

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA PEDAGOGICKÁ
KATEDRA MATEMATIKY, FYZIKY A TECHNICKÉ VÝCHOVY

**Současné metody diagnostiky palivových článků
PEM a jejich komponent.**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Ing. Karel Schlesinger

Učitelství pro 2. stupeň ZŠ, obor Fy-Te

Vedoucí práce: PhDr. Martin Tomáš, Ph.D.

Plzeň 2015

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

V Plzni 25. června 2015

.....
vlastnoruční podpis

CHTĚL BYCH TÍMTO PODĚKOVAT VŠEM, KTEŘÍ MI POMÁHALI PŘI VZNIKU
TÉTO DIPLOMOVÉ PRÁCE,
ZEJMÉNA VEDOUCÍMU DIPLOMOVÉ PRÁCE
PhDr. MARTINU TOMÁŠI, Ph.D.
ZA ODBORNÉ VEDENÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE,
HLAVNĚ ZA VELKOU TRPĚLIVOST A ZA CENNÉ RADY.

PODĚKOVAT CHCI ZA OCHOTU PŘI SEZNÁMENÍ S MĚŘICÍMI PŘÍSTROJI,
MĚŘICÍMI A VYHODNOCOVAČÍMI PROGRAMY
Ing. PAVLU NOVOTNĚMU.

VELKÉ PODĚKOVÁNÍ SI ZASLOUŽÍ I
Dr. JAGAN MOHAN DODDA, Ph.D.
ZA ÚPRAVU VZORKŮ DLE POŽADAVKŮ A POTŘEB MĚŘENÍ.

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je
spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI, a v jeho navazující fázi
udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaného v rámci
programu MŠMT NPU I.

ZDE SE NACHÁZÍ ORIGINÁL ZADÁNÍ KVALIFIKAČNÍ PRÁCE.

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK.....	3
ÚVOD.....	4
1 ALTERNATIVNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE	5
1.1 FOTOVOLTAICKÉ PANELE.....	5
1.1.1 Solární (fotovoltaické) články.....	5
1.1.2 Princip fotovoltaického článku.....	6
1.2 VĚTRNÉ ELEKTRÁRNY	6
1.2.1 Využití větrné energie	6
1.2.2 Předpoklady pro stavbu větrné elektrárny.....	6
1.2.3 Popis a funkce:	6
1.2.4 Výhody a nevýhody větrné elektrárny	7
1.2.5 Náklady na stavbu větrné elektrárny	7
1.3 BATERIE.....	7
1.3.1 Co je to akumulátor (baterie)?.....	7
1.4 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ AKUMULÁTORŮ	8
2 PALIVOVÉ ČLÁNKY	11
2.1 SLOŽENÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	12
2.2 ROZDĚLENÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....	12
2.3 PRINCIP VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	14
2.4 TŘÍFÁZOVÉ ROZHRAŇÍ NA ELEKTRODĚ	15
2.5 POPIS FUNKCE PALIVOVÉHO ČLÁNKU	16
2.6 PALIVOVÉ ČLÁNKY S POLYMERNÍ IONTOVĚ VODIVOU MEMBRÁNOU (PEMFC)	18
2.7 USPOŘÁDÁNÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....	20
2.8 DESIGN BIPOLÁRNÍCH DESEK.....	21
2.9 APLIKACE VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	22
2.9.1 Příklady využití v zahraničí.....	22
2.9.2 Vodíkové technologie v České republice	24
2.10 VÝHODY A NEVÝHODY VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....	28
2.10.1 Výhody palivových článků.....	28
2.10.2 Nevýhody palivových článků.....	28
3 KONSTRUKCE VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....	30
3.1 BIPOLÁRNÍ DESKY.....	30
3.2 DIFÚZNÍ VRSTVY	31
3.3 KATALYTICKÉ VRSTVY	34
3.4 PROTONOVĚ VODIVÁ MEMBRÁNA	35
3.4.1 Mechanická degradace membrány.....	35
3.4.2 Teplotní degradace membrány.....	36
3.4.3 Chemická degradace membrány	37
4 MĚŘENÍ FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ KOMPONENT VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	39
4.1 INVERZNÍ PLYNOVÁ CHROMATOGRRAFIE	39
4.1.1 Popis přístroje k měření IGC-SEA	40
4.1.2 Měření vzorků pomocí IGC SEA.....	41
4.2 ADSORPČNÍ IZOTERMA BET	42
4.2.1 Vlastní měření a naměřené hodnoty.....	44
4.3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	46
4.3.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie-EIS	46

4.3.2	Způsob interpretace dat	46
4.3.3	Způsob zobrazení dat	47
4.3.4	Měřicí přístroj:	49
4.3.5	Postup měření a analýza jeho správnosti	50
4.3.6	Úpravy Nafion – PVA TEOS, PVA GA jejich měření.....	53
4.4	DYNAMICKÁ SORPCE PAR.....	60
4.4.1	Adsorpční hystereze (adsorption hysteresis).....	60
4.4.2	Popis přístroje k měření DVS	61
4.4.3	Princip měření.....	61
4.4.4	Vlastní měření a naměřené hodnoty.....	64
4.5	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH ZHODNOCENÍ	71
4.5.1	Nafion N-115.....	71
4.5.2	Nafion NR 212	71
4.5.3	Shrnutí	71
5	TERMICKÁ ANALÝZA – TERMOGRAVIMETRIE (TGA)	72
5.1	PRINCIP MĚŘENÍ	72
5.2	MĚŘENÉ VZORKY A JEJICH ÚPRAVA.....	72
5.3	NAMĚŘENÉ HODNOTY.....	74
5.4	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ	75
5.5	MĚŘENÍ VODIVOSTI DIFÚZNÍCH VRSTEV A JEJÍ VÝSLEDKY	75
6	PEMFC-TS SYSTÉM PRO TESTOVÁNÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ S POLYMERNÍ MEMBRÁNOU	77
6.1	PŘÍSTROJ PRO TESTOVÁNÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ S POLYMERNÍ MEMBRÁNOU	77
6.2	VLASTNÍ MĚŘENÍ– POPIS A VÝSTUPNÍ GRAFY.	78
6.3	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ	81
7	TÉMA PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ VE VÝUKOVÉM PROCESU NA ZÁKLADNÍCH ŠKOLÁCH.....	82
7.1	ŠKOLNÍ VZDĚLÁVACÍ PROGRAM A TÉMA PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ VE VÝUKOVÉM PROCESU NA ZÁKLADNÍCH ŠKOLÁCH	82
7.2	VÝUKOVÁ SOUPRAVA „VODÍKOVÝ PALIVOVÝ ČLÁNEK“	82
7.3	PRINCIP ČINNOSTI VÝUKOVÉHO MODELU.....	83
8	DISKUSE	85
	RESUMÉ.....	87
	SEZNAM LITERATURY	89
	SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK, GRAFŮ A DIAGRAMŮ	91
	SEZNAM ZDROJŮ – OBRÁZKY, TABULKY.....	94
	PŘÍLOHY.....	I

SEZNAM ZKRATEK

AFC	palivový článek s alkalickým elektrolytem - Alkaline Fuel Cell
CPE	Constant Phase Element
DMFC	metanolový palivový článek - Direct Methanol Fuel Cell
e[C]	elementární elektrický náboj: $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
E _w	ekvivalentní hmotnost polymerní membrány
FID	detektor plamenově ionizační
GDE	plynově difúzní elektroda
GDL	difúzní vrstva elektrody - Gas Diffusion Layer
IGC	inverzní plynové chromatografie.
H ⁺	kladně nabitá částice vodíku, kationt vodíku
k[J·K ⁻¹]	Boltzmannova konstanta: $1,380\ 6488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
MEA	uspořádání membrány a elektrod - Membrane Electrode Assembly
MCFC	palivový článek s tavenými uhličitany - Molten Carbonate Fuel Cell
n _x [mol/dm ³]	látková koncentrace dané látky
PAFC	palivový článek s kyselinou fosforečnou - Phosphoric Acid Fuel Cell
PEM	akronym anglického výrazu Polymer Electrolyte Membrane, také Proton Exchange Membrane. Česky nejčastěji polymerní membrána nebo tuhý polymerní elektrolyt
PEMFC	palivový článek s tuhým polymerním elektrolytem - Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
SEA	Surface Measurement Systems,
SOFC	palivový článek s pevnými oxidy - Solid Oxid Fuel Cell

Úvod

Cílem této práce je seznámit čtenáře s moderními metodami měření a diagnostiky palivových článků typu PEM a výsledků měření fyzikálních vlastností komponent běžně používaných v tomto typu článku. Tato problematika je řešena z hlediska porovnání palivového článku s ostatními obnovitelnými zdroji elektrické energie. Hlavní část práce ovšem diskutuje materiály používané pro výrobu jednotlivých komponent, přičemž je zkoumán vliv chemické modifikace těchto materiálů na jejich fyzikální charakteristiky.

V úvodních kapitolách je zpracován popis palivových článků a jejich perspektiv. Kromě popisu principu tohoto alternativního zdroje elektrické energie jsou rozebrány i nevýhody, které limitují použití palivových článků v technických aplikacích.

Hlavní část práce je věnována měření fyzikálních vlastností komerčně dostupných difúzních vrstev a iontově vodivých polymerních membrán. Výsledky měření jsou použity jako výchozí data pro porovnání s vlastnostmi chemicky modifikovaných materiálů. Modifikace materiálů probíhala za účelem zlepšení fyzikálních vlastností, které by vedly ke zvýšení efektivity reakcí v palivovém článku a následnému zvýšení výkonových charakteristik celého zařízení. Dále byla zkoumána degradace difúzních vrstev kyselinou sírovou a peroxidem vodíku, což jsou sloučeniny vznikající během činnosti palivového článku.

Téma práce bylo zvoleno s ohledem na aktuální výzkum probíhající v laboratoři pro pokročilé technologie na bázi polymerních materiálů ve výzkumném centru Nové technologie (NTC, ZČU v Plzni). Toto pracoviště poskytlo materiální a přístrojové vybavení, které bylo využito ke zpracování této diplomové práce. Dále výzkumné centrum poskytlo odborné konzultace a rovněž vzorky modifikovaných materiálů, které byly předmětem dalšího výzkumu.

Motivací k výběru tématu je můj dlouhodobý zájem o moderní technologie. Během mé profesní kariéry bylo jednou z náplní mé práce i využití měřicí a analytické techniky k analýze impulsních signálů. Proto jsem uvítal možnost poznat i jiné druhy této techniky a její využití k analýze provozních parametrů vodíkových palivových článků.

Jako učitel fyziky jsem přivítal i možnost přiblížit problematiku vodíkových článků typu PEM žákům základní školy pomocí výukové sady, jejíž popis a možné využití je součástí závěrečné části této práce.

1 ALTERNATIVNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

1.1 FOTOVOLTAICKÉ PANELE

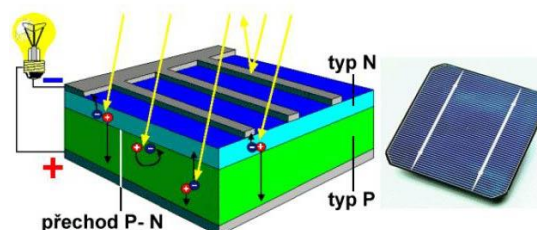
Slunce jako nejbližší hvězda je svou podstatou velkým zdrojem energie, díky které je na naší planetě Zemi možný život. Přesto, že na naši planetu dopadá jen nepatrná část celkové vyzářené energie, i toto množství přesahuje mnohonásobně množství energie, kterou naše civilizace potřebuje.

K výrobě elektrické energie se dnes používají v podstatě dva způsoby:

1. Přímá přeměna slunečního záření na elektřinu ve fotovoltaických článcích.
2. Nepřímá přeměna soustředěním slunečních paprsků do jednoho bodu v tepelných slunečních elektrárnách.

1.1.1 SOLÁRNÍ (FOTOVOLTAICKÉ) ČLÁNKY

Ve srovnání s jinými zdroji elektrické energie mají fotovoltaické články celou řadu výhod, ale i nevýhod. Jako hlavní nevýhodou v našich klimatických podmínkách se jeví poměrně nízká intenzita slunečního záření (počet dní) a to zejména v zimních měsících.



Obrázek 1 Princip fotovoltaického článku [1].

Výhody fotovoltaických článků:

- Používají jako zdroj prakticky nevyčerpatelný zdroj – Slunce.
- Jedná se o zdroj ekologický, při jehož provozu nevznikají žádné emise ani jiné škodlivé látky.
- Provoz je nehluký, neobsahují pohyblivé díly.
- Poměrně jednoduchá instalace a používání během provozu (bezobslužný provoz).
- Snadná elektronická regulace.
- Vysoká provozní spolehlivost.

Nevýhody fotovoltaických článků:

- Menší počet slunečných dnů v našich zeměpisných šířkách.
- Značný rozdíl v intenzitě záření v průběhu roku (nižší v zimních měsících), z toho vyplývající nízká účinnost a vyšší nároky na údržbu plochy solárních panelů.
- Potřeba záložního zdroje elektřiny v době, kdy Slunce nesvítí.

Z porovnání výhod a nevýhod fotovoltaických článků vyplývá, že jejich použití je výhodné zejména v rovníkových oblastech s intenzivním slunečním zářením anebo v místech, kde není rozvod elektrické energie. Jsou vhodné jako doplňkový ekologický zdroj elektrické energie.

1.1.2 PRINCIP FOTOVOLTAICKÉHO ČLÁNKU

Fotovoltaický článek je v podstatě polovodičová dioda. Jeho základem je tenká křemíková destička s vodivostí typu P. Na ní se při výrobě vytvoří tenká vrstva polovodiče typu N, obě vrstvy jsou odděleny tzv. P-N přechodem (obr. 1). Osvětlením článku vznikne v polovodiči vnitřní fotoelektrický jev a v polovodiči se z krystalové mřížky začnou uvolňovat záporné elektrony

1.2 VĚTRNÉ ELEKTRÁRNY

1.2.1 VYUŽITÍ VĚTRNÉ ENERGIE

Energie větru se hojně využívala již v minulosti. Většinou se jednalo o přímé využití větrné energie, která se používala k pohonu jednoduchých strojů nebo dopravních prostředků.

Přestože se lidé v minulosti snažili vytvořit nejrůznější suchozemské dopravní prostředky, největší využití větru náleží loďní dopravě. Vítr se zachytává pomocí plachet, které slouží jako pohon lodě (plachetnice).

1.2.2 PŘEDPOKLADY PRO STAVBU VĚTRNÉ ELEKTRÁRNY

Hlavními předpoklady pro stavbu větrné elektrárny jsou:

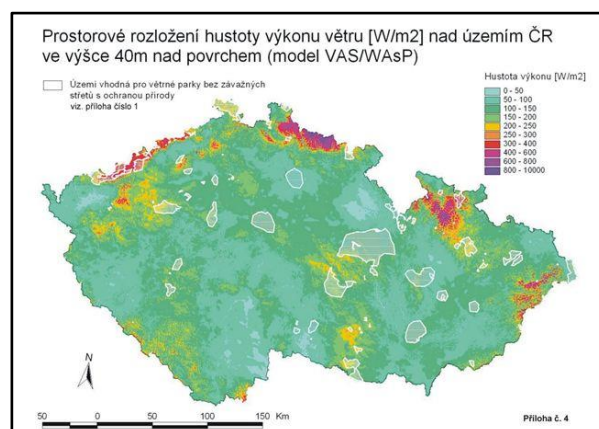
- Rychlost větru v dané lokalitě a jeho trvanlivost – pro ČR zobrazeno na (obr. 2).

- Vhodná hustota výkonu větru v dané lokalitě ve výšce kolem 40m.

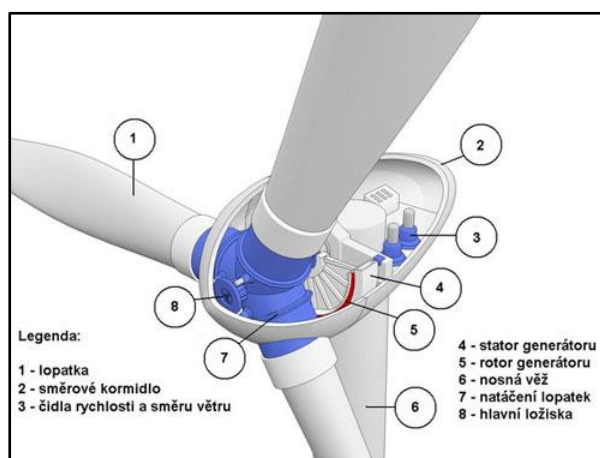
- Velikost plochy, kterou lze zastavět elektrárnami – elektrárny se staví v počtu od 5 do 30 kusů, což snižuje náklady a zvyšuje efektivitu. [1]

1.2.3 POPIS A FUNKCE:

- Lopatky - vítr roztáčí lopatky elektrárny, které svou energii přenášejí na rotor. Tyto lopatky lze natočit obdobně jako u vodní turbíny (obr. 3).
- Hřídel – lopatky jsou upevněné na rotor, jehož energie se s využitím převodovky přenáší na alternátor, který vyrábí elektrickou energii.
- Alternátor – zajišťuje přeměnu mechanické energie na energii elektrickou.
- Gondola – je otočná věž větrné elektrárny, je otočná z důvodu možnosti zachytit maximální



Obrázek 2 Rychlost větru v ČR [2].



Obrázek 3 Schéma větrné elektrárny [3].

množství větru.

- Brzda - je umístěna na rotoru hned za listy - aby bylo možné větrnou elektrárnu zastavit např. z důvodu opravy.

1.2.4 VÝHODY A NEVÝHODY VĚTRNÉ ELEKTRÁRNY

Výhody:

- „Zelená energie“¹ vyráběná z obnovitelného a prakticky nevyčerpatelného zdroje.
- Nevznikají žádné škodlivé emise² během jejího provozu, nehrozí zhoršení skleníkového efektu.
- Výhodnost a ziskovost pro majitele pozemků a obce.
- Nová pracovní místa a příležitost pro český průmysl.

Nevýhody:

- Hluk.
- Stroboskopický efekt.
- Rušení zvěře a nebezpečí pro ptactvo.
- Narušení krajinného rázu.
- Konstrukční vady, bezpečnost provozu, v zimě odletující kusy namrzlého ledu.
- Rušení televizního a rádiového signálu.
- Málo vhodných míst, pro jejich umístění.

1.2.5 NÁKLADY NA STAVBU VĚTRNÉ ELEKTRÁRNY

Důležitou roli při stavbě větrných elektráren hraje i jejich cena, která zahrnuje:

- Náklady na stavbu běžné komerční turbíny se pohybují v rozmezí 1,2 – 2,6 miliónu dolaru za 1 MW instalovaného výkonu. [1]
- Dnešní turbíny mají výkon 2 MW a cena se pohybuje kolem 3,5 milionu dolaru za jednu instalaci. [1]
- Náklady mohou být v poměrně velkém rozsahu, neboť záleží na typu turbíny a jejich počtu. [1]

1.3 BATERIE

1.3.1 CO JE TO AKUMULÁTOR (BATERIE)?

Nejjednodušší definice pro baterii (akumulátor) zní: baterie je elektrochemický zdroj elektrické energie v podobě stejnosměrného proudu. Akumulátor funguje na principu přeměny chemické energie na energii elektrickou či opačně. Základní vlastností baterie je schopnost akumulace elektrické energie. Za akumulátor můžeme považovat každý galvanický článek (dle italského přírodovědce Luigiho Galvaniho). [2]

Každý akumulátor, aby fungoval, musí být složen ze tří komponent:

1. záporné elektrody (katody),
2. z prostředí - elektrolytu (např. roztok kyseliny sírové a vody),
3. z kladné elektrody (anody).

Při uzavření elektrického obvodu, začne v článku docházet k chemické reakci, k vybíjení nebo k nabíjení.

¹ Zelená energie – termín používaný v souvislosti s výrobou energie z obnovitelných zdrojů

² Při výrobě větrných elektráren se ale vzniku skleníkových plynů bohužel nevyhneme

1.4 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ AKUMULÁTORŮ

Olověný akumulátor

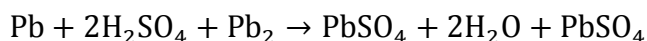
Olověný akumulátor je galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová. Olověné akumulátory jsou jedním z nejpoužívanějších elektrochemických zdrojů energie. Vyrábějí se v kapacitách řádově od 1 do 10 000 Ah.

Hlavními výhodami je dobře zvládnutá technologie výroby, relativně nízká cena a vysoký výkon – např. pro startování automobilu by se jiné články než olověné použít prakticky nedaly. [2]

Složení:

- *Kladná elektroda* - oxid olova
- *Záporná elektroda* - olovo
- *Elektrolytem* v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová buď ve formě roztoku, nebo ztužená do formy gelu.
- Aktivní hmotu záporné elektrody tvoří olovo houbovitě struktury, u kladné elektrody je to oxid olovičitý (PbO₂).

Rovnice vybíjení:



Rovnice nabíjení probíhá opačně než rovnice vybíjení.

Nikl-kadmiový akumulátor (Ni-Cd)

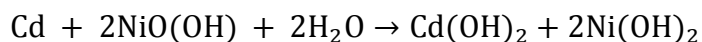
Nikl-kadmiové baterie (Ni-Cd) využívají jako materiál elektrod nikl (Ni) a toxické kadmium (Cd). Jelikož jsou k dostání v mnoha provedeních, používají se jako náhrada za alkalické baterie. Jejich nevýhodou je tzv. paměťový efekt, kdy při předčasném nabití baterie se snižuje jejich akumuláční kapacita. Také pro životní prostředí jsou velmi zatěžující, recyklace je velmi nákladná. Výstupní napětí baterie je 1,2 V.

V současnosti jsou používány v aplikacích vyžadujících velká proudová zatížení, případně pro použití v extrémních klimatických podmínkách. Nevýhodou je, že obsahují těžké kovy.

Složení Ni-Cd:

- *Kladná elektroda* - oxid hydroxidu niklitého
- *Záporná elektroda* - kadmium
- *Elektrolytem* v nikl-kadmiových akumulátorech je vodný roztok hydroxidu draselného.

Rovnice vybíjení:



Při nabíjení probíhají uvedené reakce opačným směrem.

Nikl-metalhydridové akumulátory (Ni-MH)

Jsou obdobou nikl-kadmiových akumulátorů. Nejvíce se používají v mobilních zařízeních, jako jsou telefony, tablety, přenosné počítače apod. Jejich kapacita je oproti klasickým Ni-Cd akumulátorům vyšší cca o 40% při stejné velikosti. Výstupní napětí baterie je 1,2 V, stejně jako u Ni-Cd. Stejně jako Ni-Cd baterie mají tzv. paměťový efekt.

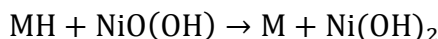
Složení Ni-MH:

Kladná elektroda – nikl.

Záporná elektroda - hydridové směsi kovů - každý výrobce si své složení chrání.

Elektrolytem – hydroxid draselný.

Celková reakce vybíjení:



Lithium-manganové akumulátory (Li-MnO)

Baterie je zapouzdřena v kovovém obalu, který chrání článek před mechanickým poškozením. Články mají tepelnou pojistku, která při přehřátí článku přeruší odběr proudu. Proto jsou tyto baterie bezpečnější a mají delší životnost než baterie Li-Pol. Další výhodou je vysoká rychlost nabíjení. [3]

Kladná elektroda - směs oxidů lithia s oxidy manganu

Záporná elektroda - sloučeniny grafitu

Elektrolytem – směs kapalných látek lithiových solí a organických rozpouštědel+ separátor oddělující elektrody

Lithium-iontové akumulátory (Li-Ion)

Li-ion je druh nabíjecí baterie běžně používané ve spotřebitelské elektronice. Kvůli vysoké hustotě energie vzhledem k hmotnosti se hodí pro přenosná zařízení. V současnosti je to asi nejvíce používaný typ baterie. Napětí jednoho článku je 3,6 V a nabíjí se při použitím napětí 4,2 V.

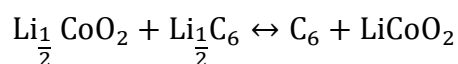
Složení Li-Ion:

Kladná elektroda - směs oxidů lithia s dalším kovem.

Záporná elektroda - uhlík se směsí dalších chemikálií.

Elektrolytem - směs esterů - každý výrobce si chrání své složení.

Zjednodušená základní chemická reakce:



Hlavní výhody:

- Může být vyrobena v různých tvarech.
- Velmi vysoká hustota energie (→ relativně vysoká kapacita a malý objem/hmotnost).
- Nemá paměťový efekt.
- Životnost 500-2000 nabíjecích cyklů.

