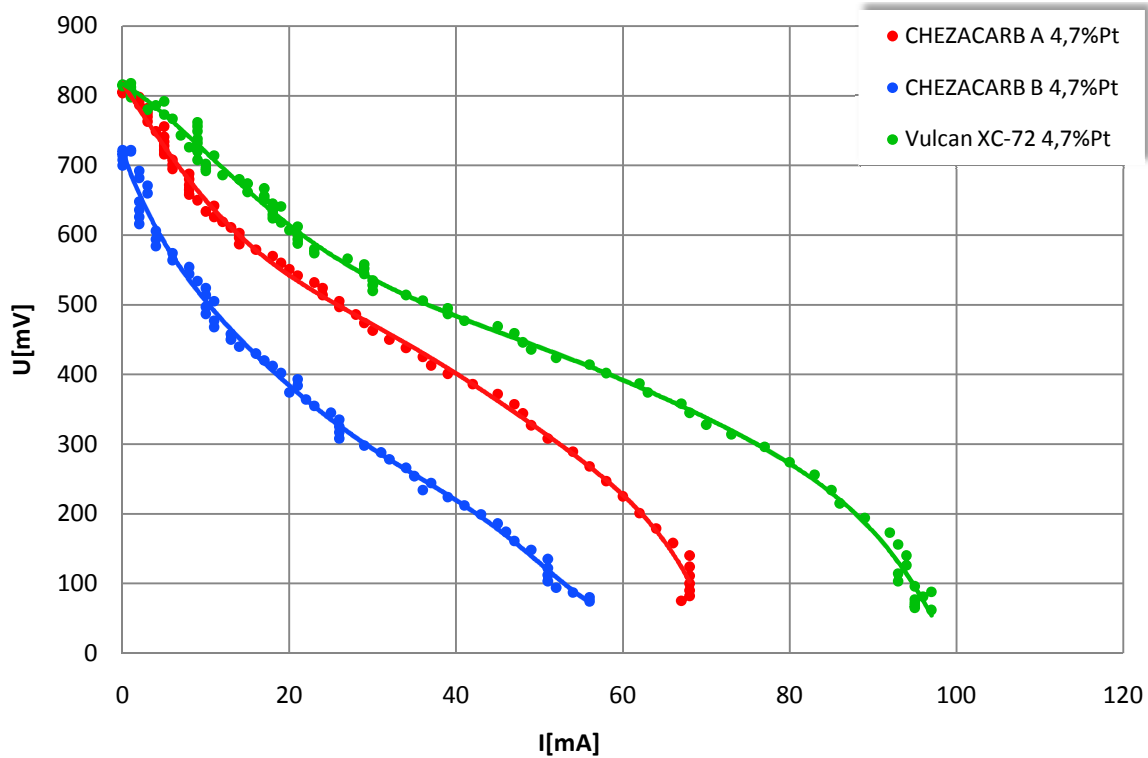
Obr. 3.27: W-A charakteristiky MEA s uhlíkem Vulcan XC-72 a různým množstvím Pt



