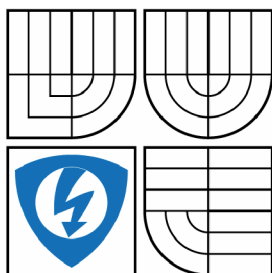




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

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

KLADNÁ ELEKTRODA NA BÁZI MNOX PRO PEMFC

MNOX BASED POSITIVE ELECTRODE FOR PEMFC

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

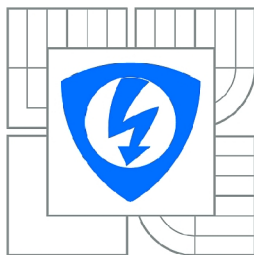
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Miroslav Šmídek

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Miroslav Šmídek

ID: 77775

Ročník: 2

Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Kladná elektroda na bázi MnOx pro PEMFC

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

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

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 26.5.2011

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

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce uvádí do problematiky vodíkových palivových článků a zaměřuje se na nízkoteplotní palivové články s polymerním elektrolytem (PEMFC). Základním zaměřením práce je studium vlastností katalyzátorů na bázi MnOx na reálném palivovém článku typu PEMFC. Výstupem jsou pak změřené charakteristiky takto vytvořeného palivového článku.

Klíčová slova

Vodíkový palivový článek, alkalický palivový článek, polymerní elektrolyty, katalyzátory MnOx, elektroda, difúzní vrstva, katalytická vrstva.

Abstract

Construed bachelor work features into problems hydrogen fuel articles and survey on low-temperature fuel elements with polymeric electrolyte (PEMFC). Basic sight work is study feature catalyzers on base MnOx on real fuel cell type PEMFC. Exit are then measured characteristic this way creation fuel cell.

Keywords

Hydrogen fuel cell, alkaline fuel cell, polymer electrolytes, MnOx based catalysts, electrode, diffusion layer / diffuse layer, catalytic layer.

Bibliografická citace:

ŠMÍDEK, M. *Kladná elektroda na bázi MnOx pro PEMFC*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 64 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D..

Prohlášení

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Kladná elektroda na bázi MnO_x pro PEMFC jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením 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 části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **25. května 2011**

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Vítězslavu Novákovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Ladislavu Chladilovi za cennou pomoc a rady při řešení mé diplomové práce.

V Brně dne: **25. května 2011**

.....
podpis autora

Obsah

1 Úvod.....	11
2 Palivový článek.....	12
2.1 Typy palivových článků.....	14
2.2 Palivový článek s roztavenými karbonáty (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells)	14
2.3 Palivový článek s tuhými oxidy (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells).....	15
2.4 Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cells).....	15
2.5 Palivový článek s alkalickým elektrolytem (AFC – Alkaline Fuel Cells).....	16
2.6 Palivový článek s polymerní membránou (PEMFC - Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell).....	19
2.7 Přímé metanolové palivové články (DMFC - Direct Methanol Fuel Cells).....	23
2.8 Katalyzátory MnOx.....	24
3 PRAKTICKÁ ČÁST.....	27
3.1 Výroba katalytického materiálu na bázi MnOx.....	27
3.2 Příprava inkoustu pro nanášení airbus pistolí.....	28
3.3 Výroba MEA struktury	29
3.4 Měření parametrů.....	30
3.5 Naměřené hodnoty.....	31
3.5.1 Měření s elektrodou na bázi MnOx bez dopantu.....	36
3.5.2 Měření s elektrodou na bázi MnOx s dopantem Co.....	41
3.5.3 Měření s elektrodou na bázi MnOx s dopantem Mn1.....	45
3.5.4 Měření s elektrodou na bázi MnOx s dopantem Mn2.....	49
3.5.5 Měření s elektrodou na bázi MnOx s dopantem Zn.....	53
3.6 Vyhodnocení naměřených dat.....	57
4 Závěr.....	58
5 Literatura.....	59
6 Seznam zkratk.....	61

Seznam obrázků

Obr.2.1: Kyslíko – vodíkový palivový článek s KOH elektrolytem [5].....	12
Obr.2.2: Principiální znázornění palivového článku s alkalickým elektrolytem [10].....	18
Obr.2.3: PEM s porézními uhlíkovými elektrodami a částicemi Pt [10].....	20
Obr.2.4: Polymerní elektrolytická membrána, elektrody, difuzní vrstva [10].....	21
Obr.2.5 Elementární palivový článek s polymerní elektrolytickou membránou [10].....	22
Obr.2.6: Schématický řez porézní elektrodou [9]	25
Obr.3.1: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou NAFION a elektrodami Pt – Pt.....	32
Obr.3.2: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou NAFION a elektrodami Pt – Pt.....	32
Obr.3.3: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Pt.....	33
Obr.3.4: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Pt.....	33
Obr.3.5: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Pt.....	34
Obr.3.6: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Pt.....	34
Obr.3.7: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Pt.....	35
Obr.3.8: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Pt.....	35
Obr.3.9: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – MnOx.....	37
Obr.3.10: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – MnOx.....	37
Obr.3.11: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – MnOx.....	38
Obr.3.12: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – MnOx.....	38
Obr.3.13: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – MnOx.....	39

Obr.3.14: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – MnOx.....	39
Obr.3.15: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – MnOx.....	40
Obr.3.16: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – MnOx.....	40
Obr.3.17: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Co.....	42
Obr.3.18: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Co.....	42
Obr.3.19: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Co.....	43
Obr.3.20: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Co.....	43
Obr.3.21: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Co.....	44
Obr.3.22: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Co.....	44
Obr.3.23: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Mn1.....	46
Obr.3.24: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Mn1.....	46
Obr.3.25: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Mn1.....	47
Obr.3.26: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Mn1.....	47
Obr.3.27: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Mn1.....	48
Obr.3.28: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Mn1.....	48
Obr.3.29: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Mn2.....	50
Obr.3.30: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Mn2.....	50

Obr.3.31: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Mn ₂	51
Obr.3.32: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Mn ₂	51
Obr.3.33: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Mn ₂	52
Obr.3.34: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Mn ₂	52
Obr.3.35: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Zn.....	54
Obr.3.36: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Zn.....	54
Obr.3.37: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Zn.....	55
Obr.3.38: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Zn.....	55
Obr.3.39: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Zn.....	56
Obr.3.40: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Zn.....	56

1 ÚVOD

Na počátku existence lidské civilizace se energie získávala spalováním dřeva nebo z hnací síly vody. Tento stav vydržel až do začátku průmyslové revoluce v 18. století, kdy lidstvo začalo hledat další nové zdroje energie, jenž by byly schopny pokrýt vzrůstající „hlad“ po energii. Těmito novými zdroji energií byly fosilní paliva jako je ropa, uhlí a zemní plyn. Fosilní paliva se používají dodnes, ale lidstvo nyní musí řešit několik problémů s nimi spojenými. Jednak jde o ztenčující se celosvětové zásoby fosilních paliv ale i o způsob získávání energie. Energie z fosilních paliv se získává výlučně procesem spalování, při kterém dochází ke vzniku skleníkového plynu oxidu uhličitého CO_2 . Vlivem využívání fosilních paliv došlo za posledních 200 let k nárůstu koncentrace CO_2 v atmosféře až na hodnotu, která je v současnosti nejvyšší za posledních 800 tisíc let. Vlivem takto vysoké koncentrace dochází ke klimatickým změnám na celé planetě a již dnes lze tyto změny pozorovat, stoupá hladina moře, pouště se rozšiřují a přibývá jevů zvaných jako El Niño. Tyto změny klimatu vedou ke vzrůstání sociálně-ekonomického napětí a vzrůstá nebezpečí vypuknutí konfliktu, jenž by se vedl hlavně kvůli zdrojům nejen fosilním, ale i zdrojům potravy a vody. Proto se v dnešní době lidstvo zaměřuje na výzkum obnovitelných zdrojů energie, jenž jsou mnohem ekologičtější a při masovějším použití by mohli nahradit fosilní paliva. Hlavní výhodou těchto alternativních zdrojů energie je minimum odpadních produktů při získávání energie, hlavně absence vzniku CO_2 a to by mohlo zvrátit nebo alespoň zpomalit klimatické změny. Jedním z těchto alternativních energetických zdrojů je i palivový článek.

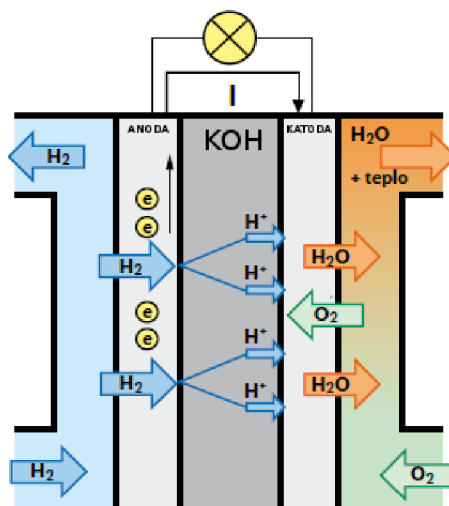
Princip palivového článku je již poměrně dlouho znám. Byl objeven již v roce 1838 Christianem Friedrichem Schönbeinem a o rok později, v roce 1839, byl poprvé vyzkoušen anglickým badatelem Williamem R. Grovem. Nicméně k rozvoji palivového článku došlo až v polovině 20. století v důsledku snahy najít alternativní zdroj energie pro vesmírné lety Gemini a Apollo a v roce 1959 předvedl T. Bacon první plně funkční palivový článek a v roce 1960 byl poprvé použit palivový článek s polymerní membránou (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells) společností NASA jako součást vesmírného programu Gemini.

2 PALIVOVÝ ČLÁNEK

Základním principem palivového článku je přeměna chemické energie na elektrickou při současném vzniku odpadních produktů, jenž jsou nejčastěji voda a teplo. Nejzákladnějším palivovým článkem je článek vodíko – kyslíkový, jehož schéma je na obr.2.1. Principem kyslíko – vodíkového palivového článku je obrácená elektrolýza vody, kdy se na anodu přivádí vodík, který slouží jako palivo a na katodu se přivádí kyslík, který slouží jako okysličovadlo. Aktivní chemické látky tedy nejsou součástí elektrod, ale přivádí se zvenčí. [1],[2],[3]

Elektrody u palivového článku slouží pouze jako katalyzátory chemických přeměn a během činnosti palivového článku se teoreticky téměř neopotřebovávají a chemické složení elektrod se nemění. Bude-li tedy zajištěn stálý přísun aktivních chemických látek k elektrodám palivového článku, je teoretická pracovní doba palivového článku nekonečná a elektrický výkon konstantní. Elektrody musí být porézní, aby byla zajištěna difúze plynu do elektrolytu. Nejčastěji bývají vyrobeny z drobných zrn kovu, nejčastěji platiny Pt, zinku Zn nebo niklu Ni. K výrobě může být použit i uhlík, který je již svojí podstatou dobře porézní. [1],[2],[3]

Jako elektrolyt u kyslíko – vodíkového palivového článku se používá roztok KOH, nejčastěji ve 40% koncentraci. [1]



Obr.2.1: Kyslíko – vodíkový palivový článek s KOH elektrolytem [5]

Chemické reakce na kyslíko – vodíkovém palivovém článku:

Na anodě dochází ke štěpení vodíku na kladné vodíkové ionty a elektrony



Elektrolytem nemohou procházet elektrony ale pouze ionty. Elektrony procházejí externím okruhem a tvoří elektrický proud. Kladné vodíkové ionty kationty H^+ elektrolytem projít mohou a vydají se tedy nejkratší cestou ke katodě skrz elektrolyt. Na katodě molekuly kyslíku přijímají elektrony a reagují s molekulami vody dle 2.2. Dále se kladné vodíkové ionty H^+ , které vznikly na anodě a které prošly skrz elektrolyt na katodu, se společně se vzniklými ionty na katodě slučují v molekuly vody dle 2.3. [1]



Celkovou reakci v palivovém článku je možné psát jako 2.4. [1]



Výhody palivového článku:

- tichý chod
- minimální obsluha a údržba
- schopnost snášet i značná přetížení
- nízké až žádné emise škodlivin
- palivo pro palivový článek je možno skladovat, elektrickou energii nikoli. [1]

Nevýhody palivového článku:

- velké investiční náklady
- drahá paliva
- nízké stejnosměrné napětí jednoho článku
- dlouhá doba uvádění do provozu. [1]

2.1 Typy palivových článků

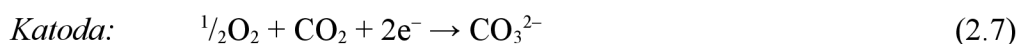
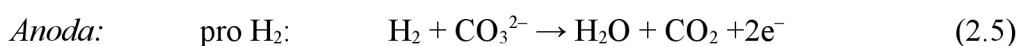
Palivových článků existuje několik druhů a dělí se obecně podle provozní teploty na nízkoteplotní a vysokoteplotní palivové články. Zvláštní skupinou je skupina středně teplotních článků, která ale čítá jen jeden typ palivového článku. V současné době je známo 5 druhů palivových článků.

2.2 Palivový článek s roztavenými karbonáty (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells)

Pracovní teplota tohoto typu palivového článku se pohybuje v rozmezí 500 – 700°C. Takto vysoká pracovní teplota má tu výhodu, že není potřeba drahých kovů pro katalyzátory, ale je možné použít Ni pro anodu a NiO pro katodu. Jako elektrolyt se používá převážně směs roztavených alkalických uhličitánů, která je umístěná v tuhé porézní keramické matici $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$. Tato roztavená směs alkalických uhličitánů tvoří solný roztok, jenž se vyznačuje vysokou vodivostí. Tuto vysokou vodivost zprostředkovávají uhličitánové ionty CO_3^{2-} . Účinnost u tohoto typu palivového článku se pohybuje mezi 45 – 60% a výkon typicky do několika MW. Jako palivo se používá buďto vodík nebo nepřímá paliva, z kterých je vodík uvolňován reformovacím procesem. Mezi nejvýznamnější nepřímé zdroje vodíku patří zemní plyn, metan, propan a metylalkohol Chemické reakce na anodě a katodě popisují rovnice (2.5), (2.6) a (2.7). [2],[6],[7],[8]

Chemické reakce v palivovém článku s roztavenými karbonáty:

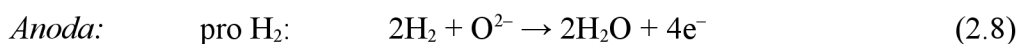
Chemické reakce na anodě se různí podle použitého paliva, jako palivo se nejčastěji používá buď čistý vodík H_2 nebo oxid uhelnatý CO . [2]



2.3 Palivový článek s tuhými oxidy (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells)

Pracovní teplota tohoto palivového článku se pohybuje v rozmezí teplot 600 – 1000°C. Elektrolyt je pevný iontově vodivý materiál, nejčastěji se používá oxid zirkoničitý ZrO₂ stabilizovaný oxidy yttria Y₂O₃ a vodivost zprostředkovávají kyslíkové anionty, přičemž při teplotě kolem 1000°C je vodivost srovnatelná s kapalnými elektrolyty, ale s nižší teplotou klesá. Proto se pro použití při nižších pracovních teplotách 600 – 750°C přidává k ZrO₂ ještě Sc₂O₃. Tento palivový článek má oproti všem ostatním typům palivových článků zvláštnost v tom, že se zde vyskytují pouze dvě fáze a to pevná a plynná. To je dáno pevným elektrolytem. Pro anodu se používá Co – ZrO₂ nebo Ni – ZrO₂ a pro katodu LaMnO₃, který bývá ještě dopovaný stronciem Sc. Palivem bývá vodík H₂, CO a produkty reformování uhlíkatých paliv. Chemické reakce na anodě a katodě popisují rovnice (2.8),(2.9) a (2.10). [2],[6]

Chemické reakce v palivovém článku s tuhými oxidy:



2.4 Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cells)

Tento typ byl v praxi velmi dlouho nejpoužívanější, ale dnes se jeho podíl v zastoupení mezi již v praxi používanými palivovými články zmenšuje. Jedná se o středněteplotní kyslíko – vodíkový palivový článek u kterého je jako elektrolyt použita koncentrovaná kyselina fosforečná H₃PO₄, často až ve 100% koncentraci. Vzhledem k použitému elektrolytu je pracovní teplota v rozmezí teplot 160 – 220°C, protože při nižších teplotách kyselina fosforečná H₃PO₄ tuhne a ztrácí svoji iontovou vodivost. Jako

materiál pro elektrody se téměř ve všech případech používá platina Pt. Jako palivo se používá vodík, který je často vyráběn reformovacím způsobem ze zemního plynu. [2],[3],[6],[9]

Výhodou kyseliny fosforečné H_3PO_4 je schopnost pracovat ve větším rozsahu teplot, než ostatní kyseliny, další výhodou je její kyselí charakter, který odstraňuje problémy s absorpcí CO_2 . Další výhodou je že v koncentrované podobě zabraňuje korozi některých kovů a minimalizuje parciální tlak vodních par, čímž odpadá problém se správným vodním managementem. Další výhodou je přijatelná cena, která umožňuje nasazení v méně osídlených oblastech vzdálených od elektrorozvodné sítě, kdy stacionární generátory dosahují výkonu 100 kW. [2],[6],[9]