Hlavní nevýhody:

- Baterie stárne/ztrácí maximální kapacitu tzv. stárnutím, přičemž její rychlost stárnutí se zvyšuje s vyšší teplotou, překročením hodnoty nabíjecího proudu, nebo proudu odebíraného z této baterie.
- Nebezpečí exploze nebo vznícení při nesprávném používání (zkratování nebo při nabíjení na vyšší kapacitu než je baterie schopna pojmout).
- Při úplném vybití dochází k poškození (časem se vybijí i samovolně), je těžké ji znovu "oživit".

Lithium-polymerové akumulátory (Li-Pol)

Nabíjí se při použitém napětí 4,2 V, napětí jednoho článku dosahuje 3,7 V.

Složení Li-Pol:

Kladná elektroda - oxidu lithia a kobaltu nebo lithia, niklu a kobaltu, do jehož krystalické mřížky byly vpraveny ionty lithia

Záporná elektroda - sloučeniny grafitu

Elektrolytem - pevný, odpadá problém s možným únikem elektrolytu

Není nutné konstruovat i jinak obvyklý separátor, neboť odstup elektrod zajišťuje přímo pevný elektrolyt.

Výhody:

- Nízká hmotnost
- Vysoká kapacita

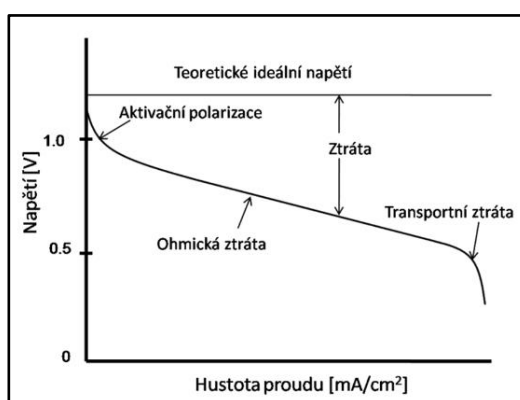
Nevýhody:

- Vysoká náchylnost k poškození obalu
- Vysoká citlivost na hodnotu nabíjecího a vybíjecího proudu. Překročení této hodnoty vede k nevratným změnám v kapacitním chování baterie.

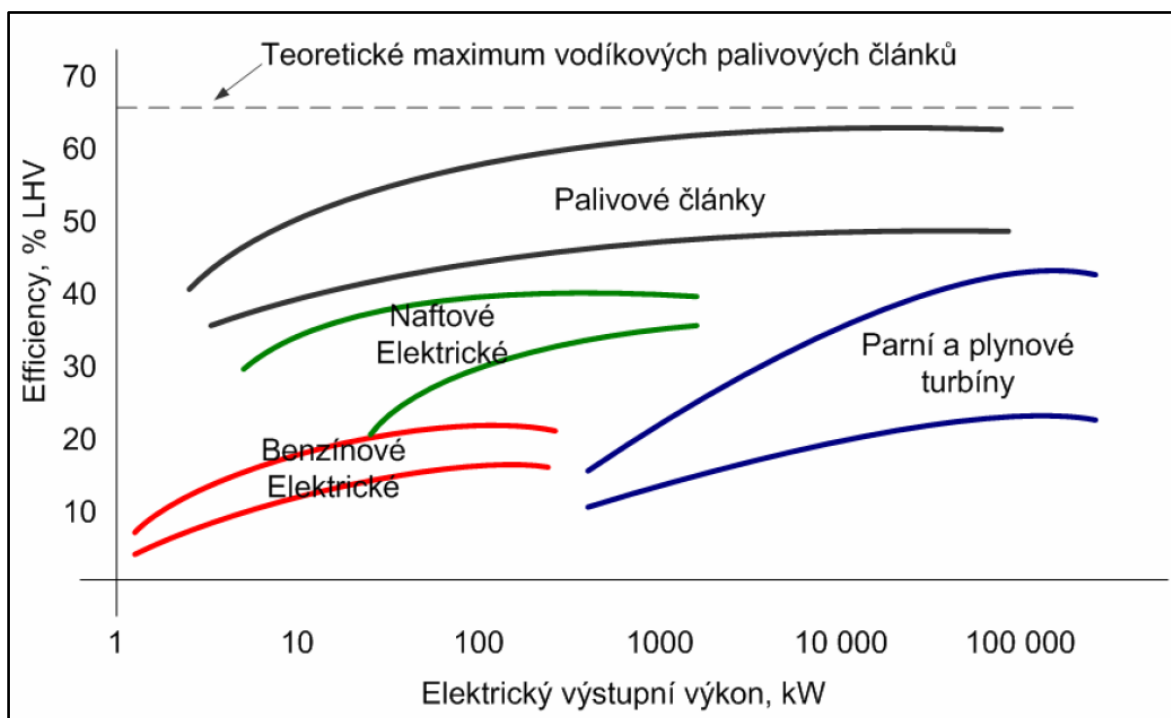
2 PALIVOVÉ ČLÁNKY

Nejdříve si definujme palivový článek a popišme, jaké jsou hlavní rozdíly mezi palivovými články a bateriemi. Palivový článek (angl. fuel cell, něm. die Brennstoffzelle) je elektrochemické zařízení, které přeměňuje chemickou energii v palivu přímo na elektrickou energii, podobně jako v baterii. Oproti bateriím je však u palivových článků vyšší účinnost a to až 60 %. Pro činnost palivového článku je ovšem nutný neustálý přísun reaktantů.

Palivový článek je tedy zdroj stejnosměrného proudu a jako jiné běžné zdroje jej můžeme charakterizovat veličinami, jako jsou napětí, proud a výkon (obr. 4). Důležitými veličinami jsou měrný výkon, což je výkon na jednotku plochy palivového článku, a specifický výkon, který odpovídá výkonu na jeden miligram použitého katalyzátoru. Porovnání s ostatními zdroji elektrické energie je zobrazeno v obr. 5.



Obrázek 4 Voltampérová charakteristika palivového článku [16].



Obrázek 5 Srovnání účinnosti jednotlivých metod výroby elektrické energie [17].

2.1 SLOŽENÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Palivový článek se skládá z porézních elektrod oddělených elektrolytem. V oblasti pórů elektrod vzniká tzv. třífázové rozhraní – elektroda, elektrolyt, reaktanty a produkty vzniklé oxidací paliva a redukcí okysličovadla.

Základní princip přeměny energie je pro všechny palivové články stejný. Jednotlivé typy se však liší materiálem elektrod, použitým elektrolytem, pracovní teplotou a konkrétními chemickými reakcemi na anodě a katodě.

Do palivového článku je obdobně jako do spalovacího motoru vozidla přiváděno palivo kontinuálně a vlastní palivový článek se reakce neúčastní. To znamená, že oproti bateriím a elektrickým akumulátorům zde odpadá problém s omezenou dobou činnosti (palivový článek se nemůže „vybít“). Funkcí elektrody je vyvolání reakce mezi reaktanty (palivo a okysličovadlo) a elektrolytem, aniž by se sama účastnila reakce nebo korodovala. Musí být též elektrickým vodičem, jak vyplývá z definice, a umožnit kontakt tří fází (plynný vodík a kyslík, produkovaná voda a pevná elektroda). Pórovitá elektroda umožňuje kapalině vzlínat malými póry, zatímco tlak plynu jí nedovoluje vnikat do větších pórů.

2.2 ROZDĚLENÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Palivové články se dělí především **podle typu elektrolytu**. V současné době rozeznáváme následujících šest systémů (závorky obsahují zkratky běžně užívané v literatuře):

- Alkalické články (AFCs – alkaline fuel cells), v nichž je elektrolytem zpravidla zředěný hydroxid draselný KOH;
- Polymerní membránové články (PEMFCs – proton exchange membrane fuel cells), v nichž je elektrolytem tuhý organický polymer;
- Články s kyselinou fosforečnou (PAFCs – phosphoric acid fuel cells), jejichž elektrolytem je kyselina (H_3PO_4);
- Články s roztavenými uhličitany (MCFCs – molten carbonate fuel cells), v nichž je elektrolyt tvořen směsí roztavených uhličitánů;
- Články s pevnými oxidy (SOFCs – solid oxide fuel cells), kde elektrolytem jsou oxidy vybraných kovů;
- Články fungující na bázi reakce metanolu s kyslíkem (DMFC - direct methanol fuel cells), kde je elektrolytem tekutý alkohol – metanol.

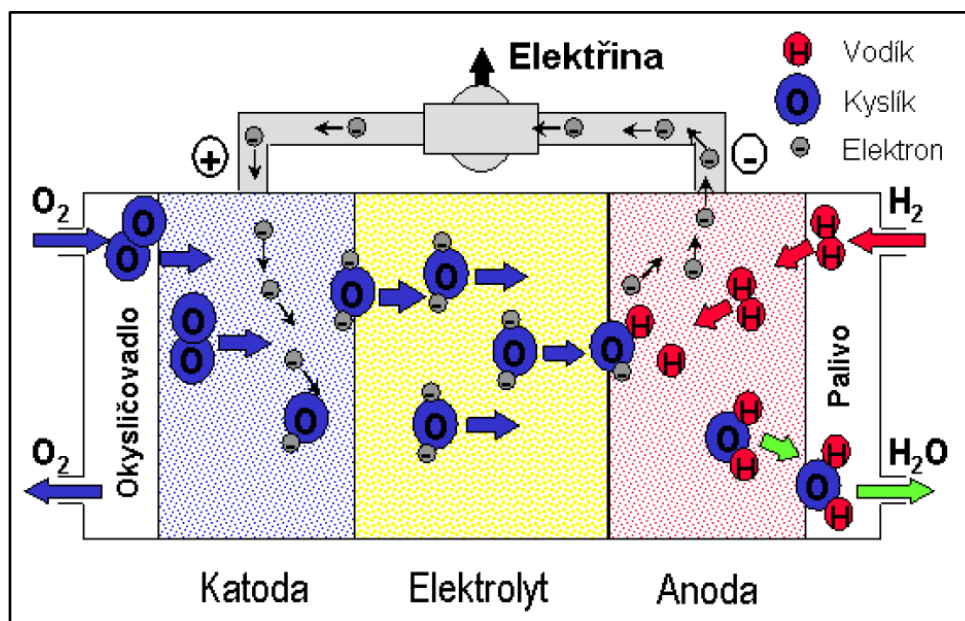
Dalším kritériem pro rozdělení palivových článků je rozdělení podle pracovní teploty. Toto rozdělení je ukázáno v následující tabulce:

Tabulka 1 Rozdělení a parametry palivových článků [3].

Druh	Nizkoteplotní			Středněteplotní		Vysokoteplotní	
	Alkalické AFC (Alcaline Fuel Cells)	Membránové PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)	Přímé metanolové DMFC (Direct Methanol Fuel Cells)	Kyselý PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)	S tavenými karbonáty MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)	S pevnými oxidy SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)	
Elektrolyt	Hydroxid draselný	Iontoměničná membrána	Iontoměničná membrána	Kyselina fosforečná	Tavené karbonáty lithia, vodíku, draslíku	Oxid zirkoničitý s příměsí yttria	
Pracovní teplota (°C)	60 – 100	20 – 80	20 – 130	170 – 250	600 – 650	800 – 1000	
Pohyblivý iont	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	
Elektrodové reakce	A H ₂ +2OH ⁻ → 2H ₂ O+2e ⁻ K ½O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ → 2OH ⁻ \sum H ₂ +½O ₂ → H ₂ O	A H ₂ → 2H ⁺ +2e ⁻ K ½O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ → H ₂ O \sum H ₂ +½O ₂ → H ₂ O	A CH ₃ OH+H ₂ O → CO ₂ +6H ⁺ +6e ⁻ K 3/2O ₂ +6H ⁺ +6e ⁻ → 3H ₂ O \sum CH ₃ OH+3/2O ₂ → CO ₂ +2H ₂ O	A H ₂ → 2H ⁺ +2e ⁻ K ½O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ → H ₂ O \sum H ₂ +½O ₂ → H ₂ O	A H ₂ +CO ₃ ²⁻ → H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻ K ½O ₂ +CO ₂ +2e ⁻ → CO ₃ ²⁻ \sum H ₂ +½O ₂ +CO ₂ → H ₂ O+CO ₂	A H ₂ +O ²⁻ → H ₂ O+2e ⁻ K ½O ₂ +2e ⁻ → O ²⁻ \sum H ₂ +½O ₂ → H ₂ O	
Účinnost (%) (elektrická)	45 – 60	40 – 60	40	38 – 45	45 – 60	50 – 65	
Výkon (kW)	Do 20	Do 250	Do 10	50 – stovky kW	Do několika MW	Do několika MW	
Používané palivo	Vodík	Reformovaná paliva	Methanol (Etanol)	Vodík	Vodík	Všechny druhy bez reformování	
Možné aplikace	Kosmické lodě, lodě, ponorky	Univerzální	Přenosné články	Výroba energie	Výroba energie	Výroba energie	

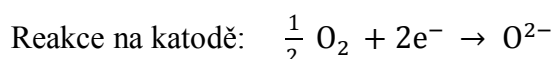
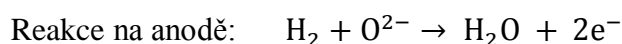
2.3 PRINCIP VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Základní princip vodíkových palivových článků je ve své podstatě chemický děj probíhající ve vodíkovém palivovém článku, který se dá přirovnat k obrácené (inverzní) elektrolýze viz obr. 6.



Obrázek 6 Princip palivového článku SOFC [4].

V palivovém článku dochází na jednotlivých rozhraních (elektrodách) k elektrochemické reakci – oxidaci paliva a redukci okysličovadla. Tuto reakci lze popsat následujícími rovnicemi:



Uvedené rovnice lze popsat takto:

Na anodě se přiváděný vodík oxiduje kyslíkovým aniontem, vzniká voda a uvolněné elektrony jsou z anody vedeny na katodu jako využitelný vzniklý elektrický proud.

Na katodě se přiváděný molekulární kyslík redukuje příchozími dvěma elektrony z předešlé reakce na kyslíkový anion, který je elektrolytem přenášen k anodě.

Pro reakce jiných paliv může být počet elektronů odlišný.

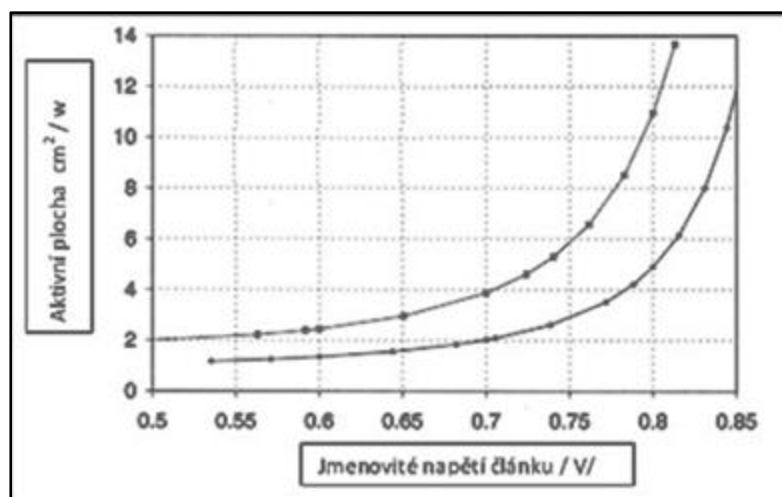
Jak vypadá uvedená reakce z hlediska chemie a bezpečnosti. Pro průběh katalytické reakce jsou potřeba, jak je uvedeno výše, vodík, kyslíková elektroda, vodíková elektroda a polymerní membrána. Jelikož by však samotný vodík mohl způsobit bezpečnostní problémy (zvláště ve styku s kyslíkem, kdy je silně výbušný), může být vázán v **hydridu** železa – **metal hydridu**. (4). Zde je nutné poznamenat, že tento způsob vazby je jen jedním z možných způsobů jak eliminovat možnost vzniku nebezpečné situace.

K tomu, abychom vůbec získali vodík, je zapotřebí přístroj zvaný elektrolyzátor, který dokáže štěpit vodu na vodík a kyslík. Vyloučený vodík se poté skladuje v zásobníku připojeném k palivovému článku. K výrobě vodíku je však možné využít i jiných procesů, například parního reformingu zemního plynu. [6]

V palivovém článku pak dochází k reakci mezi vyloučeným vodíkem a okolním vzduchem – a výsledkem této reakce je elektrický proud. Celá věc však není tak jednoduchá, jak by se mohlo na první pohled zdát. Uprostřed palivového článku je umístěna ještě tzv. **polymerní membrána**. Membrána slouží k oddělení katody a anody a transportu iontů k opačné katalytické vrstvě.

2.4 TŘÍFÁZOVÉ ROZHRANÍ NA ELEKTRODĚ

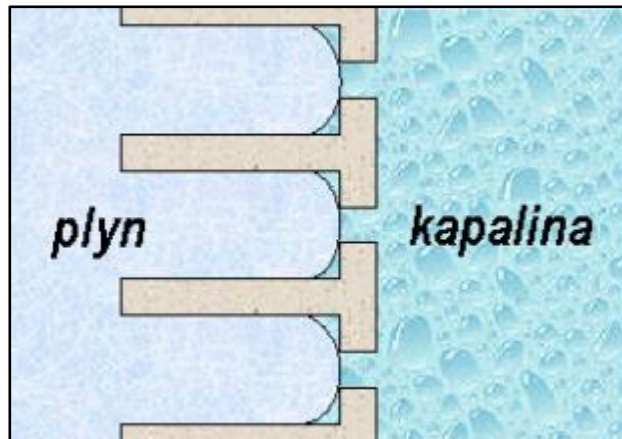
Elektrody palivového článku se jeví z hlediska jeho správné činnosti jako rozhodující součást palivového článku. Na elektrodě, konkrétně na katalytické vrstvě, probíhají elektrochemické reakce. Její tvar, velikost, složení a kvalita materiálu určuje celkový výkon palivového článku, napětí na jednotlivých článcích, jeho účinnost a další provozní vlastnosti viz (obr. 7).



Obrázek 7 Závislost plochy elektrody a jmenovitého napětí článku [19].

Elektroda je místo kde probíhají elektrochemické reakce mezi reaktanty (palivo a okysličovadlo) a interakce mezi vzniklými ionty a elektrolytem, který je pro čisté reaktanty nepropustný. Elektroda se sama neúčastní reakce, pouze ji urychluje (katalyzátor). Musí být též elektrickým vodičem, jak vyplývá z definice, a umožnit kontakt tří fází (plynné reaktanty, kapalný/pevný elektrolyt a pevná elektroda).

Existuje několik metod stabilizace rozhraní kapalina-plyn a všechny jsou založeny na kapilárním efektu. Pórovitá elektroda umožňuje kapalině vzlínat malými póry, zatímco tlak plynu jí nedovoluje vnikat do větších pórů (viz obr. 8).



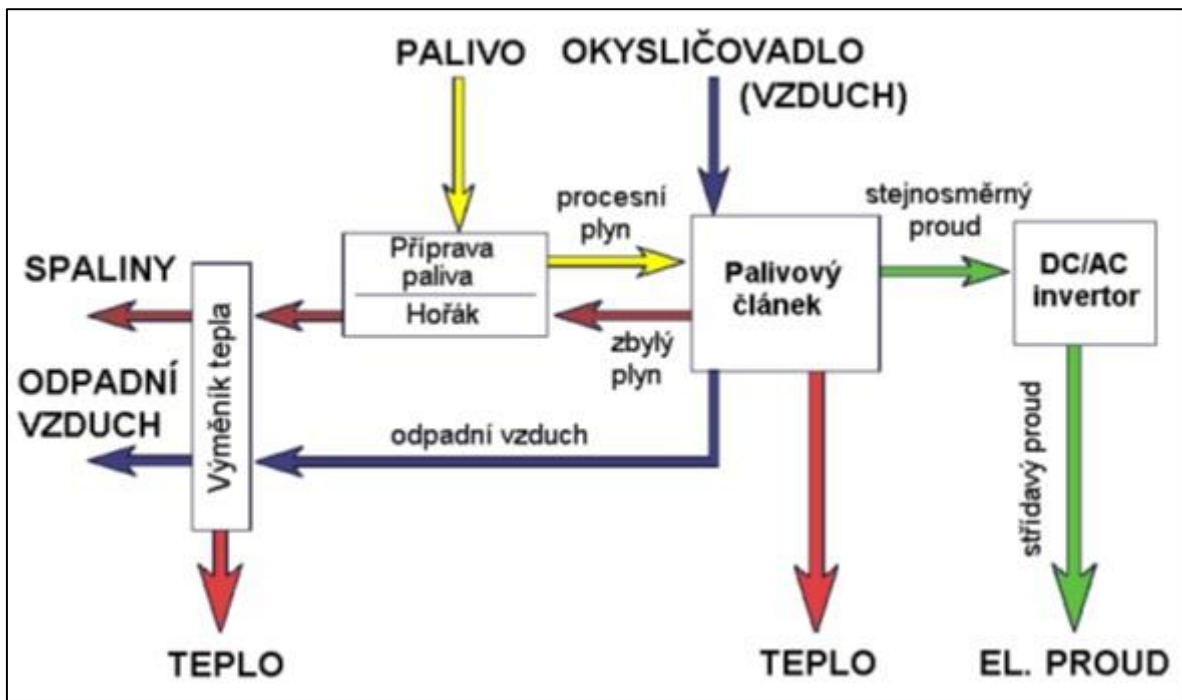
Obrázek 8 Schematický řez pórovitou elektrodou [4].

Slučování dvou fází může být dosaženo několika způsoby. Elektrolyt má tendenci vytvořit tenký smáčivý film na vnitřním povrchu elektrody. Reagující plyn, obtížně rozpustný v elektrolytu, může difundovat tímto filmem a dosáhnout povrchu elektrody, kde dochází k reakci kapaliny a plynu. Struktura elektrody musí být vytvořena tak, aby byla plocha smáčivého filmu co největší.

2.5 POPIS FUNKCE PALIVOVÉHO ČLÁNKU

Funkční systém s palivovými články se skládá z více zařízení než jen z palivových článků (6). Celý systém sestává v principu ze tří základních podsystémů. Jedno z možných uspořádání je znázorněno na obr. 9:

1. systému přípravy a reformingu paliva,
2. souboru palivových článků
3. invertoru elektrického proudu.

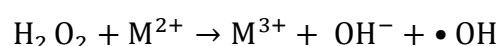
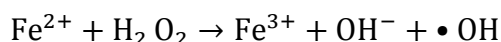


Obrázek 9 Funkční schéma jednotky s palivovým článkem [4].

Nejprve je potřeba přivedené palivo, pokud se nejedná přímo o čistý vodík, upravit pro použití v palivovém článku. Pokud palivo obsahuje síru, je třeba ji odstranit, protože by způsobovala degradaci elektrod. [6]

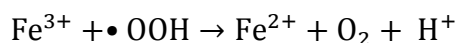
Vzhledem k tomu, že v palivovém článku dochází ke vzniku peroxidu vodíku H_2O_2 , který je vysoce reaktivní s celou řadou organických i anorganických látek, dochází v palivovém článku k degradaci jeho elektrod. Tato reakce byla popsána již koncem 19. století H.J.H. Fentonem. Jelikož některé komponenty palivového článku mohou obsahovat i železo, dochází v článku k reakci peroxidu vodíku s dvojmocným železem v kyselém prostředí (tzv. Fentonovo činidlo). [6]

Reakci lze popsat těmito rovnicemi



kde M (metal) představuje nečistoty ve formě iontů kovů.

Vzniklé ionty Fe^{3+} mohou dále reagovat s H_2O_2 a hydroperoxylovým radikálem, čímž dochází k regeneraci Fe^{2+}



Následuje proces reformingu paliva, což je zpracování použitého paliva tak, aby na anodu přiváděný plyn obsahoval co možná největší podíl vodíku. Na katodové straně se ve většině případů používá vzdušný kyslík, který je mechanicky čištěný přes filtr pevných částic. Na vodík bohatý procesní plyn se potom přivádí na anodu palivového článku. Teplota uvolněná při elektrochemické reakci je třeba odvádět, jeho možné využití závisí na provozní teplotě článku. [6]

Palivový článek vyrábí stejnosměrný proud, který se v invertoru mění na střídavý s požadovanou frekvencí a napětím.

Palivo, které nezreagovalo v palivovém článku, se následně spaluje v hořáku, který je součástí systému reformingu paliva. Tím se získává teplo potřebné pro reformní proces.