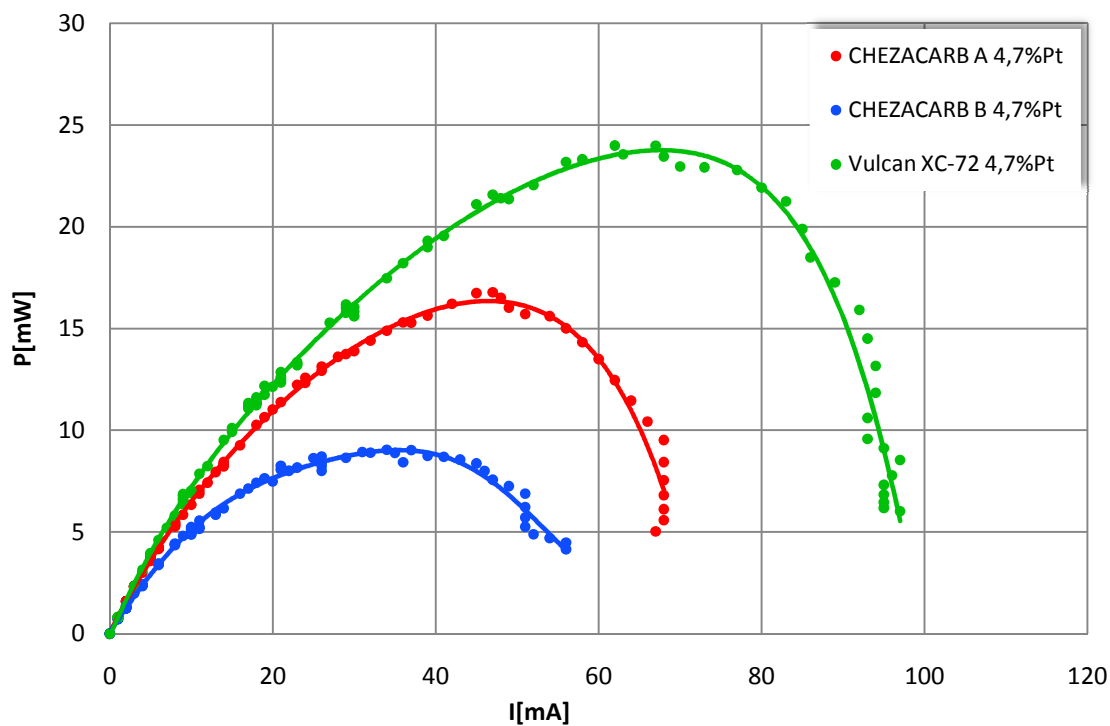
Obr. 3.28: V-A charakteristiky MEA s různými druhy uhlíku pro 2,3 % Pt



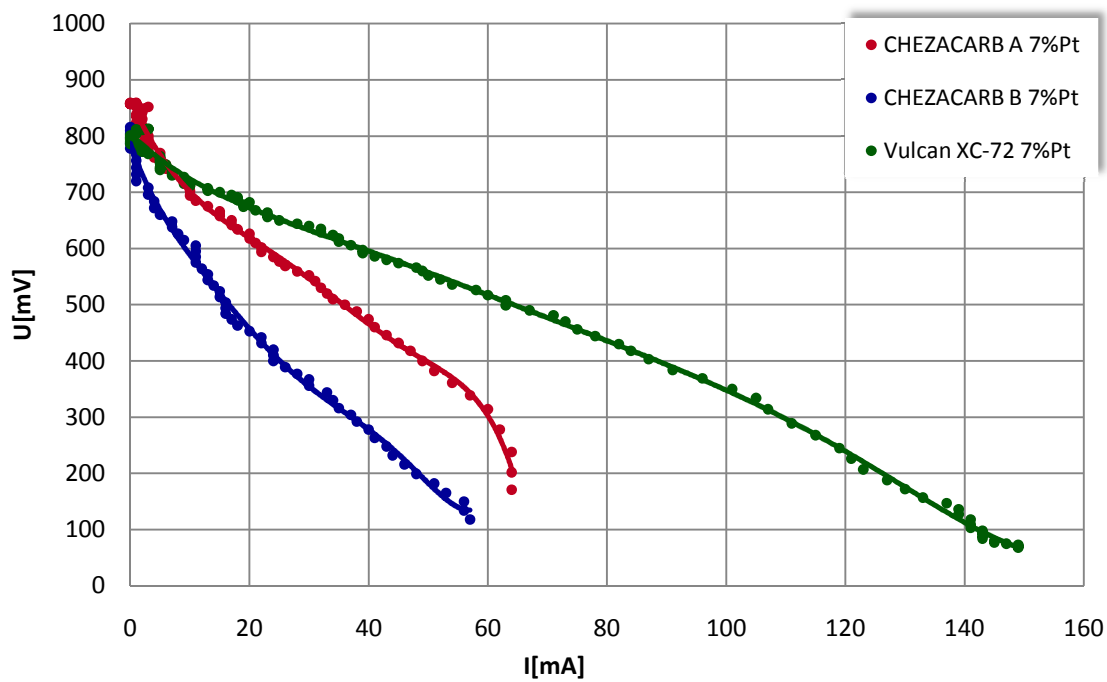
Obr. 3.29: W-A charakteristiky MEA s různými druhy uhlíku pro 2,3 % Pt



