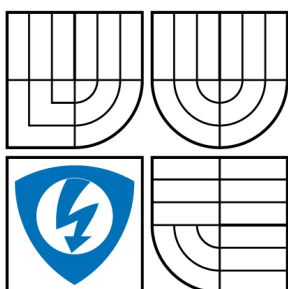


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

STUDIUM VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

STUDY OF FUEL CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

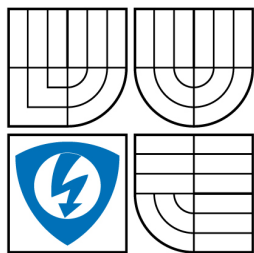
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DAVID KAMRLA

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. VÍTĚZSLAV NOVÁK, 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: David Kamrla

ID: 76283

Ročník: 3

Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Studium vodíkových palivových článků

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte s problematikou a funkcí nízkoteplotních vodíkových palivových článků. Z dodaných katalytických materiálů připravte elektrody pro palivový článek. Sestavte funkční vzorek palivového článku a proměřte jeho základní charakteristiky. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 3.6.2009

Vedoucí práce: Ing. Vítězslav Novák, 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: David Kamrla
Bytem: Kunovice, Novoveská 1357, 686 04
Narozen/a (datum a místo): 23.6. 1986, Uherské Hradiště

(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: Studium vodíkových palivových článků

Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Vítězslav Novák, 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 pravés 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

Předkládaná bakalářská práce uvádí do problematiky vodíkových palivových článků a zaměřuje se na nízkoteplotní alkalické palivové články (AFC).

Základním zaměřením práce je vytvoření postupů pro výrobu elektrod pro AFC a následné experimentální ověření těchto postupů. Dále tato práce předkládá různé variantní možnosti použití katalyzátorů a postupů výroby pro elektrody AFC, které zhodnocuje experimentálním srovnáním různých elektrodových dvojic katoda – anoda. Výstupem jsou pak změřené charakteristiky takto vytvořeného palivového článku.

Abstract

This bachelor thesis offers a look into the issues of hydrogen fuel cells and is focused on low-temperature alkaline fuel cells (AFC).

The primary aim is creation of the manufacturing process of the AFC electrodes, followed by the verification of these procedures by using them in experimental measurement. Further on, another possible options of the usage of various catalyzers and processes of AFC electrodes are presented. These options are evaluated and compared by experimental use of various pairs cathode – anode, with measured characteristics of the make-shift fuel cell being the outcome.

Klíčová slova

Vodíkový palivový článek, alkalický palivový článek, katalyzátory Pt a MnO_x , elektroda, difúzní vrstva, katalytická vrstva.

Key words

Hydrogen fuel cell, alkaline fuel cell, catalyzers Pt and MnO_x , electrode, diffusion layer / diffuse layer, electrode, catalytic layer.

Bibliografická citace díla dle ČSN ISO 690

KAMRLA, D. Studium vodíkových palivových článků . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 61 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

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

V Brně dne 3.6. 2009

.....

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Vítězslavu Novákovi, PhD. za metodické a cíleně orientované vedení při zpracování zadání bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Jiřímu Vognarovi za cenné rady při práci v laboratoři Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně.

Obsah

Úvod	10
1 Vodíkový palivový článek	11
1.1 Základní princip	11
1.2 Složení palivového článku	12
1.3 Princip činnosti palivového článku	12
1.3.1 Třífázové rozhraní na elektrodě	13
1.4 Palivo do palivových článků	13
1.5 Rozdělení palivových článků	14
1.5.1 Rozdělení dle provozní teploty	14
1.5.2 Rozdělení dle typu elektrolytu	14
1.5.3 Rozdělení dle využití	15
1.6 Srovnání s konvenčními zdroji energie	17
1.6.1 Výhody	17
1.6.2 Nevýhody	17
2 Alkalické palivové články	18
2.1 Historie AFC	18
2.2 Princip fungování AFC	19
2.3 Elektrolyt AFC	19
2.4 Palivo a okysličovadlo AFC	19
2.4.1 Otrava elektrolytu	20
2.5 Elektrody a chemické reakce v AFC	20
2.5.1 Reakce na elektrodách	20
2.6 Využití AFC	21
2.7 Výhody a nevýhody	21
3 Výroba elektrod AFC – teoretická část	23
3.1 Vrstvy elektrody	23
3.2 Výroba elektrody	23
3.2.1 Příprava difúzní vrstvy	24
3.2.2 Výroba směsi pro difúzní vrstvu	24
3.2.3 Nanášení difúzní vrstvy	24
3.2.4 Lisování difúzní vrstvy	25
3.2.5 Příprava katalytických materiálů MnO_x , MnO_x + dopující prvek	26
3.2.6 Příprava katalytického materiálu Pt	27
3.2.7 Nanášení katalytické vrstvy	28
3.2.8 Nanášení oddělovací vrstvy	28
3.2.9 Postup se sloučenou difúzní a katalytickou vrstvou	29

3.2.10	Pomocné výpočty	29
3.3	Měření ampér-voltové a výkonové charakteristiky AFC	32
4	Výroba elektrod AFC – experimentální část	35
4.1	Seznam použitých přístrojů a chemikálií	35
4.2	Příprava katalytických směsí	36
4.3	Nanášení difúzní vrstvy	38
4.3.1	Charakteristické veličiny při lisování difúzní vrstvy	38
4.3.2	Vzorek A – difúzní vrstva Vulcan	39
4.3.3	Vzorek B – oboustranná difúzní vrstva Vulcan	40
4.3.4	Vzorek C – difúzní vrstva ChezA	41
4.3.5	Vzorek D – difúzní vrstva lisovaná s pouzdrém	42
4.3.6	Vzorek E – difúzní vrstva s 15 hm. % PTFE	43
4.3.7	Vzorky F; G; H; I – difúzní vrstva lisovaná za nižší teploty	44
4.3.8	Vzorek K – sloučená difúzní a katalytická vrstva ChezA + MnO _x	45
4.3.9	Vzorek L – sloučená difúzní a katalytická vrstva ChezA + MnO _x + Zn	46
4.3.10	Vzorky M1, M2, M3, M4 – difúzní vrstva Vulcan	47
4.4	Nástřik oddělovací vrstvy	47
4.5	Nástřik katalytické vrstvy	48
4.6	Měření výkonových charakteristik	50
4.6.1	Příprava vzorků před měřením	50
4.6.2	Proměření připravených kladných elektrod	50
4.6.3	Vyhodnocení měření	53
5	Závěr	55
6	Seznamy	57
6.1	Seznam použité literatury	57
6.2	Seznam použitých zkratk	58
6.3	Seznam použitých fyzikálních symbolů	58
6.4	Seznam použitých chemických značek a vzorců	59
6.5	Seznam obrázků	60
6.6	Seznam tabulek	61

Úvod

Tato bakalářská práce je členěna na dvě hlavní části, a to teoretickou a experimentální.

První, teoretická část obsahuje seznámení s obecnou problematikou vodíkových palivových článků (FC – fuel cell), jejich principem činnosti, různými typy a uplatněním palivových článků v praxi. Samostatná kapitola je pak věnována alkalickým palivovým článkům (AFC – alkaline fuel cell), na něž je zaměřena celá tato práce.

Druhá, experimentální část je rozdělena do tří podčástí. První z nich se věnuje sestavení návodů pro dva postupy výroby elektrod alkalického palivového článku:

- a) Elektroda je tvořena sběrnou niklovou sítí s nalisovanou difúzní vrstvou tvořenou pouze uhlíkovými saze a pojivem – polytetrafluorethylenem (PTFE). Na difúzní vrstvu je nastříkána katalytická vrstva a ze strany sítě je nastříkána oddělovací vrstva PTFE.
- b) Elektroda s lisovanou vrstvou plnící funkci difúzní a zároveň katalytické vrstvy, která bude tvořena katalyzátorem navázaným na uhlíkové saze s pojivem – PTFE. Oddělovací vrstva PTFE je nastříkána ze strany sítě.

Jako katalyzátory elektrod AFC budou použity platina Pt (katoda, anoda), MnO_x (katoda), $\text{MnO}_x + \text{Zn}$ (katoda).

V následujícím kroku budou tyto návody zpřesněny či upraveny na základě provedených experimentů. Poté bude změřena ampér-voltová a výkonová charakteristika vyrobených elektrod. Výsledky měření s elektrodami různé konstrukce a s rozdílnými katalyzátory budou vzájemně porovnány.

Závěr práce bude obsahovat shrnutí výsledného upraveného postupu pro výrobu elektrod AFC, spolu s nápady a doporučeními pro budoucí další zlepšování postupu výroby.

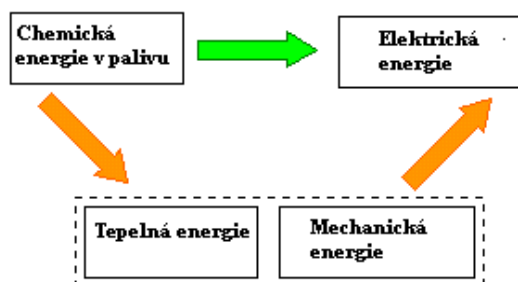
1 Vodíkový palivový článek

Díky rostoucí spotřebě energie a poklesu zásob fosilních paliv se dostává do popředí zájmu využití vodíku jako zdroje energie. Ve světě je snaha prosadit využití obnovitelných zdrojů ještě před úplným vyčerpáním neobnovitelných zdrojů energie.

Vodíkové palivové články (dále jen palivové články) představují alternativu k současným malým a středním zdrojům na fosilní paliva (plynovým motorům, dieselagregátům, plynovým mikroturbínám, malým kogeneračním jednotkám atd.). Palivové články se vyznačují čistou technologií výroby elektrické energie s vysokou účinností. Problémem ostatních alternativních zdrojů energie je fakt, že nemohou být v provozu po 24 hodin denně, ale jen po určitou část dne, kdy jsou vhodné podmínky k jejich provozu (např. větrné elektrárny se zapínají jen tehdy, když vane vítr o určité minimální rychlosti, sluneční jsou v provozu jen když svítí slunce atd.). Právě využití palivových článků umožňuje získávat energii v libovolný čas a mohou být vyrobeny i ve skladném, mobilním provedení. Na rozdíl od alternativních zdrojů energie jsou palivové články ve stadiu podstatně větší připravenosti pro širší komerční využití, s nímž lze s jistotou mírou pravděpodobnosti počítat již v horizontu několika let. V budoucnu se počítá s využitím palivových článků v automobilovém průmyslu, měly by nahradit baterie a akumulátory, dokonce též větší elektrárenské zdroje. [1] [8]

1.1 Základní princip

Palivový článek je elektrochemické zařízení uskutečňující přímou transformaci chemické energie paliva na elektrickou energii. Tato přeměna se děje oxidačně-redukčními reakcemi (obr. 1).



Obr. 1 - Srovnání principů přeměny energie v palivovém článku (zelená) a spalovacím motoru (oranžová). [1]

Základní princip přeměny energie je pro všechny palivové články stejný, jednotlivé typy se od sebe liší použitým materiálem elektrod, elektrolytu, pracovní teplotou a konkrétními chemickými reakcemi na anodě a katodě.

1.2 Složení palivového článku

Palivový článek je složen z elektrického okruhu a porézních elektrod, které jsou odděleny elektrolytem. V oblasti pórů elektrod vzniká tzv. třífázové rozhraní mezi elektrodou, elektrolytem a reagenty, které vznikly oxidací paliva a redukcí oksyličovadla. [1]

Elektrolyt musí být iontově vodivý, avšak pro elektrický proud musí být dielektrikem – elektrony nesmí propouštět. [1]

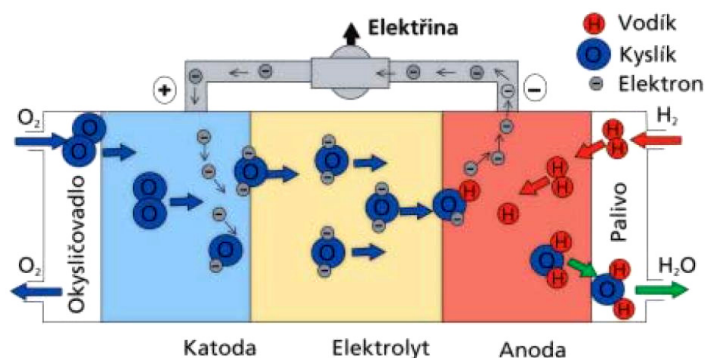
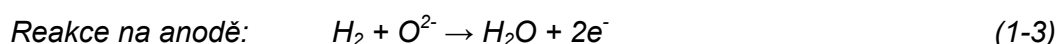
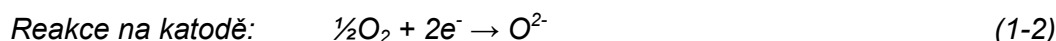
1.3 Princip činnosti palivového článku

Jedním z nejjednodušších příkladů, na nichž lze popsat princip činnosti palivových článků, je příklad vysokoteplotního palivového článku s pevným oxidickým elektrolytem (SOFC), v němž je jako palivo použit čistý vodík a jako oksyličovadlo čistý kyslík. [1]

Transformace energie v palivovém článku je principiálně založena na inverzním principu elektrolýzy vody. Chemická energie vodíku a kyslíku je zde přeměňována na elektrickou energii, vodu a teplo (1-1). [1]



Molekulární kyslík je přiváděn na katodu, kde je dvěma elektrony redukován na kyslíkový aniont O^{2-} (1-2). Kyslíkový aniont je elektrolytem transportován k anodě. Vodík přiváděný na anodu se zde redukuje kyslíkovým aniontem, vzniká voda (1-3) a uvolněné elektrony jsou vedeny vnějším elektrickým obvodem jako využitelný elektrický proud (obr. 2).



Obr. 2 - Schéma chemické reakce v palivovém článku SOFC [1]

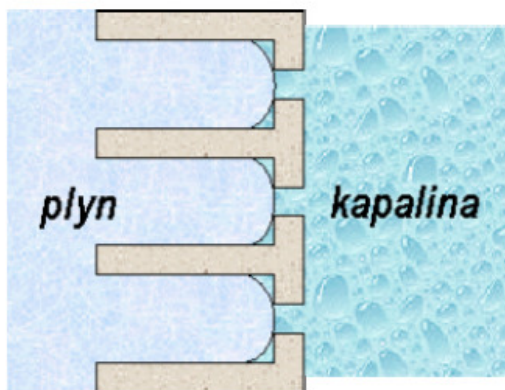
Aby bylo dosaženo požadovaného výstupního napětí a proudu, jsou desítky těchto článků sériově uspořádány stavebnicovým způsobem do jednotlivých svazků. Tyto svazky lze opět libovolně spojit sériově či paralelně, dle požadované hodnoty výstupních

parametrů. Výstupem z palivového článku je stejnosměrný proud. Je-li požadován střídavý proud, je nutné za soubor palivových článků zapojit ss/st měnič. [1] [2]

1.3.1 Třífázové rozhraní na elektrodě

Elektroda v palivovém článku plní funkci katalyzátoru probíhajících dějů; jejím účelem je vyvolat reakci mezi reaktanty (palivo a okysličovadlo) a elektrolytem, aniž by se jí sama účastnila nebo podléhala korozi. Z definice elektrody vyplývá, že musí mít též vlastnosti elektrického vodiče a umožnit kontakt tří fází – plyných reaktantů, kapalného elektrolytu a pevné elektrody. [1] [5]

Rozhraní mezi kapalinou a plynem lze stabilizovat několika různými způsoby, z nichž všechny jsou založeny na kapilárním efektu. Kapalina vzlíná úzkými póry elektrody, tlak plynu však zabraňuje kapalině vnikat do větších pórů (obr. 3). Elektrolyt má tak snahu vytvářet tenký smáčivý film na vnitřní straně elektrody. Reagující plyn, který je obtížně rozpustný v elektrolytu, může difundovat skrz tento film k povrchu elektrody, kde dochází k reakci plynu s kapalinou. Struktura elektrody je vytvořena tak, aby byla plocha smáčivého filmu co největší. [1] [5]



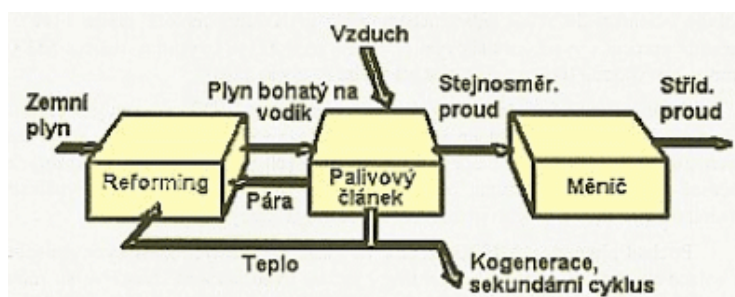
Obr. 3 - Schematický řez pórovitou elektrodou a třífázové rozhraní [1]

1.4 Palivo do palivových článků

Palivem používaným v palivových článcích je velmi často používán čistý vodík H_2 v plyném nebo kapalném skupenství.

Jako okysličovadlo se používá vzduch nebo čistý kyslík O_2 , který se v laboratorních podmínkách bere z tlakových lahví. V některých typech palivových článků (např. alkalických) je nutné používat pouze čistý kyslík, a to z toho důvodu, že oxid uhličitý CO_2 obsažený ve vzduchu ničí elektrolyt, dochází k tzv. otravě elektrolytu (viz 2.4.1). [1]

U některých typů palivových článků může být místo vodíku použito tzv. nepřímých paliv, což jsou paliva s vázaným vodíkem. Jedná se např. o zemní plyn, metan, propan, butan, methanol, ethanol, případně čpavek. Za potenciální nepřímá paliva lze považovat i současné kapalně pohonné hmoty používané ve spalovacích motorech automobilů. Z nepřímých paliv je vodík uvolňován tzv. reformovacím procesem. Reformovací proces upravuje paliva pro nízkoteplotní palivové články. V reforméru za teploty 800 °C dané palivo reaguje s vodou a vzniká přibližně 75% vodíku a 25% oxidu uhelnatého CO. Po provedení reformování je nutné odstranit ze vzniklé směsi oxid uhelnatý, který způsobuje otravu katalyzátorů na bázi platiny, jež používá většina palivových článků. [2]



Obr. 4 - Blokové schéma výroby elektrické energie z palivových článků [2]

1.5 Rozdělení palivových článků

V současnosti existuje několik základních typů palivových článků, které lze rozdělit podle typu elektrolytu a provozní teploty. Těmito rozdíly je dáno i rozdílné konstrukční provedení, způsob provozu a přípravy paliva jednotlivých typů palivových článků.

1.5.1 Rozdělení dle provozní teploty

- nízkoteplotní 20 ÷ 130 °C
- středněteplotní 160 ÷ 220 °C
- vysokoteplotní 600 ÷ 1050 °C

1.5.2 Rozdělení dle typu elektrolytu

- AFC (Alkaline Fuel Cell) – alkalické články, elektrolytem je většinou zředěný KOH [2]
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) – články s elektrolytem tvořeným kyselinou fosforečnou H_3PO_4 [2] [11]
- PEM FC (Proton Exchange Fuel Cell) – polymerní membránové články, elektrolytem je tuhý polymer [2] [11]

- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) – přímý methanolový palivový článek [2]
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) – palivové články s roztavenými uhličitany, elektrolytem je právě směs roztavených uhličitánů [2] [11]
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) – palivové články s elektrolytem z tuhých oxidů vybraných kovů [2] [11]
- Regenerační palivové články – umožňují i opačný proces – elektrolýzu; jedná se o novou technologii vyvíjenou americkým Národním úřadem pro letectví a vesmír NASA.