Nevýhodou tohoto palivového článku je pomalý start článku, protože vyžaduje přehřátí na pracovní teplotu. Tato nevýhoda diskvalifikuje tento palivový článek z použití v mobilních aplikacích. [2]

2.5 Palivový článek s alkalickým elektrolytem (AFC – Alkaline Fuel Cells)

Jedná se o nízkoteplotní kyslíko – vodíkový palivový článek. Používá se tedy jako palivo vodík H_2 a jako okysličovadlo se používá kyslík O_2 . Pracovní teplota alkalického palivového článku je v rozmezí teplot 60 – 90°C, ale je schopen se sníženou účinností pracovat i při pokojové teplotě. Alkalický elektrolyt může být tvořen 35 – 50% KOH nebo NaOH, výjimkou ale není ani 7M koncentrace. Nejčastěji se používá KOH, protože ze všech hydroxidů má nejvyšší elektrickou vodivost. [2],[10]

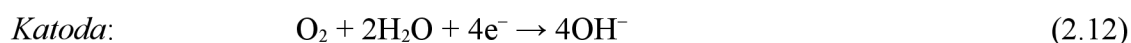
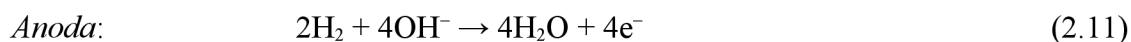
Výhodou tohoto palivového článku je poměrně jednoduchá konstrukce a výborný výkon ve srovnání s ostatními palivovými články. Toho je dosaženo aktivní kyslíkovou kinetikou elektrod a širokým rozsahem katalytických materiálů pro elektrody, nejčastěji platina Pt, nikl Ni, stříbro Ag a oxidy kovů. V určitých případech je dokonce kinetika O_2 v alkalickém elektrolytu lepší, než v kyselině fosforečné H_3PO_4 . Tento typ palivového článku byl použit již ve vesmírném programu Apollo. [2],[10]

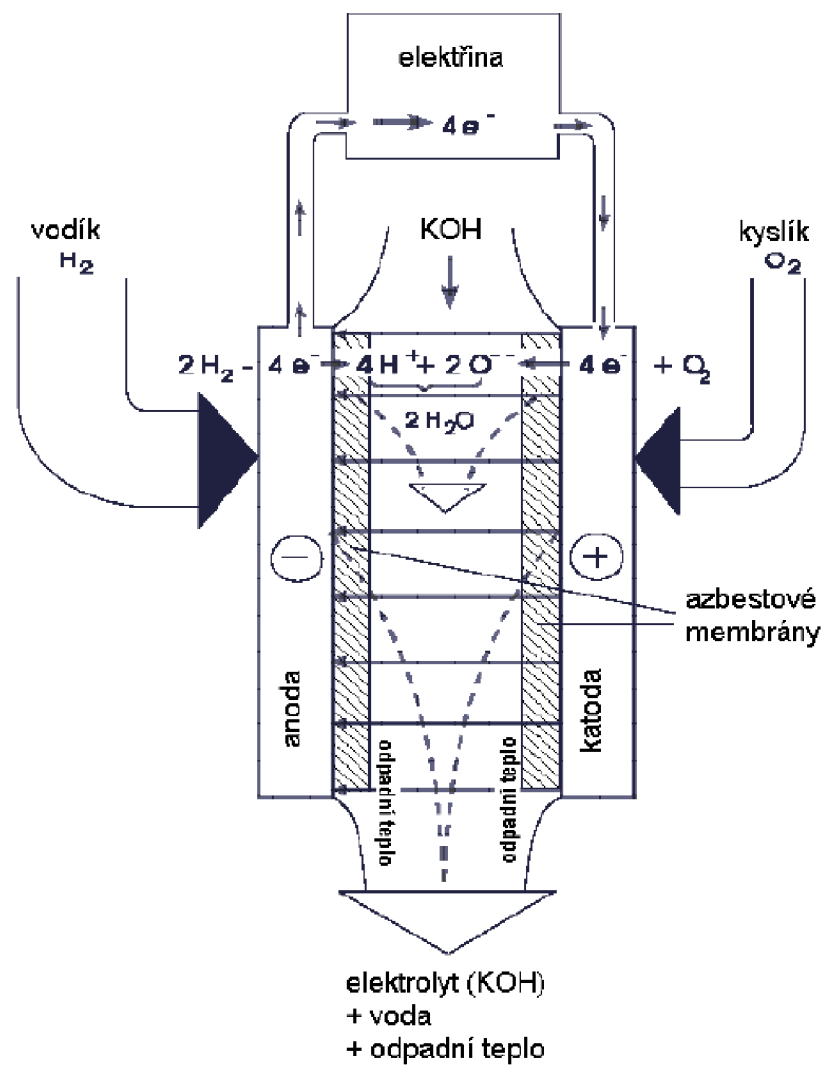
I přes možnost použití širokého rozsahu materiálů pro elektrody se stále nejvíce používá velmi drahá platina Pt. Je to z toho důvodu, aby se dosáhlo vyšší účinnosti, než palivový článek s kyselinou fosforečnou PAFC při stejné proudové hustotě, nebo aby se dosáhlo vyšší proudové hustoty při stejné účinnosti. Aby se dosáhlo lepší účinnosti a zabránilo se varu elektrolytu, je možné zajistit cirkulaci elektrolytu. [2],[10]

Problémem tohoto palivového článku je potřeba vysoké čistoty použitého vodíku H₂ a kyslíku O₂. To je způsobeno vysokou citlivostí elektrolytu na bázi hydroxidů na oxid uhličitý CO₂. Oxid uhličitý CO₂ tvoří v hydroxidech velmi špatně rozpustné sloučeniny K₂CO₃ a tím se snižuje vodivost elektrolytu a může dojít i k zanesení pórů, což vede ke zvyšování ztrát. Možným řešením odstranění tohoto problému je pravidelná výměna elektrolytu. [2],[10]

Princip palivového článku s alkalickým elektrolytem je na obr.2.2 a chemické reakce probíhající na anodě a katodě popisují rovnice (2.11), (2.12) a (2.13). [2],[10]

Chemické reakce v palivovém článku s alkalickým elektrolytem:





Obr.2.2: Principiální znázornění palivového článku s alkalickým elektrolytem [10]

2.6 Palivový článek s polymerní membránou (PEMFC - Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)

Jedná se o nízkoteplotní kyslíko – vodíkový palivový článek s pevným elektrolytem a pracovní teplotou nepřesahující 100°C. Takto nízká teplota je dána nutností zvlhčování membrány vodou. Vyšších pracovních teplot lze dosáhnout pouze zvýšením tlaku v palivovém článku, ale to vede ke snížení životnosti palivového článku. Jako palivo se opět používá vodík H_2 a jako okysličovadlo kyslík O_2 . Pevným elektrolytem je u tohoto typu palivového článku polymerní iontoměničová membrána. [2],[10]

Iontoměničové membrány se dělí v závislosti na tom, zda propouštějí kationy nebo aniony. Iontoměničové membrány propouštějící kationy se nazývají katexové membrány a iontoměničové membrány propouštějící aniony se nazývají anexové membrány. Nejčastějším uspořádáním bývá takové, kdy funkční skupiny jsou kovalentně vázány v polymerní matici. Toto uspořádání umožňuje vyrábět iontoměničové membrány ve formě fólií. [11]

Principem je, že náboj vázaných iontů v membráně je vyvážen ekvivalentním nábojem proti-iontu. Je-li tato membrána vložena do vhodného roztoku, zbotná a stává se plastičtější. V takto zbotnalé membráně se mohou proti-ionty volně pohybovat difúzním mechanismem nebo působením elektrického pole. V elektrickém poli se iontoměničová membrána chová jako iontový vodič a propouští aniony nebo kationy s vysokou selektivitou. [11]

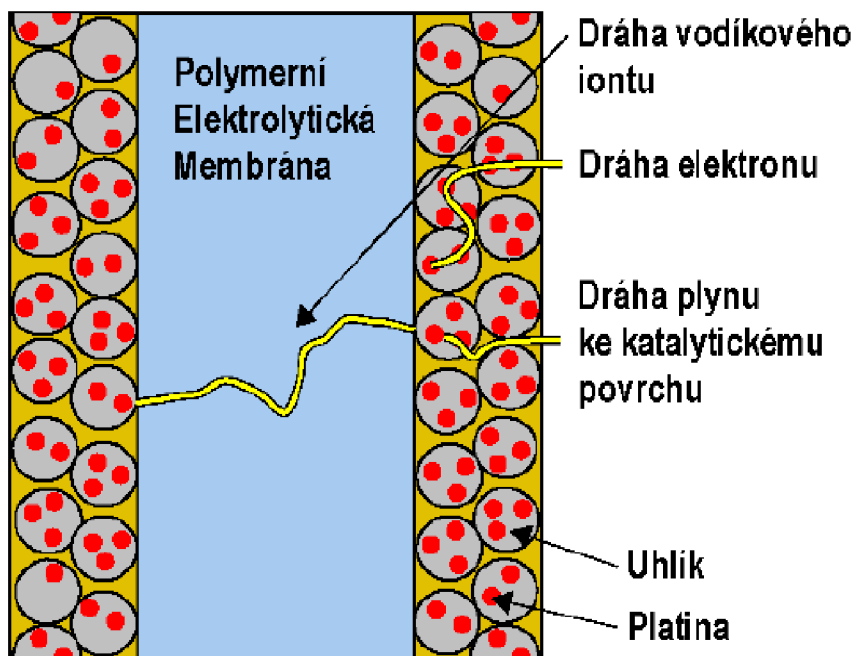
Velmi důležitým požadavkem u palivových článků s polymerní iontoměničovou membránou je zajištění vysokého obsahu vody v elektrolytu a to z důvodu iontové vodivosti. Požadavkem je, aby membrána byla plně nasycena, protože se zvyšujícím se nasycením roste iontová vodivost a současně s rostoucí iontovou vodivostí klesá elektrický odpor a zvyšuje se účinnost palivového článku. [10]

Nejčastěji se používá pro výrobu polymerní iontoměničové membrány perfluorovaný polymer kyseliny sulfonové. Tato iontoměničová membrána je vložena mezi dvojici porézních elektrod. Nejčastějším materiálem pro výrobu elektrod je

platina. Platina se i přes vysokou cenu používá především z důvodu nízkých provozních teplot těchto palivových článků. Dalším důvodem použití platiny Pt je splnění podmínky správné činnosti elektrochemického procesu na elektrodách. [10]

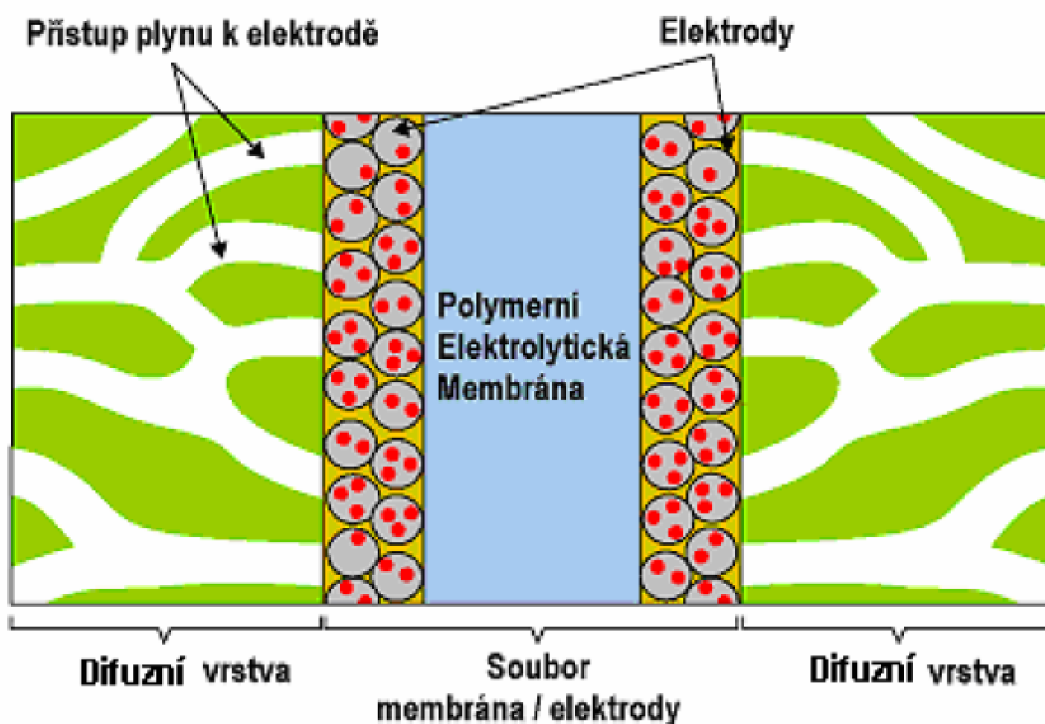
Výhodou palivového článku s polymerní membránou je vysoká proudová hustota. To umožňuje konstruovat články o malých rozměrech a nízké hmotnosti. Další výhodou je použití pevné polymerní iontoměničové membrány, která zjednodušuje těsnění při chemických procesech a zároveň omezuje korozi, čímž zvyšuje životnost článku. Vzhledem k pracovní teplotě těchto palivových článků se dosahuje rychlého náběhu a okamžité odezvy na změnu požadovaného výkonu a nedochází k přílišné produkci tepla. [12]

Elektrody bývají tvořeny porézním uhlíkem, na kterém jsou navázány malé částičky platiny Pt a při konstrukci je snaha konstruovat elektrody s co největším katalytickým povrchem. Množství platiny nemusí být velké, protože již částičky platiny o rozměrech cca 2 nm znamenají velkou celkovou plochu dostupnou reagujícímu plynu. Tloušťka katalytické vrstvy je ovlivněna množstvím použité platiny na elektrodě. [10]



Obr.2.3: PEM s porézními uhlíkovými elektrodami a částičkami Pt [10]

Další nedílnou součástí palivového článku s polymerní membránou je difuzní vrstva. Tato difuzní vrstva se vyrábí z porézního uhlového papíru nebo uhlové tkaniny o tloušťce 100 ÷ 300 mikronů a porézní struktura difuzní vrstvy zajišťuje přísun reaktantů (plynů) ke katalytickému povrchu elektrod. [10]

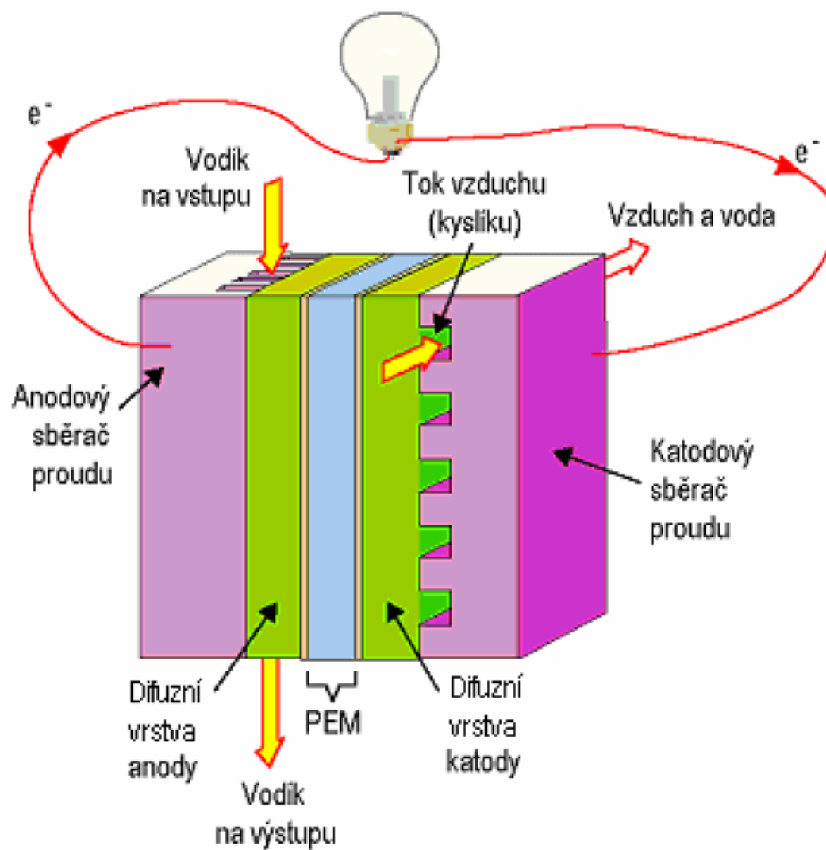


Obr.2.4: Polymerní elektrolytická membrána, elektrody, difuzní vrstva [10]

Pro účely rozvodu plynu a vyvedení elektrického proudu je k vnějšímu povrchu difuzní vrstvy přitlačena deska. Tato deska je vyrobena z lehkého, pevného, pro plyny neprostupného a elektricky vodivého materiálu. Většinou se jako materiál pro výrobu přitlačné desky používá kov, grafit nebo kompozitní materiál. Pro rozvod plynu jsou na straně, která je přilehlá ke krycí vrstvě, vytvořeny rozváděcí kanály, přičemž jejich struktura má vliv na efektivitu přívodu reaktantů k aktivní ploše elektrod a na odvod vody. [10]

Soubor elektrolytické membrány, elektrod, difuzní vrstvy a desky pro odvod proudu a vody tvoří jeden elementární palivový článek, která je znázorněn na obr.2.5.

