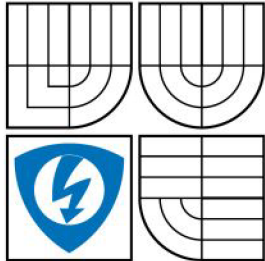


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRONIC TECHNOLOGY

NÍZKOTEPLTNÍ VODÍKOVÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY

LOW TEMPERATURE FUEL CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

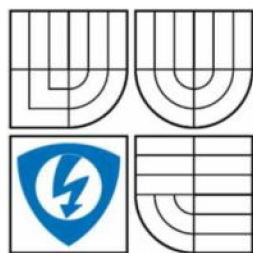
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Tomáš Kazda

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. PETER BARATH, PH.D.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Tomáš Kazda
Ročník: 3

ID: 78272
Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Nízkoteplotní vodíkové palivové články

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou palivových článků. Připravte elektrodové hmoty s různými typy katalyzátorů. Připravte MEA strukturu a proměřte v experimentálním palivovém článku. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 3.6.2009

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

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské 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 § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Tomáš Kazda
Bytem: Brno, Kollárova 7, 61200
Narozen/a (datum a místo): 28.3.1986, Brno

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.

(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

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

- disertační práce
 - diplomová práce
 - bakalářská práce
 - jiná práce, jejíž druh je specifikován jako
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Nízkooteplotní vodíkové palivové články

Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Peter Barath, Ph.D.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

tištěné formě – počet exemplářů 2

elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.

3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.

4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

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

Článek 3

Závěrečná ustanovení

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

V Brně dne: 3.6.2009

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Bakalářská práce je zaměřena na nízkoteplotní palivové články a jejich použití v automobilech a mobilních aplikacích. V teoretické části projektu je popsán rozvoj palivových článků v posledních letech i historicky, dále byly popsány jejich funkce a jednotlivé druhy palivových článků se zaměřením na nízkoteplotní články. V praktické části jsem vytvářeli různé druhy uhlíkových směsí. Byly prováděny měření směsí na rotační diskové elektrodě a v experimentálním palivovém článku. V závěru práce jsou experimentálně vyhodnoceny různé typy uhlíkových materiálů s různým obsahem deponované platiny. Výsledky jsou pomocí elektroanalytických metod vyhodnoceny, pomocí tohoto zhodnocení bylo optimalizované složení materiálu, použitelných jako elektrodová hmota v palivovém článku.

Abstrakt:

The Bachelor's thesis is aimed at the low-temperature fuel cells and their usage in cars and mobile applications. In the theory part of this project is described the evolution of the fuel cells in last years and historically as well. Further there are described their functions and particular kinds of the fuel cells with aim at low-temperature cells. In the practical part of this thesis we were making different kinds of carbon mixtures. We have been doing measurements of mixtures on rotate disk electrode and in the experimental fuel cell. At the end of the work are experimentally evaluated different types of carbon materials with different contents of platinum depositing. The results are evaluated using electro analytical methods, using this evaluation to optimize the composition of the material used as electrode material in fuel cells.

Klíčová slova:

Palivový článek, vodíkové programy, aplikace palivových článků, rotační disková elektroda, MEA struktura, skladování vodíku, elektrodové materiály.

Keywords:

Fuel cell, hydrogen programs, application of fuel cells, rotating disk electrode, MEA structure, hydrogen storage, electrode materials.

Bibliografická citace mé práce:

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

Prohlášení

Prohlašuji, že svůj semestrální projekt na téma Nízkoteplotní vodíkové palivové články jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu 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 uvedeného semestrálního projektu dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 3. června 2009

.....
podpis autora

Osnova

| | |
|---|---------------|
| 1. ÚVOD..... | - 1 - |
| 2. TEORETICKÁ ČÁST..... | - 2 - |
| 2.1. Podpora použití článku ve světě..... | - 2 - |
| 2.1.1. Japonský program palivových článků..... | - 2 - |
| 2.1.2. Islandský projekt ECTOS..... | - 2 - |
| 2.1.3. Evropský projekt CUTE..... | - 2 - |
| 2.1.4. Kalifornská vodíková dálnice..... | - 2 - |
| 2.1.5. Kalifornské partnerství palivových článků..... | - 3 - |
| 2.2. Moderní trendy v použití palivových článků..... | - 3 - |
| 2.2.1. Použití v automobilovém průmyslu..... | - 4 - |
| 2.2.2. Použití v mobilních technologiích..... | - 9 - |
| 2.3. Vodíkové hospodářství..... | - 11 - |
| 2.3.1. Struktura vodíku a jeho vlastnosti..... | - 11 - |
| 2.3.2. Příprava vodíku..... | - 13 - |
| 2.3.3. Skladování vodíku..... | - 14 - |
| 2.4. Palivové články..... | - 15 - |
| 2.4.1. Historie..... | - 15 - |
| 2.4.2. Výhody a nevýhody palivových článků..... | - 17 - |
| 2.4.3. Princip palivového článku..... | - 18 - |
| 2.4.4. Rozdělení palivových článků podle teploty..... | - 19 - |
| 2.4.5. Druhy nízkoteplotních palivových článků..... | - 19 - |
| 2.4.6. Iontoměničové membrány..... | - 22 - |
| 3. PRAKTICKÁ ČÁST..... | - 23 - |
| 3.1. Příprava materiálu pro elektrody..... | - 23 - |
| 3.2. Programovatelné rozhraní Nova..... | - 25 - |
| 3.3. Měření na rotační diskové elektrodě..... | - 25 - |
| 3.3.1. Výsledky měření na RDE..... | - 29 - |
| 3.4. Příprava MEA struktury..... | - 57 - |
| 4. ZÁVĚR..... | - 60 - |
| 5. POUŽITÁ LITERATURA..... | - 61 - |
| 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ..... | - 63 - |

1 Úvod

Práce se zabývá strukturou a funkcí nízkoteplotních palivových článků vodík - kyslík a moderními trendy v jejich využití. Práci jsem rozdělil na teoretickou a praktickou část. Teoretická část se zabývá trendy použití mobilních článků v automobilovém průmyslu a přenosných zařízeních a organizacemi podporujícími rozšíření palivových článků ve světě. Pozornost jsem dále věnoval i vodíkovému hospodářství, které je nedílnou součástí používání palivových článků. Další část jsem zaměřil na samotné palivové články, jejich historii, výhody a nevýhody, princip funkce palivového článku a rozdělení do skupin dle vlastností článků. Závěr teoretické části je věnován struktuře a funkci iontoměnicových membrán. Praktická část popisuje postup výroby různých typů elektrodoých hmot a jejich použití při měření na rotační diskové elektrodě a při konstrukci MEA struktury. Součástí praktické části je dále i popis programovatelného rozhraní Nova.

2 Teoretická část

2.1 Podpora použití vodíku a palivových článků ve světě

2.1.1 Japonský program palivových článků (JHFC – Japan Hydrogen Fuel Cell Program)

JHFC je první Japonský rozsáhlý výzkumný projekt zahrnující demonstraci funkčního vozidla s palivovými články. Tento projekt byl zahájen v roce 2002. V roce 2003 uskutečnilo 8 autobusů s palivovými články určených na komerční cesty zkušební cestu na dálnici, cestou byly získány data pro hodnocení spolehlivosti, ekologických charakteristik a spotřeby paliva. V rámci projektu JHFC jsou v okolí Tokya a Osace testovány vozy GM Hydrogen3, Toyota FCHV a FCHV BUS, Honda FCX, Daimler F-Cell, Nissan X-TRIAL FCV a Mazda RX-8 RE jako jediná spalující vodík přímo. Projekt JHFC je řízen Japonským METI (Japonské ministerstvo hospodářství, průmyslu a obchodu), které nejen podporuje výzkum a vývoj, ale také se snaží zvyšovat povědomí Japonské veřejnosti. Projekt zahrnuje provoz 5 čerpacích stanic v okolí Tokya, jedna z těchto stanic je provozována skupinou Shell. V roce 2004 byl počet stanic zvýšen na deset. Dnešní počet čerpacích stanic je třináct včetně 2 dočasných a dvou nových stanic v Osace.[3]

2.1.2 Islandský projekt ECTOS

Společný podnik s názvem Island New Energy vyvíjí vodíkové výrobní technologie a palivové články pro aplikaci na Islandu, který má v plánu být první vodíkově napájeným hospodářstvím na světě před koncem roku 2050. Firmy Shell, DimlerChrysler a Norsk Hydro jsou partnery Islandu v tomto ambiciózním projektu. Firma Shell bude rozmísťovat na Islandu, především v Reykjavíku, síť čerpacích stanic. Norsk Hydro dodává elektrolyzéry a DimlerChrysler dodává vodíkem napájené městské autobusy. V roce 2003 byly dodány první tři tyto autobusy, které tvořily 4% z celkové Reykjavické autobusové flotily.[3]

2.1.3 Evropský projekt CUTE

Projekt CUTE (Clean urban transport for Europe – Čistá městská doprava pro Evropu) probíhá v 8 Evropských městech v Australském Perthu a Čínském Pekingu. Projekt je podpořený z finančních zdrojů EU a jeho celkový rozpočet je kolem 52 milionů eur. První autobus na vodíkový pohon byl zprovozněn v roce 2003 v Madridu v rámci konference Mezinárodní unie veřejné dopravy. Dnešní flotila čítá 33 autobusů s palivovými články a 14 autobusů s přímým spalováním vodíku. Posledním partnerským městem tohoto projektu se stal Čínský Peking, který v rámci Olympijských her zprovoznil na území města šest autobusů s palivovými články.[3]

2.1.4 Kalifornská vodíková dálnice

Program Kalifornské vodíkové dálnice byl zahájen v roce 2001. Tento projekt má v plánu udělat státní dopravu mnohem čistější. Pro vytvoření dostatečné základny pro dopravu bude vytvořeno 150-200 vodíkových čerpacích stanic, což znamená na každých 32 km jedna stanice. Do roku 2005 bylo vybudováno 11 stanic a dnes je v provozu celkem 26 stanic. Cena této základní sítě se odhaduje na 90 mil. dolarů, tato částka bude hrazena většinou ze soukromých investic. Partnery projektu Kalifornské vodíkové dálnice je asi 90 firem, veřejných agentur a výzkumných organizací. Patří do nich několik automobilek, výrobců motorů a výrobců palivových článků a firma Shell a ChevronTexaco.[3]

2.1.5 Kalifornské partnerství palivových článků

Je spojení 30 subjektů zabývajících se výrobou automobilů, výrobců energií, ropných rafinerií, vývojářů palivových článků a vládních a vědeckých agentur. Toto uskupení vzniklo v roce 1999.[3] Skupina v roce 2008 měla v provozu 250 vozidel poháněných palivovými články, tyto vozy využívají síť stanic vybudovanou projektem Kalifornské vodíkové dálnice, která nyní činí 26 funkčních čerpadel a 10 čerpadel ve výstavbě.[17]

Tento program sleduje čtyři hlavní cíle:

- Potvrzení možnosti sériové výroby ozkoušením v reálných podmínkách Kalifornie.
- Dokázat možnost realizace jedné alternativní palivové infrastruktury.
- Představit a připravit techniku pro širokou veřejnost
- Nalézt cestu pro zavedení na trh, identifikovat problémy a rozpracovat jejich řešení.



Obr.1: Rozmístění vodíkových čerpacích stanic v Kalifornii.[17]

2.2 Moderní trendy v použití palivových článků

Palivové články nacházejí v dnešní době uplatnění jako pohonné jednotky automobilů, z důvodu jejich ekologické šetrnosti a snižujícím se zásobám nerostných surovin. Další uplatnění nachází ve sféře přenosných zařízení. Mnoho výrobců přenosných zařízení se snaží pomocí článků nahradit konvenční baterie, a tím zvětšit provozní dobu těchto zařízení, a také zvětší možnost implementace nových, na energii náročných technologií do těchto zařízení.

2.2.1 Použití v automobilovém průmyslu

Na vývoji palivových článků pro použití v automobilech dnes pracuje většina předních výrobců aut. Tento vývoj je zdůvodněn ubývajícími zásobami ropy a snahou o zvýšení ekologické šetrnosti provozu automobilů.

GM

V roce 2004 General Motors ustanovil vzdálenostní světový rekord automobilu na palivové články překonáním vzdálenosti 9751 km. Při této cestě překročil čtrnáct zemí od severního Norska až k portugalskému Lisabonu. Rekord byl ustanoven s prototypem GM HydroGen3 založeném na Oplu Zavita. Dřívější rekord držela společnost DaimlerChrysler, jejíž vůz zdolal vzdálenost 5280 km ze San Franciska do Washingtonu DC. Hlavním cílem GM je zajistit komerční životaschopnost vozu s palivovými články v roce 2010.

Prototyp HydroGen3 musel vydržet během jeho 38-denní cesty, bez zastávek na opravu vozidla, extrémní teploty a špatný stav vozovky. Byl podroben vysokým rychlostem, strmým horským průsmykům a teplotním výkyvům více než 18°C. Palivové články dodávali energii 60 kW motoru pohánějícímu přední kola a schopnému dosáhnout rychlost 160 km/h. Průměrná denní uražená vzdálenost byla kolem 480 km, k tankování byla používána pojízdná tankovací stanice a průměrná doba tankování byla 4 minuty.[3]



Obr.2: HydroGen3

GM rovněž rozvíjí Seqel koncept car jež by měl akcelarovat na 100 km/h za méně než 10 s a dosáhnout dojezdu 500 km. Tento vůz má tři zásobníky na plynný vodík pod tlakem 70 MPa a palivový článek poskytující výkon 73k W, který je doplněn o lithium-ion akumulátor o hmotnosti 67 kg umístěný u zadní nápravy. Nejvyšší rychlost tohoto 2170 kg těžkého vozu je 145 km/h.[8]



Obr.3: GM Seqel.[8]

Ford

Ford Motor Co. zahájila výrobu flotily Focusů sedan poháněných palivovými články na konci roku 2004, ty budou nasazeny v několika městech po celém světě. Tyto Focusy mohou ujet vzdálenost 160 km maximální rychlostí 130 km/h a jsou poháněny 67 kW elektromotorem napájeným PEM článkem od Balcar Power Systems, vodík je uskladněn v nádrži při tlaku 24,8 MPa.[3]

Ford je také největším akcionářem Mazdy, která rozvíjí rotační motory spalující vodík a to včetně vodíkem napájeného konceptu sportovního vozu Nagare. Mazda hodlá pokračovat v této práci a také spolupracovat s Fordem na technologii palivových článků.[9]



Obr.4: Mazda Nagare.[9]

Honda FCX

Na počátku řady FCX stály dva primitivní prototypy FCX-v1 a FCX-v2 představené v roce 1999. Dalším krokem vývoje byl FCX-v3 představený v letech 2000 a 2001 na několika veřejných akcích. Do testování v reálném provozu se dostalo prvních padesát prototypů FCX-V4 roku 2002. Vůz se stal prvním automobilem s palivovými články se schválení k provozu v USA. Tento vůz byl nabízen v USA a Japonsku k pronajmu případným zájemcům pro jejich potřeby. Do dnešní doby se vývoj opět posunul a nová generace FCX Clarity s moderními palivovými články, v ohledech nikterak nezaostává za běžnými vozy.

FCX Clarity používá nejnovější generaci vertikálních článků V Flow. Oproti starším článkům Honda FC má V Flow o polovinu vyšší výkon na litr a o dvě třetiny vyšší výkon na kilogram. Jeho hmotnost je 67 kg a má objem 57 litrů a výkon 100 kW, jeho uložení ve středovém panelu je vhodné z důvodu dobrého rozložení hmotnosti. Struktura nového článku lépe odvádí vodu a tím se zlepšuje přísun výkonu hned po zpuštění. Dalším zlepšením je možnost nastartovat i při teplotě -30°C . Vodíková nádrž je umístěna nad zadní nápravou a její kapacita vzrostla oproti předchozí generaci o 24% na 171 litrů, vodík je v ní pod tlakem 35 MPa. Dojezd tohoto vozu je 450 km. Elektřina vyrobená článkem se ukládá do lithiové baterie, která je umístěna pod zadními sedadly. Koaxiální elektromotor Honda E-Drive dosahuje nejvyššího výkonu 100 kW a točivého momentu 256Nm. Díky tomuto výkonu směřujícímu na přední kola FCX Clarity vyvine rychlost 160km/h. Účinnost pohonu tohoto vozu je 60%, což podstatně převyšuje menší než 20% účinnost benzinových spalovacích motorů. Díky karosérii vyrobené z hliníku má FCX pohotovostní hmotnost 1635 kg.[4]

V Pondělí 16. června 2008 - z linky v prvním výrobním závodě na světě určeném výhradně pro výrobu vozidel poháněných palivovými články sjel FCX Clarity a stal se tak prvním sériově vyráběným automobilem na světě poháněným palivovými články. Honda plánuje vyrobit 200 vozů během tří let.



Obr.5: Honda FCX Clarity.[4]

Výzkum automobilových palivových článků firmou Ballard

Strategické spojení mezi Ballard Power Systems a automobilkou DaimlerChrysler a Ford vyústilo v PEM články využívané v autobuse Citaro. Palivové články firmy Ballard jsou používány ve více než 110 vozech po celém světě, včetně 45 autobusů. Za posledních deset let firma Ballard významně přispěla do vývoje palivových článků pro automobily, ať už jejich zmenšením nebo snížením množství používané platiny. Firma Ballard prodala v roce 2004 německou část podniku, a nadále se zaměřila na vývoj další generace automobilových palivových článků a elektrického pohonu.[3]

Toyota

V roce 2002 představila Toyota konkurenční program pro Hondu FCX, jedná se o vozidlo typu SUV poháněné pomocí palivových článků a pojmenované FCHV. Toyota FCHV je poháněna motorem s permanentním magnetem o výkonu 80 kW a točivém momentu 260 Nm. Motor je zásobován palivovým článkem PEM, vyvinutým přímo Toyotou, o výkonu 90 kW a sekundárním zdrojem z NiMH baterií. Stlačený plyný vodík je uložen v tlakové nádrži a vystačí na ujetí 300 km. Maximální rychlost je 155 km/h a vozidlo o pohotovostní hmotnosti 1860 kg, uveze 5 osob. Karoserie typu má odlehčenou střechu a některé další díly jsou vyrobeny z hliníkového plechu. [6]



Obr.6: Toyota FCHV.[6]

V roce 2005 Toyota odhalila upravenou verzi tohoto vozu s novou objemnější nádrží na vodík se zcela novým uzavíracím ventilem, jež pomáhá prodloužit dojezd o 10 procent na 330 km. Zvýšila se rovněž životnost nádrže ze tří na patnáct let. Vzrostl také výkon palivového článku a elektromotoru na 90 kW. Další úprava tohoto vozu se odehrála v roce 2007 díky nové vysokotlakové nádrži jež vydrží tlak 70 MPa a o 25% efektivnějšímu využití energie vzrostl dojezd vozu na 750 km.[7]

Nissan

Nissan využil palivových článků ve vozidle založeném na SUV X-Trial a označil jej X-Trial FCV. Maximální výkon pohonné soustavy byl 90 kW a dojezd 350 km, k článku byly přidány lithium-ion baterie pro uchovávání přebytečné energie a energie získané při brzdění. Tento vůz byl schválen pro použití na Japonských veřejných komunikacích. V roce 2008 Nissan ustanovuje první rychlostní rekord vozu poháněného palivovými články zjetím času 11 minut a 58 sekund na severní smyčce Nürburgringu. Tato nová verze vozu disponuje výkonem 90 kW a točivým momentem 280 Nm a je schopna dosáhnout rychlosti 150 km/h. Vodík je uložen v nové nádrži pod tlakem 70 MPa čímž se zvýšil dojezd na 500 km.[5]



Obr.7: Nissan X-Trial FCV.[5]

Na konci roku 2008 Nissan představil novou verzi vlastního palivového článku jež je o 35% levnější, především díky snížení množství využívané platiny na polovinu. Struktura nového palivového článku je nyní hustší oproti starším typům. To bylo umožněno díky lepší vodivosti elektrolytu a novým kovovým separátorům, které slouží k regulaci reakce, oddělují vodík, kyslík a vodu sloužící ke chlazení. V současnosti se na výrobu separátorů používá uhlík, ale Nissan vyvinul kovové separátory se speciální ochrannou vrstvou, která brání korozi a zvyšuje trvanlivost. Těmito vylepšeními bylo dosaženo zdvojnásobení měrného výkonu. Díky tomuto zvýšení mohla být snížena velikost o 25% z 90 na 68 l, ale zároveň vzrostl 1,4 x výkon z 90 na 130 kW.

DaimlerChrysler

V roce 1994 sestrojil Mercedes první vozidlo s palivovými články, na tomto prototypu byla vyzkoušena vhodnost k pohonu automobilu. Tento prototyp byl nazván NECAR 1, technika zaplňovala celý vnitřní prostor transportéru a vážila 800 kg. Vůz používal 12 svazků palivových článků, které dodávaly elektrický výkon 50kW. V roce 1996 byl prezentován prototyp NECAR 2, založený na Mercedesu-Benz třídy V. Nabízel šest míst a dosahoval rychlosti 110 km/h a dojezdu 250 km. Technika palivového článku se nalézala pod zadními sedadly, dvě vodíkové nádrže byly uloženy na střeše. Další verze NECAR 3 získávala vodík přímo ve voze z tekutého methanolu a byla představena v roce 1997. Maximální rychlost byla 120 km/h a dosahovala dojezdu 400 km. Prototyp byl založen na vozidle třídy A, poskytoval prostor jen pro řidiče a spolujezdce.[18]



Obr.8: Vozidla NECAR 1,2,3.

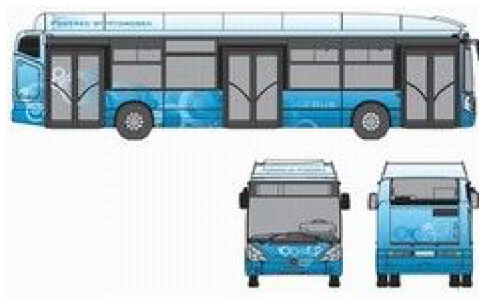
V roce 1999 byl představen prototyp NECAR 4 využívající opět tekutý vodík. Veškerá technika byla zabudována do sendvičové podlahy vozu třídy A. Díky těmto úpravám vůz poskytoval místo pro pět cestujících a zavazadlový prostor, díky výkonu 70 kW dosahoval rychlost 145 km/h a dojezd 450 km. Další verze označená NECAR 5 byla představena v roce 2000, jako palivo používala methanol. Kompletní reformační technika byla umístěna do sendvičové podlahy vozu Mercedes-benz třídy A. Vnitřní prostor byl srovnatelný s konvenčními vozy. Díky výkonu 75 kW vůz dosahoval rychlosti 150 km/h. Toto vozidlo bylo testováno v rámci projektu California Fuel Cell Partnership.[18] Na začátku roku 2008 byl testován v severním Švédsku novější model založený na platformě Mercedes-Benz třídy B. Inženýři věnovali pozornost studenému startu při teplotách -25°C a souhrně jednotlivých dílčích částí systému v zimních podmínkách. Tento model využívá výkonnější systém pohonu oproti modelu třídy A výkon motoru činí 100 kW a točivý moment 320 Nm, což odpovídá výkonům dvoulitrového benzínového motoru. Mercedes plánuje výrobu malé série tohoto vozu na rok 2010.[16]



Obr.9: Vozidlo NECAR 5.