Tab. 1 Rozdělení a parametry palivových článků [2]

Druh	Nízkoteplotní			Středně-teplotní	Vysokoteplotní	
	Alkalické (AFC)	Membránové (PEMFC)	Přímé methanolové (DMFC)	S kyselinou fosforečnou (PAFC)	S tavenými karbonáty (MCFC)	S pevnými oxidy (SOFC)
Elektrolyt	Hydroxid draselný KOH	Ionto-měničová membrána	Ionto-měničová membrána	Kyselina fosforečná H_3PO_4	Tavené karbonáty lithia, vodíku a draslíku	Oxid zirkoničitý ZrO_2 s příměsí yttria Y
Prac. teplota [°C]	20-100	20-80	20-130	170-250	600-650	800-1000
Pohybl. iont	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
El. účinnost [%]	45-60	40-60	40	38-45	45-60	50-65
Max. výkon [kW]	~20	~250	~10	~50-400	~5000	~5000
Palivo	Vodík	Vodík, reformovaná paliva	Methanol nebo ethanol	Vodík, reformovaná paliva	Vodík, nepřímá paliva	Všechny druhy bez reformování
Využití	Lodě, ponorky, vesmírné lodě	Univerzální	Přenosné články	Výroba energie	Výroba energie	Výroba energie

1.5.3 Rozdělení dle využití

1.5.3.1 Přenosné palivové články

V blízké budoucnosti mohou být palivové články použity jako zdroje energie pro elektronické přístroje (např. notebooky, mobilní telefony, digitální fotoaparáty, záložní zdroje energie a stolní PC), a nahradit tak současné akumulátory. Jmenovitý výkon přenosných

článků je v řádu desítek wattů, pro tuto variantu jsou nejvíce vhodné nízkoteplotní palivové články – alkalické, membránové či přímé ethanolové články (AFC, PEM FC, DMFC). [2] [9]

1.5.3.2 Mobilní palivové články

Mohou najít uplatnění jako zdroje elektrické energie v nejrůznějších dopravních prostředcích. Vývoj se zaměřuje hlavně na pohonné jednotky osobních automobilů na bázi iontoměničových membrán (PEM FC) s typickými výkony v řádu desítek kW, které jako palivo používají především plynný či zkapalněný vodík, příp. methanol. Ostatní aplikace mobilních palivových článků zahrnují široké spektrum od jízdních kol přes malé nákladní automobily, mikrobuses, až po speciální aplikace, jako např. výzkumné ponorky. [2] [9] [10]

1.5.3.3 Stacionární palivové články

Lze je použít jako zdroje elektrické a tepelné energie s širokým rozsahem instalovaných výkonů v závislosti na předpokládaném využití a dané specifikaci. Pro stacionární články se využívají všechny typy článků s výjimkou alkalických a přímých methanolových palivových článků. Články s rozsahem jednotek kilowattů jsou určeny jako výhradní zdroje energie pro zajištění dodávek elektrické energie a tepla do ucelených systémů, jako jsou byty a rodinné domy, nebo jako záložní zdroje energie většího rozsahu s využitím odpadního tepla. Články s výkonem v řádu desítek až stovek kW se využívají jako zdroje energie (většinou jako součást bivalentního systému) pro větší celky, například administrativní budovy, telekomunikační objekty, hotely či nemocnice. Typickým primárním palivem je zemní, příp. degazační plyn, který je nutné na vstupu do palivového článku reformovat na vodík. [2] [9]

1.5.3.4 Speciální palivové články

Jedná se o zařízení určená zejména jako zdroje elektřiny pro kosmický výzkum, kde se využívají především alkalické palivové články spotřebovávající velmi čistý vodík. Ve vesmíru nedochází k otravě alkalického elektrolytu CO_2 , protože zde není jako okysličovadlo používán vzduch, a to z důvodu jeho absence. V současné době NASA vyvíjí typ palivových článků, které umožňují i opačný proces (elektrolýzu) a fungují tak jako akumulátory elektrické energie pro dobu, kdy se družice nachází ve stínu Země a nefungují její sluneční kolektory. Tento typ článků se nazývá regenerační. [2] [10]

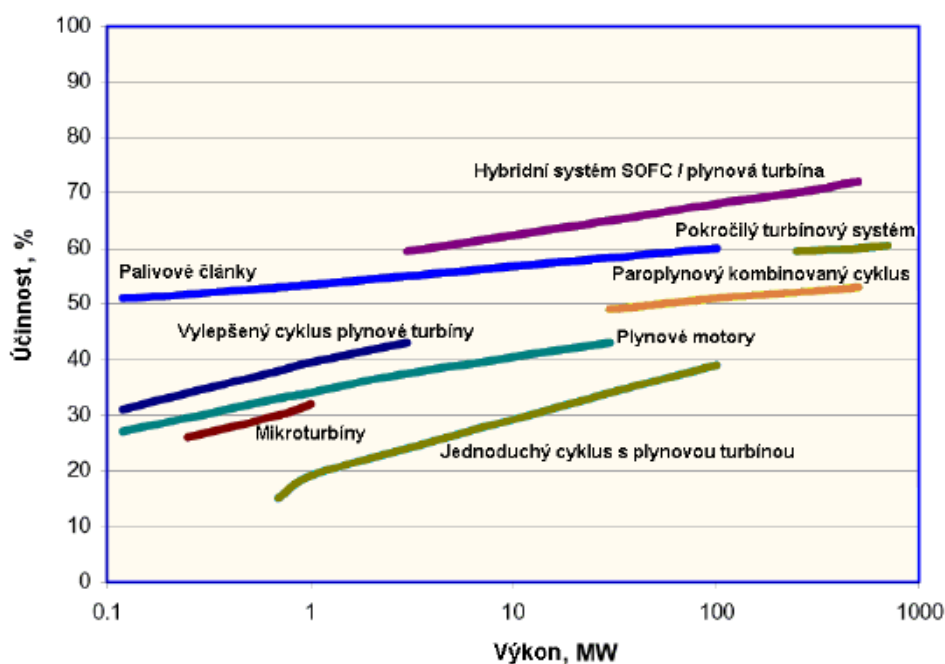
1.6 Srovnání s konvenčními zdroji energie

1.6.1 Výhody

- vysoká účinnost přeměny chemické transformace v elektrickou energii
- velmi nízká emise škodlivin, která je až o několik řádů nižší než u technologií spalování fosilních paliv
- nízká poruchovost
- nehlukný provoz – samotné palivové články (FC) jsou bezhlučné díky absenci pohyblivých částí (hluk tvoří doprovodná zařízení jako dmychadla a kompresory)
- po úpravě lze spalovat mnoho druhů plyných paliv
- modulární koncepce umožňující konstruovat FC v širokém rozmezí výkonů při téměř stejné účinnosti

1.6.2 Nevýhody

- citlivost na některé příměsi v palivu nebo v okysličovadle
- vysoké investiční náklady
- dosud mají FC nízkou životnost
- účinnost klesá s dobou provozu

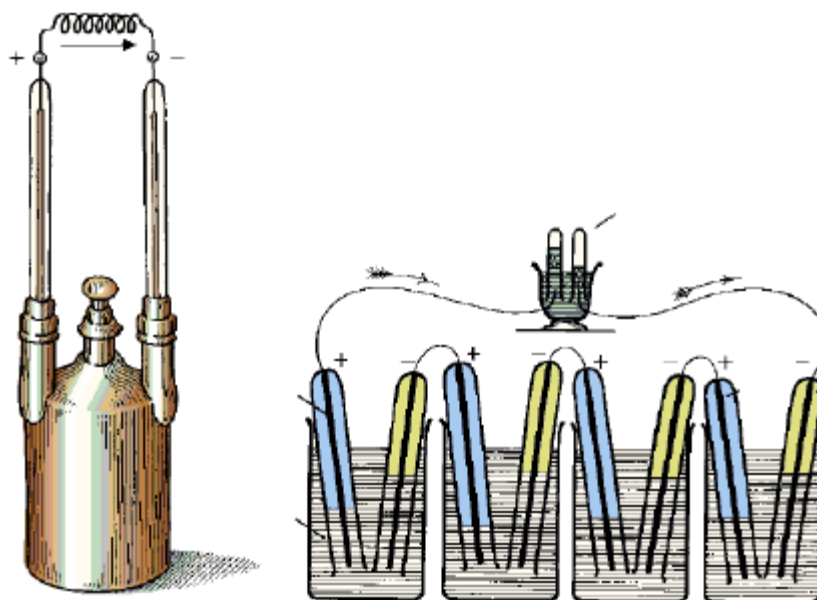


Obr. 5 - Srovnání elektrické účinnosti palivových článků a konvenčních zdrojů [1]

2 Alkalické palivové články

2.1 Historie AFC

Počátky výzkumu v oblasti palivových článků jako takových sahají do roku 1839, kdy britský soudce, vědec a vynálezce sir William Robert Grove zjistil, že lze vyrábět elektřinu procesem inverzním k elektrolyze vody. Groveův článek byl složen z platinových elektrod umístěných ve skleněných trubičkách, jejichž spodní konce byly ponořeny v roztoku kyseliny sírové H_2SO_4 , která sloužila jako elektrolyt. Horní, uzavřené konce trubiček byly vyplněné kyslíkem a vodíkem. Indikátorem generovaného elektrického napětí byla nádobka, v níž probíhala elektrolyza vody (na obr. 6). Napětí tohoto článku dosahovalo přibližně hodnoty 1V. Toto zařízení neprodukovalo dost elektrické energie na to, aby mohlo být s úspěchem využito v praxi. [1]



Obr. 6 - První palivový článek sestavený W. R. Grovem [1]

Termín „palivový článek“ použili poprvé v roce 1889 Ludwig Mond a Charles Langer, kteří experimentovali s vytvářením funkčního článku, jenž pracoval se vzduchem a svítiplynem. Jako jiný zdroj bývá uváděn William White Jacques, který jako první použil ve svém článku jako elektrolyt kyselinu fosforečnou. [1]

V roce 1932 vyvinul Dr. Francis Thomas Bacon pravděpodobně první funkční zařízení s palivovým článkem. Baconův palivový článek používal niklové elektrody, jež představovaly levnější alternativu ke katalyzátorům Monda a Langer. Bacon také nahradil kyselý elektrolyt zásaditým (použil roztok KOH), který fungoval obdobně jako kyselý, avšak nezpůsobil korozí elektrod. Jednalo se tak o první alkalický palivový článek. Reagujícími plyny v tomto článku byly vodík a kyslík. Obě elektrody byly zhotoveny z porézních niklových desek, přes něž mohly plyny snáze difundovat na druhou stranu do oblasti elektrolytu. Tím byla zvýšena

plocha třífázového rozhraní a z toho plynoucí zvýšení výkonu článku. V roce 1952 sestrojili Bacon a jeho kolegové systém s palivovým článkem, který produkoval 5kW. [1]

První praktické aplikace alkalických palivových článků se datují do 60. let 20. století, kdy NASA používala palivové články vyrobené v Pratt & Whitney jako zdroj elektrické energie ve vesmírných modulech Apollo a Gemini. Tím byl odstartován intenzivní pokrok v oblasti vývoje palivových článků v různých zemích, a to jak v laboratořích a na univerzitách, tak i v průmyslovém odvětví. [1]

2.2 Princip fungování AFC

Alkalické palivové články patří do podkategorie nízkoteplotních palivových článků. Jejich pracovní teplota se pohybuje mezi 20 až 100 °C, výkon dosahuje až 20 kW a účinnost se pohybuje mezi 45 a 60%. [2]

Základním principem je stejně jako u ostatních palivových článků inverzní proces elektrolýzy vody. Alkalický palivový článek se skládá ze dvou porézních elektrod oddělených alkalickým elektrolytem a vnějšího elektrického okruhu.[1]

2.3 Elektrolyt AFC

Elektrolyt je v alkalickém palivovém článku zásaditý, používá se roztok hydroxidu draselného KOH. Jeho koncentrace se liší podle teploty. Pro vyšší teploty je nutné použít vyšší koncentraci, pro teplotu dosahující 250 °C koncentraci až 85 hmotnostních procent. Při nižších (tzn. běžných pracovních) teplotách do 100 °C se používá roztok o koncentraci 35 až 50 hmotnostních procent. KOH je jako elektrolyt upřednostňován proto, že má ze všech alkalických hydroxidů nejvyšší iontovou vodivost. [1] [2]

U některých konstrukčních řešení elektrolyt cirkuluje, čímž je odváděno vzniklé teplo (viz reakce 2-4) a eliminuje se tak možnost varu vody. Při cirkulaci elektrolytu se pomaleji projevují účinky případné otravy alkalického elektrolytu CO₂. [1]

Elektrolyt je zadržován v matici vyrobené obvykle z azbestu nebo PTFE. Jako katalyzátory se používají různé kovy (Pt, Rh, Ag, Ni) a jejich oxidy. [2]

2.4 Palivo a okysličovadlo AFC

Jako palivo se používá čistý vodík v plynném nebo kapalném stavu. Je-li před palivovým článkem zařazeno reformovací zařízení, lze používat i nepřímá paliva (zemní plyn, metan, propan, butan, methanol, ethanol...), avšak je nutné zabránit pronikání CO₂ do

vlastního prostoru palivového článku; v samotném palivovém článku reaguje již jen vodík. Použití reformovaných paliv zásadním způsobem snižuje životnost elektrolytu a je proto značně nevýhodné pro AFC. [1] [8]

Okysličovadlem v alkalickém palivovém článku je pak čistý kyslík nebo vzduch, z něhož je nutné odstranit CO₂, jehož přítomnost v palivovém článku by způsobovala znehodnocení elektrolytu, tzv. otravu elektrolytu. [1] [2]

2.4.1 Otrava elektrolytu

Při otravě elektrolytu reaguje oxid uhličitý CO₂ s hydroxidovými ionty elektrolytu a vzniká uhličitán draselný (2-1), který se již neúčastní reakcí na elektrodách. Článek tím ztrácí na výkonu a účinnosti. [1]



Tomuto procesu lze zabránit použitím jiných než zásaditých elektrolytů, to však vede k jiným typům palivových článků (články s kyselinou fosforečnou PAFC, články s roztavený uhličitany MCFC, články s pevnými oxidy SOFC aj.). Při použití alkalického elektrolytu je pak nutné elektrolyt pravidelně vyměňovat. [1]

2.5 Elektrody a chemické reakce v AFC

Elektrody alkalického palivového článku fungují jako katalyzátor probíhajících chemických reakcí a musí umožňovat vznik třífázového rozhraní, tedy kontakt tří fází (reagující plyny, elektrolyt a elektroda). Elektrody jsou porézní, elektrolyt vytváří na jejich povrchu smáčivý film, skrze nějž difundují reagující plyny k elektrodě, kde dochází k reakcím (2-2, 2-3). Cílem je, aby povrch smáčivého filmu byl co největší. [1]

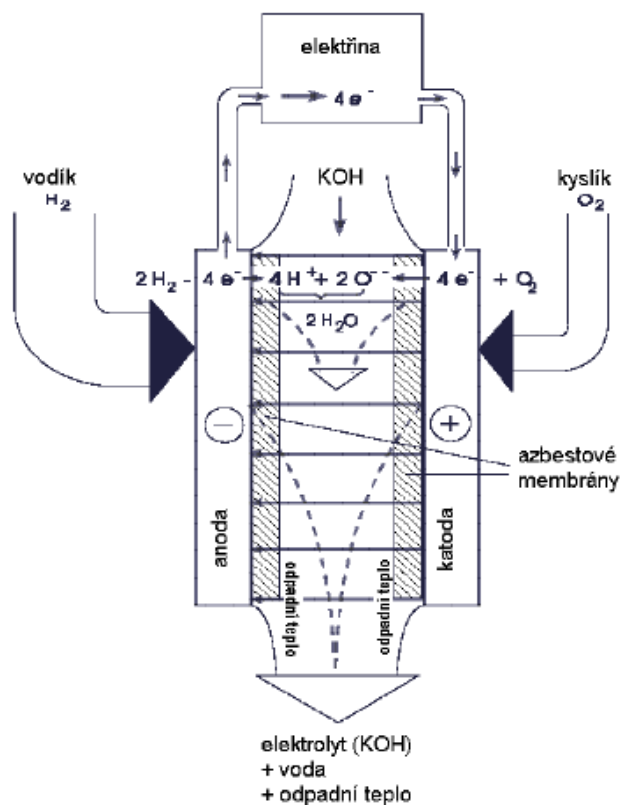
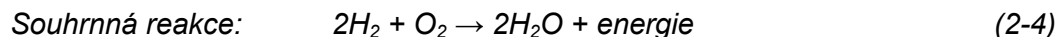
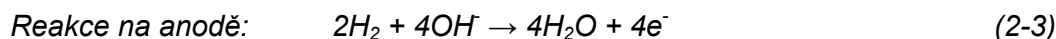
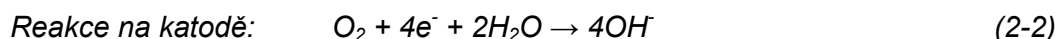
Na obou elektrodách vzniká elektrický potenciální rozdíl přibližně 1,2 V, který při zatížení článku obvykle poklesne na hodnotu 0,5 až 0,8 V. [1] [3]

Elektrody v AFC jsou vyráběny jako vícevrstvé, zpravidla ze spékaného niklu, s příměsí uhlíku, opatřené tenkou vrstvou platiny fungující jako katalyzátor. Nikl zvyšuje elektrickou vodivost elektrody. [1] [11]

2.5.1 Reakce na elektrodách

KOH je ve vodném roztoku disociován na ionty K⁺ a OH⁻. Kyslík přiváděný ke katodě je volnými elektrony z vnějšího okruhu redukován a jeho reakcí s vodou vzniká hydroxidový

aniont (2-2), který je elektrolytem transportován na anodu. Vodík přiváděný na anodu zde reaguje s hydroxidovými anionty OH^- za vzniku vody, při čemž se uvolní elektrony (2-3).



Obr. 7 - Princip alkalického palivového článku [1]

2.6 Využití AFC

Od 60. let 20. století jsou alkalické palivové články aktivně využívány ve vesmírných projektech NASA.

V ostatních průmyslových oblastech existují projekty počítající s využitím AFC pro přenosná elektrická zařízení, např. notebooky, mobilní telefony, digitální fotoaparáty, stolní PC, či jako přenosné záložní zdroje energie.

2.7 Výhody a nevýhody

Hlavními výhodami alkalických palivových článků je jejich stabilita a vysoká provozní spolehlivost. Například vesmírný program SKYLAB americké vesmírné agentury NASA

využíval alkalických článků v extrémních podmínkách kosmického prostoru po dobu více než 15 let bez jediné poruchy. Další výhodou AFC je bezporuchovost a trvanlivost (10 000 hodin v 18 vesmírných misích bez poruchy za letu). Pro vesmírný provoz je výhodou také fakt, že vedle elektrické energie články produkují také pitnou vodu a že mají nejvýhodnější poměr hmotnost/výkon. [1]

Ve srovnání s ostatními typy palivových článků mají AFC vysoký výkon při použití čistého vodíku a kyslíku, a to v důsledku aktivní kyslíkové kinetiky elektrod. Další výhodou je široký rozsah možných katalyzátorů. Nejčastěji je používána platina, která dosahuje vyšší účinnosti než u PAFC při stejné proudové hustotě, nebo vyšší proudové hustoty při stejné účinnosti jako má PAFC. Účinnost AFC je cca 60%. [1]

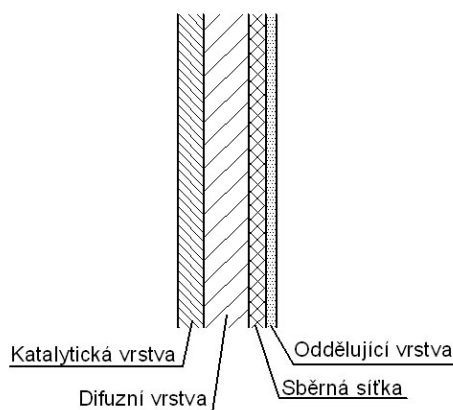
Kinetika redukce O_2 je v alkalickém elektrolytu lepší než při použití kyseliny fosforečné H_3PO_4 .

