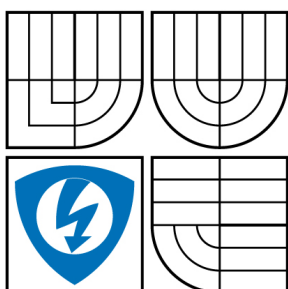




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

IONTOMĚNIČOVÉ MEMBRÁNY PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY

IONEXCHANGE MEMBRANES FOR FUEL CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LADISLAV CHLADIL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETER BARATH

BRNO 2008

LICENČNÍ SMLOUVA

POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Ladislav Chladil

Bytem:

Narozen/a (datum a místo): 8.5.1986, Boskovice

(dále jen "autor")

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 60200 Brno 2

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Ing. Edita Hejátková

(dále jen "nabyvatel")

Článek 1

Specifikace školního díla

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

- ☐ disertační práce
- ☐ diplomová práce
- ☒ bakalářská práce

jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Iontoměničové membrány pro palivové články

Vedoucí/školicel VŠKP: Ing. Peter Barath

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

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

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

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

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

Článek 3

Závěrečná ustanovení

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

V Brně dne:

.....

Nabyvatel

.....

Autor

Abstrakt:

Bakalářská práce se zabývá analýzou iontoměničových polymerních elektrolytů používaných v nízkoteplotních palivové článkách H₂-O₂. Cílem práce bylo vytvoření několika typů funkčních iontoměničových membrán s nalisovaným elektrodovým materiálem technologií MEA. Teoretická část pojednává o problematice palivových článků a jejich využití v praxi. Experimentální část popisuje výrobu elektrodových materiálů dopovaných platinovými katalyzátory s různou dotací. Takto vyrobené elektrodové hmoty byly nanášeny na iontoměničové membrány. Tyto funkční kompozity byly proměřeny v experimentálním článku značky Quintech a naměřené výsledky byly vyhodnoceny.

Abstract:

Bachelor's thesis engages in the analysis of ionexchange polymer electrolytes for low-temperature fuel cell's H₂-O₂ application. Object of this work was made a several version of function ionexchange membranes with electrode material by MEA technique. The theoretical part is deal of problems of the fuel cell and their application. Experimental part describes the process of preparation of electrode materials, which were doped by platinum catalyst in variable subsidy. Electrode substances were deposited on various ionexchange membranes. This function elements were measured in experimental fuel cell Quintech and measured results was evaluated.

Klíčová slova:

Iontoměničová membrána, palivový článek, katalyzátory, MEA

Keywords:

Ion-exchange membrane, fuel cell, catalyst, MEA

Bibliografická citace díla:

CHLADIL, L. Iontoměničové membrány pro palivové články. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 60 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Peter Barath.

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Peteru Barathovi, za metodické, cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na tuto bakalářskou práci a za jeho odborné rady. Taktéž děkuji pedagogickému vedoucímu práce Ing. Editě Hejátkové, a doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za veškerou pomoc při řešení a vypracování bakalářské práce.

POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Autor: Ladislav Chladil

Název závěrečné práce: Iontoměničové membrány pro palivové články

Název závěrečné práce ENG: Ionexchange membranes for fuel cells

Anotace závěrečné práce: Bakalářská práce se zabývá analýzou iontoměničových polymerních elektrolytů používaných v nízkoteplotních palivové článkách H₂-O₂. Cílem práce bylo vytvoření několika typů funkčních iontoměničových membrán s nalisovaným elektrodovým materiálem technologií MEA. Teoretická část pojednává o problematice palivových článků a jejich využití v praxi. Experimentální část popisuje výrobu elektrodových materiálů dopovaných platinovými katalyzátory s různou dotací. Takto vyrobené elektrodové hmoty byly nanášeny na iontoměničové membrány. Tyto funkční kompozity byly proměřeny v experimentálním článku značky Quintech a naměřené výsledky byly vyhodnoceny.

Anotace závěrečné práce ENG: Bachelor's thesis engages in the analysis of ionexchange polymer electrolytes for low-temperature fuel cell's H₂-O₂ application. Object of this work was made a several version of function ionexchange membranes with electrode material by MEA technique. The theoretical part is deal of problems of the fuel cell and their application. Experimental part describes the process of preparation of electrode materials, which were doped by platinum catalyst in variable subsidy. Electrode substances were deposited on various ionexchange membranes. This function elements were measured in experimental fuel cell Quintech and measured results was evaluated.

Klíčová slova: Iontoměničová membrána, palivový článek, katalyzátor, MEA

Klíčová slova ENG: Ion-exchange membrane, fuel cell, catalyst, MEA

Typ závěrečné práce: bakalářská práce

Datový formát elektronické verze: pdf

Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Jazyk závěrečné práce: čeština

Přidělovaný titul: Bc.

Vedoucí závěrečné práce: Ing. Peter Barath

Škola: Vysoké učení technické v Brně

Fakulta: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav / ateliér: Ústav elektrotechnologie

Studijní program: Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika

Studijní obor: Mikroelektronika a technologie

OBSAH

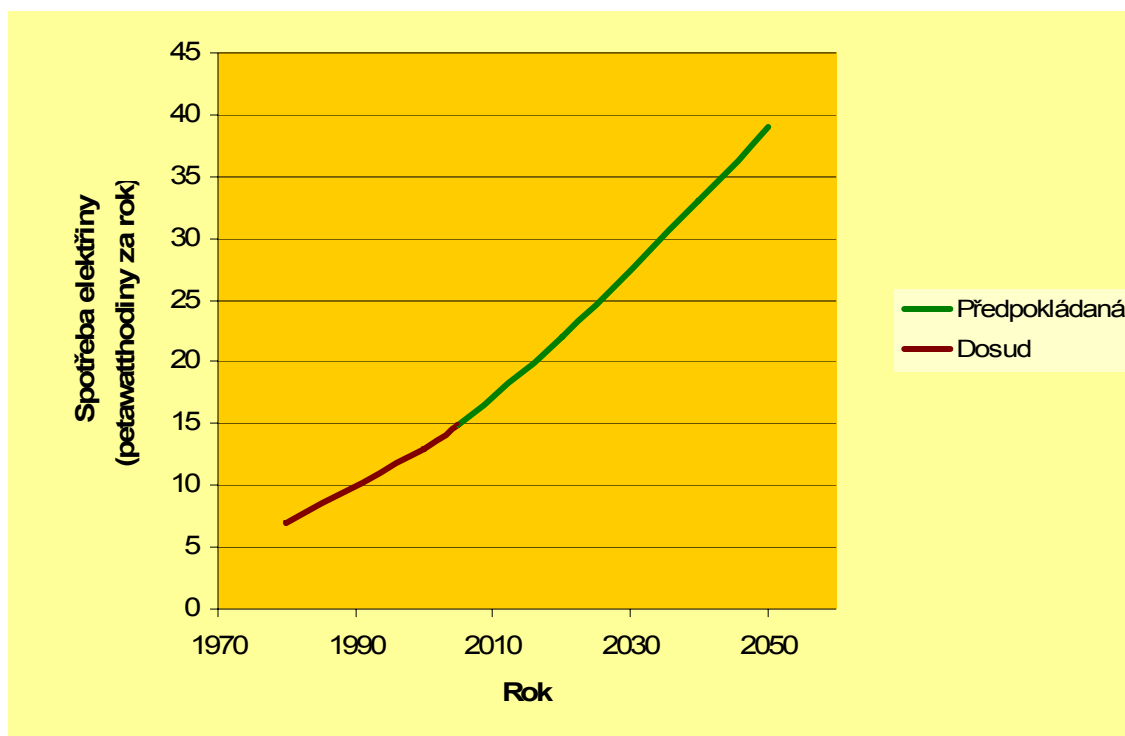
1	ÚVOD	11
2	TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1	PALIVOVÝ ČLÁNEK	13
2.1.1	<i>Princip činnosti palivového článku</i>	13
2.1.2	<i>Dělení palivových článků</i>	15
2.1.3	<i>Druhy používaných paliv</i>	16
2.1.4	<i>Účinnost palivových článků</i>	17
2.1.5	<i>Oblast využití palivových článků</i>	18
2.1.6	<i>Úskalí rozšíření palivového článku typu PEM</i>	19
2.2	MEMBRÁNY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	20
2.2.1	<i>Ionexy</i>	20
2.2.2	<i>Ionexové membrány</i>	20
2.2.3	<i>Ionexové membrány a palivové články</i>	21
2.2.4	<i>Membrána bipolárního typu</i>	21
2.2.5	<i>Heterogenní iontoměničové membrány RALEX</i>	21
2.2.6	<i>Membrána Nafion®</i>	22
2.3	METODY MĚŘENÍ IONTOMĚNIČOVÝCH MEMBRÁN	23
2.3.1	<i>Měření vodivosti</i>	23
2.3.2	<i>FRA - impedanční spektroskopie</i>	24
2.4	METODY MĚŘENÍ ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ	24
2.4.1	<i>Voltametrie</i>	24
2.4.2	<i>Rotující disková elektroda – RDE</i>	25
2.4.3	<i>Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)</i>	26
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1	MĚŘENÍ VODIVOSTI IONTOMĚNIČOVÝCH MEMBRÁN	28
3.1.1	<i>FUMASEP FAB</i>	29
3.1.2	<i>FUMATECH BIPOLAR</i>	31
3.1.3	<i>Ralská membrána</i>	32
3.1.4	<i>NAFION</i>	33
3.2	PŘÍPRAVA ELEKTRODOVÝCH HMOT	34
3.2.1	<i>Vysokoteplotní deponace platiny do různých druhů uhlíků</i>	34
3.2.2	<i>Deponace NiO_x do uhlíkové matrice</i>	35
3.2.3	<i>Deponace MnO_x do uhlíkové matrice</i>	36
3.2.4	<i>Příprava modifikace uhlíkového kompozitu</i>	38
3.3	TECHNOLOGIE MEA (MEMBRANE ELEKTRODE ASSEMBLY)	39
3.4	MĚŘENÍ MEA V PALIVOVÉM ČLÁNKU QUINTECH	43
3.4.1	<i>Měření MEA s membránou typu NAFION</i>	44
3.4.2	<i>Měření MEA s membránou typu FUMAPEM F-930</i>	46
3.4.3	<i>Měření MEA s membránou typu FUMASEP FAB</i>	48
3.5	MĚŘENÍ KOMERČNÍHO PALIVOVÉHO ČLÁNKU	50

4	ZHODNOCENÍ	52
5	ZÁVĚR	54
6	POUŽITÁ LITERATURA.....	55
7	PŘÍLOHA Č.1.....	56
8	PŘÍLOHA Č.2.....	57
9	PŘÍLOHA Č.3.....	60
10	PŘÍLOHA Č.4:	61

1 Úvod

Lidstvo ve svém vývoji neustále zvyšuje požadavky na svůj životní standart, což je hnacím motorem dnešního, rychle se rozvíjejícího průmyslu. Tento rozvoj je ale doprovázen zvyšující se potřebou na různé druhy energie. V oblasti spotřeby elektřiny je předpokládán nárůst o 160 procent do roku 2050 viz.obr.1.1.

Obr. 1.1:Předpokládaný nárůst celosvětové spotřeby elektřiny do roku 2050



Zdroj: M.Deutsch, J.Monitz, The future of nuclear power, Scientific American, 1/2007

Energie doposud byla a stále je získávána převážně z primárních energetických zdrojů, jako je ropa, uhlí a zemní plyn. Tyto způsoby jsou ale velice neefektivní a navíc neekologické, protože energie je získávána procesem spalování, tedy za vzniku oxidu uhličitého CO_2 , jehož hodnota ve vzduchu již dosáhla dvojnásobku preindustriálních hodnot (hodnot z 18.století před počátkem průmyslové revoluce). Tato skutečnost představuje minimálně hrozbu globálního oteplování se všemi důsledky z něj vyplývajícími. Je proto načase „poohlédnout“ se po efektivnějším a ekologičtějším způsobu získání energie. Zatím se nejlépe jeví získávání energie pomocí palivových článků, které by se daly používat mimo jiné i v automobilovém průmyslu, což by znamenalo výrazné snížení produkce skleníkových plynů (ropa měla v roce 2002 na svědomí 43 procent celosvětově vypuštěného uhlíku) a

zbavení se závislosti na docházejících zásobách ropy, které se denně spotřebuje více než 80milionů barelů¹.

Na vývoj a výzkum těchto článků sou v dnešní době vynakládány nemalé finanční prostředky a zdá se že už v příštích několika letech dojde k jejich expanzi na světové trhy.

[1-2]

¹ 1barel = 159litrů

2 Teoretická část

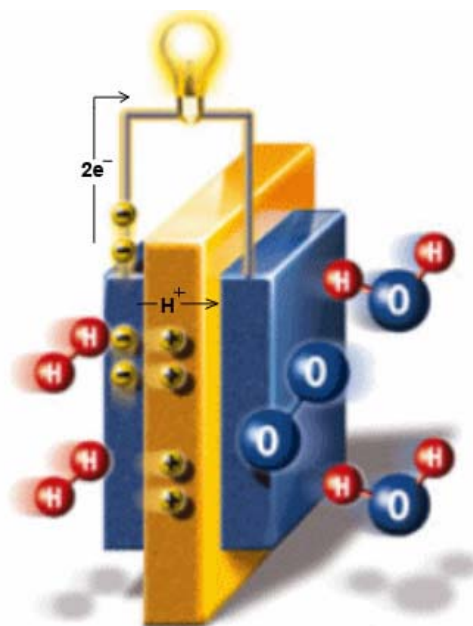
Tato část seznamuje se základním rozdělením palivových článků, s reakcemi, které v nich probíhají a které jsou základem pro další studium elektrodoých dějů. Popisuje základní problematikou palivových článků, metody pro měření vlastností iontoměničových membrán a měření elektrodoých materiálů.

2.1 Palivový článek

2.1.1 Princip činnosti palivového článku

Princip činnosti článku typu PEM FC (polymer electrolyte membrane fuel cells)², neboli článku s pevnou polymerní membránou „kyselého“³ typu je znázorněn na obr.2.1. Článek se sestává ze tří částí, kterými jsou elektrody – anoda (záporná elektroda, vlevo), katoda (kladná elektroda, vpravo) a dále elektrolyt (uprostřed).

Obr. 2.1:Schéma činnosti palivového článku typu PEMFC



Zdroj: http://www.enviros.cz/palivove_clanky/1_palivove_clanky.html

² dále jen PEM FC

³ komerčně nejvíce využívaný typ membrán (Nafion, Dupont)

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



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



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

Celková reakce v PEM FC kyselého typu je:



Princip činnosti palivového článku „alkalického“ typu je znázorněn na obr. 2.2. Článek je zásobován ze strany anody vodíkem a ze strany katody kyslíkem, reakce jsou ale odlišné od reakcí v palivovém článku kyselého typu. Na anodě dochází k následující reakci:



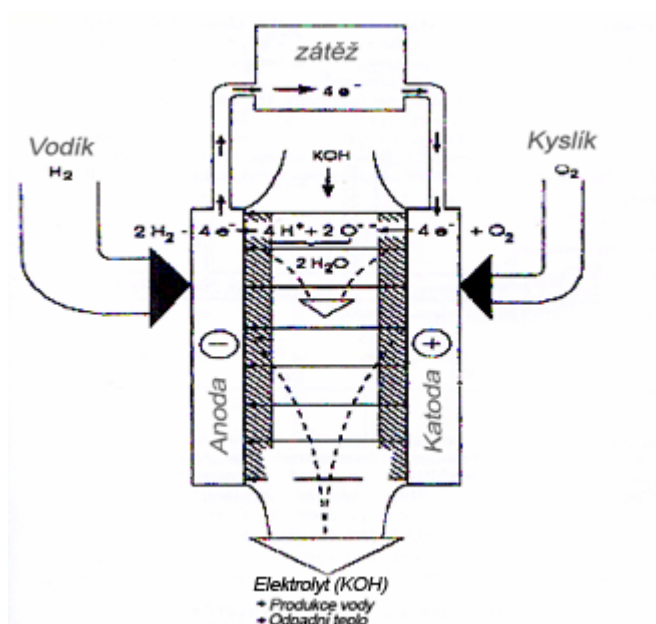
Uvolněné elektrony dospějí vnějším obvodem ke katodě a reagují s přiváděným kyslíkem a vodou podle rovnice.



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



Obr. 2.2: Schéma ukazující činnost alkalického palivového článku
(elektrolytem je KOH).



Zdroj: K.Kordes, G.Simander: Fuel cells and their applications

Palivové články tedy převádějí chemickou energii, která je vázána v palivu, přímo na energii elektrickou a to bez jakéhokoli transformačního mezistupně. Z toho vyplívají výhody jednoduchosti systému, možnost dosažení vysoké účinnosti (viz.2.1.4) oproti konvenčním zdrojům elektrické energie. [3]

2.1.2 Dělení palivových článků

Základní rozdělení palivových článků dle pracovní teploty:

- Nízkoteplotní - AFC's – (alkaline fuel cells) - alkalické články zde je elektrolytem zpravidla zředěný hydroxid draselný KOH
 - PEMFC's – (proton exchange membrane fuel cells), články s tuhými polymery v nichž je elektrolytem tuhý organický polymer (iontoměničová membrána)
 - DMFC's - (direct Methanol Fuel Cells) Přímé etanolové, kde je Elektrolytem rovněž iontoměničová membrána
- Středoteplotní - PAFC's – (phosphoric acid fuel cells), články, jejichž elektrolytem je

jmenovaná kyselina (HPO_3)

- Vysokoteplotní - MCFC's – (molten carbonate fuel cells), články s roztavenými uhličitany v nichž je elektrolyt tvořen směsí roztavených uhličitánů
- SOFC's – (solid oxide fuel cells), články s tuhými oxidy kde elektrolytem jsou oxidy vybraných kovů.