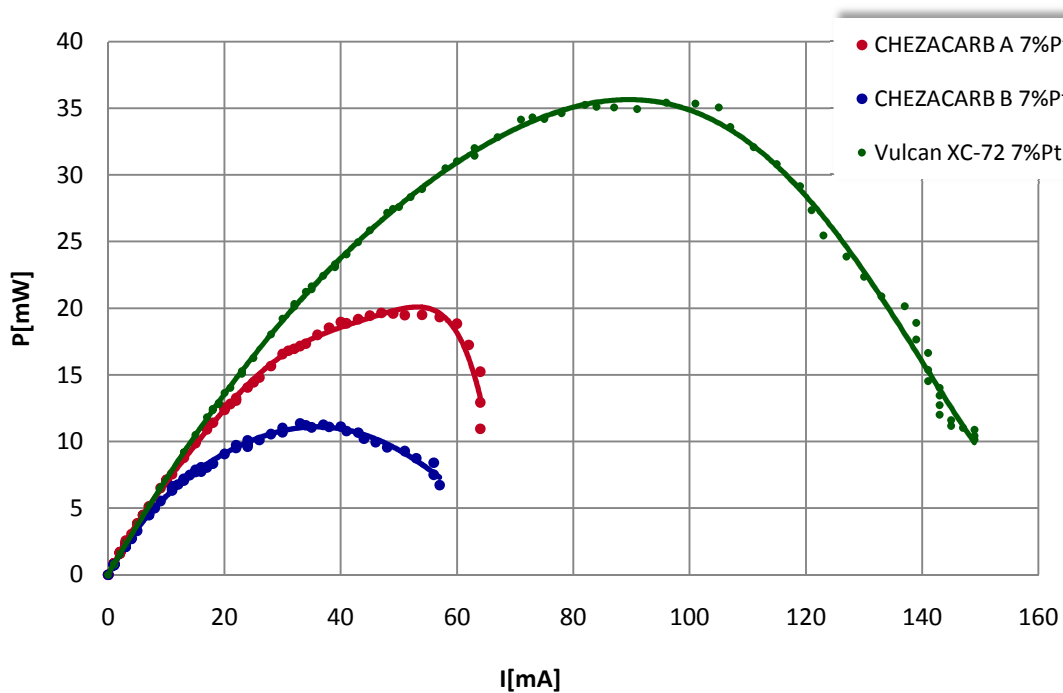
Obr. 3.30: V-A charakteristiky MEA s různými druhy uhlíku pro 4,7 % Pt



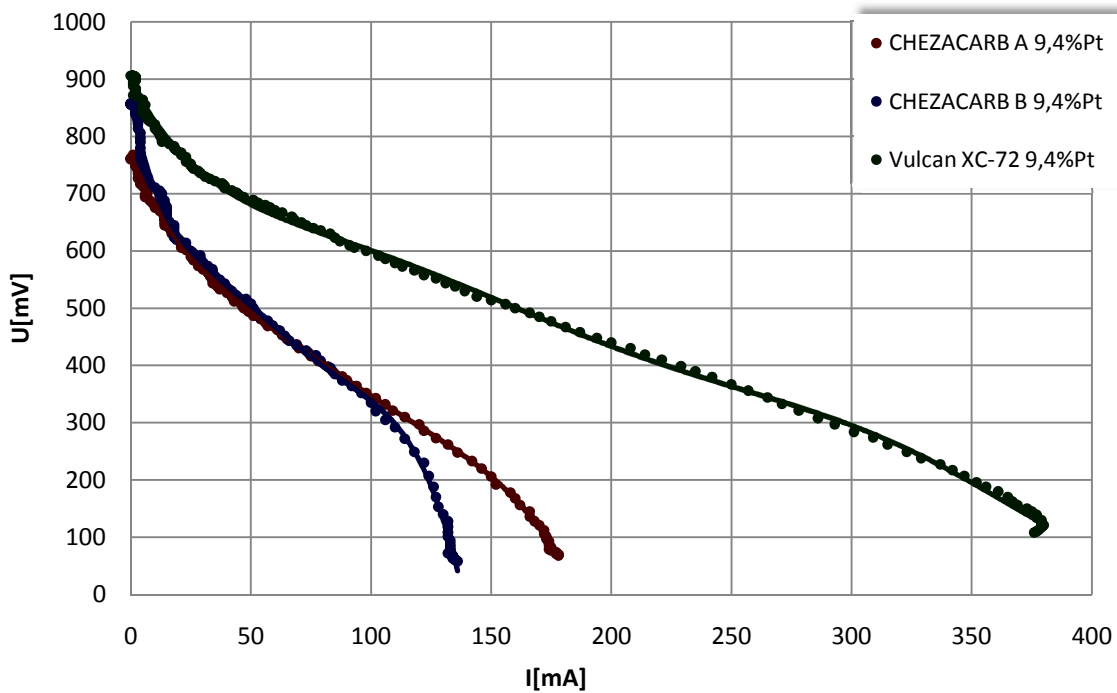
Obr. 3.31: W-A charakteristiky MEA s různými druhy uhlíku pro 4,7 % Pt