Nevýhoda alkalických palivových článků tkví hlavně ve vysokých pořizovacích nákladech, které jsou způsobovány hlavně vysokou cenou katalytických vrstev z drahých kovů na elektrodách. Pro pozemské využití je nevýhodou také citlivost na příměsi CO_2 v elektrolytu (viz reakce 2-1). [1]

3 Výroba elektrod AFC – teoretická část

3.1 Vrstvy elektrody

- katalytická – probíhají zde reakce elektrolytu s reagenty; je tvořená vrstvou Pt či jiného kovu
- difúzní – slouží k rovnoměrnému přísunu plynu ke katalytické vrstvě; tvoří ji uhlík slepený pomocí PTFE nebo spěkaný nikl s příměsí uhlíku
- sběrná síťka – sbírá (anoda) / dodává (katoda) elektrony do chemické reakce, materiálem je nikl
- oddělovací vrstva – tvoří ji tenký nástřík PTFE, který je propustný pro plyn (reagent), ale nepropustný pro kapalinu (elektrolyt)



Obr. 8 - Vrstvy elektrody AFC

3.2 Výroba elektrody

Tato kapitola se bude zabývat přípravou návodu pro dvě rozdílné konstrukce elektrod, za první elektrodu s oddělenou difúzní a katalytickou vrstvou, a za druhé elektrodu se společnou difúzní a katalytickou vrstvou. Dále zde budou uvedeny postupy pro přípravu katalytických materiálů Pt a alternativních katalyzátorů MnO_x , MnO_x + dopující prvek.

Prvním krokem výroby elektrody je nanášení difúzní vrstvy na sběrnou síťku, po němž bude následovat nanášení katalytické a nakonec oddělovací vrstvy.

3.2.1 Příprava difúzní vrstvy

Pro výrobu difúzní vrstvy jsou použity uhlíkové saze, které jsou v první fázi přípravy rozmělněny pomocí kulového mlýnu. Většinou stačí na rozmělnění 2 g uhlíkových sazí doba cca 2 minut. Uhlík, který je již rozmělněn od dodavatele, nemusí být takto zpracován.

Dalším krokem přípravné fáze je vystřížení či vyřezání obdélníku požadovaných rozměrů z niklové sítě. Tento kus je následně na válcovací stoličce vyrovnán do roviny.

3.2.2 Výroba směsi pro difúzní vrstvu

Na přípravu směsi pro difúzní vrstvu je potřeba 1 g uhlíkových sazí a 250 ml destilované vody. Uhlíkové saze je nutné v destilované vodě důkladně rozmíchat, např. v ultrazvukové pračce po dobu cca 18 minut. Do vzniklé suspenze se následně přidá 10 hmotnostních % PTFE (hmotnostní poměr uhlík : PTFE je roven 9:1). Na 1 g uhlíku připadne 125 µl 60%-ní suspenze PTFE (výpočet viz 3.2.10.1).

Tímto postupem by měla vzniknout tekutá hmota, která bude v dalším kroku odpařována v peci při cca 80 °C tak, aby po odpaření přebytečné vody zůstala v nádobě hmota pastovité konzistence. Odpařování musí být plynulé, vhodné je vzorek jednou za cca hodinu zkontrolovat, zda již nemá požadovanou pastovitou konzistenci pro následné nanášení na síťku. Pokud odpařování není včas přerušeno, dojde k úplnému vysušení, a tím ke znehodnocení vzorku.

Konkrétní teplotu a dobu, při níž dojde k odpaření přebytečné vody ze směsi, je nutné určit experimentálně.

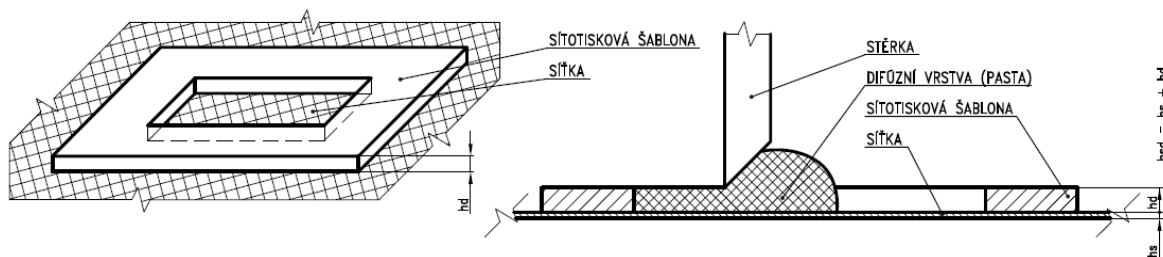
3.2.3 Nanášení difúzní vrstvy

Pastovitá hmota vyrobená výše popsaným postupem se nanese na kovovou síťku, která bude v elektrodě sloužit pro sběr/dodávku elektronů do chemických reakcí. Pro nanášení pastovité difúzní vrstvy na kovovou síťku budou v této práci použity dva základní způsoby – nanášení sítotiskem a nanášení na válcovací stoličce.

3.2.3.1 Nanášení sítotiskem

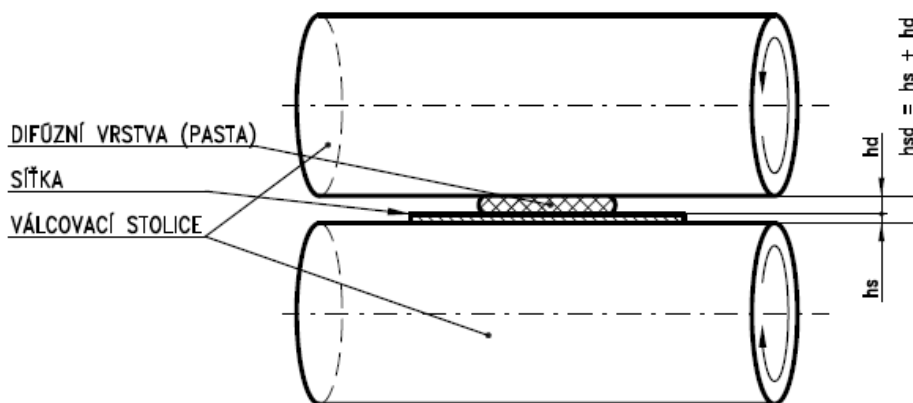
Pro tento způsob nanášení difúzní vrstvy je nutné předem nechat vyrobit sítotiskovou šablonu. Tloušťka šablony bude udávat tloušťku nanesené vrstvy. Vnitřní rozměry je vhodné volit tak, aby byly dostatečné pro další postup, tedy takové, aby ze vzniklé vrstvy bylo možné vystříhnout kruh o průměru 32 mm.

Samotný princip nanášení sítotiskem spočívá v tom, že na sítku umístěnou pod šablonou je stěrkou skloněnou pod úhlem 45° nanesena pasta. Požadovanou tloušťku zajistí výška sítotiskové šablony (obr. 9).



Obr. 9 - Nanášení pasty sítotiskem

3.2.3.2 Nanášení na válcovací stolici



Obr. 10 - Nanášení pasty na válcovací stolici

Rozteč mezi válci se nastaví tak, aby byla rovna součtu požadované výšky nanášené pasty a tloušťky sítky. Na sítku se nanese dostatečné množství pasty, válcovací stolice vytvoří ve všech místech konstantní výšku pasty (obr. 10). Pokud se pasta bude lepit na válec, je nutné mezi válec a nanášenou pastu vložit fólii, která přilnavou pastu od válce oddělí.

3.2.4 Lisování difúzní vrstvy

Síťka s difúzní vrstvou nanesenou některým z výše uvedených postupů (vzorek) se vloží na stůl vyhrátého lisu, lisuje se zvolenou zátěží po stanovenou dobu. Pro zamezení znečištění lisu se použije ochranná fólie nebo přídatné kovové desky, mezi které se vloží lisovaný vzorek.

Jednotlivé vzorky budou lisovány přítlačnou silou odpovídající 1000 kg (981 N) při teplotě 130 °C po dobu 20 minut. Velikost plochy nanesené vrstvy je ovlivněna tlakem, proto

je nutno zaručit buď stále stejnou nanášenou plochu použitím šablony, nebo velikost nanesené plochy změřit.

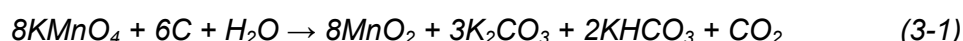
Výsledkem by měla být vrstva, která drží na síťce a je konzistentní, tj. bez prasklin či jiných poškození. Ověření a vyzkoušení tohoto postupu bude cílem experimentálních výzkumů.

3.2.5 Příprava katalytických materiálů MnO_x , MnO_x + dopující prvek

MnO_x je alternativní katalyzátor pro kladnou elektrodu nahrazující drahou platinu.

Základ pro katalytickou směs pro kladnou elektrodu se připraví tak, že se ve 250 ml destilované vody na magnetické míchačce při neustálého míchání rozptýlí 1 g uhlíkových sazí a přidá se případně dopující prvek (dopant). Směs se nechá uvést do varu a vřít po dobu 5 minut. Mezitím bude připraveno 150 ml vodného roztoku manganistanu draselného (KMnO_4). Množství rozpuštěného KMnO_4 bude 1,46 g (výpočet viz kapitola 3.2.10.2, tabulka 3). Tento roztok bude kapátkem nakapán do vřící vody s uhlíkem a dopujícím prvkem. Směs bude vřít dalších 10 minut a poté se nechá ustát a ochladit na pokojovou teplotu.

Během varu probíhá redukce KMnO_4 na uhlíkových sazích (3-1). Tato chemická reakce je snadno pozorovatelná pouhým okem, směs bude ztrácet fialovou barvu (roztok KMnO_4 má sytou fialovou barvu, která se s probíhající chemickou reakcí bude ztrácet). Po usazení by měla u dna nádoby být patrná vrstva uhlíku, samotný roztok by měl být bezbarvý. [4] [5]



Množství reagujících látek je určováno tak, aby vlastní katalyzátor oxid manganičitý (MnO_2) tvořil 10% celkového molárního množství. [4]

V suspenzi by měly zůstat uhlíkové saze s navařeným katalyzátorem MnO_2 a případným dopujícím prvkem. Tyto složky se usadí u dna, ostatní složky jsou nežádoucí. Oxid uhličitý CO_2 je plyn, ze suspenze se samovolně uvolní. Uhličitán draselný K_2CO_3 a hydrogenuhličitán draselný KHCO_3 jsou sloučeniny, které jsou ve vodě rozpustné a dají se odstranit dekantací. Pokud se vylijí vždy alespoň $\frac{3}{4}$ vody, tak po čtyřnásobné dekantaci zůstane v katalytické směsi méně než $\frac{1}{256}$ z původního množství vedlejších produktů.

Suspenze se nakonec přefiltruje přes filtrační papír a nechá v sušící peci vysušit za teploty 110 °C do úplného vyschnutí. Tímto vznikne směs uhlíkových sazí s navařeným katalyzátorem MnO_2 a případným dopujícím prvkem.

Příprava směsi je ověřený postup, byl použit při přípravě tzv. „inkoustů“ pro měření na rotační diskové elektrodě, viz [4]. Experimentálními postupy se ověří, zda výsledky měření na rotační elektrodě budou odpovídat výsledkům naměřených na vyrobených elektrodách.

3.2.6 Příprava katalytického materiálu Pt

Pro přípravu platinové katalytické vrstvy se smíchá destilovaná voda H_2O a isopropylalkohol (IPA) v poměru 2:1. Do směsi budou poté přidány uhlíkové saze Vulcan a kyselina chloroplaticitá H_2PtCl_6 . Pro důkladné smísení se směs promíchává v ultrazvukové pračce po dobu alespoň 18 minut. Posléze se celá směs v sušící peci za teploty $110\text{ }^{\circ}C$ nechá důkladně vysušit. Vzniklý prášek se přesype do keramické misky a vloží do pece, kde za teploty $400\text{ }^{\circ}C$ dojde k rozložení H_2PtCl_6 na platinu. [4]

IPA a H_2O se ze směsi odpaří při $100\text{ }^{\circ}C$. Tepelný rozklad kyseliny chloroplaticité bude pravděpodobně probíhat dle tabulky 2. [3] [4]

Tab. 2 Stupně tepelného rozkladu roztoku kyseliny chloroplaticité

Teplota [$^{\circ}C$]	Reakce
82,3	odpaření IPA
100,0	odpaření H_2O
160,0	$H_2PtCl_6 \rightarrow PtCl_4 + 2HCl$
300,0	$PtCl_4 \rightarrow PtCl_2 + Cl_2$
350,0	$PtCl_2 \rightarrow Pt + Cl_2$

Složky chlorovodík HCl a chlor Cl_2 jsou za dané teploty v plynném skupenství a ze směsi by se měly odpařit. Při $400\text{ }^{\circ}C$ by již měla být platina kompletně vyloučena na uhlíku, je potřeba ověřit, aby se platina místo na uhlíku nevyloučila na keramické misce. [4]

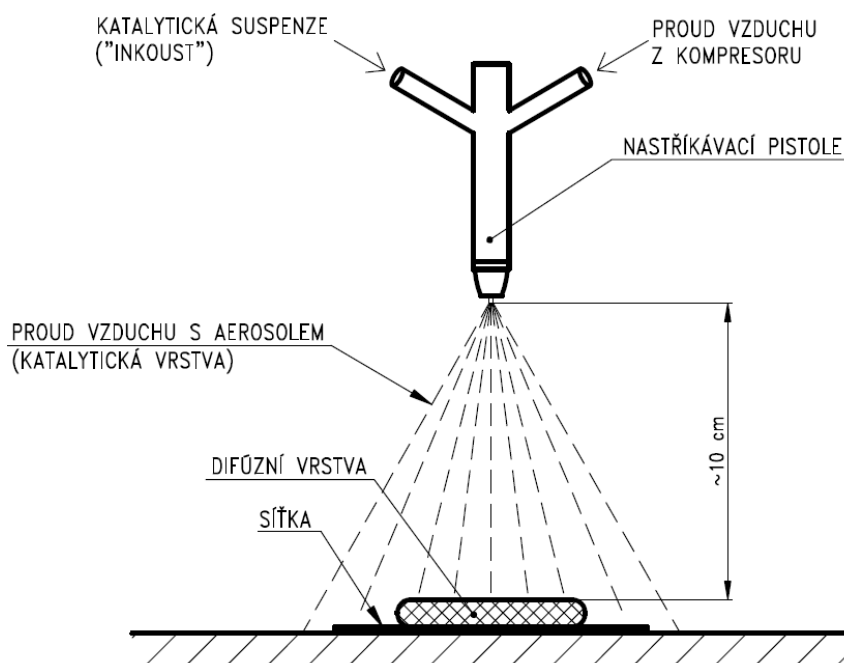
Směsi H_2O a IPA se namíchá tolik, aby ji po přidání uhlíku bylo možné dobře míchat a zároveň nebyla tak řídká, že by vysoušení trvalo neúměrně dlouho.

Zvolí se takové množství H_2PtCl_6 , aby katalyzátor Pt ve výsledném vzorku tvořil s uhlíkem 10 hmotnostních %. [4]

Při rozkladu H_2PtCl_6 (tab. 2) ve vzduchové atmosféře mohou vznikat oxidy platiny PtO_x . Tento zjednodušený postup je však technologicky i ekonomicky výhodnější než tepelné žíhání v inertní atmosféře, které by vzniku oxidů platiny zamezilo. [4] [5]

3.2.7 Nanášení katalytické vrstvy

Pro nanášení katalytické vrstvy na difúzní vrstvu se použije stejných poměrů složek směsi uvedených v postupu pro nanášení na rotační diskovou elektrodu, viz práce Ing. Vítězslava Nováka, PhD. [4]. Množství jednotlivých složek se zvětší 10x, bude tedy použito 100 mg katalytické směsi s 6 ml destilované vody a s 3 ml ethanolu, která se rozmíchá v ultrazvukové pračce. Poté se přidá 20 μ l 60% emulze PTFE a opět v ultrazvukové pračce důkladně promíchá.



Obr. 11 - Nanášení katalytické vrstvy nastříkací pistolí

Vzniklý inkoust bude na difúzní vrstvu elektrody nanesen pomocí nastříkací pistole. Nástřik se provádí ve svislé poloze, vzdálenost pistole a vzorku bude cca 10 cm (obr. 11). Po provedení nástřiku se nechá hmota zaschnout a nástřik se několikrát zopakuje, dokud nebude znatelná katalytická vrstva.

Množství a počet nástřiků katalytické vrstvy se určí experimentálně.

3.2.8 Nanášení oddělovací vrstvy

Oddělovací vrstvu bude tvořit 6% suspenze PTFE, jež se nastříkací pistolí nanese ze strany sítě. Po zaschnutí by měla vzniknout jednolitá vrstva PTFE, která propouští plyn, ale nikoli kapalný elektrolyt. [4]

Množství a počet nástřiků oddělovací vrstvy bude opět určeno experimentálně.

3.2.9 Postup se sloučenou difúzní a katalytickou vrstvou

Funkce difúzní a katalytické vrstvy může být spojena do jedné vrstvy. Postup je stejný jako při lisování difúzní vrstvy, pouze místo uhlíkových sazí se použije katalytická směs o stejné hmotnosti. Tento postup je nevýhodný pro platinovou elektrodu, kvůli vysoké spotřebě platiny je neekonomický. Pro alternativní katalyzátory pro kladnou elektrodu, jejichž cena je nižší, může být tento postup výhodnější – odpadne jeden technologický krok a může dojít ke zvýšení účinnosti AFC. Nanášení oddělovací PTFE vrstvy viz kap. 3.2.8.

Experimentálně bude ověřen postup pro nanášení sloučené difúzní a katalytické vrstvy a porovná se výkonová charakteristika s elektrodami s oddělenou difúzní a katalytickou vrstvou.

3.2.10 Pomocné výpočty

3.2.10.1 Výpočet objemu suspenze PTFE

V následujícím oddíle je uveden ukázkový výpočet, kolik ml 60% suspenze PTFE je třeba přidat do 1 g uhlíku (C), aby v uhlíku bylo 10 hmotnostních % PTFE.

Prvním krokem je určení potřebné hmotnosti PTFE:

$$90 [\%] \dots\dots\dots 1 [g] \text{ C} \quad (3-2)$$

$$10 [\%] \dots\dots\dots ? [g] \text{ PTFE}$$

Hmotnost PTFE pak je:

$$m_{PTFE} = \frac{10[\%]}{90[\%]} \cdot 1[g] = 0,111[g] \quad (3-3)$$

Na 10 g uhlíku tedy ve směsi připadá 0,111 g PTFE.

Pro tento postup byla k dispozici 60%-ní suspenze PTFE (udáváno v hmotnostních procentech), pro určení objemu suspenze, jež má být použit při výrobě elektrody, je nutné určit nejdříve dílčí hmotnost vody v suspenzi, následně dílčí objemy PTFE a vody v suspenzi a jejich součtem pak potřebný objem. Dílčí hmotnost vody se vypočte následovně:

$$60 [\%] \text{ hmotnosti suspenze} \dots\dots\dots 0,111 [g] \text{ PTFE} \quad (3-4)$$

$$40 [\%] \text{ hmotnosti suspenze} \dots\dots\dots ? [g] \text{ H}_2\text{O}$$

Hmotnost vody v suspenzi připadající na 1,11 g PTFE je:

$$m_{H_2O} = \frac{0,111[g] \cdot 40[\%]}{60[\%]} = 0,074[g] \quad (3-5)$$

Objem vody v suspenzi připadající na 0,111 g PTFE je:

$$V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{0,074[g]}{1,00[g/cm^3]} = 0,074[cm^3] = 0,074[ml] \quad (3-6)$$

Objem PTFE v suspenzi (z fyzikálních tabulek [3] činí hustota PTFE $\rho_{PTFE} = 2200 [kg/m^3] = 2,20 [g/cm^3]$):

$$V_{PTFE} = \frac{m_{PTFE}}{\rho_{PTFE}} = \frac{0,111[g]}{2,20[g/cm^3]} = 0,0504[cm^3] = 0,0504[ml] \quad (3-7)$$

Součet dílčích objemů PTFE a vody určí celkový objem suspenze, v níž je rozptýleno 1,11 g PTFE:

$$V_{suspenze} = V_{H_2O} + V_{PTFE} = 0,074[ml] + 0,0504[ml] = 0,124[ml] = 124[\mu l] \quad (3-8)$$

K 1 g uhlíku se přidá 124 μl 60%-ní suspenze PTFE, aby PTFE ve směsi bylo 10 hmotnostních %. Stejným postupem lze vypočítat množství 60% suspenze PTFE pro jiná hmotnostní procenta (tab. 3).