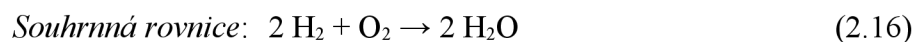
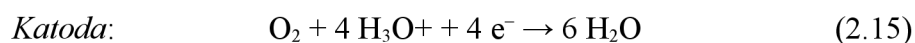
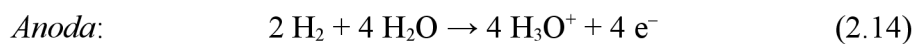
Chemické reakce probíhající na anodě a katodě popisují rovnice (2.14) až (2.19). [2], [10]



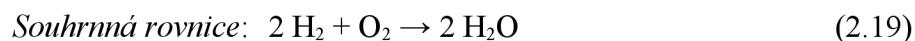
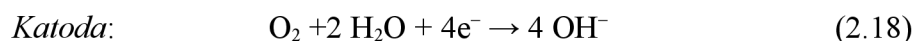
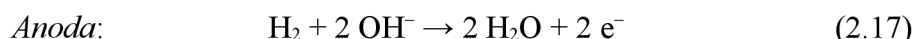
Obr.2.5 Elementární palivový článek s polymerní elektrolytickou membránou [10]

Chemické rovnice palivového článku s polymerní membránou:

Pro kyselou membránu:



Pro alkalickou membránu:



2.7 Přímé metanolové palivové články (DMFC - Direct Methanol Fuel Cells)

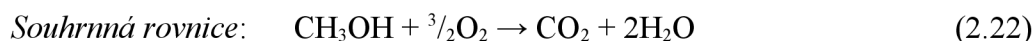
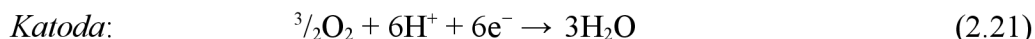
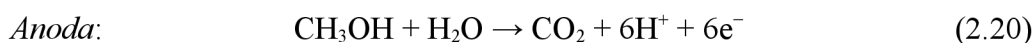
Přímé metanolové palivové články využívají jako palivo místo vodíku methanol. Snahou je vytvořit takové palivové články, které by byly schopny pracovat s methanolem bez potřeby předchozí reformace. [10]

Methanol se používá z několika důvodů. Výhoda použití methanolu spočívá v bezproblémovém skladování, přepravě a tankování a v objemové jednotce methanolu je větší množství energie než v objemové jednotce vodíku. [9],[10]

Chemická reakce methanolu je podobná jako u vodíku, jelikož i zde dochází k oxidaci paliva na anodě. [9]

Nevýhodou použití methanolu je hlavně pomalejší oxidace než u vodíku, protože k oxidaci methanolu dochází přes několik reakčních mezistupňů. Při jednotlivých reakčních mezistupních vznikají skupiny jako COH, COOH, CO. Tyto skupiny se adsorbují na katalyzátor snadněji než vodík a tím tak blokují jeho další adsorbci, aby se tomuto jevu zabránilo, tak se přidává do anodové vrstvy kokatalyzátor ruthenium. Ruthenium Ru má tu funkci, že napomáhá další oxidaci uhlíkatých skupin na CO₂, který jako plyn uniká z katalytické vrstvy. Chemické reakce na anodě a katodě popisují rovnice (2.20), (2.21), (2.22). [9]

Chemické reakce v přímém metanolovém palivovém článku:

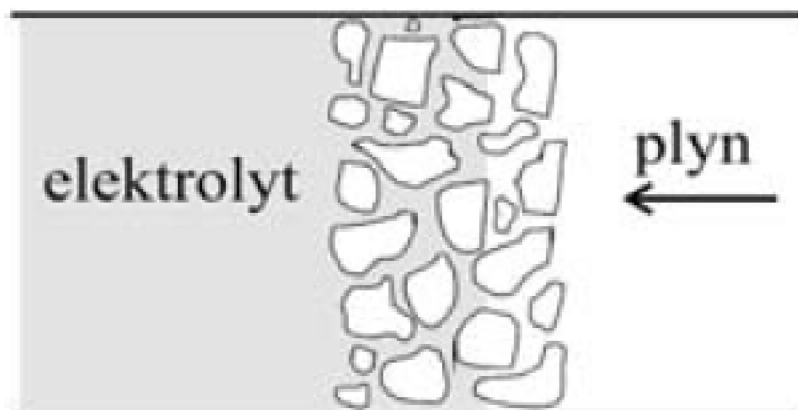


2.8 Katalyzátory MnOx

Katalyzátory slouží pro urychlení chemické reakce, přičemž se chemické reakce účastní, ale po skončení této chemické reakce zůstávají chemicky nezměněny. Principem je, že chemická reakce neproběhne celá naráz, ale postupně přes meziprodukt až ke konečnému produktu. Vzhledem k tomu, že aktivační energie těchto dílčích reakcí je mnohem menší, než by byla potřeba pro nekatalyzovanou reakci, dojde k výraznému zrychlení celé chemické reakce. Katalytická reakce probíhá pouze na aktivních částech povrchu, jako jsou hrany, rohy a dislokace, proto je snaha o co největší poréznost katalyzátoru. Schéma porézní elektrody je na obr.2.6. [9]

Průběh elektrodového děje:

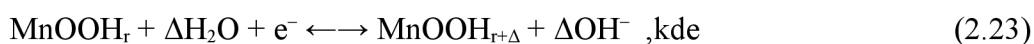
- difúze výchozích látek (vodík, kyslík, ...) ke katalytickému povrchu elektrody
- adsorpce výchozích látek (vodík, kyslík, ...) na katalytickém povrchu elektrody
- chemická reakce na katalytickém povrchu elektrody
- desorpce konečných látek z katalytického povrchu elektrody
- difúze konečných látek od katalytického povrchu elektrody. [9]



Obr.2.6: Schématický řez porézní elektrodou [9]

Při výrobě katalyzátorů se často využívalo platiny Pt, ale v poslední době vývoj směřuje k nahrazení platiny Pt manganem Mn. Mangan Mn se vyznačuje dobrými elektrochemickými a chemickými vlastnostmi, ale jeho hlavní výhodou oproti platině Pt je jeho podstatně nižší cena. Popis chemické reakce oxidu manganičitého na kladné elektrodě popisuje rovnice (2.23) a (2.24). [9]

Popis chemické reakce oxidu manganičitého na kladné elektrodě:



$$0 \leq r + \Delta \leq 1 \quad (2.24)$$

Rovnice (2.23) reprezentuje homogenní řešení procesu zahrnující vkládání protonu a elektronu skrze rozhraní elektrolytu oxidu manganičitého do struktury oxidu manganičitého a mechanismus redukce platící pro většinu rozsahu $0 \leq r + \Delta \leq 1$. V pozdějších fázích redukce dochází vlivem vložení protonu a transformaci Mn^{4+} na Mn^{3+} k strukturální změně na více stabilní strukturu. [9]

Oxidy manganu MnO_x se připravují dvěma způsoby. První způsob je redukcí manganistanu (draselného, sodného, ...) a druhý způsob je oxidací manganaté soli za použití vhodného činidla. Různé krystalové formy se získají změnou podmínek syntézy,

jako jsou např. teplota, tlak, hodnota pH, použítá činidla. U takto vzniklých krystalových forem se mohou elektrochemické vlastnosti výrazně lišit. [13],[14]

3 PRAKTICKÁ ČÁST

Tato praktická část se zabývá výrobou elektrod pro palivový článek a měřením základních charakteristik palivového článku, jako je volt-ampérová a výkonová charakteristika. K ověření byly použity polymerní iontoměničové membrány Fumasep FAB, Fumasep FAS a PVA membrána (polyvinilalkohol) a několik katalytických materiálů na bázi MnOx bez i s různými dopanty.

3.1 Výroba katalytického materiálu na bázi MnOx

Katalytický materiál byl vyroben redukcí manganistanu draselného KMnO₄ na uhlíkových sazích typu Chezacarb A podle rovnice 3.1.



Označení vzorku	Použitý dopant	Navážky			hmotnost vzorku po vysušení
		C	KMnO4	dopant	
		[g]	[g]	[g]	
C + MnOx	-	1	1,46	-	2,4695
C + MnOx + Co	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1	1,46	2,43	4,8939
C + MnOx + Mn1	MnSO ₄ · 2H ₂ O	1	1,46	1,26	3,7292
C + MnOx + Mn2	Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	1	1,46	2,09	4,5563
C + MnOx + Zn	Zn(NO ₃) ₂	1	1,46	1,06	3,5245

Tab.3.1: Seznam použitých vzorků pro výrobu katalytické vrstvy elektrody palivového článku a jejich navážky

Pro přehlednost jsou v dalším textu pro označení vzorků použity tyto zkratky:

C + MnO _x	...	MnO _x
C + MnO _x + Co	...	Co
C + MnO _x + Mn1	...	Mn1
C + MnO _x + Mn2	...	Mn2
C + MnO _x + Zn	...	Zn

Dodané uhlíkové saze byly ve formě granulí a proto je byla potřeba nejprve pomlet v kulovém mlýnku na jemný prášek. Navážené množství takto namletých sazí bylo následně vsypáno do připravené 250 ml vroucí vody, ve které bylo rozmícháno a rozpuštěno navážené množství příslušného dopantu, přičemž míchání zajišťovalo magnetické míchadlo. Po přibližně 15 minutách promíchávání za stálého varu bylo následně do této směsi postupně přidáno 100 ml předem připraveného roztoku KMnO₄. Vzniklá směs se ještě nechala přibližně 15 minut řádně promíchat a poté se nechala v klidu odstát z důvodu potřeby vzniku usazeniny na dně nádoby. Jakmile se katalytický materiál usadil na dně nádoby, byla provedena dekantace a do nádoby byla dolita čistá voda. Dekantace se provedla celkem třikrát z důvodu odplavení nežádoucích sloučenin, vzniklých v průběhu vaření vzorku. Takto vzniklý katalytický materiál byl přefiltrován a přemístěn na žíhací misku, která byla vložena do horkovzdušné pece na dobu 5 hodin při teplotě 130°C. Po vysušení a vyjmutí z pece byl katalytický materiál mírně rozdrcen a přendán do malých plastových lahviček.

3.2 Příprava inkoustu pro nanášení airbus pistolí

Do malé skleněné lahvičky s plastovým víčkem bylo odváženo určité množství katalytického materiálu a napipetováno 1,5 ml H₂O a 0,78 ml isopropylalkoholu, dále bylo přidáno 6 µl ionomeru Fumion FLA 905. Takto vzniklá směs byla následně promíchávána v ultrazvukové pračce pro správnou homogenizaci výsledné katalytické směsi.

vzorek	navážky vzorku	H₂O	isopropylalkohol	Fumion FLA 905
	[mg]	[ml]	[ml]	[µl]
C + MnOx	150,7	2,0	1,00	12
C + MnOx + Co	100,5	1,5	0,78	6
C + MnOx + Mn1	100,2	1,5	0,78	6
C + MnOx + Mn2	100,0	1,5	0,78	6
C + MnOx + Zn	100,7	1,5	0,78	6

Tab.3.2: Navážky vzorků pro přípravu inkoustu

3.3 Výroba MEA struktury

Nanášení katalytické vrstvy se provádělo sprejováním pomocí airbus pistole na difúzní vrstvu. Jako difúzní vrstva byla použita uhlíková tkanina o velikosti 3 x 3 cm, která před použitím byla z jedné strany nesprejována. Sprejování se provádělo přes šablonu s uprostřed vyříznutým otvorem 2 x 2 cm. Šablona se vycentrovala tak, aby otvor 2 x 2 cm byl uprostřed uhlíkové tkaniny 3 x 3 cm. Po nanesení katalytické vrstvy na uhlíkovou tkaninu byla tato tkanina vložena do předehřáté pece na 50°C pro vysušení. Vysušení bylo potřeba pro určení přesného množství nanesené katalytické vrstvy na uhlíkovou tkaninu. Po vysušení a zvážení bylo na okraje uhlíkové tkaniny nanášeno malé množství PTFE a takto upravená uhlíková tkanina byla přiložena na polymerní iontoměničovou membránu, která byla následně vložena do předem vyhřátého lisu na dobu 10 minut za tlaku 400 kPa a teploty 70°C. Tento postup byl opakován i pro druhou elektrodu palivového článku. Problém při tomto postupu je použití PTFE při nanášení na okraje uhlíkové membrány. I přes malé množství použitého PTFE docházelo při lisování k zanesení aktivní vrstvy 2 x 2 cm a byl-li při výrobě MEA struktury PTFE vynechán, tak nedocházelo k řádnému nalisování uhlíkové tkaniny s katalytickou vrstvou na polymerní membránu. K tomuto nežádoucímu efektu docházelo i při použití různé přítlačné síly lisu. Proto byl nakonec zvolen druhý způsob výroby MEA struktury palivového článku.

Druhý způsob spočíval také ve sprejování katalytické vrstvy airbus pistolí na difúzní vrstvu. Rozdíl byl ale v tom, že jako difúzní vrstva nebyla použita uhlíková tkanina, ale uhlíkový papír. Tento uhlíkový papír o rozměrech 2 x 2 cm byl po nanesení katalytické vrstvy vložen do předem vyhřáté pece na 50°C z důvodu vysušení a eliminace chyby při zjišťování skutečného množství nanesené katalytické vrstvy. Výhodou tohoto způsobu je odstranění nutnosti použití PTFE.

3.4 Měření parametrů

K měření byl použit palivový článek Quintech. Polymerní iontoměničová membrána byla z důvodu řádného navlhčení před měřením vložena na 30 minut do lázně s destilovanou vodou H₂O. Po uplynutí 30 minut byla vyjmuta. K takto navlhčené membráně byly z každé strany přiloženy elektrody s katalytickými vrstvami. Elektrody byly umístěny doprostřed membrány tak, aby byly přesně proti sobě. Takto vytvořená struktura byla vložena do palivového článku Quintech a celý článek byl následně pomocí šroubů řádně utažen, aby došlo ke správnému přilnutí katalytických vrstev k membráně.

V dalším kroku bylo do takto zhotoveného palivového článku puštěno palivo a okysličovadlo, v tomto případě vodík a kyslík, který se získával pomocí elektrolýzy vody. Vodík byl přiváděn na anodu a kyslík na katodu. Vodík a kyslík byl do palivového článku vpouštěn tak dlouho, dokud nedošlo k maximálnímu natlakování vpouštěných plynů do palivového článku Quintech. Po dosažení maximálního tlaku byla rychlost elektrolýzy vody nastavena na minimální hodnotu tak, aby se kompenzovala pouze spotřeba vodíku a kyslíku palivovým článkem.

Takto připravený palivový článek byl následně proměřen pomocí měřicí aparatury Autolab. Měření bylo nastaveno tak, aby celkový průběh měření trval kolem 4 minut. Výsledkem měření byl soubor s naměřenými daty ve formátu xls. V dalším kroku byl spuštěn ohřev palivového článku pomocí regulátoru a zdroje pro tepelný ohřev, přičemž měření bylo prováděno při teplotě okolí a při 40, 50, 60 a 70°C. K proměření všech teplot u všech vzorků bohužel nedošlo z důvodu poruchy ohřevu palivového článku Quintech.

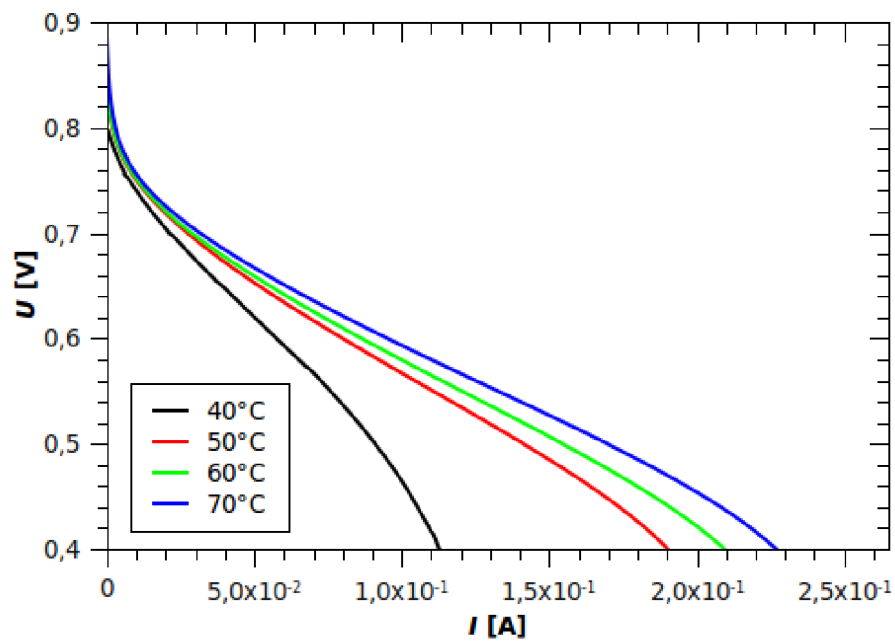
3.5 Naměřené hodnoty

Vzhledem k tomu, že alkalické membrány si kladou za cíl nahradit membránu kyselého typu, bylo jako první měření uskutečněno měření palivového článku s kyselou membránou NAFION a jako elektrody byly použity čtverce 2 x 2 cm uhlíkového papíru s průmyslově nanosenou katalytickou platinovou vrstvou. Dále byly proměřeny polymerní iontoměničové membrány Fumasep FAS, Fumasep FAB a PVA membrána.