FCZ-H2BUS

Jedná se o projekt vývoje a provozu prvního vodíkového autobusu v ČR. Tento projekt zaštiťuje několik organizací. ÚJV Řež a.s. ČR se stará o koordinaci celého projektu, Škoda Electric má na starost elektrický pohon, řídicí systém a finální kompletaci autobusu. O vývoj a výrobu palivového článku se stará firma Proton Motor GmbH Německo, která dále vyvíjí i palivové nádrže a vodíkovou infrastrukturu ve vozidle. Zásobování autobusu vodíkem a provoz čerpací stanice má na starost firma Linde Gas. Samotný autobus bude poháněn PEM článkem o výkonu 60kW a dalšími doplňkovými zdroji energie bude trakční baterie a ultrakapacitory. Vodík bude skladován ve čtyřech nádobách o objemu 820 l při tlaku 35 MPa na střeše autobusu. Tento autobus by se měl dostat do provozu v druhé polovině roku 2009 v městě Neratovice. [19]



Obr.10:Skica podoby Českého vodíkového autobusu.[19]

2.2.2 Použití v přenosných zařízeních

Standardní lithium-iontové baterie vydrží zásobit chytrý telefon někdy pouze 1 den. Firmy Toshiba, Motorola, Nokia, Samsung a jiné, řeší tento problém a výsledkem je využití palivových článků. Použití čistého vodíku a kyslíku není pro mobilní zařízení vhodné z důvodu velkého místa pro uskladnění vodíku. Jako zdroj vodíku se tedy používá metanol s využitím článku DMFC, u něhož probíhají reakce při pokojové teplotě, ale nevýhodou jsou velké rozměry a produkce CO₂ při výrobě energie. Někteří výrobci používají článek PEM-FC poháněný vodíkem získaným z metanolu předem. Dalšími nevýhodami použití metanolu je to, že běžné telefony se dají nabíjet kdekoli, u palivového článku se musíme spolehnout na přichystanou zásobu a také to, že metanol se může prodávat ve většině zemí pouze na povolení, v obchodech k tomu určených. Po 11.září se také zpřísnili bezpečnostní opatření na letištích a je tedy zakázáno brát na palubu letadla hořlavé látky a toto nařízení by platilo také pro palivové články.[10]

Technický vývoj:

2005 : Japonská společnost TNN (Nippon Telegraph and Telephone Corporation) začala pracovat na eliminaci těchto problémů. Výsledkem je článek PEM-FC spojující funkci zásobníku metanolu s el.obvodou a jednotku pro výrobu el.energie v jeden celek. Rozměry článku jsou 40x80x13 mm a hmotnost 104 g.[10]

Toshiba vyrobila první dva prototypy mobilního telefonu poháněného metanolovým palivovým článkem. Věčko označené o rozměrech 98x50x40 mm, hmotností 160 g, s nádrží na metanol o objemu 7 cm³ a s klasickou rezervní Li-ion baterií. Palivo by mělo vydržet přibližně na měsíc provozu. Druhý klasický telefon označený o rozměrech 98x50x25 mm s nádrží o objemu 3 cm³ bez rezervní baterie. [11]



Obr.11: Mobilní telefon a plnicí pero, nadměrná tloušťka při pohledu z boku a plnění telefonu.[11]

2006 : Společnost NTT vyrobila první funkční prototyp miniaturní nabíječky baterií pracující na principu článku PEM-FC. Článek pracuje na principu elektrolýzy vody. Výhodou je vyšší účinnost a palivem je destilovaná voda. Na jednu nádrž dokáže tato nabíječka dobýt Li-ion akumulátor s kapacitou 800 mAh a výstupním napětím 3,6 V až třikrát. Doba nabíjení se pohybuje kolem dvou hodin, tzn. jako při nabíjení z běžné

sítě. Rozměry prototypu jsou 24x24x70mm, hmotnost 45 g, udávaný výstupní výkon je 2 W. Kapacita při plném zaplnění nádrže přepočtená na elektrickou energii je 10 Wh.[12]



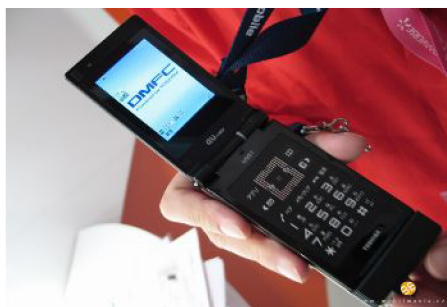
Obr.12:Nabíječka připojená k mobilnímu telefonu.[12]

2007 : Samsung představil na mezinárodním Korejském veletrhu palivovou buňku a vodní generátor využívající čistou vodu. Při provozu reaguje kov a voda za vzniku vodíku, který následně využívá palivový článek. Buňka dokáže vygenerovat výkon 3 W, což je pro mobilní zařízení dostatečné. Doba provozu je odhadována na dvojnásobnou, oproti standardní baterii tzn. doplňování vody zhruba za 5 dní. Využití na trhu Samsung předpokládá v roce 2010.[13]



Obr.13:Palivový článek a komunikátor poháněný tímto článkem.[13]

2008 : Toshiba dovezla na světový mobilní kongres funkční prototyp metanolového článku přijatelné velikosti. Jedna verze tohoto článku byla použita jako externí nabíječka a druhá integrovaná přímo do mobilu. Rozměry tohoto mobilu jsou 113x54x17,5 mm (na asijském trhu standardní velikost přístroje) a rozměry externího modulu 120x55x25 mm. Jedna nádržka metanolu by měla podle výrobce vydržet 3x déle než Li-ion baterie srovnatelných rozměrů. Množství zbylého metanolu určuje měrka na zadní straně přístroje. Toshiba použila článek DMFC vlastní konstrukce, který byl zapsán do Guinnessovy knihy rekordu jako nejmenší funkční palivový článek.[15]



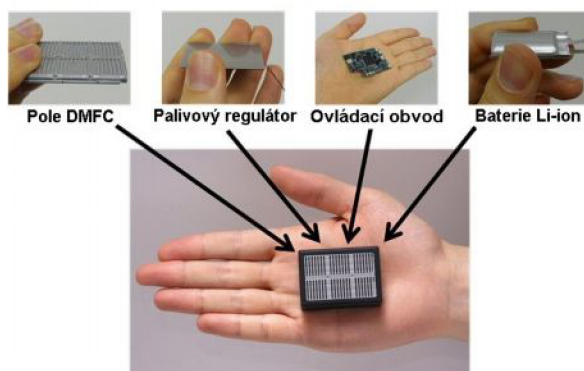
Obr.14:Mobilnímu telefon poháněný článkem[15]



Obr.15:Plnění zásobníku stejným způsobem jako u zapalovače.[15]

Firma Sony představila hybridní palivový článek pro mobilní telefon, jehož rozměry jsou 50x30x10 mm a vejde se tedy do dlaně. Využívá stejně jako Toshiba článek typu DMFC, ale doplněný o několik dalších komponentů. Těmito komponenty jsou palivový usměrňovač řídicí obvod a Li-pol baterie, která je určena k vyrovnávání výkonových špiček. Sony již představilo několik konceptů, ale tentokrát se jedná o plně funkční prototyp určený ke komercializaci. Výkon tohoto článku je zhruba 3 W. [14]

Micro fuel cell system



Obr.16:Článek firmy Sony a jeho části.[14]

2.3 Vodíkové hospodářství

Velkým problémem pro komerční rozšíření využívání vodíku, a tedy i palivových článků, je nedostatečná infrastruktura čerpacích míst, nedostatečná podpora ze strany legislativy a neochota investovat do tohoto rozvoje. Počet vodíkových čerpacích stanic na celém světě je něco přes 200, je to způsobeno jejich velkou finanční nákladností oproti standardním čerpacím stanicím a jejich takřka nulovou návratností z důvodu nedostatku vozidel používajících k pohonu vodík. Jejich vysoká cena je způsobena velkou technickou náročností systému pro skladování a výrobu vodíku, to stejné platí i pro vozidla a jakákoli jiná zařízení využívající vodík. Problémy spojené s výrobou a skladováním vodíku související s jeho vlastnostmi jsou náplní této kapitoly.

2.3.1 Struktura vodíku a jeho vlastnosti

Je základním stavebním prvkem, podílí se ze 75% na hmotě a 90% na počtu atomů přítomných ve vesmíru. Na zemi je vodík nejvíce obsažen ve vodě a jelikož vodík patří mezi biogenní prvky (společně s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem) vyskytuje se ve všech organických sloučeninách. Vodíkový atom si můžeme představit

jako husté centrální jádro, kolem kterého obíhá jeden elektron. Většina hmotnosti atomu vodíku je soustředěna v jádře, jelikož je jeden elektron obíhající kolem něj velmi reaktivní, spojuje se vodík do molekul obsahujících dva atomy. [1]

Izotopy vodíku

V přírodě se vyskytují tři izotopy vodíku:

- Protium (lehký vodík) ^1H
- Deuterium (těžký vodík) ^2H také označován ^2D
- Tritium ^3H také označován ^3T

Lehký vodík – je tvořen jedním protonem a jedním elektronem ve spojení s kyslíkem tvoří lehkou vodu.[1]

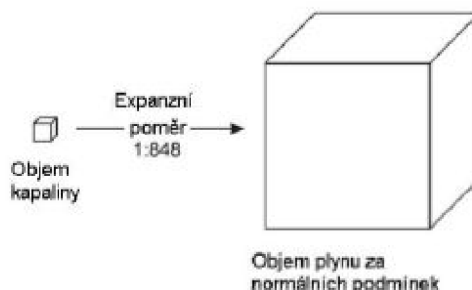
Deuterium – liší se od běžného vodíku atomovou hmotností jelikož se jádro skládá z jednoho protonu a neutronu. Je to stabilní izotop nepodléhající radioaktivní přeměně. V přírodě se běžně vyskytuje místo lehkého vodíku. Deuterium s kyslíkem tvoří těžkou vodu používanou v jaderném průmyslu. Deuterium lze také použít jako stopovač biochemických reakcí.[1]

Tritium – jádro je složeno z jednoho protonu a dvou neutronů má 3krát vyšší atomovou hmotnost než lehký vodík. Jádro Tritia se rozpadá s poločasem rozpadu 12,33 roku a vyzařuje malé množství beta záření. V přírodě se vyskytuje v horních vrstvách atmosféry. Tritium je jedním ze základních meziproductů jaderné fúze, která je energetický zdroj všech hvězd. Používá se jako jedna ze složek náplně termionové bomby.[1]

Fyzikální vlastnosti

Vodík má druhou nejnižší teplotu varu a bod tání ze všech prvků, zkapalní pod teplotou varu $-252,882\text{ }^\circ\text{C}$ ($20,268\text{ K}$) pevnou látkou se stává pod bodem tání $-259,125\text{ }^\circ\text{C}$ ($14,025\text{ K}$) za normálního tlaku. Vodík je téměř bez chuti, zápachu a barvy, v případě úniku je za denního světla takřka neviditelný. Když se vodík získává z fosilních paliv je doprovázen dusíkem, oxidem uhličitým, oxidem uhelnatým a dalšími stopovými plyny. Většinou jsou tyto plyny také bezbarvé, bez chuti a zápachu. Vodík není toxický, ale může být dusivý, protože zaujímá místo kyslíku, takže jeho vdechování může způsobit bezvědomí a zadušení. Také při jeho vdechování může vzniknout hořlavá směs uvnitř těla. Plyny, které ho doprovází při výrobě z fosilních paliv, mohou působit také dusivě.[1]

Vodík má nejnižší atomovou váhu ze všech sloučenin, díky čemuž má jak v plynné tak v kapalně formě velmi malou hmotnost. Ve svém plynném skupenství zabírá vodík 848 krát větší objem než v kapalně podobě.[1]



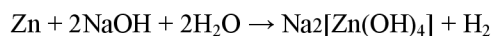
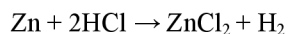
Obr.17:Expanzní poměr (kapalin – plyn) vodíku.[1]

Molekuly plynného vodíku jsou menší než molekuly všech ostatních plynů a mohou procházet skrz mnoho materiálů, které jsou jinak vzduchotěsné nebo nepropustné pro ostatní plyny. Díky této vlastnosti se vodík špatně skladuje. Zkapalněný vodík se zase velmi rychle vypařuje, díky velmi nízkému bodu varu. Úniky vodíku jsou nebezpečné, jelikož je směs vodíku a vzduchu hořlavá, vznítí se následkem jiskry, plamene nebo vysoké teploty. Vodík je také hořlavý ve velmi velkém rozsahu koncentrace se vzduchem (4-75%) a výbušný v rozmezí koncentrace (15-59%). Vodíkový plamen je světle modrý a bez sazí, tedy na světle špatně viditelný. Teplota samovznícení vodíku je v celku vysoká 585°C, díky čemuž směs H₂-O₂ je velmi těžké zapálit bez vnějšího podnětu. Vodík má také malou energii zážehu 0,02 mJ, takže i neviditelná jiskra nebo statická elektřina může způsobit zapálení. Proudící vodík může vygenerovat elektrostatický náboj, takže všechny součásti, které přichází do styku s vodíkem, musí být dobře uzemněny. Díky malým molekulám má ale také velmi vysokou rozptylnost, takže se velmi rychle zředí a tím se omezí možnost hořlavosti. [1]

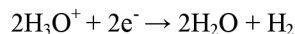
Množství energie, které se uvolní při reakci vodíku, je asi 2,5x vyšší než při spálení uhlíkového paliva. Vodík má tedy vysoký energetický obsah díky čemuž při jeho explozi dojde také k 2,5x většímu uvolnění energie. Vysokým energetickým obsahem se ale zvyšuje rychlost hoření, takže vodíkový oheň vyhoří rychle. Naproti tomu je koncentrace energie vodíku velmi nízká z důvodu jeho nízké hustoty. To znamená, že pro srovnatelné množství energie zabere 3x více místa než metan při tlaku 0,1 MPa a 16x více místa než nafta při tlaku 25MPa, ale přitom váží mnohem méně.[1]

2.3.2 Příprava vodíku

V laboratorních podmínkách se vodík připravuje reakcí neušlechtilých kovů s kyselinami nebo hydroxidy v Kippově přístroji:



Další možností je elektrolyza vody s malým množstvím H₂SO₄ nebo NaOH pro zvýšení vodivosti:



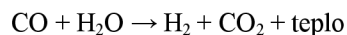
Dále se získává: reakcí s1 a s2 prvků s vodou nebo reakcí vodní páry se železem.[1]

Průmyslová výroba vodíku

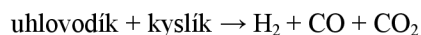
Parní reforming – je jednou z nejrozšířenějších technologií výroby vodíku, vyrábí se takto více než 90% použitého vodíku. Výrobní proces je vysoce efektivní s malými provozními a výrobními náklady. Vodík se vyrábí pomocí endotermické reakce uhlovodíkové suroviny s vodní parou. V prvním kroku vzniká syntézní plyn – směs oxidu uhelnatého a vodíku:



V druhém kroku se syntézní plyn v reakci s vodní parou rozloží na vodík a oxid uhličitý:



Parciální oxidace ropných frakcí – Je založena na nekatalytickém procesu zpracování těžké uhlíkové frakce. V prvním kroku reaguje těžká uhlíková frakce s kyslíkem výsledkem je vznik syntetického plynu:



Druhý krok je obdobný jako u parního reformingu. Tento způsob výroby vodíku je dražší než parní reforming.

Další způsoby výroby vodíku jsou:

- Zplynování uhlí
- Absorpce při střídavém tlaku – Slouží pro získání ultračistého vodíku (99,99+%)
- Membránová technologie
- Hydridy kovů
- Kryogenní technologie
- Rozklad fosilních látek bakteriemi (ve stavu pokusu do budoucna)
- Elektrolyza vody - Voda je štěpena pomocí dodané elektrické energie na vodík a kyslík. Účinnost je kolem 85%, tuto hodnotu je možno zvýšit přidáním elektrolytu, který zvýší vodivost. Náklady na výrobu jsou dány náklady na výrobu vstupní el. energie.[1]

2.3.3 Skladování vodíku

Skladování ve formě plynné vyžaduje velký objem zásobníků a vysoké tlaky, ve formě kapalné pak kryogenní systém skladování. Používání vodíku v systému palivových článků vyrovnáme podmínky s ostatními palivy tím, že účinnost palivového článku je vyšší oproti účinnosti spalovacích motorů, takže bude zapotřebí méně paliva a tím i energie, k dosažení stejného energetického výsledku.[1]

Skladování stlačeného vodíku

Nejčastějším způsobem skladování vodíku jsou vysokotlaké systémy. Vodík se skladuje v tlakových láhvích, které se podobají lahvím pro skladování stlačeného zemního plynu.

Pro výrobu vysokotlakých zásobníků se používá tlustostěnných, vysokopevnostních materiálů, které jsou velice trvalé. Zásobníky se dělí na čtyři typy podle použitého materiálu při jejich výrobě.[1]

Tab. 1: Klasifikace vysokotlakých lahví na vodík[1]

| Design (typ) | Popis | % přebírání hmot. Kov / kompozit |
|--------------|--|----------------------------------|
| Typ 1 | Láhev vyrobená kompletně z oceli a hliníku | 100 / 0 |
| Typ 2 | Láhev s kovovým pruhem z oceli či hliníku a s obručemi z kompozitního materiálu | 55 / 45 |
| Typ 3 | Láhev zcela zabalená do kompozitního materiálu s tenkými vrstvami z oceli či hliníku | 20 / 80 |
| Typ 4 | Láhev zcela zabalená v kompozitním materiálu s plastickými vrstvami | 0 / 100 |

Obvyklý tlak při kterém se skladuje vodík ve vysokotlakých zásobnících je 25 MPa, zkoušejí se zásobníky na tlak 35 MPa.[1] Další možností je skladování v podzemních úložištích (solné doly, plynové jeskyně) při tlaku 11 MPa. Ve světě se tato metoda využívá na několika místech, např. v Amarillo v Texasu (850 mil. m³), ve francouzském Beynes (330 mil. m³).[2]



Obr.18:Nádrže na skladování plynného vodíku.[2]

Skladování vodíku v kapalné podobě

Při skladování je zapotřebí zajistit kryogenní teploty, ale výhodou je, že skladování vodíku v kapalné podobě překonává mnoho problémů spojených s objemem a hmotností při skladování vysokotlakém. Nevýhodou skladování vodíku v kapalné formě je, že dochází k odpařování vodíku zhruba 1 až 2% za den, díky netěsnosti teplotní izolace. Tyto ztráty se omezují zlepšováním izolace a zmenšením plochy povrchu zásobníku. Další nevýhodou je vysoké množství energie, které je potřebné na zkapalnění vodíku, zhruba 40% energie obsažené v použitém vodíku. Zkapalněný vodík se uskládá obvykle v uskladňovacích zásobnících s perlitovými podtlakovými izolacemi. Největší zásobník tohoto typu vlastní NASA, je umístěn na mysu Canaveral.[1]



Obr.19:Nádrže na skladování kapalného vodíku.[2]

Jiné metody skladování

Další metody skladování vodíku jsou ve fázi výzkumu. Patří mezi ně absorpce na uhlíkových porézních strukturách, skleněné mikrosféry a oxidační technologie železa.[1]

2.4 Palivové články

2.4.1 Historie využití vodíku a palivových článků

Princip palivového článku byl objeven v roce 1838 švýcarským vědcem Christianem Fredrichem Schönbeinem. První palivový článek postavil William Grove v roce 1839, tento článek využíval plynný vodík a kyslík a používal platinových elektrod a kyseliny sírové jako elektrolytu. Během zbytku 19. a počátku 20. století se vědci pokoušeli objevit nové typy palivových článků kombinujících různá paliva a elektrolyty. První moderní palivový článek vyvinula společnost Francise T. Bacona v roce 1932, ten používal stlačený plyn a nahradil platínu niklem, což je levnější. Roku 1959 předvedl Francis T. Bacon palivový článek jenž generoval 5 kW.

Větší verze tohoto článku byla následovně použita v traktoru a výzkumném plavidlu. V 60. letech 20. stol., NASA začala používat palivové články pro provoz palubní elektroniky na lodích Gemini a Apollo pro jejich příznivý poměr výkonu na jednotku hmotnosti asi osmkrát většímu než u akumulátorů. Výzkum NASA v 70. a 80. letech umožnil oživení vývoje palivových článků v 90. letech. Již v roce 1970 zařadilo termín vodíkové hospodářství do své správy General Motors. Hlavní pobídkou vědců, aby přehodnotili využití vodíku a jeho použití v palivových člancích, byla ropná krize. Vlády po celém světě investovaly do vodíkového výzkumu a zahájily ambiciózní projekt na vývoj technologií pro využití vodíku a alternativních paliv, jako jsou větrné elektrárny a solární energie. Ale klesající cena ropy v 80. letech způsobila pokles investic do vývoje, takže v roce 1987 investovalo USA do vývoje jen 1 milion dolarů. Druhá renesance vodíku nastala v 90. letech po zveřejnění výzkumu o globálním oteplování.[3]

Významné události 1987-2000

- 1987 – Studie vyzývá vládu Kanady aby udělala z vodíku pro energetické technologie národní cíl.
První projekt autobusu s palivovými články v USA
- 1988 – Vysoká úroveň vodíkové výzkumné činnosti sovětského svazu se projevuje na světové Vodíkové konferenci v Moskvě.
Kanada zahajuje výzkumný program pevných polymerních elektrolytů palivových článků.
Německo začíná námořní zkoušku ponorky s palivovými články.
- 1989 – Vzniká National Hydrogen Association ve Washingtonu DC
Začíná úsilí o vytvoření mezinárodních technických normách
BMW staví pro první testy motor poháněný vodíkem s interním spalováním(IC).
- 1990 – GM začíná pracovat na 10 kW metanolovém PEM článku.
V německých laboratořích funguje první výroba vodíku pomocí solární energie.
Sovětský svaz a Německo plánují vyvinout technologii pro prototyp tryskového dopravního letadla na kapalným vodík
- 1991 – V Německu se začíná zkoušet čerpací stanice na kapalný vodík pro auta a autobusy.
V Pensylvánii se testuje upravený Ford Fiesta s palivovým článkem.
Mazda odhaluje HR-X koncept car s pomocí vodíku poháněným rotačním motorem.
- 1992 – V Německu postavený solární dům využívá vodík pro dlouhodobé období energetické nezávislosti.
- 1993 – Ballard zprovoznil první autobusy poháněné PEM článkem v Kanadě.
Ballard a Daimler-Benz spolupracují na palivových člancích pro autobusy a automobily.
Daimler-Benz představil první vozidlo NECAR s palivovými články v Německu
V Quebecu představí EU první čtyři autobusy poháněné palivovými články.
První Evropský 87 kW autobus Eureka debutuje v Bruselu
- 1995 – V Chicagu se testují 3 autobusy poháněné Ballardovým PEM článkem.
- 1996 – Daimler-Benz NECAR2 je odhalen v Německu a je to první spotřebitelsky přátelský osobní automobil poháněný palivovými články.

- Toyota představuje experimentální SUV poháněné pomocí PEM článků.
- První vodíkové golfové vozíky s PEM článkem jsou dodávány do Kalifornie
- 1997 – Chrysler představil model osobního automobilu s PEM článkem používající vodík extrahovaný z benzínu přímo ve voze.
- Daimler-Benz odhalí prototyp NEBUS poháněný 250 kW PEM článkem.
- Mazda odhalila Demio používající 20 kW PEM článek
- Je odhalen NECAR3 používající 50 kW PEM článek
- 1998 – GM a Opel zahájili globální PEM projekt pro Evropské vozy a je odhalen Opel Zavita s palivovým článkem.
- Island stanoví základy pro svoje vodíkové hospodářství
- BMW odhalí pátou generaci automobilu s přímým spalováním vodíku a otevře čerpací stanici v Mnichově s plně automatizovaným palivovým čerpadlem.
- 2000 – GM představil koncept vozu se 105 kW PEM článkem
- Nebus je spuštěn v Belgii a dieselové autobusy jsou převedeny na vodík.
- Američtí výzkumní pracovníci popsaly experimentální výrobu vodíku za pomoci zelené řasy.
- BMW plánuje první komerční auto používající přímé spalování vodíku [3]

2.4.2 Výhody palivových článků

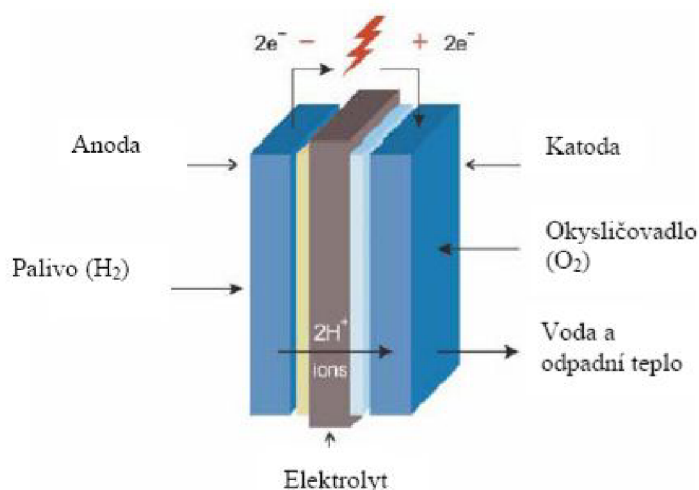
- Palivový článek používá pouze čistý vodík, tedy nepoužívá žádné znečišťující látky.
- Produkty reakce jsou elektrická energie, voda a teplo.
- Články využívající plynou reformační směs bohatou na vodík, produkují malé množství škodlivých zplodin.
- Dosahují vyšší termodynamické účinnosti než tepelné motory, také mají oproti tepelným motorům vyšší účinnost při částečném zatížení.
- Palivové články pracující na čistý vodík mají vynikající odezvu na změnu zatížení.
- Články pracující při nízkých teplotách jsou vhodné pro mobilní aplikace, vynikají také vysokou bezpečností a krátkým zahřívacím časem.
- Krom elektrické energie produkují také čistou horkou vodu a teplo, takže se dají využít v kogeneračních aplikacích.
- Nepotřebují seřizování a nevyžadují dobíjení jen doplnění paliva, což je rychlejší než dobíjení.
- Jsou také schopny snášet vysoká zatížení.
- Vynikají tichým chodem, protože nepoužívají žádné pohyblivé části díky čemuž mají vysokou životnost a nízké opotřebení.
- Jsou ekologicky velmi šetrné oproti klasickým elektrochemickým akumulátorům.[1]

2.4.3 Nevýhody palivových článků

- Vodík se velmi složitě vyrábí a uskládňuje.
- Díky nízké energetické objemové hustotě vodíku jsou systémy uskládající plynný vodík velmi rozměrné.
- Palivové články vyžadují čistotu paliva a také platinových katalyzátorů pro podporu reakce, při které se vyrábí elektrická energie, což podstatně zvyšuje cenu, protože platina je velice drahá.
- Další nevýhodou je to, že i nepatrné množství vody může způsobit zničení článku v případě jejího zmrznutí a následného roztažení.
- Palivové články využívající membrány nesmí vyschnout protože provoz suchého článku by vedl k jeho zničení.
- Dále je nutné udržovat optimální teplotu a tlak aktivních médií.[1]

2.4.4 Princip palivového článku

Palivový článek umožňuje přímou přeměnu chemické energie vázané v palivu na energii elektrickou, aniž by bylo potřeba mezistupně. Když dojde k chemické reakci paliva s kyslíkem uvolní se energie. Palivový článek se skládá z anody, katody a elektrolytu. Plyny protékají po obou stranách elektrolytu. Palivovému článku je současně dodáván na straně anody palivový plyn (vodík) a okysličovadlo na straně katody (kyslík nebo vzduch). Styk molekul vodíku s platinovým katalyzátorem vyvolá na povrchu protonové membrány reakci, při které dochází k rozkladu molekul vodíku nejprve na jednotlivé atomy H, které se následně štěpí na protony H^+ a elektrony e^- . Na katodové straně jsou přijímány elektrony procházející vnější elektrickou zátěží za vzniku iontu O^{2-} , které vznikly štěpením molekul kyslíku O_2 platinovým katalyzátorem. Přes membránu jsou propuštěny pouze kladně nabyté vodíkové ionty, které jsou dále přitahovány kyslíkovými ionty na straně katody. Po průchodu vodíkového protonu membránou dochází na straně katody k reakci, do které vstupují vodíkové protony H^+ a kyslíkový anion O^{2-} . Články mohou být provozovány s různými druhy palivových (methanu, methanolu) a oxidačních plynů (peroxid vodíku). Za neefektivnější palivo je považován vodík díky své vysoké reaktivitě. Články jsou rozdělovány na jednotlivé druhy podle druhu elektrolytu, další možností dělení je podle provozních teplot při kterých článek pracuje.[1]



Obr.20: Ukázka funkce vodíkového palivového článku[1]

2.4.5 Rozdělení palivových článků podle teploty

Nízkoteplotní palivové články

Na rozdíl od vysokoteplotních článků vyžadují katalyzátory, které jsou tvořeny ušlechtilými kovy hlavně platinou. Tyto katalyzátory slouží pro povzbuzení reakcí probíhajících na elektrodách. Nízkoteplotní palivové články pracují obvykle při teplotách do 250°C vyžadují vnější zdroj paliva, protože nízká teplota neumožní reforming paliva. Vykazují rychlý rozběh reakce a trpí menší poruchovostí konstrukčních materiálů a jsou vhodné pro mobilní aplikace.

Zástupci nízkoteplotních palivových článků jsou:

- Alkalické palivové články AFC (Alkaline Fuel Cells)
- Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)
- Palivové články s protonovou membránou PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- Palivové články s přímým zpracováním methanolu DMFC (Direct Methanol Fuel Cells)[1]

Vysokoteplotní palivové články

Pracují při teplotách vyšších než 600°C díky čemuž je umožněn samovolný vnitřní reforming lehkých uhlovodíkových paliv jako je metan. Reakce probíhá na anodě za podpory niklového katalyzátoru. Vnitřní reforming významně zvyšuje účinnost takřka o 15% díky odstranění potřeby vnějšího zdroje vodíku. Vedlejší produkt je odpadní teplo, které se používá pro koregenerační účely. Vysokoteplotní články nepotřebují drahé katalyzátory, ale se stoupající teplotou klesá množství uvolněné energie. Trpí některými materiálovými poruchami, protože jen málo materiálu je schopno pracovat dlouhou dobu při vysokých teplotách bez degenerace. Další nevýhodou je pomalý start.