Tab. 3 Hmotnostní procenta PTFE

PTFE [hmotnostní %]	Uhlík [g]	PTFE [g]	60% PTFE [μl]
5	1	0,053	59
10	1	0,111	124
15	1	0,176	197
20	1	0,250	279

3.2.10.2 Výpočet množství katalyzátorů a dopujících prvků

Pro výpočty se zvolí molární poměr mezi množstvím uhlíku a množstvím katalyzátoru MnO_x , který v tomto případě je roven 9:1 (10% katalyzátoru).

Relativní atomová hmotnost C = 12

*Relativní atomová hmotnost $KMnO_4$ = 39 + 55 + 16*4 = 158* (3-9)

Výpočet hmotnosti:

Hmotnost 9 mol C = 9 . 12 = 108 [g]

Hmotnost 1 mol $KMnO_4$ = 1 . 158 = 158 [g]

1 g C odpovídá 1 / 12 mol = 0,083 mol

$$\text{Hmotnost } 0,083 \text{ mol C} = 1 \text{ [g]}$$

$$\text{Hmotnost } 0,083 / 9 \text{ mol KMnO}_4 = 158 \cdot 0,083 / 9 = 1,457 \text{ g} = 1,46 \text{ g} \quad (3-10)$$

Aby se získalo 10% katalyzátoru, tak je na 1 g uhlíku potřeba přidat 1,46 g KMnO₄.

Z rovnice (3-1) plyne, že na 8 atomů Mn účastnících se reakce ze směsi unikne 6 atomů uhlíku v podobě CO₂. Tedy pokud má být na výstupu zachován poměr uhlík : katalyzátor 9:1, je třeba na začátku dodat 1,083-krát více uhlíku.

Protože se zanedbává množství katalyzátoru, který se dekantací ze směsi odstraní, zanedbáním uhlíku odcházejícího ze směsi jako CO₂ se lze dostat k přesnějšmu poměru. Přesné množství MnO₂, který se ztratí při dekantaci, se nepodařilo zjistit, procedura je příliš náročná na čas a přístrojovou techniku.

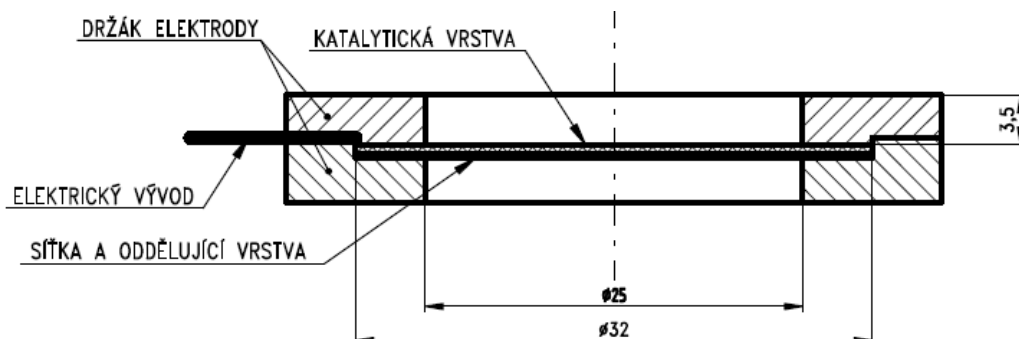
Obdobnými výpočty lze získat tabulku navážek KMnO₄ a dopujících prvků, kdy molární poměr uhlík : dopující prvek je vždy roven 9:1 (tab. 4). [4]. Navážka platiny je 10 hmotnostních % uhlíkových sazí [4].

Tab. 4 Hmotnosti navážek pro jednotlivé vzorky s katalytickým materiálem

Označení vzorku	Navážky		
	č. 1	č. 2	č. 3
C + katalyzátor + dopující prvek	č. 1	č. 2	č. 3
C + Pt	1 g C	0,212 g H ₂ PtCl ₆	-
C + MnO _x	1 g C	1,46 g KMnO ₄	-
C + MnO _x + Mn	1 g C	1,46 g KMnO ₄	2,09 g Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O
C + MnO _x + Zn	1 g C	1,46 g KMnO ₄	1,06 g Zn(NO ₃) ₂
C + MnO _x + Mg	1 g C	1,46 g KMnO ₄	2,14 g Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
C + MnO _x + Ni	1 g C	1,46 g KMnO ₄	2,42 g Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O

3.3 Měření ampér-voltové a výkonové charakteristiky AFC

Všechny vyrobené elektrody budou podrobeny měření ampér-voltové a výkonové charakteristiky [5]. Cílem tohoto měření je porovnat účinnost elektrod s různou konstrukcí a různými katalyzátory.



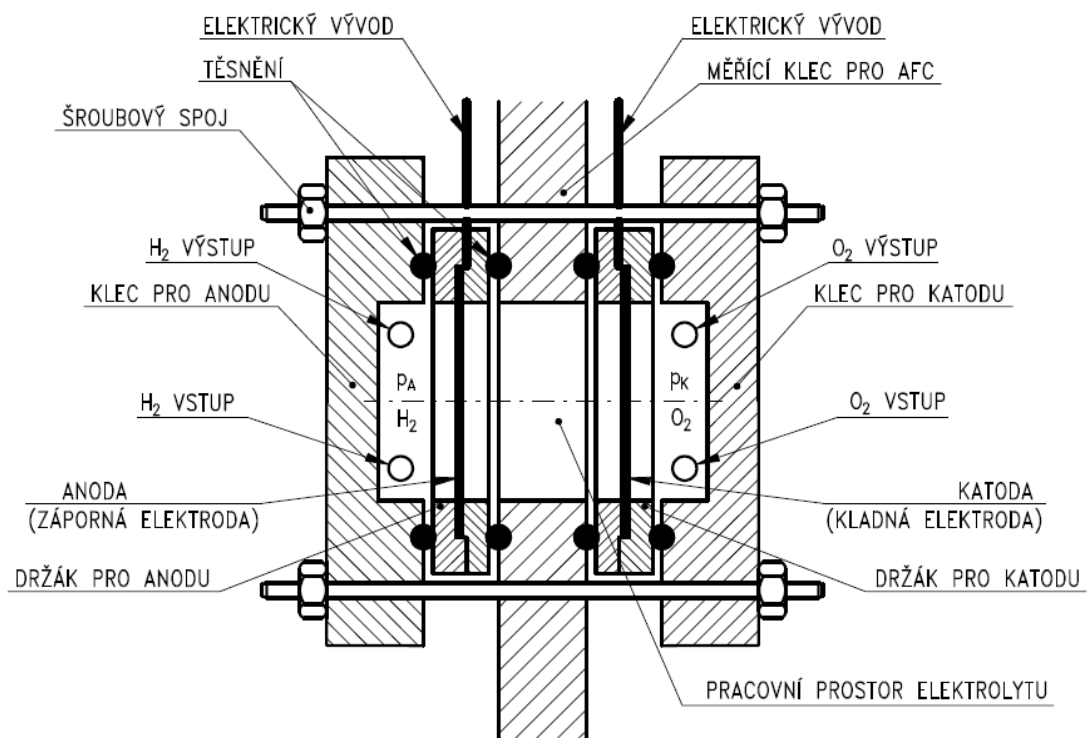
Obr. 12 - Držák elektrody

Před započítím samotného měření je nezbytné upravit každou elektrodu tak, aby se dala vložit do držáku elektrody. Z vytvořených elektrod se vystříhne kruh o průměru 32 mm s co nejlepší jakostí. Z vystřiženého kruhu je třeba nechat vystupovat tenký pásek sítky, který poslouží jako elektrický vývod pro navázání elektrického obvodu. Tento postup je výhodnější než letování nebo svařování tenkého drátku k síťce. Za prvé odpadne jeden technologický krok a za druhé tak nedojde k otravě elektrody pájkou, ani nebude elektroda postižena tepelným šokem. Z vývodního pásku se opatrně odstraní difúzní vrstva. Vystřižená elektroda se vloží do držáku pro elektrodu a zacvakne se (obr. 12).

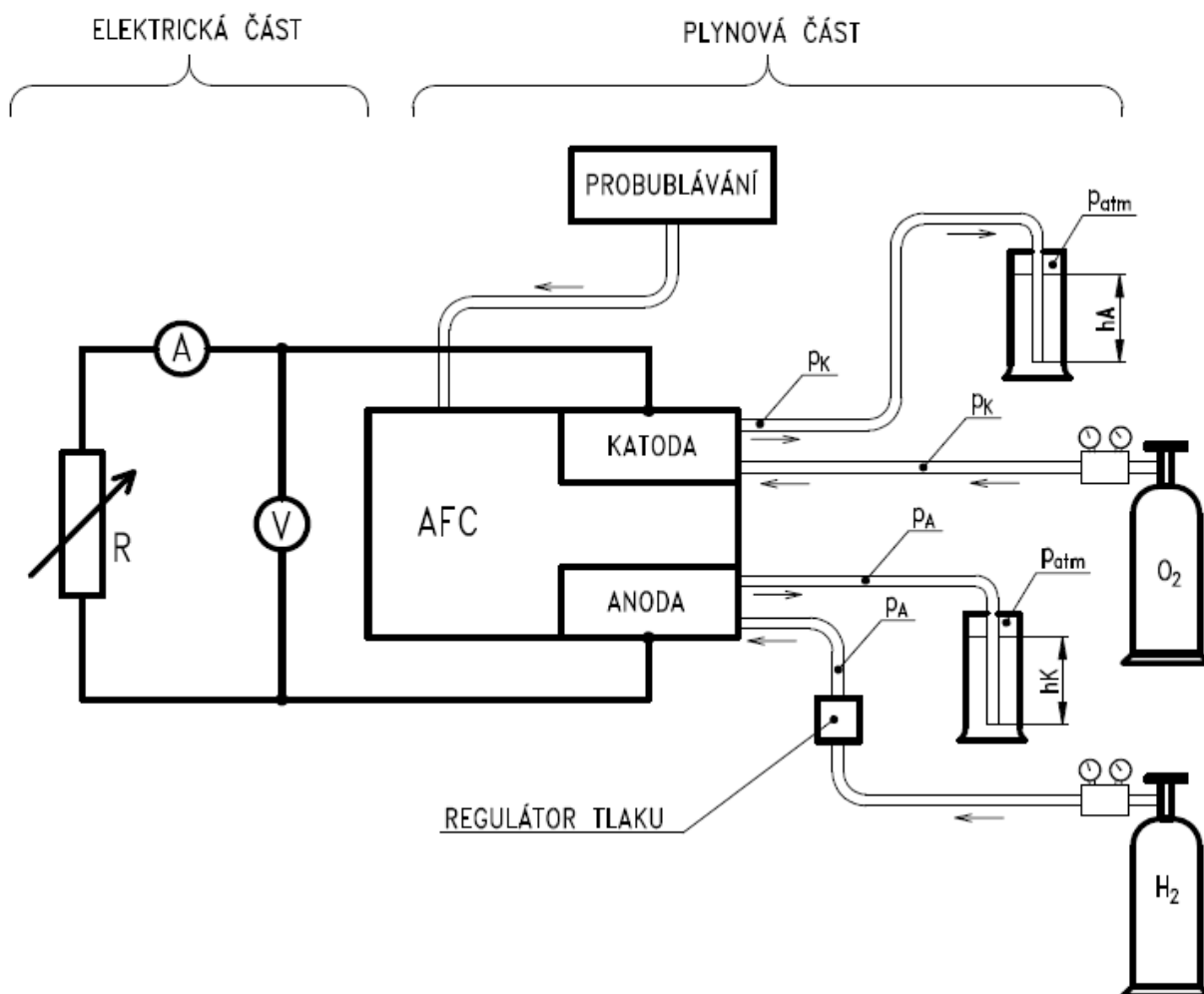
Pro každé měření je zvolen jeden elektrodový pár. Každá elektroda je i s držákem pomocí elektrodové klece a 4 šroubů upevněna k měřicí kleci pro AFC. Přitom musí být zajištěna dostupnost elektrických vývodů (obr. 13).

Do katodové klece (s platinovou elektrodou nebo elektrodou s alternativním katodovým katalyzátorem) se přivede kyslík z tlakové láhve, výstup se nechá přes vodní sloupec o výšce $h_K = 15$ cm probublávat do volné atmosféry (obr. 14).

Podobně do anodové klece s platinovou elektrodou se přivede vodík. Pro přesnější nastavení průtoku vodíku se použije zvláštní regulátor tlaku, který je jemnější než kohouty na tlakové láhvi. Výstup se opět nechá probublávat přes vodní sloupec o výšce $h_K = 15$ cm (obr. 14).



Obr. 13 - Sestavení AFC – řez pracovním prostorem



Obr. 14 - Schéma zapojení AFC

Probubláváním přes vodní sloupec zajistíme přetlak, který bude tlačit plyn skrz elektrodu. Je zvolen přetlak (p_A pro anodu a p_K pro katodu):

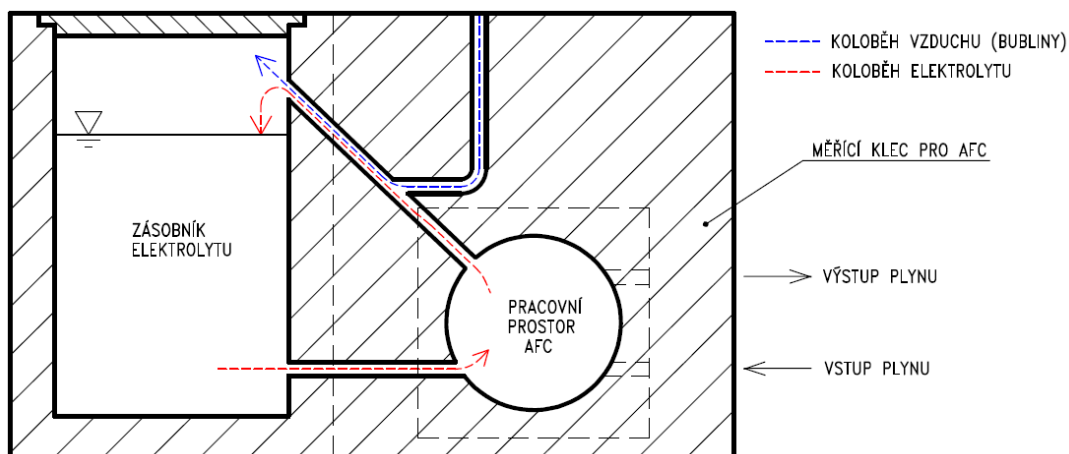
$$p_A = p_K = h \cdot \rho \cdot g = 0,15[m] \cdot 1000[kg/m^3] \cdot 9,81[m \cdot s^{-2}]$$

$$p_A = p_K = 1471,5[kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}] \cong 1470[Pa] \quad (3-12)$$

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3 \quad \dots \quad \text{hustota vody [3]}$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2 \quad \dots \quad \text{gravitační zrychlení [3]}$$

Elektrolytem je jednomolární roztok hydroxidu draselného (KOH) ve vodě [4]. Reakcí na elektrodě vznikne H_2O a elektrická energie (1-1). Aby nedocházelo k ředění elektrolytu, je zaveden nucený oběh probubláváním. Jedna bublina vytlačí sloupec, který jen nad ní a místo něj ze zásobníku spodním přívodem nateče nezředěný roztok KOH (obr. 15). V zásobníku je 200 ml roztoku, což je pro jednotlivá měření dostatečné množství na to, aby nedošlo k výraznému zředění vznikající vodou.



Obr. 15 - Koloběh elektrolytu

Pro každou sadu měření je použit nový roztok KOH, zamezí se tak chybě způsobené otravou elektrolytu dle rovnice 2-1.

Pokud se katoda a anoda elektricky propojí přes nastavitelný rezistor a zapojí ampérmetr a voltmetr (obr. 14), lze změřit ampér-voltovou charakteristiku (závislost napětí mezi elektrodami na protékajícím proudu) a vypočítat výkonovou charakteristiku (závislost výkonu na proudu). Odpor ampérmetru a zátěže je o několik řádů nižší než odpor voltmetru, proto proud tekoucí voltmetrem lze zanedbat.

Z ampér-voltové charakteristiky (V-A charakteristiky) a výkonové charakteristiky lze vypočítat další parametry elektrodové dvojice, jako jsou plošná proudová a výkonová hustota, účinnost AFC a srovnat tyto parametry s jinými elektrodovými dvojicemi. [4] [5] [6]

4 Výroba elektrod AFC – experimentální část

Cílem experimentální části této práce bude prověřit dva typy uhlíkových sazí od různých výrobců – Chezacarb A (ChezA) a Vulcan – a určit, který je pro výrobu elektrod AFC vhodnější.

Dále bude ověřeno, zda je pro kladnou elektrodu s alternativním katalyzátorem MnO_x výhodnější nástřik katalytické vrstvy na nalisovanou difúzní vrstvu nebo nalisování vrstvy, která bude plnit funkci difúzní i katalytickou.

Pro jednotlivé části postupu z kapitoly 3 se ověří a upřesní podmínky výroby.

Výhodnost různých postupů, různých katalyzátorů a jejich kombinací bude zhodnocena změřením V-A charakteristiky pro jednotlivé elektrodové dvojice.

4.1 Seznam použitých přístrojů a chemikálií

Tab. 5 Chemikálie použité při výrobě elektrod AFC

Název	Vzorec	Číslo šarže	Výrobce
Polytetrafluoretylen 60 hm. %	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	665800-100ML MKAA 4030	Sigma Aldrich, Co.
Kyselina hexachloroplatičitá 99,9%	H_2PtCl_6	CAS 26023-84-7 FW 409.82	Sigma Aldrich, Co.
Isopropylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	070108	Penta IČ 101 40751
Carbon Vulcan XC72R GP-3893	C	CAS No. 1383-86-4	Cabot Corporation
Chezacarb A	C	031212	
Ethylalkohol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	131107	Penta IČ 101 40751
Tetrahydrát dusičnanu manganatého	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	211106 E	Penta IČ 101 40751
Dusičnan zinečnatý	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	DUZI	HiChem spol. s.r.o.
Manganistan draselný	KMnO_4	99020104	ML Chemica
Kyselina dusičná 65%	HNO_3	13102110086	Penta IČ 101 40751

Tab. 6 Přístroje použité při výrobě elektrod AFC

Název	Výrobce, typ	Inventární číslo FEKT VUT
Kulový mlýn	Fritsch – Spartan	OEHM 1000 163429
Válcovací stolice		DOHM 1000 123978
Elektrická váha	Kern & Sohn GmbH EG300-3M	DDHM 4310000031
Ultrazvuková pračka	EMG technologie, EMMI-16	DHIM 1000 131433
Pracoviště s digestoří	Okresní průmyslový podnik v Přerově V.Č. 349	DK8 3635

Pipeta 2 ÷ 20 µl	Biohit, S/N 40599 60	OEHM 1000 132546
Pipeta 100÷1000 µl	Biohit S/N 5048987	OEHM 1000 1000136787
Sušicí pec	Memmert, MO 100-800	OEHM 1000 132074
Vyhřívavý lis	Carver Inc., MO 3851-O	DHIM 314359
Vyhřívavá magnetická míchačka	Vitrum HEIDOLPH MR HEI-Standard	OEHM 1000 153157
Nastříkavací pistole	Hansa	OEHM 1000 13472
Elektrická pec 0÷1250 °C	Clasic Clare 4.0	ZP 313 057
Kompresor 1,1 kW	Herkules OM 195/24CM1 5	OEHM 1000 153666
Mikromanipulátor	Olympus SZ	OEHM 1000 173700
Kamera mikroskopu	uEye UI-1440-C	ZP 313052
Objektiv 20x	Olympus 11ALX-2 WD38	OEHM 1000 134721
Okulár 1,4 – 4,5x + mikroskop	Olympus WHS710X-H/22	HIM 313020
Osvětlovací soustava	Olympus KL 200	ZP 313020
Odporová dekáda 0,1÷111111 Ω	XL6 S/N 6980203	
Ampérmetr	S/N 510448	DHIM 4410200529
Voltmetr 5000 Ω/V	S/N 955236	

4.2 Příprava katalytických směsí

Během přípravy katalytické směsi vznikly celkem 4 vzorky s alternativním katalyzátorem MnO_x + případným dopujícím prvkem s uhlíkovými sazemi Chezacarb A (ChezA) a jeden vzorek s uhlíkovými sazemi Vulcan a platinou.