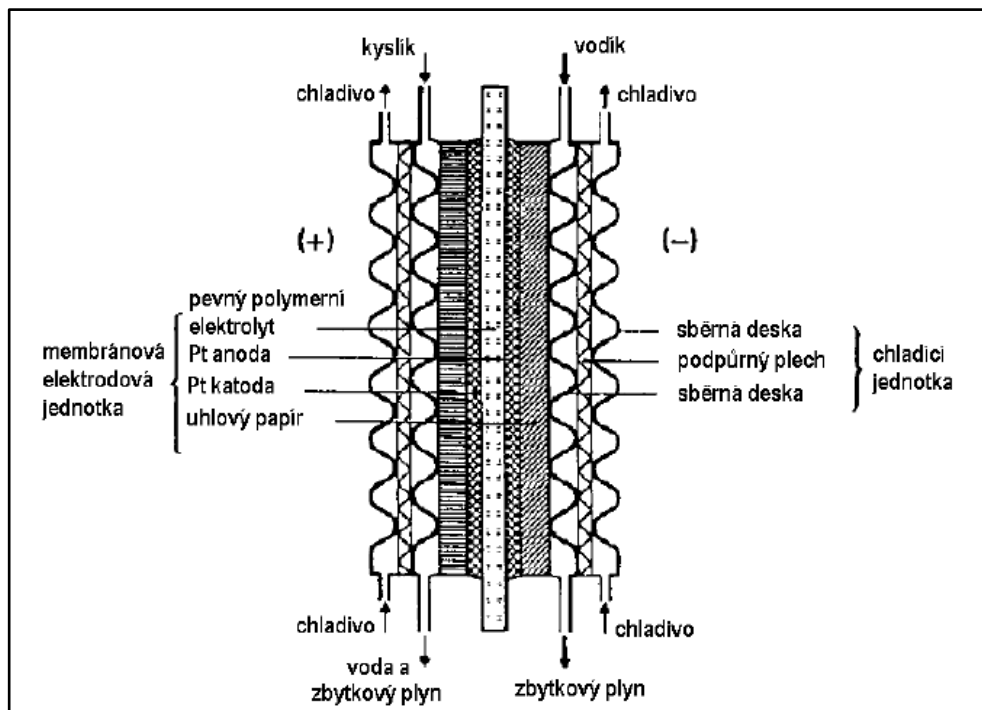
V závislosti na teplotě spalin je možné uvažovat o zařazení dalšího tepelného výměníku a využití odpadního tepla spalin.

Výše popsaný systém je použitelný téměř pro všechny typy palivových článků. Konkrétní řešení, konstrukční uspořádání i složitost celého zařízení je však závislé na specifických vlastnostech a požadavcích jednotlivých druhů palivových článků, pracovní teplotě i použitém palivu.

2.6 PALIVOVÉ ČLÁNKY S POLYMERNÍ IONTOVĚ VODIVOU MEMBRÁNOU (PEMFC)

Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou se vyznačují vysokou proudovou hustotou, což umožňuje konstrukci s nízkou hmotností i rozměry. Pevná elektrolytická membrána zjednodušuje těsnění v částech palivového článku, kde může být vysoký rozdíl tlaků reaktantů. Dále snižuje korozi a zvyšuje životnost článku. PEMFC pracují při relativně nízkých teplotách, což dovoluje rychlejší dosažení pracovních podmínek a velmi rychlou odezvu na změnu požadovaného výkonu. Z těchto důvodů se PEMFC hodí především pro pohon vozidel, ale jsou vyvíjeny i jako malé stacionární jednotky. [7]

Nízká provozní teplota též neumožňuje využití palivového článku k efektivnímu reformingu paliva.

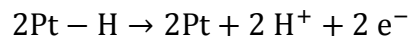
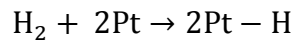


Obrázek 10 Základní koncepce PEMFC [4].

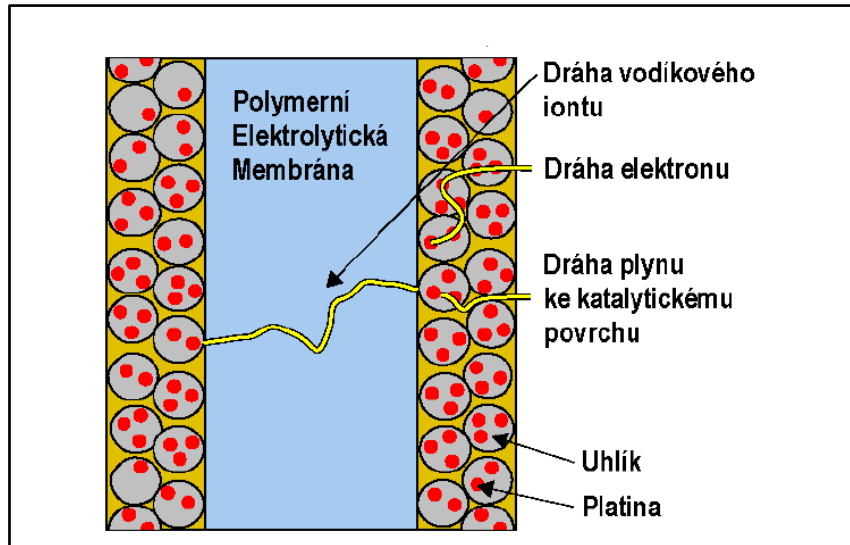
Klasický palivový článek (především jeho ústřední část označovaná jako MEA – membrane electrode assembly, sestava membrány a elektrod) se skládá z protonově vodivé membrány, jako je například perfluorovaný polymer kyseliny sulfonové (komerčně vyráběný pod označením Nafion firmou DuPont), vložené mezi dvě porézní elektrody obsahující platinu. Elektroda je vodou nesmáčivá, což se zajišťuje vrstvou nebo plněním vhodnou látkou, např. teflonem viz obr. 10.

V důsledku nízké provozní teploty se používá platina jako katalyzátor. Platina je vhodná, neboť je dostatečně reaktivní při vázání se na vodíkové H a kyslíkové O meziproducty, jak je požadováno pro elektrochemický proces na elektrodách. Zároveň je schopná účinně uvolňovat meziproducty při tvorbě výsledné sloučeniny.

Na anodě obsahující platinu Pt se nejdříve váží atomy vodíku H z molekulárního vodíku obsaženého v dodávaném palivu a následně se uvolňuje jako H^+ a e^- :



Cílem optimalizace je konstruovat elektrody s co největším katalytickým povrchem. Elektroda je tvořena porézním uhlíkem s malými částicemi Pt. Malé rozměry částic platiny (cca 2nm) znamenají velkou celkovou plochu dostupnou reagujícímu plynu, přičemž množství platiny může být relativně nízké, viz obr. 11. Rozměry platinových částic platí pro současně obvyklé množství částic na čtvereční centimetr.



Obrázek 11 PEM s porézními uhlíkovými elektrodami a částicemi Pt [4].

Oxid uhelnatý se silně váže na platinu při teplotách nižších než 150°C. Proto se v palivu toleruje pouze několik ppm CO. Protože reformovaná uhlovodíková paliva obsahují přibližně 1% CO, je nutné před vstup do článku zařadit zařízení pro jeho odstranění.

V PEMFC není voda produkována ve formě páry, ale jako kapalina. Důležitým požadavkem těchto typů článků je však zajistit vysoký obsah vody v elektrolytu z důvodu dostatečné iontové vodivosti.

Iontová vodivost elektrolytu silně závisí na zvlhčení membrány, což se projevuje nižším elektrickým odporem a vyšší účinností lze docílit zvětšením rozměrů membrány. To se projevuje nižším elektrickým odporem a zvětšením rozměrů membrány ve všech třech dimenzích. Provozovat PEMFC při teplotách přesahujících 100°C je možné pouze při vyšších tlacích, což je dáno požadavkem na kapalný stav vody, zároveň tím však dochází ke snížení životnosti článku.

Tloušťka katalytické vrstvy závisí na tom, kolik platiny je na elektrodě použito. Pro katalytickou vrstvu obsahující 0,15 mg /cm² platiny vychází tloušťka méně než 10 mikronů. Tloušťka elektrolytické membrány bývá kolem 50 - 200 mikronů.

Difuzní vrstva elektrod bývá z porézního uhlíkového papíru nebo uhlíkové tkaniny obvyklé tloušťky 100 - 300 mikronů v nestlačeném stavu. Porézní struktura difuzní vrstvy umožňuje přístup a homogenní rozložení reaktantů nebo směřující ke katalytickému povrchu elektrod. [8]

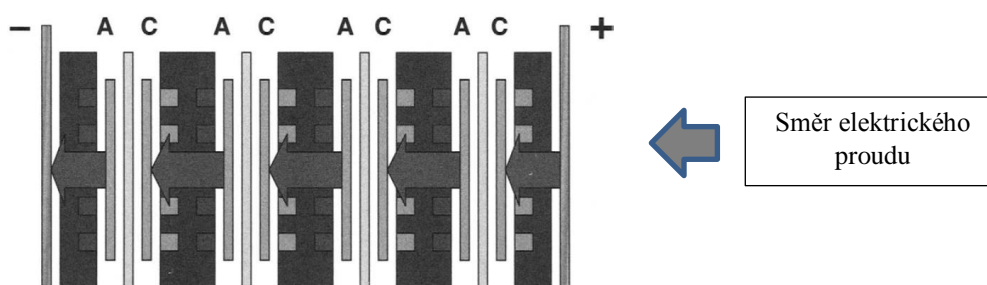
2.7 USPOŘÁDÁNÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Jak je uvedeno v předchozích kapitolách, počet a uspořádání palivových článků předurčuje charakteristiku palivového článku a tím i jeho použití.

Na rozdíl od klasické baterie, která má omezenou kapacitu např. 44Ah (zpravidla souvisí s velikostí článku baterie a poté nutností nového nabití baterie), se tato veličina u palivových článků nepoužívá. Doba činnosti palivového článku závisí na nutnosti přivádět do článku potřebné reaktanty.

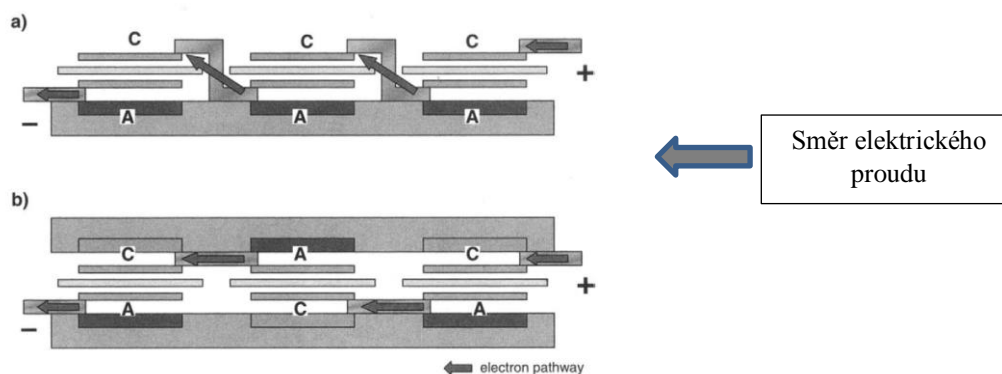
Jednotlivé elektrody palivových článků musí být uspořádány tak, aby záporný pól jednoho článku byl vodivě spojen s anodou přilehlého článku, viz obr. 12.

Bipolární uspořádání je nejlepší pro větší palivové články, protože proud prochází relativně tenkými vodivými deskami na krátkou vzdálenost. Tím jsou zajištěny minimální elektro-rezistivní (ohmické) ztráty.



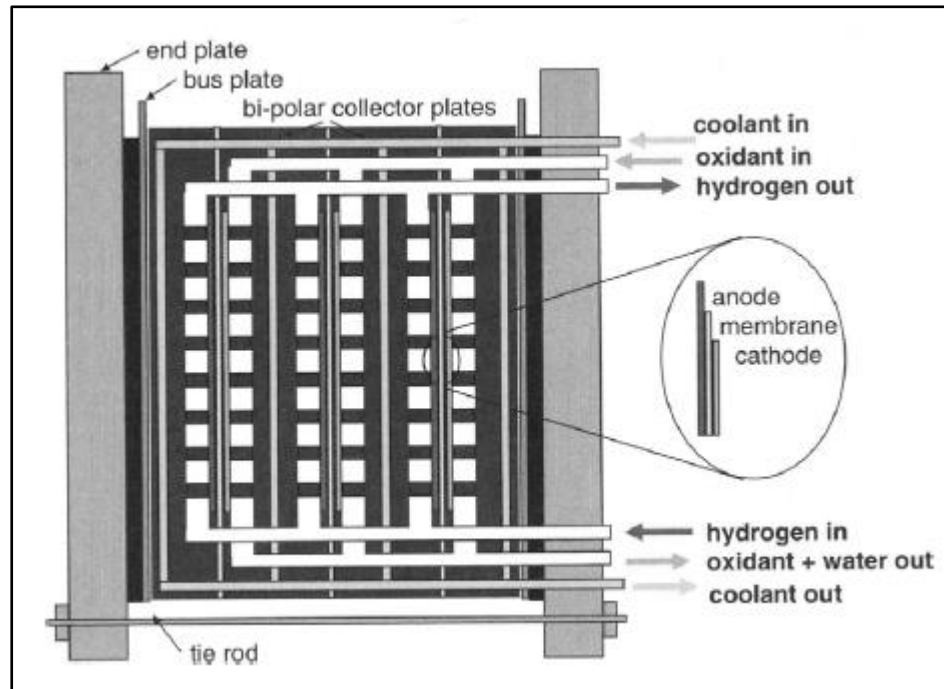
Obrázek 12 Palivový článek s bipolárním uspořádáním [5]

Pro malé palivové články je výhodnější uspořádání článků vedle sebe viz obr. 13a nebo pravidelně se opakující schéma viz obr. 13b.



Obrázek 13 Palivový článek s uspořádáním vedle sebe (a) a pravidelně se opakující schéma (b) [5].

Hlavní součásti palivových článků (viz obr. 14) jsou sestavy membrán elektrody (MEA) s vrstvou tvořenou katalyzátorem (urychlujícím reakci) mezi nimi.



Obrázek 14 Vnitřní uspořádání palivového článku [5].

Důležitým předpokladem vysoké účinnosti palivového článku je maximální využití dodávaného paliva. Aby se palivo v článku účastnilo chemických reakcí, je nutné vytvořit takové uspořádání elektrod, které zajistí, že se reaktanty dostanou do styku s anodickou a katodickou vrstvou. Pro tyto účely se konstruuji speciálně tvarované desky, které slouží jako elektricky vodivé komponenty palivových článků a zároveň svým tvarem umožňují jednoduché dodávání reaktantů a separaci produktů. Pro tyto desky se ustálil termín bipolární desky.

Nejběžnějším materiálem pro výrobu bipolárních desek je grafit s polymerní maticí. Výhodou tohoto materiálu je, že se snadno zpracovává, neoxiduje a nevznikají výrazné napěťové ztráty na kontaktních plochách. Další možností je použití ušlechtilých kovů. Tato varianta je však cenově náročnější a ne zcela technologicky výhodná. Materiál musí být korozivzdorný a navíc zvyšují kontaktním odporem napětí článku.

2.8 DESIGN BIPOLÁRNÍCH DESEK

Design bipolárních desek je jedním z důležitých předmětů současného výzkumu. Palivové články využívají několik základních tvarů bipolárních desek. [7]

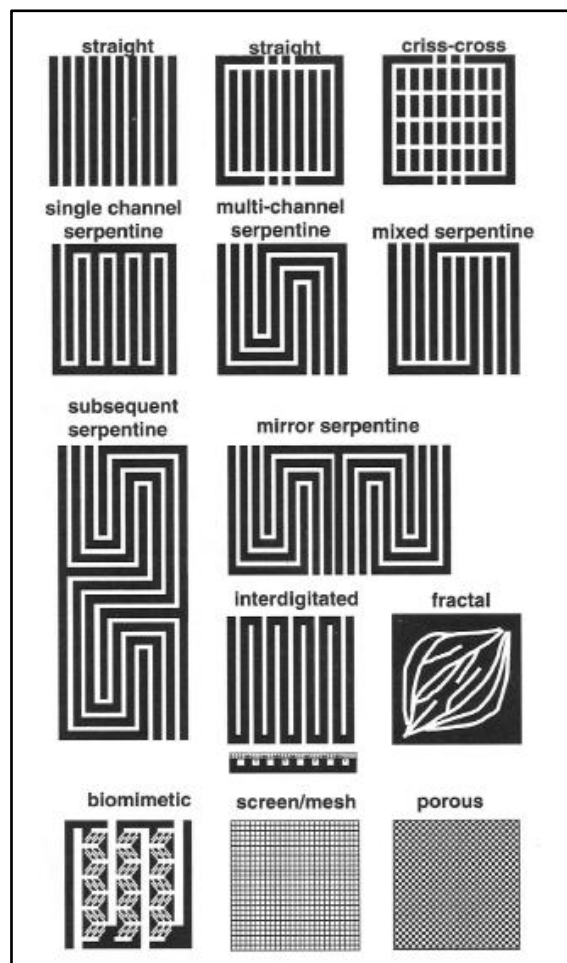
Protože je výkon samotného palivového článku relativně malý, bývá zapojeno mnoho těchto článků do série. Současný výzkum v oblasti bipolárních desek je zaměřen především na tvorbu velmi tenkých a levných desek. Tenké desky umožňují umístění většího počtu palivových článků do daného objemu, a tedy přispívají ke zvýšení výkonu takového zařízení. [7]

Možná uspořádání bipolárních desek palivového článku je patrné z následujícího obr. 15.

Důležitým parametrem je i cena, a proto jsou v současné době používány dobře dostupné materiály, např. nerezová ocel a uhlíkové kompozity.

Značným problémem u konstrukce bipolárních desek je odvádění produkované vody. Situaci lze řešit porézními elektrodami, kterými jsou vedeny reaktanty pod tlakem. Při průchodu reaktantů elektrodou je rovněž vytlačována i produkovaná voda, kterou lze poté z palivového článku odvést. Tento systém se ukazuje jako velice efektivní. Je však třeba poznamenat, že produkovaná voda je často potřebná pro jiné části palivového článku, především pro polymerní membránu. Právě voda, resp. vlhkost, zaručuje dobrou iontovou vodivost membrány.

Pro zvýšení efektivity elektrochemických reakcí se používá jako katalyzátor platina. Dlouhou dobu bylo potřeba využívat relativně velké množství platiny pro výrobu kvalitních elektrod ($0,8 \text{ mg/cm}^2$ v roce 2005). V současnosti je toto množství výrazně menší ($0,3 \text{ mg/cm}^2$ v roce 2010) a stejně kvalitní elektrody vyžadují použití pouze malého množství platiny. Platina se nanášela na elektrody nátěrem nebo sprejováním. Dále byly využity vlastnosti nanočástic platiny, což vedlo k ještě výraznějšímu snížení celkového množství tohoto kovu v palivovém článku.



Obrázek 15 Typy bipolárních desek [5].

Z uvedených vlastností vyplývají některé požadavky na konstrukci a design palivových článků, které lze shrnout v následujících bodech.

- rovnoměrné rozložení palivových článků s maximální možnou plochou každého článku,
- stejnorodá kvalita palivového článku v celém jeho objemu (ploše),
- udržování požadované teploty v palivovém článku,
- minimální odporové ztráty (volba materiálu, konfigurace, jednotný kontaktní tlak),
- žádný únik reaktantů (mezi buňkami vnitřní nebo vnější),
- mechanické odolnosti (vnitřní tlak, včetně tepelné roztažnosti; vnější síly během manipulace a provozu, včetně otřesů a vibrací).

2.9 APLIKACE VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

2.9.1 PŘÍKLADY VYUŽITÍ V ZAHRANIČÍ

Elektromobily

V roce 1997 byl představen výzkumný model dodávkového elektromobilu NECAR III firmy Daimler-Benz s palivovým článkem s tuhým elektrolytem firmy Ballard. Palivem tohoto článku je vodík, uskladněný ve dvou tlakových kontejnerech při tlaku $2,5 \text{ MPa}$. Hmotnost kontejnerů je 80 kg , obsah 280 l . Výkon článku je 50 kW , hmotnost 300 kg ,

výkon vzhledem k hmotnosti 166 W/kg. Nejvyšší rychlost elektromobilu je 110 km/h, dojezd v rovinném terénu na jednu náplň 250 km.

Novější verze NECAR IV z roku 1999 má maximální rychlost 145 km/h, dojezd 450 km. [9]

Stacionární zdroje

V USA jsou již několik let v provozu kogenerační elektrárny s výkony 200 kW_{el} a více, které jako zdroj používají palivové články s kyselinou fosforečnou (obr. 16). Jejich cena je však relativně vysoká, přibližně 2 500 až 3 000 USD/kW. [9]



Obrázek 16 Demonstrační soustava palivových článků v energet. výzkumném centru Santa Clara (Kalifornie – USA) [6].



Obrázek 17 Modul s palivovým článkem v Ashai o výkonu 200kW [6].

Palivové články spol. UTC (dříve ONSI a IFC) typu PC25 o výkonu 200 kW, které od počátku své činnosti na trhu vyprodukovaly přes miliardu kWh, jsou velmi rozšířeny například v Japonsku. Z tohoto typu palivového článku je také složena největší elektrárna na světě s palivovými články, 11MW v Tokiu, (10), jiná, s výkonem 200 kW, je v Ashai (obr. 17).

V roce 1993 byl v Ženevě ve Švýcarsku uskutečněn zkušební provoz kogenerační elektrárny s palivovým článkem PC25A firmy ONSI (Connecticut, USA). Palivem článků řady PC25 je vodík, elektrolytem je kyselina fosforečná (H₃PO₄). Zkušební provoz trval 40 000 hodin, tj. asi 4,5 roku (obr. 18). [11]

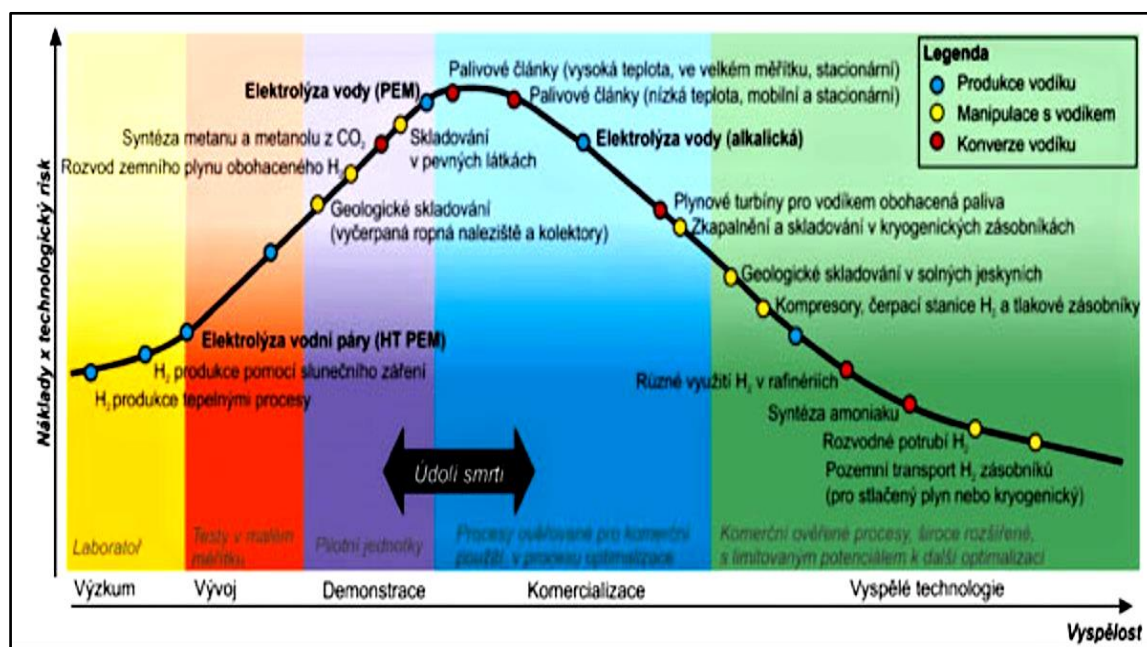


Obrázek 18 Palivový článek OKSI v Central Parku New York (USA) [6].

2.9.2 VODÍKOVÉ TECHNOLOGIE V ČESKÉ REPUBLICE

V podmínkách České republiky je vodíková ekonomika považována za příliš vzdálenou praktickému uplatnění a z tohoto pohledu tedy za čistě akademickou záležitost. Tomu odpovídá postoj státní správy a podpora praktického rozvoje a implementace těchto technologií z veřejných zdrojů. Do značné míry rovněž (ne)zájem ze strany průmyslu.

Na rozdíl od situace v České republice je tato oblast výrazně podporována Evropskou unií. Již v květnu roku 2008 Evropská komise oficiálně založila Společný podnik pro palivové články a vodík (Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, FCH JU), který je zodpovědný za rozdělování podpory výzkumu, vývoje a inovací vodíkových technologií z prostředků Evropské unie. Jejím cílem je co nejrychlejší uvedení vodíkových technologií do praxe. Z uvedeného cíle vyplývají i jeho úkoly, mezi které patří vyhlásování výzev k podávání projektů publikovaných FCH JU, financování oblasti vývoje odpovídajících technologií a jejich ověřování v demonstračních projektech. Podporován je rovněž rozvoj standardizace a vývoj odpovídajících technických norem a nezbytné legislativy. [12]



Obrázek 19 závislost nezbytných investičních nákladů násobených technologickým rizikem na technické vyzrálosti dané technologie [12].