Zástupci vysokoteplotních palivových článků jsou:

- Palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitanů MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)
- Palivové články s elektrolytem na bázi pevných oxidů SOFC (Solid Oxide Fuel Cells). [1]

2.4.6 Druhy nízkoteplotních palivových článků

Alkalické palivové články AFC

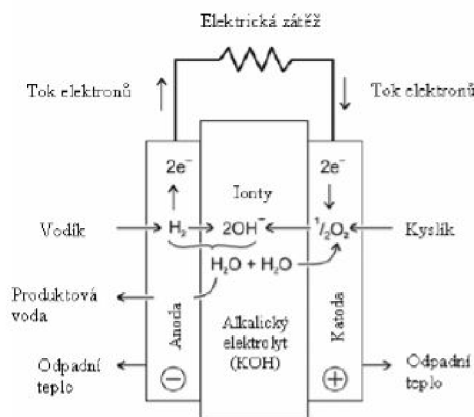
Elektrolyt je schopen vést hydroxidové ionty od katody k anodě. Elektrolyt tvoří směs roztaveného hydroxidu draselného, může být jak pevný nebo pohyblivý. AFC článek pracuje při teplotách 65 až 250°C a s tlakem kolem 0,1 MPa. Při teplotách ~ 250°C je směs KOH 85% pro nižší teploty <120°C je směs KOH 35-50%. Článek je schopen vyrábět napětí mezi 1,1 až 1,2 V účinnost je 45 až 60% a výkon do 20 kW.[1]

Výhody AFC článků:

- Nízká provozní teplota
- Rychlé startovací časy
- Vysoká účinnost, jednoduchý provoz
- Minimální nebo žádná potřeba Pt katalyzátoru
- Minimální koroze konstrukčních materiálů a malé rozměry

Nevýhody AFC článků:

- Jsou náročné na obsah oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého.
- Kratší životnost
- Díky tekutému elektrolytu složitější manipulace[1]



Obr.21:Palivový článek AFC[1]

Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné PAFC

Elektrolyt na bázi kyseliny fosforečné schopný vést vodíkové ionty od anody ke katodě. Elektrolyt je zadržen většinou uvnitř krystalové mříže karbidu křemíku. Tyto články pracují při teplotách od 150°C do 220°C a tlakem okolo 0,1 MPa. Články jsou schopny vyrobit napětí o velikosti 1,1 V. Jejich účinnost je 38 až 45% a výkon od 50 do stovky kW.[1]

Výhody PAFC článků:

- Snášejí vysoký obsah oxidu uhličitého v palivu až 30%
- Pracují při nízkých teplotách
- Elektrolyt s nízkou proměnlivostí

Nevýhody PAFC článků:

- Snesou pouze 2 % obsahu oxidu uhelnatého v palivu.
- Citlivost na obsah sloučenin síry v palivu.
- Díky tekutému elektrolytu složitější manipulace
- Veliké a těžké
- Neschopnost reformingu uhlíkových paliv
- Nutnost trvalého udržování provozní teploty[1]

Palivové články s protonovými membránami PEM FC

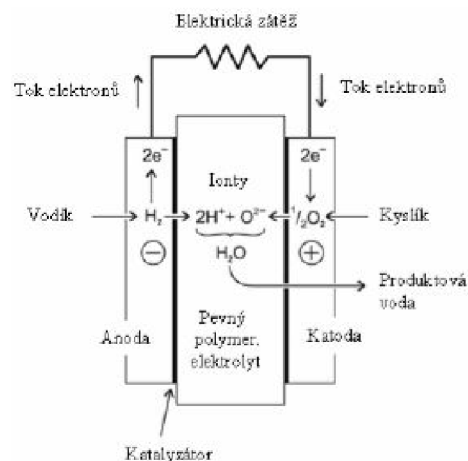
Články s protonovými membránami jsou schopny vést protony H^+ od anody ke katodě. Elektrolyt tvoří pevný polymerický film skládající se z okyseleného teflonu. Tyto články pracují při teplotách od $70^{\circ}C$ do $120^{\circ}C$ (nové materiály v testech až $200^{\circ}C$) a tlakem mezi 100 kPa až 200 kPa. Článek jsou schopny vyrobit napětí o velikosti 1,1 V. Jejich účinnost je 40 až 60% a výkon do 250 kW.[1]

Výhody PEM FC článků:

- Dobře snáší vysoký obsah oxidu uhličitýho tedy může pracovat s nečistým vzduchem.
- Pracují při nízkých teplotách, tedy rychlý start a vysoká bezpečnost
- Použití pevného elektrolytu eliminuje nároky na manipulaci s tekutinou
- Elektrolyt je nekorozivní
- Kompaktní a mechanicky odolný mající jednoduchý tvar a stabilní konstrukci

Nevýhody PEM FC článků:

- Citlivost na obsah oxidu uhelnatého v palivu max. 50ppm
- Velmi nízká snášenlivost sloučenin síry
- Vyžaduje zvlhčování reakčního plynu. Energeticky náročný proces zvětšuje rozměry celého systému.
- Použití drahých Pt katalyzátorů
- Použití drahých membrán se kterými se složitě pracuje[1]



Obr.22: Palivový článek PEMFC[1]

Palivové články s přímým zpracováním metanolu DMFC

Palivový článek PEM u kterého je nahrazen vodík methanolem, při této reakci je nižší uvolněná energie než při použití vodíku. Tato technologie je ve stavu vývoje.[1]

2.4.7 Iontoměničové membrány

Membrány z tenkého plastového filmu tloušťka bývá od 50 do 175 μ m. Jsou základní součástí PEM vodíkových článků. Skládají se z fluorem dotovaných siřičitanových kyselin, které stejně jako teflonové fluoro-uhlíkové polymery mají řetězec končící zbytkem kyseliny siřičité. Palivové články PEM používá kyselý elektrolyt stejně jako PAFC články. Všechny kyselé pevné elektrolyty vyžadují přítomnost molekul vody pro vodivost vodíkových iontů, jelikož se pohybují vodíkové ionty společně s molekulami vody. Podíl vody k vodíkovým iontům u efektivní vodivosti je obvykle okolo 3:1. Proto musí být plyny v kontaktu s membránou nasycené vodou. Membrána na úrovni molekul má trubicovitou strukturu, ve které jsou skupiny siřičitanových kyselin na vnitřním povrchu trubic pro vedení vody a vnější část trubice tvoří hydrofobní fluorovaný materiál. Při poklesu obsahu vody dochází ke scvrkávání struktury a prudkému poklesu vodivosti a nárůstu odporu mezi elektrodou a membránou, což vede až k poškození membrány. Velké množství membrán je komerčně dostupných jako například Nafion. [1]

3 Praktická část

3.1 Příprava materiálu pro elektrody

➤ Vysokoteplotní deponace platiny do různých druhů uhlíků

| | |
|-------------------------|--|
| Použitý typy uhlíků: 1) | CHEZACARB A (částice tvaru nepravidelných granulí) |
| 2) | CHEZACARB A mletý |
| 3) | CHEZACARB B mletý |
| 4) | CABOT VULCAN GP- 3893 |
| 5) | CABOT VULCAN GP- 3893 mletý |
| 6) | VULCAN CX72R |
| 7) | CABOT BLACK PEARLS GP-3848 |
| 8) | CABOT BLACK PEARLS GP-3848 mletý |

Vzorky byly mlety 2-3 minuty

Pro platinování použita kyselina dihydrogenhexachloroplatičitá H_2PtCl_6 s 3% obsahem platiny

Příprava materiálu pro elektrody:

0,250 g uhlíku jsem rozmíchal v malém množství vody (řádově ml), do vzniklé suspenze jsem poté odpipetoval 650 μ l kyseliny H_2PtCl_6 a opět promíchal. Vzorek jsem poté vložil do pece, vyhřáté na 400°C a to na dobu 30ti minut. U některých vzorků docházelo ke kolísání teploty pece od 370°C do 420°C vlivem špatně nastaveného teplotního gradientu a vlivem nepřesné regulace pece, proto byla doba žihání u těchto vzorků prodloužena dle velikosti kolísání.

Dále byla využita dehydrovaná kyselina hexachloroplatiničitá s 36% obsahem platiny.

Postup při jejím použití byl obdobný, do pece vyhřáté na 400°C se vloží na 30.minut směs složená z určitého druhu uhlíku a kyseliny hexachloroplatiničité zastoupené v určitém hmotnostním poměru. Tato směs je promíchána v malém množství vody (řádově ml) s isopropylalkoholem v poměru 2:1.

➤ Žihání uhlíků pomocí CO_2

Použité druhy uhlíků: 1. CHEZACARB A
2. CABOT VULKAN GP – 3893
3. EXPANDOVANÝ GARFIT

Postup žihání:

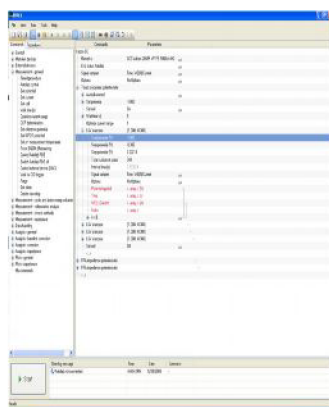
Naplnil jsem vaničku uhlíkem, pak jí vložil do komory pece. V atmosféře CO_2 jsem žihal uhlík při teplotě 750°C po dobu jedné hodiny. Z důvodu pomalého chladnutí pece je možno žihat pouze jeden vzorek za den. Při žihání v atmosféře CO_2 se váží sírany obsažené ve vzorku uhlíku na kyslík. Při tomto vyžihání se tedy uvolní místo, které zabíraly sírany, tím vzniká více prostoru pro zachycení iontu. Další možností je použití místo CO_2 dusík, ten při žihání na sebe váže kyslík obsažený v uhlíku. Všechny tři vzorky byly vyžihány ve 3 dávkách.

Tab. 2 : Seznam a postup přípravy vzorků

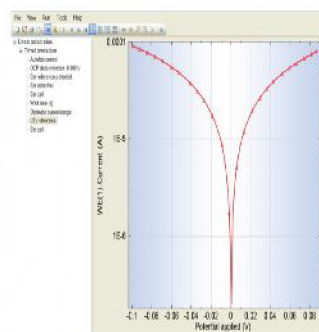
| Dávka č. | Typ uhlíku | Množství [mg] | H ₂ Pt Cl ₆ [μl] | Teplota [°C] | Žiháno [min] | Poznámka |
|--|----------------------|---------------|--|--------------|--------------|---|
| 1 | CHEZACARB A | 250 | 650 | 377-400 | 35 | Nestálá teplota + Pt zachycená na misku |
| 1 | CHEZACARB A mletý | 250 | 650 | 380-400 | 35 | |
| 1 | VULCAN | 250 | 650 | 400 | 30 | |
| 1 | VULCAN mletý | 250 | 650 | 370-400 | 45 | Nestálá teplota |
| 1 | BLACK PEARLS | 250 | 650 | 400 | 30 | Pt zachycená na misku |
| 1 | BLACK PEARLS mletý | 250 | 650 | 372-400 | 40 | Nestálá teplota + Pt zachycená na misku |
| 2 | CHEZACARB A | 250 | 650 | 400 | 30 | Pt zachycená na misku |
| 2 | CHEZACARB A mletý | 250 | 650 | 400 | 33 | |
| 2 | VULCAN | 250 | 650 | 400 | 30 | |
| 2 | VULCAN mletý | 250 | 650 | 400 | 30 | |
| 2 | BLACK PEARLS | 250 | 650 | 400 | 30 | |
| 2 | BLACK PEARLS mletý | 250 | 650 | 400 | 32 | |
| 3 | CHEZACARB A | 250 | 650 | 400 | 30 | Pt zachycená na misku |
| 3 | CHEZACARB A mletý | 250 | 650 | 400 | 30 | |
| 3 | VULCAN mletý | 250 | 650 | 400 | 30 | |
| 3 | BLACK PEARLS | 250 | 650 | 400 | 30 | |
| 3 | BLACK PEARLS mletý | 250 | 650 | 400 | 32 | |
| 4 | CHEZACARB A mletý | 250 | 650 | 400 | 32 | Pt zachycená na misku |
| 4 | VULCAN mletý | 250 | 650 | 379-400 | 38 | Nestálá teplota |
| 4 | BLACK PEARLS mletý | 250 | 650 | 400 | 30 | |
| Vzorky připravené z dehydrované kyseliny hexachloroplatinické | | | | | | |
| Číslo vzorku | Použitý uhlík | Množství [mg] | H ₂ Pt Cl ₆ [mg] | Teplota [°A] | Žiháno [min] | Hmotnostní poměr [%] |
| 1 | VULCAN CX72R | 800 | 160 | 400 | 30 | 20 |
| 2 | VULCAN CX72R | 800 | 160 | 400 | 30 | 20 |
| 3 | VULCAN GP 3893 mletý | 1000 | 200 | 400 | 30 | 20 |
| 4 | CHEZACARB A mletý | 500 | 100 | 400 | 30 | 20 |
| 5 | CHEZACARB B mletý | 500 | 100 | 400 | 30 | 20 |
| 7 | CHEZACARB B mletý | 500 | 25 | 400 | 30 | 5 |

3.2 Programovatelné softwarové rozhraní Nova

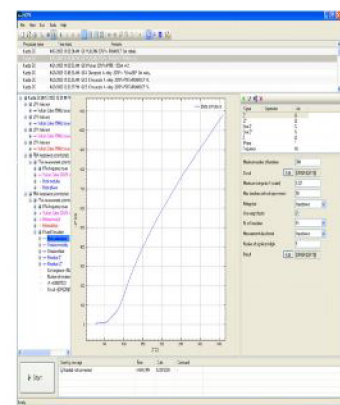
Programovatelné rozhraní nova umožňuje uživateli pomocí různých příkazových bloků sestavit vlastní měřicí program o libovolné délce jakoby z jednotlivých stavebních dílů. Takto je díky tomuto rozhraní možno vytvořit komplexní měřicí programované procedury odpovídající představám uživatele. To je velkou výhodou oproti standardním měřicím programům, ve kterých jsou možnosti uživatele omezeny nastavením jednotlivých předem definovaných měřicích procedur a v případě potřeby využití jiné měřicí procedury musí čekat až výrobce daného softwaru potřebnou měřicí metodu vytvoří. Program nova obsahuje dále i určitou sadu již vytvořených měřicích procedur jejichž parametry lze libovolně editovat, k těmto procedurám lze uložit vlastní měřicí metody sestavené z již zmíněných příkazových bloků. Celkové prostředí programu nova je rozděleno do 3 částí: obrazovka Nastavení, Měřicí obrazovka a obrazovka Analytickou. Obrazovka nastavení poskytuje rámec pro vytváření a editaci měřicích procedur. Měřicí obrazovka slouží k zobrazování dat v reálném čase během samotného měření a také k zobrazení aktuální části postupu měření. Analytická obrazovka je využita k úpravě a samotnému vyhodnocování naměřených dat, ať už pomocí 2D a 3D grafu, tak pomocí různých typů výpočtů. Tato obrazovka také slouží ke správě knihovny provedených měření. [21]



Obrazovka nastavení

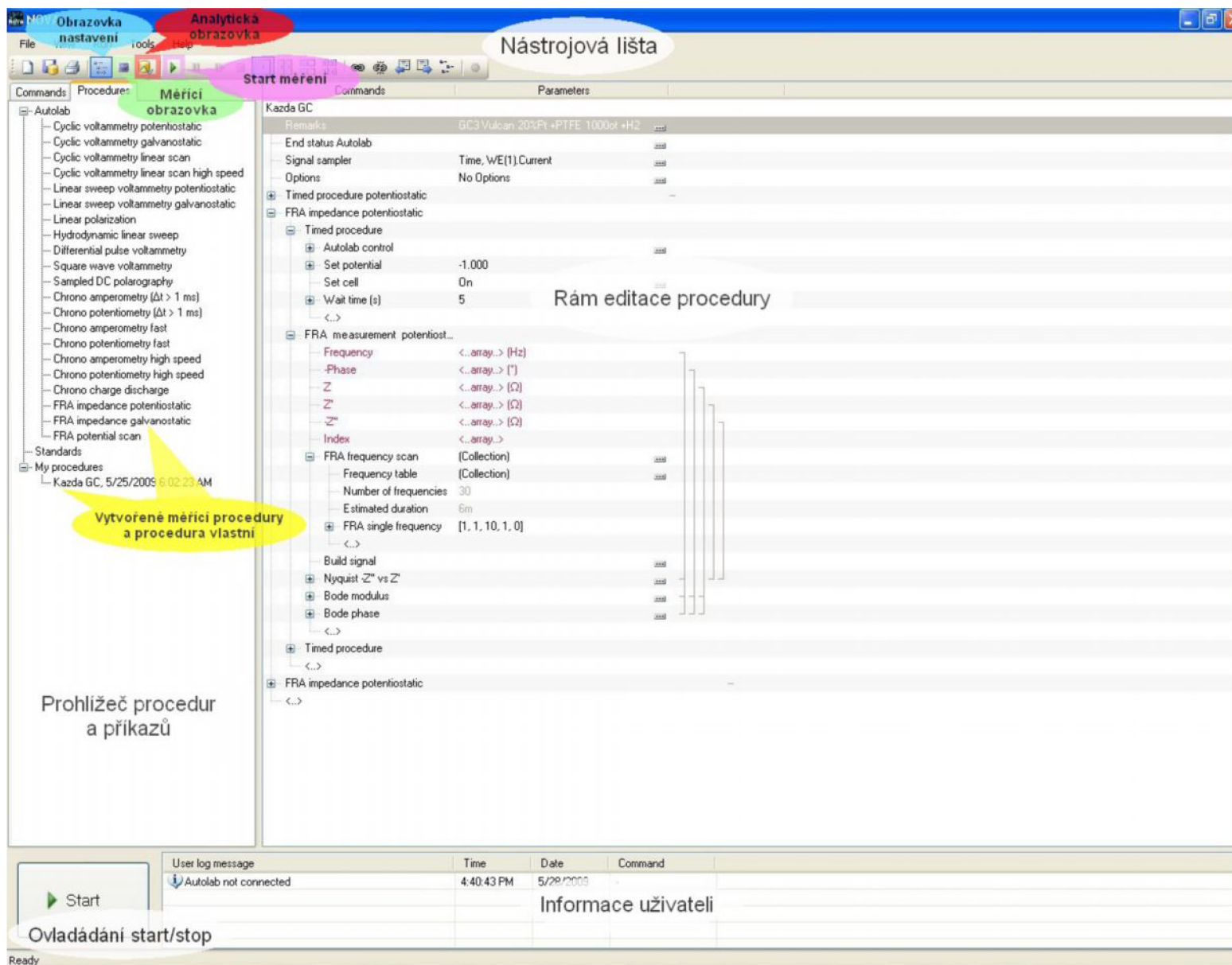


Měřicí obrazovka



Analytická obrazovka

Obr.23: Zobrazení hlavních uživatelských obrazovek [21]

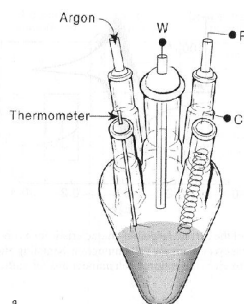


Obr.24: Hlavní obrazovka programu Nova

3.3 Měření na rotační diskové elektrodě

➤ Postup měření na RDE

Měření probíhá na potenciostatu Autolab (Eco Chemie, Holandsko), ten je připojen k RDE. Byla použita dvouplášťová cela z pirexového skla. Veškeré typy elektrod měřené na rotační diskové elektrodě byly měřeny v 1molárním roztoku KOH. Využívalo se tříelektrodového zapojení přičemž jako proudová elektroda (CE) byla použita platina a kalomelová elektroda (Hg-HgO) byla použita jako referenční elektroda (RE). Pracovní elektrodu (WE) tvoří rotační nástavec z leštěného uhlíku. Rozsah používaných otáček byl 0-3000 ot/min.

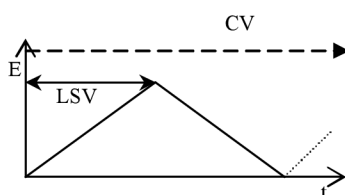


Obr.25: Měřicí tříelektrodová cela

➤ Použité metody měření

Voltametrie s lineárním skenem - LSV

Tato metoda je odvozená od polarografie. Při této metodě je na elektrody vložen potenciál, který je lineárně zvyšován od počátečního po zlomový, tomuto zvyšování se říká dopředný sken na rozdíl od cyklické voltametrie (CV) se hodnota již nesnižuje zpět na počáteční hodnotu a měření tímto končí. Rychlost změny potenciálu se nazývá scan rate. Výsledkem měření je voltamogram, tedy závislost proudu soustavou na vloženém napětí. O přesné nastavení potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou se stará potenciostat, který nutí procházet proud mezi pracovní a pomocnou elektrodou.



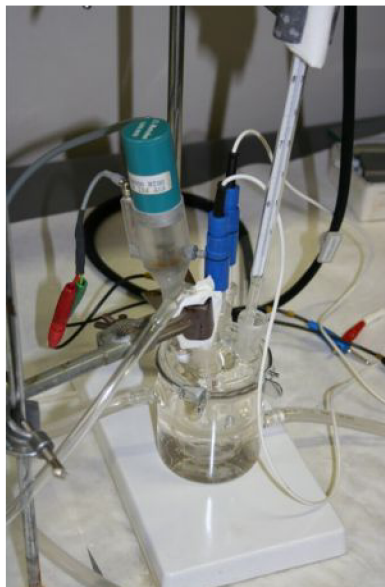
Obr.26: Tvar potenciálového cyklu

Nastavení měřicího systému: Počáteční potenciál -1V a konečný potenciál -0,3V hodnoty scan rate 0,016V/s, 0,032V/s, 0,064V/s a 0,128V/s

Impedanční spektroskopie - EIS

Tato metoda spočívá v nastavení malého sinusového střídavého napětí o předepsané frekvenci s offsetem o určité hodnotě polarizačního napětí. Pomocí poměru změny střídavého napětí a střídavého proudu se spočítá hodnota impedance systému, která je složena z hodnot amplitudy a velikosti fázového posunu, ten je závislý na nastavené frekvenci. Díky tomu se získá závislost změny impedance systému na frekvenci.

Nastavení měřicího systému: Rozsah frekvencí 10kHz – 0,1Hz po 30.krocích použitá amplituda AC 0,01V pro hodnoty potenciálu DC -1V a -0,3V.



Obr.27: Cěla rotační diskové elektrody

➤ Příprava materiálů a nanesení na pracovní elektrodu (WE)

Na rotační diskové elektrodě bylo proměřeno několik druhů elektrod - platinová elektroda, elektroda GC a šest vzorků uhlíkových směsí.

Navážíme 25 mg elektrodového materiálu, z kterého připravíme inkoust smícháním destilované vody a ethanolem. Inkoust umístíme do ultrazvukové lázně na dobu 2x10 min. Mezi těmito intervaly pomocí mikropipety přidáme emulzi PTFE (60%). Z takto připravených vzorků bylo vždy nanášeno mikropipetou na elektrodu 4 μ l suspenze a následně v sušičce vysušeno po dobu 30 minut při teplotě 110°C. Na určité elektrody bylo nanášeno po vysušení nepatrné množství ionomeru Fumasep, pak se proces sušení opakoval ještě jednou. (viz.Tab. 3 :)

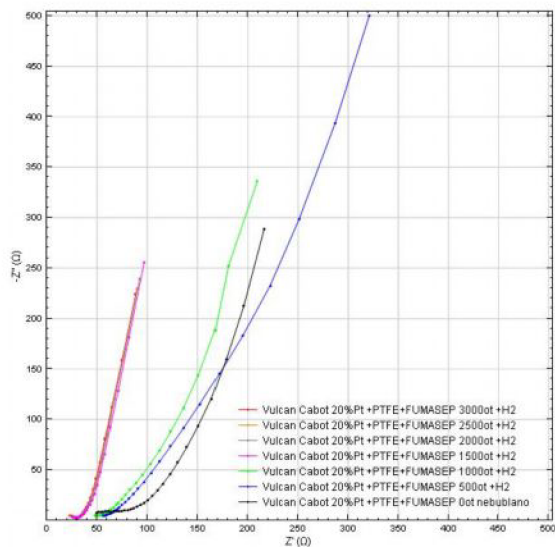
Tab. 3 : Seznam a postup přípravy směsí na elektrody

| Označení vzorku | Číslo deponovaného uhlíku | Použité množství [mg] | H ₂ O [ml] | IPA [ml] | PTFE [μ l] | Ionomer [μ l] |
|-----------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|-----------------|--------------------|
| I | VULCAN GP 3893 mletý 20%Pt | 25 | 0,6 | 0,3 | 4 | 3 |
| II | VULCAN GP 3893 mletý 20%Pt | 25 | 0,6 | 0,3 | 0 | 3 |
| III | VULCAN GP 3893 mletý 20%Pt | 25 | 0,6 | 0,3 | 4 | 0 |
| IV | CHEZACARB A mletý 20%Pt | 25 | 0,6 | 0,3 | 4 | 3 |
| V | CHEZACARB A mletý 20%Pt | 25 | 0,6 | 0,3 | 0 | 3 |
| VI | CHEZACARB A mletý 20%Pt | 25 | 0,6 | 0,3 | 4 | 0 |

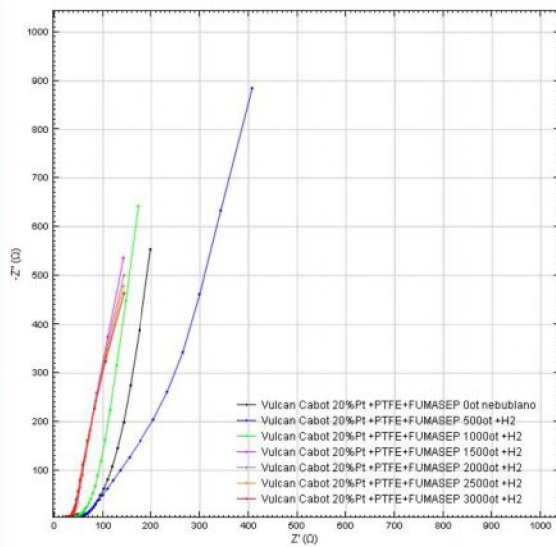
Ionomer – Druh vodivého polymeru tvořený opakujícími se elektricky neutrálními celky a celky obsahujícími ionty obvykle do 15%. Další vlastností ionomeru krom elektrické vodivosti je i viskozita rostoucí se vzrůstající teplotou.