Tab. 7 Příprava vzorků katalytických směsí

Označení vzorku	Navážky		
Typ uhlíku + katalyzátory	č. 1	č. 2	č. 3
Vulcan + Pt (1, 2, 3)	3x 1 g C	3x 0,25 g H_2PtCl_6	-
Vulcan + Pt (1): Rozklad H_2PtCl_6 při 400 ± 10 °C vlhkého vzorku po dobu 30 min. Na výstupu 1,051 g směsi. Platina se na keramickou misku nenavázala – zůstala ve vzorku.			
Vulcan + Pt (2): Rozklad H_2PtCl_6 při 410 ± 10 °C (velký teplotní přeběh pece) dokonale vysušeného vzorku. Na výstupu 0,43 g uhlíku. Polovina uhlíku shořela – znehodnocený vzorek (příčina je buď přeběh nebo úplně vysušený vzorek).			
Vulcan + Pt (1): Rozklad H_2PtCl_6 při 395 ± 10 °C vlhkého vzorku po dobu 30 min. Na výstupu 1,057 g směsi. Platina se na keramickou misku nenavázala – zůstala ve vzorku.			
Vzorky (1) a (3) smíchány dohromady, vzorek (2) označen za nevyhovující.			
ChezA + MnO_x	2 g C	2,92 g KMnO_4	-
Dvojnásobná navážka, mícháno v 500 ml H_2O , KMnO_4 rozpuštěno ve 300 ml H_2O . Promícháno za teploty 78 °C (ohřev plotny magnetické míchačky nebyl dostatečný)			

1. dekantace: doba usazení 13 h; vylito 480 ml z 790 ml světle šedého roztoku; na povrchu plavaly ~3 cm ² sraženin.			
2. dekantace: doba usazení 4 h; vylito 360 ml z 500 ml světle šedého roztoku; na povrchu plavaly ~2 cm ² sraženin.			
3. dekantace: doba usazení 4 h; vylito 340 ml z 500 ml světle šedého roztoku; na povrchu plavalo ~1,5 cm ² sraženin.			
4. dekantace: doba usazení 18 hodin; vylito 375 ml z 500 ml světle šedého roztoku; na povrchu plavaly ~3 cm ² sraženin.			
ChezA + MnO _x + Mn	2 g C	2,92 g KMnO ₄	4,18 g Mn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O
Dvojnásobná navážka, mícháno v 500 ml H ₂ O, KMnO ₄ rozpuštěno ve 300 ml H ₂ O. Promícháno za teploty 79 °C (ohřev plotny magnetické míchačky nebyl dostatečný).			
1. dekantace: doba usazení 4 h; vylito 580 ml z 795 ml nepatrně šedého roztoku; na povrchu plavaly ~2 cm ² sraženin.			
2. dekantace: doba usazení 4 h; vylito 440 ml z 500 ml nepatrně šedého roztoku; na povrchu plavaly ~2 cm ² sraženin.			
3. dekantace: doba usazení 13 h; vylito 450 ml z 500 ml čirého roztoku; na povrchu plavalo ~2,5 cm ² sraženin.			
4. dekantace: doba usazení 6 hodin; vylito 450 ml z 500 ml čirého roztoku; na povrchu plavaly ~2 cm ² sraženin.			
ChezA + MnO _x + Zn	2 g C	2,92 g KMnO ₄	2,12 g Zn(NO ₃) ₂
Dvojnásobná navážka, mícháno v 500 ml H ₂ O, KMnO ₄ rozpuštěno ve 300 ml H ₂ O. Promícháno za teploty 78 °C (ohřev plotny magnetické míchačky nebyl dostatečný).			
1. dekantace: doba usazení 4 h; vylito 570 ml z 795 ml nepatrně šedého roztoku; na povrchu plaval ~1 cm ² sraženin.			
2. dekantace: doba usazení 4 h; vylito 470 ml z 550 ml nepatrně šedého roztoku; na povrchu plaval ~1 cm ² sraženin.			
3. dekantace: doba usazení 13 h; vylito 430 ml z 500 ml čirého roztoku; na povrchu plavalo ~1,5 cm ² sraženin.			
4. dekantace: doba usazení 6 hodin; vylito 440 ml z 500 ml čirého roztoku; na povrchu plavalo ~1,5 cm ² sraženin.			

Při přípravě směsi s platinou je třeba dát pozor na teplotní přeběh v peci a na stupeň vysušení vzorku, který se vkládá do pece. Při přeběhu o více než 10 °C nebo vkládáním důkladně vysušeného vzorku do pece může dojít ke shoření vzorku a tím k jeho znehodnocení.

V případě použití keramických misek a zachování výše uvedených podmínek při tepelném rozkladu H₂PtCl₆ nebylo zaznamenáno vyloučení platiny na stěnu misky.

Při přípravě katalytických směsí s MnO_x došlo k rozkladu KMnO₄ již při teplotě 78 °C. Dále bylo odzkoušeno, že je-li teplota při navařování pouze 60 °C, KMnO₄ se nerozloží, neboť při následné dekantaci se vyléval fialový roztok. Dosáhla-li teplota navařování 70 °C, při dekantaci byl vyléván nafialovělý roztok, tedy došlo pouze k částečnému rozkladu KMnO₄, zbytek zůstal reakcí nedotčen v roztoku (3-1).

Sraženiny plující na hladině, které se během dekantace uvolnily ze vzorku, jsou pravděpodobně tvořeny uhlíkem, na nějž není navázán katalyzátor. Více poznatků může odhalit další výzkum.

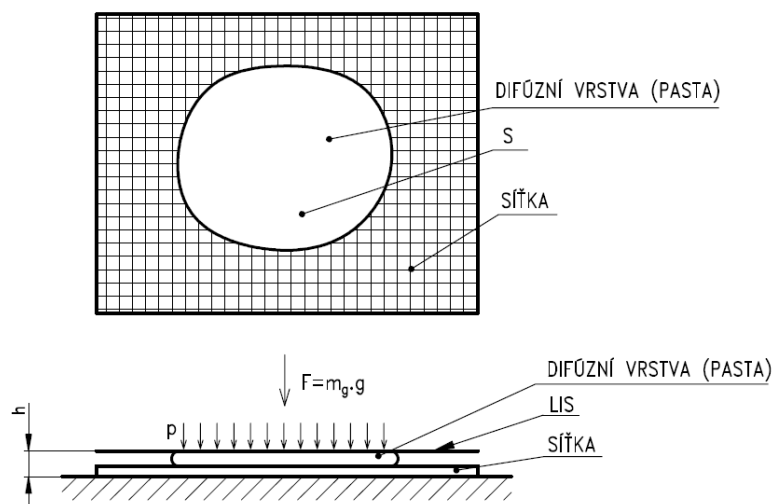
Použití uhlíku typu Vulcan pro katalytické směsi s alternativním katalyzátorem MnO_x a dopujícími prvky Co, Mn, Zn, Mg, Pb a Ni bude předmětem dalších experimentů.

4.3 Nanášení difúzní vrstvy

Cílem bude připravit co nejvíce elektrod s různými postupy výroby a rozdílnými katalyzátory, přičemž alespoň jedna elektroda bude mít jako katalyzátor platinu. Tato platinová elektroda pak bude při měření V-A a výkonové charakteristiky použita jako anoda.

4.3.1 Charakteristické veličiny při lisování difúzní vrstvy

Charakterizujícími podmínkami při výrobě difúzní vrstvy je doba lisování t [s], teplota lisování τ [°C], výška nanesené vrstvy h [mm] a lisovací tlak p [Pa] (obr. 16).



Obr. 16 - Charakteristické veličiny při lisování difúzní vrstvy

Výška nanášené pasty se měří bez výšky sítky, výška nanesené pasty je dána výškou síťotiskové šablony, případně výškou distančních podložek. Výška nalisované vrstvy h se měří včetně sítky, katalytické a oddělovací vrstvy (pokud na vzorek byly nanesený). Oproti difúzní vrstvě mají ostatní vrstvy zanedbatelnou tloušťku.

Použitá niklová síťka má průměr drátku 50 μm a šířku oka 75 μm .

Plocha nanesené vrstvy S [cm^2] se měřila pomocí čtvercové sítě s velikostí strany 2,5 mm na průhledné fólii. Byly spočítány počet čtverců plně zaplněných a počet čtverců hraničních, a z toho dopočítána plocha nalisované vrstvy.

Vzorový výpočet tlaku (pro vzorek A):

$$p = \frac{F}{S} = \frac{m_g [\text{kg}] \cdot g [\text{m} \cdot \text{s}^{-2}]}{S [\text{m}^2]} = \frac{1000 \cdot 9,81}{12,5 \cdot 10^{-4}} = 7848000 [\text{Pa}] \cong 7,85 [\text{MPa}] \quad (4-1)$$

m_g [kg]	...	lisující hmotnost
$g = 9,81$ [m/s ²]	...	gravitační zrychlení [3]

Každý vzorek bude charakterizován údaji o jeho složení a přípravě, jež budou sestaveny do tabulky. V horní části tabulky je uveden název vzorku a podrobnosti při přípravě pasty – gramáž a typ uhlíkových sazí, hmotnostní procento pojiva PTFE, množství H₂O a etanolu při rozmíchávání pasty a doba, po kterou se vzorek rozmíchal v ultrazvukové pračce.

V druhé části tabulky jsou uvedeny parametry lisování vzorku - výsledná tloušťka elektrody h [mm], plocha nalisované vrstvy S [cm²], lisující zátěž m_g [kg], vypočtený lisovací tlak [Pa], teplota τ [°C] a čas t [min] lisování.

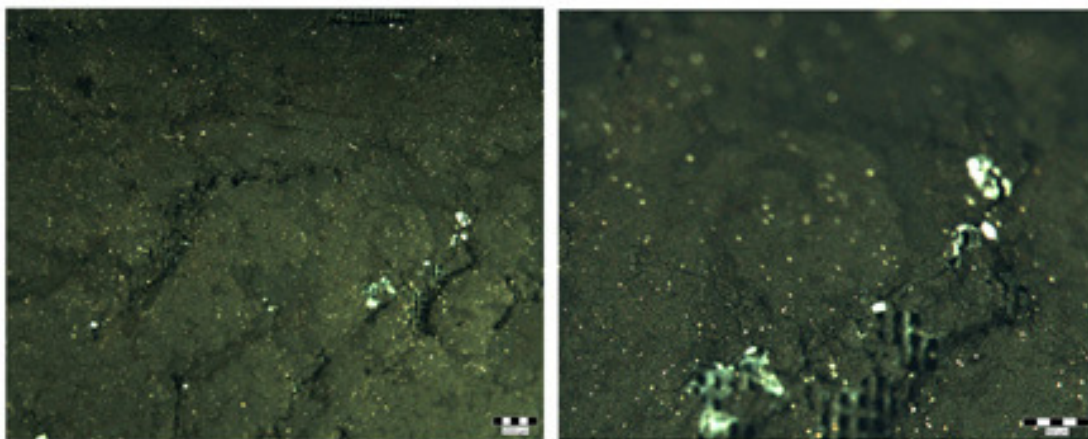
4.3.2 Vzorek A – difúzní vrstva Vulcan

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
A	1 g Vulcanu	10 hm %	20 ml	7 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m_g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
0,35	12,5	1000	7,9	130±10	30

Při přípravě vzorku A, jehož difúzní vrstva je tvořena uhlíkovými sazemi Vulcan, byla pasta v řídkém stavu nanášena na sítku na válcovací stolic, přičemž výška pasty byla 1,5 mm. V sušící peci se za teploty 70 °C nechala vysušit, až získala viskozitu odpovídající přibližně zubní pastě. Pasta při vysoušení popraskala na celé ploše. Vysušená vrstva byla doslova rozlámána, mezery byly až 0,5 mm široké v celé výšce. Stěrkou se mezery zahladily, výška vrstvy se zmenšila na ~0,8 mm. Následně se síťka s nanesenou difúzní vrstvou vložila mezi dva listy hliníkové fólie a umístila se do lisu ke slisování. Výsledná výška byla $h = 0,35$ mm.

Vzniklá vrstva měla nedokonalý povrch, v povrchu se objevily díry až na mřížku. Díry nezacelil ani nástřík katalytické vrstvy (obr. 17).

Při výrobě tohoto vzorku bylo zjištěno, že nanášení vrstvy na válcovací stolic je pracné a výsledky nesplňují očekávání. Výsledná výška vrstvy velkou mírou závisí na množství tekutin v pastě. Dále se pasta po nanesení vysouší a praskliny po vysoušení je třeba zahladit. Zahlazení se provede stěrkou na distančních podložkách – tím se docílí toho, aby celá plocha nanesené vrstvy měla stejnou tloušťku. Nanášení sítotiskem přes šablonu bude zcela jistě trpět stejnými problémy. Na základě výsledku tohoto pokusu bude další nanášení vrstvy k lisování prováděno stěrkou přes distanční podložky.



Obr. 17 - Vzorek A – díry v difúzní vrstvě

Praskliny ve struktuře vznikají pravděpodobně buď hromaděním páry nebo důsledkem malého množství nanesené pasty. Hromaděním páry lze omezit buď snížením lisovací teploty, nebo použitím pasty s větší viskozitou (tj. více vysušenou, s menším obsahem kapalin H_2O a ethanolu). Vzniku děr snad bude možné zamezit použitím většího množství pasty nanesené na sítku. V takovém případě by výsledná tloušťka vrstvy po lisování byla větší.

4.3.3 Vzorek B – oboustranná difúzní vrstva Vulcan

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H_2O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
B	1 g Vulcanu	10 hm %	20 ml	7 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m_g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
0,85	19,5	1000	5,0	130±10	30

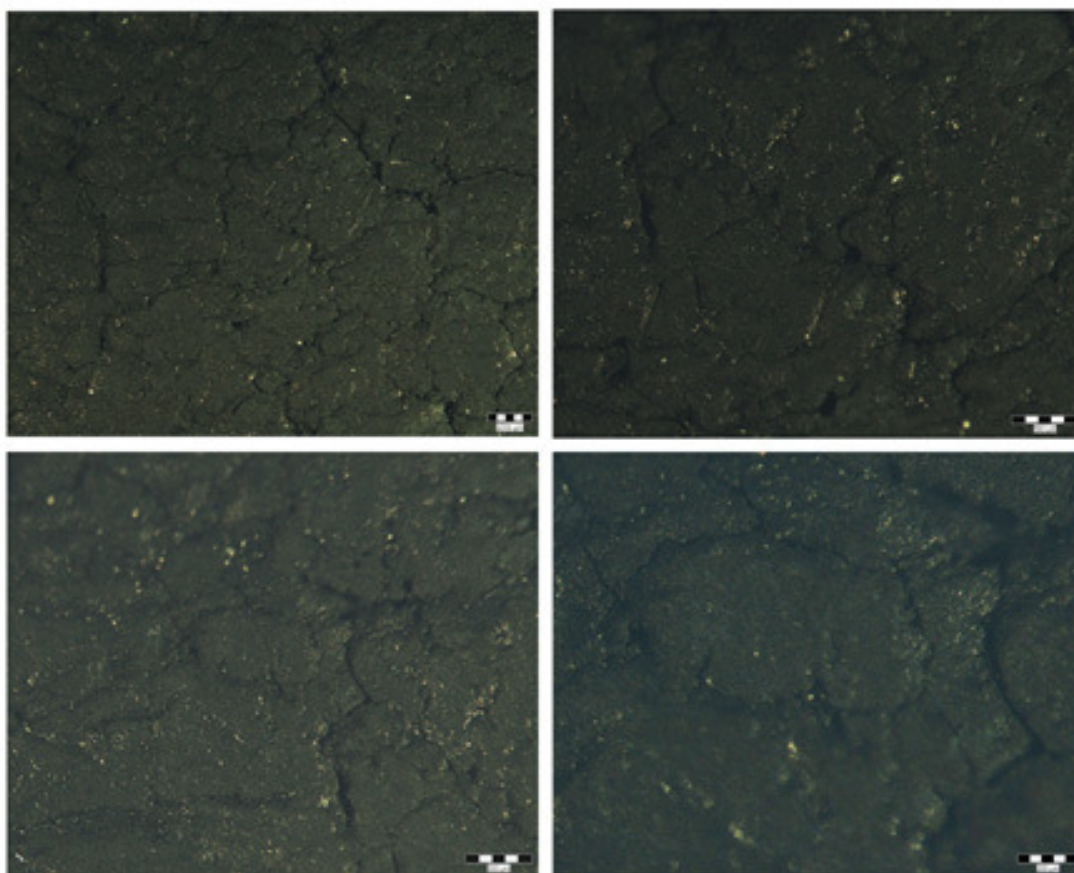
Vzorek B byl připraven ze stejné pasty jako vzorek A. Na obou stranách sítky byla nanesena vrstva řídké pasty o síle 2 mm, vzorek byl následně lisován mezi listy hliníkové fólie. Výsledná vrstva vykazovala více prasklin než vzorek A, praskliny byly dokonce ještě větší než u předchozího vzorku. Manipulace se sítkou s oboustranně nanesenou difúzní vrstvou je velmi obtížná. Další pokusy budou soustředěny na vrstvy nanášené pouze na jednu stranu sítky.

4.3.4 Vzorek C – difúzní vrstva ChezA

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
C	1 g ChezA	10 hm %	20 ml	7 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m _g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
0,90	14,5	1000	6,8	130±10	30

Při přípravě vzorku C byl použit stejný postup jako u vzorku A, ve směsi byly však místo uhlíkových sazí Vulcan použity mleté uhlíkové saze ChezA. Nanášená vrstva pasty, viskózní přibližně jako zubní pasta, byla vysoká 3 mm.

Lisováním vznikla popraskaná struktura, praskliny jsou ovšem pouze povrchové. Zvětšení tloušťky nanášené vrstvy zamezilo tvorbě děr, místo nich na povrchu se tvoří praskliny (obr. 18).



Obr. 18 - Vzorek C – praskliny na povrchu difúzní vrstvy

Praskliny pravděpodobně vznikají tlakem par, které se uvolňují ze vzorku při lisování a hromadí se pod povrchem vrstvy. Při lisování vzorek není chráněn proti odečtení do stran z boku, pokud se vzorek bude lisovat se šablonou, která zamezí roztahování do stran, možná se zabrání jeho popraskání.