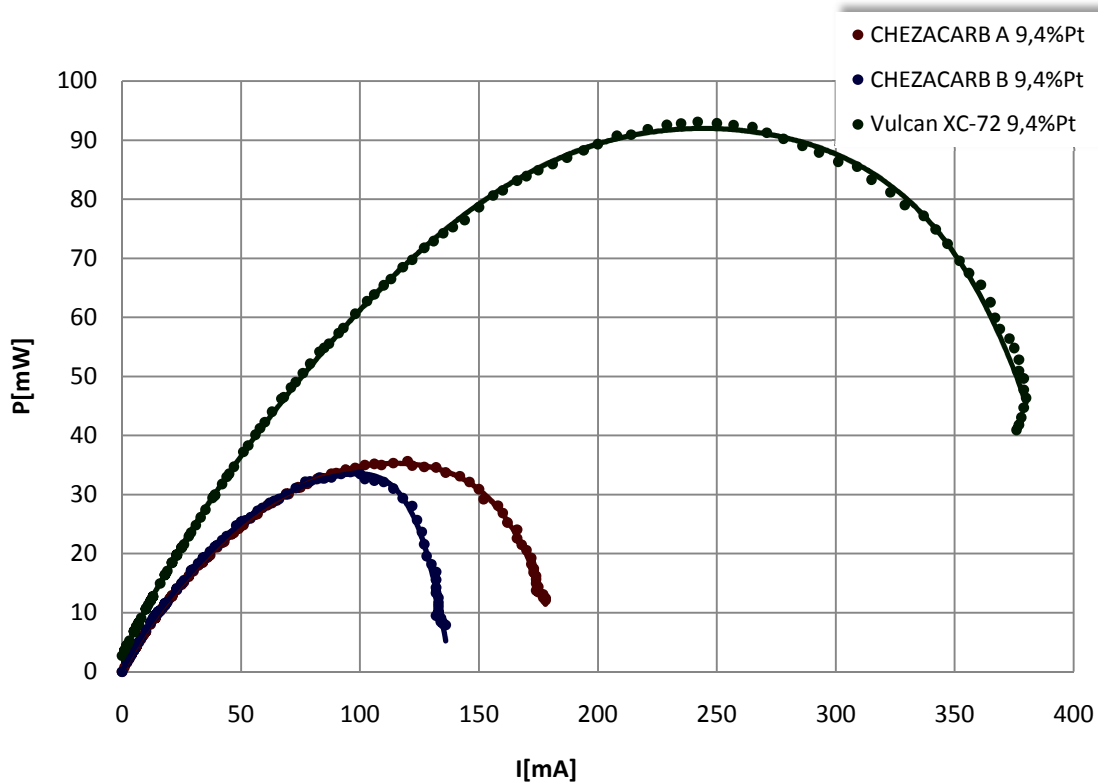
Obr. 3.32: V-A charakteristiky MEA s různými druhy uhlíku pro 7 % Pt



Obr. 3.33: W-A charakteristiky MEA s různými druhy uhlíku pro 7 % Pt



Obr. 3.34: V-A charakteristiky MEA s různými druhy uhlíku pro 9,4 % Pt



Obr. 3.35: W-A charakteristiky MEA s různými druhy uhlíku pro 9,4 % Pt

4 Vyhodnocení naměřených dat

4.1.1 Vyhodnocení optimalizace množství katalytického materiálu

Naměřené hodnoty MEA struktur s různým množstvím katalyticky aktivního materiálu, které byly připraveny upraveným technologickým postupem, jsou shrnuty v Tab. 4.1.