3.3.1 Výsledky měření na RDE

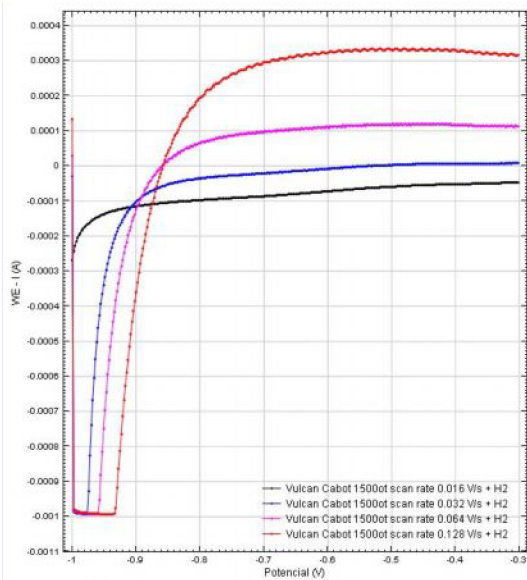
Vzorek č:I – CABOT VULCAN GP 3893 mletý 20% H_2PtCl_6 + PTFE+FUMASEP ionomer



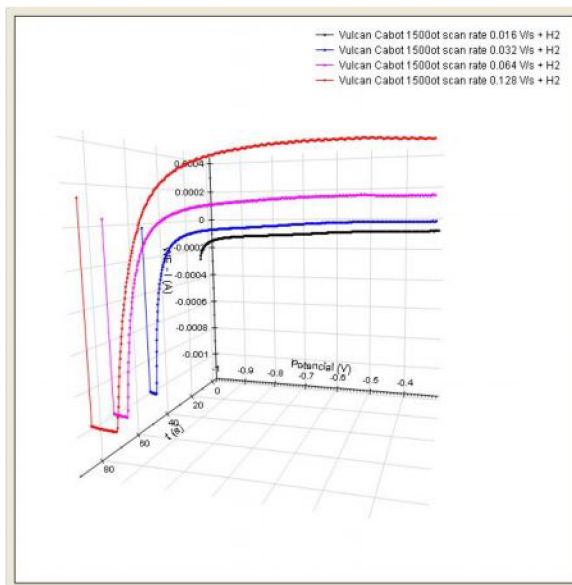
Obr.28: Impedanční spektroskopie pro -1V



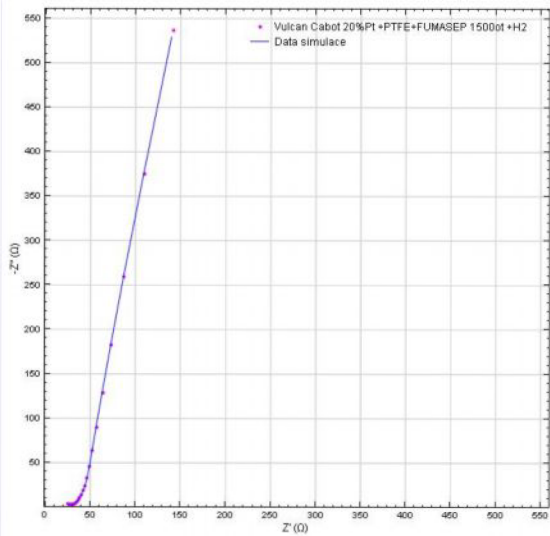
Obr.29: Impedanční spektroskopie pro -0,3V



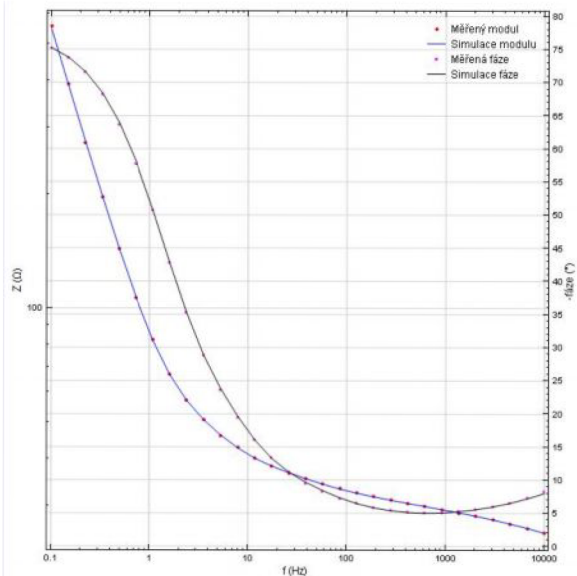
Obr.30: LSV 1500ot bubláno H_2



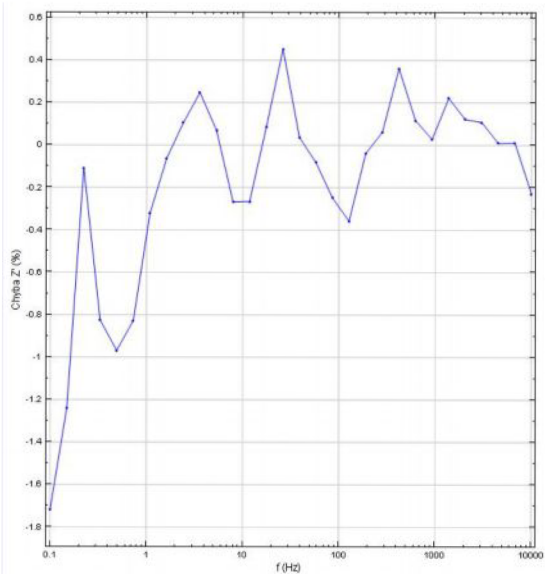
Obr.31: LSV 1500ot bubláno H_2 + časová osa



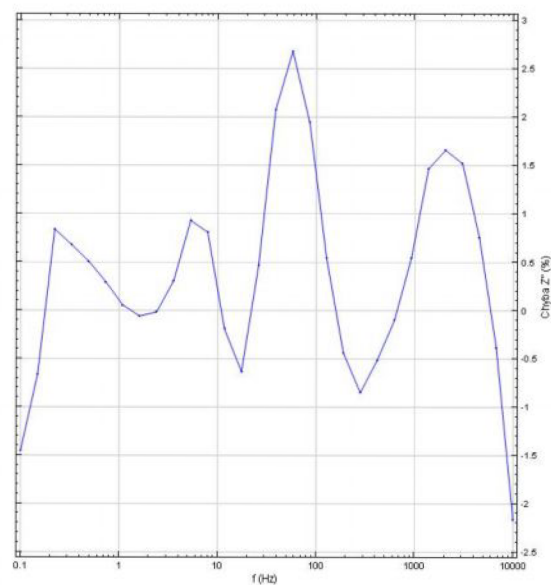
Obr.32: Impedanční spektroskopie 1500ot - 0,3V+H₂ porovnání se simulací



Obr.33: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ porovnání změn modulu a fáze



Obr.34: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ chyba Z'



Obr.35: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ chyba Z''

Tab. 4: Naměřené hodnoty EIS CABOT VULCAN GP3893 mletý 20% H_2PtCl_6 +PTFE+FUMASEP ionomer

| Číslo kroku | f [Hz] | Z' [Ω] | $-Z''$ [Ω] | Z [Ω] | $-\varphi$ [$^\circ$] |
|-------------|-----------|-------------------|---------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 10000,000 | 25,300 | 3,630 | 25,559 | 8,164 |
| 2 | 6723,400 | 26,044 | 3,310 | 26,253 | 7,242 |
| 3 | 4520,400 | 26,783 | 3,050 | 26,956 | 6,497 |
| 4 | 3039,200 | 27,440 | 2,842 | 27,586 | 5,913 |
| 5 | 2043,400 | 28,074 | 2,694 | 28,203 | 5,482 |
| 6 | 1373,800 | 28,647 | 2,604 | 28,766 | 5,194 |
| 7 | 923,670 | 29,279 | 2,588 | 29,393 | 5,052 |
| 8 | 621,020 | 29,814 | 2,631 | 29,930 | 5,043 |
| 9 | 417,530 | 30,300 | 2,744 | 30,424 | 5,176 |
| 10 | 280,720 | 30,967 | 2,948 | 31,107 | 5,439 |
| 11 | 188,740 | 31,608 | 3,238 | 31,774 | 5,850 |
| 12 | 126,900 | 32,380 | 3,637 | 32,584 | 6,409 |
| 13 | 85,317 | 33,107 | 4,170 | 33,368 | 7,179 |
| 14 | 57,362 | 33,948 | 4,888 | 34,298 | 8,193 |
| 15 | 38,566 | 34,943 | 5,840 | 35,428 | 9,488 |
| 16 | 25,929 | 35,912 | 7,113 | 36,609 | 11,204 |
| 17 | 17,433 | 37,217 | 8,833 | 38,251 | 13,351 |
| 18 | 11,721 | 38,690 | 11,137 | 40,261 | 16,059 |
| 19 | 7,881 | 40,373 | 14,232 | 42,808 | 19,418 |
| 20 | 5,298 | 42,263 | 18,456 | 46,117 | 23,591 |
| 21 | 3,562 | 44,338 | 24,372 | 50,595 | 28,797 |
| 22 | 2,395 | 46,569 | 32,863 | 56,997 | 35,210 |
| 23 | 1,610 | 49,057 | 45,362 | 66,815 | 42,759 |
| 24 | 1,083 | 52,310 | 63,687 | 82,416 | 50,602 |
| 25 | 0,728 | 57,044 | 90,170 | 106,699 | 57,682 |
| 26 | 0,489 | 63,716 | 128,214 | 143,173 | 63,575 |
| 27 | 0,329 | 73,401 | 182,529 | 196,735 | 68,093 |
| 28 | 0,221 | 87,275 | 259,681 | 273,955 | 71,423 |
| 29 | 0,149 | 109,803 | 375,092 | 390,833 | 73,683 |
| 30 | 0,100 | 142,180 | 537,086 | 555,587 | 75,173 |

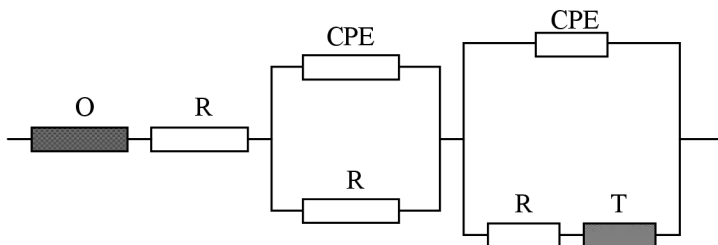
Nejvyšší naměřená vodivost elektrodové hmoty odečteno z grafu

Tab. 5 : Hodnoty sim. EIS CABOT VULCAN GP 3893 mletý 20% H_2PtCl_6 +PTFE+FUMASEP ionomer

| Z' [Ω] | $-Z''$ [Ω] | Chyba Z' [%] | Chyba Z'' [%] | Z [Ω] | $-\varphi$ [$^\circ$] | f [Hz] | χ^2 | Obvod |
|-------------------|---------------------|----------------|-----------------|------------------|-------------------------|-----------|------------|-----------------|
| 25,243 | 3,551 | -0,228 | -2,167 | 25,491 | 8,007 | 10000,000 | 0,00061569 | [OR(QR)(Q[RT])] |
| 26,047 | 3,297 | 0,011 | -0,384 | 26,255 | 7,214 | 6723,400 | | |
| 26,785 | 3,073 | 0,009 | 0,757 | 26,961 | 6,545 | 4520,400 | | |
| 27,469 | 2,885 | 0,108 | 1,518 | 27,620 | 5,995 | 3039,200 | | |
| 28,108 | 2,739 | 0,122 | 1,658 | 28,241 | 5,566 | 2043,400 | | |
| 28,711 | 2,642 | 0,221 | 1,465 | 28,832 | 5,259 | 1373,800 | | |
| 29,287 | 2,603 | 0,028 | 0,549 | 29,402 | 5,078 | 923,670 | | |
| 29,849 | 2,628 | 0,116 | -0,100 | 29,964 | 5,032 | 621,020 | | |
| 30,410 | 2,731 | 0,360 | -0,509 | 30,532 | 5,131 | 417,530 | | |
| 30,986 | 2,923 | 0,061 | -0,850 | 31,123 | 5,389 | 280,720 | | |
| 31,596 | 3,224 | -0,039 | -0,438 | 31,760 | 5,827 | 188,740 | | |
| 32,264 | 3,657 | -0,358 | 0,546 | 32,471 | 6,467 | 126,900 | | |
| 33,024 | 4,251 | -0,249 | 1,943 | 33,297 | 7,335 | 85,317 | | |
| 33,920 | 5,019 | -0,082 | 2,682 | 34,290 | 8,416 | 57,362 | | |
| 34,956 | 5,961 | 0,036 | 2,080 | 35,460 | 9,678 | 38,566 | | |
| 36,074 | 7,147 | 0,452 | 0,466 | 36,775 | 11,206 | 25,929 | | |
| 37,248 | 8,777 | 0,083 | -0,631 | 38,268 | 13,259 | 17,433 | | |
| 38,587 | 11,116 | -0,266 | -0,192 | 40,156 | 16,071 | 11,721 | | |
| 40,265 | 14,348 | -0,267 | 0,812 | 42,745 | 19,613 | 7,881 | | |
| 42,292 | 18,628 | 0,069 | 0,933 | 46,213 | 23,772 | 5,298 | | |
| 44,447 | 24,447 | 0,247 | 0,307 | 50,727 | 28,812 | 3,562 | | |
| 46,617 | 32,858 | 0,105 | -0,016 | 57,033 | 35,178 | 2,395 | | |
| 49,026 | 45,336 | -0,063 | -0,057 | 66,775 | 42,760 | 1,610 | | |
| 52,142 | 63,724 | -0,322 | 0,058 | 82,338 | 50,708 | 1,083 | | |
| 56,572 | 90,440 | -0,828 | 0,299 | 106,676 | 57,973 | 0,728 | | |
| 63,099 | 128,867 | -0,968 | 0,510 | 143,486 | 63,912 | 0,489 | | |
| 72,795 | 183,771 | -0,825 | 0,680 | 197,663 | 68,391 | 0,329 | | |
| 87,181 | 261,868 | -0,108 | 0,842 | 275,999 | 71,586 | 0,221 | | |
| 108,441 | 372,608 | -1,240 | -0,662 | 388,067 | 73,773 | 0,149 | | |
| 139,736 | 529,290 | -1,719 | -1,452 | 547,425 | 75,211 | 0,100 | | |

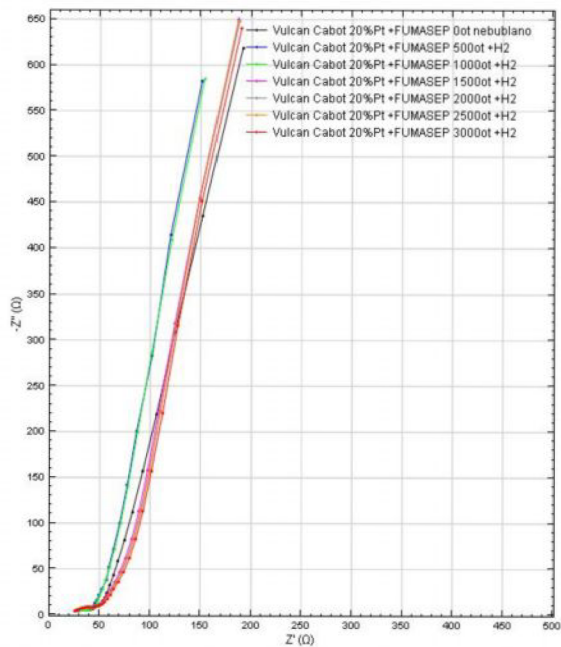
■ Nejvyšší celková chyba simulace
■ Nejmenší celková chyba simulace

Q – CPE

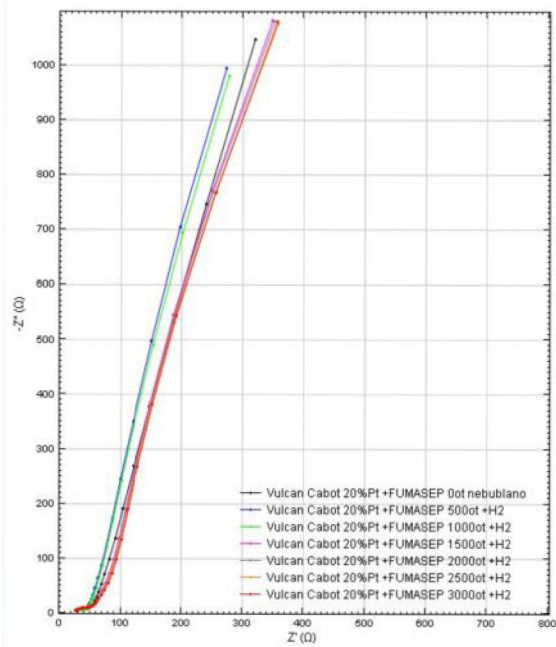


Obr.36: Zapojení náhradního obvodu

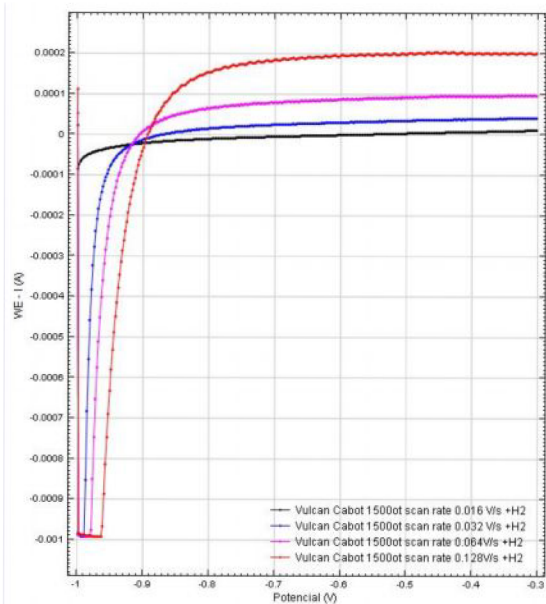
Vzorek č:II – CABOT VULCAN GP 3893 mletý 20% H_2PtCl_6 + FUMASEP ionomer



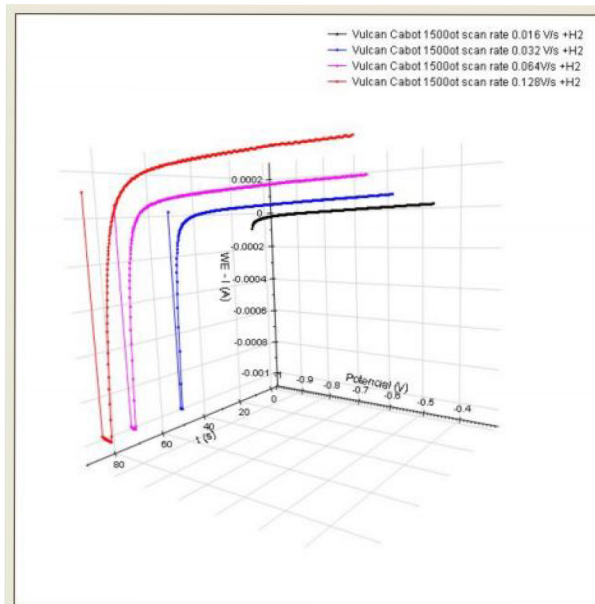
Obr.37: Impedanční spektroskopie pro -1V



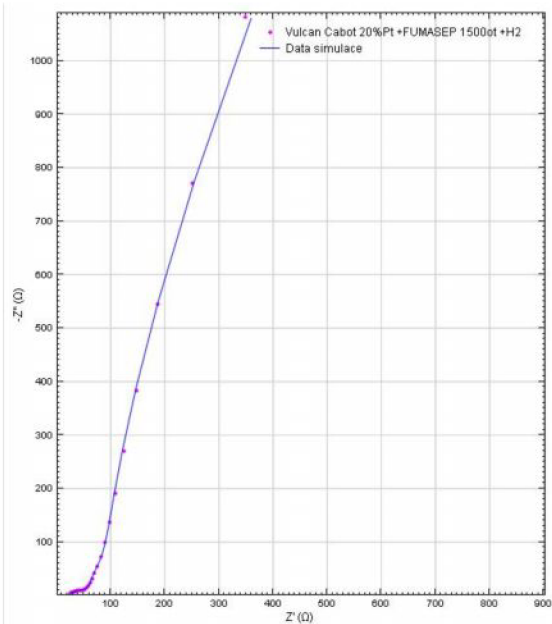
Obr.38: Impedanční spektroskopie pro -0,3V



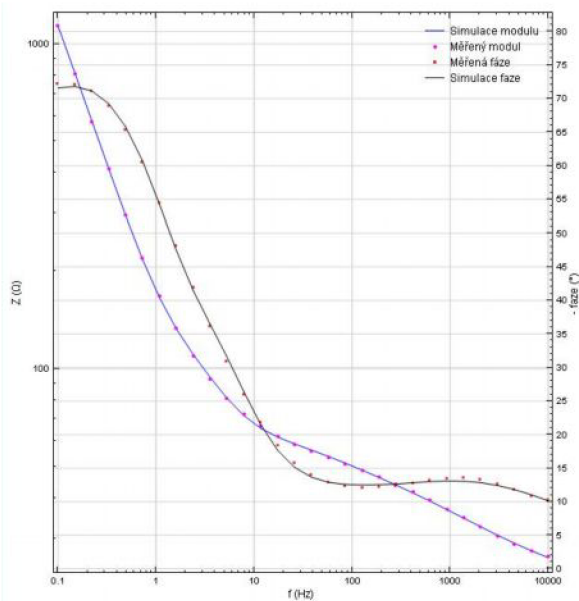
Obr.39: LSV 1500ot bubláno H_2



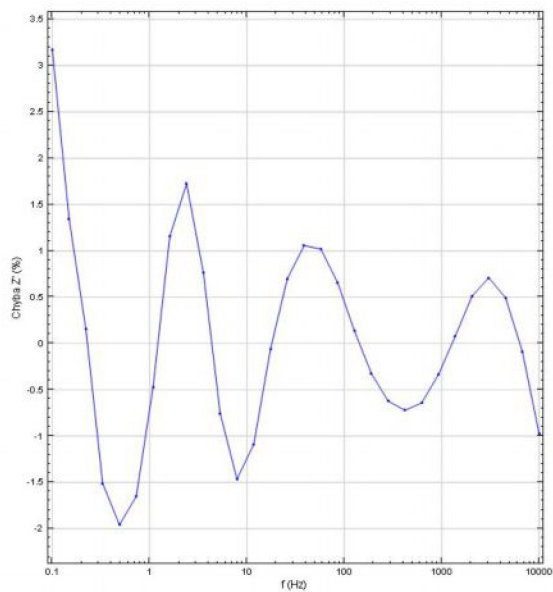
Obr.40: LSV 1500ot bubláno H_2 +časová osa



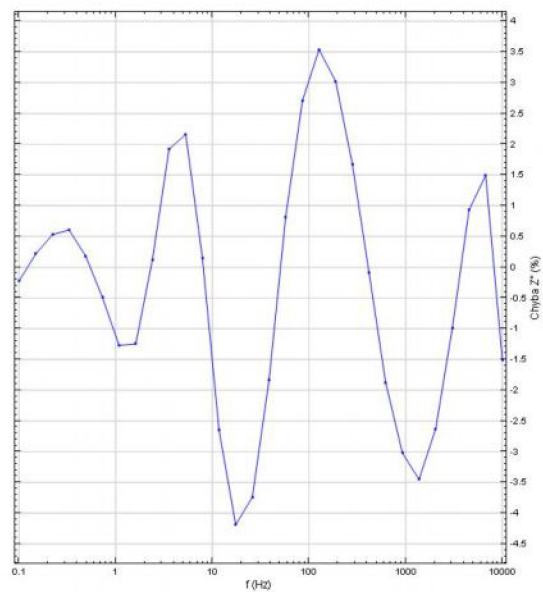
Obr.41: Impedanční spektroskopie 1500ot - 0,3V+H₂ porovnání se simulací



Obr.42: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ porovnání změn modulu a fáze



Obr.43: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ chyba Z'



Obr.44: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ chyba Z''

Tab. 6: Naměřené hodnoty EIS CABOT VULCAN GP3893 mletý 20% H_2PtCl_6 +FUMASEP ionomer 1500ot+ H_2

| Číslo kroku | f [Hz] | Z' [Ω] | $-Z''$ [Ω] | Z [Ω] | $-\varphi$ [$^\circ$] |
|-------------|-----------|-------------------|---------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 10000,000 | 26,000 | 4,673 | 26,417 | 10,189 |
| 2 | 6723,400 | 26,979 | 5,180 | 27,472 | 10,869 |
| 3 | 4520,400 | 28,222 | 5,878 | 28,827 | 11,765 |
| 4 | 3039,200 | 29,755 | 6,669 | 30,493 | 12,632 |
| 5 | 2043,400 | 31,604 | 7,438 | 32,467 | 13,244 |
| 6 | 1373,800 | 33,714 | 8,108 | 34,675 | 13,523 |
| 7 | 923,670 | 35,980 | 8,606 | 36,995 | 13,451 |
| 8 | 621,020 | 38,331 | 8,964 | 39,365 | 13,162 |
| 9 | 417,530 | 40,675 | 9,204 | 41,703 | 12,751 |
| 10 | 280,720 | 42,985 | 9,431 | 44,007 | 12,374 |
| 11 | 188,740 | 45,239 | 9,731 | 46,273 | 12,139 |
| 12 | 126,900 | 47,455 | 10,176 | 48,533 | 12,103 |
| 13 | 85,317 | 49,629 | 10,854 | 50,802 | 12,336 |
| 14 | 57,362 | 51,788 | 11,877 | 53,132 | 12,916 |
| 15 | 38,566 | 53,978 | 13,496 | 55,640 | 14,038 |
| 16 | 25,929 | 56,252 | 15,898 | 58,455 | 15,781 |
| 17 | 17,433 | 58,713 | 19,468 | 61,856 | 18,344 |
| 18 | 11,721 | 61,660 | 24,625 | 66,396 | 21,770 |
| 19 | 7,881 | 65,201 | 31,800 | 72,542 | 26,000 |
| 20 | 5,298 | 69,685 | 41,601 | 81,158 | 30,837 |
| 21 | 3,562 | 75,160 | 54,902 | 93,077 | 36,147 |
| 22 | 2,395 | 81,499 | 73,228 | 109,564 | 41,940 |
| 23 | 1,610 | 88,735 | 99,145 | 133,055 | 48,171 |
| 24 | 1,083 | 97,383 | 136,516 | 167,690 | 54,498 |
| 25 | 0,728 | 108,222 | 190,832 | 219,383 | 60,442 |
| 26 | 0,489 | 123,832 | 270,045 | 297,083 | 65,366 |
| 27 | 0,329 | 148,475 | 383,695 | 411,420 | 68,846 |
| 28 | 0,221 | 187,009 | 545,592 | 576,753 | 71,080 |
| 29 | 0,149 | 250,540 | 771,590 | 811,247 | 72,011 |
| 30 | 0,100 | 348,381 | 1081,880 | 1136,590 | 72,151 |

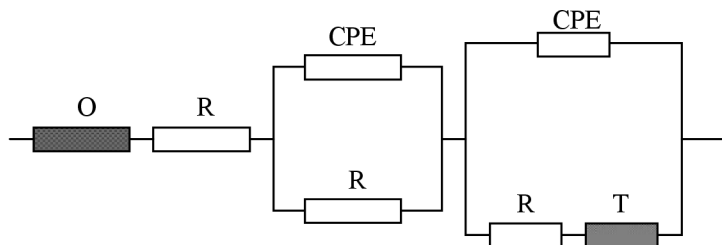
Nejvyšší naměřená vodivost elektrodové hmoty odečteno z grafu