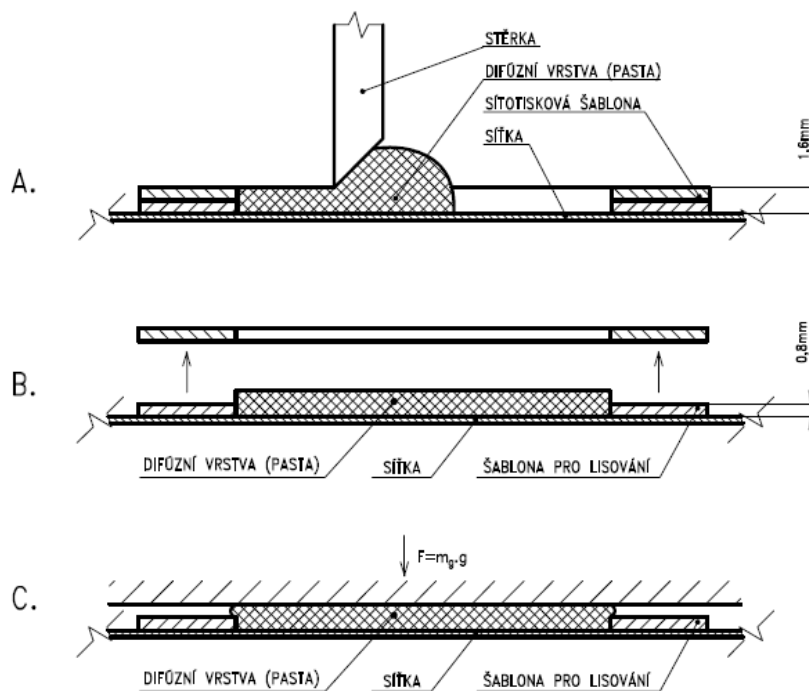
Vzorek C je vhodný pro nanesení katalytické a odděľující vrstvy, vliv povrchových prasklin na elektrické vlastnosti elektrody určí až měření.

4.3.5 Vzorek D – difúzní vrstva lisovaná s pouzdem

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
D1; D2	1 g ChezA	10 hm %	10 ml	3 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m _g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
-	-	1000	-	130±10	30

Ve směsi pro vzorek D byla použita poloviční dávka H₂O a ethanolu oproti vzorkům A, B, C, čímž byl zkrácen čas vysoušení pasty v sušící peci přibližně na poloviční dobu.

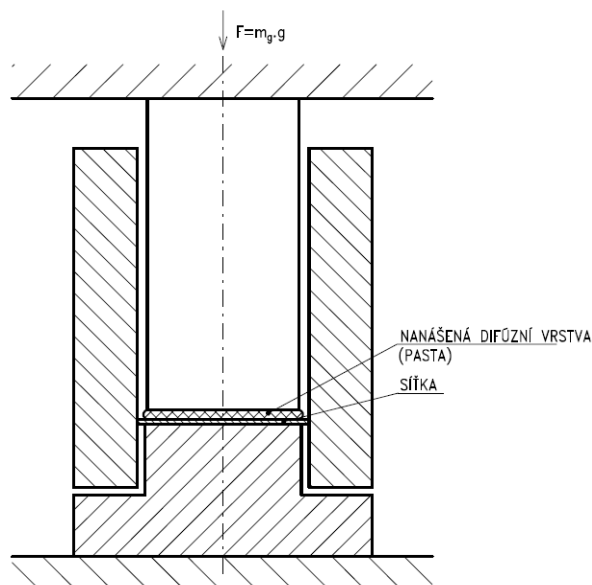
Difúzní vrstva byla nanesena přes šablonu s kruhovým výřezem o průměru 31 mm a o tloušťce 1,6 mm (obr. 19-A). Vrstva byla lisována spolu se šablonou o poloviční tloušťce, tj. 0,8 mm (obr. 19-C). Lisování se šablonou by mělo zabránit roztečení hmoty do stran a také vzniku prasklin.



Obr. 19 - Lisování se šablonou

Tento postup byl zkoušen dvakrát, na vzorcích D1 a D2, a v obou případech se vrstva hned po vytažení z lisu a oddělení hliníkové fólie rozpadla, nebyla konzistentní ani se sítkou ani jednotlivé kusy spolu navzájem. Oba vzorky tak byly znehodnoceny.

Pro další experimenty bude potřeba vytvořit a použít vhodnější lisovací přípravek (např. obr. 20), jehož vyrobení a použití může být cílem jiné práce. Další pokusy byly zaměřeny na postup lisování bez použití šablony.



Obr. 20 - Lisování s lisovacím přípravkem

4.3.6 Vzorek E – difúzní vrstva s 15 hm. % PTFE

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
E	1 g ChezA	10 hm %	10 ml	3,5 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m _g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
1,15	13,5-	1000	7,3	130±10	30

Zvýšení celistvosti vrstvy lze dosáhnout zvýšením podílu PTFE ve směsi. Čím více řetězců PTFE bude spojuvat uhlíkovou strukturu, tím větší by měla být její celistvost.

Při výrobě vzorku E byla na sběrnou sítku nanášena pastovitá hmota s větší viskozitou než zubní pasta. Po lisování přibližně 1/3 povrchu vrstvy nepřilnula k síťce. Po odstranění této části vrstvy elektroda neměla potřebný rozměr pro měření.

I u všech předchozích vzorků nebyly okraje difúzní vrstvy plně přilnuté k síťce nebo se snadno drolily. Jako nápravné opatření bude u všech dalších vzorků provedeno očištění a odmašťování sítěky před nanesením difúzní vrstvy. Síťka bude ponořena do 10% roztoku kyseliny dusičné HNO₃ a umístěna do ultrazvukové pračky na dobu 5 minut.

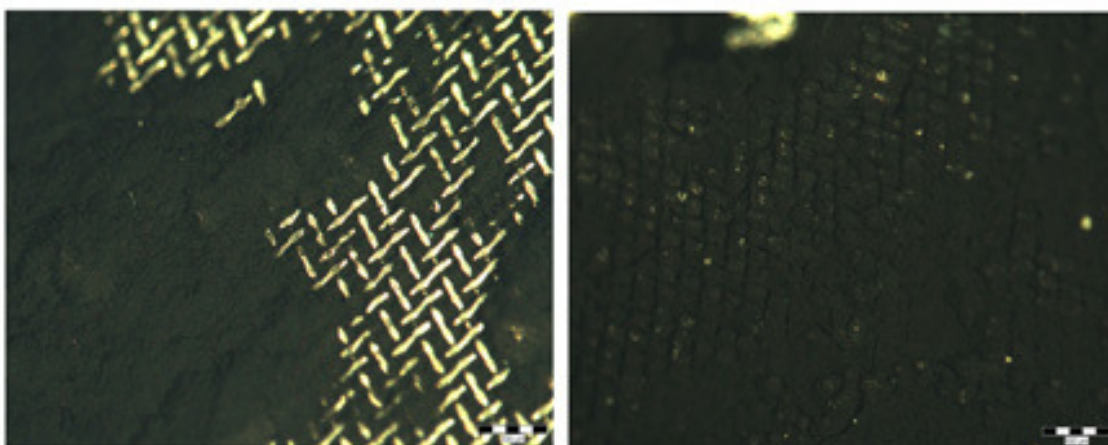
4.3.7 Vzorky F; G; H; I – difúzní vrstva lisovaná za nižší teploty

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
F, I	1 g ChezA	15 hm %	10 ml	3,5 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m _g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
-	-	1000	-	110±10, 120±10	40, 60

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
G, J	1 g Vulcan	15 hm %	10 ml	3,5 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m _g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
-	-	1000	-	110±10, 120±10	40, 60

Další pokusy byly zacíleny na snížení lisovací teploty pod 130 °C, neboť lze předpokládat, že čím nižší teplota, tím menší tlak par uvnitř vzorku bude působit. Menší tlak par by měl omezit či úplně eliminovat popraskání povrchu difúzní vrstvy.

Vzorky F a I byly lisovány za teploty 120 °C po dobu 40 minut. Při odstraňování krycí hliníkové fólie polovina vrstvy zůstala přichycená na síťce, druhá polovina se oddělila a nalepila na hliníkovou fólii.



Obr. 21 - Vzorek G – vlevo zůstatek na síťce, vpravo odtržený zbytek

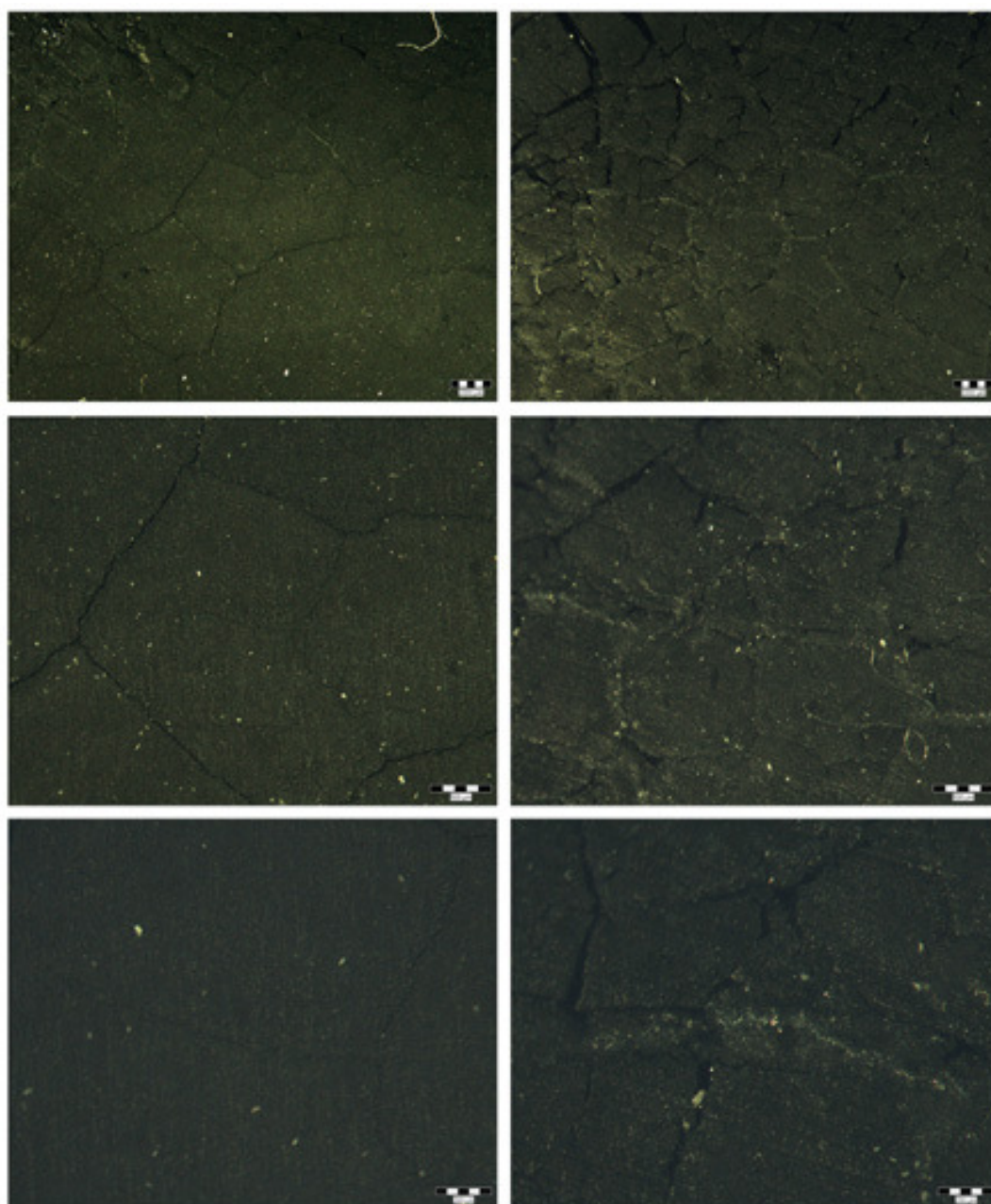
Vzorky G a J byly lisovány za teploty 110 °C po dobu 60 minut. Při odstraňování krycí hliníkové fólie se takřka celá vrstva odtrhla a přilnula k hliníkové fólii (obr. 21).

Snížování lisovací teploty je slepá ulička, dochází k přilnutí difúzní vrstvy na krycí fólii. Je tedy nutno hledat jiné cesty k celistvější difúzní vrstvě.

4.3.8 Vzorek K – sloučená difúzní a katalytická vrstva ChezA + MnO_x

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
K	1 g ChezA + MnO _x	15 hm %	10 ml	3,5 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m _g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
1,15	14,0	1000	7,0	140±10	30

Poznatky získané z předchozích pokusů budou využity pro nalisování sloučené difúzní vrstvy a katalytické vrstvy tvořené MnO_x. Místo uhlíkových sazí se pro míchání pasty použije katalytická směs ChezA + MnO_x o stejné hmotnosti.



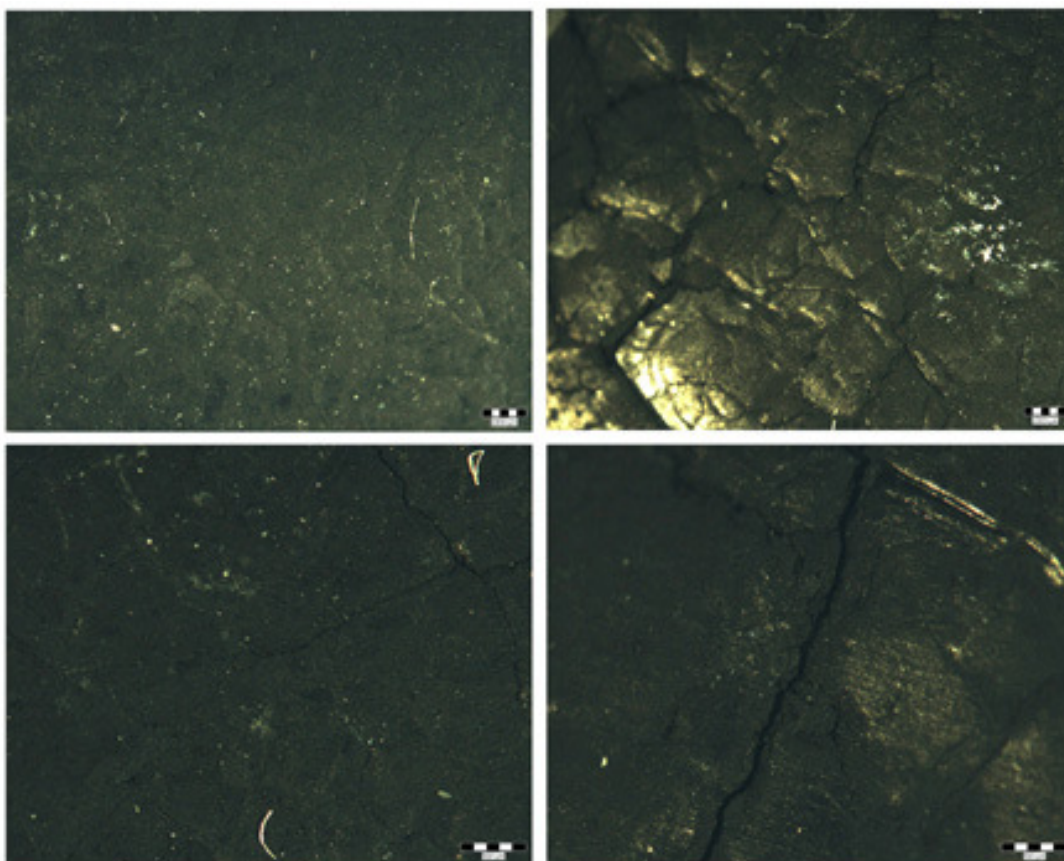
Obr. 22 - Vzorek K – sloučená difúzní a katalytická vrstva MnO_x

Nalisovaná vrstva uprostřed vzorku byla dobré kvality (obr 22 vlevo), ke kraji se jakost snižovala a přibývalo prasklin (obr 22 vpravo). Vzorek K je také vhodný pro nanesení oddělující vrstvy, vliv povrchových prasklin na elektrické vlastnosti elektrody určí měření.

4.3.9 Vzorek L – sloučená difúzní a katalytická vrstva ChezA + MnO_x + Zn

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol [ml]	Čas míchání
L	1 g ChezA + MnO_x + Zn	15 hm %	6 ml	2 ml	18 min
h [mm]	S [cm ²]	m _g [kg]	p [MPa]	τ [°C]	t [min]
1,15	13,5	1000	7,3	140±10	30

Ve směsi vzorku L byl použit dopující prvek Zn, jehož přítomnost celistvost vrstvy ještě více narušila; objevilo se více a výraznějších prasklin. Praskliny byly neznatelné uprostřed vzorku (obr 23 vlevo), a výrazné směrem k okraji (obr 23 vpravo).



Obr. 23 - Vzorek L – sloučená difúzní a katalytická vrstva ChezA + MnO_x + Zn

Na obrázku 23, vpravo nahoře, je vidět oblast s velkou koncentrací částí hliníkové fólie, která se k vzorku přilepila. Pro experimentování v další práci by bylo vhodné najít

náhradu za hliníkovou fólii, která elektrodu neznečistí. Použitelné by mohly být např. leštěné plechy z nerezové oceli.

Vzorek L je vhodný pro nanesení odděľující vrstvy, vliv povrchových prasklin na elektrické vlastnosti elektrody určí měření.

4.3.10 Vzorky M1, M2, M3, M4 – difúzní vrstva Vulcan

Ozn. vzorku	Uhlík	Hm. % PTFE	H ₂ O [ml]	Ethanol/IPA [ml]	Čas míchání
M1, M2, M3, M4	2 g Vulcan	15 hm %	20 ml	14 ml ethanolu	27 min
h_1 [mm]	S_1 [cm ²]	m_{g1} [kg]	p_1 [MPa]	τ_1 [°C]	t_1 [min]
0,95	13,0	1000	7,5	140±10	30
h_2 [mm]	S_2 [cm ²]	m_{g2} [kg]	p_2 [MPa]	τ_2 [°C]	t_2 [min]
1,90	13,5	1000	7,3	140±10	30
h_3 [mm]	S_3 [cm ²]	m_{g3} [kg]	p_3 [MPa]	τ_3 [°C]	t_3 [min]
0,8	16,5	1000	5,9	140±10	30
h_4 [mm]	S_4 [cm ²]	m_{g4} [kg]	p_4 [MPa]	τ_4 [°C]	t_4 [min]
0,95	13,0	1000	7,5	140±10	30

Všechny vzorky M byly vytvořeny z jedné várky pasty, lisovány byly každý zvlášť. Indexy v tabulce odpovídají číslu vzorku.

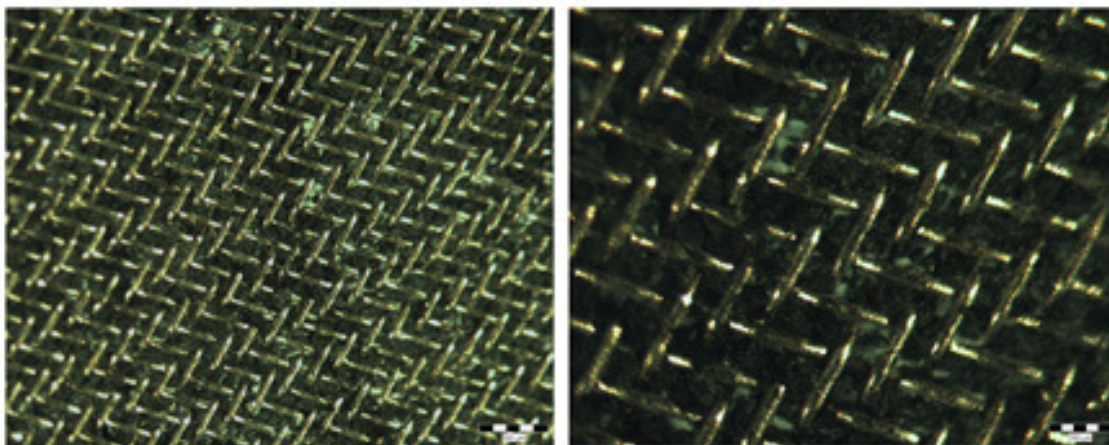
Složení vzorku M se od složení vzorku A liší pouze množstvím použitého PTFE, které v případě vzorku M bylo o 5 hmotnostních % větší. Uhlíkové saze Vulcan se lépe nanáší a lépe drží konzistenci, vrstvy s uhlíkovými sazemi Vulcan vykazovaly lepší výsledky než difúzní vrstvy s uhlíkovými sazemi ChezA, neboť prasklin je o poznání méně. Tento vzorek bude tvořit základ pro elektrodu s platinou.