Další používané rozdělení palivových článků je dle použitého elektrolytu či dle druhu přenášeného iontu. [3]

2.1.3 Druhy používaných paliv

Palivem PEM FC mohou být jak látky kapalně (metanol CH_3OH a další alkoholy), tak plynné (vodík H_2). Použijeme-li například methanol, či zemní plyn je zapotřebí tyto látky vyčistit od dalších příměsí, protože jinak hrozí otrávení katalyzátoru (např. oxidem uhelnatým). V následném zpracování se z takto vyčištěných paliv získává čistý vodík H_2 . Procesy pro čištění a další zpracování vyžadují nákladná zařízení, z čehož vyplývá, že nejlepší a nejjednodušší je použití čistého H_2 . Tomuto nasvědčuje i fakt, že jiná paliva než H_2 , se v palivovém článku nejprve rozloží na vodík, který je po rozložení spotřebováván. Nevýhodou čistého H_2 je nesnadnost jeho uchovávání při použití v přenosných palivových článcích. V těchto aplikacích se musí vodík tlakovat do objemných nádob nebo použít metal-hydridových zásobníků, které adsorbují vodík.

Základní fyzikální a chemické vlastnosti tří nejpoužívanějších paliv pro PEM FC:

- **Vodík H_2** - tento plyn z počátku periodické tabulky prvků je nejjednodušším plynným prvkem, který tvoří v zemské kůře třetí nejrozšířenější prvek (po kyslíku a křemíku). Jeho elektronegativita je 2,2 a relativní atomová hmotnost je $A_r = 1,008$. Vodík je schopen vytvářet vazby se všemi prvky kromě inertních plynů. Jeho velkou výhodou oproti ostatním palivům je velká chemická reaktivita (schopnost reakce). Významnou roli také hraje při měření různých typů elektrod, a to z důvodu hodnoty jeho elektrodového potenciálu, kterému je přiřazena referenční, nulová hodnota. Nevýhodou vodíku je obtížnost výroby, horší uchovatelnost, a také skutečnost že po smísení se vzduchem vytváří výbušnou směs.

- **Metylalkohol CH_3OH** - Molární hmotnost 32,042 g/mol. Průmyslově se vyrábí katalytickou hydrogenací oxidu uhelnatého z vodního plynu, tj. směsi vodíku a oxidu uhelnatého za vysokých teplot ($250\text{ }^\circ\text{C}$) a tlaků (5 až 10 MPa). Je těkavou hořlavinou a oproti zdraví neškodnému H_2 je silně jedovatý.

- **Ethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$** - Molární hmotnost 46,07 g/mol. Obsažen v alkoholických nápojích, vyznačuje se nízkou teplotou vzplanutí a proto je označen jako hořlavina 1. třídy.

Na Obr. 2.3: Tabulka vybraných paliv pro palivové články včetně jejich reakcí a termodynamických dat se nacházejí další vybraná paliva včetně jejich spalovacích reakcí a termodynamických dat pro tyto reakce.

Obr. 2.3: Tabulka vybraných paliv pro palivové články včetně jejich reakcí a termodynamických dat (pro 25°C)

Palivo	Reakce	n	$-\Delta H^0$ [kJ/mol]	$-\Delta G^0$ [kJ/mol]	E^0 rev. [V]	%
Vodík	$H_2 + 0.5 O_2 \longrightarrow H_2O_{(l)}$	2	286.0	237.3	1.229	83.0
	$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2 HCl_{(aq)}$	2	335.5	262.5	1.359	78.3
	$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2 HBr$	2	242.0	205.7	1.066	85.0
Metan	$CH_4 + 2 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(l)}$	8	890.8	818.4	1.060	91.9
Propan	$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O_{(l)}$	20	2221.1	2109.9	1.093	95.0
Dekan	$C_{10}H_{22} + 15.5 O_2 \longrightarrow 10 CO_2 + 11 H_2O_{(l)}$	66	6832.9	6590.5	1.102	96.5
Oxid uhličitý	$CO + 1.5 O_2 \longrightarrow CO_2$	2	283.1	257.2	1.066	90.9
Uhlík	$C + 0.5 O_2 \longrightarrow CO$	2	110.6	137.3	0.712	124.2
	$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	4	393.7	394.6	1.020	100.2
Metanol	$CH_3OH + 1.5 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(l)}$	6	726.6	702.5	1.214	96.7
Formaldehyd	$CH_2O_{(g)} + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(l)}$	4	561.3	522.0	1.350	93.0
Amoniak	$NH_3 + 0.75 O_2 \longrightarrow 0.5 N_2 + 1.5 H_2O$	3	382.8	338.2	1.170	88.4
Hydrazin	$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2 H_2O_{(l)}$	4	622.4	602.4	1.560	96.8

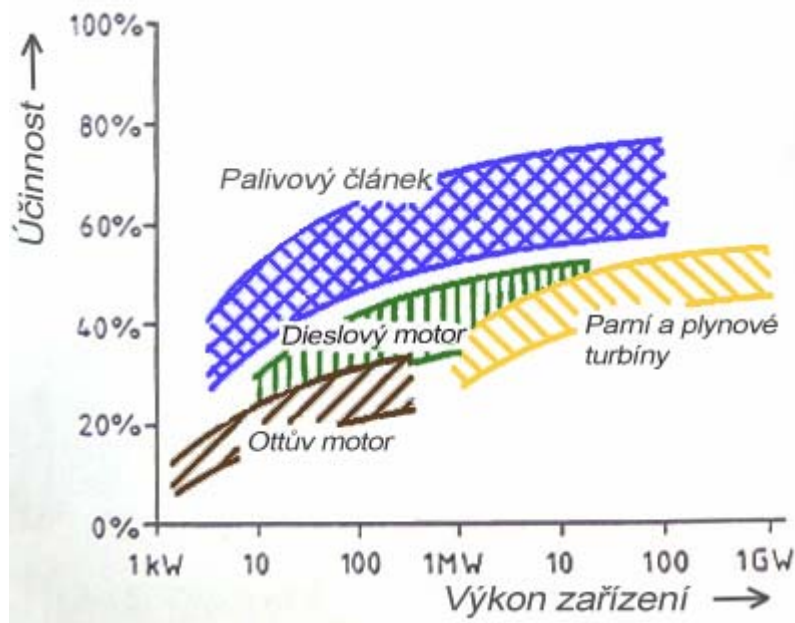
Zdroj: K.Kordes, G.Simander: Fuel cells and their applications

2.1.4 Účinnost palivových článků

Účinnosti článků jsou pro různé typy různé. Největších účinností dosahují články nízkoteplotní PEMFC s polymerní membránou. Jedním z důležitých činitelů, kteří mají vliv na maximální dosažitelnou účinnost článku, je jejich pracovní teplota. Lze říci, že parametry reakce závisí na velikosti entropie S. Při chemických reakcích se systém (palivový článek)

snaží dosáhnout co nejnižší uspořádanosti, tedy nejvyšší entropie, která je závislá na teplotě. Zvýšíme-li tedy teplotu reakce, zvýšíme celkovou entropii systému a děje, které v něm následně proběhnou, již nemohou být provázené tak velkou změnou této entropie. Nejvyšší účinnosti dosahují nízkoteplotní články a to mezi 50 až 60%. [6]

Obr. 2.4: Účinnost různých výkonových zařízení



Zdroj: K.Kordes, G.Simander: Fuel cells and their applications

2.1.5 Oblast využití palivových článků

Uplatnění článků je velice široké. Palivové články budou využívány ve třech následujících oblastech:

- **Zásobování budov elektrickou a tepelnou energií pomocí tzv. kogenerátorů:** ty budou umístěny přímo v budovách, čímž se omezí potřeba složitých elektro-rozvodných sítí. Další velkou výhodou je nezávislost uživatelů na poruchách v konvenčních elektro-rozvodných sítích. Připravovány jsou malé kogenerátory o výkonu 5-10kW, určené především pro rodinné domy. Velké kogenerátory o výkonech 200kW-100MW budou určené pro velké administrativní budovy či větší komplexy budov. V současnosti nachází uplatnění především středoteplotní články na bázi kyseliny fosforečné (elektrolyt), avšak časem by toto místo měly zaujmout články vysokoteplotní na bázi vodivých oxidů.

- **Pozemní a vodní doprava:** dnes se o alternativní pohony automobilů zajímají všechny větší automobilky. Japonský ústav Railway Technical Research Institute (RTRI) již úspěšně provedl test světově první lokomotivy poháněné palivovými články. Omezené zásoby ropy a dalších fosilních paliv a jejich neustále se zvyšující cena jsou největší aspekty, které tlačí na vývoj tohoto způsobu získávání energie. V této oblasti se jako bezkonkurenční jeví užití nízkoteplotních článků s pevnou polymerní membránou.

- **Zdroje pro přenosná zařízení (mobilní telefony, notebooky atd.):** pro tyto účely se vyvíjejí miniaturní palivové články bez dalších periferních zařízení. U těchto článků se klade důraz především na vysokou energetickou kapacitu, která je již dnes 3-4krát větší než u klasických baterií. Výhodou oproti bateriím je skutečnost že palivový článek se nemusí nabíjet. Při spotřebování veškerého paliva zásobníku palivovým článkem stačí rychlá výměna palivového zásobníku. Nejlepších výsledků v této oblasti dosahují nízkoteplotní palivové články s pevnou polymerní membránou. [4-5]

2.1.6 Úskalí rozšíření palivového článku typu PEM

Mezi hlavní nevýhody bránící komerčnímu rozšíření palivových článků typu PEM je velmi vysoká cena těchto článků. Ta je způsobena následujícími skutečnostmi:

- V člancích je rozšířené použití iontoměničových membrán typu NAFION, vyráběných v několika málo firmách v USA a v Japonsku, jejichž cena⁴ je 0,2\$/cm². Pro články o výkonu několik kW je však potřeba i několik m² této membrány.

- Tato membrána navíc umožňuje pouze použití platinového katalyzátoru, přičemž cena platiny¹ je 57\$/g (v pevném skupenství). Pro výrobu elektrod se používá speciálně upravená platinová čerň, jejíž cena za gram je čtyřnásobná.

- Membrána Nafion pracuje v silně kyselém prostředí, které je silně korosivní a vyžaduje tak použití dalších nákladných materiálů na obal článků jako je např. Ni, který je schopen odolat takto silně korosivnímu prostředí.

- Výroba článků je zatím pouze v prototypch vyráběných ručně a při malých odběrech materiálů.

Velice zajímavou alternativou se stávají další průmyslově vyráběné, alkalické membrány typu FUMASEB FAB, které jsou méně korosivní než používané membrány NAFION. Cena FUMASEB FAB je 0,09\$/cm². Pro alkalické membrány je navíc možné použití i jiných

⁴ Uvedená cena je platná k 16.1.2008.

katalyzátorů jako MnO_x pro katodu nebo NiO_x aktivovanou Pt či Pd pro anodu, které jsou několikanásobně levnější. [4,10]

2.2 Membrány palivových článků

2.2.1 Ionexy

Iontoměniče, jak bývají jinak nazývané ionexy, jsou tuhé anorganické nebo polymerní látky, které se vyznačují vlastnostmi umožňujícími své pohyblivé ionty nahradit jinými. Například katex můžeme vymýt silnou kyselinou a odstranit z něho všechny kationy kromě vodíkových. Pokud se katex dostane do styku s roztokem soli, dojde naopak k přechodu vodíkových iontů do roztoku a ionty kovů se zachycují na katexu. Tyto vlastnosti jsou dány strukturou obsahující velké množství funkčních skupin, které můžeme zařadit do kyselin nebo zásad. Pro dosažení elektrické neutrality je náboj těchto skupin vyrovnán přítomností volně pohyblivých iontů opačného znaménka.

V praxi existují dva druhy ionexů:

- katexové
- anexové.

Tyto výrazy jsou anglickými zkratkami slov KATion EXchange resp. ANion EXchange.

2.2.2 Ionexové membrány

Tyto materiály jsou nejčastěji dostupné ve formě folií a to buď jen ze samotného ionexu jako folie nebo na nosném plastu s vhodně zabudovanými zrnky látky.

Ionexy se mimo využití v palivových článcích již dlouhá léta používají jako membrány k separaci a demineralizaci látek. Výhodou tohoto způsobu oddělování látek je, že k němu dochází beze změn skupenství při teplotě okolí a pouze s minimálními nároky na pomocná zařízení. [12]

Využití ionexů v praxi:

- Výroba pitné vody ze slané vody
- Regenerace odpadních vod a úprava kotelních vod
- Do barvicích boxů při elektroforetickém nanášení barev
- Úprava kyselosti roztoku (pH)

2.2.3 Ionexové membrány a palivové články

Iontoměniče jsou nejčastěji dostupné ve tvaru fólií pod názvem iontoměničové membrány. V dnešní době se nejvíce užívá ionexů na bázi polymeru, proto jsou iontoměničové membrány dostupné ve tvaru fólií, popřípadě jsou ionexová zrna vhodně zabudována do nosného plastu.

Iontoměnič (resp. ionex) dostal svůj název proto, že pohyblivé ionty mohou být nahrazeny jinými. Proto můžete katex vymýt silnou kyselinou a tím z něho odstranit všechny kationty kromě vodíkových. Pokud naopak přivedete zředěný roztok soli na katex, nastane výměna opačná (tj. vodíkové ionty přecházejí do roztoku a ionty kovové se zachycují na katexu). Tento princip se používá k přípravě tzv. demineralizované vody

Moderní palivové články obsahují iontoměničovou membránu zalisovanou mezi dvěma elektrodami z katalytických materiálů. Membrána pak zajišťuje přenos iontů mezi oběma elektrodami. Výhodou článků je jejich necitlivost vůči oxidu uhličitému!

[15]

2.2.4 Membrána bipolárního typu

Membrána bipolárního typu je složena z aniontové plochy a kationtové plochy, které jsou navzájem spojené a tvoří patentovaný proces. Toto spojení je chemicky a mechanicky velmi stabilní.

Na hranici mezi aniontovou (AEM) a kationtovou (CEM) membránou dochází k štěpení H_2O na OH^- a H^+ ionty, když překonávají rozdíl potenciálu přibližně kolem 0,8V. Je třeba věnovat pozornost správné polaritě membrány. Kationtová část musí být směřována ke katodě. Aniontová část směrem k anodě. V případě přepólování membrány po delší časový úsek hrozí destrukce ploch a separace membrány jako celku.

Mezi základní výhody bipolární membrány patří vysoká efektivita přenosu iontů ($>98\%$ OH^- , resp H^+), výborná tepelná stabilita a dobré mechanické vlastnosti (při malé tloušťce 0,2-0,25mm)

[14]

2.2.5 Heterogenní iontoměničové membrány RALEX

Membrány RALEX jsou heterogenní iontoměničové membrány vyráběné v MEGA a.s. Stráž pod Ralskem. Heterogenní membrána je vysoce plněný polymerní kompozit složený z jemně mletých polymerních částic s iontovýměnnými funkčními skupinami, které jsou

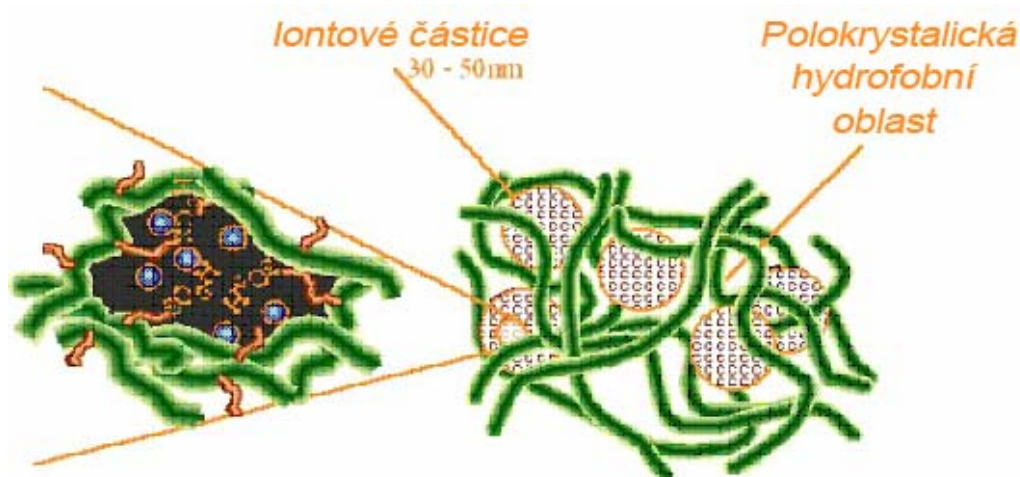
zakotveny v polymerní matrici. Výztuží kompozitu je tkanina, která zlepšuje mechanické vlastnosti membrány. V elektrickém poli se membrána chová jako iontový vodič a propouští ionty jednoho typu náboje s vysokou selektivitou. Katexové membrány typu RALEX CM nebo CMH propouští kationty a anexové membrány typu RALEX AM nebo AMH propouští anionty, přičemž oba typy membrán zabráňují hydrodynamickému toku rozpouštědla.