Tab. 7 : Hodnoty simulace EIS CABOT VULCAN GP3893 mletý 20% H₂PtCl₆+FUMASEP ionomer 1500ot+H₂

| Z' [Ω] | -Z'' [Ω] | Chyba Z' [%] | Chyba Z'' [%] | Z [Ω] | -φ [°] | f [Hz] | x ² | Obvod |
|---------|----------|--------------|---------------|----------|--------|-----------|----------------|-----------------|
| 25,746 | 4,603 | -0,976 | -1,501 | 26,154 | 10,136 | 10000,000 | 0.0027533 | [OR(QR)(Q[RT])] |
| 25,956 | 5,258 | -0,087 | 1,494 | 27,464 | 11,037 | 6723,400 | | |
| 28,361 | 5,932 | 0,493 | 0,927 | 28,975 | 11,815 | 4520,400 | | |
| 29,966 | 6,603 | 0,709 | -0,987 | 30,685 | 12,426 | 3039,200 | | |
| 31,765 | 7,243 | 0,511 | -2,628 | 32,580 | 12,844 | 2043,400 | | |
| 33,740 | 7,828 | 0,077 | -3,452 | 34,636 | 13,063 | 1373,800 | | |
| 35,859 | 8,346 | -0,337 | -3,019 | 36,817 | 13,102 | 923,670 | | |
| 38,085 | 8,795 | -0,642 | -1,876 | 39,087 | 13,004 | 621,020 | | |
| 40,381 | 9,196 | -0,722 | -0,086 | 41,415 | 12,830 | 417,530 | | |
| 42,718 | 9,588 | -0,621 | 1,674 | 43,781 | 12,651 | 280,720 | | |
| 45,093 | 10,025 | -0,321 | 3,023 | 46,194 | 12,534 | 188,740 | | |
| 47,518 | 10,536 | 0,134 | 3,539 | 48,672 | 12,502 | 126,900 | | |
| 49,955 | 11,148 | 0,656 | 2,705 | 51,184 | 12,580 | 85,317 | | |
| 52,316 | 11,974 | 1,020 | 0,821 | 53,669 | 12,892 | 57,362 | | |
| 54,549 | 13,249 | 1,056 | -1,834 | 56,134 | 13,651 | 38,566 | | |
| 56,645 | 15,303 | 0,700 | -3,739 | 58,676 | 15,118 | 25,929 | | |
| 58,679 | 18,652 | -0,057 | -4,189 | 61,572 | 17,634 | 17,433 | | |
| 60,989 | 23,972 | -1,089 | -2,653 | 65,531 | 21,458 | 11,721 | | |
| 64,246 | 31,849 | -1,464 | 0,153 | 71,707 | 26,369 | 7,881 | | |
| 69,159 | 42,500 | -0,755 | 2,161 | 81,174 | 31,572 | 5,298 | | |
| 75,734 | 55,957 | 0,763 | 1,920 | 94,164 | 36,459 | 3,562 | | |
| 82,905 | 73,315 | 1,726 | 0,120 | 110,673 | 41,487 | 2,395 | | |
| 89,761 | 97,908 | 1,156 | -1,248 | 132,827 | 47,486 | 1,610 | | |
| 96,921 | 134,781 | -0,475 | -1,271 | 166,010 | 54,280 | 1,083 | | |
| 106,434 | 189,896 | -1,652 | -0,491 | 217,689 | 60,730 | 0,728 | | |
| 121,408 | 270,531 | -1,958 | 0,180 | 296,524 | 65,831 | 0,489 | | |
| 146,234 | 386,022 | -1,509 | 0,606 | 412,792 | 69,252 | 0,329 | | |
| 187,298 | 548,472 | 0,154 | 0,528 | 579,571 | 71,146 | 0,221 | | |
| 253,918 | 773,260 | 1,348 | 0,216 | 813,883 | 71,821 | 0,149 | | |
| 359,436 | 1079,460 | 3,173 | -0,224 | 1137,730 | 71,583 | 0,100 | | |

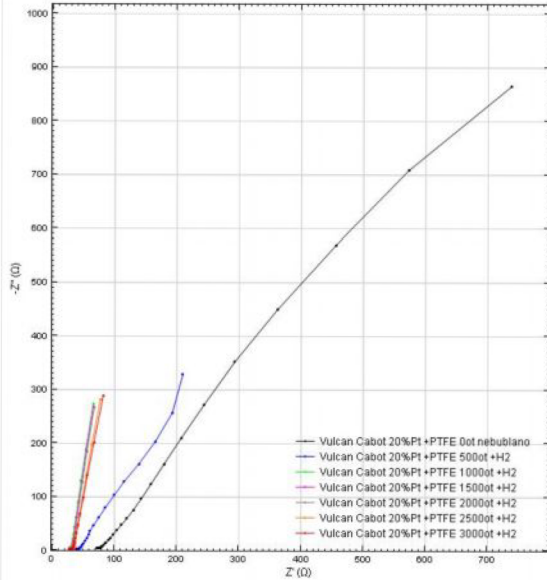
■ Nejvyšší celková chyba simulace
■ Nejmenší celková chyba simulace

Q – CPE

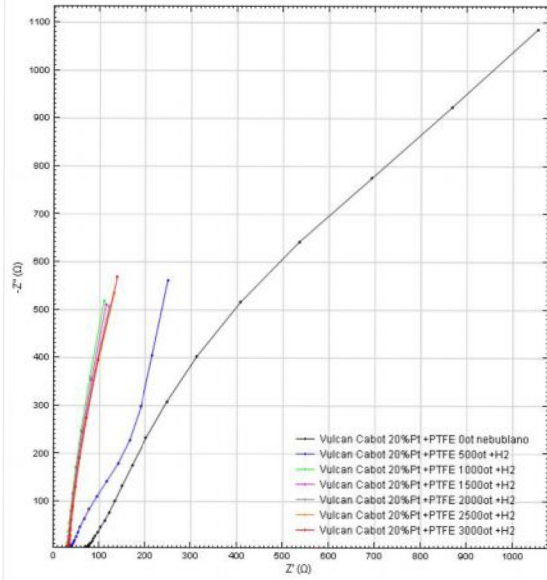


Obr.45: Zapojení náhradního obvodu

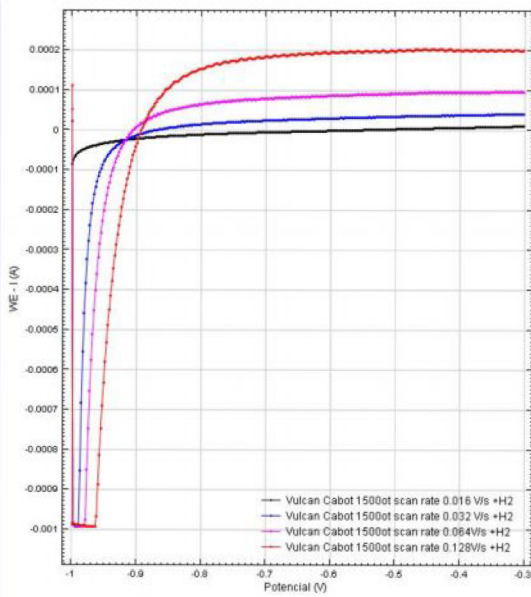
Vzorek č:III – CABOT VULCAN GP 3893 mletý 20% H_2PtCl_6 + PTFE



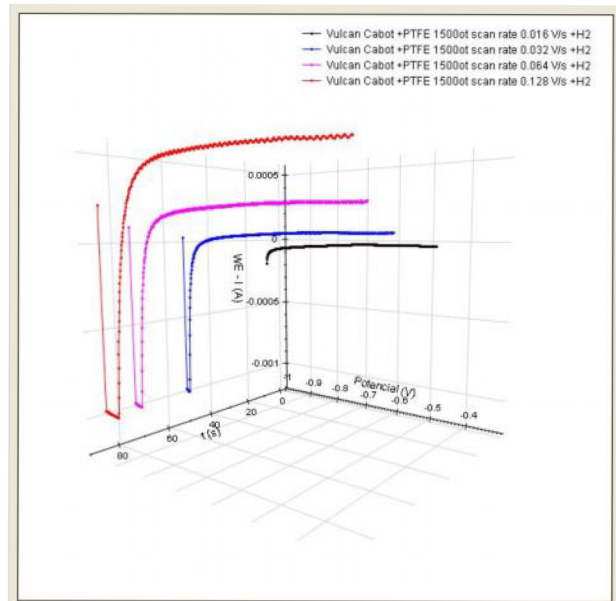
Obr.46: Impedanční spektroskopie pro -1V



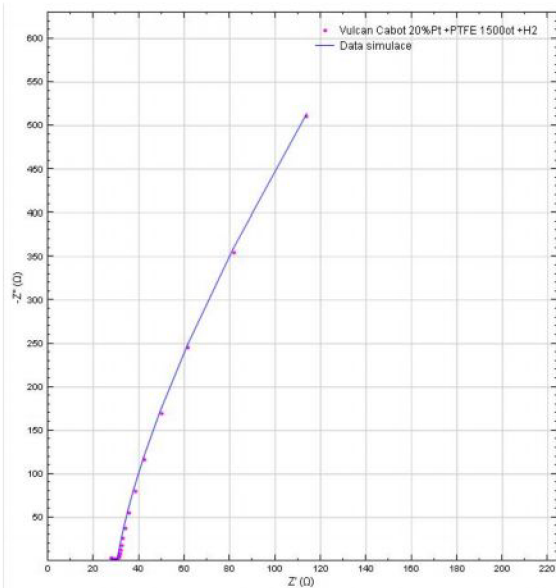
Obr.47: Impedanční spektroskopie pro -0,3V



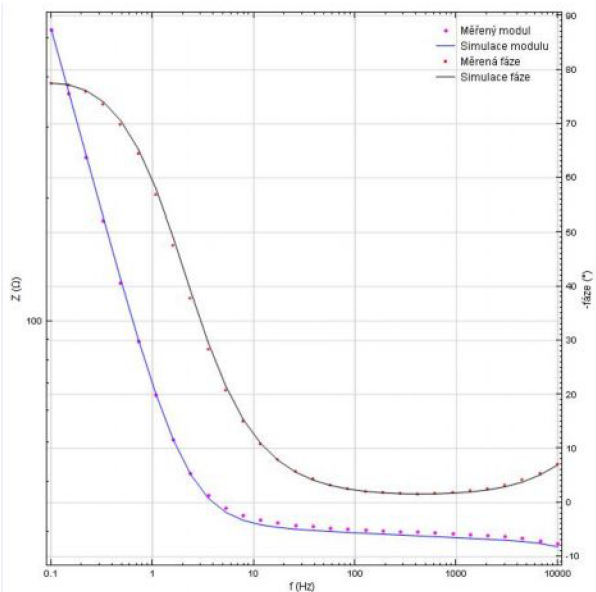
Obr.48: LSV 1500ot bubláno H_2



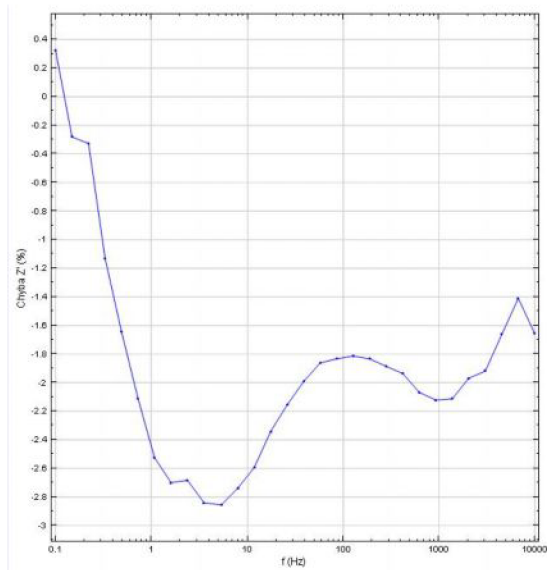
Obr.49: LSV 1500ot bubláno H_2 + časová osa



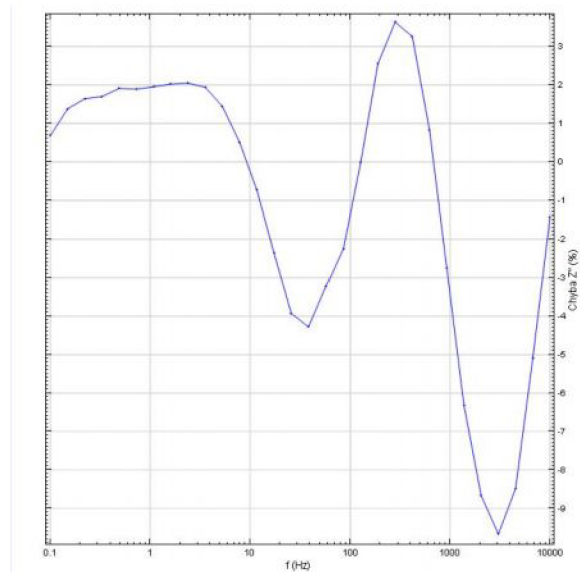
Obr.50: Impedanční spektroskopie 1500ot - 0,3V+H₂ porovnání se simulací



Obr.51: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ porovnání změn modulu a fáze



Obr.52: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ chyba Z'



Obr.53: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ chyba Z''

Tab. 8 : Naměřené hodnoty EIS CABOT VULCAN GP 3893 mletý 20% H₂PtCl₆+PTFE 1500ot+H₂

| Číslo kroku | f [Hz] | Z' [Ω] | $-Z''$ [Ω] | Z [Ω] | $-\varphi$ [$^\circ$] |
|-------------|-----------|-------------------|---------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 10000,000 | 27,869 | 3,408 | 28,077 | 6,971 |
| 2 | 6723,400 | 28,436 | 2,665 | 28,561 | 5,355 |
| 3 | 4520,400 | 28,872 | 2,080 | 28,947 | 4,121 |
| 4 | 3039,200 | 29,183 | 1,630 | 29,228 | 3,198 |
| 5 | 2043,400 | 29,379 | 1,300 | 29,408 | 2,533 |
| 6 | 1373,800 | 29,582 | 1,071 | 29,601 | 2,074 |
| 7 | 923,670 | 29,735 | 0,918 | 29,749 | 1,768 |
| 8 | 621,020 | 29,864 | 0,830 | 29,876 | 1,592 |
| 9 | 417,530 | 29,968 | 0,800 | 29,978 | 1,529 |
| 10 | 280,720 | 30,095 | 0,829 | 30,106 | 1,577 |
| 11 | 188,740 | 30,221 | 0,918 | 30,235 | 1,739 |
| 12 | 126,900 | 30,356 | 1,086 | 30,375 | 2,050 |
| 13 | 85,317 | 30,504 | 1,348 | 30,534 | 2,531 |
| 14 | 57,362 | 30,656 | 1,729 | 30,705 | 3,228 |
| 15 | 38,566 | 30,845 | 2,306 | 30,931 | 4,275 |
| 16 | 25,929 | 31,051 | 3,126 | 31,208 | 5,749 |
| 17 | 17,433 | 31,279 | 4,288 | 31,572 | 7,805 |
| 18 | 11,721 | 31,554 | 5,982 | 32,116 | 10,734 |
| 19 | 7,881 | 31,837 | 8,482 | 32,947 | 14,918 |
| 20 | 5,298 | 32,184 | 12,164 | 34,406 | 20,704 |
| 21 | 3,562 | 32,616 | 17,612 | 37,067 | 28,368 |
| 22 | 2,395 | 33,217 | 25,672 | 41,982 | 37,699 |
| 23 | 1,610 | 34,251 | 37,514 | 50,798 | 47,603 |
| 24 | 1,083 | 35,852 | 54,840 | 65,519 | 56,825 |
| 25 | 0,728 | 38,427 | 80,062 | 88,806 | 64,361 |
| 26 | 0,489 | 42,746 | 116,558 | 124,149 | 69,860 |
| 27 | 0,329 | 49,960 | 169,572 | 176,779 | 73,584 |
| 28 | 0,221 | 61,757 | 245,413 | 253,064 | 75,875 |
| 29 | 0,149 | 81,741 | 354,243 | 363,552 | 77,007 |
| 30 | 0,100 | 113,576 | 510,821 | 523,295 | 77,465 |

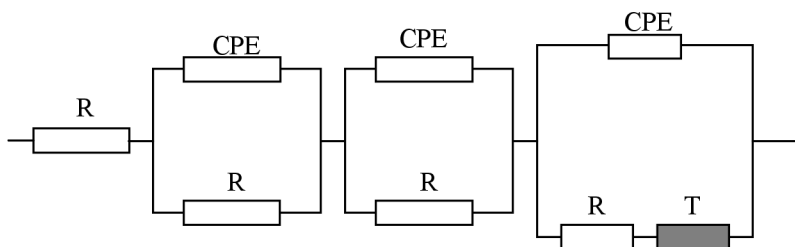
■ Nejvyšší naměřená vodivost elektrodové hmoty odečteno z grafu

Tab. 9 : Hodnoty simulace EIS CABOT VULCAN GP 3893 mletý 20% H₂PtCl₆+PTFE 1500ot+H₂

| Z' [Ω] | -Z'' [Ω] | Chyba Z' [%] | Chyba Z'' [%] | Z [Ω] | -φ [°] | f [Hz] | x ² | Obvod |
|---------|----------|--------------|---------------|---------|--------|-----------|----------------|--------------------|
| 27,408 | 3,359 | -1,657 | -1,426 | 27,613 | 6,987 | 10000,000 | 0,01235 | [R(RQ)(RQ)(Q[RT])] |
| 28,035 | 2,529 | -1,410 | -5,096 | 28,149 | 5,155 | 6723,400 | | |
| 28,391 | 1,904 | -1,663 | -8,481 | 28,455 | 3,836 | 4520,400 | | |
| 28,623 | 1,473 | -1,919 | -9,669 | 28,661 | 2,946 | 3039,200 | | |
| 28,801 | 1,187 | -1,969 | -8,667 | 28,825 | 2,360 | 2043,400 | | |
| 28,957 | 1,004 | -2,113 | -6,316 | 28,974 | 1,985 | 1373,800 | | |
| 29,104 | 0,893 | -2,122 | -2,738 | 29,117 | 1,757 | 923,670 | | |
| 29,247 | 0,837 | -2,068 | 0,831 | 29,259 | 1,639 | 621,020 | | |
| 29,388 | 0,826 | -1,936 | 3,261 | 29,399 | 1,610 | 417,530 | | |
| 29,527 | 0,859 | -1,886 | 3,637 | 29,540 | 1,666 | 280,720 | | |
| 29,666 | 0,941 | -1,834 | 2,555 | 29,681 | 1,817 | 188,740 | | |
| 29,805 | 1,086 | -1,814 | -0,015 | 29,825 | 2,087 | 126,900 | | |
| 29,945 | 1,318 | -1,833 | -2,238 | 29,974 | 2,520 | 85,317 | | |
| 30,086 | 1,673 | -1,862 | -3,234 | 30,132 | 3,183 | 57,362 | | |
| 30,230 | 2,207 | -1,992 | -4,278 | 30,311 | 4,176 | 38,566 | | |
| 30,382 | 3,004 | -2,155 | -3,924 | 30,530 | 5,646 | 25,929 | | |
| 30,547 | 4,187 | -2,341 | -2,358 | 30,833 | 7,804 | 17,433 | | |
| 30,735 | 5,938 | -2,594 | -0,732 | 31,304 | 10,934 | 11,721 | | |
| 30,965 | 8,525 | -2,738 | 0,508 | 32,117 | 15,393 | 7,881 | | |
| 31,265 | 12,340 | -2,856 | 1,445 | 33,612 | 21,538 | 5,298 | | |
| 31,690 | 17,954 | -2,840 | 1,942 | 36,422 | 29,534 | 3,562 | | |
| 32,326 | 26,198 | -2,683 | 2,047 | 41,609 | 39,022 | 2,395 | | |
| 33,326 | 38,272 | -2,699 | 2,022 | 50,749 | 48,952 | 1,610 | | |
| 34,947 | 55,911 | -2,524 | 1,954 | 65,934 | 57,993 | 1,083 | | |
| 37,615 | 81,577 | -2,111 | 1,892 | 89,832 | 65,246 | 0,728 | | |
| 42,043 | 118,784 | -1,644 | 1,910 | 126,005 | 70,509 | 0,489 | | |
| 49,396 | 172,457 | -1,128 | 1,701 | 179,392 | 74,017 | 0,329 | | |
| 61,555 | 249,442 | -0,327 | 1,642 | 256,925 | 76,138 | 0,221 | | |
| 81,511 | 359,135 | -0,281 | 1,381 | 368,269 | 77,213 | 0,149 | | |
| 113,946 | 514,305 | 0,326 | 0,682 | 526,777 | 77,508 | 0,100 | | |

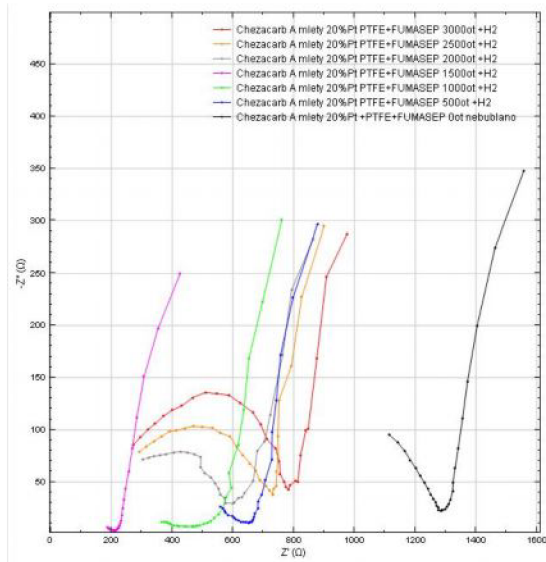
■ Nejvyšší celková chyba simulace
■ Nejmenší celková chyba simulace

Q – CPE

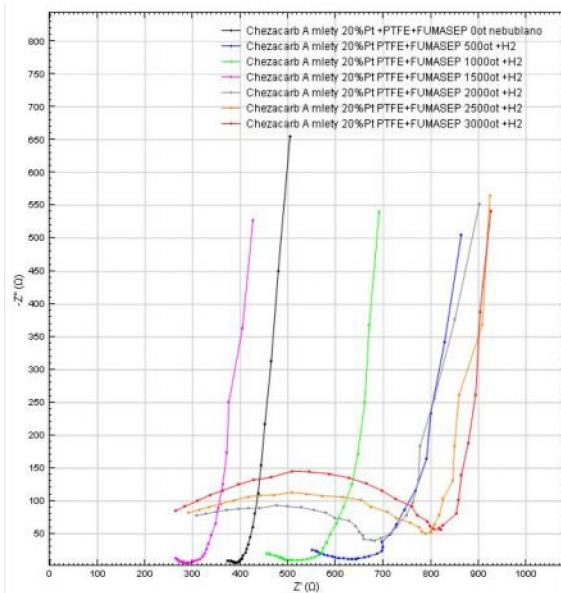


Obr.54: Zapojení náhradního obvodu

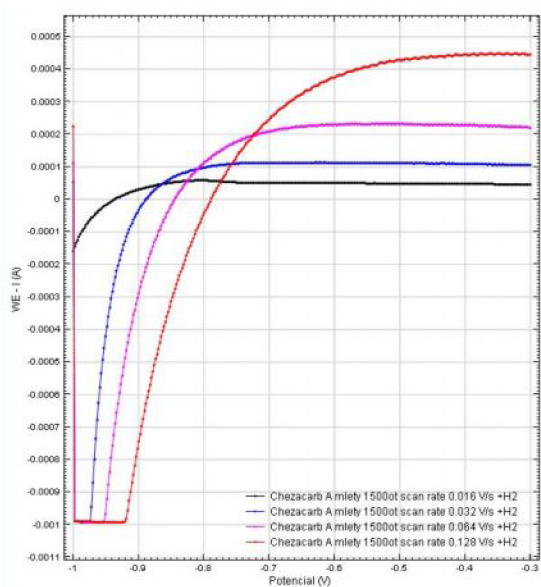
Vzorek č:IV – CHEZACARB A mletý 20% H_2PtCl_6 + PTFE+FUMASEP ionomer



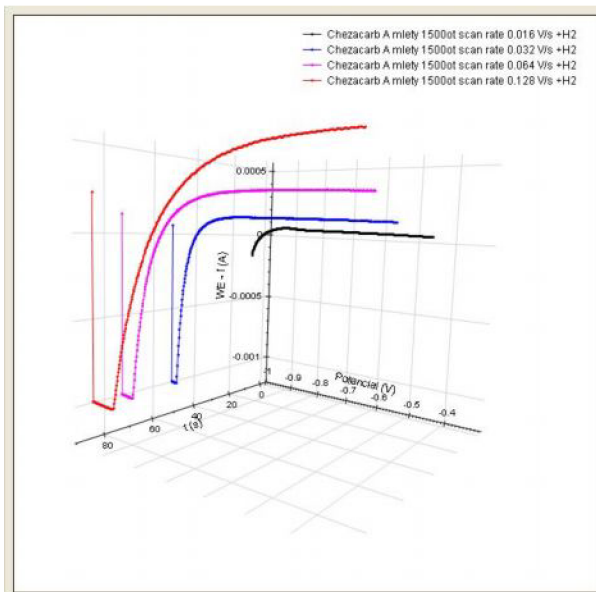
Obr.55: Impedanční spektroskopie pro -1V



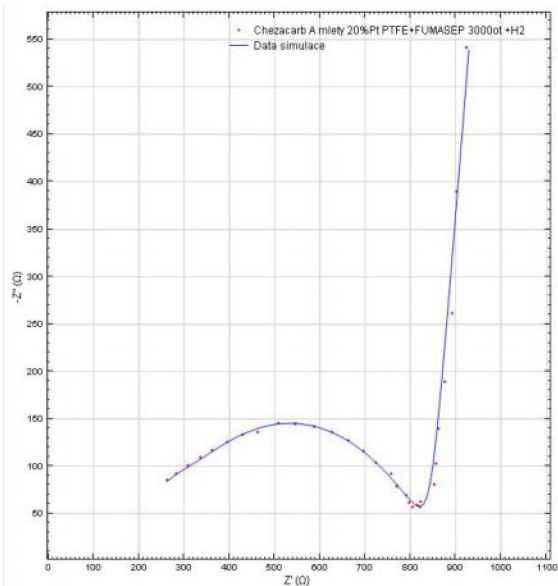
Obr.56: Impedanční spektroskopie pro -0,3V



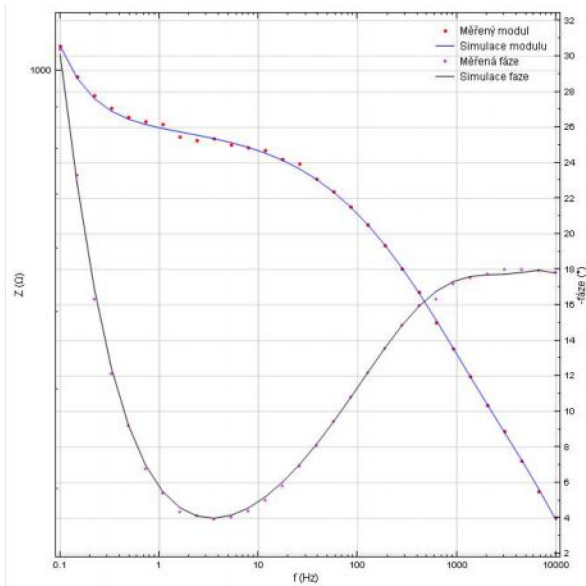
Obr.57: LSV 1500ot bubláno H_2



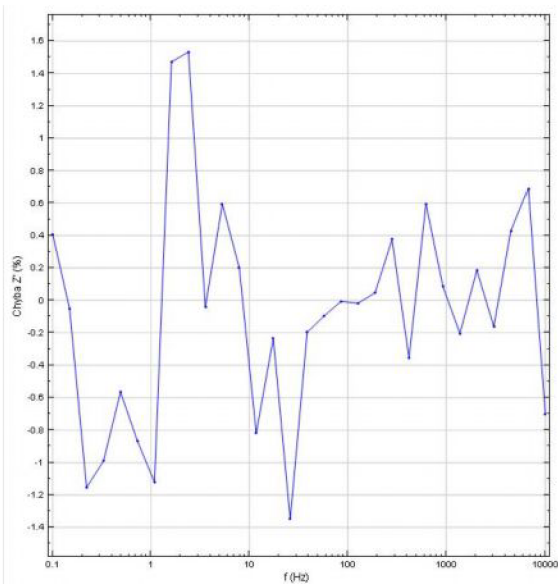
Obr.58: LSV 1500ot bubláno H_2 + časová osa