Stejným postupem byly vytvořeny 4 různé difúzní vrstvy, přesto kvalita vrstev byla proměnná. Jedna ze 4 vrstev měla větší s hlubší praskliny než difúzní vrstva s uhlíkovými sazemi Chezacarb A. Všechny 4 vzorky jsou vhodné pro nanesení katalytické a odděľující vrstvy.

4.4 Nástřik odděľující vrstvy

Pro nástřik zkušební odděľující vrstvy byly použity vzorky A a B. Odděľující vrstva tvořená 500 ml 6% suspenze PTFE byla nástřikána z výšky ~10 cm nad vzorkem; nástřik byl proveden 2x.

Na vzorku B vznikla nesouvislá odděľující vrstva, PTFE se nejvíce usazoval v prasklinách difúzní vrstvy. Na vzorku A se vytvořila po celé ploše odděľující vrstva PTFE, avšak s proměnnou tloušťkou.



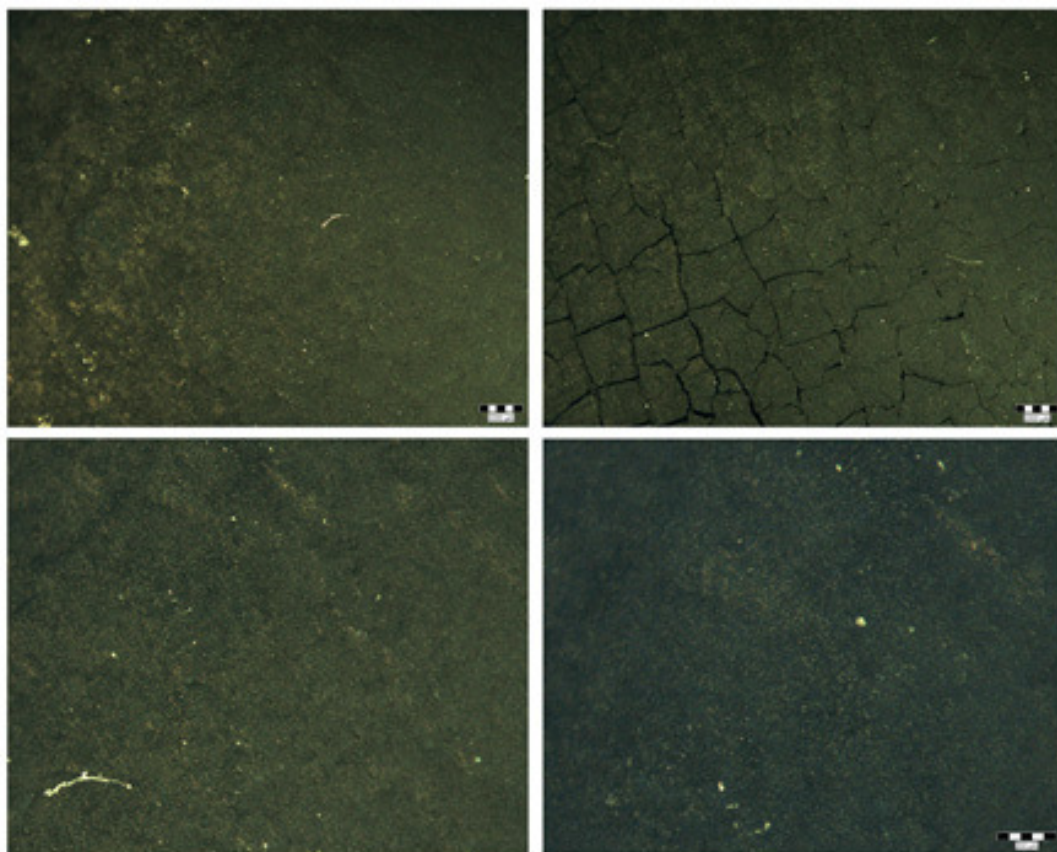
Obr. 24 - Nanesená odděľující vrstva PTFE

Na vzorku E byl vyzkoušen nástřik 500 ml 3% suspenze PTFE z výšky ~15 cm nad vzorkem. Vznikla souvislá takřka jednolitá vrstva s konstantní tloušťkou (obr. 24). Stejný postup byl poté aplikován na vzorky budoucích elektrod (C, K, L, M1, M2, M3, M4).

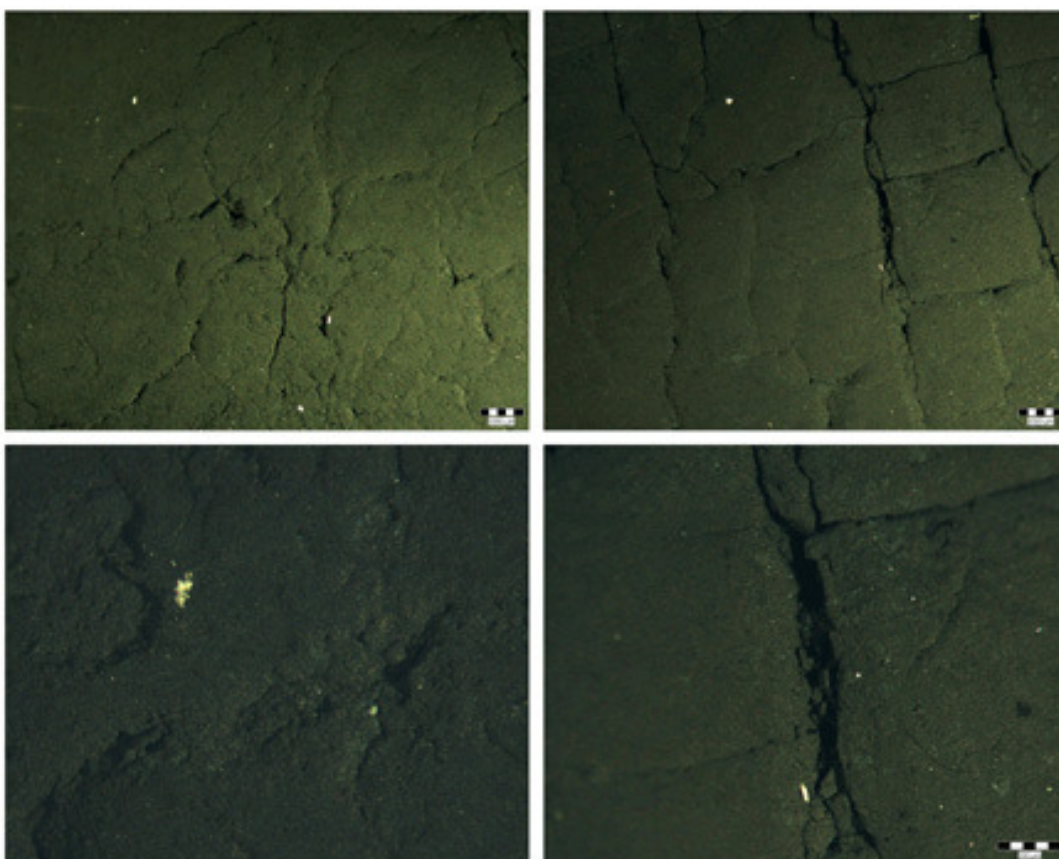
4.5 Nástřik katalytické vrstvy

Na vzorku C byl vyzkoušen nástřik katalytické vrstvy ChezA + MnO_x . Byly provedeny 4 nástřiky po 250 ml z výšky 15 cm. Na vzorku byla jasně zpozorována změna barvy do více „kovového“ odstínu. Pro zvětšení tloušťky katalytické vrstvy byly následně provedeny ještě 2 nástřiky, každý po 500 ml. Výsledná vrstva byla homogenní, ale nevyplnila zcela praskliny v difúzní vrstvě.

Stejným postupem byl proveden nástřik katalytické vrstvy ChezA + MnO_x na vzorek M1 (obr. 25), nástřik katalytické vrstvy ChezA + MnO_x + Zn na vzorek M2 a nástřik katalytické vrstvy Vulcan + Pt na vzorky M3 a M4 (obr. 26).



Obr. 25 - Vzorek M1 - Nástřík Cheza + MnO_x na difúzní vrstvě z Vulcanu



Obr. 26 - Vzorek M3 (vpravo), M4 (vlevo) – nástřík katalytické vrstvy Vulcan + Pt na difúzní vrstvě Vulcan

4.6 Měření výkonových charakteristik

4.6.1 Příprava vzorků před měřením

Před samotným měřením bylo nutné vyrobené elektrody upravit tak, aby je bylo možné zapojit do měřicího obvodu. Z každé elektrody byl vystřižen kruh o průměru 32 mm s vyčnívajícím proužkem sítky, který bude při měření sloužit jako elektrický vývod.

Při vystřihování elektrod ze vzorků bylo dbáno na to, aby byla vystřižena ta část vzorku, která měla v pracovním prostoru co nejméně viditelných prasklin. Vzorek C byl popraskaný v celé ploše, vzorek M3 byl popraskaný směrem k okraji (kvalitní plocha nebyla na dostatečně velké ploše). Ostatní vzorky (tab. 8) byly vystřiženy tak, že neměly v pracovní oblasti okem viditelné praskliny.

Tab. 8 Elektrody připravené k měření

Vzorek	Podrobnosti o vzorku	Elektroda
C	Lisovaná difúzní vrstva ChezA + 10 hm. % PTFE. Nástřík katalytické vrstvy ChezA + MnO_x .	Katoda
K *	Lisovaná sloučená difúzní a katalytická vrstva ChezA + MnO_x .	-
L	Lisovaná sloučená difúzní a katalytická vrstva ChezA + MnO_x + Zn.	Katoda
M1	Lisovaná difúzní vrstva Vulcan + 15 hm. % PTFE. Nástřík katalytické vrstvy ChezA + MnO_x .	Katoda
M2	Lisovaná difúzní vrstva Vulcan + 15 hm. % PTFE. Nástřík katalytické vrstvy ChezA + MnO_x + Zn.	Katoda
M3	Lisovaná difúzní vrstva Vulcan + 15 hm. % PTFE. Nástřík katalytické vrstvy Vulcan + Pt.	Katoda
M4	Lisovaná difúzní vrstva Vulcan + 15 hm. % PTFE. Nástřík katalytické vrstvy Vulcan + Pt.	Anoda

* Poznámka: Při manipulaci a přípravě vzorku elektrody K odpadl vývodový pásek, tento vzorek nebyl proměřen.

4.6.2 Proměření připravených kladných elektrod

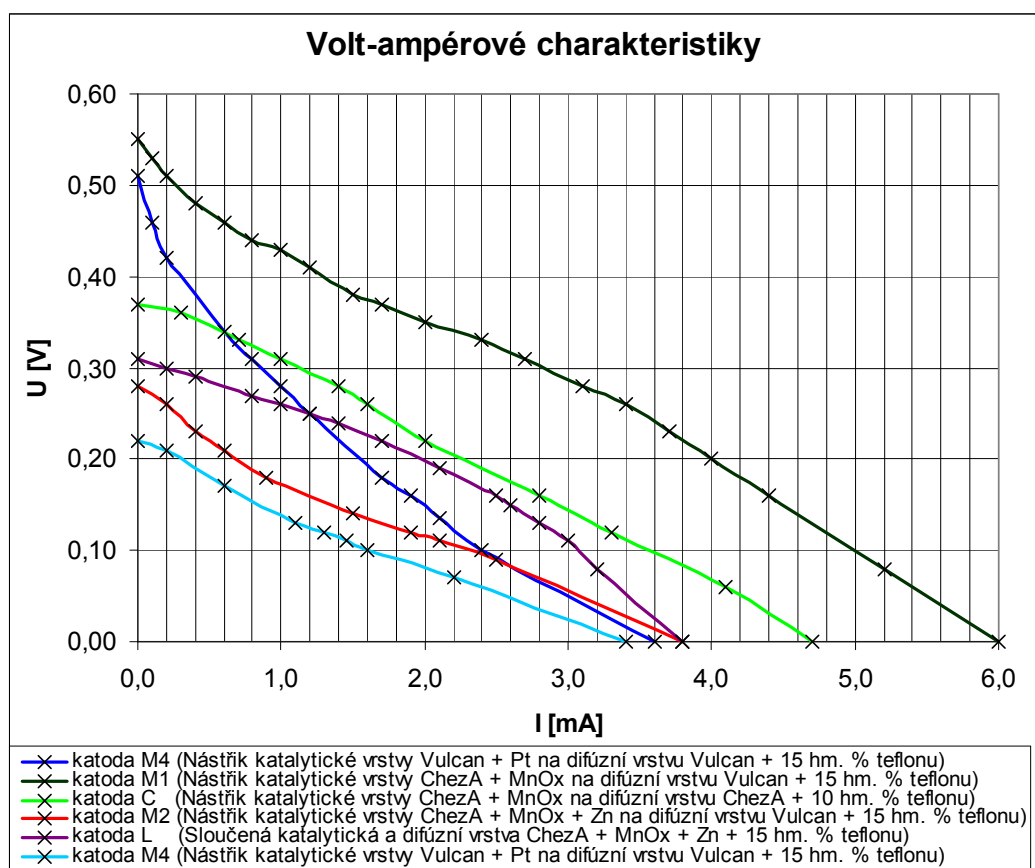
Bylo provedeno měření V-A charakteristiky a ze získaných hodnot byla pomocí výpočtu získána výkonová charakteristika jednotlivých elektrodových dvojic.

Měření proběhlo v místnosti s teplotou 23,2 °C a relativní vlhkostí vzduchu 53% za atmosférického tlaku 102,5 kPa.

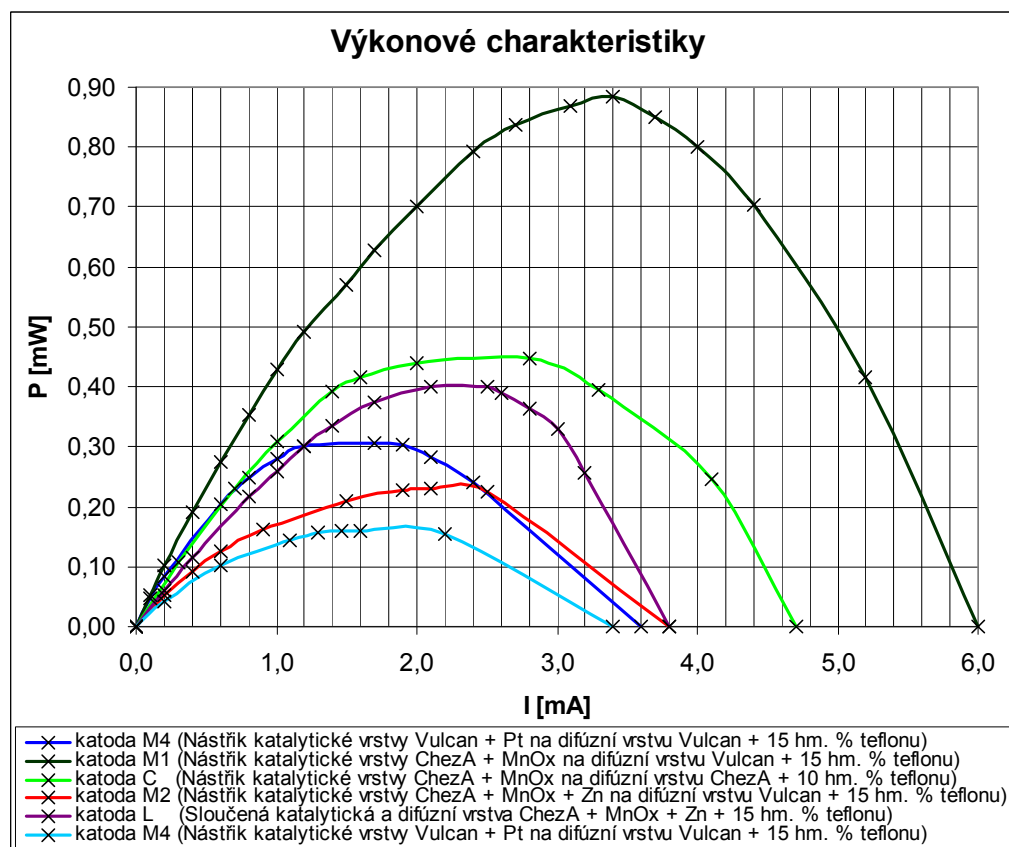
Všechny elektrodové dvojice měly společnou zápornou elektrodu. Posledním měřením byla znovu proměřena první elektrodová dvojice (tab. 9, obr. 26, 27) , aby bylo možné zjistit míru vlivu potenciální degradace společné elektrody.

Tab. 9 Tabulka naměřených hodnot

1. měření			2. měření			3. měření		
anoda M4 - katoda M3			anoda M4 – katoda M1			anoda M4 - katoda C		
U	I	P	U	I	P	U	I	P
[V]	[mA]	[mW]	[V]	[mA]	[mW]	[V]	[mA]	[mW]
0,51	0,0	0,00	0,55	0,0	0,00	0,37	0,0	0,00
0,46	0,1	0,05	0,53	0,1	0,05	0,36	0,3	0,11
0,42	0,2	0,08	0,51	0,2	0,10	0,33	0,7	0,23
0,34	0,6	0,20	0,48	0,4	0,19	0,31	1,0	0,31
0,31	0,8	0,25	0,46	0,6	0,28	0,28	1,4	0,39
0,28	1,0	0,28	0,44	0,8	0,35	0,26	1,6	0,42
0,25	1,2	0,30	0,43	1,0	0,43	0,22	2,0	0,44
0,18	1,7	0,31	0,41	1,2	0,49	0,16	2,8	0,45
0,16	1,9	0,30	0,38	1,5	0,57	0,12	3,3	0,40
0,14	2,1	0,28	0,37	1,7	0,63	0,06	4,1	0,25
0,10	2,4	0,24	0,35	2,0	0,70	0,00	4,7	0,00
0,00	3,6	0,00	0,33	2,4	0,79			
			0,31	2,7	0,84			
			0,28	3,1	0,87			
			0,26	3,4	0,88			
			0,23	3,7	0,85			
			0,20	4,0	0,80			
			0,16	4,4	0,70			
			0,08	5,2	0,42			
			0,00	6,0	0,00			
4. měření			5. měření			6. měření		
anoda M4 - katoda M2			anoda M4 – katoda L			anoda M4 – katoda M3		
U	I	P	U	I	P	U	I	P
[V]	[mA]	[mW]	[V]	[mA]	[mW]	[V]	[mA]	[mW]
0,28	0,0	0,00	0,31	0,0	0,00	0,22	0,0	0,00
0,26	0,2	0,05	0,30	0,2	0,06	0,21	0,2	0,04
0,23	0,4	0,09	0,29	0,4	0,12	0,17	0,6	0,10
0,21	0,6	0,13	0,27	0,8	0,22	0,13	1,1	0,14
0,18	0,9	0,16	0,26	1,0	0,26	0,12	1,3	0,16
0,14	1,5	0,21	0,25	1,2	0,30	0,11	1,5	0,16
0,12	1,9	0,23	0,24	1,4	0,34	0,10	1,6	0,16
0,11	2,1	0,23	0,22	1,7	0,37	0,07	2,2	0,15
0,09	2,5	0,23	0,19	2,1	0,40	0,00	3,4	0,00
0,00	3,8	0,00	0,16	2,5	0,40			
			0,15	2,6	0,39			
			0,13	2,8	0,36			
			0,11	3,0	0,33			
			0,08	3,2	0,26			
			0,00	3,8	0,00			



Obr. 27 - V-A charakteristiky proměřených kladných elektrod



Obr. 28 - Výkonové charakteristiky kladných elektrod

4.6.3 Vyhodnocení měření

Celistvost elektrod se v průběhu měření ukázala být uspokojivá, stejně tak oddělující vrstva při měření plnila správně svoji funkci. V průběhu měření se ani jedna elektroda nerozpadla a žádná elektroda nepropouštěla elektrolyt do plynového prostoru. Elektrody se nepoškodily ani poté, co byly po ukončení měření ponořeny po dobu 1 týdne v destilované vodě. Tento krok byl učiněn z důvodu nutnosti vyzkoušet trvanlivost elektrod. V celistvosti elektrod existuje pravděpodobně rezerva. Při příštích pokusech snad lze tuto potenciální rezervu zmenšit, a zvýšit tak účinnost elektrod.