Jednotlivé parametry mají následující význam:

- I_{\max} , U_{\max} , P_{\max} jsou maximální dosažené hodnoty napětí, proudu a výkonu
- $I_{P_{\max}}$, $U_{P_{\max}}$ jsou hodnoty proudu a napětí při maximálním výkonu
- P , P_{Pt} je výkon přepočtený na gram elektrokatalytické hmoty a na gram platiny
- U_A je aktivační napětí MEA struktury

Tab. 4.1: Tabulka naměřených hodnot MEA struktur s různým množstvím katalytického materiálu

CHEZACARB B + 9,4 %Pt								
Hmotnost katalytické vrstvy [mg/cm ²]	I_{\max} [mA]	U_{\max} [mV]	P_{\max} [mW]	$I_{P_{\max}}$ [mA]	$U_{P_{\max}}$ [mV]	P [mW/g]	P_{Pt} [W/gPt]	U_A [mV]
2,4	31	862	5,3	20	292	449,2	4,78	697,02
5,2	48	770	5,4	24	243	215,1	2,29	711,12
9	112	774	16,7	56	303	384,8	4,09	751,66
10,6	210	780	33	120	280	642	6,83	755,13

Při použití upraveného technologického postupu došlo k výbornému vyloučení platiny do struktury uhlíku. Při optimalizaci množství katalyticky aktivního materiálu vykázala nejlepší výkonové vlastnosti membrána s 10,6 mg katalyticky aktivní hmoty na cm².

S rostoucím množstvím katalytického materiálu se mírně snižovala hodnota aktivačního přepětí článku. Toto přepětí dosahovalo vysokých hodnot kolem 700 mV. Komerční články dosahují hodnot 400mV a méně.

4.1.2 Vyhodnocení voltamogramů elektrodových hmot 2.Dávky

Na Obr. 3.11 docházelo s rostoucí rychlostí změny potenciálu k posunu oxidačního píku směrem ke kladným hodnotám. Tento posun byl způsoben omezeným přísunem elektroaktivní látky (vodíkových iontů) do oblastí katalyzátoru. Posun píku bývá často způsoben i přidavkem PTFE emulze, která je hydrofobní a způsobuje pomyslnou „bariéru“ pro transport elektroaktivní látky.

Z naměřených voltamogramů lze na katalytickou aktivitu usuzovat z tečny jednotlivých průběhů v počátku. Z Obr. 3.12 a Obr. 3.13 je u vzorků s uhlíkem Chezacarb A a B patrný nárůst katalytické aktivity s rostoucím obsahem Pt. Křivky pro uhlík Vulcan XC-72

s obsahem platiny 7 % a 9,4 % vykazují nižší katalytickou aktivitu než pro obsah platiny 2,3 a 4,7 %.

Při porovnání různých druhů uhlíku pro stejné množství Pt dosahoval ve všech případech největší aktivity uhlík Vulcan XC-72 následovaný uhlíkem Chezacarb A. Uhlík Chezacarb B vykázal ve třech případech ze čtyř nejnižší katalytickou aktivitu.

4.1.3 Vyhodnocení MEA struktur z elektrodoých materiálů 2. dávky

Z Obr. 3.20 a Obr. 3.21 je patrný vliv teploty a zvlhčení iontoměničové membrány na výsledné parametry MEA struktury. Vodní management, který se v MEA struktuře ustálí, je zcela zásadní pro její činnost.

Souhrn naměřených hodnot všech vytvořených MEA membrán druhé dávky je zobrazen v Tab. 4.2 a Tab. 4.3. Význam jednotlivých parametrů je uveden v kap. 3.3.2.