Membrány RALEX se vyznačují vynikajícími mechanickými vlastnostmi, vysokou odolností proti agresivním chemikáliím, dobrou tepelnou odolností, vysokou životností (podle prostředí až 10 let), schopností pracovat v širokém rozsahu pH atd. Do pracovního stavu se uvádí zbobtnáním ve vodě. Membránám RALEX nevadí opětovné vysoušení a botnání a ve zbotnalém stavu jsou dobře ohebné a formovatelné. V suchém stavu jsou však křehké a nesmí se příliš deformovat. Membrány RALEX jsou vhodné zvláště pro aplikace v tzv. elektromembránových procesech jako je elektrodialýza (ED), elektroforéza (EF), elektrodeionizace (EDI) nebo membránová elektrolýza (ME), které se využívají k úpravám vody. [13]

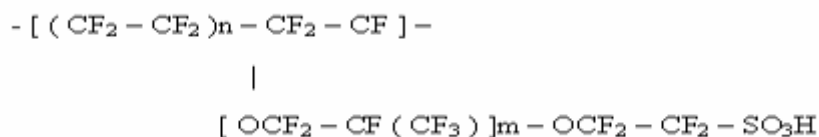
2.2.6 Membrána Nafion®

Výrobcem těchto membrán je firma DUPONT. Polymer vychází z polytetrafluorethylenu, na jehož řetězci jsou navázány funkční skupiny fluorovaných sulfonových kyselin viz. Obr. 2.6. Kombinace použitých kyselin zaručuje produktu jak dostatečně silnou funkci kyseliny, tak i vynikající chemickou odolnost. Materiály tohoto typu se vyrábějí pod označením NAFION® a jsou velmi bezpečně patentově chráněny.

Obr. 2.5: Vnitřní struktura membrány nafion



Zdroj: <http://www.fuelcell.com>



Obr. 2.6: Konstituční vzorec membrány Nafion®

Nafionové membrány, jsou fluorované polymery vyznačují se velkou chemickou odolností proti H_2O_2 , Cl_2 , H_2 a O_2 a to až do teplot 125°C . Velký stupeň rozkladu a velká koncentrace pohyblivých iontů H^+ zajišťuje dobrou iontovou vodivost membrán. [15]

2.3 Metody měření iontoměničových membrán

2.3.1 Měření vodivosti

Pomocí měření vodivosti dokážeme zjistit, jak je daná iontoměničová membrána schopna přenášet ionty. Existují v zásadě dvě technologie měření vodivosti:

- Měření pomocí elektrod

Elektrody ponoříme do membránou oddělených cel. Mezi elektrody připojíme zdroj střídavého proudu a odečítáme napětí na elektrodách. Mezi nežádoucí jevy při tomto dvouelektrodovém zapojení patří to, že na rozhraní elektroda/roztok vznikají různé polarizační jevy (ty odstraňujeme použitím střídavého napětí) a také to že na těchto elektrodách vznikají tenké povlaky (vrstvy) tzv. produktů elektrodové reakce, které mohou mít kapacitní či odporový charakter a znehodnocují tím měření. Proto používáme zapojení čtyřelektrodové, kdy máme dvě elektrody proudové, mezi které připojíme zdroj střídavého proudu a elektrody napěťové, které jsou co nejbližší membráně a mezi kterými měříme napětí a to v prakticky bezproudém stavu (odpory voltmetru jsou řádově $\text{G}\Omega$).

- Bezelektrodové (induktivní) měření vodivosti

Při tomto měření jsou dvě izolované cívky ponořeny do membránou oddělených cel. Jednou cívkou prochází střídavý proud o frekvenci řádově desítky KHz, a cívka tedy indukuje elektrické pole. Ve druhé cívce umístěné za membránou se indukuje proud úměrný vodivosti elektrolytu či membrány.

2.3.2 FRA - impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie nám umožňuje získat obraz o frekvenční závislosti složek impedance Z . Konkrétně složky reálné impedance Z' a imaginární impedance Z'' která je vlastně mírou ztrát v daném materiálu, či v našem případě v cele elektrochemického děje. Dalším vyplívajícím parametrem, je poměr mezi těmito impedancemi, tzv. ztrátový činitel – $\text{tg}\delta = (Z''/Z')$ a také celková impedance Z . Získání této závislosti nám umožní namodelovat membránu ekvivalentním obvodem, se kterým lze dále pracovat. Obvody se modelují pomocí různých sériových, paralelních a sérioparalelních zapojení pasivních prvků jako jsou:

- 1) Odpor R - modelují frekvenčně nezávislé vodivosti v zapojení, v impedančním spektru se tento odpor projeví posunem po reálné ose o danou hodnotu. Ve skutečnosti tyto odpory představují například vodivost použitého elektrolytu.
- 2) Kapacity C – v impedančním spektru jsou znázorněny tyto kapacitní reaktance jako polopřímka, která leží na kladných hodnotách imaginární osy. S rostoucími kmitočty se hodnoty přibližují k nule: $\lim_{f \rightarrow \infty} \bar{X}_C = 0$. Tyto kapacity jsou ve skutečnosti velice tenké dvojvrstvy na rozhraní membrána-elektrolyt. Protože kapacita je nepřímo úměrná tloušťce vzniklé dvojvrstvy lze předpokládat, že tyto kapacity budou nabývat nezanedbatelných hodnot.
- 3) Prvky CPE – tzv. konstantní fázový element (speciálním případem je tzv. Warburgova impedance – Z_W ($\text{tg}\delta = 1$)). V impedančním spektru se tento prvek znázorňuje jako polopřímka, která svírá s reálnou osou určitý úhel δ (pro Z_W platí $\delta = \pi/4$) a opět jako u kapacitoru platí: $\lim_{f \rightarrow \infty} \bar{X}_C = 0$. Z_W v elektrochemickém ději představuje transport aktivních částic z roztoku k povrchu membrány.
- 4) Indukčnosti [11]

2.4 Metody měření elektrodových materiálů

2.4.1 Voltametrie

Pro měření voltametrie se užívá elektrochemických článků, které jsou tvořeny polarizovatelnou pracovní elektrodou, ponořenou do analyzovaného roztoku a referenční elektrodou která je spojena s analyzovaným roztokem solným můstkem (solný můstek je již součástí elektrody). Při voltametrické analýze se sleduje závislost elektrického proudu protékajícího daným obvodem (článkem) na potenciálu pracovní elektrody, který je časově

proměnný. Potenciál pracovní elektrody je nastavován externím zdrojem, tzv. potenciostatem. V případě že v analyzovaném roztoku není žádná látka, která by se oxidovala či redukovala (tzv. depolarizátor), je pracovní elektroda zpolarizovaná. Vzniká zde tenká dvojvrstva, která způsobí, že se elektroda chová jako kondenzátor a takto zpolarizovanou elektrodou protéká pouze nabíjecí (kapacitní) proud. Za přítomnosti depolarizátoru v analytu, dojde při určitém potenciálu k depolarizaci elektrody a článkem začne procházet proud, jehož velikost je úměrná koncentraci depolarizátoru. Pro praktické použití se používá tří-elektrodového zapojení, ve kterém je ještě třetí elektroda tzv. pomocná (a-auxiliary). Proud teče mezi pracovní a pomocnou elektrodou a potenciál je měřen mezi pracovní a referenční elektrodou za bezproudového stavu. Elektrochemické reakce které probíhají na pomocné elektrodě se nesledují. Voltametrie se dále dělí na lineární a cyklickou. [4]

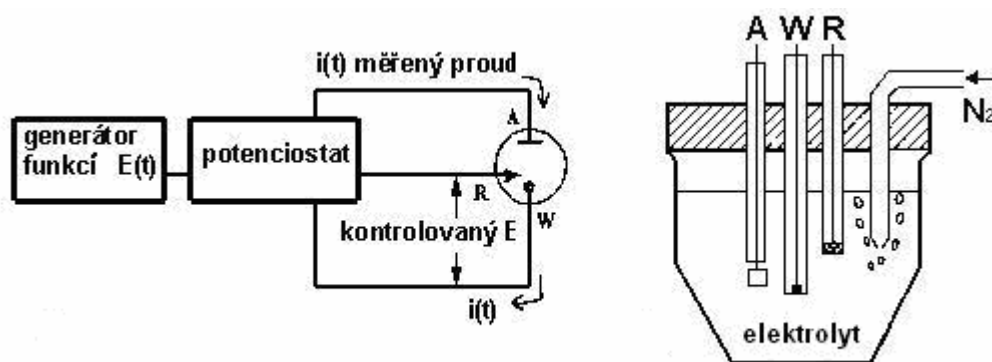
- **Lineární voltametrie** je měřicí metoda, při které se mezi pracovní a pomocnou elektrodou vkládá takový potenciál, aby potenciál mezi elektrodou pracovní a referenční měl lineární nárůst. Z průběhu proudu při tomto nárůstu potenciálu lze usuzovat na přítomnost či koncentraci dané látky v analytu.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

- **Při cyklické voltametii** se vkládá potenciál stejně jako u lineární voltametrie, avšak při dosažení určité hodnoty potenciálu se směr lineárního nárůstu potenciálu změní. Potenciál začne lineárně klesat k původní hodnotě. Tomu odpovídá i záznam, tzv. cyklický voltamogram, který má dvě větve – anodickou (při růstu potenciálu směrem ke kladným hodnotám) a katodickou (při sestupu potenciálu k hodnotám záporným). Z naměřené polohy a z velikosti proudů vzniklých píků lze charakterizovat elektrochemicky přeměňovanou látku a studovat samotný elektrodový děj. [8]

2.4.2 Rotující disková elektroda – RDE

Rotující disková elektroda je v současnosti nejpoužívanější elektroda pro hydrodynamická voltametrická měření. RDE je tvořena diskovou elektrodou z elektrodového materiálu (Pt, C, GC- glassy carbon) obalenou vrstvou materiálu izolačního (nejčastěji PTFE). Tato elektroda se připevňuje na motorek, přičemž signál z elektrody je snímán přes vhodný smýkavý kontakt. K elektrodě je v současnosti vypracována teorie, umožňující kromě klasického analytického využití elektrody také stanovení řady fyzikálně chemických konstant jako jsou difúzní koeficienty, rychlostní konstanty chemických reakcí v roztoku i reakcí přenosu náboje.

Pokud je na této rotující elektrodě nanesena tenká vrstva materiálu na které dochází k oxidaci či k redukci určité elektrochemicky aktivní látky, vznikne tok látky, která je z hloubky roztoku přiváděna k povrchu do místa elektrochemické reakce. Za podmínky laminárního proudění roztoku ($Re < 10^5$, Re - reynoldsovo číslo, $Re = \omega r^2 / \nu$) platí, že látkový tok je tvořen dvěma mechanismy – konvekci a difúzí. Postupným proměřováním pro různé rychlosti otáčení RDE, tedy pro různé hodnoty konvekce při konstantní hodnotě difúze, lze matematicky podíl konvektivní složky odečíst a získat tak např. difúzní koeficient a další informace o kinetice elektrodových dějů. [4]



Obr. 2.7:Schéma zapojení rotační diskové elektrody

2.4.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronový mikroskop emituje svazek elektronů, který po zaostření přes optický systém dopadá na zobrazovaný či analyzovaný vzorek. Zdrojem elektronů je elektronová tryska, tvořená žhaveným wolframovým vláknem umístěným ve wehnetelově válci. Elektrony jsou urychlovány pomocí vysokého napětí (0,1-30kV) směrem ke vzorku, čímž získají potřebnou kinetickou energii. Svazek je elektromagnetickými čočkami zaostřován na požadované místo zobrazovaného vzorku. Dopadající elektrony interagují se vzorkem, čímž získají námi požadovanou informaci.

Rozlišujeme 4druhy elektronů opouštějící povrch vzorku:

- 1) Odražené elektrony – tyto elektrony nesou informaci o topografii vzorku i o jeho materiálovém složení. Jejich rozlišovací schopnost je 50-200nm.
- 2) Sekundární elektrony – poskytují informaci převážně topografickou. Rozlišovací schopnost je 5-15 nm.
- 3) Primární elektrony – tyto elektrony se detekují zachycením na fotografické desce či filmu (rozlišovací schopnost 0,5nm)

- 4) Augerovy elektrony – jsou vyraženy z materiálu a zjištěním jejich energie lze provádět prvkovou analýzu, která nám je schopna poskytnout nejen obraz ale i informaci o složení vzorku.

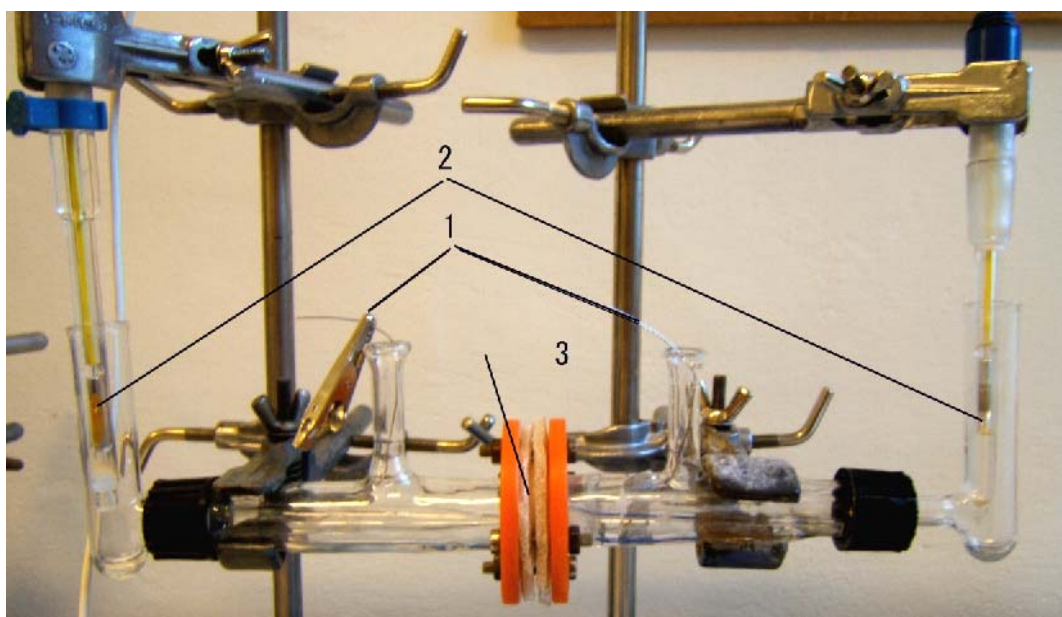
Tyto elektrony jsou následně detekovány a zpracovávány na výsledný obraz. [9]

3 Experimentální část

Tato část se zabývá měřením vodivosti membrán pomocí metody cyklické voltametrie a metodou impedanční spektroskopie, přípravou elektrodových materiálů a zhotovením funkčních MEA struktur. Vyrobené kompozity byly proměřeny v experimentálním palivovém článku Quintech. Pro porovnání měřených MEA struktur bylo provedeno proměření komerčního palivového článku

3.1 Měření vodivosti iontoměničových membrán

Vodivosti membrán byly změřeny v 1M roztoku KOH, metodou cyklické voltametrie viz. 2.3.1. U membrán FUMASEP FAB a membrány FUMATECH BIPOLAR byla proměřena také impedanční spektroskopie viz. 2.3.2. Tato měření byla provedena pomocí potenciostatu AUTOLAB a modulu G-PES, pro měření cyklické voltametrie a modulu FRA pro měření impedanční spektroskopie. Na obr. 3.1 je fotografie zapojení, se kterým byly provedeny obě metody měření.