Tyto aktivity představují nutný předpoklad k praktickému uplatnění uvedených technologií, ať již z pohledu nezbytného legislativního rámce nebo z perspektivy jejich ekonomiky. To dokumentuje obr. 19 ukazující závislost nezbytných investičních nákladů násobených technologickým rizikem na technické vyzrálosti dané technologie. Na této závislosti jsou ukázány aktuální příklady vybraných technologií. Z uvedeného grafu vyplývá, že právě technologie ve fázi počátků komercializace jsou nejvíce zranitelné a vyžadují podporu z veřejných zdrojů. S tím propojenou druhou informací je pak skutečnost, že vodíkové technologie, resp. jejich značná část, jsou považovány za technologicky natolik vyspělé, že je očekáváno jejich uplatnění na trhu prakticky v současnosti či v nejbližším období. [12]

Ačkoliv Česká republika představuje mezi zeměmi Střední a Východní Evropy výjimku danou tím, že jako první instalovala vodíkovou čerpací stanici v Neratovicích a realizovala demonstrační projekt autobusu poháněného vodíkovým palivovým článkem, se situací v Západní Evropě se dosud nemůže přímo srovnávat. V současnosti chybí zejména masivní podpora jak z veřejné, tak průmyslové sféry. V rámci realizovaných výzkumných projektů se vedle vodíkového autobusu podařilo instalovat v areálu ÚJV Řež a.s. demonstrační jednotku umožňující ukládání přebytků elektrické energie z fotovoltaické elektrárny a její zpětné rekuperace. [12]

Probíhají projekty zaměřené na vývoj alkalické a vysokoteplotní jednotky pro elektrolytický rozklad vody. Snaha o systematictější podporu rozvoje této problematiky prostřednictvím Centra kompetence financovaného Technologickou agenturou ČR bohužel nebyla úspěšná. Lze však konstatovat, že povědomí o problematice vodíkových technologií se pomalu rozšiřuje a nezbyvá než doufat, že nastoupený trend nezvrátí budoucnost, zejména pak vlivem vnějších okolností. [12]

Autobus

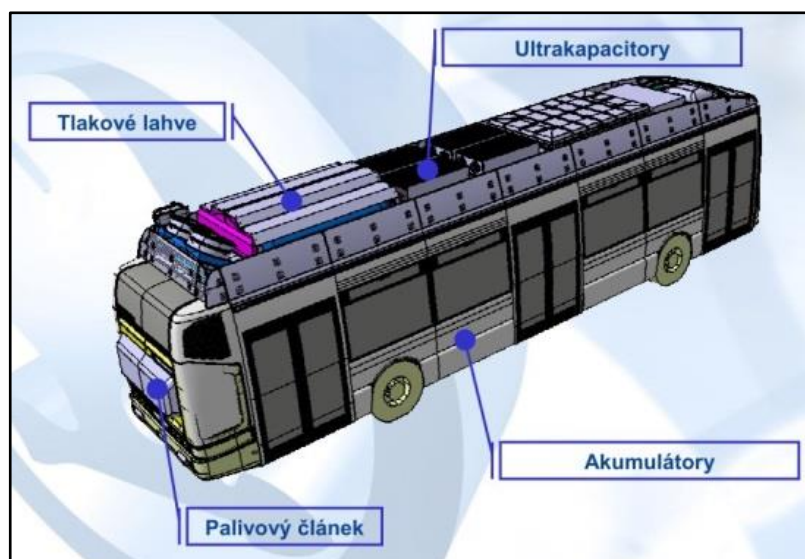
Podvozek, karoserie, výkonová elektronika a trakční systém **TriHyBusu** vychází z koncepce trolejbusu Škoda Electric (viz obr. 20). Hlavním zdrojem elektrické energie je vodíkový palivový článek s protonově vodivou membránou o výkonu 50 kW. Jako sekundární zdroje jsou využity lithium-iontové trakční baterie a ultrakapacitory. [13]



Obrázek 20 TRIHYBUS v provozu [7].

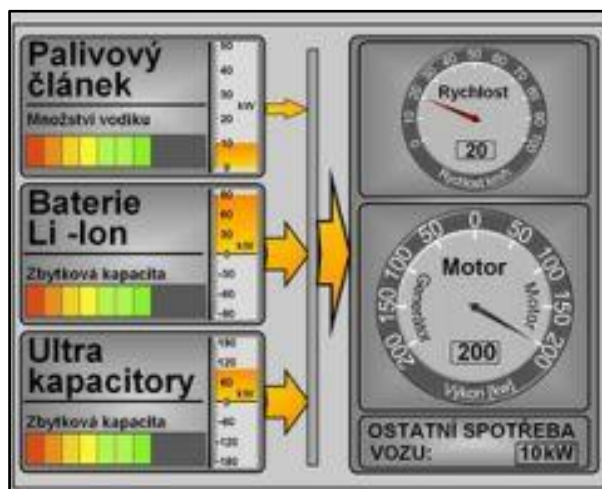
Jako palivo slouží stlačený vodík, kterého je v autobuse při plném natankování asi 20 kilogramů. Ten je uskladněn ve střešní nástavbě autobusu ve čtyřech vysokotlakových kompozitních nádobách o celkovém objemu 820 l (viz obr. 21). Maximální plnicí tlak je 350 bar. [12]

Pro spolupráci všech zdrojů energie byl vyvinut řídicí systém, který optimalizuje tok energií v systému napájení trakčního motoru. Tento systém umožňuje účinnou rekuperaci energie do sekundárních zdrojů při jízdě z kopce a deceleraci a její opětovné využití v energeticky náročných režimech, například při rozjezdu nebo jízdě do kopce.



Obrázek 21 Schéma TRIHYBUSu [7].

Nad rámec běžných palubních ukazatelů je v autobuse umístěno MMI rozhraní (obr. 22), které sdružuje ovládací, vizualizační a bezpečnostní funkce související s vodíkovým pohonem. V prostoru pro cestující jsou dále dvě obrazovky, které vizualizují aktuální energetické toky v pohonu autobusu. Populární formou je tak vysvětlena podstata funkce všech zastoupených dílčích technologických celků a způsob jejich vzájemné spolupráce. [13]



Obrázek 22 Vizualizace spotřeby TRIHYBUSu [7].

Vysokoteplotní elektrolýza vody v ÚJV Řež

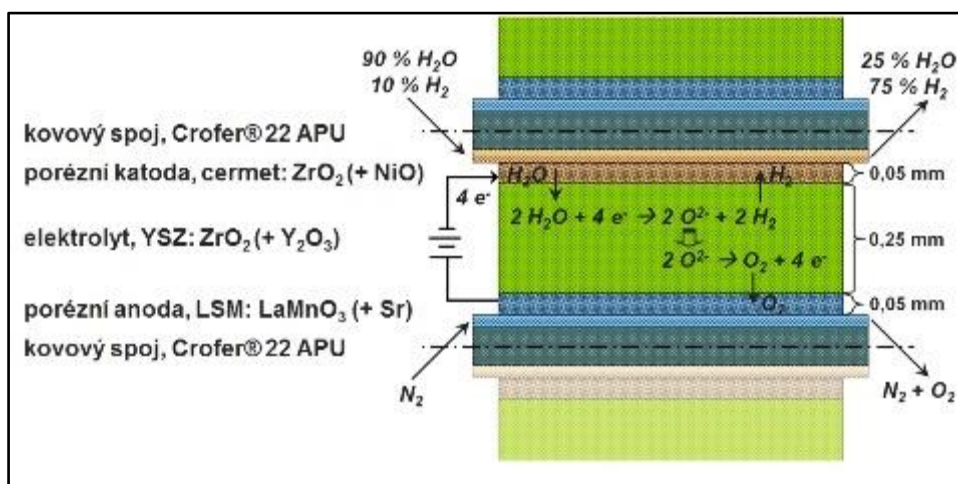
V ÚJV Řež bylo v roce 2013 projektováno experimentální zařízení pro vysokoteplotní elektrolýzu vody. Cílem projektu je snížit výrobní náklady při výrobě vodíku. Bylo zjištěno, že ohřevem vody z 100°C na 800°C se pro výrobu stejného množství vodíku (zde 1 kg), sníží spotřeba elektrické energie z 350 MJ na 225 MJ (viz obr. 23).

Experimentální elektrolýzátor tvoří jedna celda o aktivním povrchu 10 cm^2 . Jeho složení a princip fungování názorně ukazuje obr. 24. Elektrolýzátor pracuje při teplotě 800°C

První experimenty vysokoteplotní elektrolýzy zahrnují elektrické propojení se zdrojem $\sim 50\text{ mA/cm}^2$ při 1,5 V. Obsah vodíku ve výsledných produktech se podle analýzy VŠCHT lišil v závislosti na proudové hustotě. Maximum bylo 19 % při hustotě $0,23\text{ A/cm}^2$, oproti teoreticky možnému obsahu 28 %. [14]



Obrázek 23 Elektrolýzátor [8].



Obrázek 24 Schéma elektrolýzátoru [8].

2.10 VÝHODY A NEVÝHODY VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

2.10.1 VÝHODY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

- Vysoká účinnost

Vysoká účinnost je jednou z největších výhod palivových článků. V závislosti na typu, konstrukci a vlastnostech paliva může být účinnost palivových článků 40 - 60 %. Vysoké účinnosti se dosahuje přímou přeměnou energie chemické na energii elektrickou. Účinnost palivového článku je těsně spojena s čistotou dodávaného paliva, navlhčením membrány a následném průchodu elektronů přes ni. [15]

- Doba provozu

Pokud je do palivového článku neustále přiváděno palivo a oxidační činidlo, může článek pracovat teoreticky neomezenou dobu.

- Ekologie provozu

Díky vysoké účinnosti palivových článků je výrazně snížena produkce oxidu uhličitého CO_2 včetně dalších vznikajících emisních látek - různých oxidů dusíku a síry (NO_x a SO_x). Hodnoty jejich emisí se pohybují přibližně na úrovni 0,0015 až 0,002 kg/MWh, což je výrazně nižší hodnota než u současných zdrojů elektrické energie. Odpadní látkou palivového článku na vodík je především čistá voda nebo vodní pára.

- Palivová flexibilita

Primárním palivem pro palivové články je vodík. Tento plyn lze získat mnoha způsoby například ze zemního plynu, vody, zplyňováním uhlí, biomasy, ze skládkových plynů a dalších paliv obsahujících uhlovodíky.

- Variabilita výkonu

Energetický systém s palivovými články může být konstruován v širokém spektru výkonů.

- Nepřítomnost pohyblivých částí

Přímá transformace chemické energie paliva na elektrickou energii v palivových článcích nevyžaduje využití pohyblivých částí. Proto palivové články pracují tiše a s vysokou spolehlivostí provozu.

- Možnost dalšího využití

U některých typů palivových článků se nabízí možnost využití odpadního tepla např. pro vytápění.

2.10.2 NEVÝHODY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Technologie palivových článků se však stále potýká s mnohými problémy. Mezi největší problémy patří:

- Palivo

Jak již bylo uvedeno v této práci několikrát, je účinnost palivových článků úzce spjata s čistotou dodávaného paliva, což klade vysoké nároky na jeho výrobu. Čím čistější palivo, tím je účinnost přeměny na elektrickou energii větší. Z tohoto důvodu se začalo experimentovat s propanem a metanolem. [15]

S výrobou paliva souvisí i problémy s jeho uskladňováním a distribucí.

- Teplota a tlak

K činnosti je třeba dle typu palivového článku udržovat optimální velikost teploty a tlaku v palivovém článku. Například u alkalických článků nesmí pracovní teplota přesáhnout 110°C. Toho je docíleno pomocí cirkulace elektrolytu přes výměník tepla s chladičem. Naopak u vysokoteplotních článků nesmí teplota klesnout pod hraniční teplotu, neboť pak přestává článek pracovat. Optimální je zde konstantní teplota.

- Průběžné odstraňování zplodin

Během chemické reakce vznikají v palivovém článku zplodiny, které je třeba odstraňovat. Množství zplodin závisí na velikosti palivového článku a na velikosti odebíraného proudu. U kyslíkovodíkových článků jde o odčerpání vody případně odvedení vodní páry. U jiných článků se jedná o produkty oxidace.

- Vysoké investiční náklady

Příčinou vysokých pořizovacích nákladů je náročná technologie výroby článků a cena použitých materiálů pro výrobu.

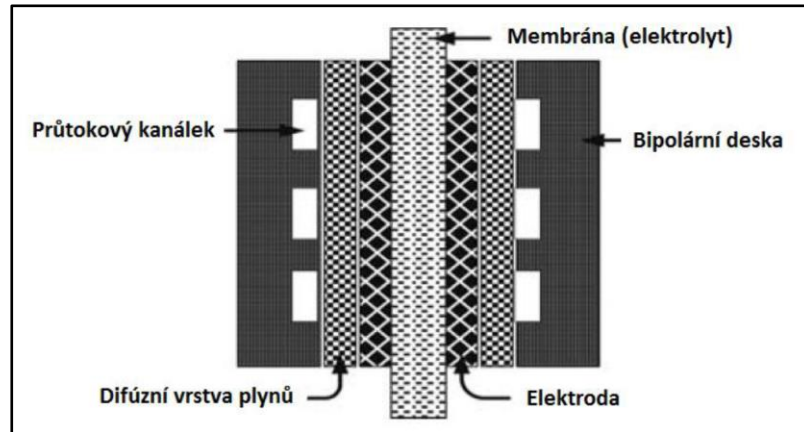
- Dopusud příliš nízká životnost

V současnosti je životnost článku garantována na 5 až 10 tis. hodin. [15]

3 KONSTRUKCE VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

3.1 BIPOLÁRNÍ DESKY

Bipolární desky od sebe oddělují jednotlivé složené svazky (anodu + membránu + katodu) viz obr. 25.



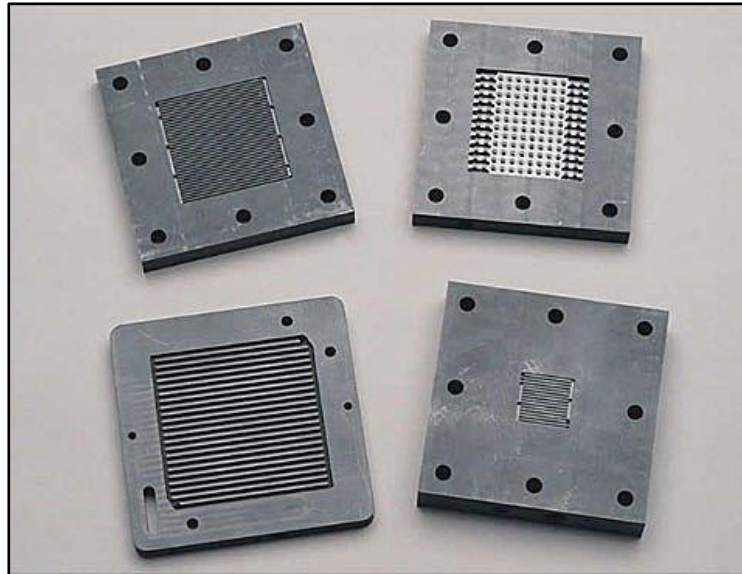
Obrázek 25 Struktura palivového článku [19].

Bipolární desky zabezpečují utěsnění jednotlivých palivových článků a tvoří z nich celek článků ohraničených koncovými deskami.

Bipolární desky musí být dobře tepelně a elektricky vodivé a mít dobrou mechanickou pevnost a chemickou stabilitu. Díky elektrické vodivosti umožňují elektrický kontakt mezi jednotlivými články. Proud vznikající během elektrochemické reakce může téci z jednoho článku do druhého až k postranním deskám, ze kterých je elektrická energie odebírána do vnějšího elektrického obvodu.

Bipolární desky rozvádějí palivo a okysličovadlo na obou vnějších stranách membránového uskupení. Každá z těchto desek obsahuje kanálky serpentinového tvaru, které maximalizují kontakt plynu s membránovým uspořádáním. Specifický tvar kanálků pro plyn je kritický pro homogenní výrobu elektrické energie a stálý výkon článku (obr. 26).

Desky se obvykle vyrábějí z grafitu (uhlíku), přičemž kanálky jsou vyrobeny technologií obrábění nebo lisování. Grafit se upřednostňuje jako materiál pro svou vynikající vodivost, nízkou kontaminaci a relativně nízké náklady.



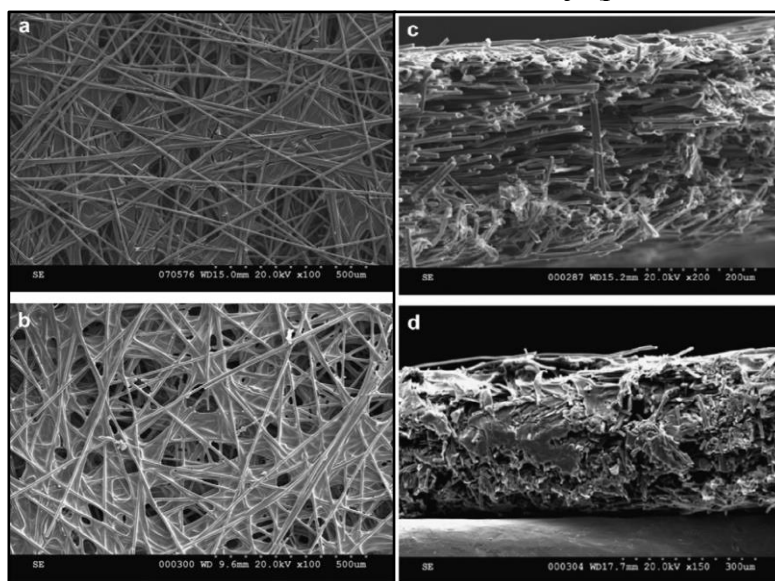
Obrázek 26 Příkladů konstrukce bipolárních desek [12].

3.2 DIFÚZNÍ VRSTVY

Difúzní vrstvy hrají důležitou roli nejen ve vodíkových palivových článcích. Jedná se o komponentu podstatnou pro dostatečně kvalitní výkonovou charakteristiku palivového článku. Její funkcí je především rovnoměrná distribuce reaktantů na katalytické vrstvě a odvod produkované vody. Difúzní vrstva se skládá z vrstev uhlíku a několik váhových procent teflonu. Právě teflon zajišťuje hydrofobní chování difúzní vrstvy.

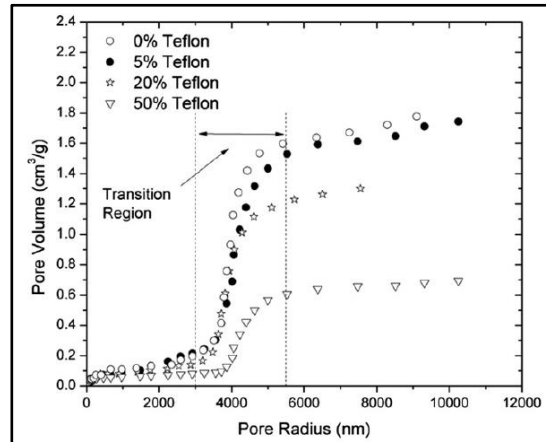
Struktura difúzní vrstvy se dělí do dvou kategorií – uhlíková vlákna a uhlíková tkanina. V moderních palivových článcích se používá difúzní vrstva obsahující uhlíková vlákna, která navazují na mikroporézní vrstvu složenou převážně z uhlíkového prachu. V některých případech bývá na mikroporézní vrstvu napařena vrstva katalytická.

V průběhu činnosti palivového článku difúzní vrstva ztrácí obsah teflonu a tím dochází ke snížení výkonu palivového článku. Teflon je vyplavován jednak produkovanou vodou a dále i sloučeninami, které v článku vznikají (peroxid vodíku, kyselina sírová).



Obrázek 27 Vrstva uhlík – uhlík [13].

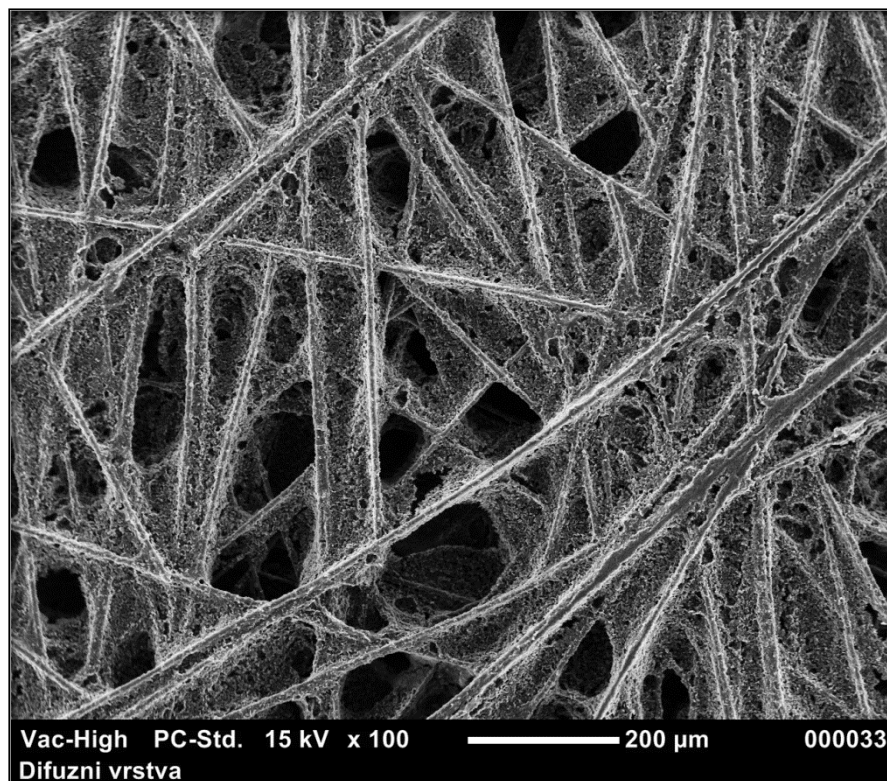
Na obrázku 27 (a, b) je znázorněna struktura uhlíkových vláken, které jsou náhodně uspořádány v rovině xy. Na obrázku 27 (c, d) je znázorněna stejná struktura v rovině xz ze které je patrná tloušťka jednotlivých uhlíkových vláken.



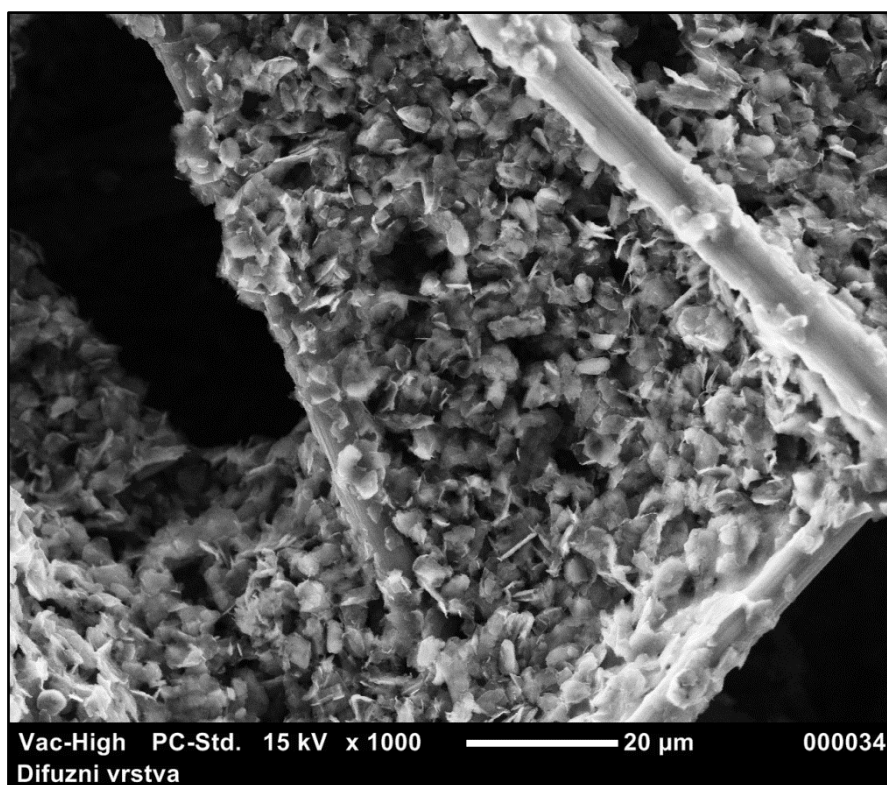
Obrázek 28 Vliv teflonu v difúzní vrstvě na výkon palivového článku [13].

Vliv úbytku teflonu na výkon elektrického článku je znázorněn na obrázku 28. Z obrázku je patrný úbytek výkonu palivového článku, klesne-li velikost mikročástic teflonu na hodnotu cca 3000 nm. Ke kritické změně výkonu článku dochází v rozmezí 5000 – 3000 nm.