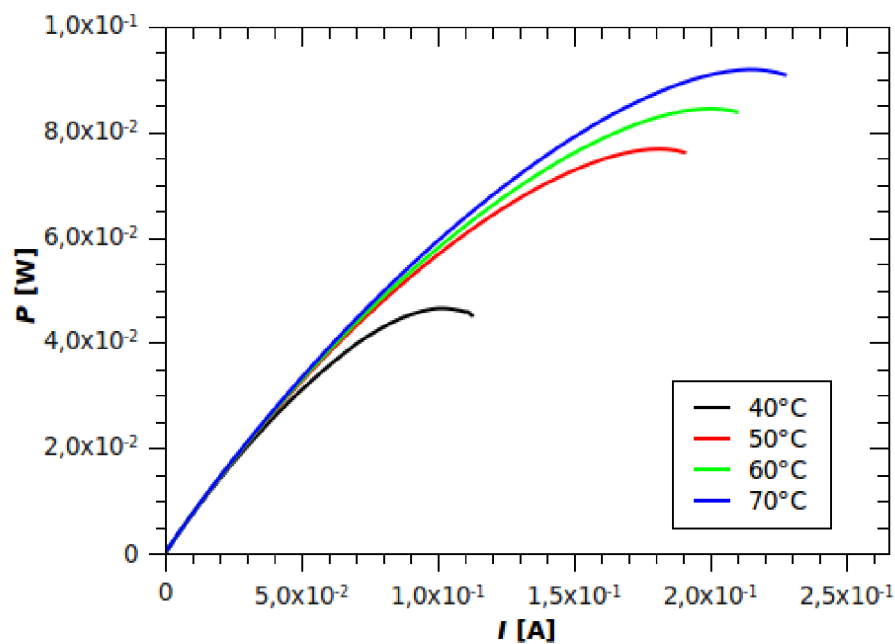
Membrána	Pracovní teplota									
	teplota okolí		40°C		50°C		60°C		70°C	
	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>
	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]
NAFION	-	-	4,65	458	76,75	425	61,2	443	69,72	434
FAS	0,054	414	0,093	363	0,126	357	-	-	-	-
FAB	0,177	443	0,493	421	1,018	411	-	-	-	-
PVA	0,330	247	0,440	264	3,690	312	5,240	304	6,320	290

Tab.3.3 Hodnoty napětí při kterém bylo dosaženo maximálního výkonu při použití katalyzátoru na bázi Pt pro kladnou elektrodu

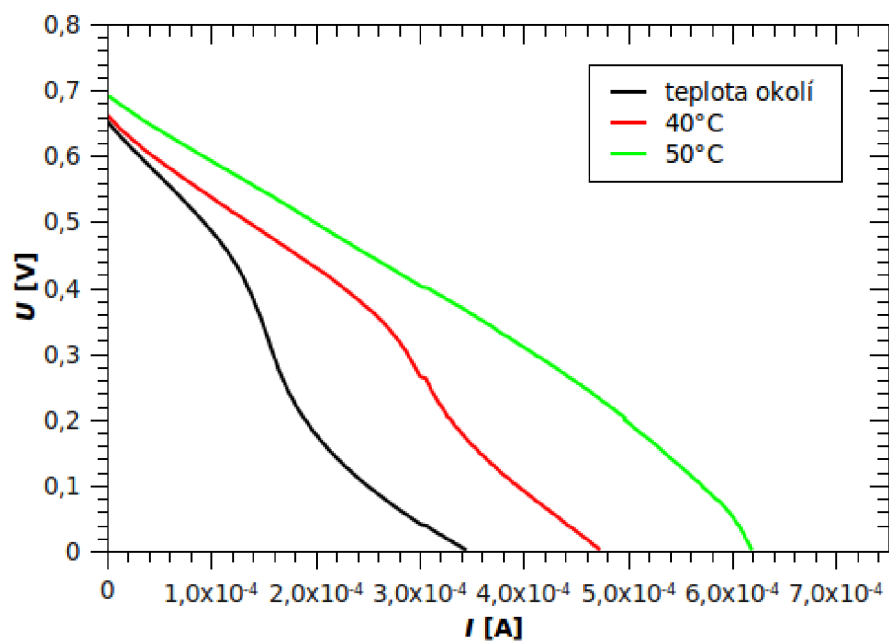
K měření byly použity elektrody 2 x 2 cm s komerčně nanosenou vrstvou platiny Pt. Na tyto elektrody byl jemným postřikem airbus pistolí nanesen příslušný ionomer pro daný typ membrány, pro Fumasep FAS, Fumasep FAB a PVA membránu se jednalo o Fumion FLA 905.



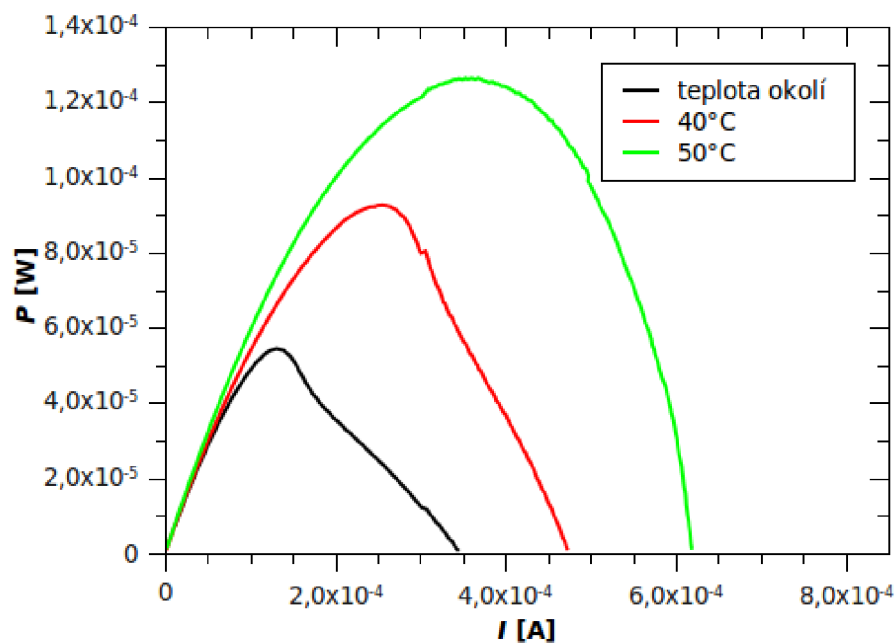
Obr.3.1: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou NAFION a elektrodami Pt – Pt



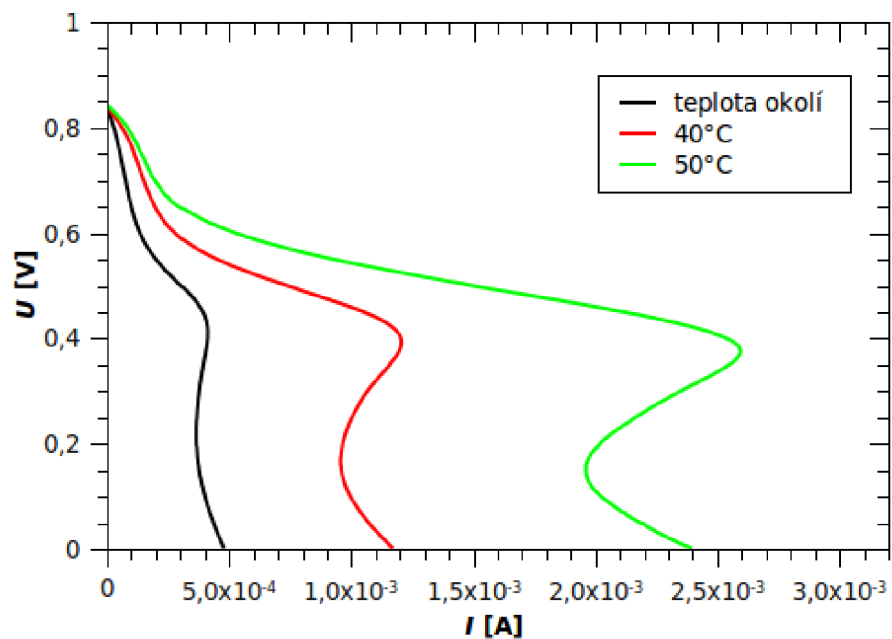
Obr.3.2: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou NAFION a elektrodami Pt – Pt



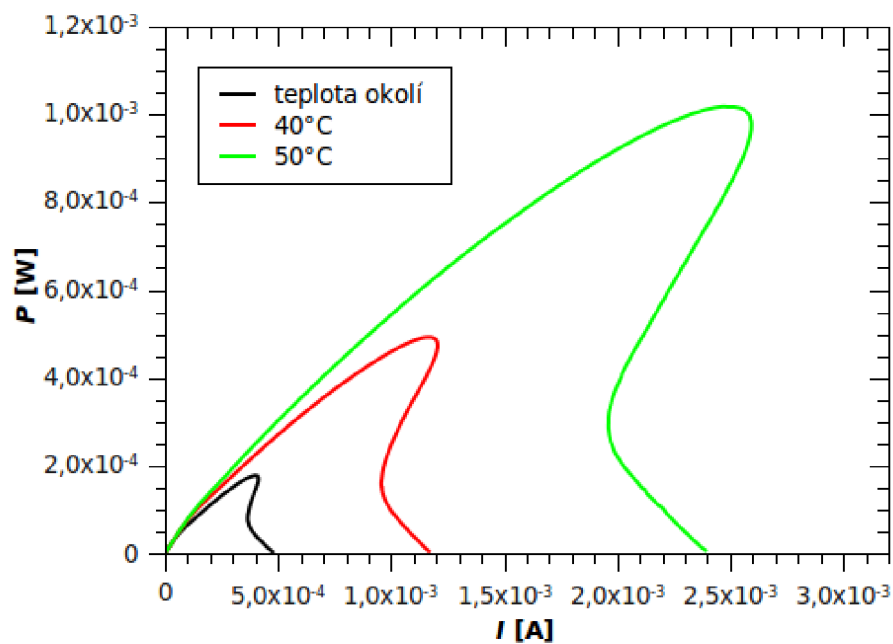
Obr.3.3: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Pt



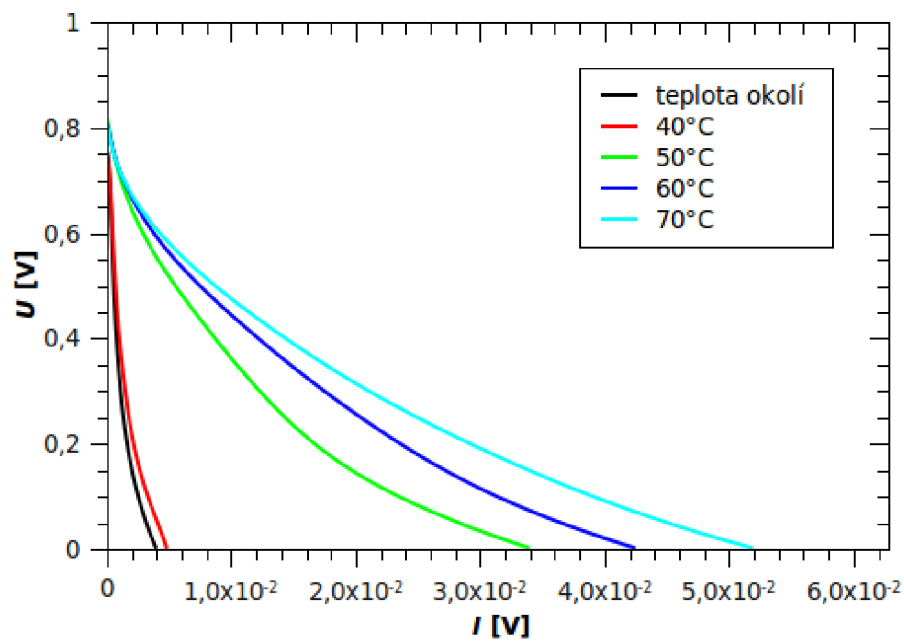
Obr.3.4: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Pt



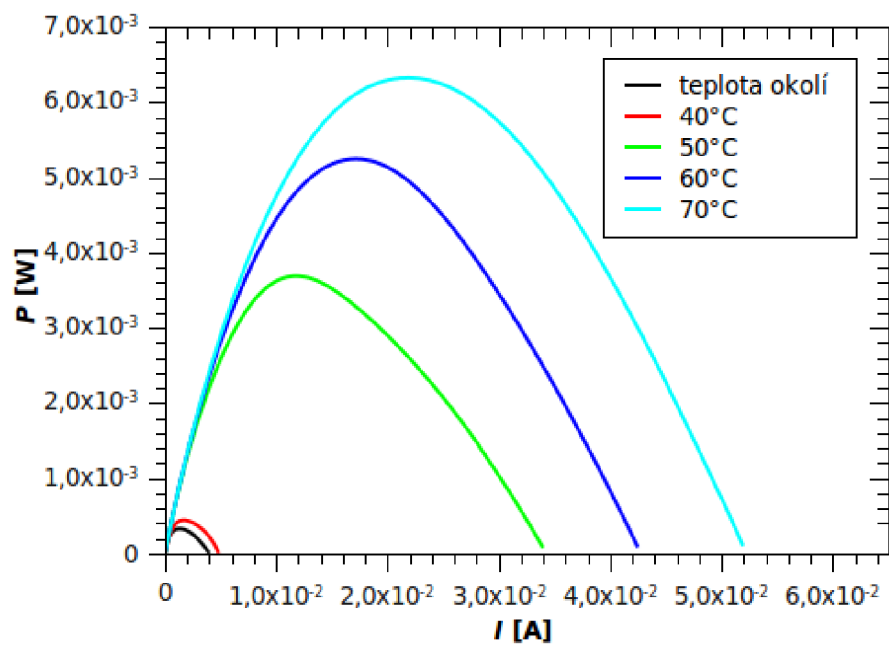
Obr.3.5: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Pt



Obr.3.6: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Pt



Obr.3.7: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Pt



Obr.3.8: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Pt

3.5.1 Měření s elektrodou na bázi MnO_x bez dopantu

Membána	Pracovní teplota									
	teplota okolí		40°C		50°C		60°C		70°C	
	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>
	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]
FAS	1,800	517	1,040	327	0,753	324	0,787	290	0,561	320
FAB	0,413	390	0,110	439	0,421	352	0,141	297	0,194	375
PVA	0,175	157	-	-	-	-	-	-	-	-

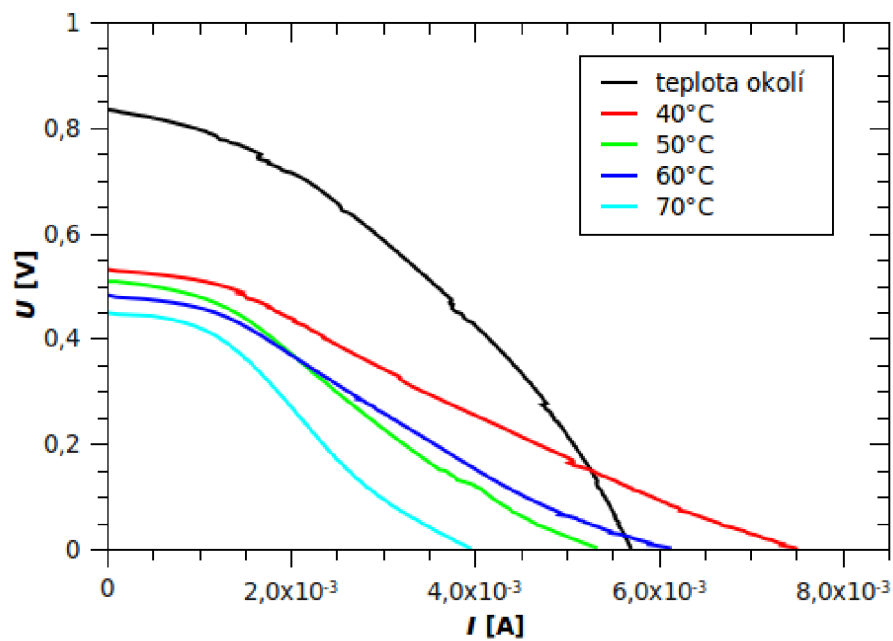
Tab.3.4 Hodnoty napětí při kterém bylo dosaženo maximálního výkonu při použití katalyzátoru na bázi MnO_x bez dopantu pro kladnou elektrodu

Na zápornou elektrodu byl použit uhlíkový papír s komerčně nanesenou platinou Pt. Pro kladnou elektrodu byly použity ručně vyrobené elektrody z uhlíkového papíru s nanesenou katalytickou vrstvou na bázi MnO_x.