Obr. 3.1: Zapojení pro 4-elektrodové měření vodivosti 1) Pracovní Pt elektrody
2) napěťové Hg-HgO elektrody 3) měřená membrána FUMASEP FAB

3.1.1 FUMASEP FAB

1) Cyklická Voltametrie

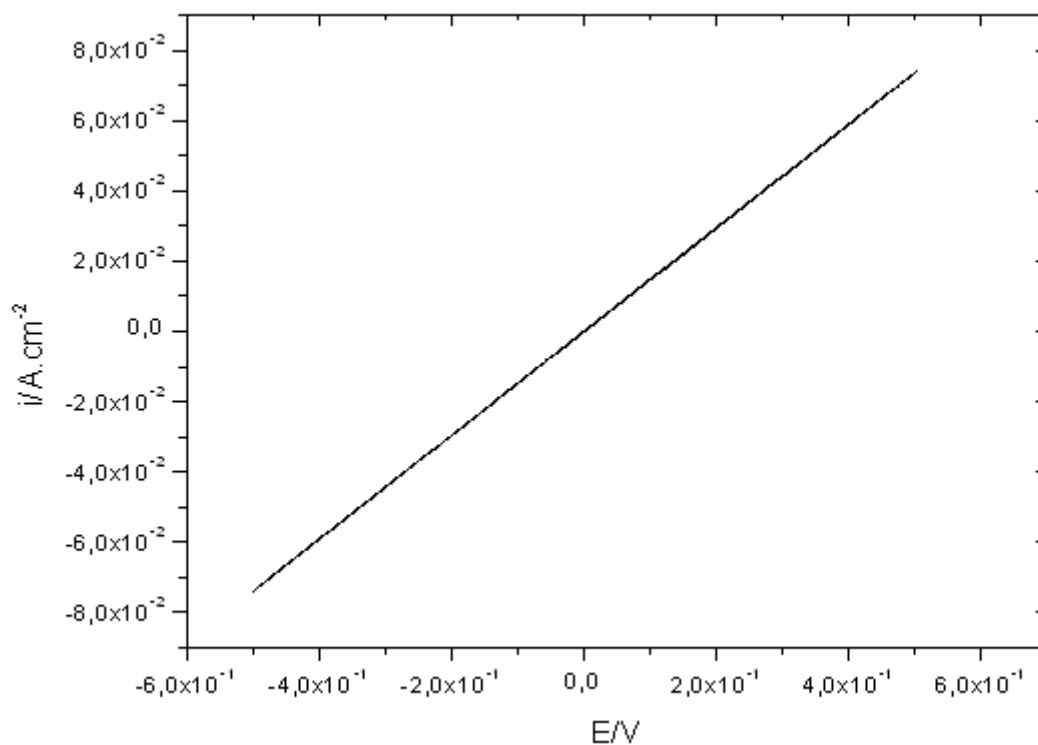
Výpočet vodivosti byl proveden (vzhledem k linearitě naměřené závislosti) následujícím způsobem.

Výpočet vodivosti membrány:

$$\sigma_m = \frac{I \cdot t}{E} = \frac{0,074}{0,5} = 0,148 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Měrná vodivost pro tloušťku membrány 0,01cm:

$$\sigma = \sigma_m \cdot t = 0,148 \cdot 0,01 = 1,48 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$



Obr. 3.1: Naměřená závislost proudu na napětí membrány FUMASEP FAB po přepočtu

na účinnou plochu $S_m = 2,56 \text{ cm}^2$

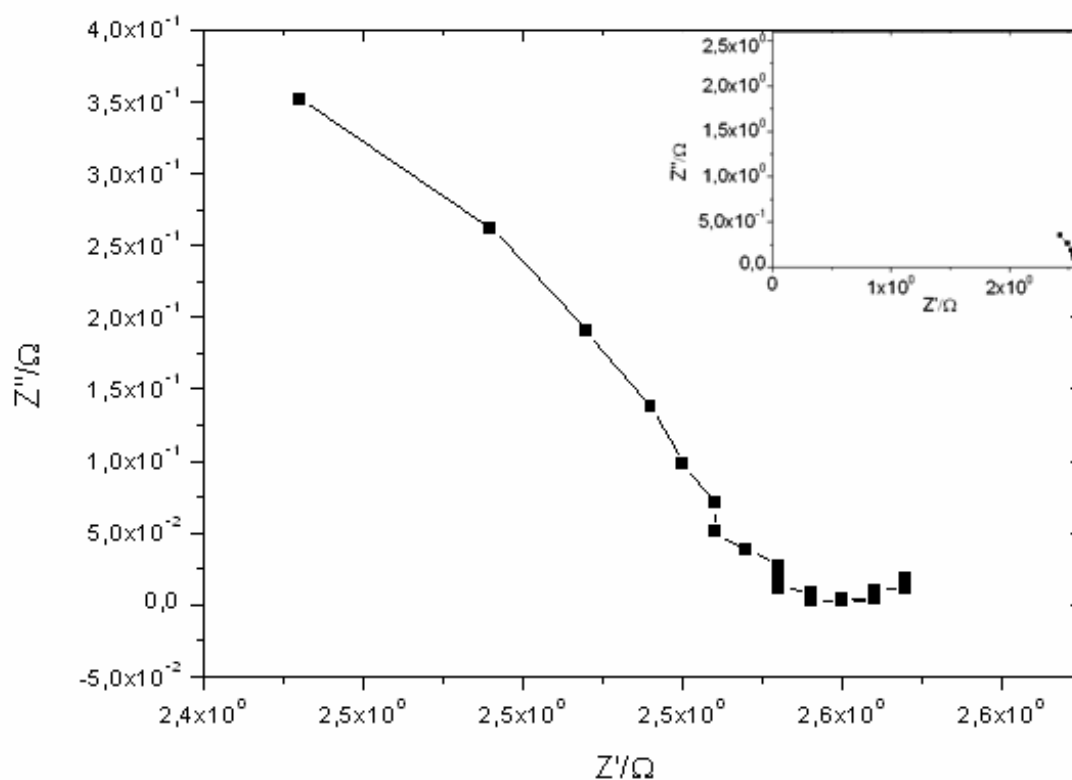
2) Impedanční spektroskopie

Naměřená závislost imaginární impedance Z'' na reálné impedanci Z' ukazuje Obr. 3.2. Při určení vodivosti membrány je třeba si uvědomit, že cyklická voltametrie je stejnosměrná metoda, neboli že její frekvence je nulová. Při nulové frekvenci je imaginární složka rovna nule. Z grafu 3.4 je patrné, že nulová Z'' nastává při $Z' = 2,6 \Omega$ což je celková impedance Z . Vodivost membrány je při ploše membrány $S_m = 2,56 \text{ cm}^2$:

$$\sigma_m = \frac{1}{R_m \cdot S_m} = \frac{1}{2,6 \cdot 2,56} = 0,150 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Měrná vodivost pro tloušťku membrány $t = 0,01 \text{ cm}$:

$$\sigma = \sigma_m \cdot t = 0,148 \cdot 0,01 = 1,50 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$



Obr. 3.2: Naměřená závislost Reálné složky impedance Z' na imaginární složce Z'' membrány FUMASEP FAB

3.1.2 FUMATECH BIPOLAR

1) Cyklická Voltametrie

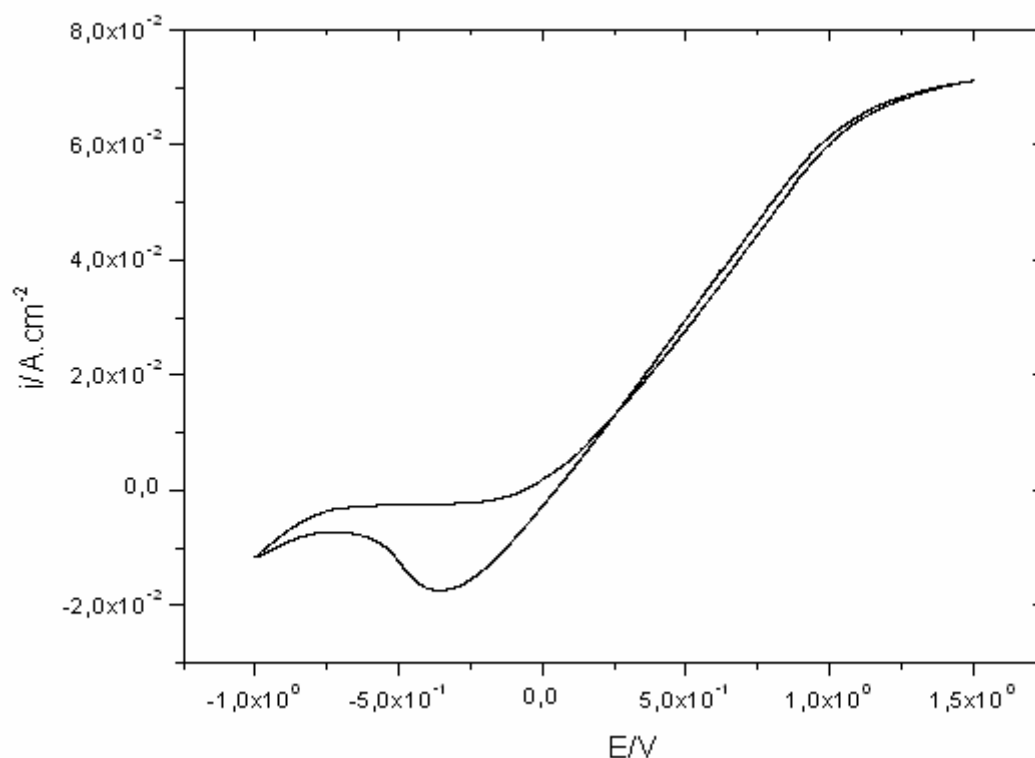
Z Obr. 3.3: Naměřený cyklický voltamogram membrány FUMATECH BIPOLAR pro 2.scan, po přepočtu na účinnou plochu $S_m = 2,56\text{cm}^2$ je patrné otevření přechodu PN při záporných hodnotách potenciálu. Výpočet vodivosti byl proveden pro lineární oblast naměřené závislosti V-A (volt ampérové) charakteristiky.

Výpočet vodivosti membrány:

$$\sigma_m = \frac{I}{E} = \frac{0,028}{0,5} = 0,056\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Měrná vodivost pro tloušťku membrány 0,02cm:

$$\sigma = \sigma_m \cdot t = 0,056 \cdot 0,02 = 1,12\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$



Obr. 3.3: Naměřený cyklický voltamogram membrány FUMATECH BIPOLAR pro 2.scan, po přepočtu na účinnou plochu $S_m = 2,56\text{cm}^2$

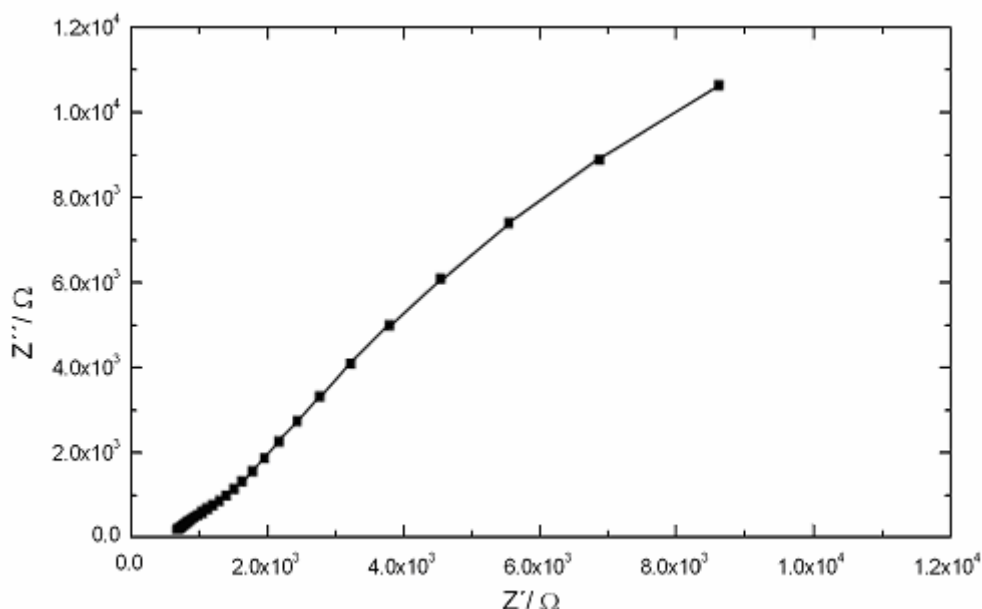
2) Impedanční spektroskopie

Naměřená závislost imaginární impedance Z'' na reálné impedanci Z' ukazuje Obr. 3.2. Z grafu 3.4 je patrné, že nulová Z'' nastává při $Z'=750\Omega$ což je celková impedance Z . Vodivost membrány při ploše $S_m = 2,56\text{cm}^2$ činí:

$$\sigma_m = \frac{1}{R_m \cdot S_m} = \frac{1}{800 \cdot 2,56} = 0,48\text{mS} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Měrná vodivost pro tloušťku membrány 0,02cm:

$$\sigma = \sigma_m \cdot t = 0,48 \cdot 0,02 = 9,6\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$



Obr. 3.4: Naměřená závislost Reálné složky impedance Z' na imaginární složce Z'' membrány FUMATECH BIPOLAR

3.1.3 Ralská membrána

Cyklická Voltametrie

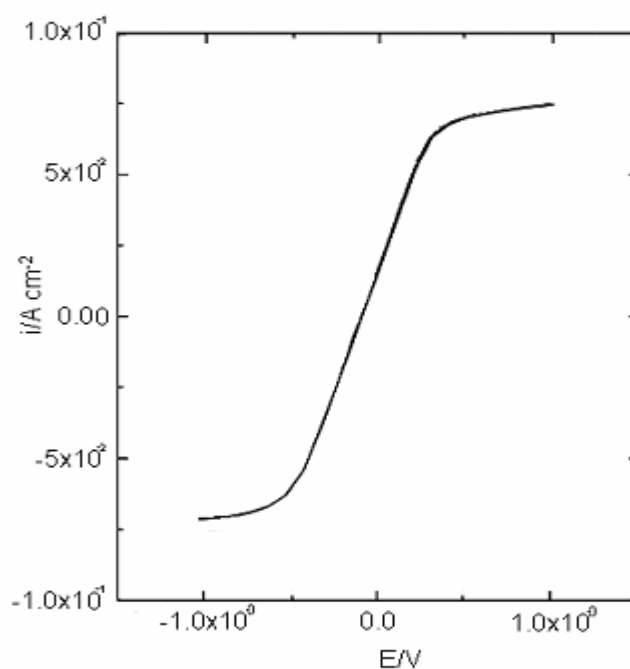
Výpočet vodivosti byl proveden pro lineární oblast naměřené závislosti V-A charakteristiky viz. Obr. 3.5.

Výpočet vodivosti membrány:

$$\sigma_m = \frac{I}{E} = \frac{0,045}{0,25} = 0,18 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Měrná vodivost pro tloušťku membrány 0,05cm:

$$\sigma = \sigma_m \cdot t = 0,18 \cdot 0,05 = 9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$



Obr. 3.5: Naměřená závislost proudu I na napětí U ralské membrány po přepočtu na účinnou plochu $S_m = 2,56 \text{ cm}^2$

3.1.4 NAFION

Cyklická Voltametrie

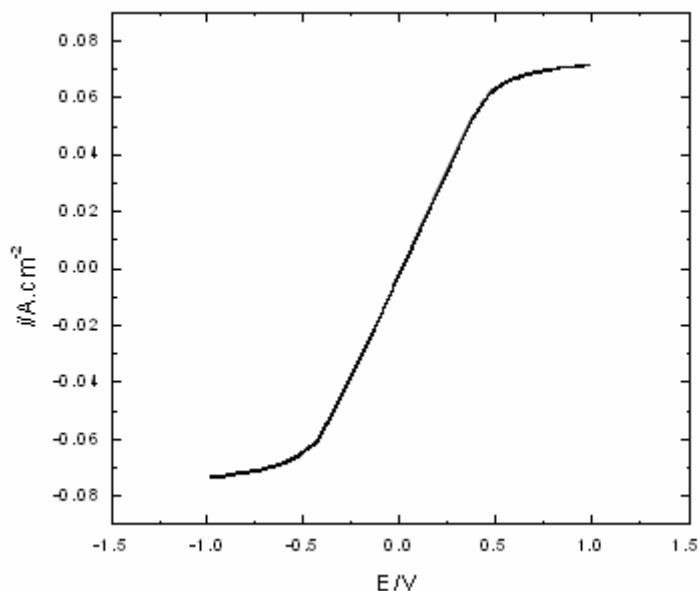
Výpočet vodivosti byl proveden pro lineární oblast naměřené volt-ampérové závislosti viz. Obr. 3.6: **Naměřená závislost proudu I na napětí membrány NAFION po přepočtu na účinnou plochu $S_m = 2,56 \text{ cm}^2$.**

Výpočet vodivosti membrány:

$$\sigma_m = \frac{I}{E} = \frac{0,035}{0,25} = 0,14 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Měrná vodivost pro tloušťku membrány 0,01cm:

$$\sigma = \sigma_m \cdot t = 0,14 \cdot 0,01 = 1,4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$



Obr. 3.6: Naměřená závislost proudu I na napětí membrány NAFION po přepočtu na účinnou plochu $S_m = 2,56 \text{ cm}^2$

3.2 Příprava elektrodových hmot

3.2.1 Vysokoteplotní deponace platiny do různých druhů uhlíků

-provedeno 1.1.2008

Použitý typy uhlíků: a) CHEZACARB A (částice tvaru nepravidelných granulí)

b) CHEZACARB A mletý

c) VULCAN CABOT GP-3894

d) VULCAN CABOT GP-3894 mletý

e) CABOT BLACK PEARLS

f) CABOT BLACK PEARLS mletý

Pro platinování byla použita kyselina dihydrogenhexachloroplaticitá H_2PtCl_6 s 3% obsahem platiny.