Nejlepších parametrů z hlediska výkonu přepočítaného na mg katalytické hmoty i na mg platiny dosáhla MEA struktura s uhlíkem Vulcan XC-72 s dopací 9,4% Pt. Struktura dosáhla výkonu 19,6 mW/cm². Uhlík Vulcan XC-72 dosahoval nejlepších parametrů pro obsah platiny 7% a 9,4%. Pro nižší obsahy platiny vykazoval nejlepší výsledky uhlík Chezacarb A. MEA struktury s uhlíkem Vulcan XC-72 dosahovaly také zpravidla nejnižších aktivačních přepětí článku, které dovolují pracovat strukturám v oblasti vyšších účinností. MEA struktury s uhlíkem Chezacarb B vykazovaly nejhůřší výkonové vlastnosti.

Tab. 4.2: Tabulka naměřených hodnot vyrobených MEA struktur

CHEZACARB A								
Obsah Pt [%]	m [mg]	I _{max} [mA/cm ²]	U _{max} [mV]	P _{max} [mW/cm ²]	I _{pmax} [mA/cm ²]	U _{pmax} [mV]	P [mW/g]	P _{Pt} [W/g _{Pt}]
2,3	37,9	7,3	853	2,5	5,4	479	316,6	12,66
4,7	36,9	15,0	788	3,5	10,6	322	452,6	9,05
7	34,5	13,8	858	4,2	10,4	397	582,6	7,77
9,4	37,2	41,5	769	8,0	24,0	332	1034,9	10,35
CHEZACARB B								
2,3	41,8	4,4	786	1,1	2,5	439	26,4	1,06
4,7	48,8	11,7	722	1,9	7,5	263	38,4	0,77
7	54,3	11,9	824	2,4	6,9	342	43,7	0,58
9,4	53,8	28,3	856	7,0	20,0	353	130,9	1,31
VULCAN XC-72								
2,3	55,9	10,0	774	3,0	6,7	444	255,8	10,23
4,7	55,2	20,2	818	5,0	14,0	360	434,8	8,70
7	57,8	31,0	813	7,4	17,1	435	610,7	8,14
9,4	64,7	81,0	900	19,6	57,1	350	1457,5	14,58

Tab. 4.3: Z regresních křivek vypočítané aktivační ztráty U_A vyrobených MEA struktur

	Obsah Pt [%]	I_{str} [mA]	U_{Istr} [mV]	K_{Istr} [Ω]	U_x [mV]	U_A [mV]
Chezacarb A	2,3	25,00	489,61	-11,33	772,86	457,14
	4,7	40,00	401,19	-6,56	663,68	566,32
	7	40,00	467,30	-7,01	747,54	482,46
	9,4	100,00	350,49	-2,33	583,38	646,62
Chezacarb B	2,3	10,00	491,71	-33,59	827,61	402,39
	4,7	30,00	297,10	-7,83	531,97	698,03
	7	30,00	356,23	-8,68	616,74	613,26
	9,4	60,00	471,22	-3,59	686,69	543,31
Vulcan XC-72	2,3	20,00	564,50	-9,07	745,85	484,15
	4,7	40,00	489,50	-4,97	688,33	541,67
	7	50,00	554,79	-3,51	730,11	499,90
	9,4	175,00	470,77	-1,73	773,14	456,86

Při porovnání dat získaných měřeními elektrodových hmot metodou cyklické voltametrie s výslednými parametry vyrobených MEA struktur, jsme dospěli ke shodným závěrům. Vytvořené MEA struktury potvrdily závěry plynoucí z porovnání elektrodových hmot metodou cyklické voltametrie.

5 Závěr

Při řešení zadání diplomové práce byly postihnuty zásadní vlivy působící na proces vysokoteplotního vylučování platiny do struktur uhlíků. Technologický proces vysokoteplotní deponace byl modifikován a odzkoušen na druhé dávce materiálů.

Byl stanoven vliv různého množství nanášeného katalytického materiálu na výsledné vlastnosti MEA struktur.

Ze zvolených uhlíků Chezacarb A, Chezacarb B a Vulcan XC-72 se jako vhodná alternativní náhrada komerčně využívaného uhlíku Vulcan XC-72 jeví použití materiálu Chezacarb A, který je ekonomicky výhodnější. Saze Chazacarb B nejsou pro výrobu katalytických hmot vhodné.