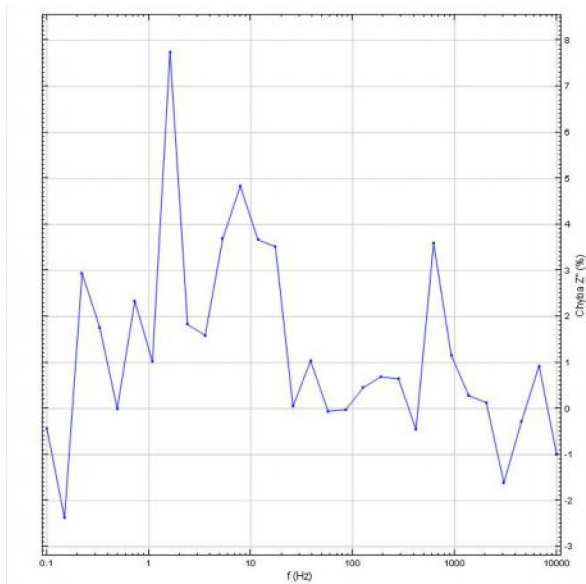
Obr.59: Impedanční spektroskopie 3000ot -0,3V+H₂ porovnání se simulací



Obr.60: Impedanční spektroskopie 3000ot -0,3V +H₂ porovnání změn modulu a fáze



Obr.61: Impedanční spektroskopie 3000ot -0,3V +H₂ chyba Z'



Obr.62: Impedanční spektroskopie 3000ot -0,3V +H₂ chyba Z''

Tab. 10 : Naměřené hodnoty EIS CHEZACABR A mletý 20% H₂PtCl₆+PTFE+FUMASEP ionomer 3000ot+H₂

| Číslo kroku | f [Hz] | Z' [Ω] | $-Z''$ [Ω] | Z [Ω] | $-\varphi$ [$^\circ$] |
|-------------|-----------|-------------------|---------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 10000,000 | 263,200 | 84,696 | 276,492 | 17,838 |
| 2 | 6723,400 | 283,476 | 91,663 | 297,927 | 17,919 |
| 3 | 4520,400 | 309,035 | 100,128 | 324,851 | 17,953 |
| 4 | 3039,200 | 336,716 | 109,284 | 354,006 | 17,981 |
| 5 | 2043,400 | 363,339 | 116,028 | 381,415 | 17,710 |
| 6 | 1373,800 | 395,716 | 124,971 | 414,980 | 17,527 |
| 7 | 923,670 | 428,904 | 132,368 | 448,865 | 17,151 |
| 8 | 621,020 | 464,072 | 135,872 | 483,553 | 16,319 |
| 9 | 417,530 | 508,579 | 145,465 | 528,973 | 15,962 |
| 10 | 280,720 | 545,764 | 144,457 | 564,558 | 14,826 |
| 11 | 188,740 | 588,225 | 141,315 | 604,961 | 13,509 |
| 12 | 126,900 | 627,513 | 135,200 | 641,912 | 12,159 |
| 13 | 85,317 | 663,433 | 126,700 | 675,423 | 10,812 |
| 14 | 57,362 | 696,409 | 115,809 | 705,972 | 9,442 |
| 15 | 38,566 | 725,545 | 102,905 | 732,806 | 8,072 |
| 16 | 25,929 | 758,704 | 92,132 | 764,277 | 6,924 |
| 17 | 17,433 | 770,754 | 78,356 | 774,727 | 5,805 |
| 18 | 11,721 | 792,377 | 68,951 | 795,371 | 4,973 |
| 19 | 7,881 | 798,170 | 60,980 | 800,496 | 4,369 |
| 20 | 5,298 | 806,384 | 56,932 | 808,391 | 4,038 |
| 21 | 3,562 | 821,013 | 56,485 | 822,954 | 3,936 |
| 22 | 2,395 | 816,329 | 58,662 | 818,434 | 4,110 |
| 23 | 1,610 | 824,041 | 62,316 | 826,394 | 4,325 |
| 24 | 1,083 | 852,770 | 80,374 | 856,549 | 5,384 |
| 25 | 0,728 | 858,033 | 101,804 | 864,052 | 6,766 |
| 26 | 0,489 | 863,908 | 139,487 | 875,096 | 9,172 |
| 27 | 0,329 | 878,208 | 188,649 | 898,241 | 12,124 |
| 28 | 0,221 | 893,672 | 261,015 | 931,009 | 16,282 |
| 29 | 0,149 | 902,855 | 388,863 | 983,037 | 23,302 |
| 30 | 0,100 | 925,407 | 541,599 | 1072,240 | 30,339 |

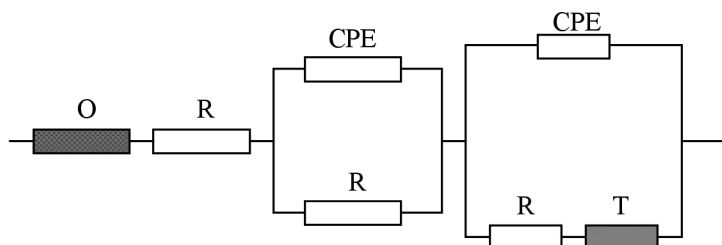
■ Nejvyšší naměřená vodivost elektrodové hmoty odečteno z grafu

Tab. 11 : Hodnoty simulace EIS CHEZACABR A mletý 20% H₂PtCl₆+PTFE+FUMASEP ionomer 3000ot+H₂

| Z' [Ω] | -Z'' [Ω] | Chyba Z' [%] | Chyba Z'' [%] | Z [Ω] | -φ [°] | f [Hz] | x ² | Obvod |
|---------|----------|--------------|---------------|----------|--------|-----------|----------------|-----------------|
| 261,350 | 83,855 | -0,703 | -0,992 | 274,473 | 17,789 | 10000,000 | 0.0018062 | [OR(QR)(Q[RT])] |
| 285,428 | 92,516 | 0,688 | 0,931 | 300,047 | 17,959 | 6723,400 | | |
| 310,360 | 99,850 | 0,429 | -0,278 | 326,027 | 17,834 | 4520,400 | | |
| 336,173 | 107,526 | -0,161 | -1,609 | 352,951 | 17,737 | 3039,200 | | |
| 364,013 | 116,178 | 0,186 | 0,130 | 382,103 | 17,701 | 2043,400 | | |
| 394,913 | 125,324 | -0,203 | 0,283 | 414,322 | 17,607 | 1373,800 | | |
| 429,271 | 133,912 | 0,086 | 1,166 | 449,673 | 17,325 | 923,670 | | |
| 466,836 | 140,755 | 0,596 | 3,593 | 487,594 | 16,778 | 621,020 | | |
| 506,774 | 144,810 | -0,355 | -0,451 | 527,058 | 15,947 | 417,530 | | |
| 547,819 | 145,390 | 0,377 | 0,646 | 566,783 | 14,864 | 280,720 | | |
| 588,500 | 142,292 | 0,047 | 0,691 | 605,458 | 13,593 | 188,740 | | |
| 627,403 | 135,819 | -0,017 | 0,458 | 641,936 | 12,215 | 126,900 | | |
| 663,399 | 126,667 | -0,005 | -0,026 | 675,383 | 10,810 | 85,317 | | |
| 695,747 | 115,744 | -0,095 | -0,056 | 705,309 | 9,445 | 57,362 | | |
| 724,119 | 103,970 | -0,197 | 1,036 | 731,545 | 8,171 | 38,566 | | |
| 748,473 | 92,178 | -1,348 | 0,050 | 754,127 | 7,021 | 25,929 | | |
| 768,958 | 81,113 | -0,233 | 3,519 | 773,224 | 6,022 | 17,433 | | |
| 785,897 | 71,482 | -0,818 | 3,670 | 789,141 | 5,197 | 11,721 | | |
| 799,779 | 63,929 | 0,202 | 4,837 | 802,330 | 4,570 | 7,881 | | |
| 811,184 | 59,032 | 0,595 | 3,690 | 813,329 | 4,162 | 5,298 | | |
| 820,690 | 57,385 | -0,039 | 1,593 | 822,694 | 4,000 | 3,562 | | |
| 828,843 | 59,735 | 1,533 | 1,828 | 830,993 | 4,122 | 2,395 | | |
| 836,169 | 67,147 | 1,472 | 7,752 | 838,860 | 4,591 | 1,610 | | |
| 843,213 | 81,196 | -1,121 | 1,023 | 847,113 | 5,500 | 1,083 | | |
| 850,583 | 104,184 | -0,868 | 2,338 | 856,940 | 6,983 | 0,728 | | |
| 859,027 | 139,488 | -0,565 | 0,001 | 870,279 | 9,223 | 0,489 | | |
| 869,514 | 191,983 | -0,990 | 1,768 | 890,457 | 12,451 | 0,329 | | |
| 883,357 | 268,683 | -1,154 | 2,938 | 923,315 | 16,918 | 0,221 | | |
| 902,384 | 379,631 | -0,052 | -2,374 | 978,988 | 22,816 | 0,149 | | |
| 929,194 | 539,219 | 0,409 | -0,439 | 1074,320 | 30,127 | 0,100 | | |

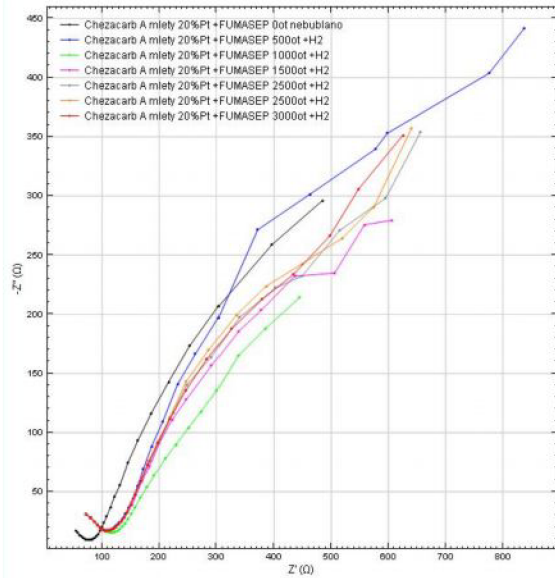
■ Nejvyšší celková chyba simulace
■ Nejmenší celková chyba simulace

Q – CPE

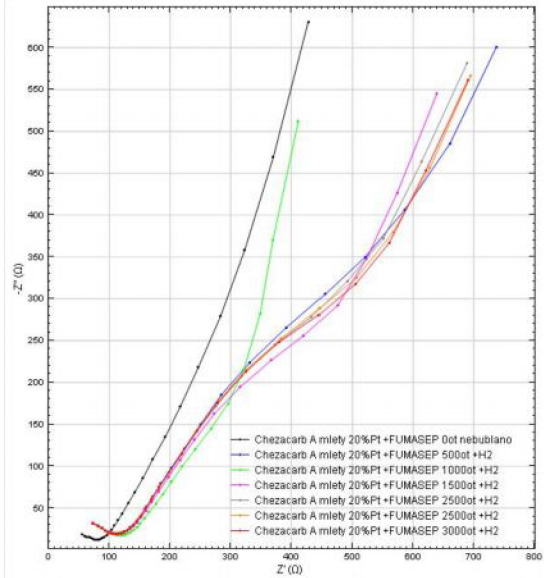


Obr.63: Zapojení náhradního obvodu

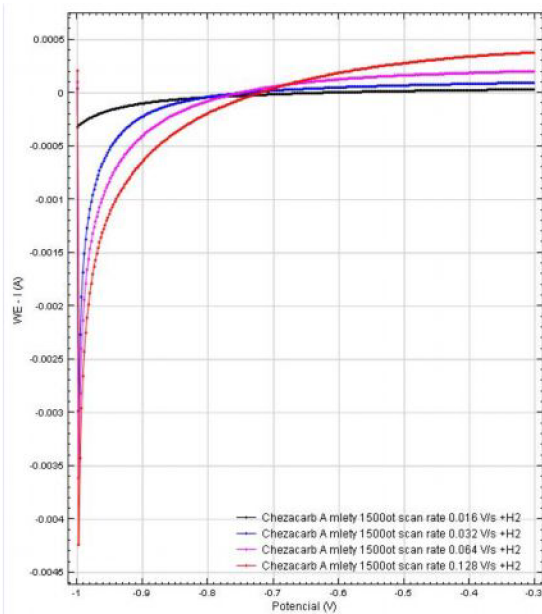
Vzorek č:V – CHEZACARB A mletý 20% H₂PtCl₆ +FUMASEP ionomer



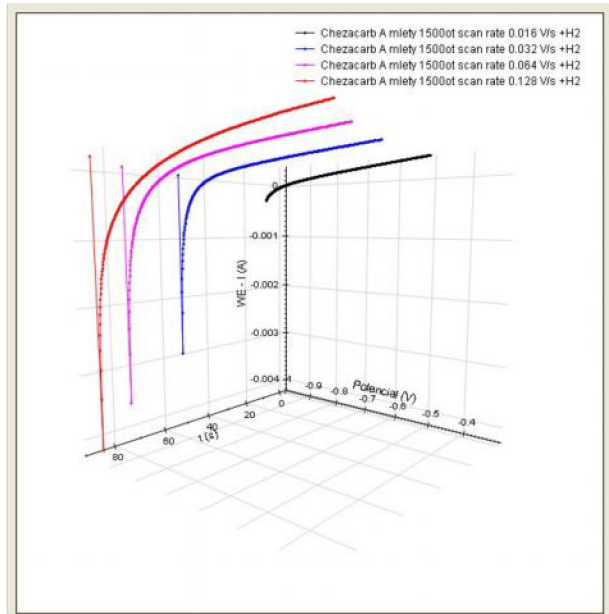
Obr.64: Impedanční spektroskopie pro -1V



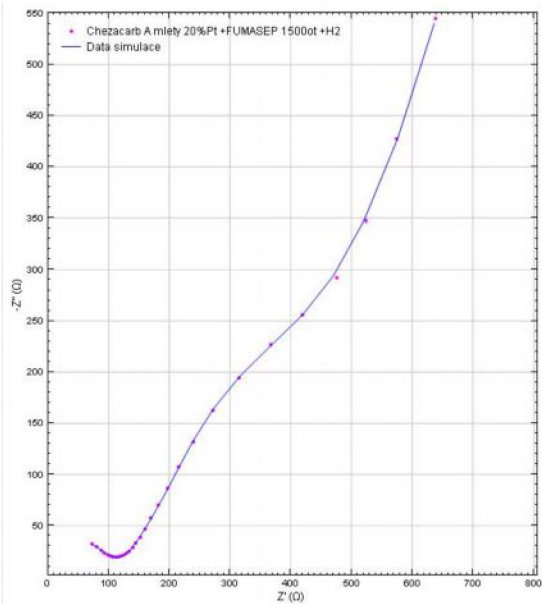
Obr.65: Impedanční spektroskopie pro -0,3V



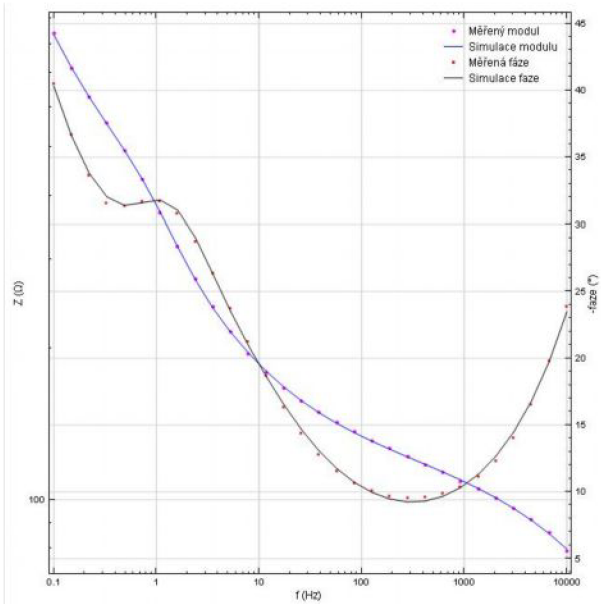
Obr.66: LSV 1500ot bubláno H₂



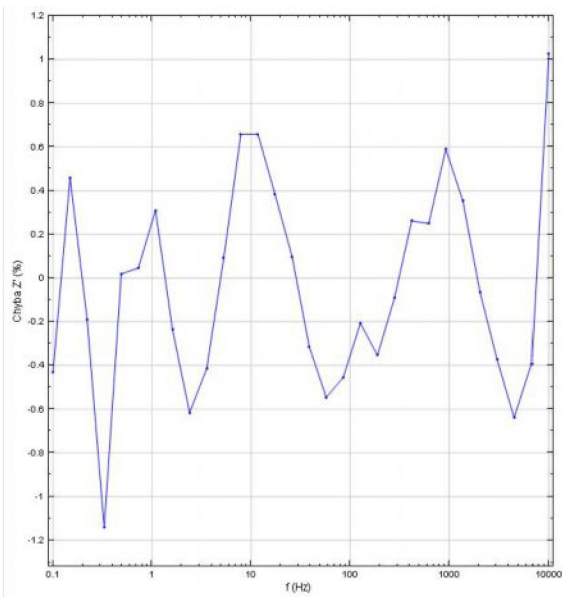
Obr.67: LSV 1500ot bubláno H₂+časová osa



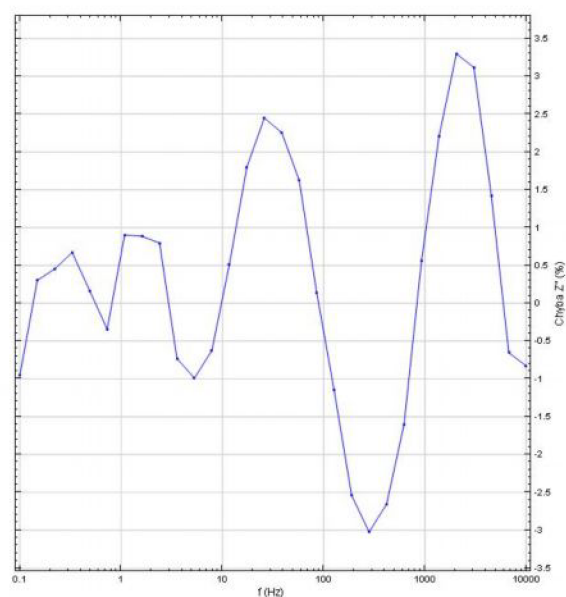
Obr.68: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V+H₂ porovnání se simulací



Obr.69: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ porovnání změn modulu a fáze



Obr.70: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ chyba Z'



Obr.71: Impedanční spektroskopie 1500ot -0,3V +H₂ chyba Z''

Tab. 12 : Naměřené hodnoty EIS CHEZACABR A mletý 20% H₂PtCl₆ +FUMASEP ionomer 1500ot+H₂

| Číslo kroku | f [Hz] | Z' [Ω] | $-Z''$ [Ω] | Z [Ω] | $-\varphi$ [$^\circ$] |
|-------------|-----------|-------------------|---------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 10000,000 | 72,489 | 32,095 | 79.2762 | 23,882 |
| 2 | 6723,400 | 80,921 | 29,130 | 86.0045 | 19,798 |
| 3 | 4520,400 | 87,749 | 25,961 | 91.5085 | 16,481 |
| 4 | 3039,200 | 93,435 | 23,328 | 96.3031 | 14,019 |
| 5 | 2043,400 | 98,466 | 21,451 | 100.776 | 12,290 |
| 6 | 1373,800 | 102,880 | 20,228 | 104.85 | 11,124 |
| 7 | 923,670 | 107,081 | 19,526 | 108.846 | 10,334 |
| 8 | 621,020 | 111,648 | 19,385 | 113.319 | 9,850 |
| 9 | 417,530 | 115,697 | 19,553 | 117.337 | 9,592 |
| 10 | 280,720 | 120,163 | 20,173 | 121.844 | 9,530 |
| 11 | 188,740 | 124,666 | 21,260 | 126.466 | 9,678 |
| 12 | 126,900 | 128,915 | 22,841 | 130.923 | 10,047 |
| 13 | 85,317 | 134,071 | 25,204 | 136.42 | 10,647 |
| 14 | 57,362 | 139,587 | 28,395 | 142.446 | 11,498 |
| 15 | 38,566 | 145,397 | 32,889 | 149.07 | 12,746 |
| 16 | 25,929 | 151,917 | 38,853 | 156.807 | 14,346 |
| 17 | 17,433 | 159,886 | 46,834 | 166.604 | 16,326 |
| 18 | 11,721 | 169,495 | 57,298 | 178.918 | 18,678 |
| 19 | 7,881 | 181,532 | 70,408 | 194.708 | 21,199 |
| 20 | 5,298 | 196,995 | 86,548 | 215.169 | 23,718 |
| 21 | 3,562 | 215,954 | 107,012 | 241.013 | 26,360 |
| 22 | 2,395 | 240,424 | 131,579 | 274.075 | 28,691 |
| 23 | 1,610 | 272,829 | 162,422 | 317.516 | 30,766 |
| 24 | 1,083 | 315,260 | 194,389 | 370.373 | 31,658 |
| 25 | 0,728 | 367,348 | 226,840 | 431.742 | 31,696 |
| 26 | 0,489 | 419,736 | 255,773 | 491.526 | 31,357 |
| 27 | 0,329 | 476,048 | 292,560 | 558.76 | 31,573 |
| 28 | 0,221 | 522,838 | 347,778 | 627.941 | 33,631 |
| 29 | 0,149 | 573,846 | 426,910 | 715.228 | 36,647 |
| 30 | 0,100 | 639,154 | 545,282 | 840.148 | 40,469 |

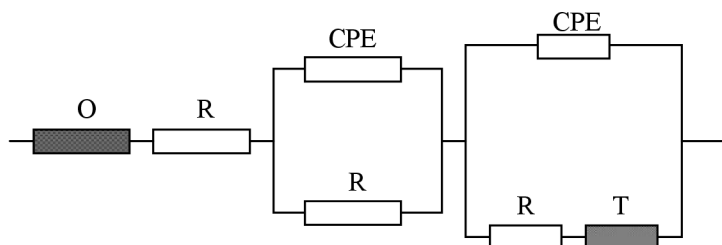
Nejvyšší naměřená vodivost elektrodové hmoty odečteno z grafu

Tab. 13 : Hodnoty simulace EIS CHEZACABR A mletý 20% H₂PtCl₆+ FUMASEP ionomer 1500ot+H₂

| Z' [Ω] | -Z'' [Ω] | Chyba Z' [%] | Chyba Z'' [%] | Z [Ω] | -φ [°] | f [Hz] | x ² | Obvod |
|---------|----------|--------------|---------------|---------|--------|-----------|----------------|-----------------|
| 73,234 | 31,829 | 1,028 | -0,829 | 79,852 | 23,491 | 10000,000 | 0,0010397 | [OR(QR)(Q[RT])] |
| 80,602 | 28,939 | -0,395 | -0,655 | 85,639 | 19,750 | 6723,400 | | |
| 87,188 | 26,330 | -0,640 | 1,423 | 91,077 | 16,804 | 4520,400 | | |
| 93,088 | 24,055 | -0,372 | 3,116 | 96,146 | 14,489 | 3039,200 | | |
| 98,404 | 22,158 | -0,064 | 3,298 | 100,867 | 12,690 | 2043,400 | | |
| 103,243 | 20,674 | 0,352 | 2,204 | 105,292 | 11,323 | 1373,800 | | |
| 107,713 | 19,635 | 0,590 | 0,558 | 109,487 | 10,331 | 923,670 | | |
| 111,926 | 19,075 | 0,249 | -1,602 | 113,540 | 9,671 | 621,020 | | |
| 116,000 | 19,034 | 0,262 | -2,655 | 117,551 | 9,318 | 417,530 | | |
| 120,055 | 19,563 | -0,090 | -3,024 | 121,638 | 9,255 | 280,720 | | |
| 124,225 | 20,720 | -0,354 | -2,539 | 125,942 | 9,470 | 188,740 | | |
| 128,648 | 22,578 | -0,207 | -1,151 | 130,615 | 9,954 | 126,900 | | |
| 133,462 | 25,239 | -0,454 | 0,140 | 135,828 | 10,709 | 85,317 | | |
| 138,825 | 28,856 | -0,546 | 1,623 | 141,792 | 11,742 | 57,362 | | |
| 144,942 | 33,630 | -0,313 | 2,253 | 148,792 | 13,063 | 38,566 | | |
| 152,066 | 39,804 | 0,098 | 2,450 | 157,189 | 14,669 | 25,929 | | |
| 160,499 | 47,677 | 0,383 | 1,801 | 167,431 | 16,544 | 17,433 | | |
| 170,611 | 57,592 | 0,659 | 0,513 | 180,070 | 18,653 | 11,721 | | |
| 182,728 | 69,970 | 0,658 | -0,622 | 195,666 | 20,953 | 7,881 | | |
| 197,175 | 85,691 | 0,091 | -0,990 | 214,990 | 23,490 | 5,298 | | |
| 215,058 | 106,228 | -0,415 | -0,732 | 239,864 | 26,287 | 3,562 | | |
| 238,943 | 132,626 | -0,616 | 0,795 | 273,283 | 29,033 | 2,395 | | |
| 272,181 | 163,860 | -0,237 | 0,885 | 317,698 | 31,049 | 1,610 | | |
| 316,237 | 196,145 | 0,310 | 0,903 | 372,127 | 31,809 | 1,083 | | |
| 367,516 | 226,063 | 0,046 | -0,343 | 431,477 | 31,596 | 0,728 | | |
| 419,816 | 256,201 | 0,019 | 0,167 | 491,817 | 31,394 | 0,489 | | |
| 470,612 | 294,523 | -1,142 | 0,671 | 555,175 | 32,040 | 0,329 | | |
| 521,849 | 349,355 | -0,189 | 0,453 | 627,993 | 33,801 | 0,221 | | |
| 576,478 | 428,202 | 0,459 | 0,303 | 718,111 | 36,605 | 0,149 | | |
| 636,395 | 540,095 | -0,432 | -0,951 | 834,686 | 40,321 | 0,100 | | |

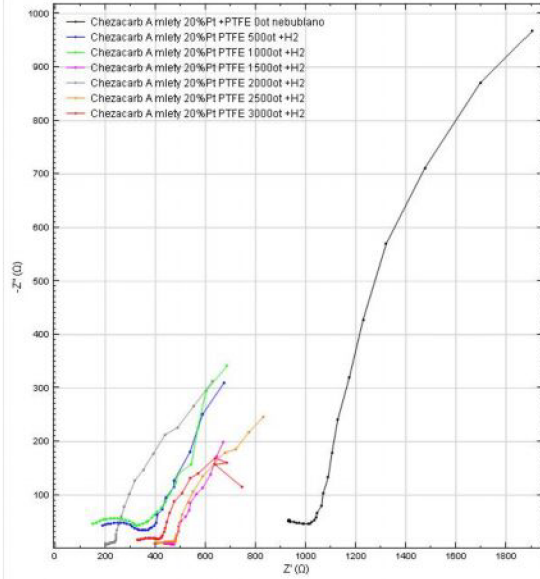
■ Nejvyšší celková chyba simulace
■ Nejmenší celková chyba simulace