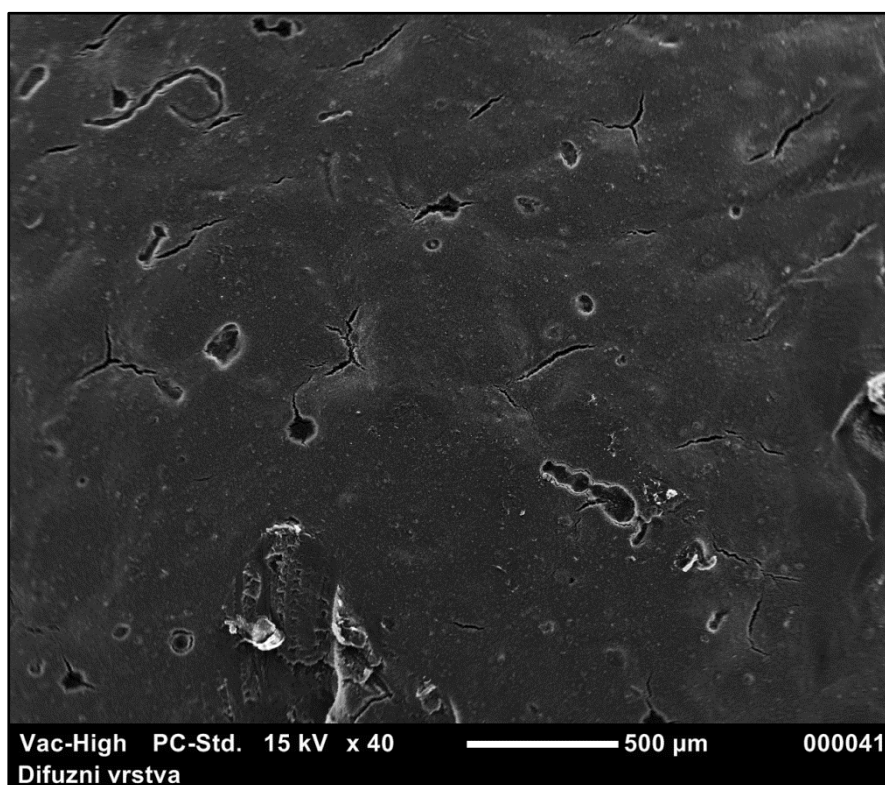
Následují fotografie dvou difúzních vrstev – makroporézní a mikroporézní části



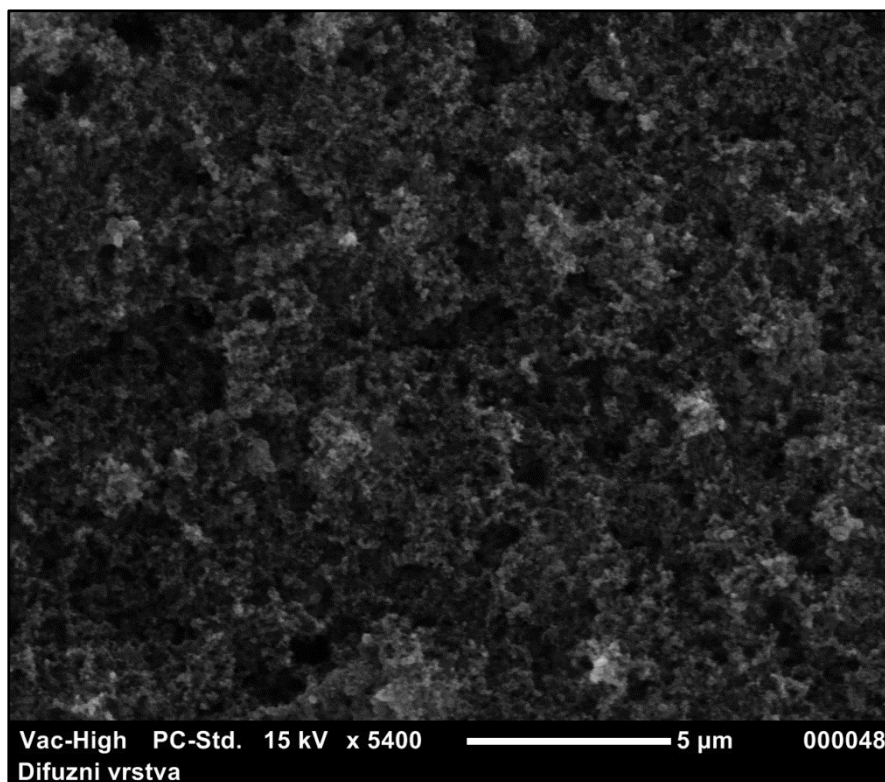
Obrázek 29 Difúzní vrstva – makroporézní vrstva



Obrázek 30 Difúzní vrstva – makroporézní část – detail



Obrázek 31 Difúzní vrstva - mikroporézní část



Obrázek 32 Difúzní vrstva - mikroporézní část - detail

3.3 KATALYTICKÉ VRSTVY

V katalytické vrstvě probíhá samotná elektrochemická reakce. Katalytická vrstva má mikroporézní strukturu, skládající se z katalyzátoru a elektrolytu.

Reakce v palivovém článku neprobíhá spontánně, ale je katalyzována katalyzátorem. Na anodě i na katodě je v podobě tenké vrstvy nanesen materiál, který umožní průběh reakcí. Vodíkový článek tedy nefunguje bez dobrého katalyzátoru. Katalyzátor je často tvořen velice drahými kovy, jako jsou například platina a ruthenium. Právě použití těchto drahých kovů patří mezi jednu z nevýhod palivových článků a výzkum se snaží tyto kovy nahradit.

Mezi difúzní vrstvou a membránou se nachází vrstva katalytická, jejíž funkcí je rozklad molekul paliva na jednotlivé konstituenty. Na anodické části dochází k rozkladu dvouatomových molekul vodíku na jednotlivé protony a elektrony. Elektrony jsou odvedeny do vnějšího okruhu a protony prochází membránou na katodickou část. Na katodě se rozkládají molekuly kyslíku na jednotlivá jádra. Protony se po průchodu membránou slučují s jádry kyslíku do molekuly vody. Z tohoto popisu je zřejmé, že katalytická vrstva hraje důležitou roli, kterou není snadné nahradit.

Katalytická vrstva je obvykle tvořena uhlíkovým prachem. Jednotlivá zrnka prachu obsahují na svém povrchu částice platiny. Právě platina se účastní rozkladu molekul, zatímco uhlíkový prach funguje jako elektricky vodivé plnivo. Protože patří platina mezi drahé kovy, je žádoucí nahrazení platiny kovem jiným, jehož cena výrazně neovlivní náklady na výrobu celého článku. V této souvislosti se nadějně jeví využití rhodia, ruthenia, palladia či ceru. Katalytické vlastnosti těchto alternativních kovů jsou srovnatelné s platinou.

Množství platiny je během činnosti palivového článku snižováno vznikající kyselinou sírovou. Degradaci katalytické vrstvy se snižuje rovněž účinnost přeměny chemické energie na energii elektrickou. Tato vrstva je také ovlivňována produkovanou vodou, kdy dochází k vyplavování částic platiny z palivového článku. Tento problém může být částečně řešen využitím jiného plniva. V současnosti se výzkum zabývá náhradou uhlíkového prachu za uhlíkové nanotrubičky a podobné perspektivní materiály.

3.4 PROTONOVĚ VODIVÁ MEMBRÁNA

Funkci elektrolytu zde plní polymerní membrána vodivá pro vodíkové ionty (protony), někdy se proto používá termín „proton exchange membrane (PEM)“, která však musí být zvlhčována. V drtivé většině se jedná o sulfonované fluoropolymery, nejčastěji Nafion.

Na vlastnosti palivové membrány jsou kladeny tyto požadavky:

- Vysoká chemická a mechanická stabilita v prostředí palivového článku
- vysoká teplotní stabilita
- vysoká protonová vodivost
- účinná bariéra proti přenosu paliva
- nízká cena

V současnosti jsou v PEMFC používány prakticky převážně perfluorované membrány typu Nafion.

➤ výhody:

- vysoká protonová vodivost
- mechanická a chemická stabilita

➤ nevýhody:

- vysoká cena
- vysychání při teplotách nad 100 °C
- značná permeabilita pro methanol

Vodíkové palivové články typu PEM využívají ke svému provozu polymerní membrány (typicky Nafion), které díky velmi vysokému elektrickému odporu nevodivě oddělují kladnou a zápornou elektrodu palivového článku. Membrána je tvořena polymerním řetězcem s bočními větvemi zakončenými funkčními skupinami SO_3^- . Díky těmto funkčním skupinám je umožněn pohyb kladně nabitých protonů napříč membránou. Z hlediska struktury je membrána tvořena množstvím kanálků, které obsahují vodu. Těmito kanálky je pak veden proud protonů k opačné straně membrány. Přesný mechanismus vedení je předmětem výzkumu. Nicméně lze konstatovat, že v případě ideální membrány dochází pouze k vedení kladně nabitých částic. Taková membrána neumožňuje vedení elektronů, a proto je možné odvést elektrony vnějším okruhem k opačné elektrodě tak, aby v uzavřeném obvodu mohla být vykonána práce (např. pohon elektromotoru).

Během provozu vodíkového palivového článku dochází k postupné degradaci membrány a tudíž i k zhoršení účinnosti elektrochemických procesů. Degradaci můžeme rozdělit do tří kategorií.

3.4.1 MECHANICKÁ DEGRADACE MEMBRÁNY

Mechanická degradace membrány bývá nejčastěji spojována s procesem kompletace MEA. Existuje několik osvědčených postupů, které se využívají ke spojení

difúzní vrstvy, katalytické vrstvy a membrány. Na membránu je obvykle naprášena katalytická vrstva (uhlíkový prach obsahující částice platiny) a následně je membrána přitisknuta na difúzní vrstvu. Lze postupovat i obráceně, kdy na difúzní vrstvu je nanášena vrstva katalytická (vzniká GDE) a následně je takto upravená difúzní vrstva přitisknuta na membránu. Celek je vložen do lisu, kde je při teplotě cca 180°C stlačen (6-10 bar).

Tento proces (hot-pressing) bohužel způsobuje, že případné nečistoty, nerovnosti a nehomogenity naruší strukturu membrány. V případě drobných poškození může dojít k fatální destrukci až po poměrně dlouhé době nepřetržitého provozu. Membrána je v místě poškození mnohem více namáhána a přestává plnit svou funkci. Pokud dojde během procesu kompletace k vytvoření trhliny, dochází k přímému styku reaktantů. Výsledkem je silně exotermní reakce, která vede k dalšímu poškození membrány. Protože navíc v tomto místě membrána zjevně neplní svou funkci, efektivita přeměny chemické energie na energii elektrickou značně klesá. Po dokončení kompletace MEA je celek vložen do palivového článku mezi bipolární desky. Protože i zde dochází ke stlačení MEA k zamezení úniku reaktantů mimo aktivní oblast, může být poškozena membrána během tohoto procesu. Hlavním zdrojem trhlin a prasklin jsou v tomto případě nerovnosti na povrchu bipolárních desek a nehomogenní stlačování během sestavování palivového článku.

Dalším zdrojem mechanického poškození může být vznikající led. Pokud je palivový článek vystaven teplotám pod 0°C, produkovaná voda začne tvořit ledové krystalky, které mohou membránu poškodit. Problém může být poměrně závažný v případě technických aplikací, jako je využití palivových článků v automobilovém průmyslu. Řešením tohoto problému je proplachování palivového článku po ukončení činnosti suchým dusíkem, který vzniklou vodu odvede mimo celé zařízení.

3.4.2 TEPLOTNÍ DEGRADACE MEMBRÁNY

Teplotní degradace membrány bývá způsobena vystavením polymeru teplotám vyšším než 120°C. Při této teplotě je možné detekovat skelný přechod a dochází ke strukturálním změnám materiálu. Nízkoteplotní palivové články jsou provozovány za nižších teplot, a proto není teplotní stabilita membrány považována za významný problém. Vysokoteplotní palivové články bývají považovány za perspektivní z důvodu vyšší tolerance vůči nečistotám v přiváděných reaktantech, a proto se uvažovalo o využití membrány typu Nafion i v tomto typu palivových článků. Kromě nečistot v palivu je využití vyšších teplot žádoucí z hlediska vodního hospodářství palivového článku, protože produkovaná voda článek nezahluje a ve formě vodní páry celé zařízení opouští. Membrána typu Nafion krátkodobé zvýšení teploty toleruje. Nicméně v případě dlouhodobého teplotního namáhání byly pozorovány v produkovaných látkách stopy síranů naznačující destrukci větviček polymerního řetězce. I proto se v současných vysokoteplotních palivových článcích využívají membrány na bázi polybenzimidazolu a příbuzných látek, které teplotní namáhání snášejí daleko lépe.

Je třeba rovněž poznamenat, že k teplotní degradaci dochází i v případě kompletace MEA. Výše zmíněným postupem (hot-pressing) je membrána zahřívána na teplotu nad skelným přechodem. Membrána proniká do katalytických a difúzních vrstev a tvoří tak kompaktnější celek. Nevýhodou je ztráta homogenního charakteru a nevratná strukturální změna. Tento problém bývá často opomíjen a testování membrán probíhá u zcela čistých vzorků. Výsledky takových měření tedy není možné zobecňovat na chování membrány během činnosti palivového článku.

3.4.3 CHEMICKÁ DEGRADACE MEMBRÁNY

Chemická degradace membrány spočívá v narušení struktury polymerního řetězce a bočních větviček působením chemických látek. Membrána v palivovém článku odděluje redukční a oxidační oblast. Chemické reakce vedoucí k tvorbě vody mohou v omezeném množství proběhnout mírně odlišně a výsledkem je vznik molekul peroxidu vodíku. Tato látka pak narušuje strukturu difúzních vrstev a membrány. Působením peroxidu vodíku se snižuje množství tetrafluoru (PTFE - polytetrafluoretylen) v difúzní vrstvě a tato vrstva ztrácí hydrofobní charakter. Pokud je množství tetrafluoru sníženo výrazně, difúzní vrstva neodvádí produkovanou vodu od membrány a katalytické vrstvy. Dochází tak k zaplavení chemicky aktivních ploch a pórů difúzní vrstvy. Palivový článek tak trpí nedostatkem reaktantů, což při konstantním odběru elektrického proudu vede k výraznému namáhání celé MEA. Zhoršení hydrofobicity difúzní vrstvy tedy negativně ovlivňuje i vlastnosti ostatních komponent.

Během činnosti membrány je také vyplavován slabý roztok kyseliny sírové. Z bočních řetězců membrány se uvolňují sulfonové skupiny a tvoří molekuly kyseliny sírové. Kyselina opět reaguje s PTFE v difúzní vrstvě a její vliv na hydrofobicitu můžeme hodnotit jako negativní. Kyselina rovněž reaguje s částicemi platiny v katalytické vrstvě a tuto vrstvu ochuzuje. Výsledkem je krajně nepříznivý vliv na výkonové charakteristiky palivového článku.

Vlastnosti membrány jsou předmětem intenzivního výzkumu. Membrány jsou analyzovány mimo vlastní palivový článek (ex-situ analýza) i během činnosti palivového článku (in-situ analýza). Výzkum je zaměřen na teplotní stabilitu, kdy se sleduje tepelný rozklad membrány při zvyšující se teplotě. Protože hraje teplotní stabilita důležitou roli při využití membrány ve vysokoteplotních palivových článcích, hledají se materiály odolávající těmto vysokým teplotám. Jako perspektivní se jeví využití membrán na bázi polyvinylalkoholu. Tyto membrány dosahují výborné teplotní stability a vysokého elektrického odporu. Jejich protonová vodivost je však horší než v případě membrány typu Nafion.

Možností charakterizace membrány je využití dalších standardních metod termické analýzy. Jedná se především o kalorimetrická měření, která mohou poskytnout informaci o skelném přechodu a dalších fázových přeměnách. Dále se hojně využívají i měření reologická, která úzce souvisí s výzkumem mechanických vlastností. Právě mechanické vlastnosti není možné opomíjet. Z výsledků měření mechanických vlastností můžeme uvažovat odolnost membrány vůči tlaku přiváděných reaktantů. Dále je třeba sledovat změnu rozměrů membrány během jímání vody. Protože membrána zvětšuje své rozměry v důsledku bobtnání, dochází během činnosti palivového článku ke vzniku mechanického napětí, které může v důsledku vést až k vytvoření trhliny.

Elektrické vlastnosti membrány mohou být sledovány mimo palivový článek v závislosti na teplotě či vlhkosti. Těmito testy je prostředí uvnitř palivového článku do značné míry úspěšně simulováno. K měření elektrických vlastností je využíváno běžných metod elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS).

EIS je využívána i v případě in-situ analýz. Výsledkem měření je impedanční spektrum, které je dále analyzováno numerickými metodami. Pro naměřená data se tvoří ekvivalentní okruh, který charakterizuje jednotlivé části MEA. Jednotlivé části impedančního spektra se tímto okruhem ztotožní s elektrickými vlastnostmi dílčích komponent MEA. Ze změny elektrických vlastností komponent během měření je možné uvažovat stupeň degradace.

Mezi další diagnostické metody patří měření specifického povrchu (BET) či nasákavost vůči vodní páře resp. parám rozpouštědel. Tato měření umožňují blíže určit vlastnosti materiálu a jejich změn při řízené umělé degradaci. Zkoumá se obvykle vliv peroxidu vodíku či kyseliny sírové a kyseliny peroxosírové. Díky naměřeným údajům je umožněno komplexnější pochopení vlivu degradace na jednotlivé komponenty.

Povrch membrán a jejich struktura v řezu je zkoumána mikroskopicky. Využívají se metody elektronové mikroskopie (SEM i TEM). Samozřejmě je i využití optických mikroskopů. Velmi zajímavou informaci může poskytnout měření maloúhlovým či širokoúhlovým rozptylem (SAXS/WAXS). Z dalších metod je vhodné zmínit například měření infračervenou spektroskopií či rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií. Tyto metody však neposkytují informaci o morfologii povrchu, nýbrž jsou zaměřeny na detekci látek obsažených v materiálu (například PTFE).

Pro in-situ analýzy se využívají především testovací stanice. Tyto přístroje umožňují provádět experimentální výzkum palivových článků během přesně stanovených provozních podmínek. Měření je obvykle prováděno při konstantním odběru elektrického proudu, kdy se například studuje vliv teploty či relativní vlhkosti reaktantů na produkovaný výkon. Hlavním výkonovým parametrem je v tomto případě voltampérová křivka (častěji se používá označení *polarizační křivka*) viz obr.4 strana 11 tohoto textu.

4 MĚŘENÍ FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ KOMPONENT VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

4.1 INVERZNÍ PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE

Inverzní chromatografie je fyzikální metoda používaná při analýze povrchů pevných látek. Je velice citlivou a univerzální metodou. Plyn je vstříkván do kolony tyčového tvaru, ve které se nachází známý pevný vzorek. Během experimentu je pulz nebo konstantní koncentrace známého plynu vstříknuta do kolony a pomocí FID detektoru (detektor plamenově ionizační) měřen retenční čas tohoto plynu.

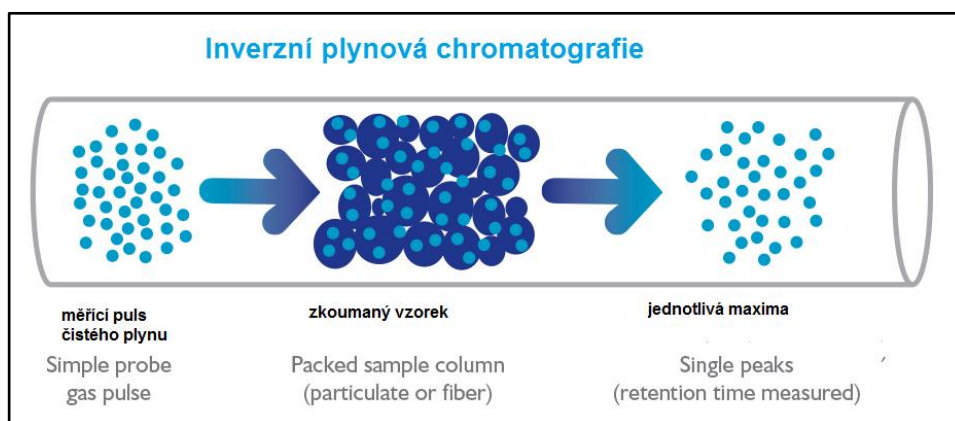
IGC je inverzní podobou klasické plynové chromatografie. V IGC je kolona naplněna „neznámým“ (zkoumaným) pevným vzorkem a parami o známém složení (molekulární sondy), které jsou dávkovány do proudu nosného plynu.

Molekulární sondy interagují s pevným vzorkem a jsou eluovány nosným plynem. Jejich retence je sledována pomocí odezvy detektoru plynového chromatografu. To umožňuje určit retenční objem a rozdělovací koeficient pro interakci g-s. Z těchto primárních dat lze určit řadu fyzikálně chemických charakteristik pevné látky, jako např. povrchovou energii, aciditu nebo bazicitu povrchu, difúzní kinetiku, parametry rozpustnosti, heterogenitu povrchu, teplotu fázového přechodu.

Na základě změn retenčního času s typem plynu, velikosti jeho molekul, koncentrace plynu, teploty kolony nebo vlhkosti lze odečíst různé parametry.

Mezi tyto parametry patří:

- povrchová energie
- interakce kyselin a zásad
- morfologické a fázové změny
- adsorpční termodynamické údaje: entalpii, entropii a Gibbsovu energii
- porovnání adsorpčních jevů na povrchových plochách
- reakce v plynné fázi
- porozita povrchu nebo látky
- rozpustnost, difuzivita a permeabilita

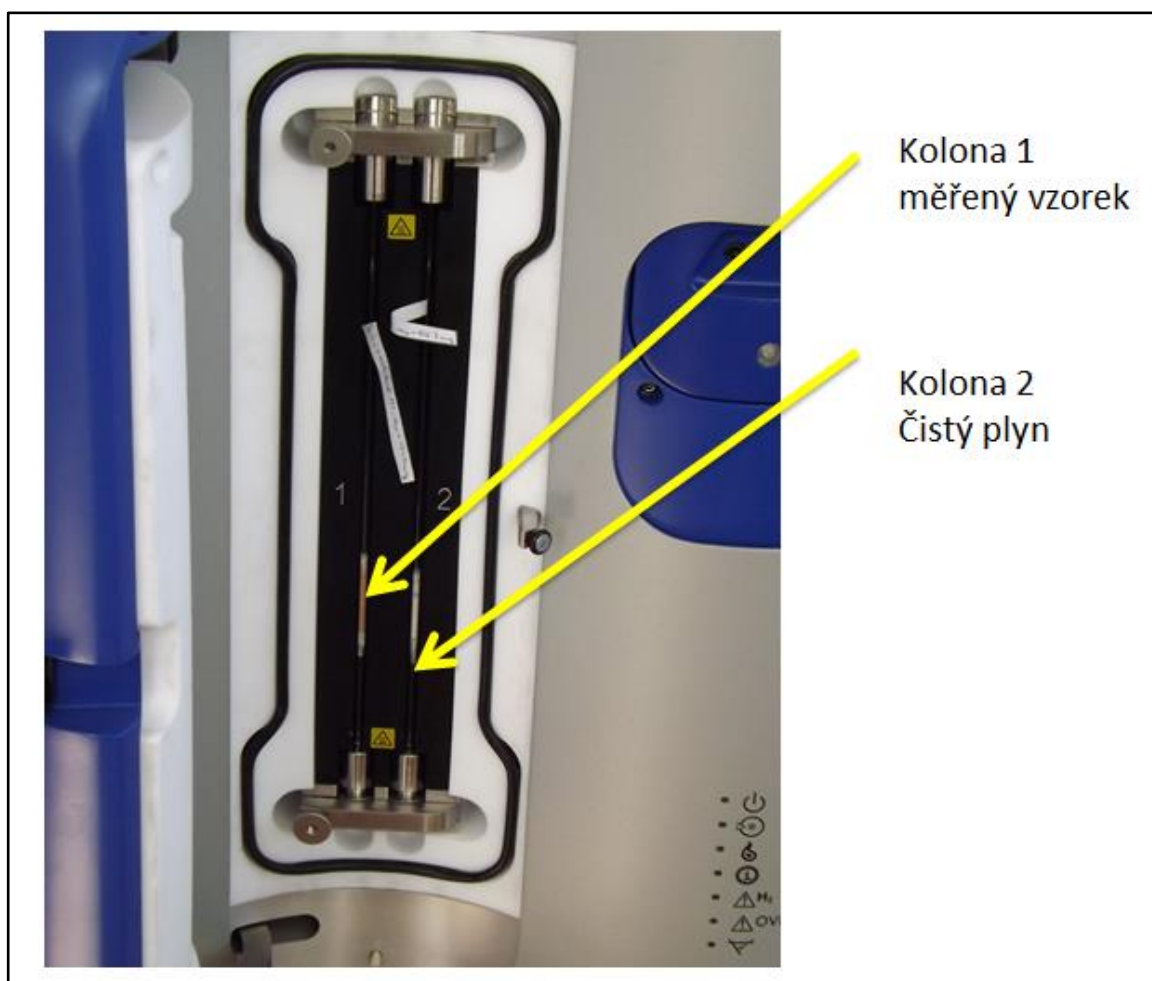


Obrázek 33 Princip inverzní plynové chromatografie [9].