Proměření vytvořených katalytických hmot metodou cyklické voltametrie a měření vyrobených funkčních MEA struktur byly stanoveny základní souvislosti mezi často využívanou laboratorní metodou pro posuzování katalytických vlastností elektrodových materiálů a funkční aplikací těchto materiálů.

Výsledky práce byly prezentovány na konferenci 30. Nekonvenční zdroje elektrické energie (NZEE) v příspěvku Optimalizace MEA struktury v PEM palivových člancích.

Naměřená a vyhodnocená data budou dále využita pro srovnání komerčně využívaných katalytických materiálů na bázi platiny, s jinými „alternativními“ typy katalyzátorů, které budou předmětem dalšího výzkumu. Rád bych se tomuto tématu věnoval dále v navazujícím postgraduálním studiu.

6 Seznam použitých zdrojů

- [1] *Enviros* [online]. 2004 [cit. 2010-02-10]. Využití palivových článků. Dostupné z WWW: <http://www.enviros.cz/palivove_clanky/3_vyuziti_palivovych_clanku.html>.
- [2] CIVÍN, V., Palivové články - nový energetický zdroj. Dostupné z www: <www.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=1428&z=2>
- [3] OGDEN, J., Naděje vkládané do vodíku, *Scientific American*, 1/2007
- [4] DVOŘÁK, J., KORYTA, J., *Elektro-chemie*, Praha, 1983. 412 stran. ISBN 104-21-852.
- [5] HORÁK, Bohumil, et al. *Studie pohonu mobilního prostředku s palivovým článkem* [online]. Ostrava : Katedra měřící a řídicí techniky, katedra elektroenergetiky (VŠB-TU, Fakulta elektrotechniky a informatiky), 2005 [cit. 2010-03-16]. Dostupné z WWW: <<http://www.mpo-efekt.cz/dokument/5064.pdf>>.
- [6] *Fuel cell handbook* [online]. 7th edition. Morgantown : EG&G Technical Services, Inc, 2004 [cit. 2010-03-16]. Dostupné z WWW: <<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/fuelcells/seca/pubs/FCHandbook7.pdf>>.
- [7] HORÁK, Bohumil; SZELIGA, Zbyszek; KOPŘIVA, Miroslav. *Studie instalace stacionárního vysokoteplotního palivového článku* [online]. Ostrava : Katedra měřící a řídicí techniky, katedra elektroenergetiky (VŠB-TU, Fakulta elektrotechniky a informatiky), 2005 [cit. 2010-03-16]. Základní parametry palivového článku, s. . Dostupné z WWW: <<http://www.mpo-efekt.cz/dokument/5065.pdf>>. [část e-knihy]
- [8] BAGOVSIIJ, Vladimir Sergejevič; SKUNDIN, Aleksandr Mordukhaevich. *Elektrochemické zdroje proudu*. Praha : SNTL, 1987. EMN a termodynamická funkce, s. 28-31.
- [9] *Material for fuel cells*. Edited by Michael Gasik. Vyd. 1. Cambridge : Woodhead publishing limited, 2008. 498 s. ISBN 978-1-84569-330-5.
- [10] BARATH, Peter. *Palivové články H₂-O₂ s anexovou a bipolární membránou*. Brno, 2007. 116 s. Dizertační práce. VUT Brno, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. [akademická práce]
- [11] KIM, Man-Ho, et al. SANS Study of the Effects of Water Vapor Sorption on the Nanoscale Structure of Perfluorinated Sulfonic Acid (NAFION) Membranes. *Macromolecules* [online]. 2006, 39, 14, [cit. 2010-04-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/pdf/publications/0524.pdf>>.