Z V-A charakteristiky a výkonové charakteristiky (obr. 27, 28) je na první pohled zřejmá zásadní skutečnost, že měření je zatíženo chybou, kterou způsobila degradace společné záporné elektrody v průběhu měření. Vyplývá to z faktu, že první a poslední provedené měření se stejnou elektrodovou dvojicí vykazuje výrazně odlišné výsledky.

Kladná elektroda M3 s platinovým katalyzátorem (tab. 8) má nižší hodnoty výkonové charakteristiky než elektrody M1, C a M2, jež obsahují alternativní katalyzátor. Důvod tkví pravděpodobně ve výrazném popraskání platinové elektrody M3, které se po měření ještě zvětšilo. Rozestupování prasklin i během měření pravděpodobně bylo důvodem, proč V-A charakteristika s platinovou kladnou elektrodou má největší strmost ze všech měřených elektrodových dvojic..

Na kladné elektrodě M1 (nástřík katalytické vrstvy ChezA + MnO_x na difúzní vrstvě z Vulcanu) byly naměřeny podstatně příznivější hodnoty výkonové charakteristiky než má kladná elektroda C (nástřík katalytické vrstvy ChezA + MnO_x na difúzní vrstvě z ChezA). Výkonová charakteristika elektrody C se znatelně podobá výkonové charakteristice elektrody L. Lze říci, že difúzní vrstva z uhlíkových sazí Vulcan je s velkou pravděpodobností pro použití v AFC vhodnější než difúzní vrstva z uhlíkových sazí ChezA.

Kladná elektroda L (lisovaná společná difúzní a katalytická vrstva ChezA + MnO_x + Zn) vykazuje vyšší hodnoty výkonové charakteristiky než kladná elektroda M2 (nástřík katalytické vrstvy ChezA + MnO_x + Zn na difúzní vrstvě z Vulcanu). A to přesto, že vzorek M2 byl proměřen dříve a degradace záporné elektrody byla menší. Na základě této skutečnosti je možné konstatovat, že vlastnosti nastříkané katalytické vrstvy nedosahují kvality lisované vrstvy, která má katalyzátor v celém objemu elektrody, nikoli jen v povrchové vrstvě. Dále lze konstatovat, že způsob konstrukce elektrody (oddělená difúzní a katalytická vrstva vs. sloučená difúzní a katalytická vrstvy) ovlivňuje její kvalitu více, než typ uhlíkových sazí (ChezA nebo Vulcan) použitý v difúzní vrstvě.

Pro účinnou kruhovou plochu elektrody (obr. 12) o průměru 25 mm ($S = 4,91 \text{ cm}^2$) byl zjištěn proud pouze 6 mA, což odpovídá proudové hustotě $1,2 \text{ mA/cm}^2$. U pozdějších měření po degradaci záporné elektrody činily hodnoty proudu ještě méně. Tyto hodnoty se pohybují

v rozmezí řádově 100x menším, než kolik činil počáteční předpoklad dle [1], [4]. Příčinou může být difúzní vrstva lisovaná za velkého tlaku s velkým hmotnostním podílem pojiva tvořeného PTFE, která neumožňuje dokonalou propustnost pro reagující plyny do třífázového rozhraní (obr. 3). Nápravné opatření pro budoucí výzkum může tkvět ve snížení lisovacího tlaku, snížení množství pojiva tvořeného PTFE či větší přetlak reagujících plynů, vodíku a kyslíku. Při zmíněných úpravách však hrozí nebezpečí rozpadu elektrodu. Uvedené hypotézy lze však ověřit pouze dalšími experimenty.

5 Závěr

Tato bakalářská práce v první kapitole pojednává o teoretické problematice vodíkových palivových článků (FC), v druhé kapitole se zaměřuje na konkrétní druh FC, a to nízkoteplotní alkalický palivový článek (AFC).

Třetí a čtvrtá kapitola zahrnuje experimentální část, zabývající se výrobou elektrod pro AFC s různou konstrukcí a s použitím různých katalyzátorů, rozбором výrobních postupů a experimentálním srovnáním vyrobených elektrod na základě změřených elektrických charakteristik. Na základě teoretického rozboru a konzultací s Ing. Vítězslavem Novákem, PhD., a Ing. Jiřím Vognarem byly sestaveny 2 postupy výroby elektrod AFC:

1. Postup pro oddělenou difúzní a katalytickou vrstvu: Difúzní vrstvu vytvořit lisováním uhlíkových sazí s pojivem PTFE ve formě pasty. Katalytickou vrstvu ve formě tekutého „inkoustu“ nanést nastříkací pistolí na difúzní vrstvu. Oddělovací vrstvu PTFE nastříkat ze strany sběrné niklové sítě.
2. Postup pro společnou difúzní a katalytickou vrstvu: Pastu složenou z uhlíkových sazí, katalyzátoru a pojiva PTFE lisovat ve stolním lisu. Oddělovací vrstvu PTFE nastříkat ze strany sběrné niklové sítě.

V obou případech (oddělená difúzní a katalytická vrstva, sloučená difúzní a katalytická vrstva) proběhlo lisování zátěží 1000 kg za teploty 130 °C po dobu 30 minut.

Platinový katalyzátor byl připraven z kyseliny chloroplatické (H_2PtCl_6) smíchané s uhlíkovými sazemi typu Vulcan. Při přípravě byla použita směs destilované vody a isopropylalkoholu (IPA) v poměru 2:1, která pak byla ponechána v sušící peci k odpaření. Tepelný rozklad H_2PtCl_6 na Pt a vedlejší produkty nastal při teplotě 400 °C za dobu 30 minut.

Alternativní katalyzátor pro kladnou elektrodu, oxid manganu MnO_x , s případným dopujícím prvkem Zn, byl připraven tepelným rozkladem KMnO_4 na MnO_x na uhlíkových sazích při teplotě 100 °C. Vedlejší produkty reakce odstranila provedená dekantace.

Během experimentů se odhalilo, že nanášení pasty tvořící budoucí difúzní vrstvu pomocí síťotiskové šablony ani na válcovací stolici nepřináší očekávaný výsledek. Viskozita pasty ovlivňuje výslednou tloušťku nalisované vrstvy stejnou měrou jako výška nanesené pasty. Později byla k nanášení pasty na sběrnou síťku i k zahlazování prasklin vzniklých při vysoušení pasty používána stěrka na distančních podložkách. K tomuto kroku se přistoupilo z toho důvodu, že manipulace s distančními podložkami je snadnější než se síťotiskovou šablonou. Vyrovnávání prasklin na válcovací stolici se ukázalo být kontraproduktivní. Dále bylo zjištěno, že při lisování je třeba nastavit střední teplotu 140 °C, neboť ohřev stolu lisu má teplotní rozkmit ± 10 °C a při teplotě nižší 130 °C může dojít k přilnutí vrstvy ke stolu lisu a roztržení vrstvy při vyjmutí vzorku z lisu.

Ze srovnání elektrod pozorováním pod elektronovým mikroskopem (viz obr.17, 18, 21-26) vyplynulo, že vrstvy tvořené uhlíkovými sazemi typu Chezcarb A (ChezA) byly náchylnější ke strukturálním vadám více než vrstvy tvořené uhlíkovými sazemi typu Vulcan. Nejmarkantnější vady byly nalezeny v lisované společné difúzní a katalytické vrstvě. Pozorování dále u některých vzorků odhalilo znečištění hliníkovou fólií, která se používala k oddělení vzorku od stolu lisu, aby nedošlo k jeho znečištění. Pro příští výzkumy bude vhodné hliníkovou fólii nahradit stabilnější alternativou, např. leštěnými nerezovými plechy.

Při měření volt-ampérové charakteristiky (V-A charakteristiky) a výkonové charakteristiky byla odhalena degradace platinové záporné elektrody (anody), jež po 6 hodinách používání vykazovala několikanásobně nižší hodnoty než na počátku měření. Porovnáváním V-A a výkonových charakteristik jednotlivých vzorků se zjistilo, že praskliny a jiné strukturální poruchy mají degradující vliv na elektrické vlastnosti elektrod. Dalším poznatkem byla skutečnost, že kvalitnější elektrické vlastnosti mají vzorky z uhlíkových sazí Vulcan než z uhlíkových sazí ChezA. Elektroda s lisovanou společnou difúzní a katalytickou elektrodou ukázala výrazně lepší elektrické vlastnosti než elektroda s nastříkanou katalytickou vrstvou (se stejným katalyzátorem) na difúzní vrstvě. A to přesto, že společná difúzní a katalytická vrstva obsahuje mnohem více prasklin. Z toho lze odvodit, že nastříkané katalytické vrstvy měly malou tloušťku. Příštími výzkumy bude nutné zajistit její větší tloušťku nebo přejít k variantě elektrody se společnou difúzní a katalytickou vrstvou.

Nízké hodnoty proudové a výkonové hustoty mohly kromě slabé katalytické vrstvy na záporné elektrodě způsobit další faktory:

- z důvodu nedostatku drahé platiny byla směs uhlíkových sazí a platiny vyzkoušena pouze v elektrodě s oddělenou difúzní a katalytickou vrstvou (v dalších výzkumech se odzkouší i platina v elektrodě se společnou difúzní a katalytickou vrstvou)
- difúzní vrstva může být pro reagenty O_2 a H_2 nedostatečně propustná (v dalších výzkumech se lze zaměřit na snížení tloušťky difúzní vrstvy, snížení lisovacího tlaku, snížení množství pojiva PTFE ve směsi, použití lisovacího přípravku viz obr. 20)
- vodivá cesta pro elektrony přes difúzní vrstvu může mít velký ohmický odpor (tento předpokládaný problém může zmírnit zaměření na společnou difúzní a katalytickou vrstvu a použití dopujících prvků, které by měly zvýšit elektrickou vodivost vrstvy. Jiným řešením by mohlo být elektrodu obrátit a nástřík katalytické vrstvy provést ze strany sítě a oddělující vrstvu nanést ze strany difúzní vrstvy)

Poznatky z této práce mohou být využity při dalších výzkumech postupů výroby elektrod AFC.

6 Seznamy

6.1 Seznam použité literatury

- [1] PORŠ Z. *Palivové články*. Ústav Jaderného výzkumu Řež a.s. Divize jaderné bezpečnosti a elektroniky, 2002, 78 stran.
- [2] JAKUBES J. *Palivové články jako perspektivní technologie*. [html dokument] Enviros s.r.o., Praha 3 [cit. 2009-02-02]. Dostupný z: <http://www.enviros.cz/palivove_clanky/palivove_clanky.html>
- [3] MIKULČÁK J. a kol *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*, dotisk 3. vydání, Prométheus spol s r. o., 2001, 206 s., ISBN 80-85849-84-4
- [4] NOVÁK V. *Katalyzátory na bázi MnO_x pro palivové články*, habilitační práce Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2008
- [5] NOVÁK V. *Výzkum pokročilých elektrodových materiálů*, zkrácená verze PhD thesis Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 2002, 27 s., ISBN 80-214-2105-3
- [6] VONDRÁK J., SEDLAŘÍKOVÁ M., NOVÁK V. Electrocatalysts based on carbon manganese oxide for alkaline fuel cells cathodes. *Journal of New Materials for Electrochemical systems*, 1998, Vol. 1, No. 1, pp. 25-30.
- [7] BARATH P., KLIMENT J., SEDLAŘÍKOVÁ M., VONDRÁK J. *Nízkoteplotní palivové články H₂ – O₂*, Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Vysoké učení technické v Brně, 7 stran.
- [8] NAVRÁTIL I. *Vodík – palivo budoucnosti*, bakalářská práce Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006, 29 stran. Vedoucí bakalářské práce Prof. Ing. Milan Vondruška, PhD.
- [9] CACCIOLA G., ANTONUCCI V., FRENI S. *Technology update and new strategies on fuel cells*, Elsevier, 2001, 13 stran.
- [10] BENEŠ, Š. C. *Energetické využití palivových článků*, Biom.cz [cit. 2009-05-29]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz-spalovani-biomasy/odborne-clanky/energeticke-vyuziti-palivovych-clanku>>. ISSN: 1801-2655.
- [11] KUBICA J. *Návrh modelu palivového článku*, závěrečný bakalářský projekt Bratislava: Fakulta elektrotechniky a informatiky Slovenská technická univerzita v Bratislavě, 2005, 43 s., Vedoucí bakalářské práce Prof. Ing. František Janíček, PhD.

6.2 Seznam použitých zkratk

FC	- palivový článek (fuel cell)
AFC	- alkalický palivový článek (alkaline fuel cell)
PTFE	- polytetrafluoretylen (obchodní značka Teflon)
SOFC	- palivový článek s tuhými oxidy (solid oxide fuel cell)
PAFC	- palivový článek s kyselinou fosforečnou (phosphoric acid fuel cell)
PEM FC	- polymerní membránový palivový článek (proton exchange fuel cell)
DMFC	- přímý methanolvý palivový článek (direct methanol fuel cell)
MCFC	- palivový článek s roztavenými uhličitany (molten carbonate fuel cell)
NASA	- Národní úřad pro letectví a vesmír (National Aeronautics and Space Administration)
PC	- počítač, osobní počítač (Personal Computer)
IPA	- isopropylalkohol
Ø	- průměr
ChezA	- uhlíkové saze ChezacarbA
V-A	- volt-ampérová (charakteristika)

6.3 Seznam použitých fyzikálních symbolů

m_{PTFE}	[g]	- hmotnost polytetrafluorethylenu
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	[g]	- hmotnost destilované vody,
$V_{\text{H}_2\text{O}}$	[cm ³ , ml]	- objem destilované vody
V_{PTFE}	[cm ³ , ml]	- objem polytetrafluorethylenu
V_{suspenze}	[ml, µl]	- objem 60 % suspenze polytetrafluorethylenu
ρ_{PTFE}	[g/cm ³]	- hustota polytetrafluorethylenu
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	[kg/m ³ , g/cm ³]	- hustota polytetrafluorethylenu
h_K	[cm]	- výška vodního sloupce tvořící přetlak O ₂
h_A	[cm]	- výška vodního sloupce tvořící přetlak H ₂
p_K	[kPa]	- přetlak O ₂ u kladné elektrody
p_A	[kPa]	- přetlak H ₂ u záporné elektrody
p_{atm}	[kPa]	- atmosférický tlak
m_g	[kg]	- lisující zatížení
g	[m/s ²]	- gravitační zrychlení
F	[N]	- lisující síla
S	[m ² , cm ²]	- plocha vzorku
p	[MPa]	- tlak, jímž byl vzorek lisován
τ	[°C]	- teplota, při níž byl vzorek lisován
t	[min]	- doba lisování

h	[mm]	- tloušťka elektrody
U	[V]	- elektrické napětí mezi elektrodami AFC
I	[mA]	- elektrický proud mezi elektrodami AFC
P	[mW]	- výkon AFC

6.4 Seznam použitých chemických značek a vzorců

Pt	- platina
MnO _x	- oxid manganu
Zn	- zinek
KOH	- hydroxid draselný
H ₂	- vodík
O ₂	- kyslík
H ₂ O	- voda
CO ₂	- oxid uhličitý
CO	- oxid uhelnatý
H ₃ PO ₄	- kyselina fosforečná, kyselina trihydrogenfosforečná
ZrO ₂	- oxid zirkončitý
Y	- ytrium
H ₂ SO ₄	- kyselina sírová
Rh	- rhenium
Ag	- stříbro
Ni	- nikl
K ₂ CO ₃	- uhličitan draselný
(C ₂ F ₄) _n	- polytetrafluorethylen (PTFE, obchodní značka Teflon)
KMnO ₄	- manganistan draselný
CH ₃ -CH ₂ -OH	- ethylalkohol, ethanol
C ₃ H ₈ O	- isopropylalkohol (IPA)
C	- uhlík
KHCO ₃	- hydrogenuhličitan draselný
MnO ₂	- oxid manganičitý
H ₂ PtCl ₆	- kyselina chloroplaticitá, kyselina hexachloroplaticitá
PtCl ₄	- chlorid platičitý
HCl	- chlorovodík, kyselina chlorovodíková
PtCl ₂	- chlorid platnatý
Cl ₂	- chlor
PtO _x	- oxid platiny
Mn	- mangan
Mg	- hořčík

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	- tetrahydrát dusičnanu manganatého
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	- dusičnan zinečnatý
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	- hexahydrát dusičnanu hořečnatého
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	- hexahydrát dusičnanu nikelnatého
HNO_3	- kyselina dusičná
Co	- kobalt
Pb	- olovo

6.5 Seznam obrázků

Obr. 1 - Srovnání principů přeměny energie v palivovém článku (zelená) a spalovacím motoru (oranžová). [1]	11
Obr. 2 - Schéma chemické reakce v palivovém článku SOFC [1]	12
Obr. 3 - Schematický řez pórovitou elektrodou a třífázové rozhraní [1]	13
Obr. 4 - Blokové schéma výroby elektrické energie z palivových článků [2]	14
Obr. 5 - Srovnání elektrické účinnosti palivových článků a konvenčních zdrojů [1]	17
Obr. 6 - První palivový článek sestavený W. R. Grovem [1]	18
Obr. 7 - Princip alkalického palivového článku [1]	21
Obr. 8 - Vrstvy elektrody AFC	23
Obr. 9 - Nanášení pasty sítotiskem	25
Obr. 10 - Nanášení pasty na válcovací stoličce	25
Obr. 11 - Nanášení katalytické vrstvy nastříkací pistolí	28
Obr. 12 - Držák elektrody	32
Obr. 13 - Sestavení AFC – řez pracovním prostorem	33
Obr. 14 - Schéma zapojení AFC	33
Obr. 15 - Koloběh elektrolytu	34
Obr. 16 - Charakteristické veličiny při lisování difúzní vrstvy	38
Obr. 17 - Vzorek A – díry v difúzní vrstvě	40
Obr. 18 - Vzorek C – praskliny na povrchu difúzní vrstvy	41
Obr. 19 - Lisování se šablonou	42
Obr. 20 - Lisování s lisovacím přípravkem	43
Obr. 21 - Vzorek G – vlevo zůstatek na síťce, vpravo odtržený zbytek	44
Obr. 22 - Vzorek K – sloučená difúzní a katalytická vrstva MnO_x	45
Obr. 23 - Vzorek L – sloučená difúzní a katalytická vrstva $\text{ChezA} + \text{MnO}_x + \text{Zn}$	46
Obr. 24 - Nanesená oddělovací vrstva PTFE	48
Obr. 25 - Vzorek M1 - Nástřík $\text{ChezA} + \text{MnO}_x$ na difúzní vrstvě z Vulcanu	49
Obr. 26 - Vzorek M3 (vpravo), M4 (vlevo) – nástřík katalytické vrstvy Vulcan + Pt na difúzní vrstvě Vulcan	49
Obr. 27 - V-A charakteristiky proměřených kladných elektrod	52

Obr. 28 - Výkonové charakteristiky kladných elektrod.....	52
---	----

6.6 Seznam tabulek

Tab 1. Rozdělení a parametry palivových článků [2].....	15
Tab 2. Stupně tepelného rozkladu roztoku kyseliny chloroplatické	27
Tab 3. Hmotnostní procenta PTFE	30
Tab 4. Hmotnosti navážek pro jednotlivé vzorky s katalytickým materiálem	31
Tab 5. Chemikálie použité při výrobě elektrod AFC	35
Tab 6. Přístroje použité při výrobě elektrod AFC	35
Tab 7. Příprava vzorků katalytických směsí.....	36
Tab 8. Elektrody připravené k měření.....	50
Tab 9. Tabulka naměřených hodnot	51