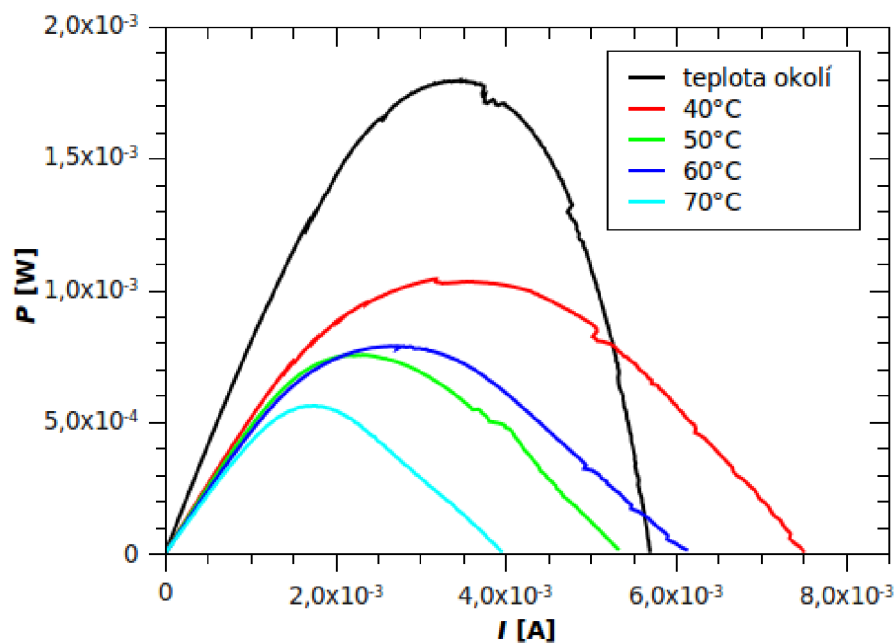
Pro membránu Fumasep FAS byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,225 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 1,800 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.

Pro membránu Fumasep FAB byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,7 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,421 mW, jenž byl dosažen při teplotě 50°C.

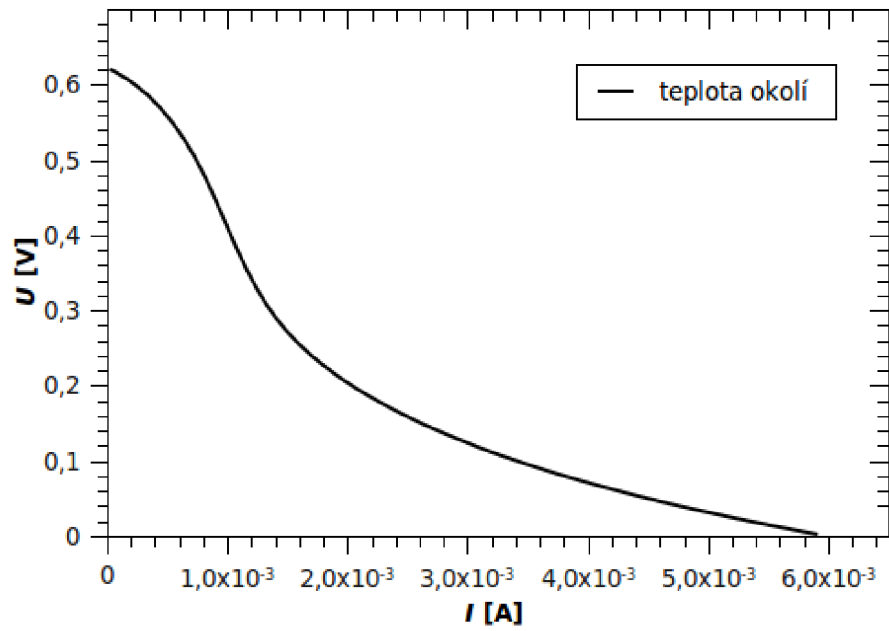
Pro PVA membránu byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,225 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,175 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.



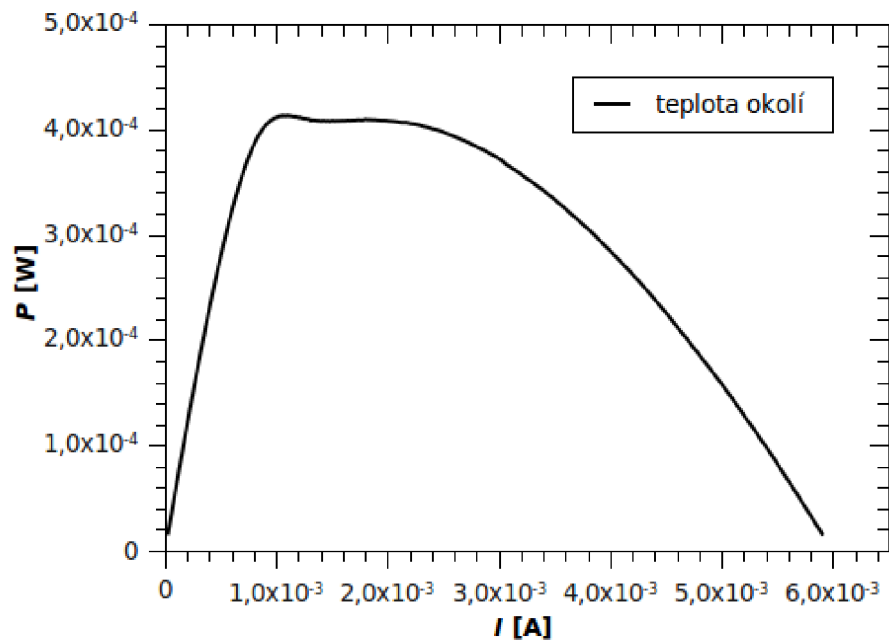
Obr.3.9: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – MnOx



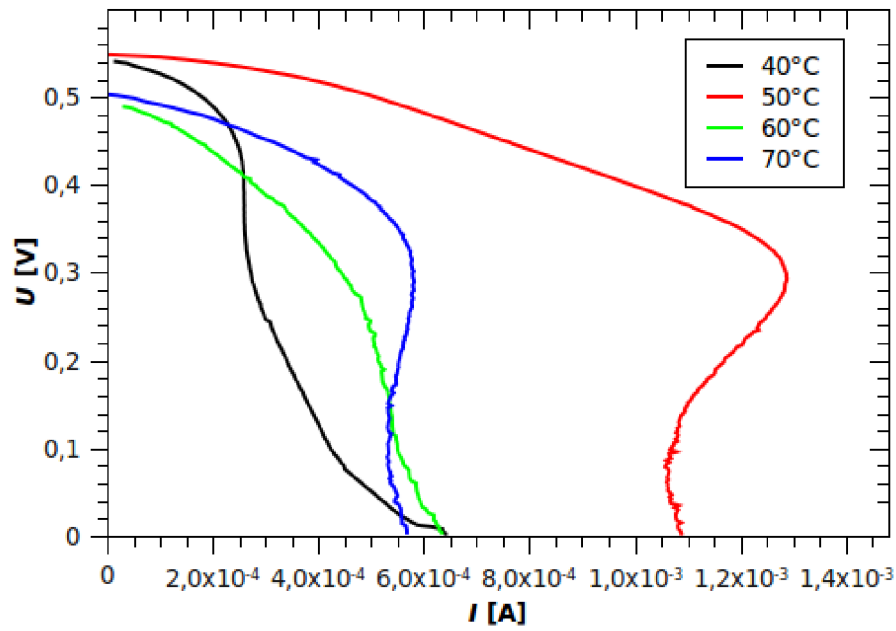
Obr.3.10: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – MnOx



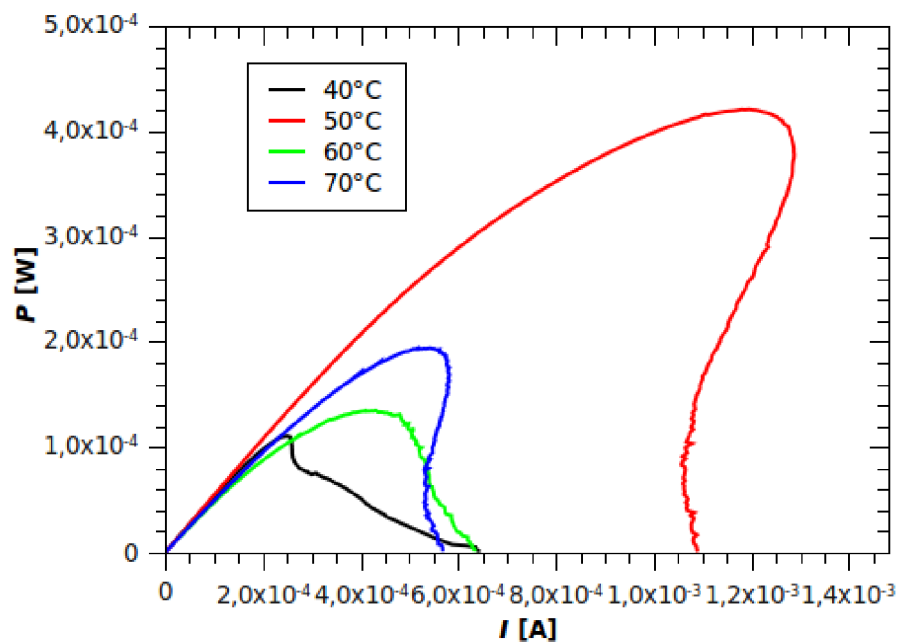
Obr.3.11: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – MnOx



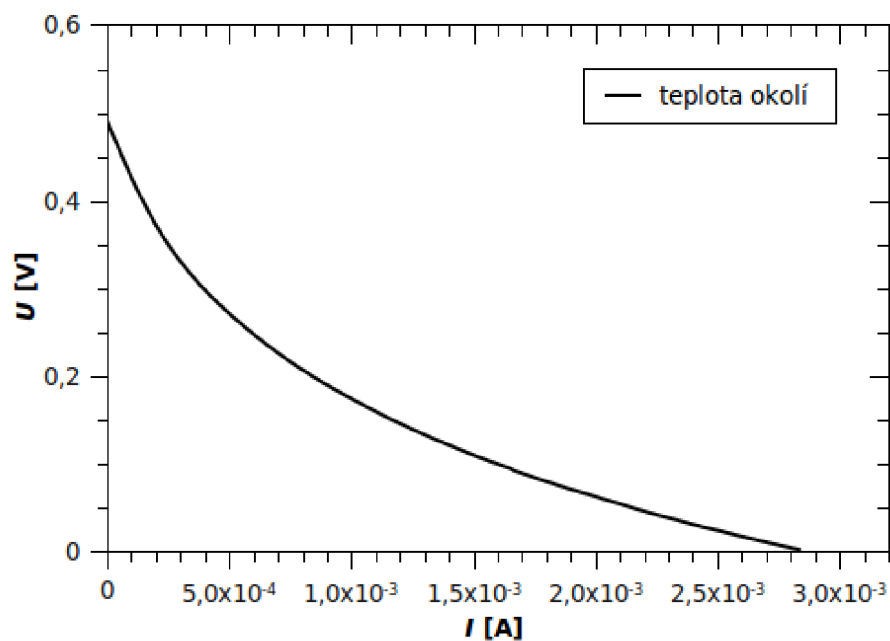
Obr.3.12: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – MnOx



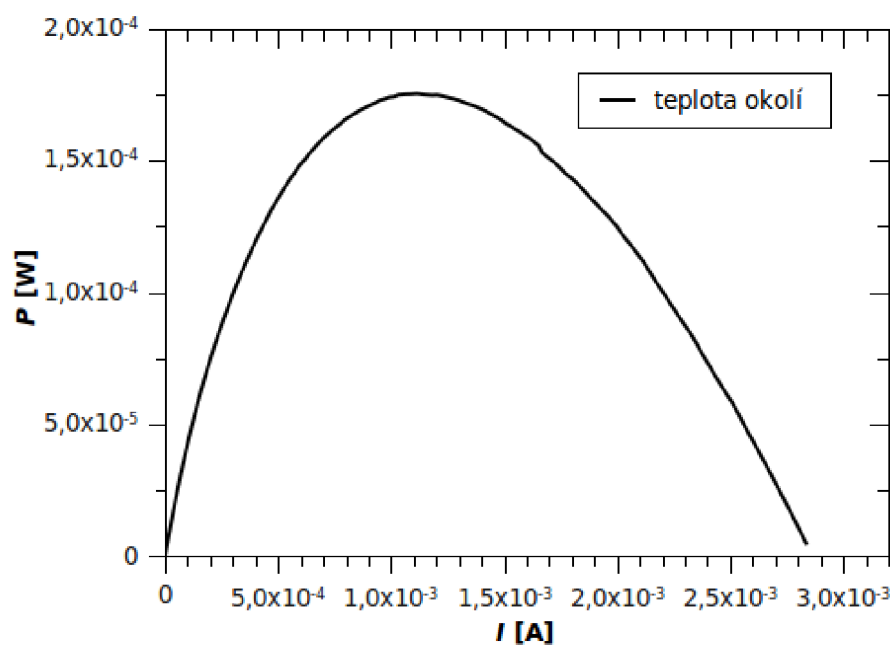
Obr.3.13: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – MnOx



Obr.3.14: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – MnOx



Obr.3.15: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – MnOx



Obr.3.16: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – MnOx

3.5.2 Měření s elektrodou na bázi MnOx s dopantem Co

Membána	Pracovní teplota									
	teplota okolí		40°C		50°C		60°C		70°C	
	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>
	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]
FAS	0,464	381	0,632	408	0,396	405	0,351	402	0,306	387
FAB	0,227	537	0,189	422	0,315	467	0,431	406	0,413	393
PVA	1,660	226	-	-	-	-	-	-	-	-

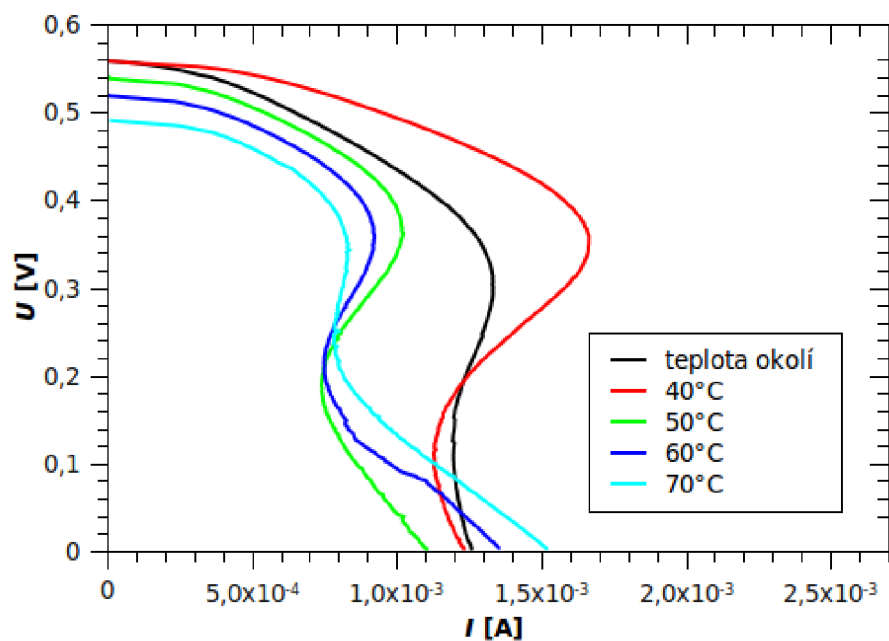
Tab.3.5 Hodnoty napětí při kterém bylo dosaženo maximálního výkonu při použití katalyzátoru na bázi MnOx s dopantem Co pro kladnou elektrodu

Na zápornou elektrodu byl použit uhlíkový papír s komerčně nanesenou platinou Pt. Pro kladnou elektrodu byly použity ručně vyrobené elektrody z uhlíkového papíru s nanesenou katalytickou vrstvou na bázi MnOx s dopantem Co.

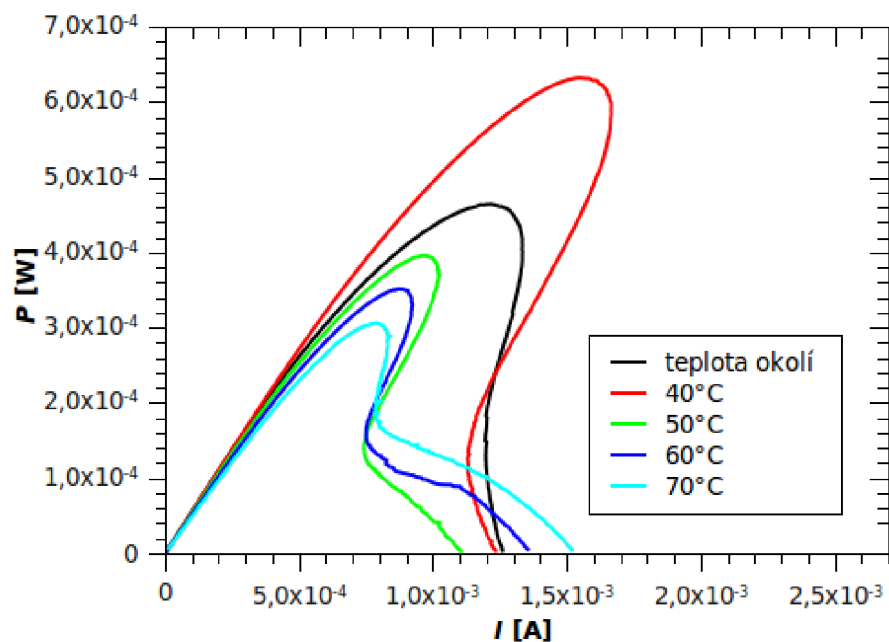
Pro membránu Fumasep FAS byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,5 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,632 mW, jenž byl dosažen při teplotě 40°C.