Q – CPE

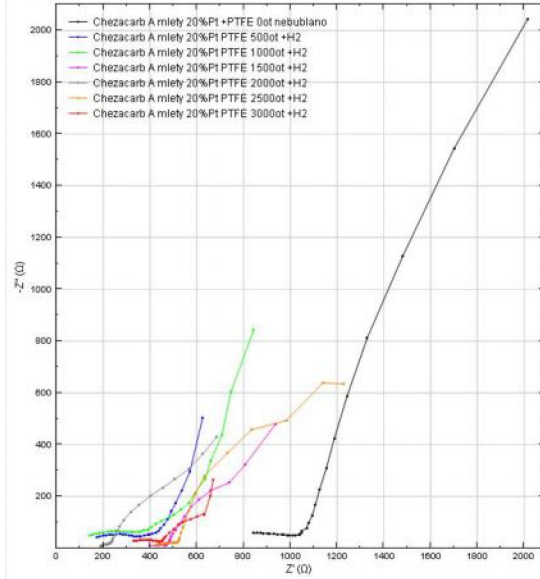


Obr.72: Zapojení náhradního obvodu

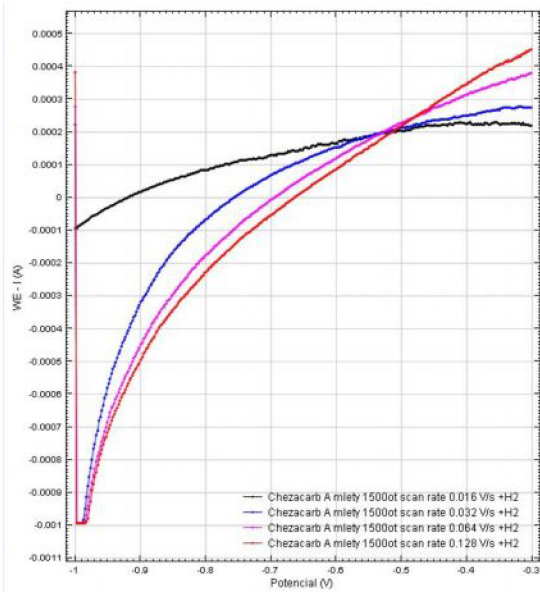
Vzorek č:VI – CHEZACARB A mletý 20% H_2PtCl_6 +PTFE



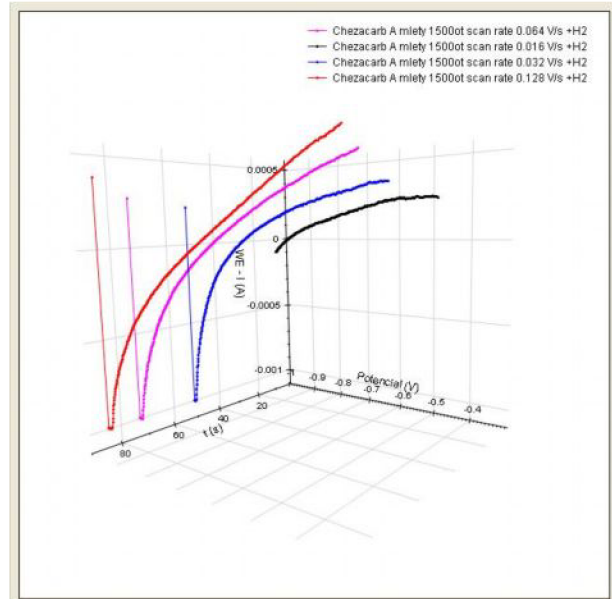
Obr.73: Impedanční spektroskopie pro -1V



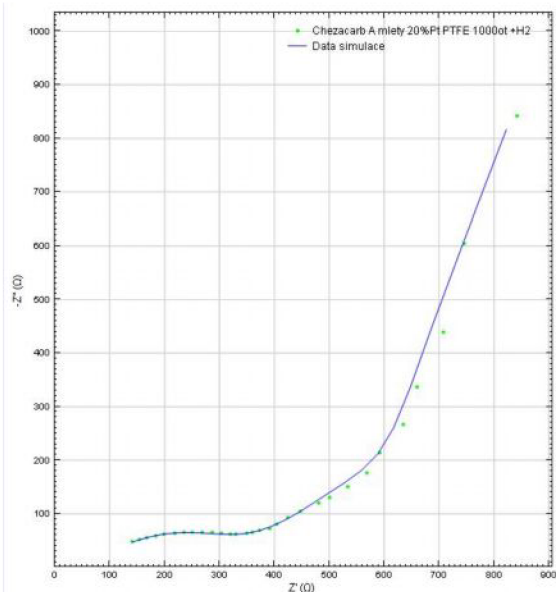
Obr.74: Impedanční spektroskopie pro -0,3V



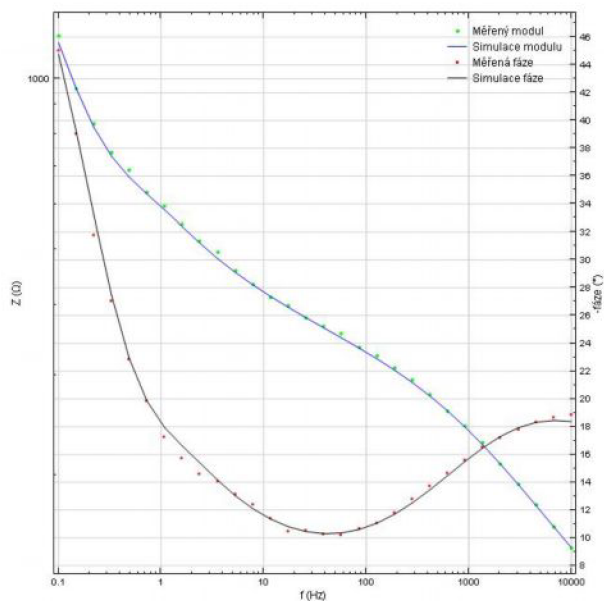
Obr.75: LSV 1500ot bubláno H_2



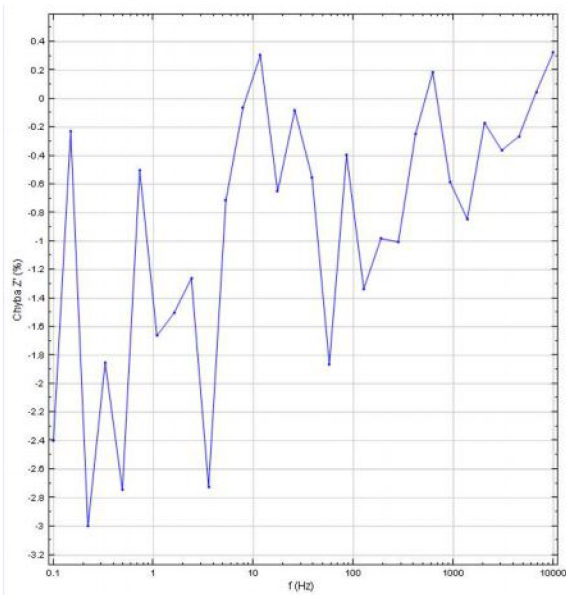
Obr.76: LSV 1500ot bubláno H_2 + časová osa



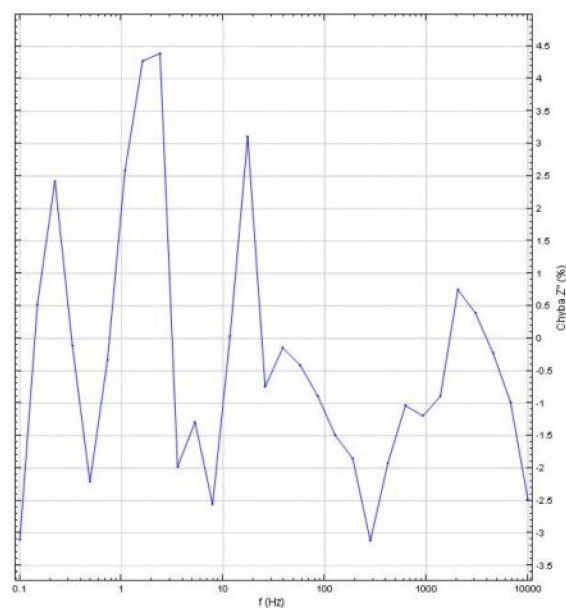
Obr.77: Impedanční spektroskopie 1000ot -0,3V+H₂ porovnání se simulací



Obr.78: Impedanční spektroskopie 1000ot -0,3V +H₂ porovnání změn modulu a fáze



Obr.79: Impedanční spektroskopie 1000ot -0,3V +H₂ chyba Z'



Obr.80: Impedanční spektroskopie 1000ot -0,3V +H₂ chyba Z''

Tab. 14 : Naměřené hodnoty EIS CHEZACABR A mletý 20% H₂PtCl₆+PTFE 1000ot+H₂

| Číslo kroku | f [Hz] | Z' [Ω] | $-Z''$ [Ω] | Z [Ω] | $-\varphi$ [$^\circ$] |
|-------------|-----------|-------------------|---------------------|------------------|-------------------------|
| 1 | 10000,000 | 140,614 | 48,058 | 148,600 | 18,869 |
| 2 | 6723,400 | 153,531 | 51,762 | 162,022 | 18,631 |
| 3 | 4520,400 | 167,991 | 55,572 | 176,945 | 18,304 |
| 4 | 3039,200 | 183,492 | 58,923 | 192,720 | 17,803 |
| 5 | 2043,400 | 199,561 | 61,618 | 208,857 | 17,159 |
| 6 | 1373,800 | 218,229 | 64,604 | 227,591 | 16,491 |
| 7 | 923,670 | 235,241 | 65,714 | 244,247 | 15,608 |
| 8 | 621,020 | 250,780 | 65,567 | 259,210 | 14,652 |
| 9 | 417,530 | 268,837 | 65,425 | 276,684 | 13,678 |
| 10 | 280,720 | 287,313 | 65,144 | 294,606 | 12,775 |
| 11 | 188,740 | 302,926 | 63,279 | 309,465 | 11,799 |
| 12 | 126,900 | 319,105 | 62,443 | 325,157 | 11,072 |
| 13 | 85,317 | 330,612 | 62,181 | 336,409 | 10,652 |
| 14 | 57,362 | 350,101 | 62,987 | 355,722 | 10,199 |
| 15 | 38,566 | 359,958 | 65,123 | 365,801 | 10,255 |
| 16 | 25,929 | 373,110 | 69,259 | 379,483 | 10,516 |
| 17 | 17,433 | 390,989 | 71,860 | 397,538 | 10,414 |
| 18 | 11,721 | 404,051 | 81,296 | 412,148 | 11,376 |
| 19 | 7,881 | 423,989 | 93,132 | 434,097 | 12,389 |
| 20 | 5,298 | 447,474 | 104,119 | 459,428 | 13,099 |
| 21 | 3,562 | 480,791 | 120,354 | 495,625 | 14,054 |
| 22 | 2,395 | 501,340 | 130,574 | 518,065 | 14,598 |
| 23 | 1,610 | 534,117 | 150,513 | 554,919 | 15,738 |
| 24 | 1,083 | 567,744 | 176,194 | 594,455 | 17,241 |
| 25 | 0,728 | 591,784 | 213,300 | 629,051 | 19,821 |
| 26 | 0,489 | 634,820 | 266,901 | 688,645 | 22,804 |
| 27 | 0,329 | 659,785 | 336,932 | 740,837 | 27,052 |
| 28 | 0,221 | 708,249 | 438,960 | 833,248 | 31,790 |
| 29 | 0,149 | 746,287 | 604,539 | 960,423 | 39,010 |
| 30 | 0,100 | 842,706 | 842,600 | 1191,690 | 44,996 |

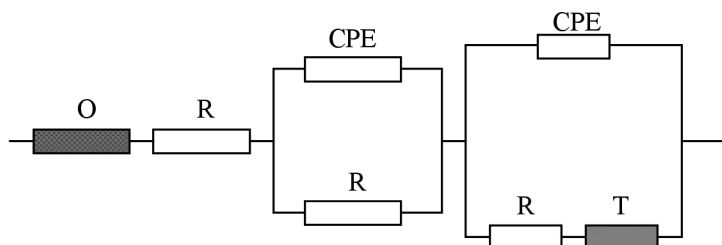
Nejvyšší naměřená vodivost elektrodové hmoty odečteno z grafu

Tab. 15 : Hodnoty simulace EIS CHEZACABR A mletý 20% H₂PtCl₆+PTFE 1000ot+H₂

| Z' [Ω] | -Z'' [Ω] | Chyba Z' [%] | Chyba Z'' [%] | Z [Ω] | -φ [°] | f [Hz] | x ² | Obvod |
|---------|----------|--------------|---------------|----------|--------|-----------|----------------|-----------------|
| 141,075 | 46,862 | 0,328 | -2,488 | 148,655 | 18,376 | 10000,000 | 0.0055026 | [OR(QR)(Q[RT])] |
| 153,605 | 51,254 | 0,048 | -0,981 | 161,930 | 18,453 | 6723,400 | | |
| 167,548 | 55,449 | -0,264 | -0,221 | 176,485 | 18,312 | 4520,400 | | |
| 182,828 | 59,153 | -0,362 | 0,390 | 192,159 | 17,929 | 3039,200 | | |
| 199,224 | 62,081 | -0,169 | 0,751 | 208,672 | 17,308 | 2043,400 | | |
| 216,385 | 64,028 | -0,845 | -0,891 | 225,659 | 16,483 | 1373,800 | | |
| 233,872 | 64,929 | -0,582 | -1,195 | 242,718 | 15,516 | 923,670 | | |
| 251,252 | 64,889 | 0,188 | -1,034 | 259,496 | 14,481 | 621,020 | | |
| 268,172 | 64,167 | -0,247 | -1,924 | 275,742 | 13,456 | 417,530 | | |
| 284,423 | 63,112 | -1,006 | -3,118 | 291,341 | 12,511 | 280,720 | | |
| 299,954 | 62,108 | -0,981 | -1,852 | 306,316 | 11,698 | 188,740 | | |
| 314,850 | 61,510 | -1,333 | -1,493 | 320,803 | 11,054 | 126,900 | | |
| 329,307 | 61,630 | -0,395 | -0,886 | 335,024 | 10,600 | 85,317 | | |
| 343,578 | 62,728 | -1,863 | -0,412 | 349,257 | 10,347 | 57,362 | | |
| 357,968 | 65,028 | -0,553 | -0,146 | 363,826 | 10,296 | 38,566 | | |
| 372,805 | 68,742 | -0,082 | -0,746 | 379,090 | 10,448 | 25,929 | | |
| 388,447 | 74,091 | -0,650 | 3,105 | 395,450 | 10,799 | 17,433 | | |
| 405,281 | 81,326 | 0,305 | 0,038 | 413,360 | 11,347 | 11,721 | | |
| 423,735 | 90,748 | -0,060 | -2,559 | 433,344 | 12,088 | 7,881 | | |
| 444,276 | 102,777 | -0,715 | -1,289 | 456,009 | 13,026 | 5,298 | | |
| 467,677 | 117,975 | -2,728 | -1,977 | 482,327 | 14,158 | 3,562 | | |
| 495,023 | 136,308 | -1,260 | 4,391 | 513,447 | 15,395 | 2,395 | | |
| 526,095 | 156,944 | -1,502 | 4,273 | 549,005 | 16,611 | 1,610 | | |
| 558,296 | 180,752 | -1,664 | 2,587 | 586,827 | 17,940 | 1,083 | | |
| 588,832 | 212,606 | -0,499 | -0,325 | 626,039 | 19,853 | 0,728 | | |
| 617,399 | 260,999 | -2,744 | -2,211 | 670,300 | 22,916 | 0,489 | | |
| 647,570 | 336,537 | -1,851 | -0,117 | 729,798 | 27,461 | 0,329 | | |
| 687,000 | 449,608 | -3,000 | 2,426 | 821,046 | 33,203 | 0,221 | | |
| 744,595 | 607,710 | -0,227 | 0,524 | 961,110 | 39,220 | 0,149 | | |
| 822,486 | 816,441 | -2,399 | -3,105 | 1158,900 | 44,789 | 0,100 | | |

■ Nejvyšší celková chyba simulace
■ Nejmenší celková chyba simulace

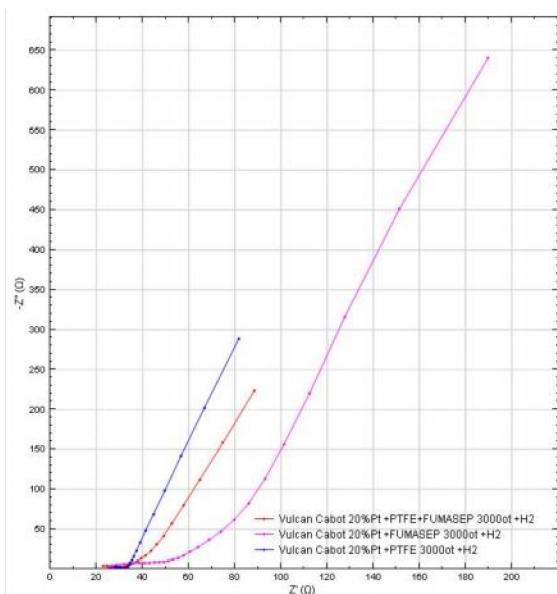
Q – CPE



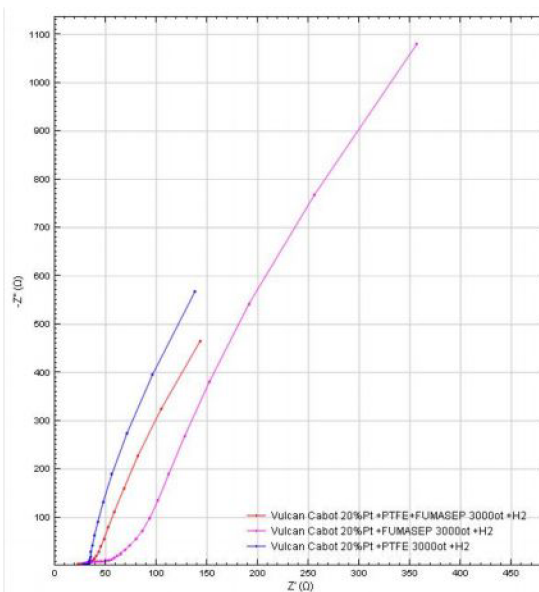
Obr.81: Zapojení náhradního obvodu

Porovnání vzorků

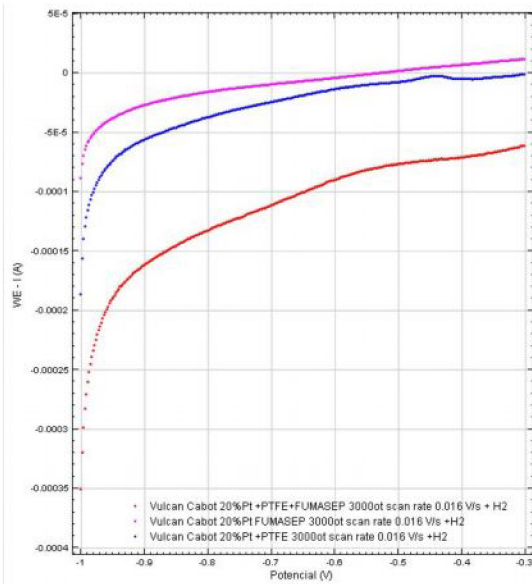
Zhodnocení : Veškeré směsi materiálů zakápnuté na elektrodu byly měřeny impedanční spektroskopií a voltametrií s lineárním skenem. Tyto dvě měřicí metody byly vybrány z důvodu určení důležitých vlastností pro palivový článek, co nejvyšší vodivost elektrodové hmoty a rychlost oxidace vodíku. Metoda impedanční spektroskopie byla prováděna při hodnotách potenciálu -1 a -0,3 V. Nejvyšších vodivosti při obou potenciálech dosahovaly elektrodové hmoty s použitým uhlíkem typu Vulcan Cabot, nejbližše jejich hodnotám vodivosti ze skupiny elektrodových hmot využívajících Chezacarb A byl vzorek zakápnutý fumasepem viz Obr.90: a Obr.91:. Dále byly prováděny simulace průběhů impedance u jednotlivých vzorků elektrodových hmot pomocí náhradního obvodu. Nejmenší hodnoty odchylky průběhu impedance náhradního obvodu od naměřeného se povedlo dosáhnout u vzorku Chezacarb A mletý 20% H_2PtCl_6 smíchaným s PTFE a zakápnutým fumasepem viz Tab. 11 :, Obr.61: a Obr.62:. Metoda voltametrie s lineárním skenem byla prováděna pro různé hodnoty otáček elektrody stejně jako impedanční spektroskopie. Díky zvyšování hodnoty otáček dochází k růstu hodnoty difúze reakční směsi k elektrodě a můžeme tedy řízenou difúzi přesně stanovit hodnotu kinetického proudu. Obdobně jako otáčky byla zvyšována i hodnota scan rate to má za následek růst proudu urychlením elektrodové reakce viz Obr.30:, Obr.31:. Při celkovém srovnání rychlostí vývinu všech elektrodových hmot se nejvíce blížily čisté platinové elektrodě vzorky elektrodových hmot Chezacarbu A viz.Obr.93:. Pomocí metody voltametrie s lineárním skenem se dá dále získat pomocí obrácené hodnoty proudové hustoty vynesené do Levich-Kouteckého grafu hodnota kinetického proudu. Z takto získaných hodnot kinetického proudu lze pomocí Tafelova grafu určit rychlost reakce hmoty na proudové požadavky. Tyto dvě procedury se již neprováděly.



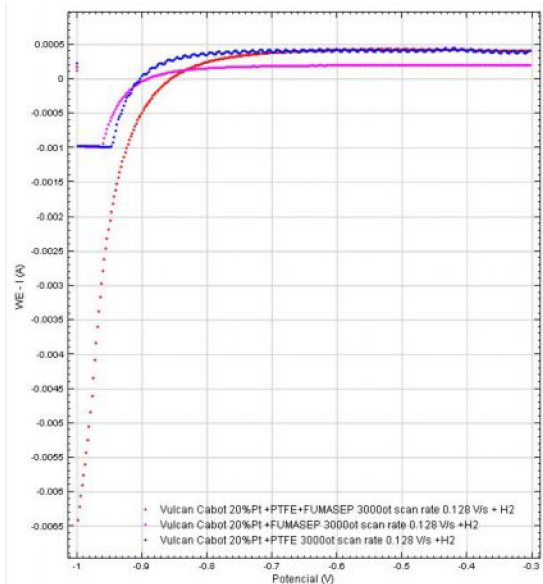
Obr.82: Impedanční spektroskopie porovnání vzorku Vulcan cabot 3000ot+ H_2 -1V



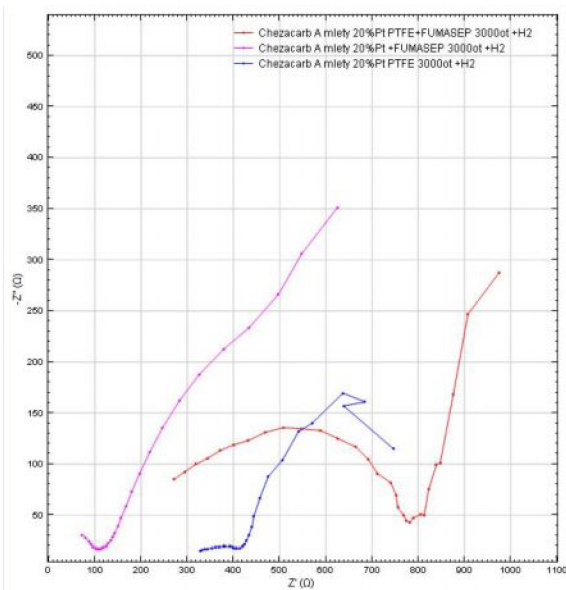
Obr.83: Impedanční spektroskopie porovnání vzorku Vulcan cabot 3000ot+ H_2 -0,3V



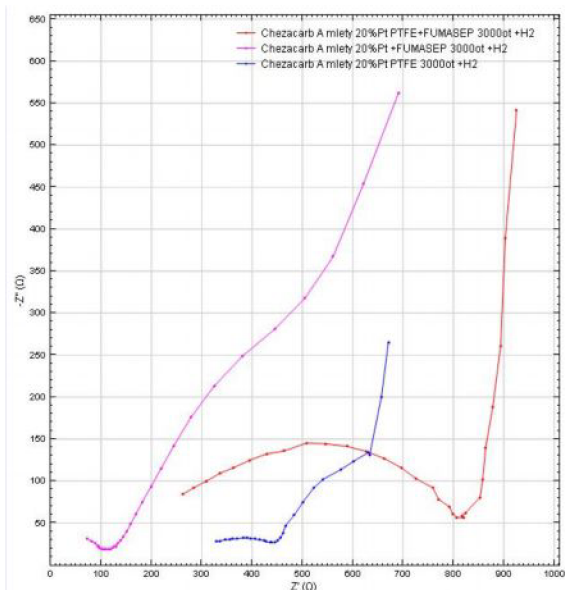
Obr.84:LSV porovnání vzorku Vulcan cabot 3000ot +H₂ scan rate 0,016



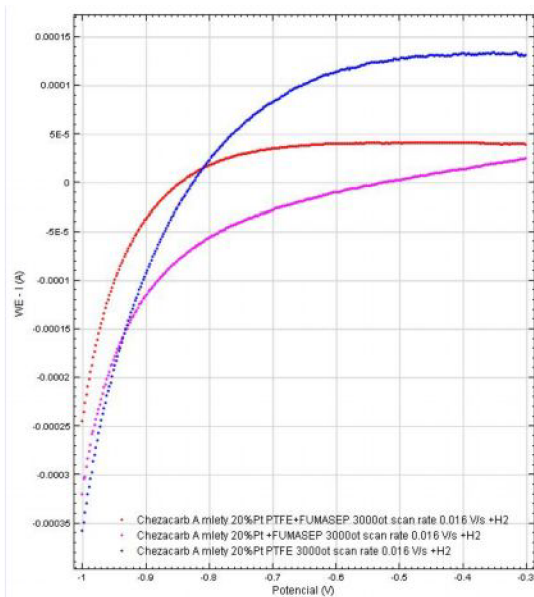
Obr.85:LSV porovnání vzorku Vulcan cabot 3000ot +H₂ scan rate 0,128



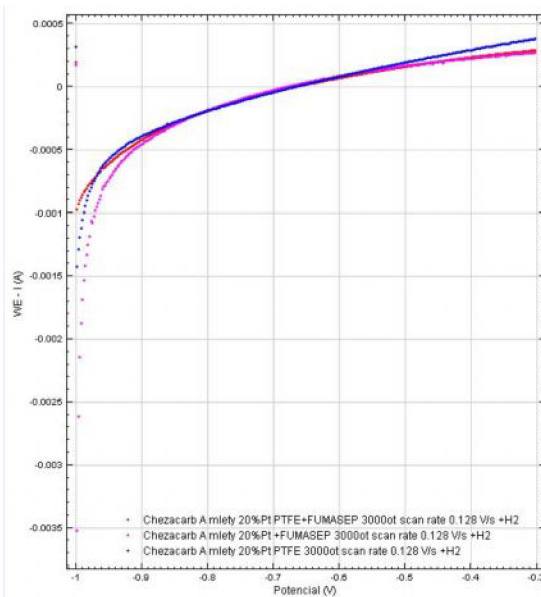
Obr.86: Impedanční spektroskopie porovnání vzorků Chezacarb A mlety 3000ot+H₂ -1V