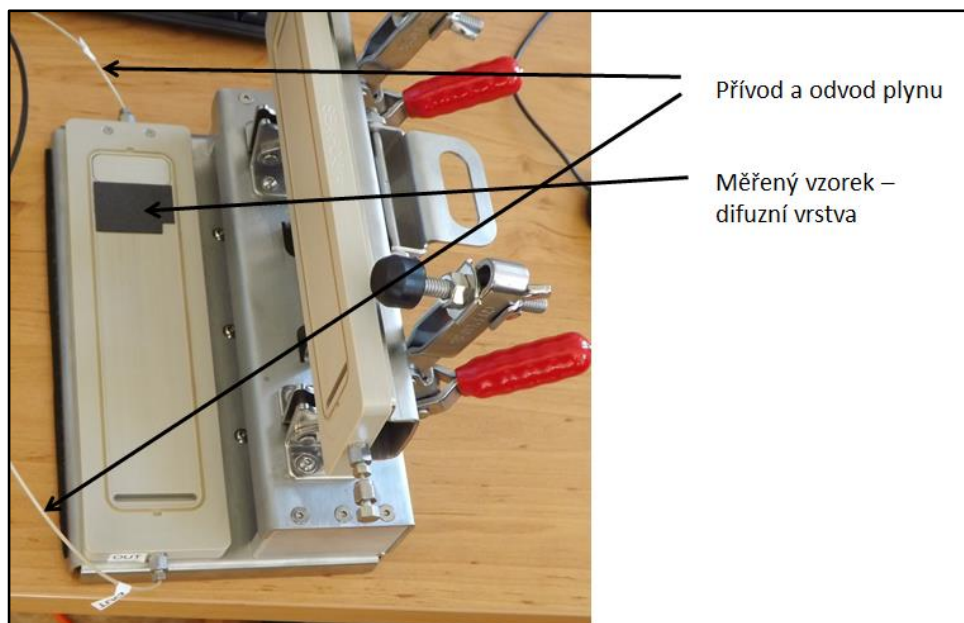
4.1.1 POPIS PŘÍSTROJE K MĚŘENÍ IGC-SEA

Přístroj k měření inverzní plynové chromatografii IGC SEA je ideálním zařízením pro charakterizaci povrchových a sorpčních vlastností prášků, vláken, filmů a to bez nutnosti ošetření materiálu před měřením. Disponuje 12 zásobníky pro použití široké škály plynů. Jsou zde dvě nezávislé kolony se samostatnou temperací a to v rozmezí teplot 15 až 150 °C se stabilitou teploty v měřící komoře $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Vzhledem k tomu, že v rámci této práce bylo prováděno měření vzorků difúzní vrstvy, bylo potřeba upravit měřící sondu tak, aby bylo možné měřit plochý vzorek materiálu. Upravená měřící cela je na obr. 35.



Obrázek 34 IGC SEA - detail uložení měřených vzorků



Obrázek 35 Upravená měřící cela – externí

4.1.2 MĚŘENÍ VZORKŮ POMOCÍ IGC SEA

Nejprve byly připraveny vzorky difuzní vrstvy Sigracet 24BC a 34BC (SGL Group) – čistý, degradovaný v 1M H_2O_2 a degradovaný v 1M H_2SO_4 (oba degradované vzorky byly ponořeny do rozpouštědla po dobu 24h za teploty 80 °C). Po vyjmutí z lázně byly vzorky ponořeny do deionizované vody a následně 24 hodin sušeny.

Měření specifického povrchu (BET)

Specifický povrch materiálu difuzní vrstvy je významným parametrem, který může ovlivňovat reakci v palivovém článku. Měření vycházelo z předpokladu, že degradací se specifický povrch snižuje a tato pracovní hypotéza byla předmětem měření. Při měření specifického povrchu byla použita inverzní plynová chromatografie IGC SEA (Surface Measurement Systems) Při použití adsorpce známého množství plynu (v našem případě páry oktanu) na povrchu vzorku. Použita byla externí cela, do které byl vložen vzorek difuzní vrstvy.

Teoretické předpoklady výsledků měření

Výsledkem měření jsou grafy závislosti množství adsorbovaného plynu za rovnovážného tlaku. Teoretickým východiskem je Langmuirova adsorční izoterma. [15]

Tato vychází z předpokladu, že:

- vytváří se jen jedna vrstva molekul (vzhledem k tomu, že Langmuirova izoterma popisuje mono vrstvou adsorpci, je zvlášť vhodná pro chemisorpci
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu,
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují

Matematicky lze vyjádřit tento graf (viz obr. 36) ve tvaru [15]

$$a = a_n \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \text{ nebo } \frac{p}{a} = \frac{1}{b \cdot a_m} + \frac{p}{a_m},$$

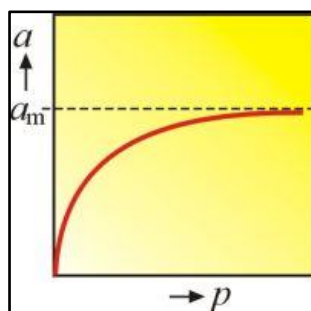
kde

A - je množství adsorbovaného plynu za rovnovážného tlaku p ,

b – konstanta pouze funkcí teploty

a_m – konstanta udávající potřebné množství adsorbovaného plynu k úplnému pokrytí povrchu mono vrstvou

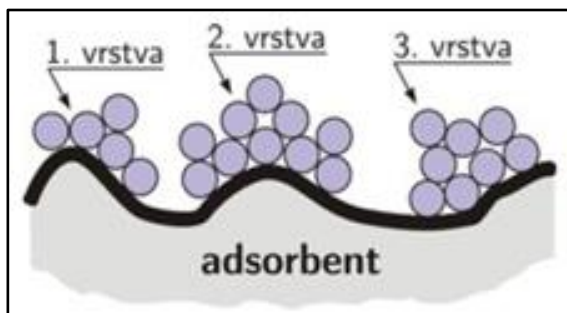
Výsledkem je následující graf



Obrázek 36 Tvar Langmuirovy izotermy [10].

4.2 ADSORPČNÍ IZOTERMA BET

Langmuirovu adsorční izoterma – teorii rozšířili Brunauer, Emmet a Teller (odtud zkratka BET) pro adsorpci plynů na tuhých adsorbentech na vícevrstvou fyzikální adsorpci. Na rozdíl od předchozí teorie předpokládá vytváření dalších vrstev na již adsorbované vrstvě působením mezimolekulárních sil.



Obrázek 37 Vícevrstevnatá adsorbce[10]

Adsorpce je dána konstantou C , která je dána vztahem [15]:

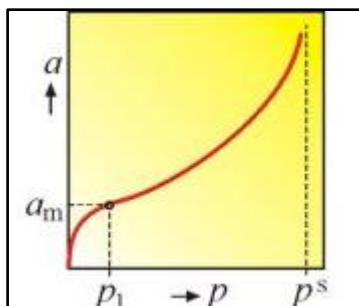
$$C = \exp\left(-\frac{q_a - q_k}{RT}\right),$$

kde

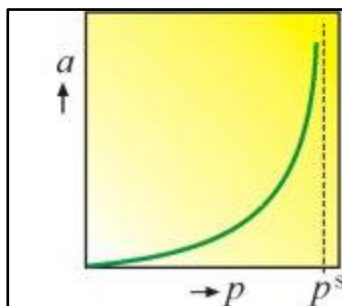
q_a - je adsorpční teplo

q_k - je kondenzační teplo.

Jestliže $C > 1$, proběhne napřed adsorpce v první vrstvě a pak teprve dochází k adsorpci v druhé a dalších vrstvách a izoterma má průběh podle obr. 38. Jestliže je $C < 1$, nevytváří se monomolekulární film, ale vícevrstvé ostrůvky; průběh adsorpční izotermy ukazuje část obr. 39 (vyskytuje se zřídka).



Obrázek 38 BET izoterma pro $|q_a| > |q_k|$ ($C > 1$) [10]



Obrázek 39 BET izoterma pro $|q_a| < |q_k|$ ($C < 1$) [10]

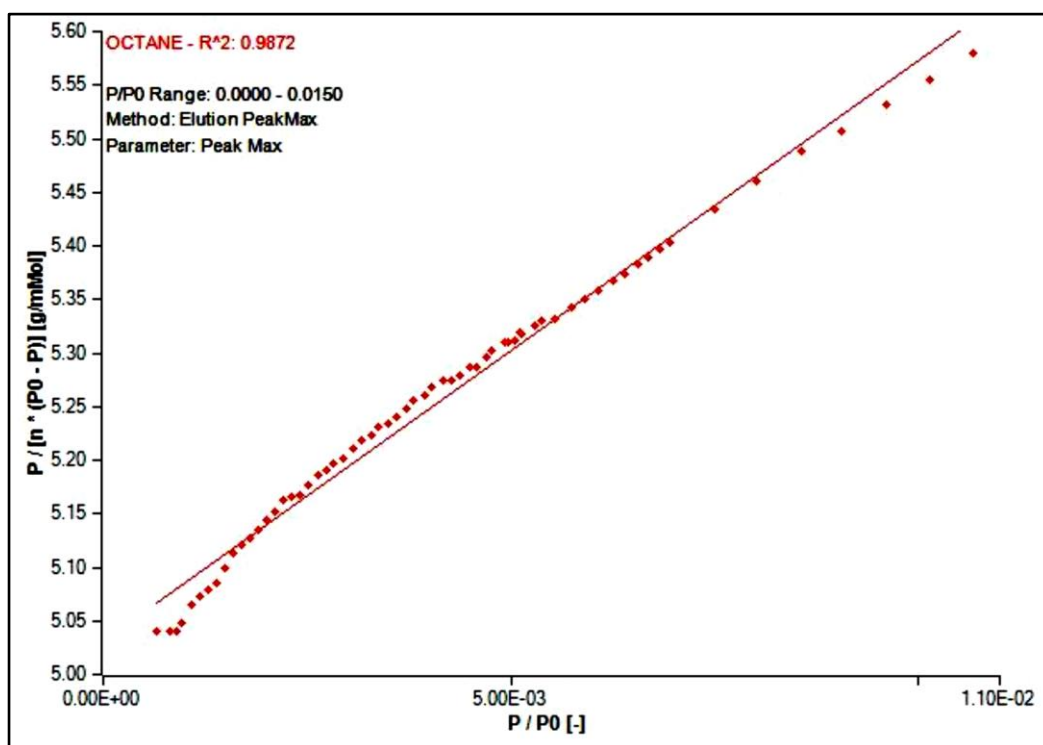
Pro omezený počet vrstev vypadá tvar rovnice BET [15]:

$$a = a_m \cdot \frac{c \cdot p_{rel}}{1 - p_{rel}} \cdot \left(\frac{1 - (n+1) \cdot p_{rel}^n + n p_{rel}^{n-1}}{1 + (C-1) \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel}^n} \right),$$

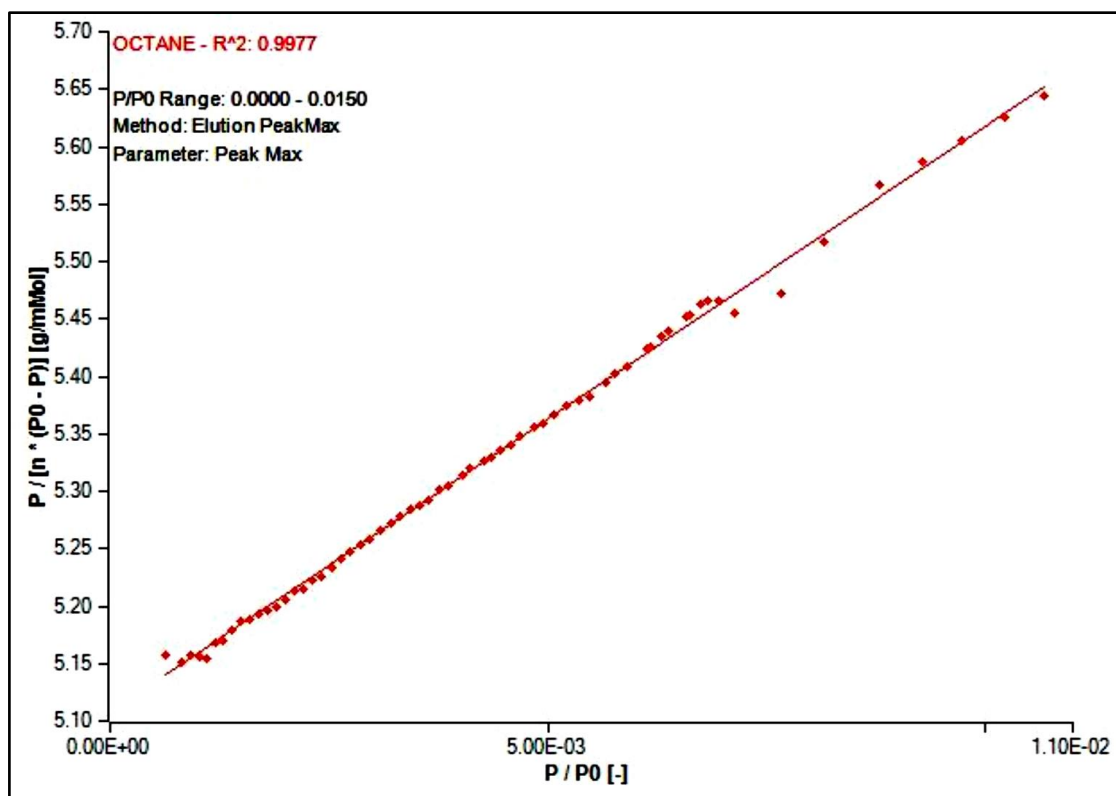
kde n je počet vrstev, které se mohou adsorbovat na jedné straně póru mikroporézního adsorbentu, než dojde k setkání s vrstvou adsorbovanou na protilehlé stěně.

Izoterma BET je vhodná pro vyjádření vícevrstvé fyzikální adsorpce. Stanovení plochy povrchu tuhých adsorbentů pomocí izotermy BET (z hodnoty konstanty a_m) je považováno za standardní metodu.

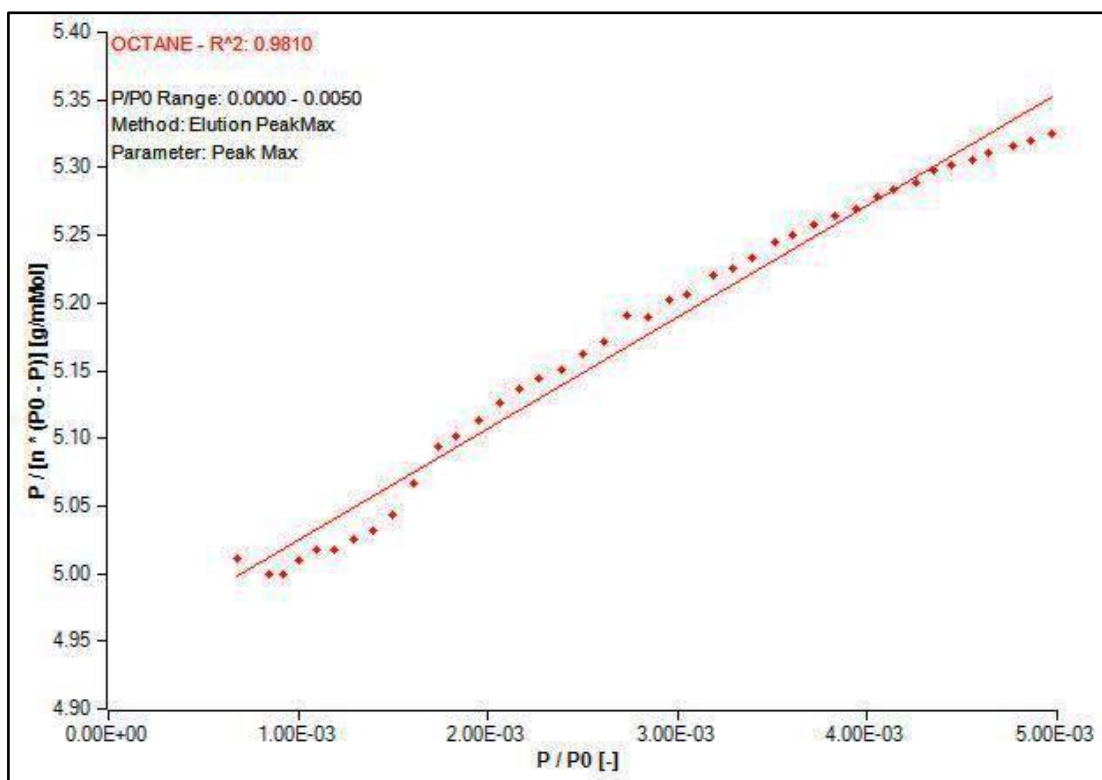
4.2.1 VLASTNÍ MĚŘENÍ A NAMĚŘENÉ HODNOTY



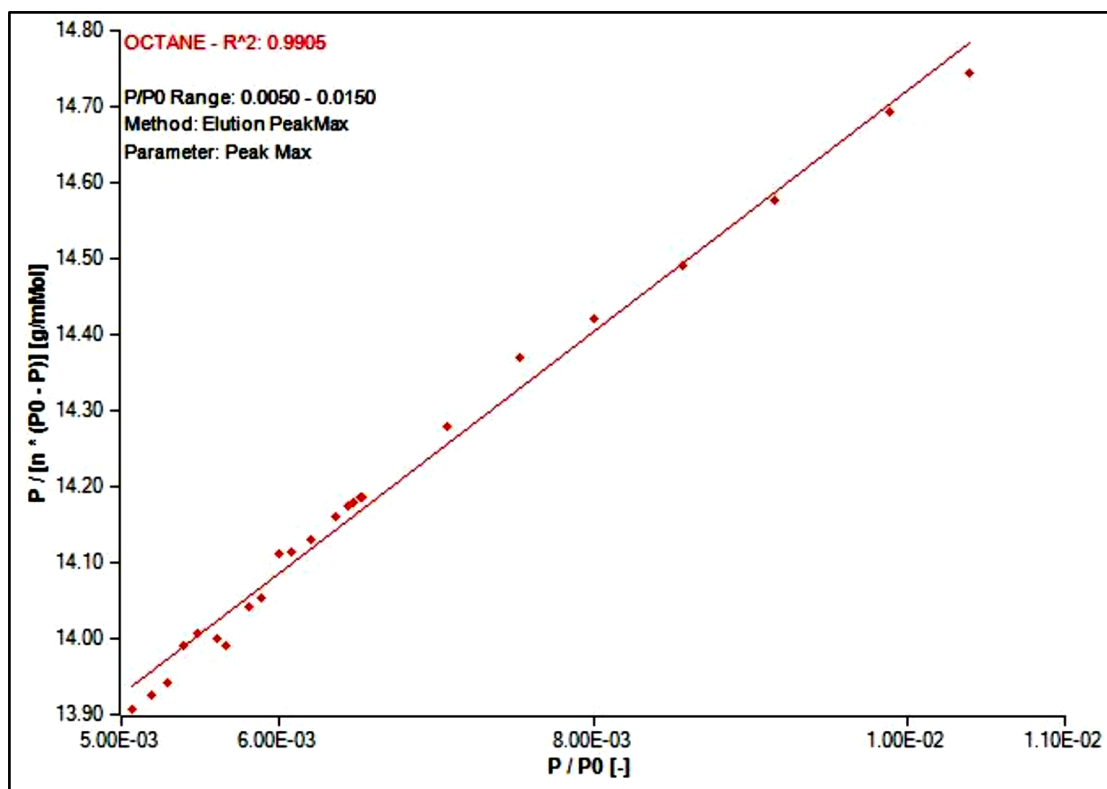
Obrázek 40 Sigracet 24BC čistý



Obrázek 41 Sigracet 24BC čistý MPL vzhůru



Obrázek 42 Sigracet 24BC degradovaný kyselinou sírovou



Obrázek 43 Sigracet 24BC degradovaný kyselinou sírovou MPL vzhůru

Tabulka 2 Přehled hodnot sorpčního prostoru podle BET

Popis vzorku	Sorpční konstanta	Kapacita jedné vrstvy [mMol/g]	Velikost sorpčního prostoru podle BET [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
Sigracet 24BC	11.7371	0.0169	6.4235
Sigracet BC24 MPLup	10.9985	0.0178	6.7541
Sigracet BC24 H ₂ SO ₄	17.7137	0.0114	4.3342
Sigracet BC24 H ₂ SO ₄ MPLup	13.1429	0.0058	2.1989

4.3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

4.3.1 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE-EIS

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS; Electrochemical Impedance Spectroscopy) je metoda, kdy se na pracovní elektrodu vkládá konstantní potenciál se superponovaným střídavým napětím o určité amplitudě (nejčastěji v rozsahu 5–10mV) a měří se střídavá složka proudové odezvy.

Potenciál je buď zvolen, nebo se měří při potenciálu nezatíženého obvodu (OCP; Open Circuit Potential), což je vlastní potenciál proudově nezatížené (nezapojené) elektrody.

Frekvence střídavého napětí se při měření mění s časem. Obvykle se měří od vyšších frekvencí k nižším, protože některé systémy jsou omezeně stabilní (vyšší frekvence se měří podstatně rychleji). Používané frekvence se pohybují od 20 MHz do 0,1 Hz a pro měření se obvykle používá potenciostat v dvuelektrodevém zapojení.

4.3.2 ZPŮSOB INTERPRETACE DAT

Na elektrodu je přivedeno napětí a následně měřena proudová odezva. Podle Ohmova zákona je vlastně měřen odpor systému. Protože je při měření používáno střídavé napětí, je odpor systému frekvenčně závislý a je označován pojmem impedance. Impedance se vyjadřuje pomocí komplexních čísel a má tedy dvě složky, reálnou a imaginární část, které jsou závislé na frekvenci. [17]

Fyzikální interpretace indukčnosti je nejednoznačná a v odborné literatuře se objevuje zřídka. V odborné literatuře je tato impedance označována jako Warburgova či Gerisherova impedance a člen konstantního fázového posunu (CPE; Constant Phase Element) jako Finite Warburg. [17]

Jejich fyzikální interpretace vychází z řešení Fickových zákonů pro konkrétní geometrii povrchu, z kinetických rovnic popisujících elektrochemické reakce na fázovém rozhraní a z termodynamických heterogenních rovňovah. Warburgova impedance popisuje difuzí řízené procesy. [17]

Konstantní fázový prvek, neboli CPE, je obvodový prvek modelující chování dvojrstvy, která slouží jako nedokonalý kondenzátor. Často se pomocí CPE, nahrazují kondenzátory, a to z důvodu nelineárního rozmístění v systému. CPE, představuje v závislosti na konkrétním systému buď nerovnost povrchu elektrody, případně popisuje chování systémů, kde se mění elektrochemická aktivita napříč elektrodou. [17]

4.3.3 ZPŮSOB ZOBRAZENÍ DAT

Vydělením vkládaného napětí vzorkovaným proudem či vzorkovaného napětí vkládaným proudem při galvanostatické EIS je získána impedance Z (s reálnou a imaginární složkou), jež lze přepočítat na fázový posun θ (ztrátový úhel)

$$\tan \theta = \text{Im} / \text{Re}$$

a absolutní hodnotu impedance (magnitude) $|Z|$

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$$

kde Re znamená reálnou část impedance a Im imaginární část impedance.