Pro membránu Fumasep FAB byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,775 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,431 mW, jenž byl dosažen při teplotě 60°C.

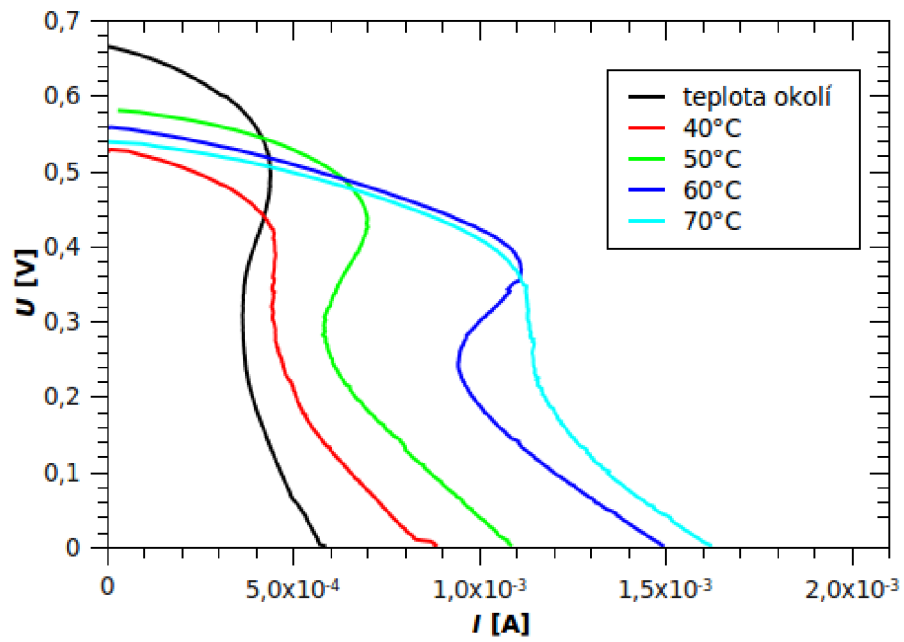
Pro PVA membránu byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,5 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 1,660 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.



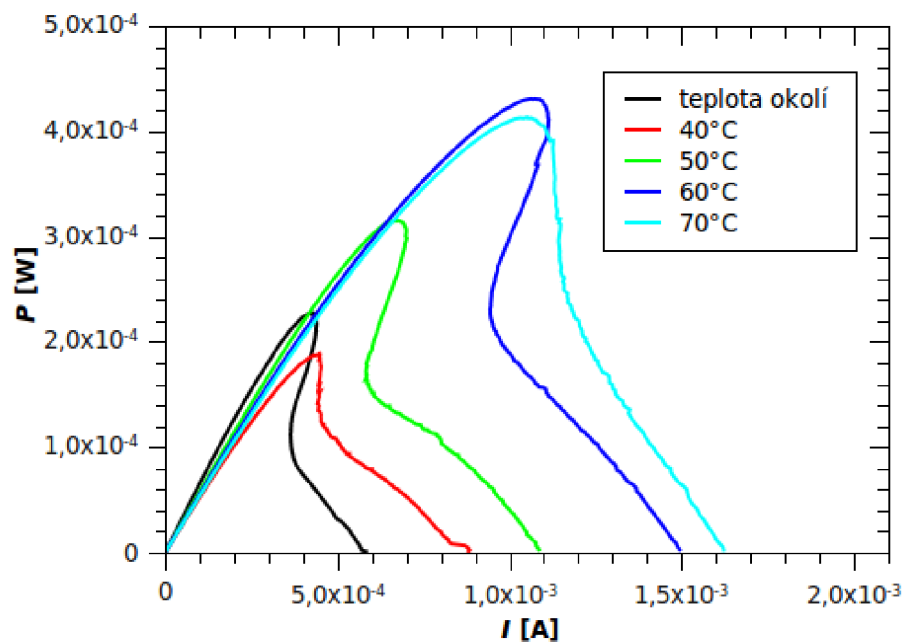
Obr.3.17: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Co



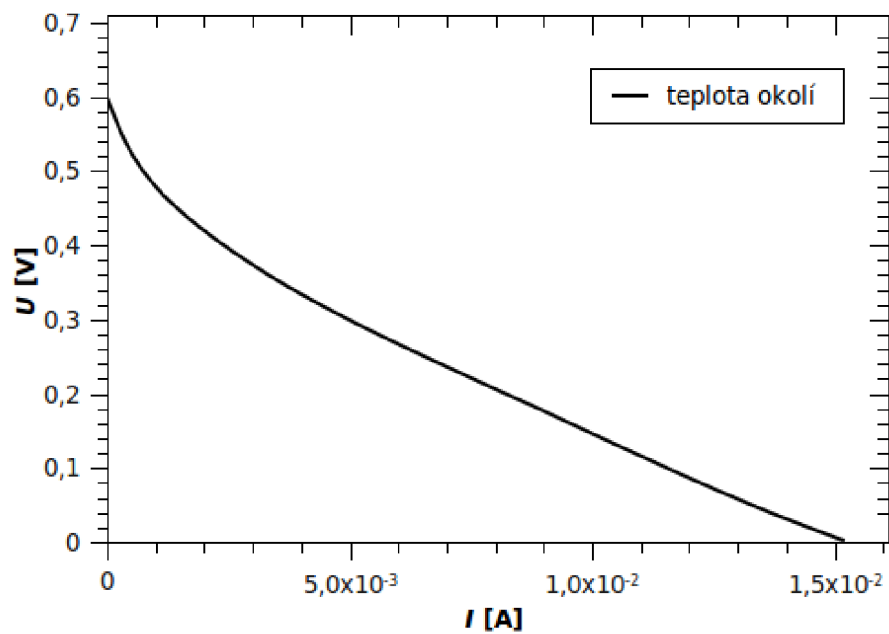
Obr.3.18: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Co



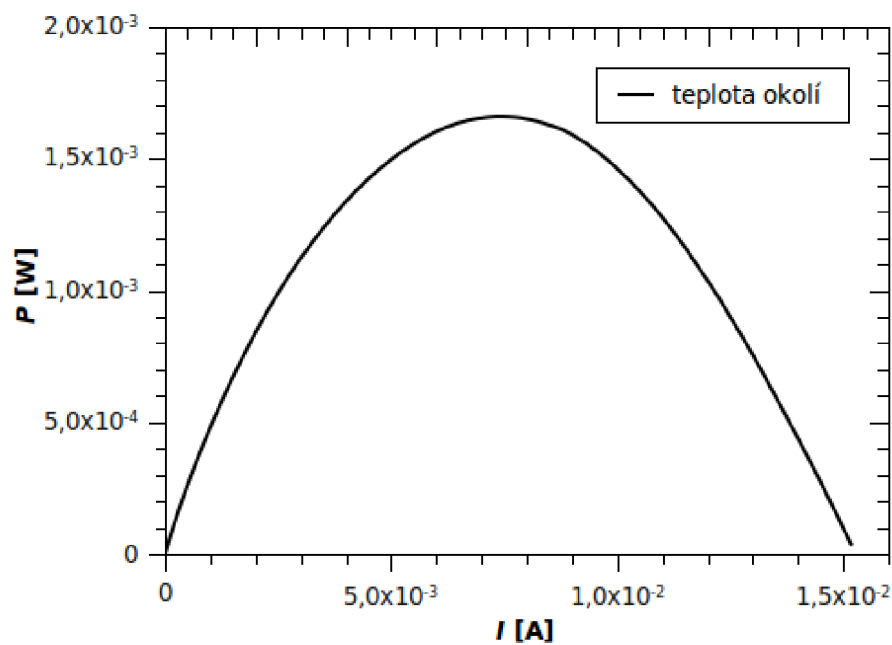
Obr.3.19: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Co



Obr.3.20: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Co



Obr.3.21: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Co



Obr.3.22: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Co

3.5.3 Měření s elektrodou na bázi MnOx s dopantem Mn1

Membána	Pracovní teplota									
	teplota okolí		40°C		50°C		60°C		70°C	
	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>
	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]
FAS	0,065	191	0,079	218	0,134	233	0,168	231	0,184	238
FAB	0,171	491	0,174	375	0,217	390	0,160	334	-	-
PVA	2,115	482	1,570	359	0,941	233	1,179	279	1,889	288

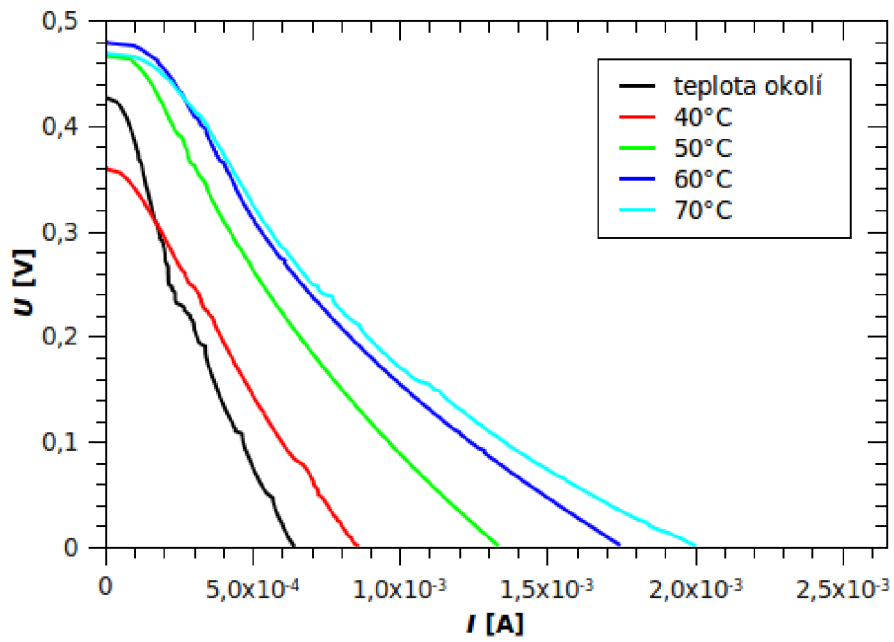
Tab.3.6 Hodnoty napětí při kterém bylo dosaženo maximálního výkonu při použití katalyzátoru na bázi MnOx s dopantem Mn1 pro kladnou elektrodu

Na zápornou elektrodu byl použit uhlíkový papír s komerčně nanesenou platinou Pt. Pro kladnou elektrodu byly použity ručně vyrobené elektrody z uhlíkového papíru s nanesenou katalytickou vrstvou na bázi MnOx s dopantem Mn1.

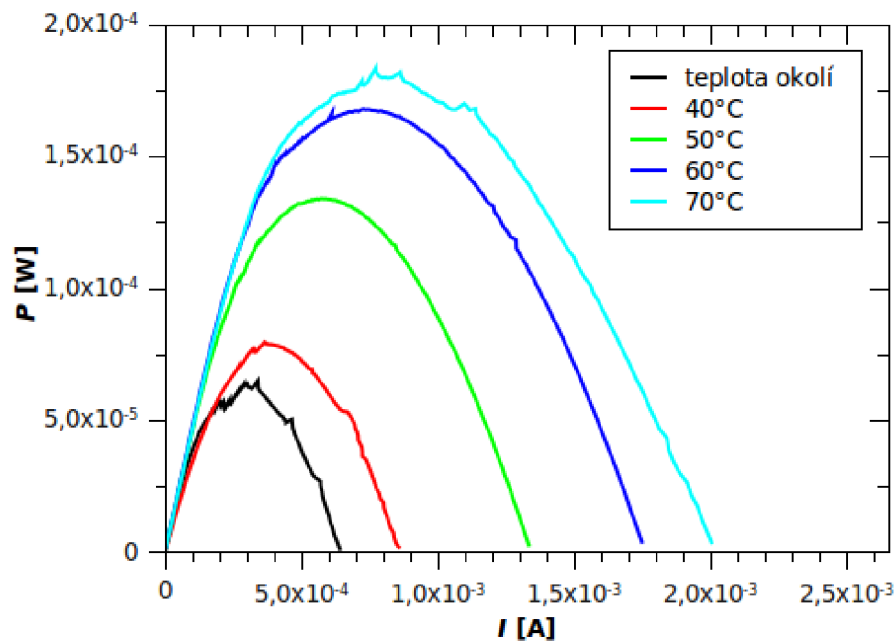
Pro membránu Fumasep FAS byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 2,025 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,184 mW, jenž byl dosažen při teplotě 70°C.

Pro membránu Fumasep FAB byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,825 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,217 mW, jenž byl dosažen při teplotě 50°C.

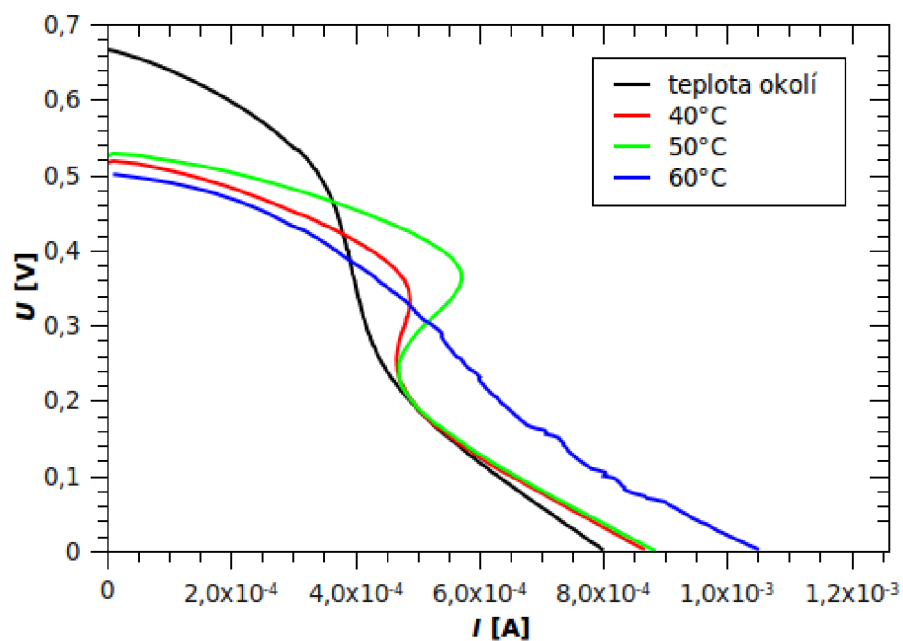
Pro PVA membránu byla použita elektroda s nanesenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,375 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 2,115 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.



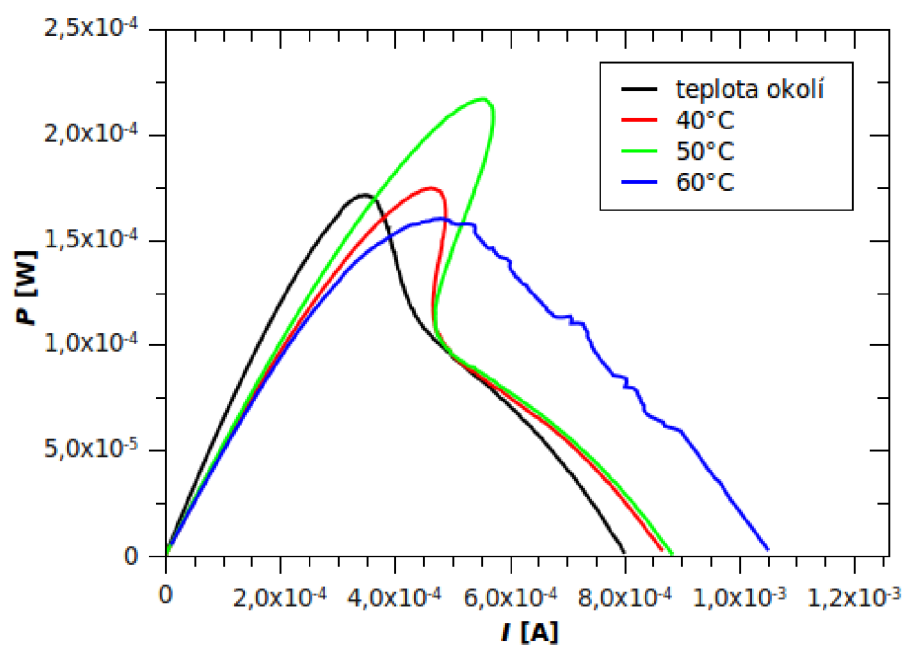
Obr.3.23: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Mn1