Příprava:

0,250g uhlíku bylo rozmícháno v 3ml vody a do vzniklé suspenze bylo odpipetováno 650 μl kyseliny H_2PtCl_6 . Vzorek byl vložen do pece, vyhřáté na 400°C a to na dobu 30ti minut. U několika vzorků však teplota pece kolísala od 380°C do 420°C vlivem špatně nastaveného teplotního gradientu a vlivem nepřesné regulace pece. Těmto vzorkům byla doba v peci prodloužena o 5min. U vzorků CHEZACARB A a CABOT BLACK PEARLS došlo k vyloučení Pt na miskú. Budou proto očekávány zhoršené katalytické vlastnosti vlivem malého množství vyloučené Pt.

Všechny výše uvedené vzorky byly vyrobeny ve 3 dávkách. Dále byl vyroben vzorek CHEZACARB A mletý s dvojitou dávkou Pt (1300 μl H_2PtCl_6).

3.2.2 Deponace NiO_x do uhlíkové matrice

– provedeno 23.3.2007

Tab. 3.1: Použité elektrolyty

Chemikálie	c [g/l]	m [g]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [ml]
$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	20	5	250
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	2,5	250
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	10	2,5	250

Použitý uhlík: a) 1,5g C-vulcan (výrobce-Cabot)

b) 0,5g expandovaný grafit

Příprava:

Elektrolyty byly smíchány a zahřáty na teplotu 92 °C. Do roztoku byla ponořena isopropylalkoholem odmaštěná, poniklovaná mřížka. Do roztoku byla přisypána směs uhlíků a vzniklá suspenze byla udržována na bodu varu za stálého míchání po dobu 1hodiny. Po vychladnutí (druhý den) byla provedena dekantace, která zajišťuje dobré promytí poniklovaného uhlíku, a filtrace. Filtrát byl sušen při teplotě 130°C po dobu 1hodiny.

Proces vytváření materiálu:

Při teplotě 92°C začalo docházet k uvolňování niklu ze síranu nikelnatého NiSO_4 , který byl vylučován na odmaštěné niklové mřížce.

Z hlediska vlastností elektrod pro palivové články je zapotřebí, aby elektrody měly velkou vodivost a dobré difúzní vlastnosti. Toho bylo dosaženo vhodnou kombinací použitého uhlíku. Expandovaný grafit se vyznačuje velkým povrchem (až 2500 m^2/g) a zajišťuje dobré difúzní vlastnosti materiálu. Vulkanický uhlík je charakteristický velice dobrou vodivostí.

Vlivem míchání, kdy uhlíkové částice narážejí do mřížky, se mřížka zpolarizuje a to záporným nábojem. Při kontaktu uhlíkové částice se zpolarizovaným niklem se částice zpolarizuje také a dojde k navázání niklu na uhlík. Dojde k vytvoření mikoro/nanostruktur, které mají dobré katalytické vlastnosti.

3.2.3 Deponace MnO_x do uhlíkové matrice

-provedeno 11.4.2007

Tab. 3.2 Použité materiály pro deponaci

Deponace s expandovaným grafitem 20/75:	Deponace s expandovaným grafitem 50/75:
0,5g expandovaný grafit 20/75	0,5g expandovaný grafit 50/75
1,5g uhlík vulkan	1,5g uhlík vulkan
2,92g KMnO_4	2,92g KMnO_4
500ml H_2O	500ml H_2O
7,5ml isopropanolu	7,5ml isopropanolu

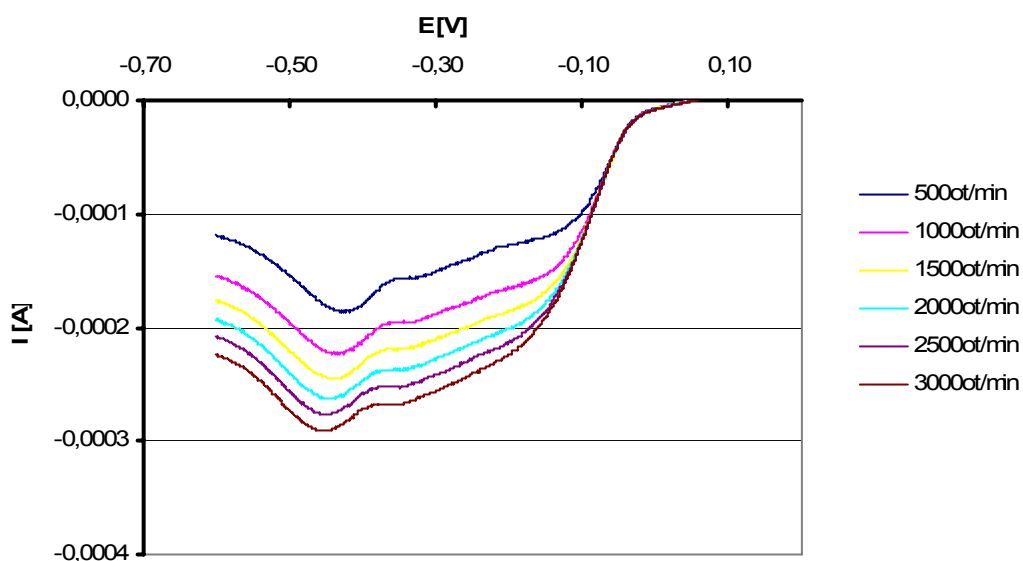
Příprava:

Po zahřátí vody na bod varu a za stálého míchání byly přidány obě složky uhlíku (expandovaný grafit a vulkan) a isopropanol. Do vzniklé suspenze byl přisypán navážený KMnO_4 a takto vzniklý roztok byl po dobu dvou hodin udržován za stálého míchání na bodu varu.

Měření uhlíkového materiálu s deponovaným MnO_x

- provedeno 27.4.2007

Při tomto měření byla na rotační diskovou elektrodu (RDE) pipetou nanесena tenká vrstva, v předchozí části vyrobeného materiálu, která byla sušena po dobu 10 minut při 130°C . Celkem byly nanесeny 3 vrstvy. Připravená elektroda, ponořená do jednoho molu KOH byla zapojena do tříelektrodevého zapojení viz 2.4.1. Pro první tři scany byly nastaveny otáčky na hodnotu 500min^{-1} . Při každém scanu dochází nejprve k oxidaci hořčíku na MnO_2 , poté se snižuje elektrodový potenciál a na elektrodě dochází k redukci MnO_2 na MnO a následně na Mn . Otáčky byly zvyšovány až do hodnoty 3000ot.min^{-1} čímž se získalo celkem 8 závislostí proudu na přiloženém potenciálu, přičemž první dva nebyly zobrazeny. (viz obr. 3.1), Je to z toho důvodu, že tyto scany sloužily především pro ustálení elektrodového systému a oba byly měřeny pro hodnotu 500ot.min^{-1} .



Obr. 3.7: Naměřené V-A charakteristiky na RDE pro různé rychlosti otáčení. Měřeno vůči Hg/HgO elektrodě

Při další analýze naměřených hodnot, je cílem zjistit velikost půlvlnného potenciálu. Dle této hodnoty se dále materiál posuzuje, zda je vhodný či nevhodný jako katalyzátor, přičemž je požadováno, aby se hodnota tohoto potenciálu co nejvíce přiblížila hodnotě $0,4\text{V}$ (pro katalytické využití na anodě alkalického palivového článku)

3.2.4 Příprava modifikace uhlíkového kompozitu

1) Žíhání uhlíku v CO_2 atmosféře

Použité druhy uhlíků: a) CHEZACARB A

b) CABOT VULKAN GP – 3893

c) EXPANDOVANÝ GRAFIT

Postup žíhání:

Žíhací vanička byla naplněna uhlíkem pak vložena do komory pece (dlouhá keramická trubice, viz **Obr. 3.8**). V atmosféře CO_2 byl uhlík žíhán při teplotě 750°C po dobu jedné hodiny. Z důvodu pomalého chladnutí pece je možno žíhat pouze jeden vzorek za den. Při žíhání v atmosféře CO_2 se sírany obsažené ve vzorku uhlíku váží na kyslík, který je spolu s navázanými sírany kontinuálně odváděn. Při tomto vyžíhání se uvolní místo, které obsazovaly sírany, čímž vzniká více prostoru pro zachycení iontů. Další možností je místo CO_2 použití atmosféry N_2 . Tento plyn na sebe při žíhání váže kyslík obsažený v uhlíku.

Všechny tři vzorky byly vyžíhány ve 3 dávkách.



Obr. 3.8: Pec pro žíhání v atmosféře oxidu uhličitého

2) Teflonování sazí

– provedeno 30.3.2007

Použité materiály: a) 1g uhlíkové směsi
b) 300ml vody
c) 7,5 ml isopropanolu
d) 0,0875 ml emulze PTFE

Příprava:

Do 300ml vody byla vmíchána uhlíková směs a isopropanol. Roztok byl přiveden na dobu asi 1 hodiny k varu, čímž bylo dosaženo požadované vysoké smáčivosti uhlíkové směsi. Po přidání emulze PTFE bylo směsí mícháno asi 20 až 30 minut, přičemž roztok již nemusel vřít. Nádoba byla po skončení zakryta a po 24 hodinách bylo provedeno promytí (dekantace), filtrace a následné sušení poteflonovaného uhlíku.



Obr. 3.9: Teflonování uhlíku

3.3 Technologie MEA (Membrane Elektrode Assembly)**1) Šablonový tisk**

Použité PEM membrány: a) membrána FUMATECH BIPOLAR

b) alkalická membrána FUMASEP FAB

Použité materiály: a) CHEZACARB A mletý s deponovanou dávkou Pt

c) isopropylalkohol

d) H₂O

e) 5% emulze ionomeru FUMATECH FLA 905

f) Uhlíková tkanina

g) PTFE emulze

Příprava inkoustu pro šablonový tisk: 100mg poplatinovaného uhlíku CHEZACARB A bylo rozdrceno v moždíři a následně smícháno s 1ml H₂O, 0,5ml isopropylalkoholu a 7 μ l ionomeru. Vzniklá pasta byla vložena do ultrazvukové lázně na dobu 10minut z důvodu homogenizace.

Příprava uhlíkové tkaniny pro lisování: PTFE emulze byla nanесena sprayováním pomocí airbrush pistole na uhlíkovou tkaninu o rozměru 10×6 cm a hmotnosti 6,6691g. Po nanесení a vysušení měla tkanina hmotnost $m=6,6888$ g. Nanесeného bylo 19,7mg PTFE na plochu 60cm², po přepočtení 0,33 mg/cm². Takto připravená tkanina byla následně rozstříhána na obdélníky o velikosti 3×3,3cm (6 kusů, pro 3membrány).

Depozice katalytického inkoustu a tkaniny PEM membránu: pro nanесení inkoustu byla použita teflonová šablona tloušťky 1mm s čtvercovým otvorem 2×2cm a nerezová stěrka. Nejprve byla ručním šablonovým tiskem nanесena strana A. Membrána před depozicí vážila m_{1A} , po depozici a vysušení měla hmotnost m_{2A} , hmotnost katalytické vrstvy je tedy přibližně m_{kA} . Po nanесení katalytické vrstvy (inkoustu) na stranu A byla na membránu nalisována poteflovaná uhlíková tkanina (3×3,3cm). Lisování proběhlo při teplotě 80°C, lisovací síly 4kN (400kg) a po dobu 10minut. Druhá strana membrány (strana B) byla zhotovena stejným postupem jako strana A.

Tab. 3.3: hmotnosti deponovaných katalytických vrstev

Mebrána	m_{1A} [g]	m_{2A} [g]	m_{kA} [mg]	m_{1B} [g]	m_{2B} [g]	m_{kB} [mg]
FUMASEP FAB č.1	0,5938	0,6405	46,7	0,7411	0,7815	40,4
FUMATECH BIPOLAR	0,7009	0,7315	30,6	0,8321	0,8670	34,9

2) Airbrush technologie

-provedeno 7.4.2008

Použité PEM membrány: a) alkalická membrána FUMASEP FAB
b) kyselá membrána FUMAPEM
c) membrána NAFION

Použité materiály: a) CHEZACARB A mletý s deponovanou dvojitou dávkou Pt (2×Pt)
c) isopropylalkohol
d) H₂O
e) 5% emulze ionomeru FUMATECH FLA 905
f) Uhlíková tkanina
g) PTFE emulze

Příprava inkoustu pro sprayování: 50mg uhlíku CHEZACARB A s dvojitou dávkou Pt bylo rozdrceno v moždíři a následně smícháno s 1,8ml H₂O, 0,9ml isopropylalkoholu a 7 µl ionomeru. Vzniklá suspenze (inkoust) byla vložena do ultrazvukové lázně na dobu 10minut kvůli homogennímu promíchání.

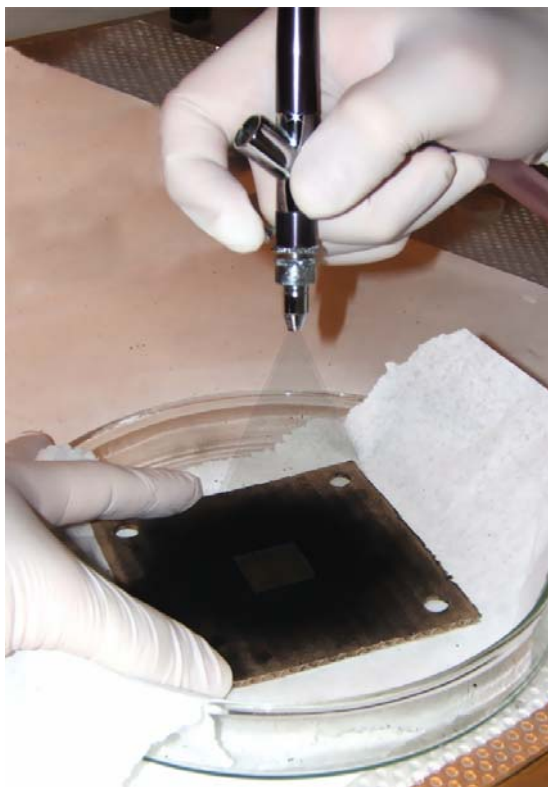
Depozice katalytického inkoustu a tkaniny PEM membránu: Inkoust byl nanesen sprayováním nejprve na stranu A viz Obr. 3.10: Sprayování **katalytického materiálu**. Po nanesení katalytické vrstvy (inkoustu) na stranu A byla na membránu nalisována poteflovaná uhlíková tkanina. Lisování proběhlo při teplotě 80°C, lisovací síly 4kN a po dobu 10minut. Druhá strana membrány (strana B) byla zhotovena stejným postupem jako strana A.

Tab. 3.4: hmotnosti deponovaných katalytických vrstev ⁵

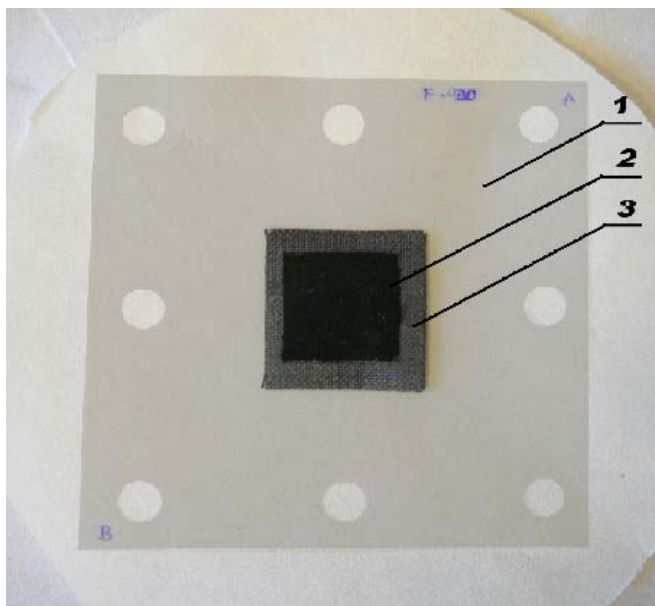
Mebrána	m _{1A} [g]	m _{2A} [g]	m _{kA} [mg]	m _{1B} [g]	m _{2B} [g]	m _{kB} [mg]
NAFION	3,2133	3,2355	22,2	3,3260	3,3485	22,5

⁵ Význam použitých symbolů tabulky je vysvětlen u šablonového tisku, u MEA s membránami FUMASEP FAB č.1 a FUMATECH BIPOLAR byl použit jako katalytická vrstva uhlík CHEZACARB A deponovanou Pt (1×Pt) oproti ostatním MEA kde byl použit uhlík CHEZACARB A s deponovanou dvojitou dávkou Pt (2×Pt)

FUMAPEM F-930	0,7398	0,7463	6,5	0,8615	0,8703	8,8
FUMASEP FAB č.2	1,5252	1,5295	4,3	1,6356	1,6401	4,5



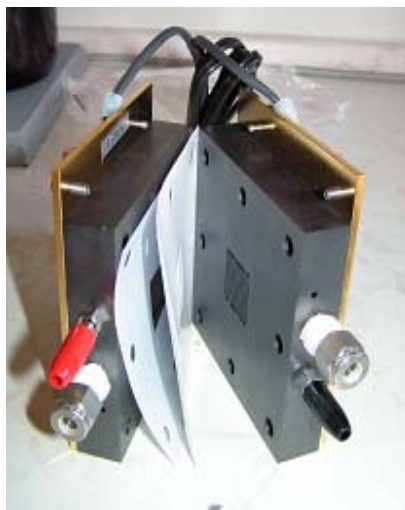
Obr. 3.10:Sprayování katalytického materiálu