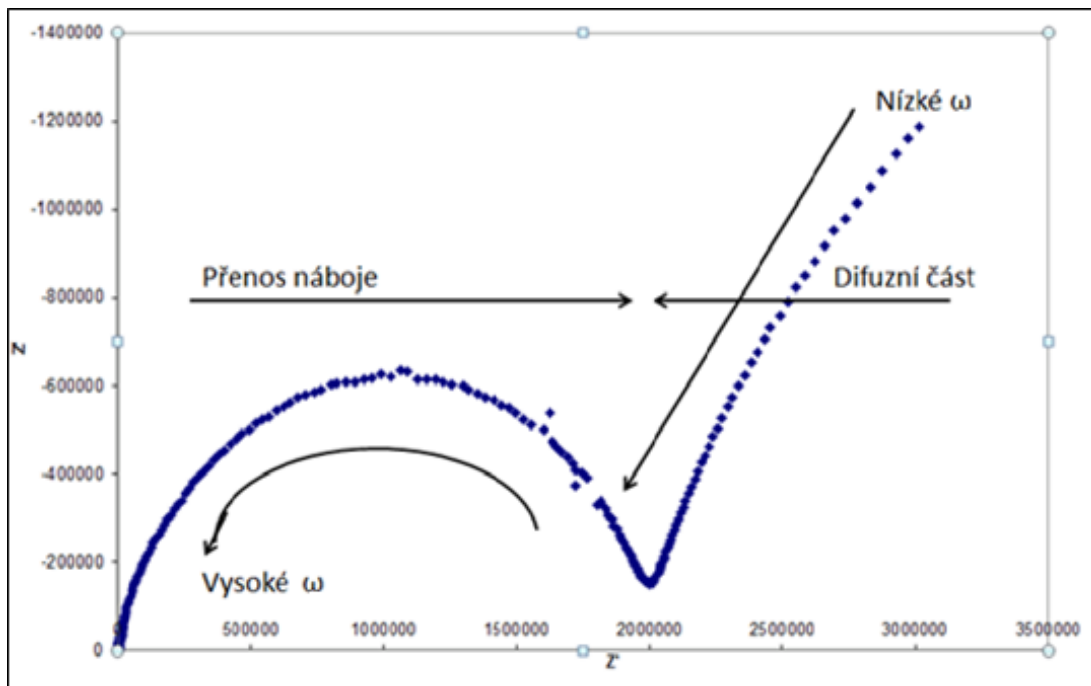
Potřeba zobrazit závislost tří veličin zároveň, a to frekvence, fázového posunu a absolutní hodnoty impedance, vede k existenci několika komplementárních zobrazení, z nichž každé zdůrazňuje (vyzdvihuje) jiný rys systému. Nejpoužívanějšími jsou tzv. Nyquistův graf (obr. 44) a Bodeho graf (obr. 45).

U Nyquistova grafu vynášíme imaginární složku impedance proti její reálné složce. Graf tedy explicitně neobsahuje nezávislou proměnnou – frekvenci.

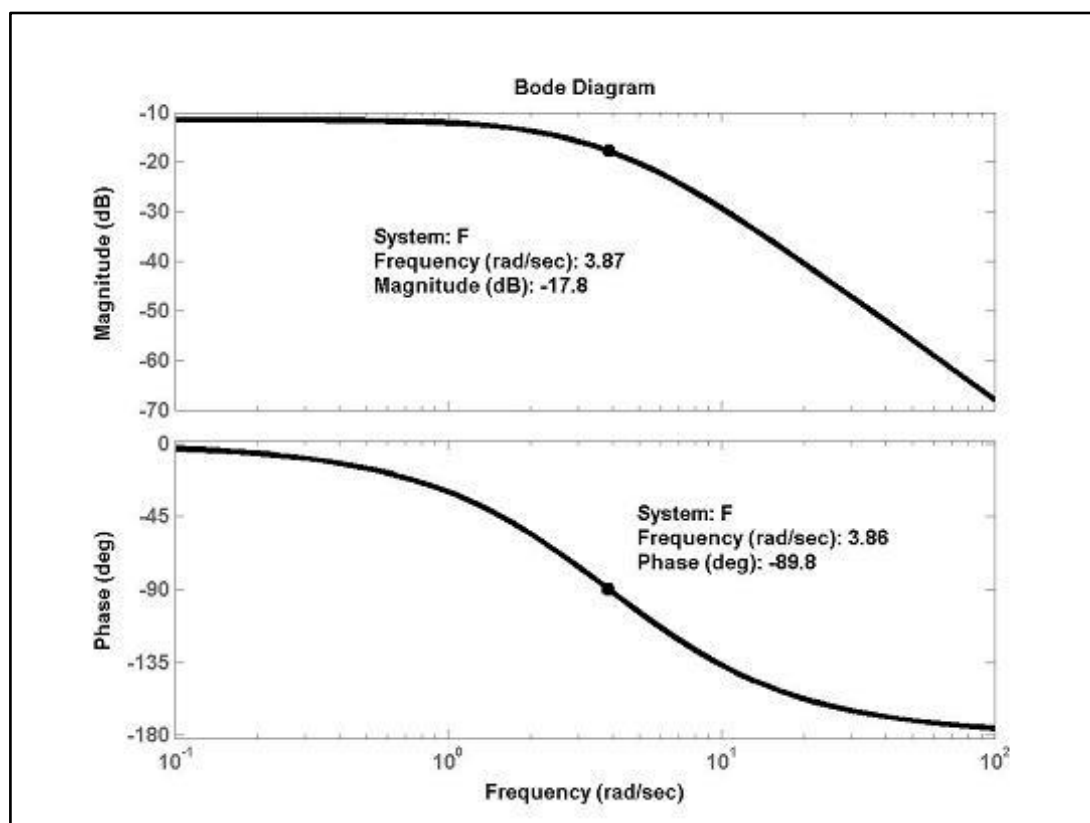
Na obr. 44 je znázorněn Nyquistův diagram, který se skládá ze dvou částí. První část má tvar půlkruhu a popisuje přenos náboje přes dvojvrstvu. Tato část je pozorovatelná na vysokých frekvencích.

Druhá část má tvar přímky a popisuje kapacitní charakter látky a pozorujeme ji na nižších frekvencích. Pokud je na diagramu z větší části zastoupena přímková část, znamená to, že k přenosu náboje dochází rychleji. Naopak, pokud je z větší části v diagramu zastoupena půlkruhovitá část, k přenosu náboje dochází pomaleji. To může například nastat například u málo vodivých roztoků

V případě Bodeho grafu je vynášena absolutní hodnota impedance proti frekvenci, která je vynášena v logaritmickém měřítku nebo se vynáší fázový posun proti frekvenci. Vše se znázorní buď do jednoho grafu s dvěma vertikálními osami, nebo do dvou samostatných grafů.



Obrázek 44 Nyquistův graf



Obrázek 45 Bodeho graf

4.3.4 MĚŘICÍ PŘÍSTROJ:

EIS- elektrochemická impedanční spektroskopie

Zařízení se skládá z potenciostatu, galvanostatu a frekvenčního analyzátoru. Přístroj umožňuje určení vodivosti iontově vodivých membrán pomocí měření frekvenční odezvy systému na střídavé napětí.



Obrázek 46 Měřicí přístroj EIS

Technické parametry přístroje

Rozsah stejnosm.(DC) napětí a proudu: $\pm 14,5 \text{ V}$, $\pm 2 \text{ A}$.

Amplituda stříd. (AC) napětí a proudu:

0V až 3 V, 0 mA až 60 mA pro frekv. < 10 MHz;

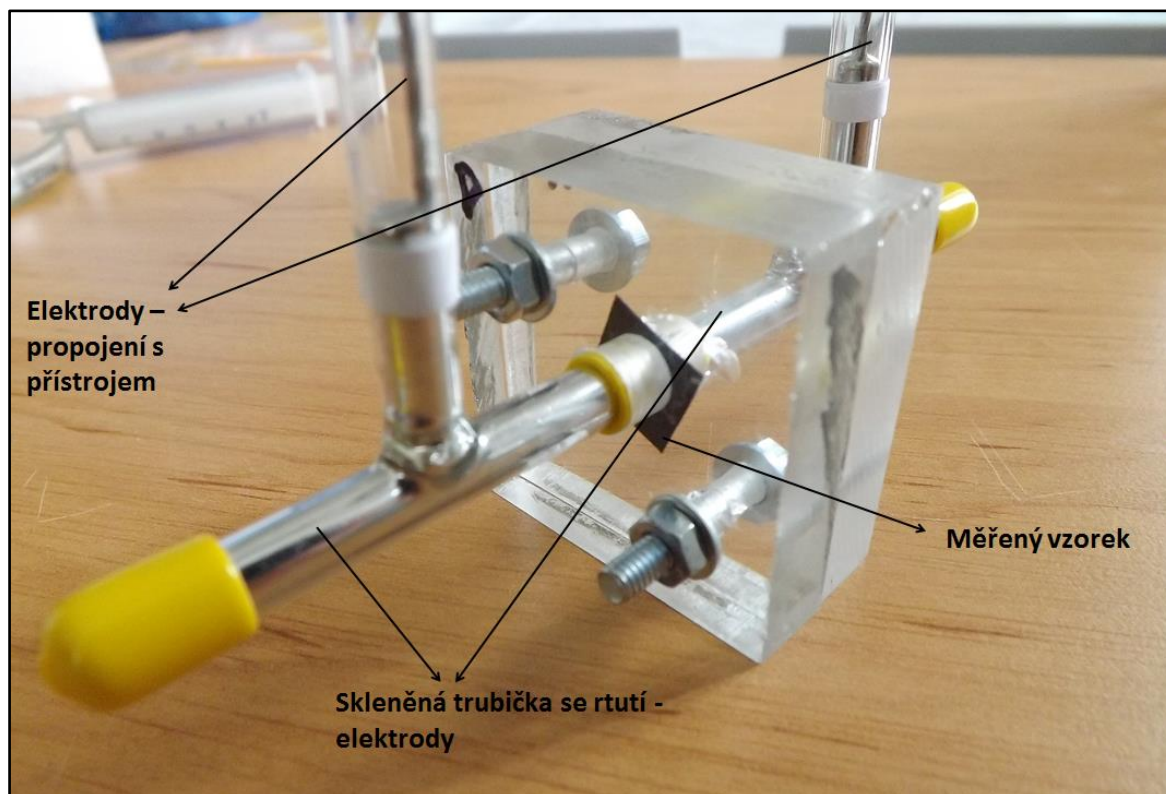
0V až 1 V, 0 mA až 20 mA pro frekv. > 10 MHz.

Frekvenční rozsah: 10 μHz až 32 MHz.

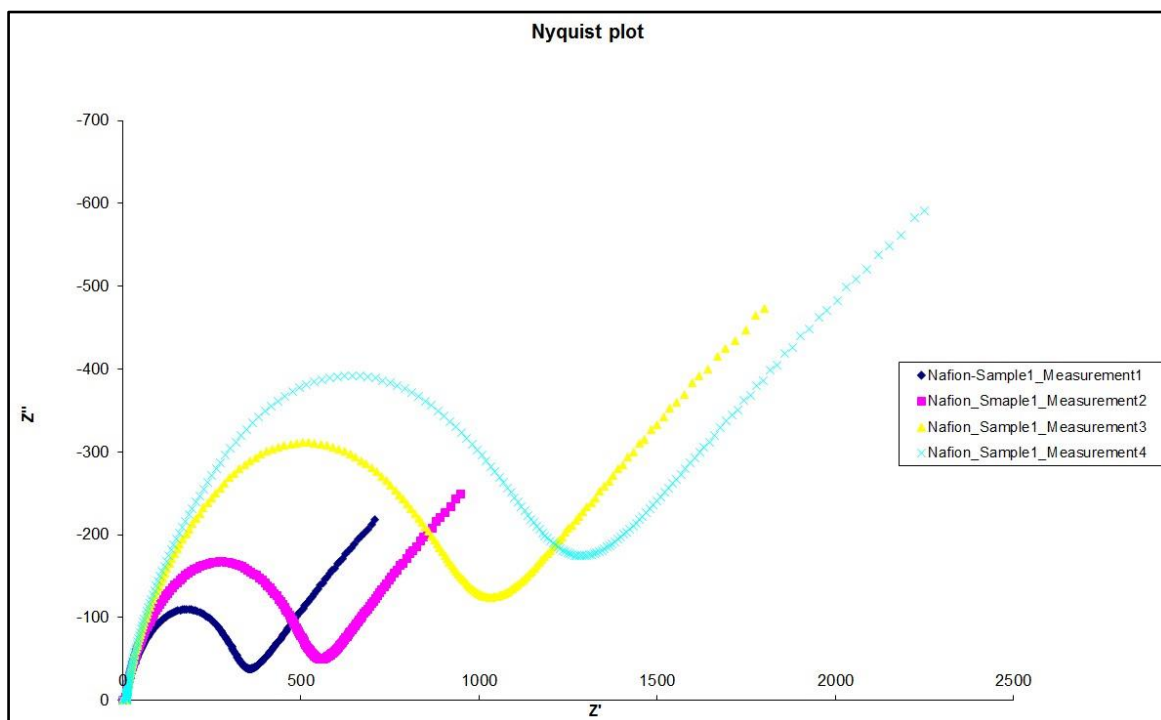
Vyhodnocovací software.

4.3.5 POSTUP MĚŘENÍ A ANALÝZA JEHO SPRÁVNOSTI

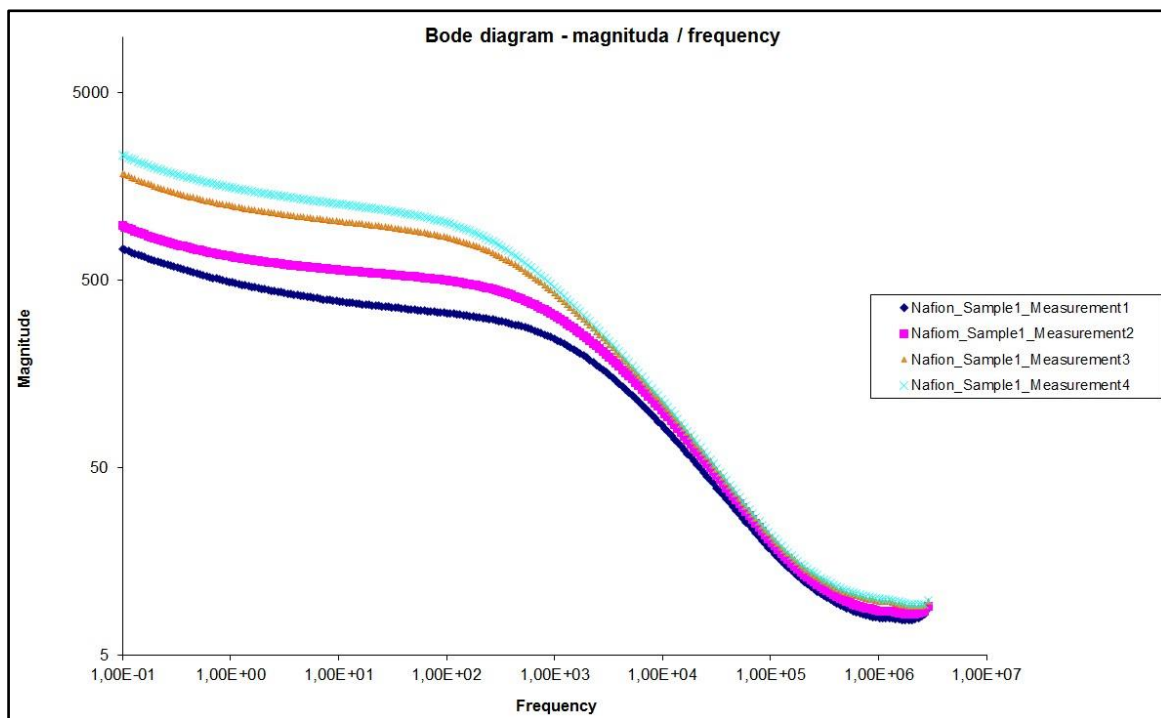
Pro vlastní měření byla zvolena dvouelektrová metoda měření. Jako elektrody byly použity skleněné trubice naplněné rtutí.



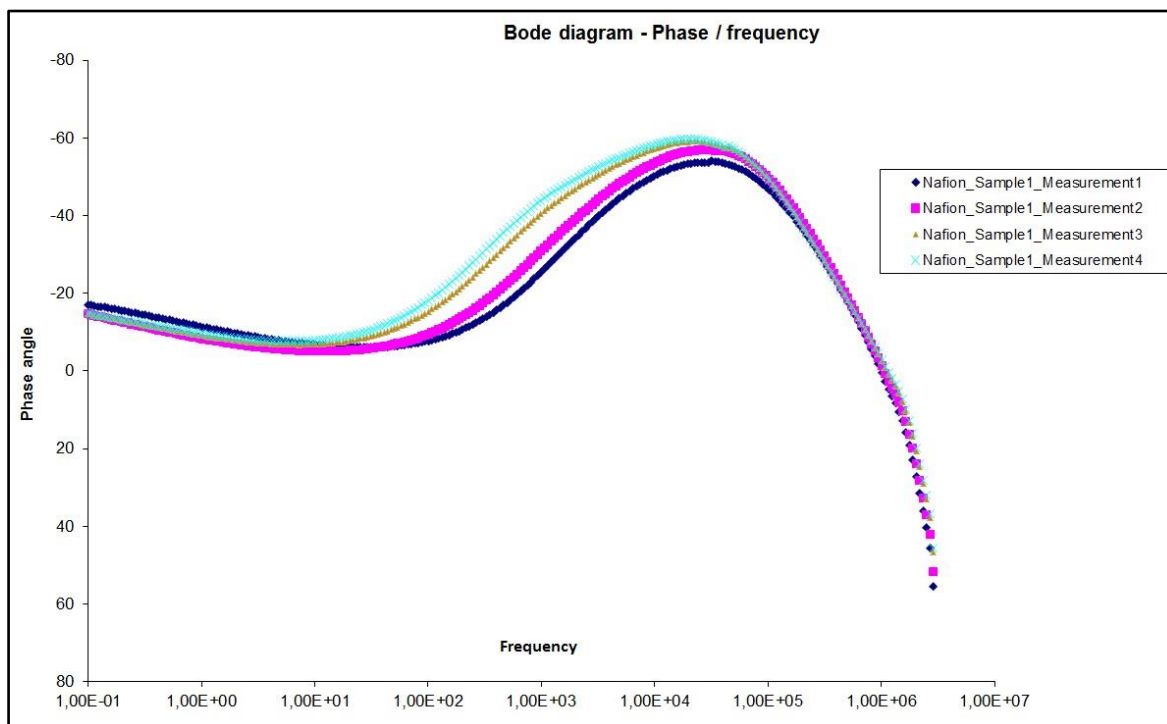
Obrázek 47 Detail měřících elektrod



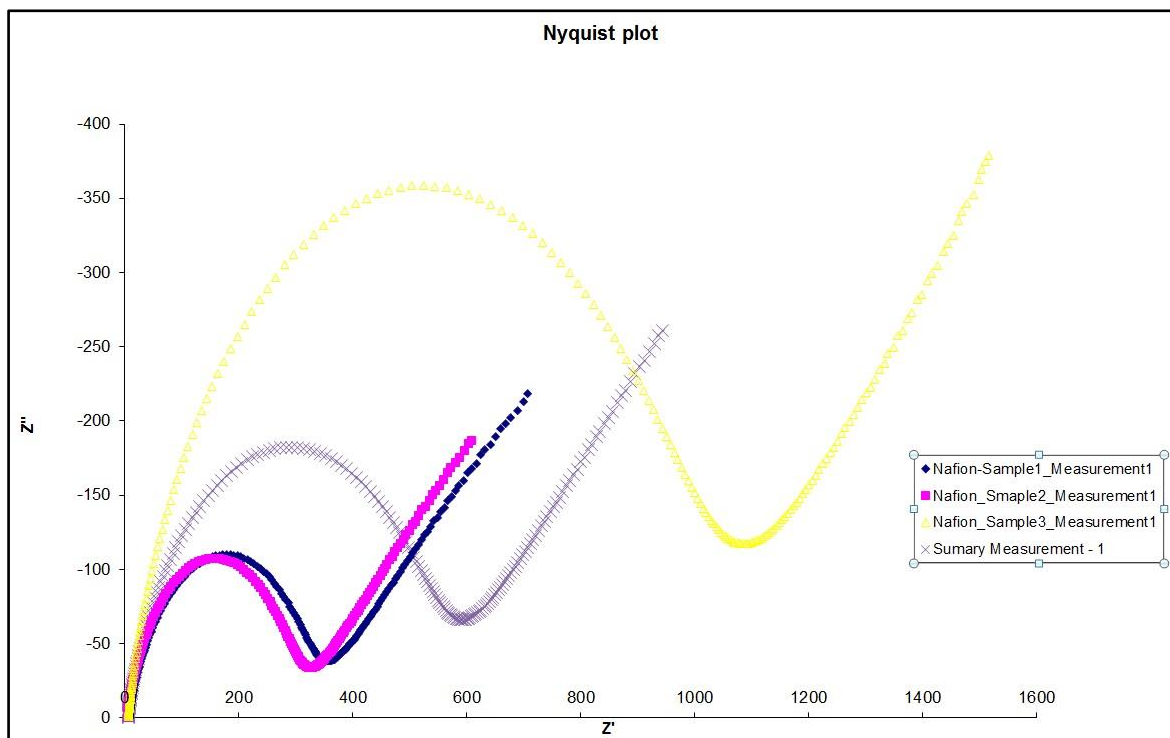
Obrázek 48 Nyquistův diagram - vzorek1 Nafion NR-212



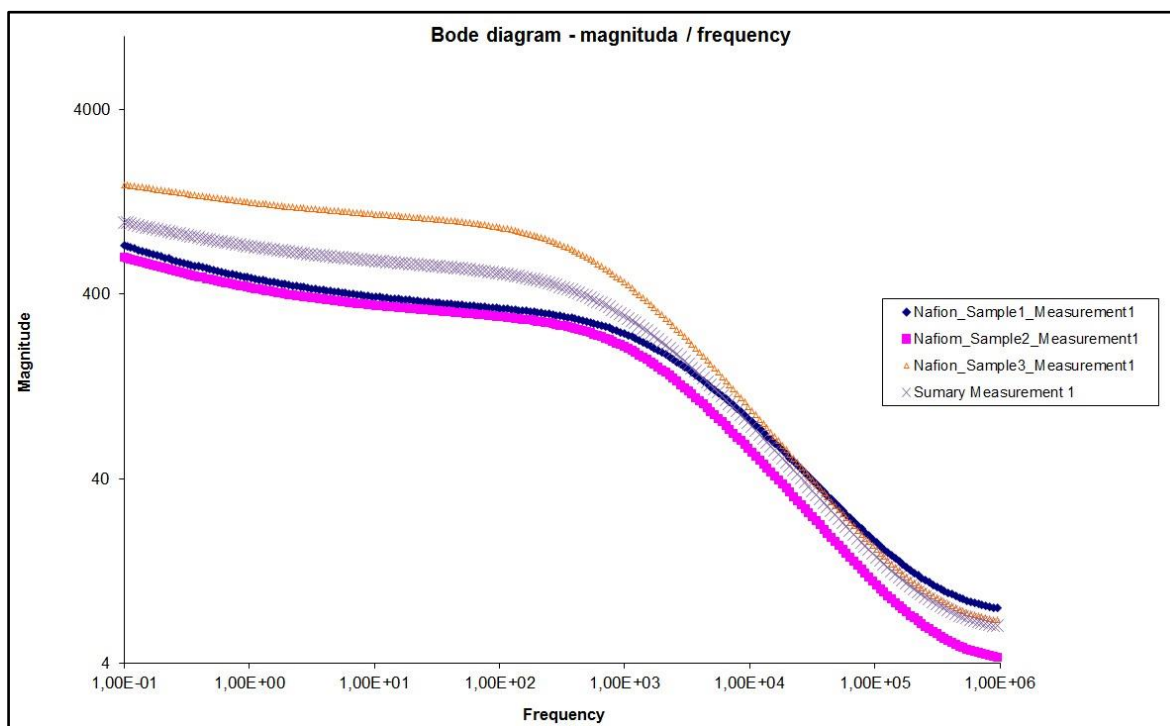
Obrázek 49 Bodeho diagram - vzorek1 Nafion NR-212



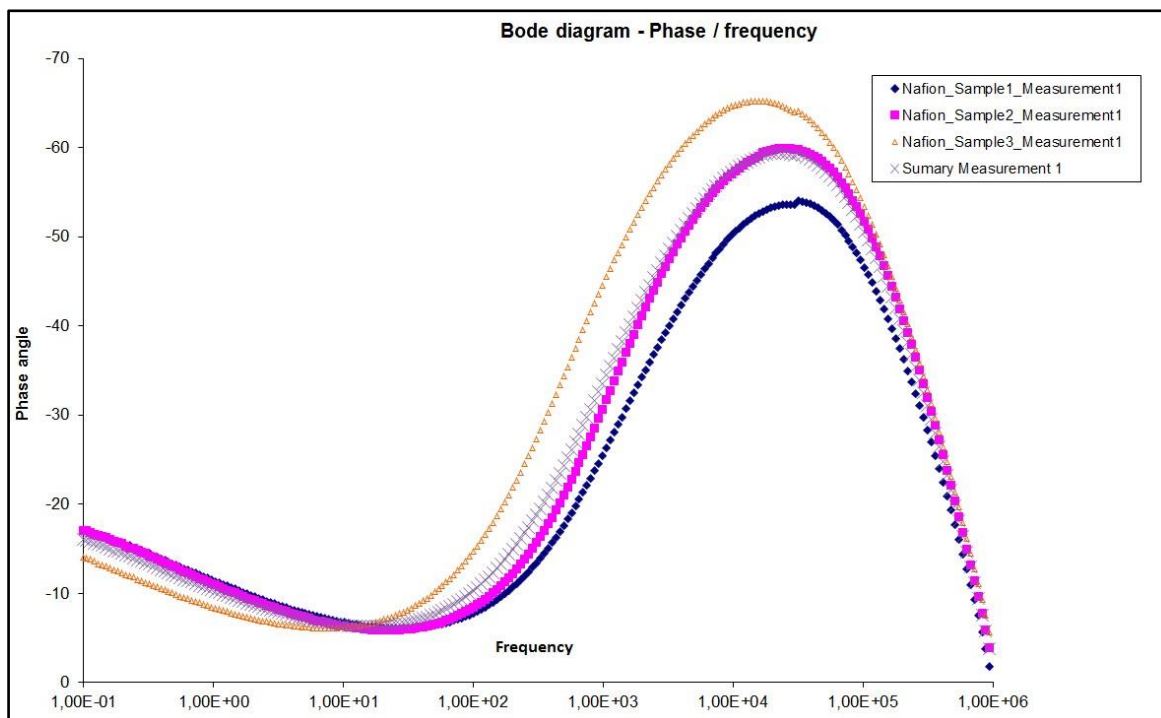
Obrázek 50 Bodeho diagram - vzorek1 Nafion NR-212



Obrázek 51 Nyquistův diagram – měření 1 – všechny vzorky



Obrázek 52 Bodeho diagram – měření 1 – všechny vzorky



Obrázek 53 Bodeho diagram – měření 1 – všechny vzorky

Interpretace grafů:

Na obrázcích č. 48,49 a 50 jsou zaznamenány průběhy čtyř po sobě následujících měření jednoho vzorku materiálu Nafion NR-212. Průběh hodnot odpovídá teoretickým předpokladům. U vysokých hodnot frekvence cca od 16 MHz dochází k náhodným skokovým změnám, které jsou způsobeny přechodovými vlastnostmi konektorů. Tyto hodnoty neovlivňují důležitá data získaná z měření. Palivový článek totiž nebude pracovat v tomto kmitočtovém pásmu.