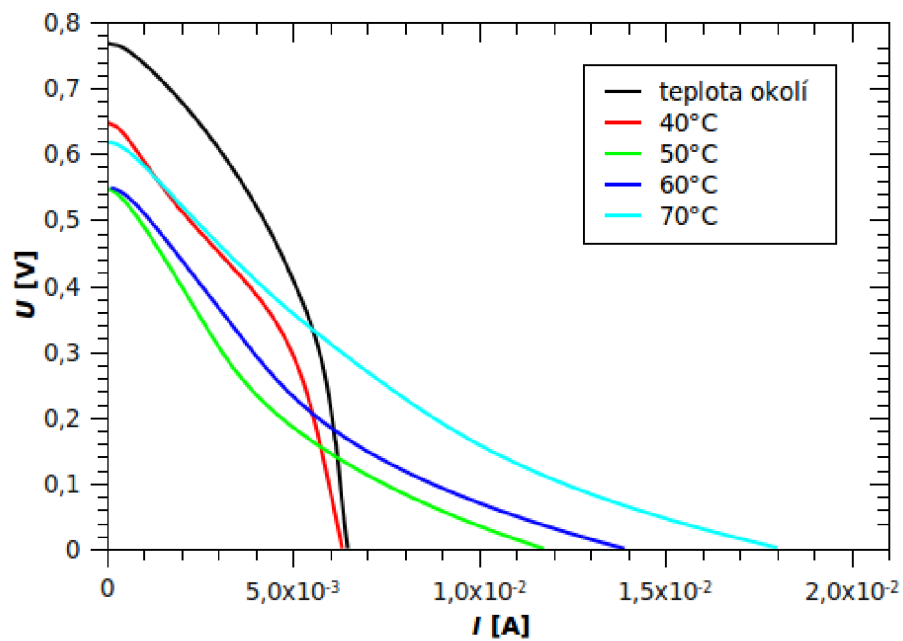
Obr.3.24: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Mn1



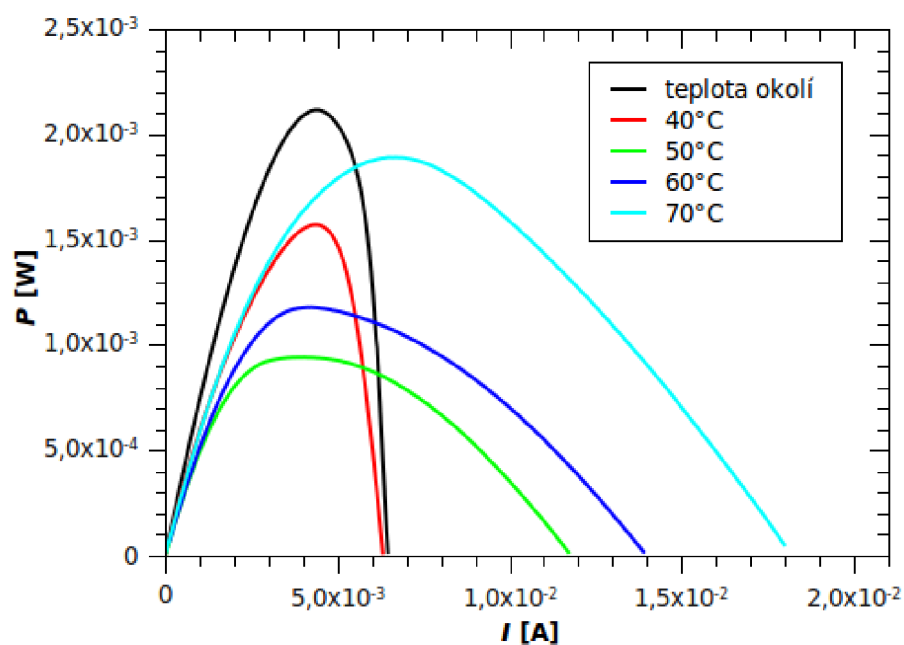
Obr.3.25: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Mn1



Obr.3.26: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Mn1



Obr.3.27: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Mn1



Obr.3.28: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Mn1

3.5.4 Měření s elektrodou na bázi MnOx s dopantem Mn2

Membána	Pracovní teplota									
	teplota okolí		40°C		50°C		60°C		70°C	
	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>
	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]
FAS	0,110	350	0,084	260	0,074	211	0,032	158	0,112	154
FAB	0,110	334	-	-	-	-	-	-	-	-
PVA	0,624	198	-	-	-	-	-	-	-	-

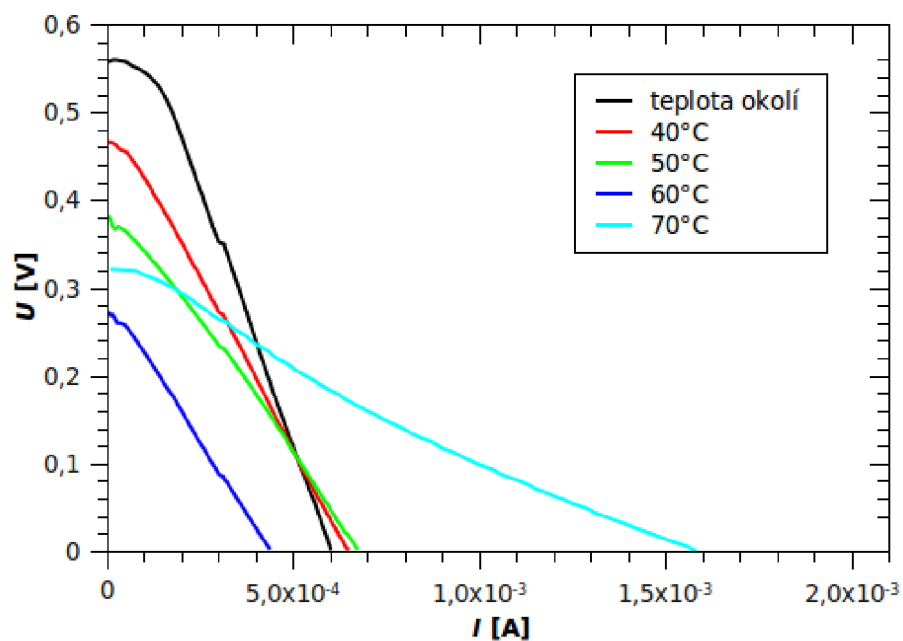
Tab.3.7 Hodnoty napětí při kterém bylo dosaženo maximálního výkonu při použití katalyzátoru na bázi MnOx s dopantem Mn2 pro kladnou elektrodu

Na zápornou elektrodu byl použit uhlíkový papír s komerčně nanosenou platinou Pt. Pro kladnou elektrodu byly použity ručně vyrobené elektrody z uhlíkového papíru s nanosenou katalytickou vrstvou na bázi MnOx s dopantem Mn2.

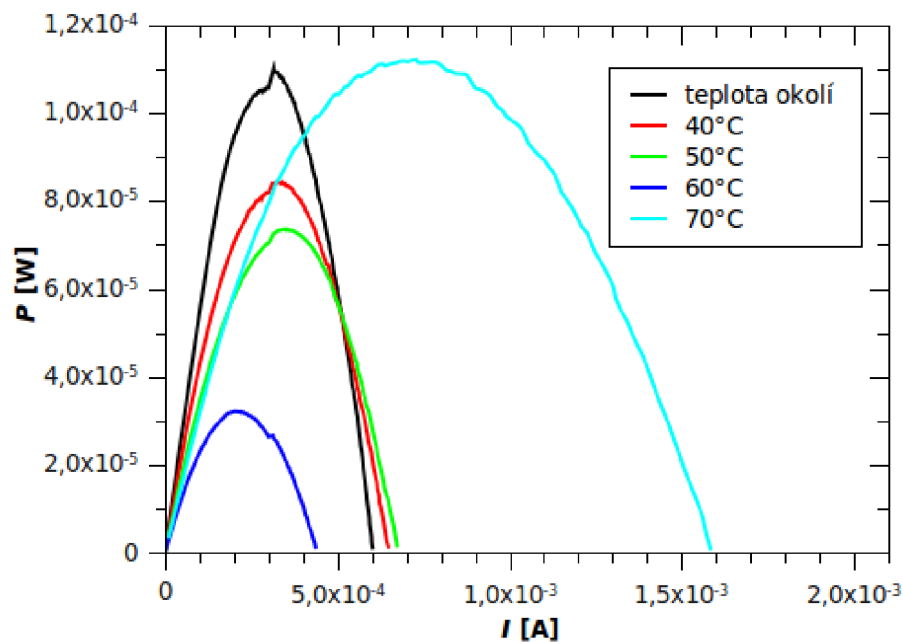
Pro membránu Fumasep FAS byla použita elektroda s nanosenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,175 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,112 mW, jenž byl dosažen při teplotě 70°C.

Pro membránu Fumasep FAB byla použita elektroda s nanosenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,325 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,110 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.

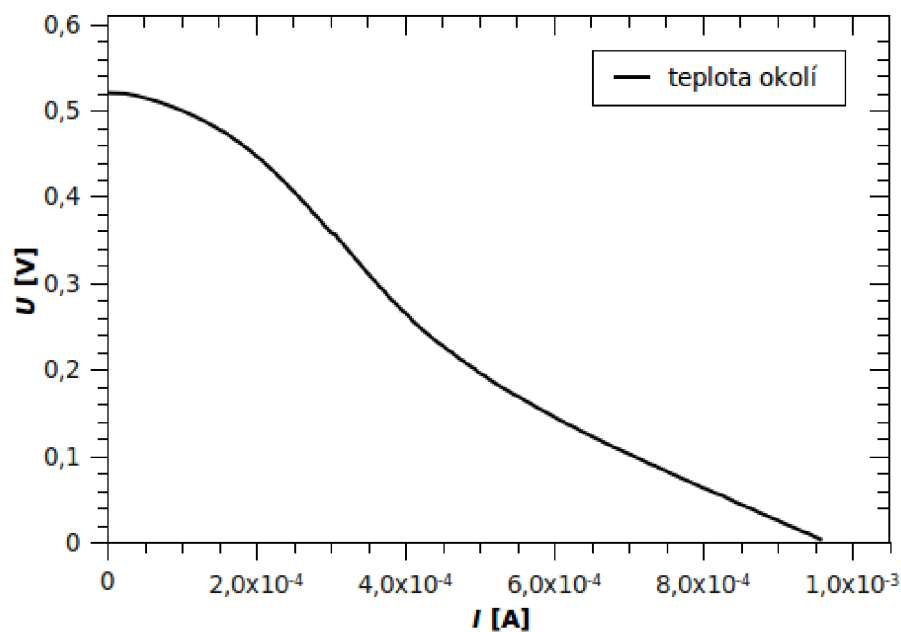
Pro PVA membránu byla použita elektroda s nanosenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,74 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,624 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.



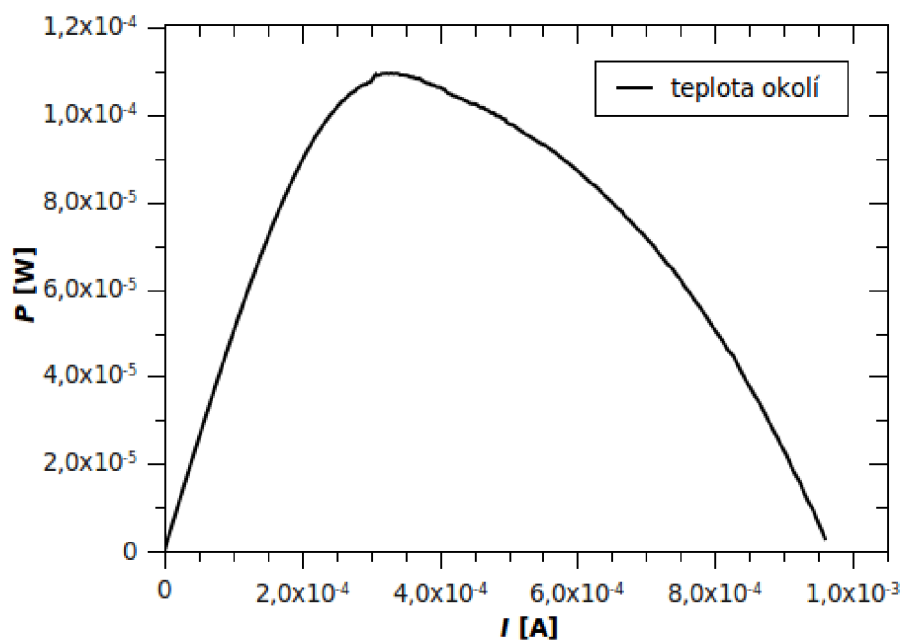
Obr.3.29: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Mn₂



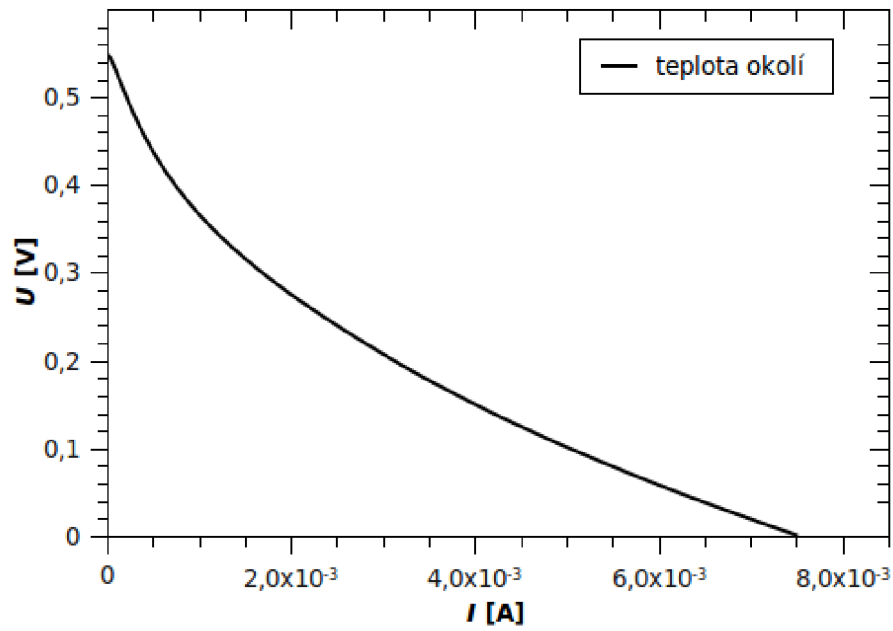
Obr.3.30: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Mn₂



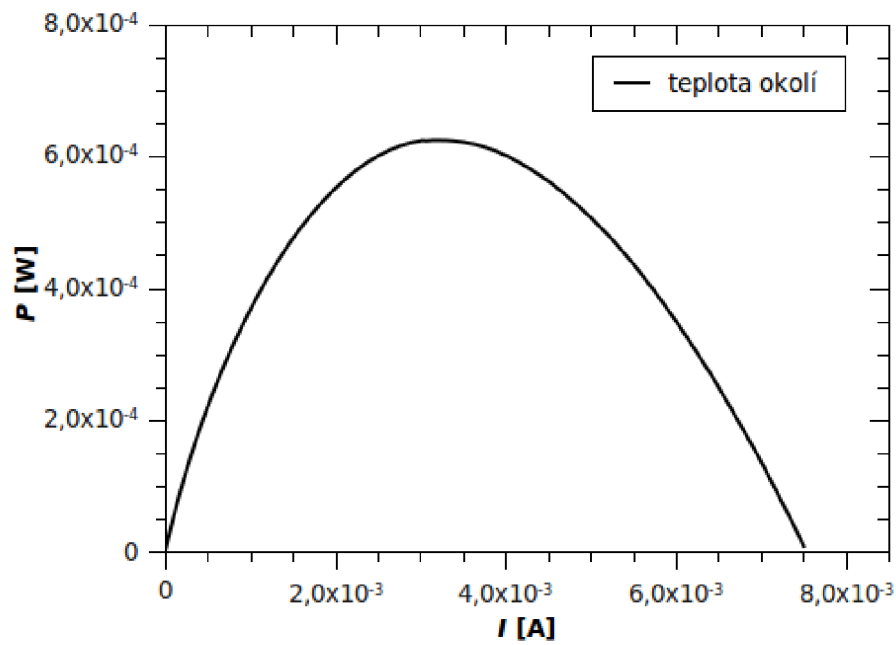
Obr.3.31: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Mn₂



Obr.3.32: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Mn₂



Obr.3.33: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Mn₂



Obr.3.34: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Mn₂

3.5.5 Měření s elektrodou na bázi MnOx s dopantem Zn

Membána	Pracovní teplota									
	teplota okolí		40°C		50°C		60°C		70°C	
	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>	<i>P</i>	<i>U</i>
	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]	[mW]	[mV]
FAS	0,183	587	0,143	213	0,164	174	0,122	183	0,114	201
FAB	0,182	409	-	-	-	-	-	-	-	-
PVA	0,953	186	-	-	-	-	-	-	-	-

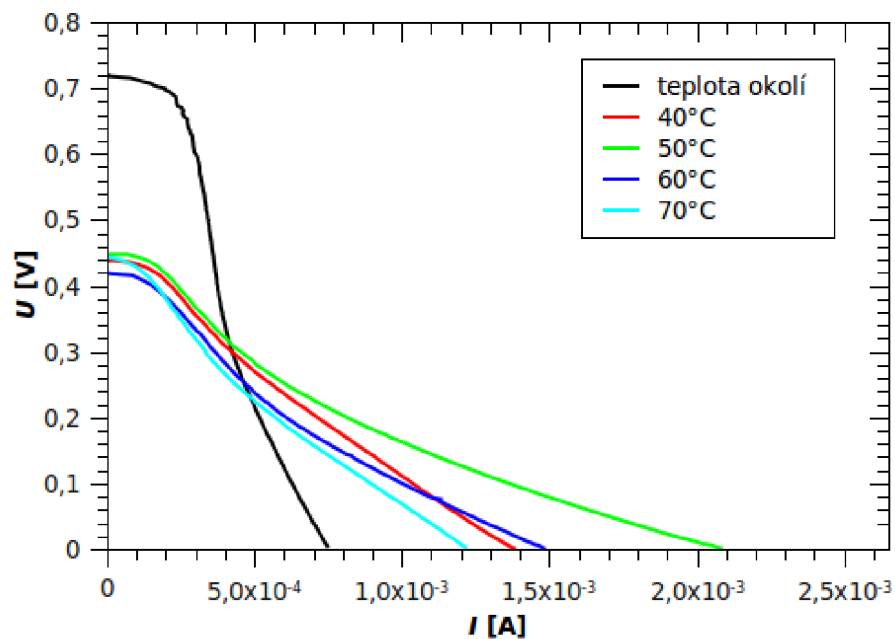
Tab.3.8 Hodnoty napětí při kterém bylo dosaženo maximálního výkonu při použití katalyzátoru na bázi MnOx s dopantem Mn₂ pro kladnou elektrodu

Na zápornou elektrodu byl použit uhlíkový papír s komerčně nanosenou platinou Pt. Pro kladnou elektrodu byly použity ručně vyrobené elektrody z uhlíkového papíru s nanosenou katalytickou vrstvou na bázi MnOx s dopantem Zn.