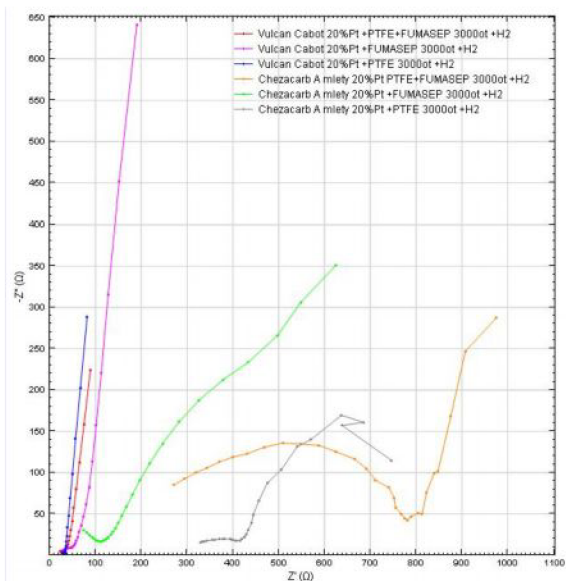
Obr.87: Impedanční spektroskopie porovnání vzorků Chezacarb A mlety 3000ot+H₂ -0,3V



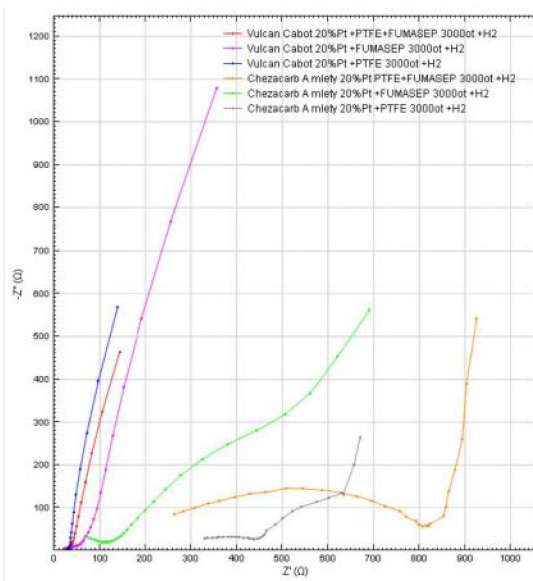
Obr.88: LSV porovnání vzorku Chezacarb A mlety 3000ot +H₂ scan rate 0,016



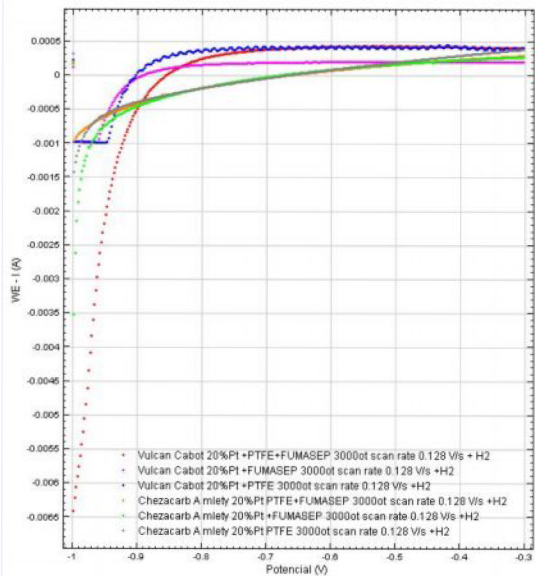
Obr.89: LSV porovnání vzorku Chezacarb A mlety 3000ot +H₂ scan rate 0,128



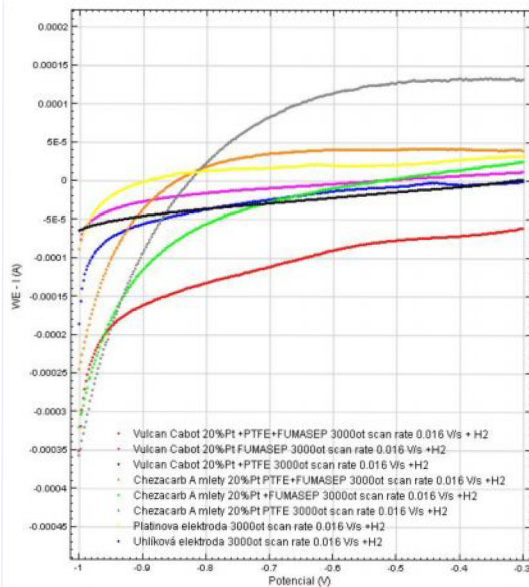
Obr.90: Impedanční spektroskopie porovnání všech vzorků 3000ot +H₂ -1V



Obr.91: Impedanční spektroskopie porovnání všech vzorků 3000ot +H₂ -0,3V



Obr.92:LSV porovnání všech vzorku 3000ot+H₂ scan rate 0,128



Obr.93:LSV porovnání všech vzorků s platinovou a uhlíkovou elektrodou 3000ot +H₂ scan rate 0,016

3.4 Příprava MEA struktury

Byli vystříženy čtyři čtverce uhlíkové tkaniny o rozměrech 3x3 cm, na všechny tyto čtverce bylo nanášeno pomocí airbrushové pistole vždy z jedné strany 600 µl ionomeru rozmíchaného v 1200 µl vody, po nanášení se nechala tkanina asi 30 minut důkladně vyschnout. Dále bylo odebráno 100 mg směsi ze vzorků 1.Vulcan XC72R 20%Pt a 2.Vulcan XC72R 20%Pt a rozmícháno ve 2400 µl vody a 1200 µl isopropilalkoholu. Takto vzniklá emulze byla nanášena na plochu 2x2 cm pomocí airbrushové pistole na ionomerem pokrytou stranu uhlíkové tkaniny, po tomto nanášení se nechala tkanina opět důkladně proschnout.

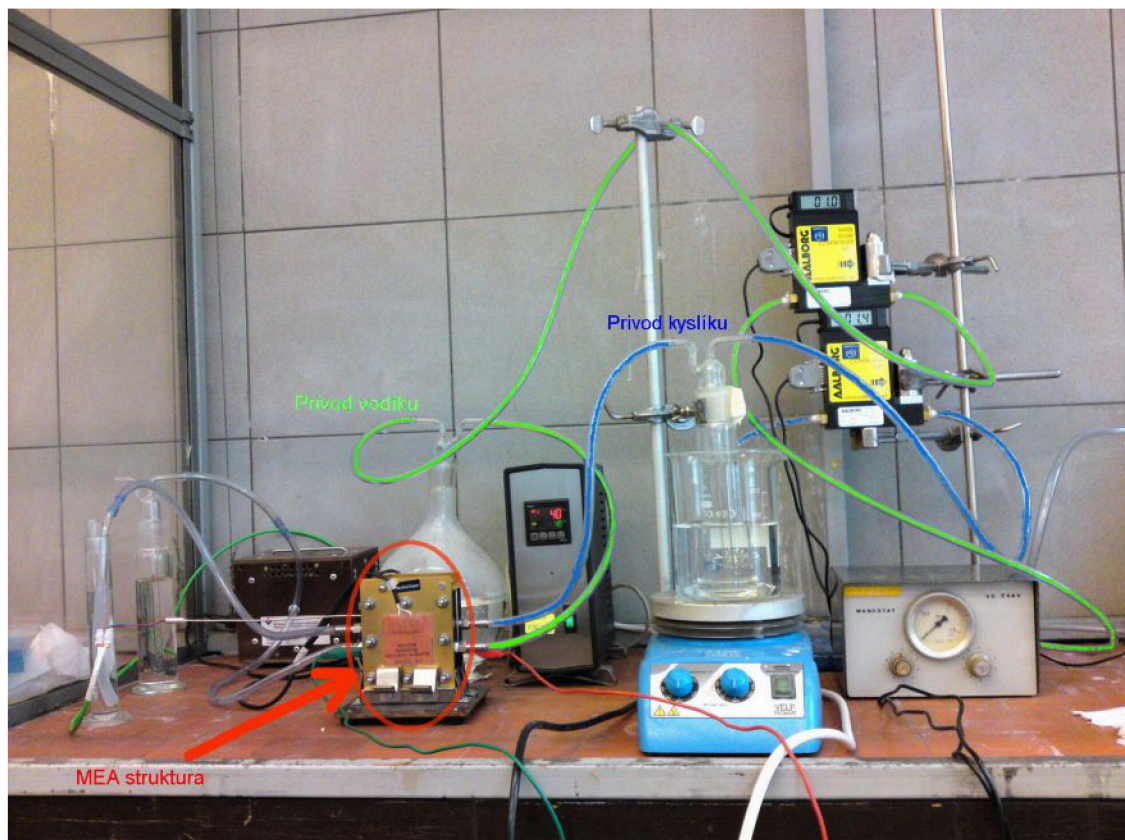
Tab. 16 : Seznam a označení jednotlivých uhlíkových čtverců

| Označení čtverce | Čistá hmotnost čtverce [mg] | Hmotnost čtverce po nanášení IONOMERU [mg] | Typ uhlíkové směsi | Hmotnost po nanášení uhlíkové směsi [mg] | Čistá hmotnost uhlíkové směsi [mg] |
|------------------|-----------------------------|--|------------------------|--|------------------------------------|
| V15 | 103 | 104 | Vulcan XC72R 20%Pt č.1 | 122 | 18 |
| V10 | 103 | 104 | Vulcan XC72R 20%Pt č.1 | 120 | 16 |
| V5 | 108 | 109 | Vulcan XC72R 20%Pt č.2 | 127 | 18 |
| 11 | 106 | 107 | Vulcan XC72R 20%Pt č.2 | 127 | 20 |
| B20 | 108 | | Vulcan XC72R 20%Pt č.1 | 129 | 21 |
| B15 | 109 | | Vulcan XC72R 20%Pt č.1 | 128 | 19 |
| 12 | 105 | | Chezacarb A 20%Pt | 123 | 18 |
| 13 | 103 | | Chezacarb A 20%Pt | 124 | 21 |
| 10 | 107 | | Chezacarb B 20%Pt | 127 | 20 |
| V20 | 104 | | Chezacarb B 20%Pt | 121 | 17 |
| 14 | 106 | | Chezacarb B 5%Pt | 126 | 20 |
| 15 | 105 | | Chezacarb B 5%Pt | 124 | 19 |

Takto připravené tkaniny byly nalisovány na alkalickou membránu FUMASEP, vždy nanášenou stranou k membráně. Pro zvýšení pevnosti uchycení tkaniny na membránu bylo na okraj tkaniny nanášeno nepatrné množství PTFE. Teplota desek při lisování byla nastavená na 80°C, doba lisování byla 10 minut při tlaku 400kg. Čtverce označené V15 a V10 byly nalisovány na membránu a čtverce s označením V5 a 11 byly nalisovány na další membránu, díky čemuž využívá jedna membrána uhlíkovou směs vzorku číslo 1. a další membrána vzorku číslo 2. Obdobným způsobem byly nanášeny vzorky Vulcan XC72R 20%Pt č.1 na tkaniny označené B20 a B15, Chezacarb A mletý 20%Pt na tkaniny označené 12 a 13, Chezacarb B mletý 20%Pt na tkaniny označené 10 a V20 a Chezacarb B mletý 5%Pt na tkaniny označené 14 a 15. Tyto tkaniny již nebyly nanášeny ionomerem a byly nalisovány na Nafionové membrány.(viz Tab. 16 :)

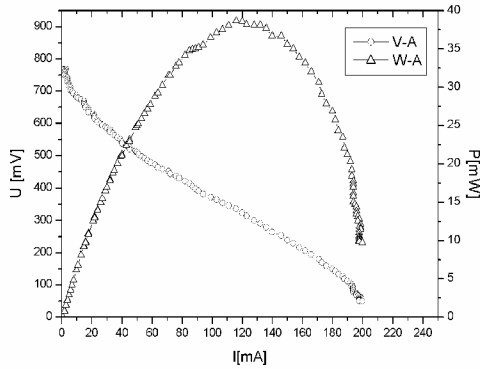


Obr.94:Membrána s nalisovanými elektrodami

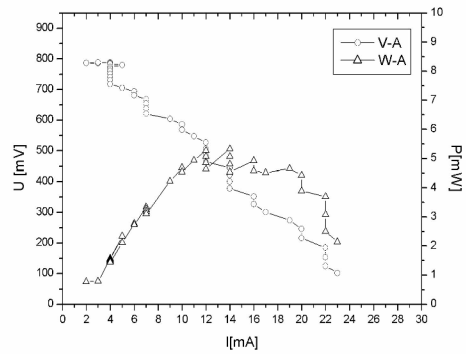


Obr.95:Sestava zapojeného palivového článku

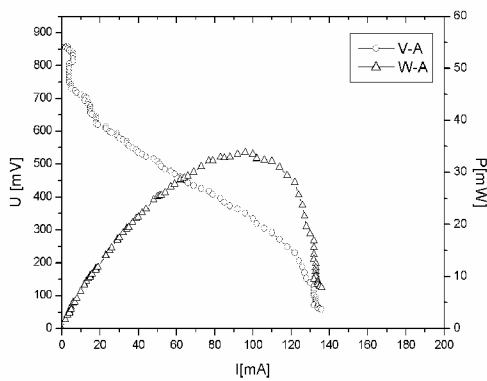
➤ **Měření na Nafionové membráně**



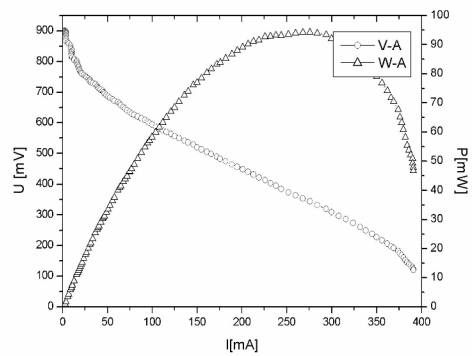
Obr.96: Chezacarb A 20%Pt



Obr.97: Chezacarb B 5%Pt



Obr.98: Chezacarb B 20%



Obr.99: Vulcan XC72R 20%

Tab. 17 : Tabulka naměřených hodnot a přepočít na gram

| Druh uhlíku | I_{Pmax} [A] | U_{Pmax} [V] | P_{max} [mW] | m [g] | I_{hmota} [A/g] | U_{hmota} [V/g] | P_{hmota} [mW/g] |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|---------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Chezacarb A 20%Pt | 0,118 | 0,320 | 37,760 | 0,039 | 3,026 | 8,205 | 968,205 |
| Chezacarb B 5%Pt | 0,014 | 0,398 | 5,586 | 0,037 | 0,378 | 10,757 | 150,973 |
| Chezacarb B 20%Pt | 0,098 | 0,349 | 34,202 | 0,039 | 2,513 | 8,949 | 876,974 |
| Vulcan XC72R 20%Pt | 0,276 | 0,348 | 96,048 | 0,040 | 6,900 | 8,700 | 2401,200 |

Zhodnocení : Ze všech čtyř měřených vzorků dosáhl nejlepších výsledků vzorek Vulcan XC72R, se kterým bylo dosaženo výkonu 96,048 mW a přepočteno na hmotu 2401,2 mW. Nejhůře dopadl vzorek Chezacarb B s 5% H_2PtCl_6 dosahující výkonu 5,586 mW přepočteno na plochu 150,973 mW.

4 Závěr

Z práce je patrný jasný rozvoj využití palivových článků. V posledních letech se jejich možné použití v komerční sféře jeví jako čím dál více uskutečnitelné. V oblasti mobilních zařízení je nejpokročilejší firma Toshiba, jejíž mobilní telefony jsou takřka připraveny pro běžné použití. Hlavní rozvoj těchto technologií lze předpokládat zejména na asijských trzích. V automobilovém průmyslu jednoznačně dominuje firma Honda, která již vyrábí komerční malosériové vozidlo FXC Clarity poháněné palivovými články. Do několika let by tuto technologii a data získaná z tohoto vozu chtěla využít pro stavbu masově vyráběného automobilu.

Při vytváření materiálů na elektrody bylo zjištěno, že použití nedehydrované kyseliny H_2PtCl_6 je neefektivní z důvodu nedostatečného zachycení platiny na uhlíkový materiál. Po tomto zjištění jsem přešel na použití kyseliny v pevné formě. Při vysokoteplotní deponaci na uhlíkový materiál dochází při promíchání v nedostatečném množství vody k zachycování platiny na misku. Množství vody a isopropylalkoholu použité na promíchání směsi se musí vždy odhadnout podle druhu uhlíkového materiálu a jeho hmotnosti, je to do jisté míry věcí zkušenosti. Dva z takto vytvořených materiálů byly využity pro měření na rotační diskové elektrodě, kde byly podrobeny měření metodou impedanční spektroskopie a voltametrii s lineárním skenem. Pomocí těchto metod byla zkoumána velikost vodivosti elektrodových materiálů a rychlost vývinu vodíku, která probíhá podle mechanismu Tafel-Volmerova nebo Heyrovského-Volmerova. Nejvyšší vodivosti při měření impedanční spektroskopie dosáhly vzorky vytvořené z uhlíku Cabot Vulkan pro obě hodnoty potenciálu tedy $-1V$ a $-0,3V$. Ze skupiny elektrodových hmot vytvořených z uhlíku Chezacarb A se nejvíce blížil jejich vodivosti vzorek zakápnutý ionomerem viz Obr.90:. Veškeré vzorky byly při měření bublány vodíkem při různých rychlostech otáček vyjma 0ot a u voltametrie se zaraz zvyšovala hodnotou scan rate, což má za následek zvyšování proudu. Při srovnání rychlostí vývinu byly vzorky porovnány s platinovou elektrodou, té se nejvíce blížily elektrodové materiály vyrobené z Chezacarbu A.

Další náplní mé práce bylo sestavení MEA struktury a proměření vytvořených elektrodových materiálů v články. Pro toto měření jsem využil uhlíky Vulcan XC72R, Chezacarb B a Chezacarb A měřené na rotační diskové elektrodě, který by díky dobré rychlosti vývinu a nemalé vodivosti měl dosahovat dobré hodnoty výkonu. Veškeré tyto elektrodové směsi byly naneseny na membránu typu Nafion. Nejvyšší výkon přepočtený na gram aktivní hmoty byl naměřen vzorku Vulcan XC72R, oproti vzorku měřenému na rotační diskové elektrodě byl jeho výkon více než dvojnásobný. U vzorku Chezacarb B který byl měřen s 20% a 5% H_2PtCl_6 bylo zjištěno, že při čtyřnásobném zvýšení množství platiny došlo k zhruba šestnásobnému zvýšení výkonu na gram elektrodové hmoty. V dalším kroku mé práce jsem nalisoval elektrodový materiál Vulcan XC72R na alkalickou membránu Fumasep, k proměření tohoto vzorku již nedošlo.

Jako další postup mé práce bych navrhoval vytvoření více vzorků z různými typy uhlíku a různým obsahem H_2PtCl_6 pro rozšíření možností jejich vzájemného porovnání. Tyto vzorky bych také nanesl na alkalickou membránu pro porovnání výsledků mezi membránou alkalického a kyselého typu. Na alkalické membrány bych se dále pokusil nanést jiné druhy katalyzátorů než platinu, pro ověření možnosti její náhrady za levnější materiál.

5 Použitá literatura

- [1] HORÁK, B., KOZIOREK, J., KOPŘIVA, M., PAPOUŠEK, M., SLANINA, Z. *Studie pohonu mobilního prostředku s palivovým článkem* Ostrava: Technická univerzita Ostrava, 2005.
- [2] KOTEK, Luboš. *Skladování vodíku : přehled metod* [online]. 2005 , 08. 03. 2006 [cit. 2008-10-17]. Dostupný z WWW: <<http://vodik.czweb.org/view.php?cisloclanku=2006030801>>.
- [3] L. BUSBY, Rebecca. *Hydrogen and Fuel Cells* . [s.l.] : [s.n.], 2005. 445 s.
- [4] VAVERKA , Lukáš . *Honda FCX Clarity : Budoucnost patří vodíku* [online]. 1997-2009 , 25. 07. 2008 [cit. 2008-11-25]. Dostupný z WWW: <<http://magazin.auto.cz/predstavujeme/honda-fcx-clarity-budoucnost-patri-vodiku.html>>.
- [5] VAVERKA, Lukáš . *Nissan X-Trail FCV : neobvyklý rekord na Nürburgringu* [online]. 1997-2009 , 25. 07. 2008 [cit. 2008-11-25]. Dostupný z WWW: <<http://news.auto.cz/aktuality/nissan-x-trail-fcv-neobvykly-rekord-na-nrburgingu.html>>.
- [6] KUDĚLKA, Miroslav. *Toyota FCHV : konkurence Hondy FCX startuje* [online]. 1997-2009 , 25. 11. 2002 [cit. 2008-11-25]. Dostupný z WWW: <<http://news.auto.cz/nove-modely/toyota-fchv-konkurence-hondy-fcx-startuje.html>>.
- [7] VOŘECHOVSKÝ , Dan . *Toyota představila vylepšenou verzi svých palivových článků* [online]. 1997-2009 , 30. 09. 2007 [cit. 2008-11-25]. Dostupný z WWW: <<http://news.auto.cz/aktuality/toyota-predstavila-vylepsenou-verzi-svych-palivovych-clanku.html>>.
- [8] *Chevrolet Sequel : 300 mil na vodík* [online]. 1997-2009 , 18. 05. 2007 [cit. 2008-11-25]. Dostupný z WWW: <<http://news.auto.cz/aktuality/chevrolet-sequel-300-mil-na-vodik.html>>.
- [9] VOŘECHOVSKÝ , Dan. *Mazda Nagare : Rouška tajemství poodhalena* [online]. 1997-2009, 01.12.2006 [cit. 2008-11-25]. Dostupný z WWW: <<http://news.auto.cz/aktuality/mazda-nagare-rouska-tajemstvi-poodhalena.html>>.
- [10] NAVRÁTIL, Jan . *Palivové články : energetická spása pro mobility* [online]. 1998 ,5. 4. 2005 [cit. 2008-10-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.mobilmania.cz/default.aspx?section=21&server=1&article=1109746>>.
- [11] POLESNÝ, David. *Japonsko : první dva mobility s palivovými články* [online]. 1998 , 5. 10. 2005 [cit. 2008-10-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.mobilmania.cz/default.aspx?section=21&server=1&article=1111041>>.

- [12] POLESNÝ, David. *Japonci dokáží nabíjet mobily vodou* [online]. 1998 , 17. 8. 2006 [cit. 2008-10-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.mobilmania.cz/bleskovky/japonci-dokazi-nabijet-mobily-vodou/sc-4-a-1113261/default.aspx>>.
- [13] POSPÍŠIL, Aleš. *Samsung vyvinul baterii na vodu* [online]. 1998 , 17. 10. 2007 [cit. 2008-10-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.mobilmania.cz/default.aspx?section=21&server=1&article=1116912>>.
- [14] POSPÍŠIL, Aleš. *Sony vyvinulo hybridní palivový článek pro mobily* [online]. 1998 , 6.5.2008 [cit. 2008-10-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.mobilmania.cz/default.aspx?section=21&server=1&article=1119003>>.
- [15] KŮŽEL, Filip . *Toshiba ukázala fungující mobil s palivovým článkem* [online]. 1998 , 14.2.2008 [cit. 2008-10-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.mobilmania.cz/default.aspx?section=21&server=1&article=1118102>>.
- [16] HORČÍK, Jan . *Mercedes-Benz úspěšně testuje palivové články* [online]. 2006-2008 , 8.4.2008 [cit. 2009-05-06]. Dostupný z WWW: <<http://hybrid.cz/clanky/mercedes-benz-uspesne-testuje-palivove-clanky>>.
- [17] California Fuel Cell Partnership [online]. [1999] [cit. 2009-05-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.fuelcellpartnership.org/progress/stations>>.
- [18] KAMEŠ, Josef. *Alternativní pohony automobilů*. 1. vyd. Praha : BEN, 2005. ISBN 9788073001278. Koncepční vozidla alternativních pohonů, s. 153-178.
- [19] FCZ-H2BUS : *Oficiální web prvního vodíkového autobusu v ČR* [online]. 2008 [cit. 2009-03-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.h2bus.cz>>.
- [20] Innocente, A.F, Angelo, A.C.D. *Electrocatalysis of oxidacion fo hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanisti studies* Laboratório de Eletrocatalise, Departamento de Qulmica, Faculdade de Ciencias, Hauru,Brazilie 2006.
- [21] *NOVA 1.5 - User manual* Ostrava: Utrecht: Nizozemsko, 2009.

6 Seznam použitých zkratek a symbolů

- JHFC – Japonský program palivových článků
FCHV – Hybridní vozidlo s palivovým článkem
GM – Společnost General Motors
FCV – Vozidlo s palivovým článkem
MEZI – Japonské ministerstvo hospodářství, průmyslu a obchodu
ECTOS – Zkratka Ekologického městského dopravního systému na Islandu
CUTE – Čistá městská doprava pro Evropu
EU – Evropská unie
PEM – Palivový článek s protonovou membránou
NiMH – Nikl-metal hydridový akumulátor
Li-ion – Lithium-Iontová baterie
Li-pol – Lithium-polymerová baterie
SUV- označení sportovní užitkové vozidlo
NECAR – Nové elektrické vozidlo (New Electric car)
DMFC – Přímý methanolový palivový článek
CO₂ – Oxid uhličitý
TNN – Nippon telegrafická a telefonní korporace
H₂ – Vodík
Zn – Zinek
HCl - Kyselina chlorovodíková
ZnCl₂ – Chlorid zinečnatý
NaOH – Hydroxid sodný
H₂O – Voda
H₂SO₄ – Kyselina sírová
CO – Oxid uhelnatý
NASA – Národní úřad pro letectví a kosmonautiku
USA – Spojené státy americké
BMW –Bavorské Motorové Závody výrobce automobilů
O₂ – Kyslík
MEA – Struktura palivového článku
PAFC – Palivový článek s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné

AFC – Alkalický palivový článek
MCFC – Palivový článek s elektrolytem na bázi tekutých uhličitánů
SOFC – Palivový článek s elektrolytem na bázi pevných oxidů
KOH – Hydroxid draselný
 H_2PtCl_6 – Kyselina dihydrogenhexachloroplatičitá
Pt – Platina
PTFE – Polytetrafluoretylen
RDE – Rotační disková elektroda
CV – Cyklická voltametrie
LSV – Voltametrie s lineárním skenem
EIS – Impedanční spektroskopie
RE – Referenční elektroda
WE – Pracovní elektroda
CE – Proudová elektroda
Hg-HgO – Kalomelová elektroda používaná jako referenční
Z – Impedance
Z' – Reálná část impedance
Z'' – Imaginární část impedance
|Z| - Absolutní hodnota impedance
 φ – Fáze
I – Proud
U – Napětí
P – Výkon
m – hmotnost
MPa- Tlak mega Pascal