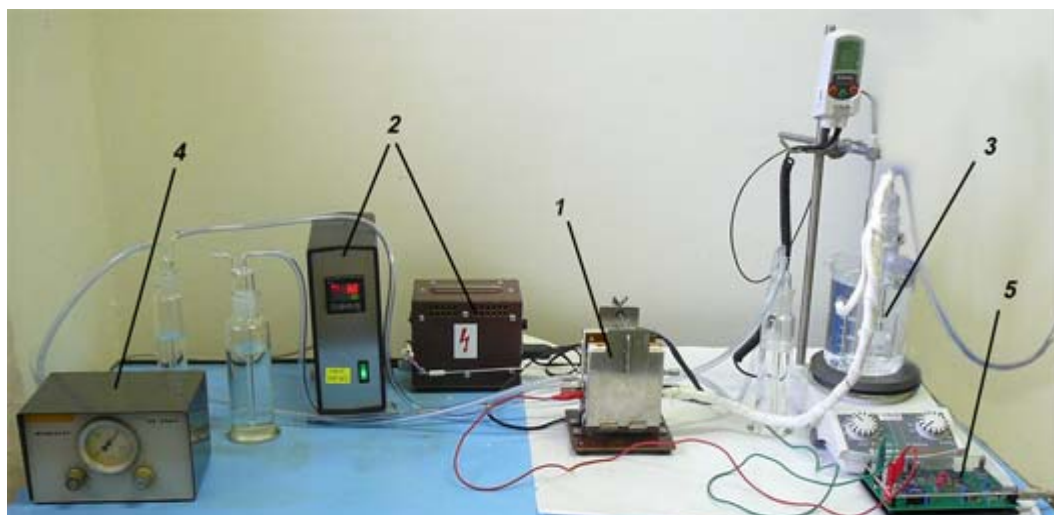
Obr. 3.11:MEA membrány FUMAPEM F-930 po nanesení strany A technologií airbrush. 1)membrána 2)katalytická vrstva (inkoust) 3)poteflonovaná uhlíková tkanina

3.4 Měření MEA v palivovém článku quintech

Měření zhotovených MEA struktur bylo prováděno v experimentálním palivovém článku quintech viz.Obr. 3.12. Zapojení palivového článku je patrné z Obr. 3.13



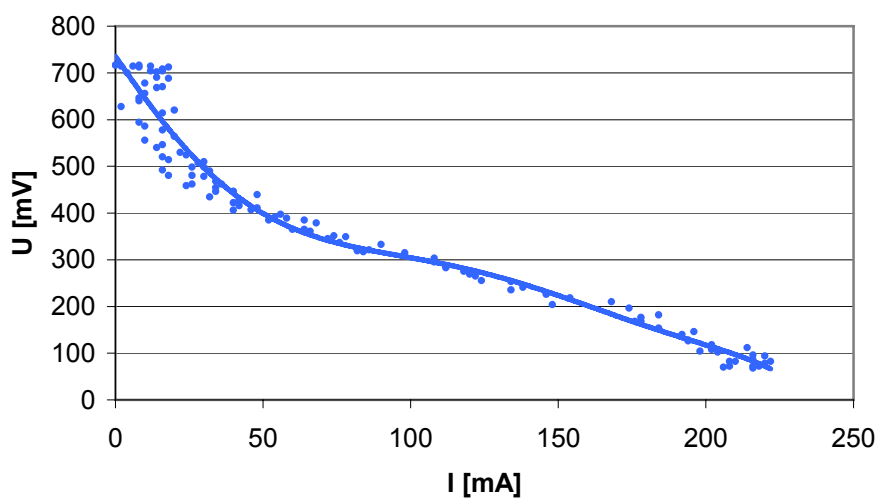
Obr. 3.12:Experimentální palivový článek Quintech



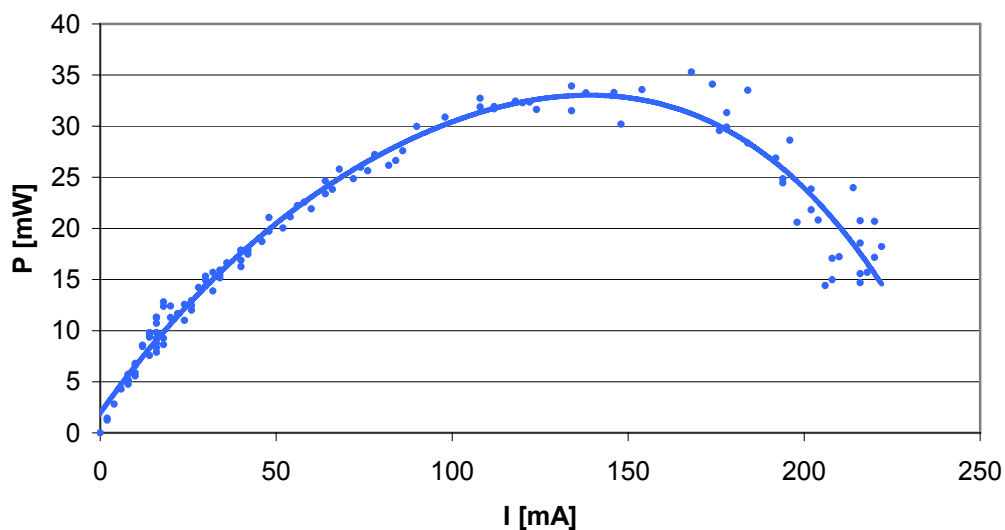
Obr. 3.13: Zapojení palivového článku. 1) palivový článek Quintech 2) regulátor a zdroj pro tepelný ohřev 3) vyhřívání zvlhčovací bublačky 4) Manostat 5) proměřovací sběrnice

3.4.1 Měření MEA s membránou typu NAFION

Měření byla prováděna při pokojové teplotě palivového článku tj. 23°C a při vyhřátí zvlhčení na 60°C. MEA struktura byla před vložením navlhčena destilovanou vodou pomocí injekční stříkačky. Naměřená závislost napětí na proudu palivového článku je znázorněna na Obr. 3.14. Odpovídající závislost výkonu článku na proudu zobrazuje Obr. 3.15. Maximálního výkonu 33,7mW dosahuje článek při proudu 130mA. Této hodnotě odpovídá napětí 259mV. Maximální naměřený proud byl 230mA.



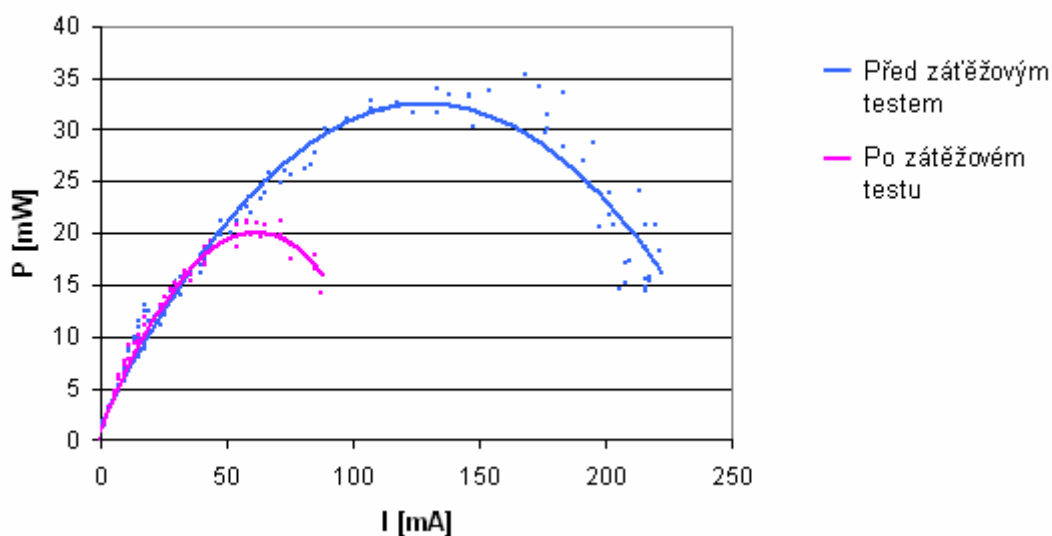
Obr. 3.14: Závislost napětí na proudu palivového článku (MEA s NAFION)



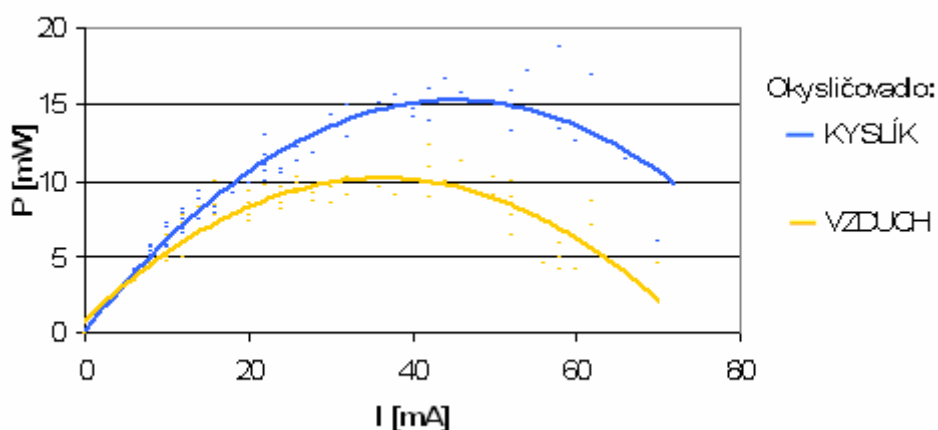
Obr. 3.15: Závislost výkonu na proudu článkem (MEA s NAFION)

Palivový článek byl po 20hodin zatěžován proudem 60mA při napětí 326mV (výkon článku byl 19,6mW). Při tomto zatěžovacím testu mírně pokleslo napětí na hodnotu 307mV a proud poklesl na 58mA (výkon článku poklesl na 17,8mW) Srovnání výkonové charakteristiky před zatěžovacím testem a po něm je na Obr. 3.16.

Dalším experimentem bylo srovnání užití kyslíku a vzduchu jako okysličovadla na katodě. Srovnání výkonových charakteristik je patrné z Obr. 3.17. Při použití O_2 byla hodnota maximálního výkonu 18,5mW, při užití vzduchu jako okysličovadla klesl výkon na hodnotu 12,5mW.



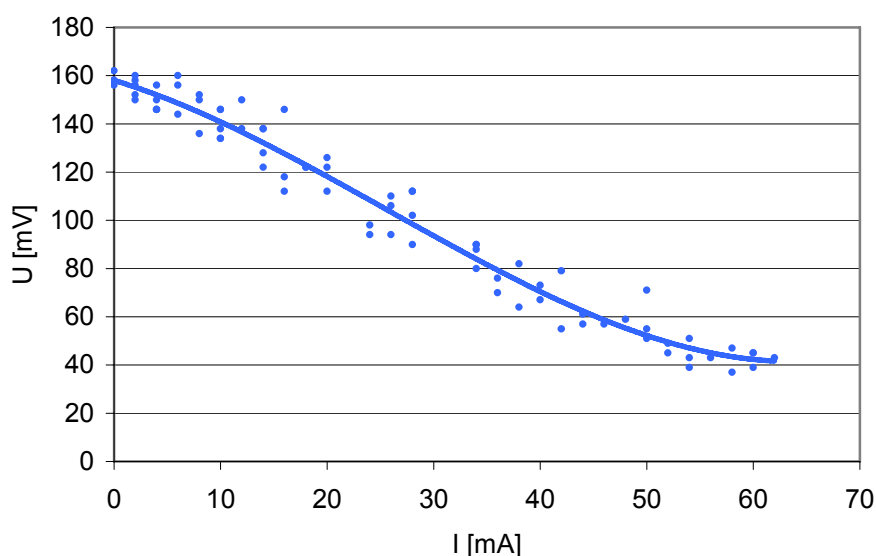
Obr. 3.16: Srovnání výkonových charakteristik před a po zátěžovém testu



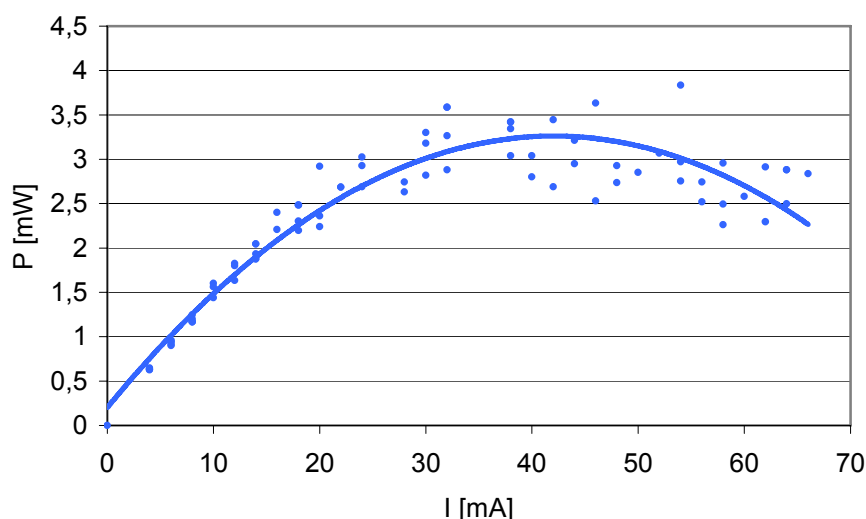
Obr. 3.17: Výkonové charakteristiky pro použití kyslíku a vzduchu jako okysličovadla u membrány NAFION

3.4.2 Měření MEA s membránou typu FUMAPEM F-930

Závislosti napětí na proudu palivového článku viz. Obr. 3.18. a jeho výkonnostní charakteristika viz Obr. 3.19 byla naměřena při pokojové teplotě palivového článku. Maximální hodnota výkonu byla 3,9mW a to při proudu 45mA a hodnotě napětí 87mV maximální hodnota naměřeného proudu činila 63mA.

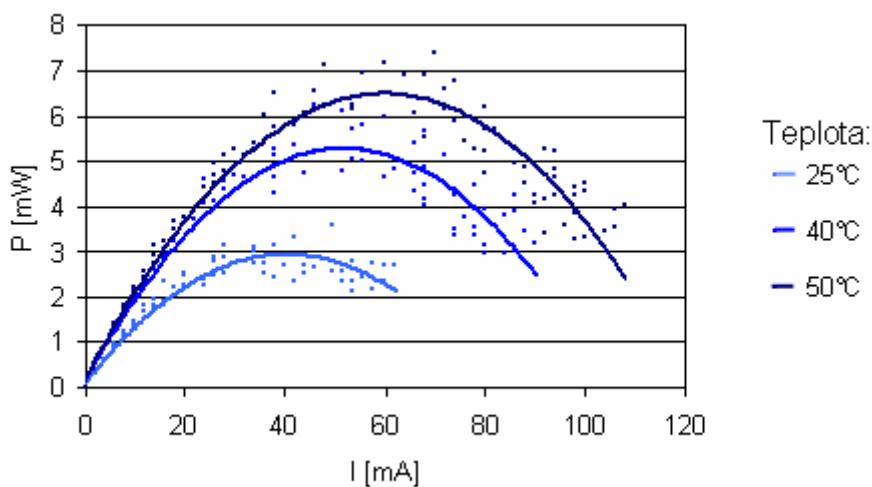


Obr. 3.18: Závislost napětí na proudu palivového článku (MEA s FUMAPEM F-930)

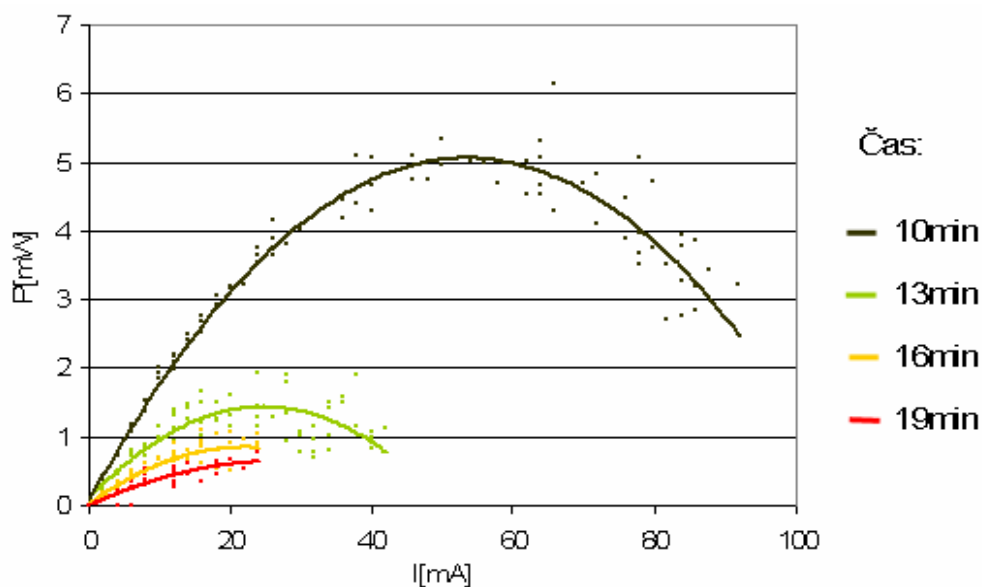


Obr. 3.19: Závislost výkonu na proudu článkem (MEA s FUMAPEM F-930)

Palivový článek byl následně zahříván na teplotu 40°C a 50°C a při každé teplotě byly proměřeny jeho výkonové charakteristiky. Vliv teplotního ohřevu palivového článku znázorňuje Obr. 3.20. Pro teplotu 40°C byl naměřen maximální výkon 6,6mW, při teplotě 50°C, $P_{\max}=7,9\text{mW}$. Při vyhřátí palivového článku na 60°C se již výkon nezvýšil naopak začal postupně klesat viz. Obr. 3.21. Tento pokles výkonu článku byl způsoben vysycháním membrány, respektive nedostatečným zvlhčováním. Po opětovném ochlazení článku se po několikahodinovém zvlhčování výkonové charakteristiky vrátily zpět k původní charakteristice pro pokojovou teplotu.