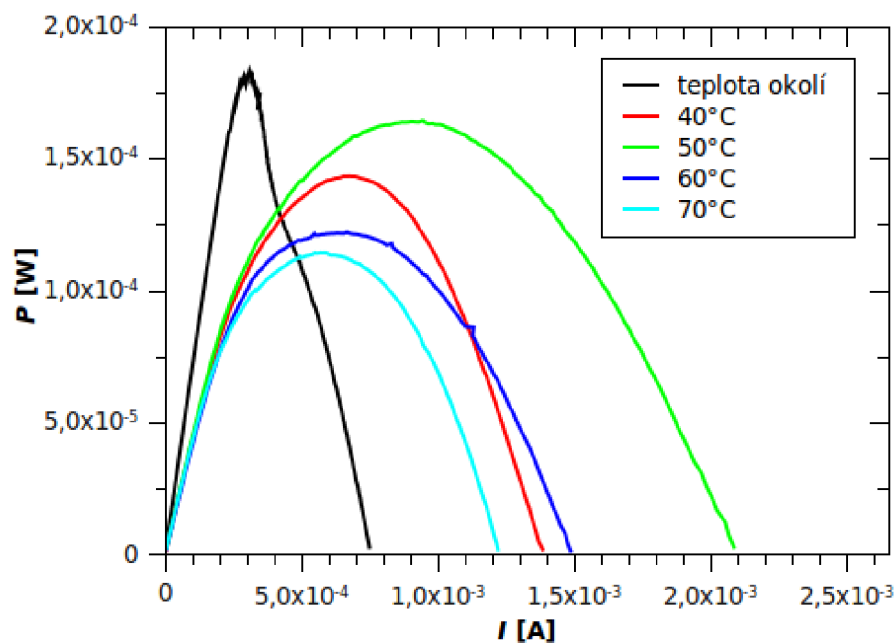
Pro membránu Fumasep FAS byla použita elektroda s nanosenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,625 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,183 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.

Pro membránu Fumasep FAB byla použita elektroda s nanosenou katalytickou vrstvou odpovídající 1,924 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,182 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.

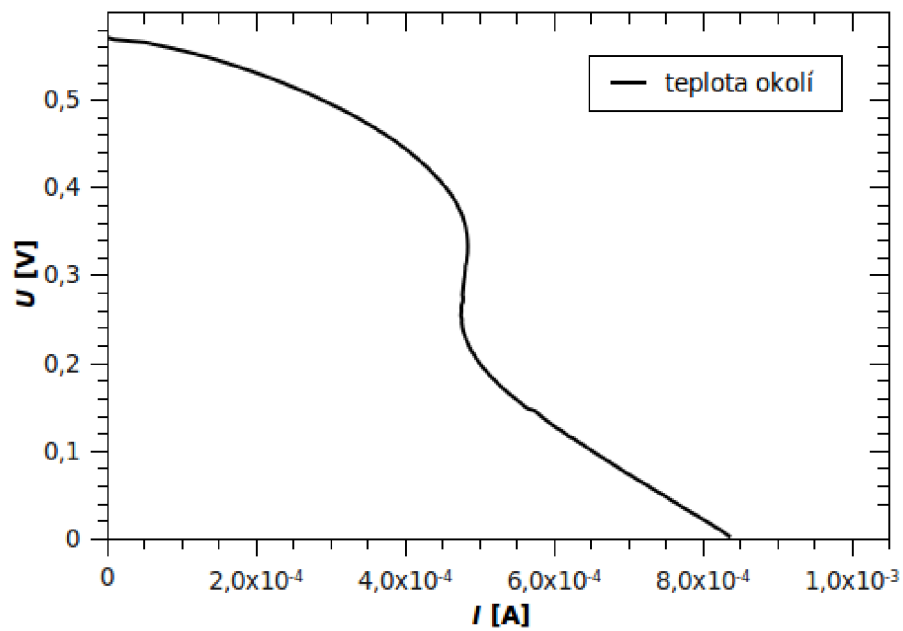
Pro PVA membránu byla použita elektroda s nanosenou katalytickou vrstvou odpovídající 2,075 mg/cm². Tomuto množství odpovídá maximální výkon 0,953 mW, jenž byl dosažen při teplotě okolí.



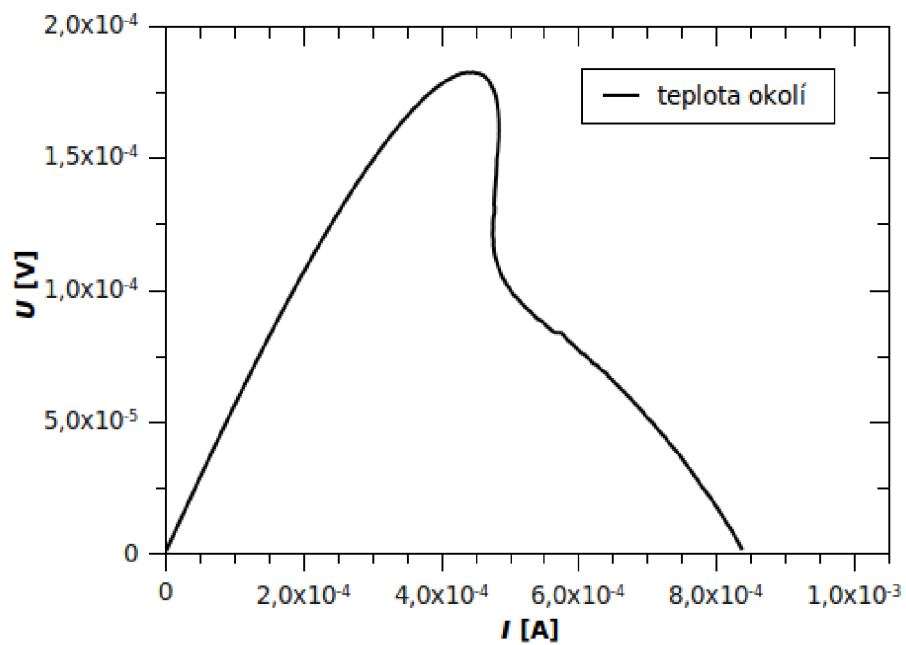
Obr.3.35: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Zn



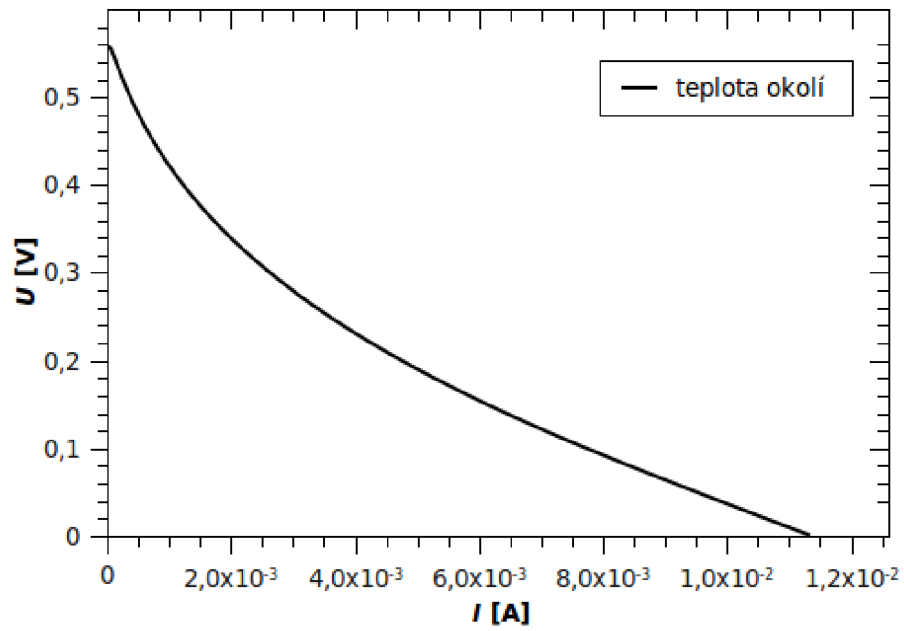
Obr.3.36: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAS a elektrodami Pt – Zn



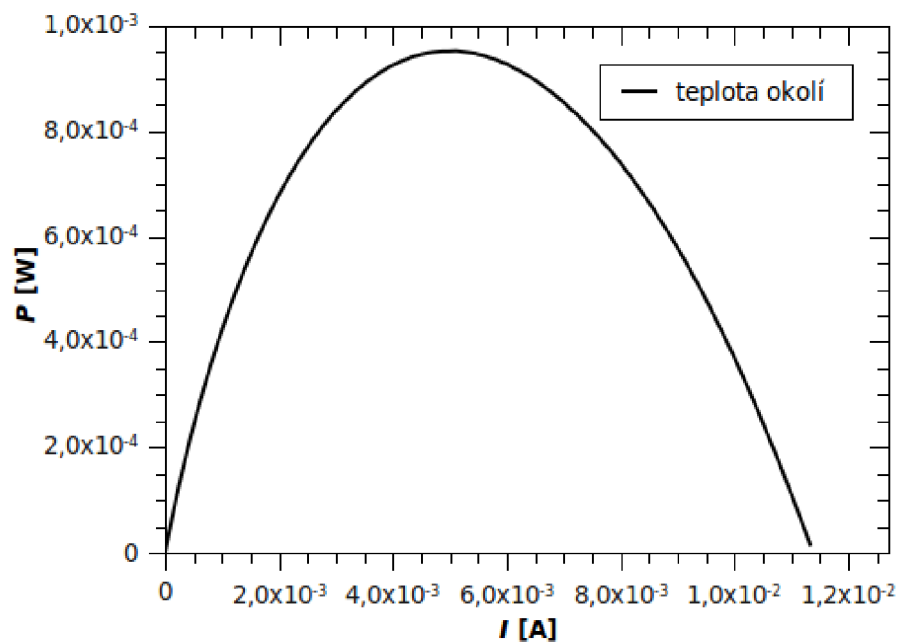
Obr.3.37: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Zn



Obr.3.38: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou Fumasep FAB a elektrodami Pt – Zn



Obr.3.39: Volt-ampérová charakteristika palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Zn



Obr.3.40: Závislost výkonu na proudu palivového článku s membránou PVA a elektrodami Pt – Zn

3.6 Vyhodnocení naměřených dat

Z naměřených dat vyplývá, že alkalická membrána s nejlepšími vlastnostmi je membrána založená na polyvinylalkoholu PVA membrána, ačkoli sama nedosahuje vlastností membrány NAFION. Tato PVA membrána při použití platinových katalytických materiálů pro anodu i katodu dosahovala maximálního výkonu 6,320 mW a velkého napětí na prázdno i maximálního proudu. Při použití katalytického materiálu na bázi MnOx pro kladnou elektrodu ale došlo ke zhoršení jak maximálního výkonu, tak i napětí na prázdno a maximální proud se zmenšily. Nejvyššího výkonu bylo dosaženo při použití katalytického materiálu na bázi MnOx bez dopantu.

Membrána Fumasep FAS vykazovala podstatně horší vlastnosti. Při použití platinových katalytických materiálů pro anodu i katodu dosahovala maximálního výkonu 0,126 mW. Ze všech membrán nejméně. Při použití katalytického materiálu na bázi MnOx již vykazovala lepších výsledků maximálního výkonu, ale často ve většině případů jen v řádu desetin mW. Nejlepšího výsledku dosáhla při použití katalytického materiálu na bázi MnOx bez dopantu, ale jak se ukázalo, tak tento materiál velmi rychle degraduje.

Membrána Fumasep FAB vykazovala podobných výsledků jako membrána Fumasep FAS, kdy nejvyššího výkonu dosáhla při použití platinových katalytických materiálů pro anodu i katodu a to 1,018mW. Při použití katalytického materiálu na bázi MnOx pro kladnou elektrodu dosáhla maximálního výkonu při použití kobaltu jako dopantu.

Katalytické materiály na bázi MnOx se obecně vyznačovali menším napětím na prázdno a maximálním proudem. Dále tyto materiály měly tendenci v čase velmi rychle degradovat, což se projevovalo hlavně s klesajícím napětím na prázdno.

4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce vysvětlila princip palivového článku a představila druhy palivových článků a jejich problematiku. Dále představila katalyzátory na bázi MnOx. V praktické části byly proměřeny volt - ampérové charakteristiky palivového článku a jeho výkon pro tři alkalické membrány a pět druhů katalytických materiálů na bázi MnOx. Dále byl proměřen palivový článek s membránou NAFION pro srovnání výsledků. V další práci by bylo vhodné zkusit proměřit další katalytické materiály na bázi MnOx a zaměřit se na vývoj membrány, jenž by byla založena na polyvinylalkoholu.

5 LITERATURA

- [1] *Palivové články* [online]. 2011 [cit. 2011-05-25]. Ufmi.ft.utb.cz. Dostupné z WWW: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env_fyzika/EF_15.pdf>.
- [2] NOVÁK, V. *Palivové články, rozdělení, principy, vlastnosti* [online]. 2010 [cit. 2011-05-25]. Energie.tzb-info.cz. Dostupné z WWW: <<http://energie.tzb-info.cz/teorie-obnovitelna-energie/6617-palivove-clanky-rozdeleni-principy-vlastnosti>>.
- [3] KŘEPINSKÝ, Josef, et al. *Závěrečná zpráva – Česká energetická agentura : PALIVOVÉ ČLÁNKY – PROGRESIVNÍ TECHNOLOGIE PRO EKOLOGICKOU VÝROBU ENERGIE* [online]. [s.l.] : ENVIROS, s. r. o., 2003 [cit. 2011-05-25]. Dostupné z WWW: <<http://www.mpo-efekt.cz/dokument/3111.pdf>>.
- [4] *Palivové články – Charakteristika, složení, palivo, uplatnění* [online]. 2010 [cit. 2011-05-25]. Enviros.cz. Dostupné z WWW: <http://www.enviros.cz/palivove_clanky/1_palivove_clanky.html>.
- [5] *Palivové články jako perspektivní technologie* [online]. 2010 [cit. 2011-05-25]. Enviros.cz. Dostupné z WWW: <http://www.enviros.cz/palivove_clanky/palivove_clanky.html>.
- [6] *Palivové články* [online]. 2011 [cit. 2011-05-25]. Hytep.cz. Dostupné z WWW: <<http://hytep.cz/?loc=article&id=5>>.
- [7] *Palivové články – Typy, rozdělení a parametry* [online]. 2010 [cit. 2011-05-25]. Enviros.cz. Dostupné z WWW: <http://www.enviros.cz/palivove_clanky/2_typy_palivovych_clanku.html>.
- [8] CIVÍN, Vladimír. Tzb-info.cz [online]. 2011 [cit. 2011-05-25]. *Palivové články - nový energetický zdroj*. Dostupné z WWW: <<http://www.tzb-info.cz/1428-palivove-clanky-novy-energeticky-zdroj>>.

- [9] VANĚK, Jiří. *Alternativní zdroje energie* [online]. [s.l.], 2006. 149 s. Skriptum. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z WWW: <www.vutbr.cz>.
- [10] Porš, Zdeněk. *Palivové články*, Ústav Jaderného Výzkumu Řež, a.s., Divize jaderné bezpečnosti a energetiky, 2002, 78s
- [11] *Mega.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-05-25]. Heterogení iontoměničové membrány RALEX. Dostupné z WWW: <<http://www.mega.cz/heterogenni-iontomenicove-membrany-ralex.html>>.
- [12] *3pol.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-05-25]. Palivové články – II. Dostupné z WWW: <<http://3pol.cz/201/>>.
- [13] Donne, Scott W. ; Kennedy, John H. *Electrochemical impedance spectroscopy of the alkaline manganese dioxide electrode*. Journal of Applied Electrochemistry [online]. Září 2009. [cit. 16.12.2009]. Dostupné na <<http://www.springerlink.com>>
- [14] Novák, Vítězslav. *Katalyzátory na bázi MnOx pro palivové články: habilitační práce*. Brno: VUT Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 31s.

6 SEZNAM ZKRATEK

AFC	- Alkaline Fuel Cells
COOH	- karboxylová kyselina
DMFC	- Direct Methanol Fuel Cells
MCFC	- Molten Carbonate Fuel Cells
PAFC	- Phosphoric Acid Fuel Cells
PEMFC	- Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PTFE	- teflon
PVA	- polyvinylalkohol

Seznam příloh

Příloha 1. CD