- [12] RUBATAT, Laurent; DIAT, Olivier; GEBEL, Gérard. NEW STRUCTURAL MODEL FOR NAFION® MEMBRANES.[online]. [cit. 2010-04-12]. Dostupný z WWW: <<http://www-llb.cea.fr/fr-en/activ03-04/p106-107.pdf>>.
- [13] BARATH, P., Palivové články H₂-O₂ s ionexovými membránami bipolárního typu, diplomová práce, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. 60 stran.
- [14] KLIKORKA, Jiří; HÁJEK, Bohumil; VOTINSKÝ, Jiří. Obecná a anorganická chemie. 2. vydání. Praha : SNTL, 1989. 591 s.
- [15] Zlate-mince [online]. 2010 [cit. 2010-03-20]. Platina. Dostupné z WWW: <<http://www.zlate-mince.cz/Platina.htm>>.
- [16] NORES-PONDAL, Federico, et al. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *International Journal of hydrogen energy* 34. 2009, 19, s. 8193-8203. Dostupný také z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/>>.
- [17] Fuel Cell Store [online]. c2007 [cit. 2010-03-02]. Gas Diffusion Layer (GDL). Dostupné z WWW: <<http://www.fuelcellstore.com/en/pc/viewCategories.asp?idCategory=83>>.
- [18] SONG, Datong; WANG, Qianpu; LIU, Zhongsheng; EIKERLING, Michael; XIE, Zhong; NAVESSIN, Titichai; HOLDCROFT, Steven. A method for optimizing distributions of Nafion and Pt in cathode catalyst layers of PEM fuel cells. In *Electrochimica Acta* 50, 15 October 2004, Elsevier B.V., s. 3347–3358.
- [19] SONG, Datong; WANG, Qianpu; LIU, Zhongsheng; NAVESSIN, Titichai; EIKERLING, Michael; HOLDCROFT, Steven. Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode. In *Journal of Power Sources* , 2003, Elsevier B.V., s. 104–111.
- [20] LI, Xianguo; SABIR, Imran. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2005, 30, [cit. 2010-04-12]. Dostupný z WWW: <http://www.powerdisc.ca/_assets/University%20of%20Waterloo%20flow%20field%20designs%20report.pdf>.
- [21] OWEJAN, J. P., GAGLIARDO, J. J., SERGI, J.M., KANDLIKAR, S. G., TRABOLD, T. A., Water management studies in PEM fuel cells, Part I:Fuel cell design and in situ water distributions. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), s. 3436 – 3444.
- [22] BAREK, J., OPEKAR, F., ŠTULÍK, K., Elektroanalytická chemie, Univerzita Karlova v Praze, 2005. 188 stran. ISBN 80-246-1146-5.

- [23] Unipetrol RPA [online]. [cit. 2010-04-21]. Kompozity Chezacarb. Dostupné z WWW: <<http://www.unipetrolrpa.cz/cs/nabidka-produktu/sorbenty-a-kompozity/kompozity-chezacarb/>>.
- [24] CS Cabot : Výrobce a prodejce sazí pro výrobu pneumatik a technické pryže [online]. c2007 [cit. 2010-05-21]. Produkty. Dostupné z WWW: <<http://www.cabot.cz/cs/vyrobky>>.

7 Seznam použitých zkratek

Ω - ohm

ΔG – změna volné gibbsovy energie

ΔH – změna entalpie

ΔS – změna entropie

A - ampér

A_r – relativní atomová hmotnost

Au – zlato

Co – kobalt

CO – oxid uhelný

CO₂ – oxid uhelnatý

E - elektromotorické napětí

e⁻ - elektron

Fe – železo

F – faradayova konstanta

GDL – difúzní vrstva

GC – leštěný uhlík

H – vodík

H₂O - voda

H₂O₂ – peroxid vodíku

HNO₃ – kyselina dusičná

H₂PtCl₆ – kyselina di-hydrogen
hexachloroplaticitá

I - elektrický proud

KOH - hydroxid draselný

m – hmotnost, hmotnostní tok plynů

M – molární hmotnost

Max - maximální

MEA – membránová elektrodová
struktura

Např. - například

NO – oxid dusný

O - kyslík

P – výkon

Pd – paládium

PEM FC – palivový článek s pevnou
polymerní membránou

Pt – platina

PTFE - polytetrafluoretylen

Q - náboj

R - odpor

Ru – ruthenium

s – sekunda

SCE – standartní kalomelová
elektroda

T – teplota

TMPP – tetrametoxifenyl porfyrin

U - napětí

U_o – maximální napětí článku

V – volt

W – práce, watt

z – počet vyměněných elektronů

η - účinnost, přepětí