Obr. 3.20: Výkonové charakteristiky pro různé teploty palivového článku s membránou FUMAPEM F - 930

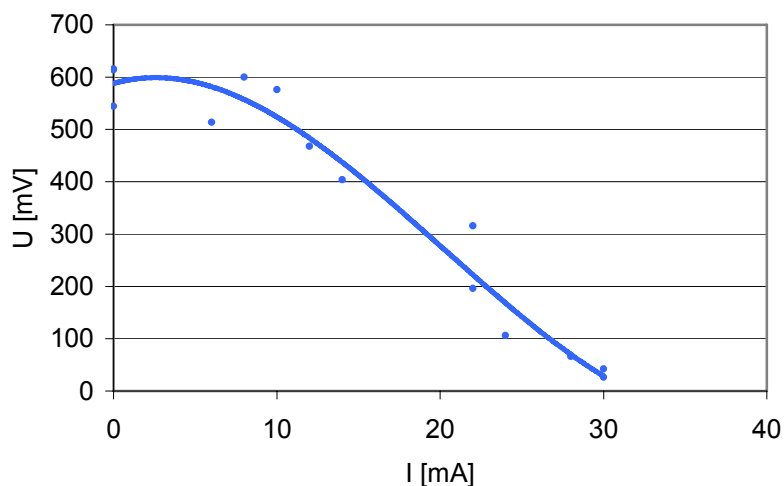


Obr. 3.21: Časová závislost výkonových charakteristik při vyhřátí palivového článku na teplotu 60°C

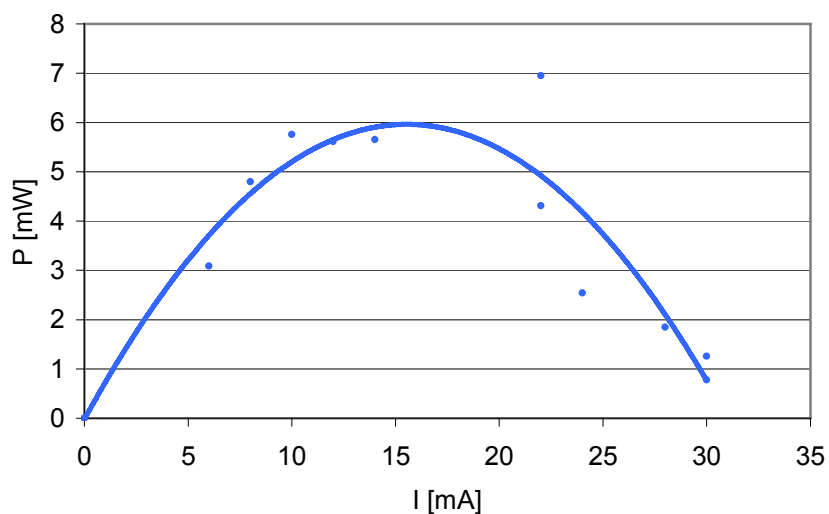
3.4.3 Měření MEA s membránou typu FUMASEP FAB

U této MEA struktury byly vyrobeny dva vzorky. Nejprve byl vyrobena a proměřena MEA struktura s dvojitou dávkou Pt jako katalytické vrstvy (vzorek č.2). Naměřené závislosti napětí a výkonu na proudu membránou jsou zobrazeny na Obr. 3.22 a Obr. 3.23. Tyto závislosti byly naměřeny pro pokojovou teplotu palivového článku i zvlhčovací bublačky a po

přímém zvlhčení membrány injekční stříkačkou. Maximální hodnota výkonu dosahovala 6mW při hodnotě proudu 16mA. Maximální proud dosáhl 30mA.

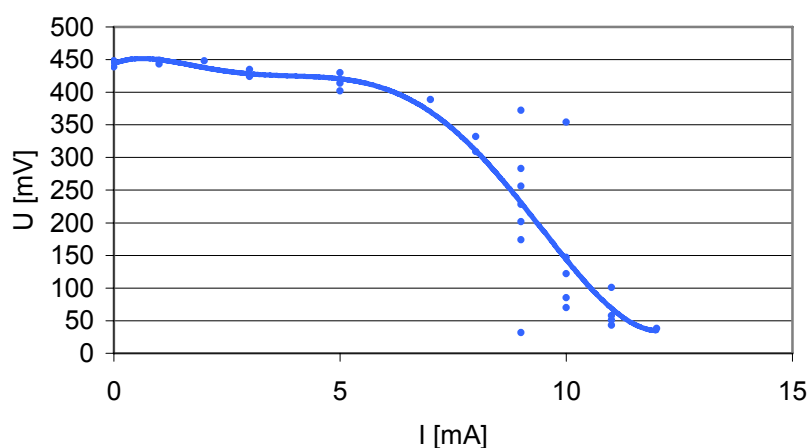


Obr. 3.22: Závislost napětí na proudu palivového článku (MEA s FUMASEP FAB č.1)

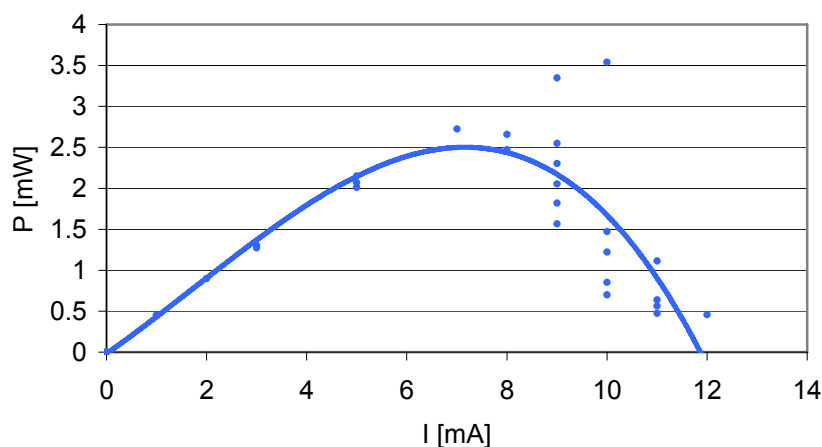


Obr. 3.23: Závislost výkonu na proudu článkem (MEA s FUMASEP FAB č.1)

Vzorek č.1 byl měřen při pokojové teplotě s ohřátou zvlhčovací bublačkou na 90°C. Z naměřených charakteristik viz. Obr. 3.24 a Obr. 3.25 byl odečten maximální výkon 2,5mW při proudu 7mA. Maximální naměřený proud dosáhl hodnoty 12mA.



Obr. 3.24: Závislost napětí na proudu palivového článku (MEA s FUMASEP FAB č.2)



Obr. 3.25: Závislost výkonu na proudu článkem (MEA s FUMASEP FAB č.2)

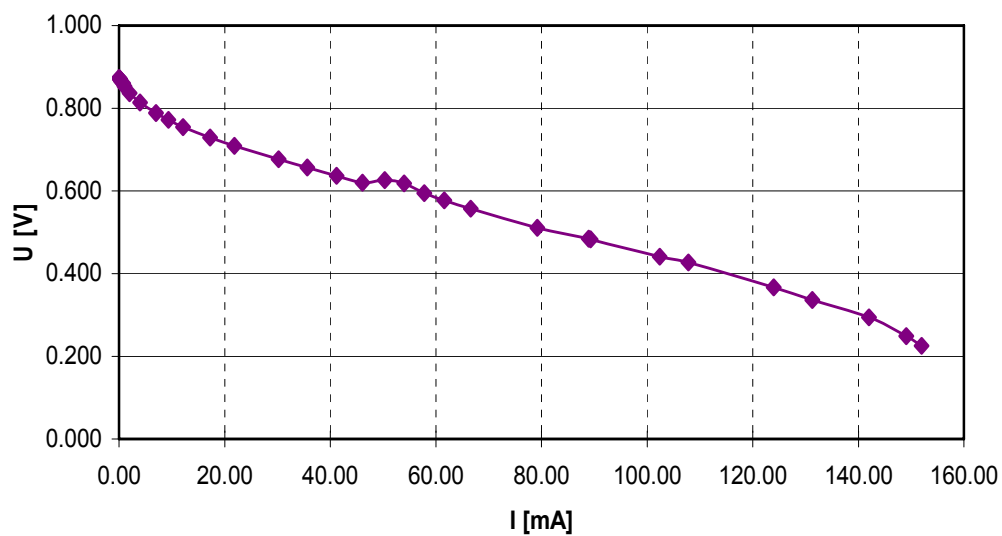
3.5 Měření komerčního palivového článku

- provedeno 20.4.2007

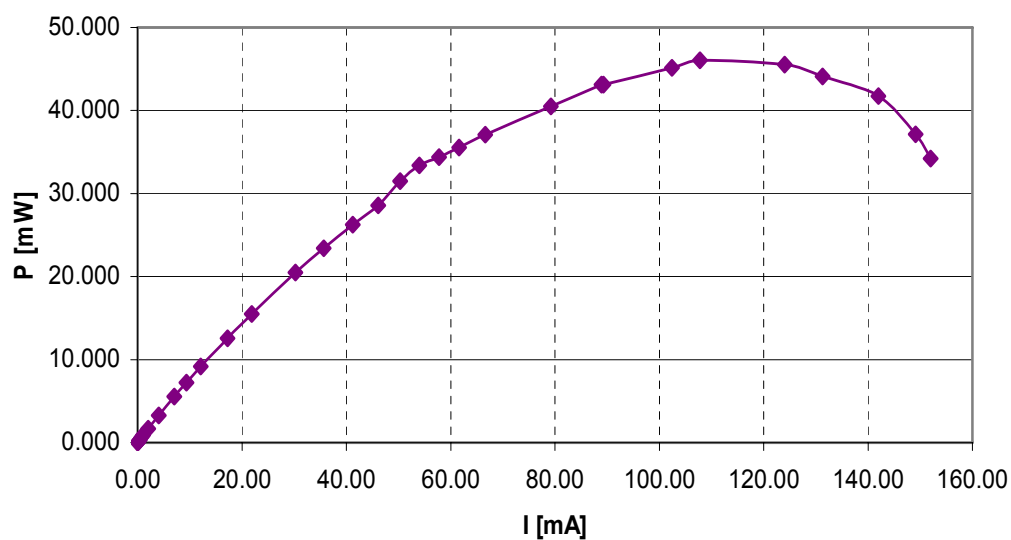
Postup měření:

Při měření byla postupně snižována zátěž článku, čímž docházelo k nárůstu proudu a poklesu napětí. Při každém snížení zátěže byla ponechána doba 30 sekund na přizpůsobení palivového článku na daný proudový odběr. Z naměřených hodnot byl sestaven graf volt-ampérové závislosti na Obr. 3.26 a závislosti výkonu na proudu článkem viz. Obr. 3.27.

Maximální naměřený výkon článku byl 46mW při proudu 108mA.



Obr. 3.26: Závislost napětí U na proudu I palivovým článkem



Obr. 3.27: Závislost výkonu P na proudu článkem I

4 Zhodnocení

V Tab. 4.1: Porovnání dosažených hodnot u jednotlivých membrán Jsou zapsány nejvýznamější hodnoty měřených membrán. Nejlepších výsledků dosáhla membrána NAFION u které dosáhl výkon článku hodnoty 33mW. Tato membrána měla také největší hodnoty napětí na prázdno (U_0) a maximálního naměřeného proudu ($I_{\max}$). Při použití vzduchu jako okysličovadla klesl výkon na 70% hodnoty naměřené při použití kyslíku. U membrány FUMASEP FAB č.2 byl naměřen výkon 6mW (při 1/5 katalytického materiálu oproti membráně nafion). Membrána FUMAPEM F-930 dosáhla proudu 62mA (110mA při teplotě článku 50°C) ale napětí na prázdno dosáhlo nízké hodnoty 160mV. MEA struktury vytvořené šablonovým tiskem dosáhly nejnižších hodnot. Technika šablonového tisku navíc vykazovala nehomogenitu tloušťky vrstev (uprostřed nanášeného motivu byla nanesená vrstva tenčí než na okraji). Vhodnější metodou by proto byla metoda sítotisku, která zaručuje vysokou homogenitu a přesnou tloušťku nanesených vrstev. Při měření komerčního palivového článku byla naměřena hodnota $P_{\max} = 46\text{mW}$ pro plochu $6,25\text{cm}^2$ u membrány Nafion bylo dosaženo $P_{\max} = 33\text{mW}$ pro aktivní plochu $4,8\text{cm}^2$. Vyrobená Mea struktura s membránou Nafion vykazovala srovnatelné výsledky s měřeným komerčním palivovým článkem.

Tab. 4.1: Porovnání dosažených hodnot u jednotlivých membrán

membrána	$U_0[\text{mV}]$	$I_{\max}[\text{mA}]$	$P_{\max}[\text{mW}]$	$I_{p\max}[\text{mA}]$	$U_{p\max}[\text{mA}]$
FUMASEP FAB č. 2	600	30	6	7	370
FUMASEP FAB č. 1	450	12	2,5	16	390
FUMAPEM F-930	160	62	4,9	42	63
NAFION	716	220	33	138	250

Tab. 4.2: hodnoty vodivosti iontoměničových membrán určené z cyklické voltametrie

Membrána	σ [mS.cm⁻¹]
FUMATECH BIPOLAR	1,12
RALEX	9
FUMASEP FAB	1,48
NAFION	1,4

5 Závěr

Prací byl splněn cíl, kterým bylo studium problematiky palivových článků, sestavení a zprovoznění experimentálního palivového článku a proměření různých typů komerčně dostupných membrán. V experimentální části byla proměřena vodivost membrán, vytvořeny materiály a vyrobeny funkční MEA struktury. Tyto struktury byly proměřeny a jejich výsledky vyhodnoceny. V další práci by bylo vhodné se zaměřit na vodní management palivového článku a zajistit aby nedocházelo při zahřátí článku k vysychání membrán, vyrobit MEA strukturu s alkalickou polymerní membránou a proměřit ji při použití jiných katalyzátorů než platiny (MnO_x , NiO_x).

6 Použitá literatura

- [1] CIVÍN, V., Palivové články - nový energetický zdroj. Dostupné z [www:](http://www.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=1428&z=2)
www.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=1428&z=2
- [2] OGDEN, J., Naděje vkládané do vodíku, Scientific American, 1/2007
- [3] <http://www.enviros.cz> [31.3.2008]
- [4] BAREK, J., OPEKAR, F., ŠTULÍK, K., Elektroanalytická chemie, Univerzita Karlova v Praze, 2005. 188 stran. ISBN 80-246-1146-5.
- [5] OPEKAR, F., JELÍNEK, I., RYCHLOVSKÝ, P., PLZÁK, Z., Základní analytická chemie, Univerzita Karlova v Praze, 2007. 201 stran. ISBN 978-80-246-0553-1
- [6] SLÁMA, J., TÁBORSKÁ, E., Lékařská chemie I, Brno: Masarykova Univerzita, lékařská fakulta, 2005. 155 stran. ISBN 80-210-3790-3.
- [7] KLOUDA, P., Moderní analytické metody, Ostrava, stran. 132. ISBN 80-86369-07-2.
- [8] Kvítek, L., Kinetika elektrodových dějů. Dostupné z WWW:
<http://chemikalie.upol.cz/skripta/fch/Keld.pdf>
- [9] Mikroskop, dostupné z WWW: <http://referaty-seminarky.cz/mikroskop/>
- [10] HAVRANEK, A.: Direct Methanol Fuel Cells (DMFC). Dostupné z WWW:
<http://www.volny.cz/ales.havranek/dmfc.html>
- [11] ŠILHÁN, Z., Gelové polymerní elektrolyty s nanomateriály. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. 73 stran.
- [12] Bagockij, V.S., Skundin, A.M.: Elektrochemické zdroje proudu, SNTL, Praha, 1987
- [13] Internetová stránka [http:// www.mega.cz](http://www.mega.cz)
- [14] MORÁVEK, L., Gelové polymerní elektrolyty iontoměničové membrány anexového a bipolárního typu v palivových člancích H₂-O₂, Dipl. Práce 2006, 64 stran
- [15] BARATH, P., Palivové články H₂-O₂ s ionexovými membránami bipolárního typu.

7 Příloha č.1

Seznam použitých zkratk:

A- ampér

C - kapacita

s - sekunda

E - elektromotorické napětí

e⁻ - elektron

G - elektrická vodivost

H – vodík

O - kyslík

I - elektrický proud

KOH - hydroxid draselný

NiSO₄ – síran nikelnatý

Na₂H₂PO₂ – dihydrogenfosforečnan sodný

CH₃COONa – octan sodný

H₂PtCl₆ – kyselina dihydrogenhexachloroplaticitá

KMnO₄ – manganistan draselný

KCl - chlorid draselný

P – výkon

Q - náboj

R - odpor

S – siemens

S_m – plocha membrány

U - napětí

V - volt

σ - konduktivita (měrná elektrická vodivost)

Ω - ohm

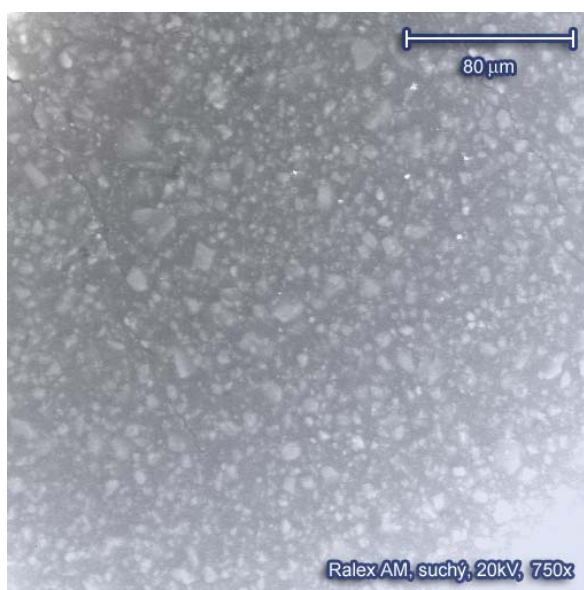
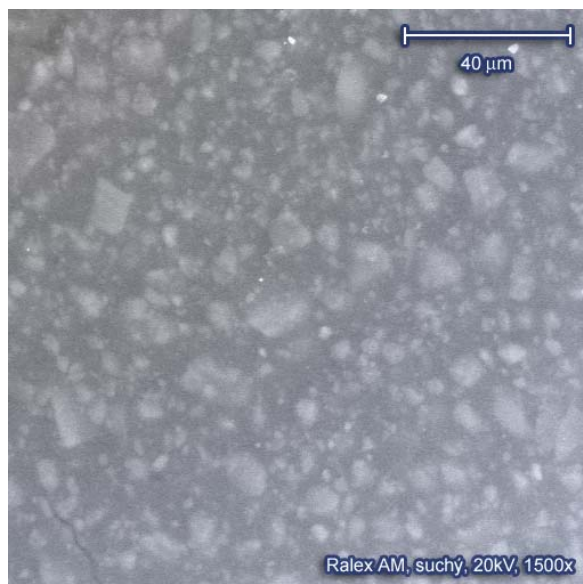
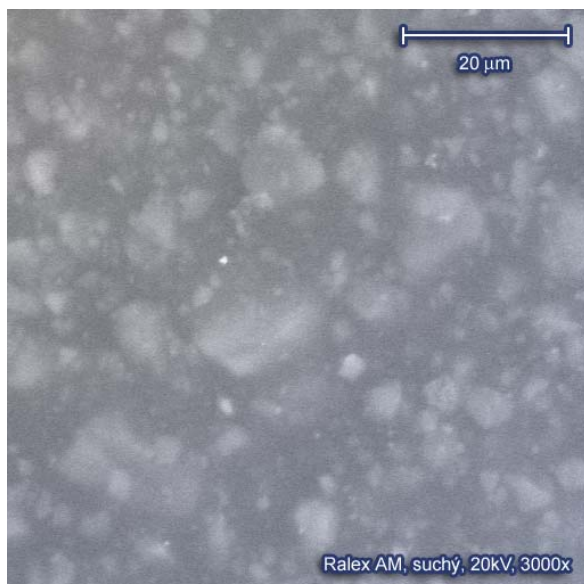
Např. - například

Příp. – případně

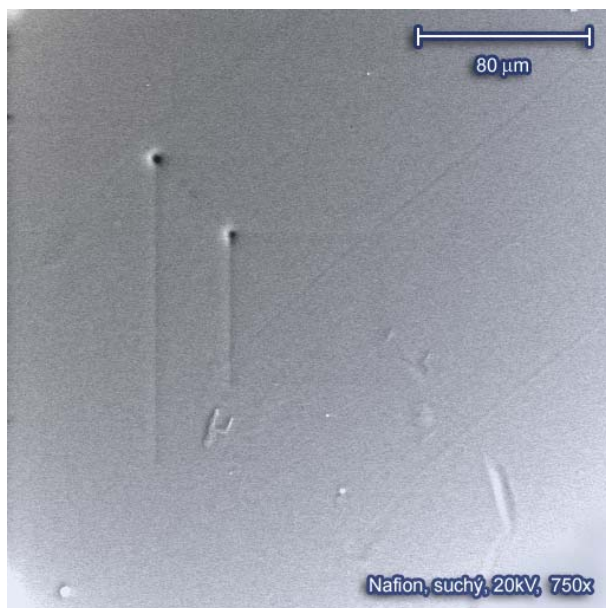
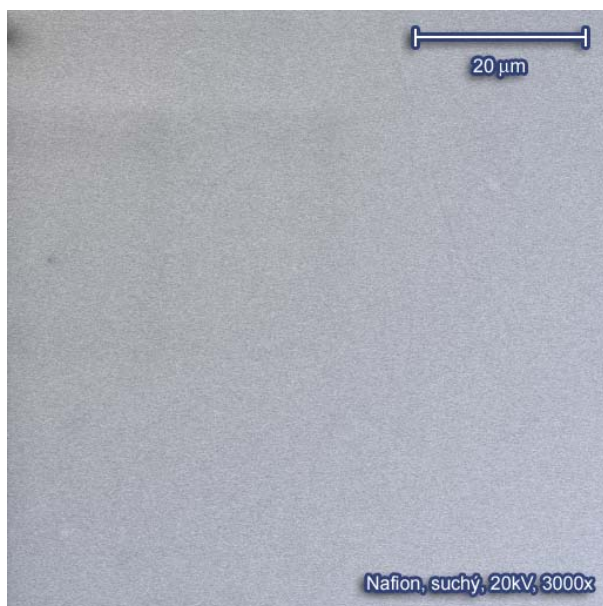
Max - maximální

8 Příloha č.2

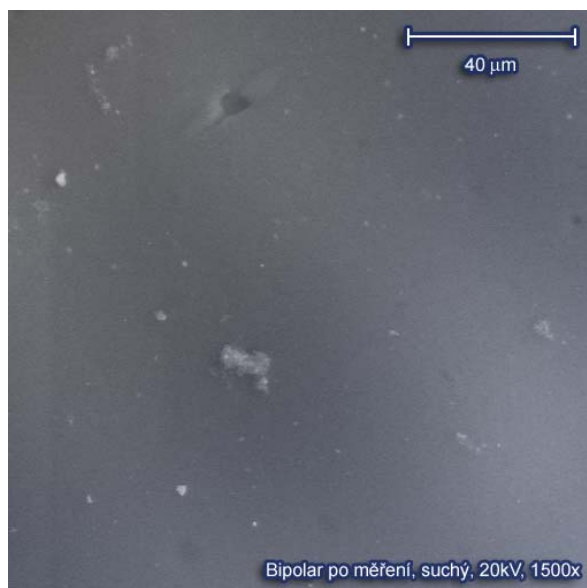
Strukturální modely membrány RALEX AM - rastrovací elektronový mikroskop (SEM).



Strukturální modely membrány Nafion - rastrovací elektronový mikroskop (SEM).

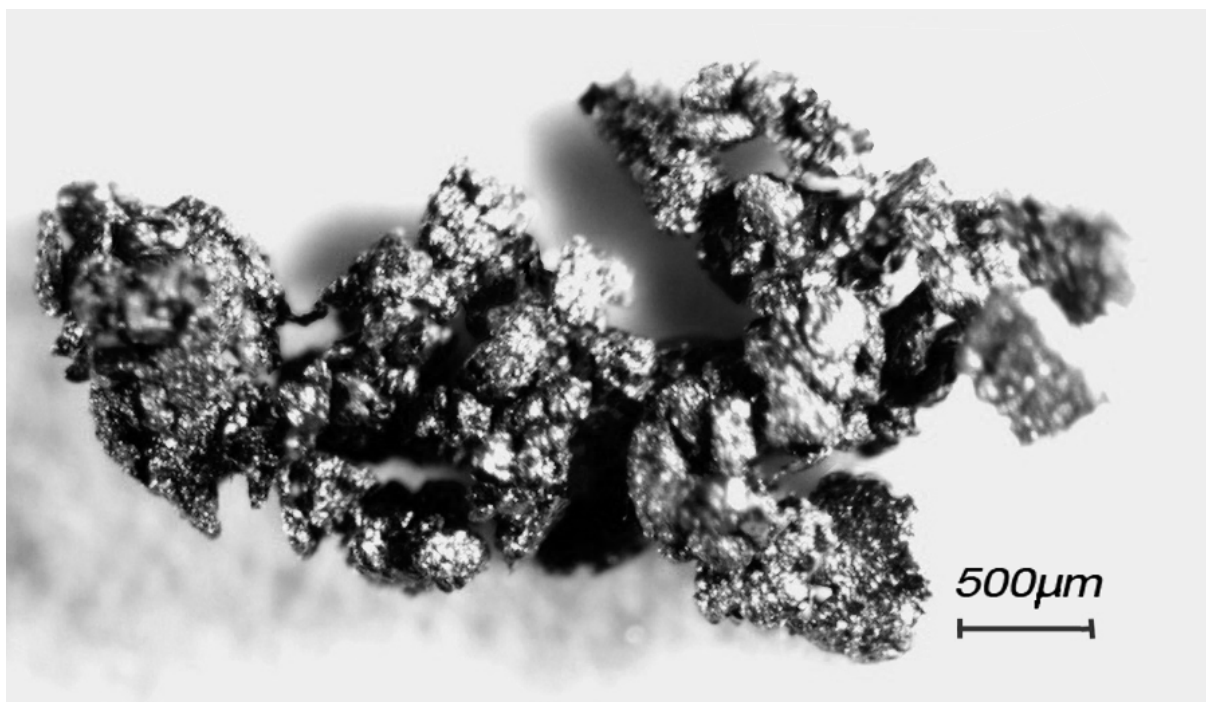


Strukturální modely membrány FM-BT - rastrovací elektronový mikroskop (SEM).

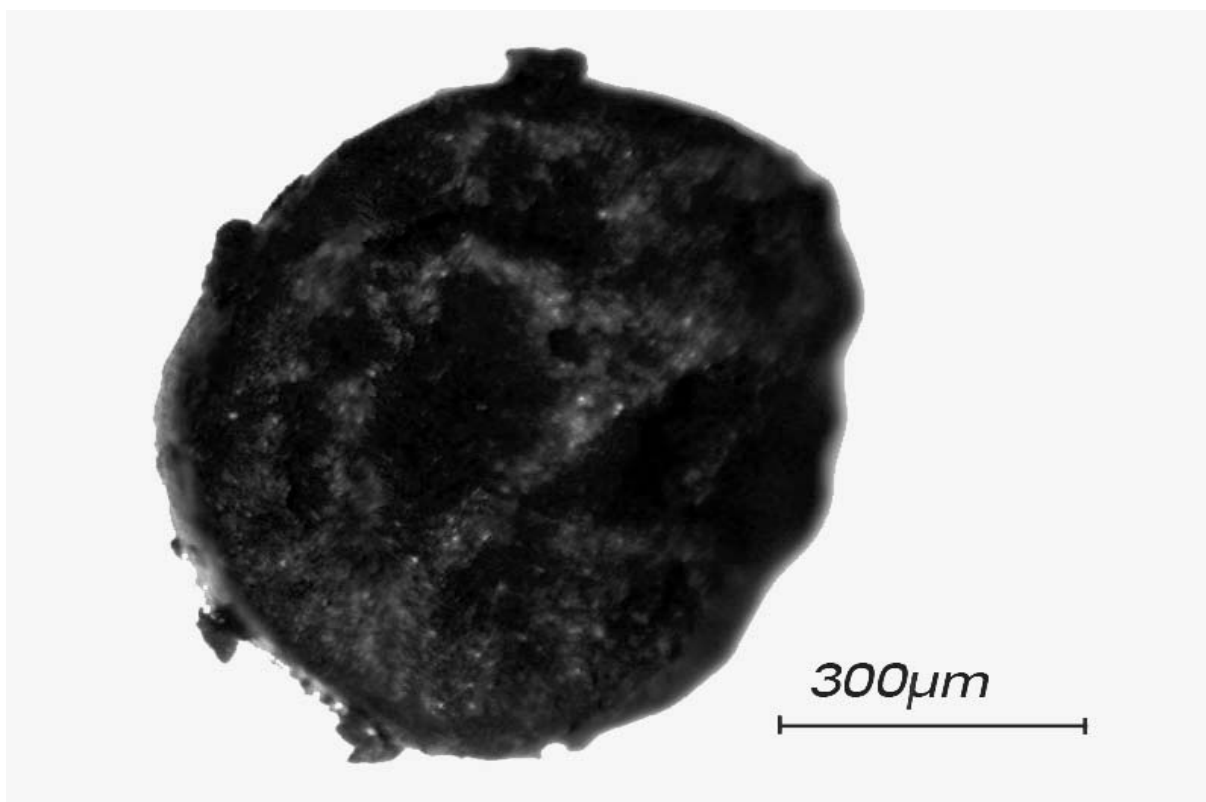


9 Příloha č.3

Expandovaný grafit + PTFE – optická kamera

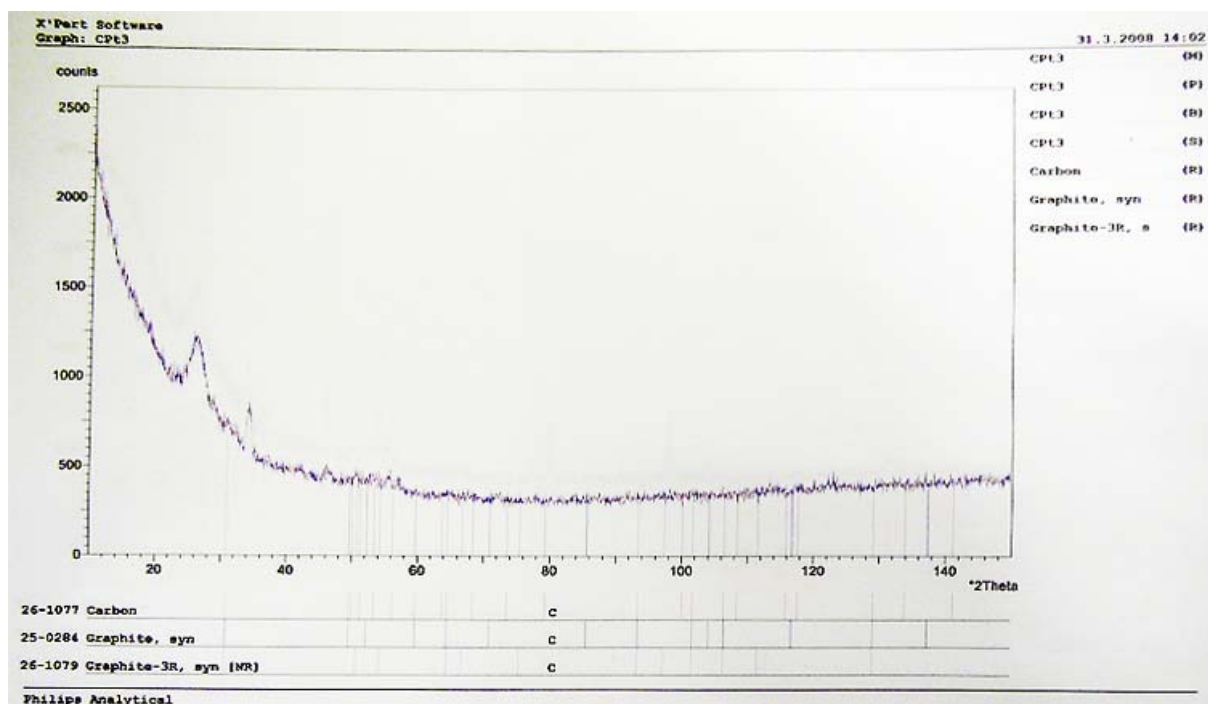


Vulcan black pearl + pt – optická kamera



10Příloha č.4:

Rentgenová analýza vzorku CHEZACARB A + 1×Pt



Rentgenová analýza vzorku CHEZACARB A + 2×Pt