Z obrázků č. 51 až č. 53 je patrné, že opakovaná měření vykazují stejný průběh i u dalších vzorků č. 2 a č. 3. Tento průběh se opakoval i u opakovaných měření č. 2 až 4 a tak jsou zahrnuty pouze měření číslo 1 pro všechny vzorky a jejich průměrná hodnota.

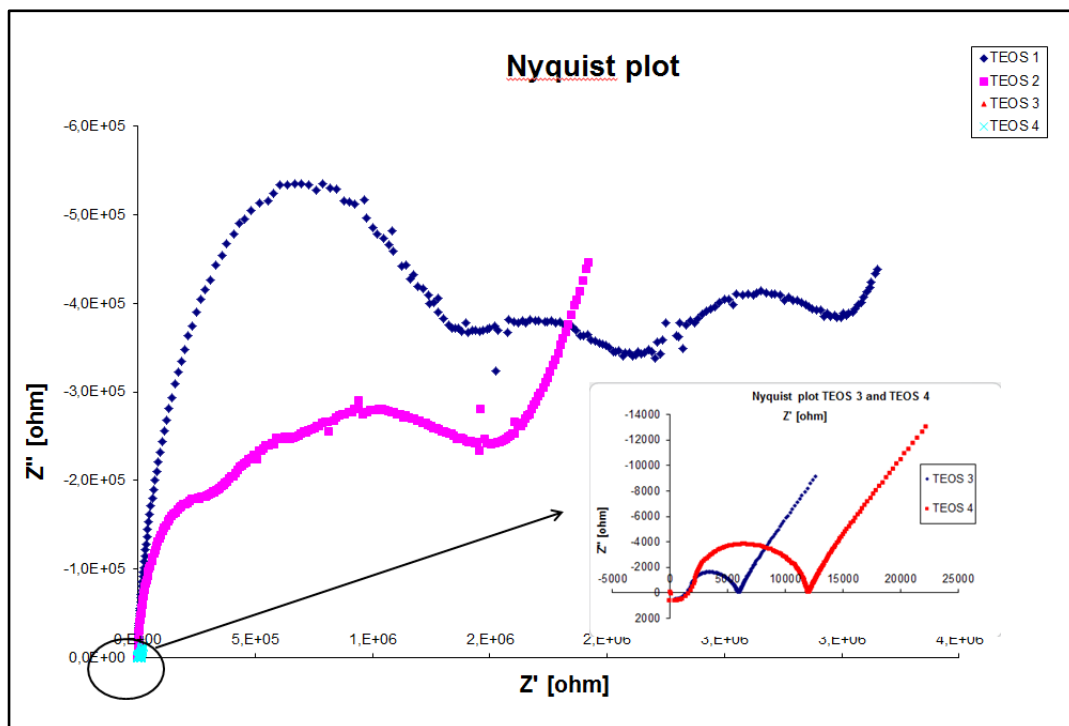
Vyhodnocení

Prvním úkolem bylo na průmyslově vyráběné polymerní membráně s obchodním názvem Nafion ověřit zvolený způsob měření, zejména vyrobené rtuťové elektrody. Z průběhu získaných hodnot a grafů lze konstatovat, že zvolený způsob měření pomocí rtuťových elektrod je vhodný a navržená konstrukce vyhovuje potřebám této práce.

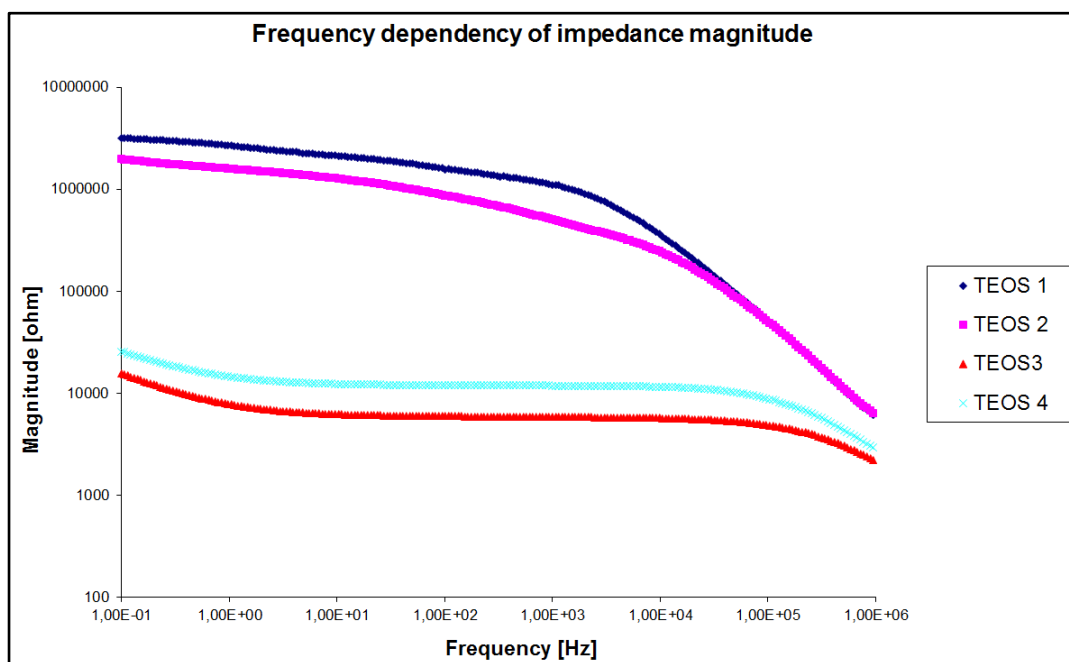
4.3.6 ÚPRAVY NAFION – PVA TEOS, PVA GA JEJICH MĚŘENÍ.

PVA TEOS

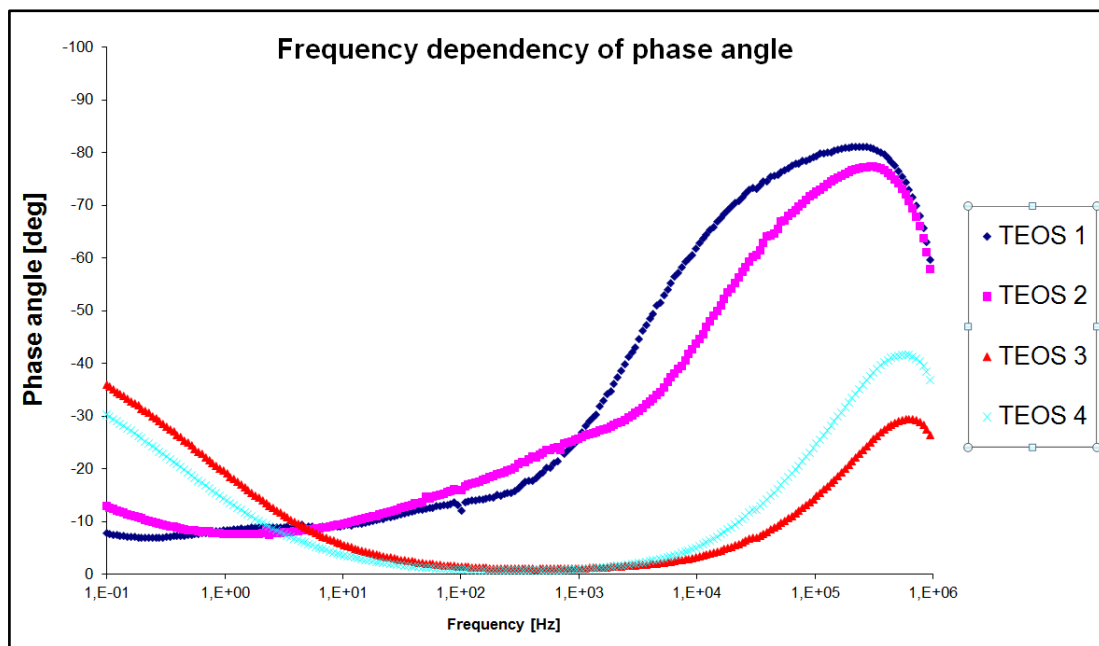
Průmyslově vyráběná polymerní membrána Nafion byla dopována SiO_2 (oxid siřičitý) a takto upravenou membránu jsme označili názvem PVA TEOS. Číslo 1 až 4 za uvedeným názvem udává délku prováděné operace. Čím větší číslo, tím déle byla membrána dopována, a na takto upravené membráně zůstala větší vrstva tetramethylorthosilicátu.



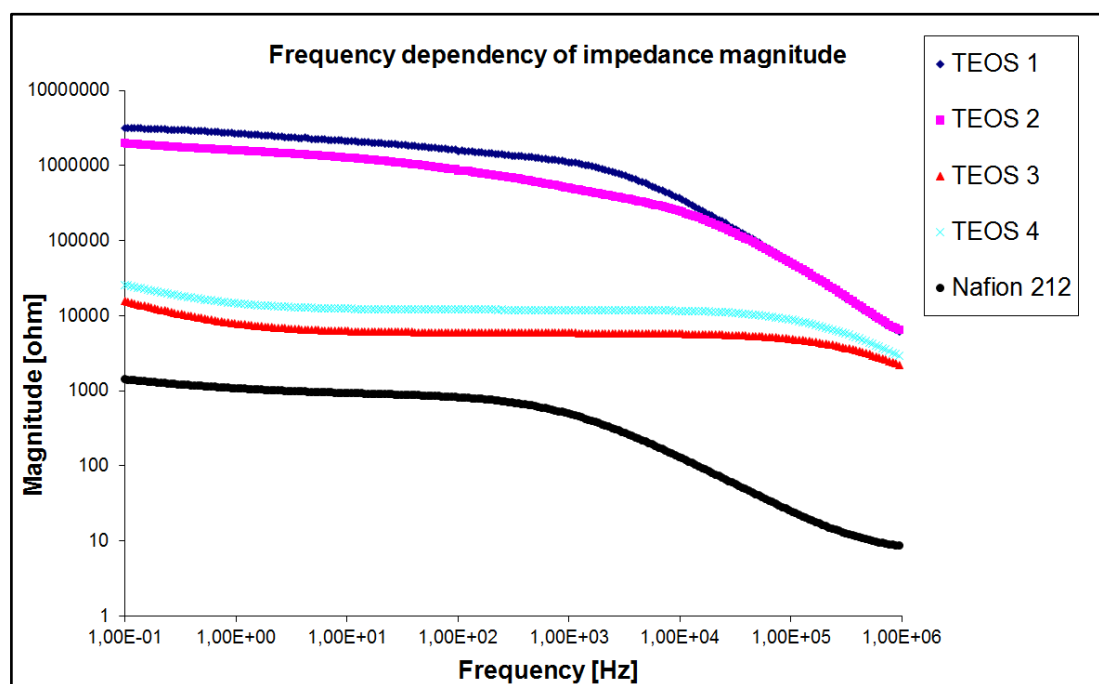
Obrázek 54 Nyquistův diagram - PVA TEOS



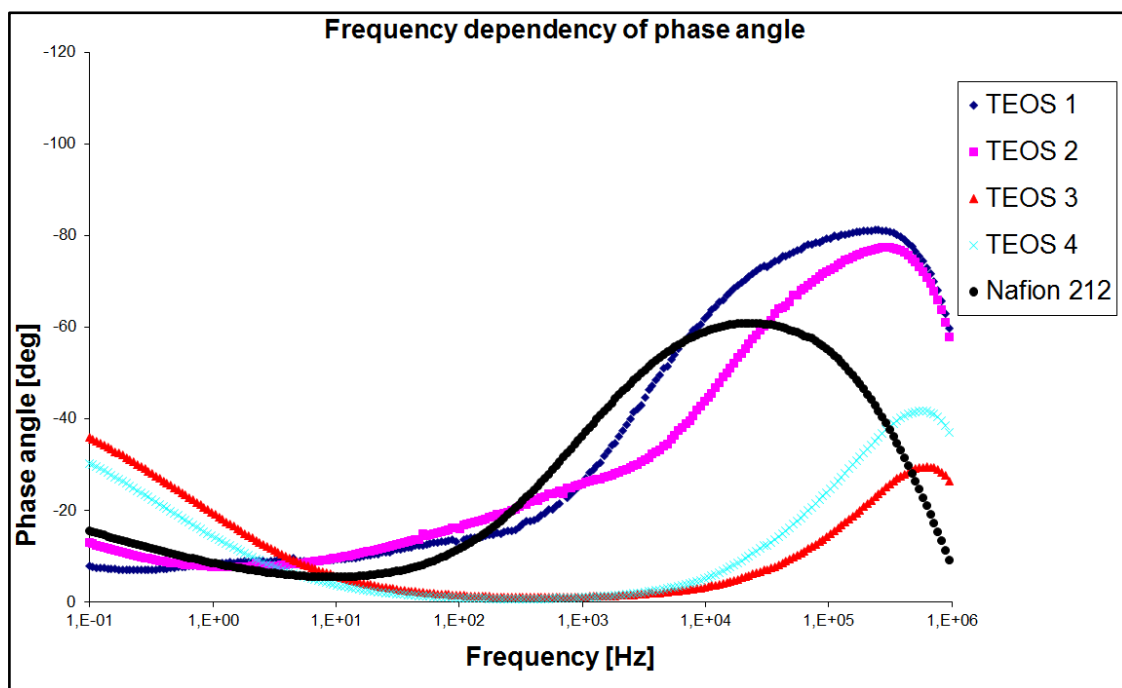
Obrázek 55 Bodeho diagram – PVA TEOS



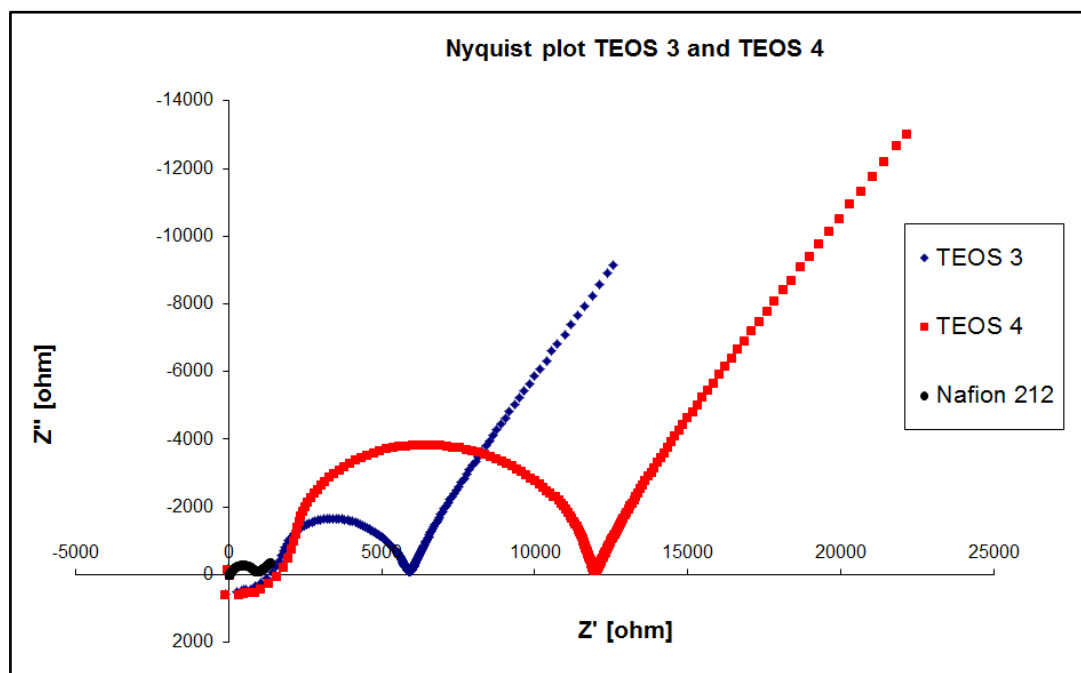
Obrázek 56 Bodeho diagram – PVA TEOS změna fáze v závislosti na frekvenci



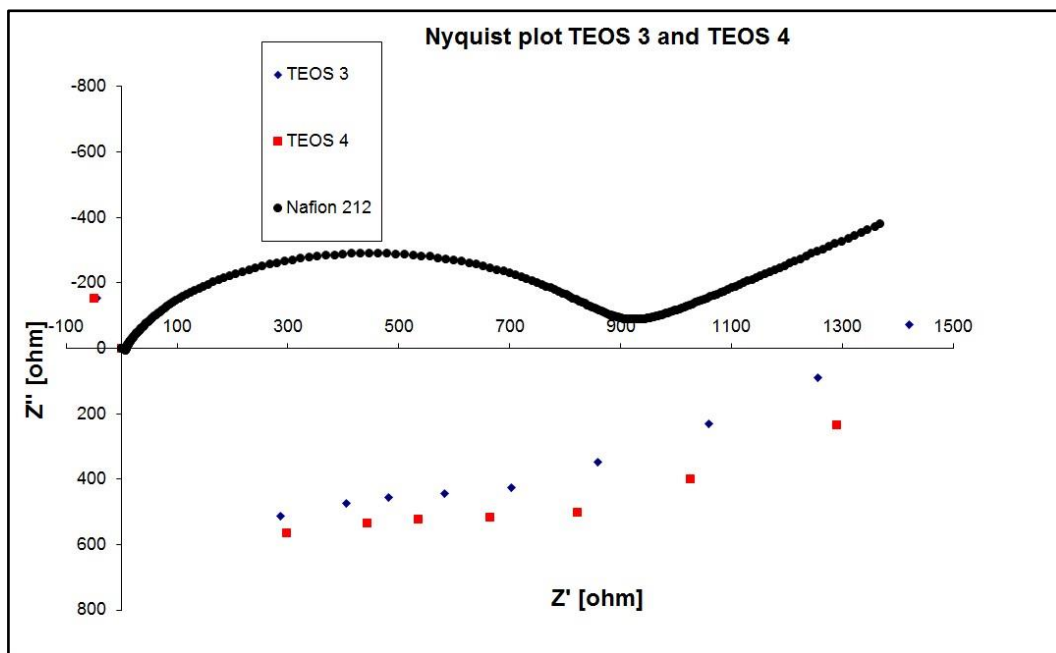
Obrázek 57 Bodeho diagram – porovnání Nafion – PVA TEOS



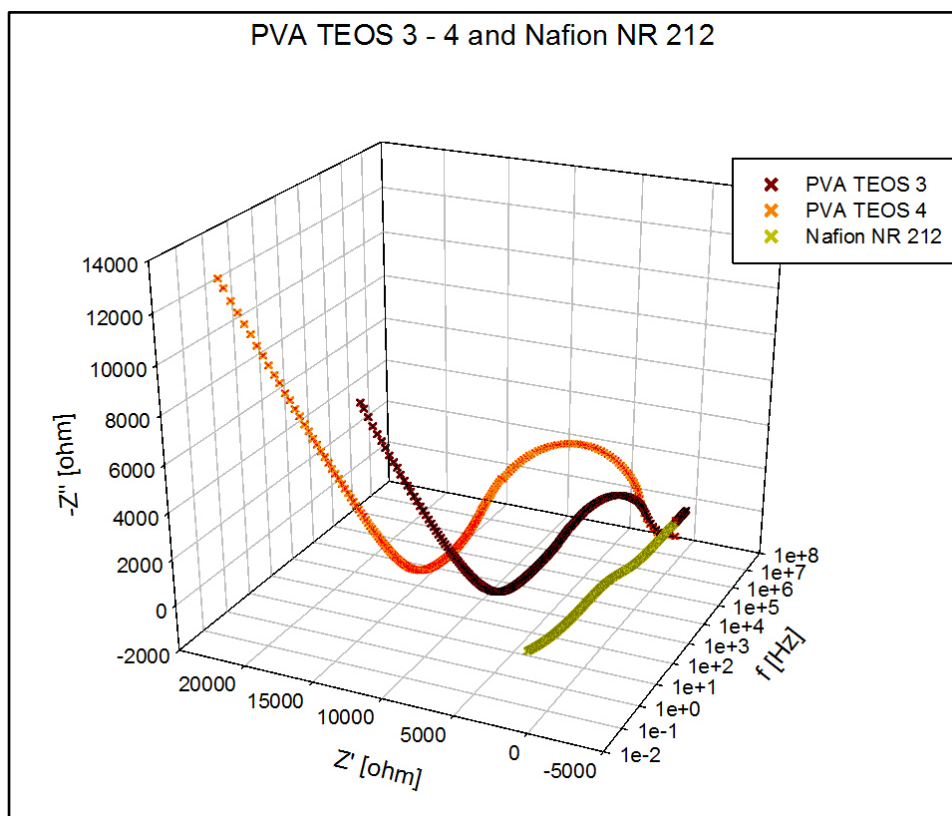
Obrázek 58 Bodeho diagram – porovnání Nafion – PVA TEOS, změna fáze v závislosti na frekvenci



Obrázek 59 Nyquistův diagram – Nafion + PVA TEOS 3,4



Obrázek 60 Nyquistův diagram - PVA TEOS 3,4 + porovnání s Nafion NR-212 - detail

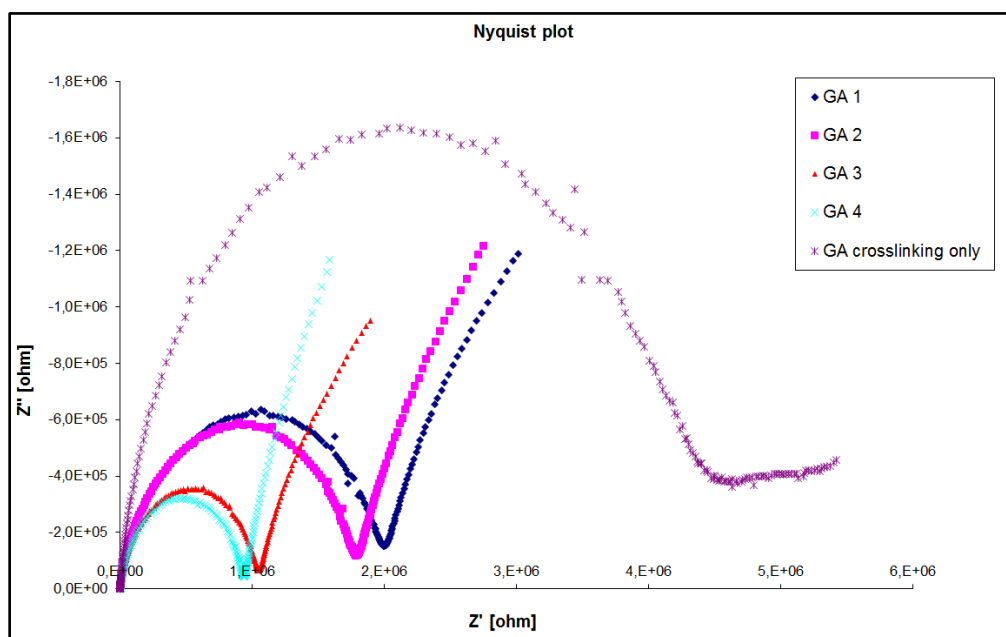


Obrázek 61 Nyquistův diagram - PVA TEOS 3,4 v porovnání s Nafion NR-212 včetně frekvenční závislosti

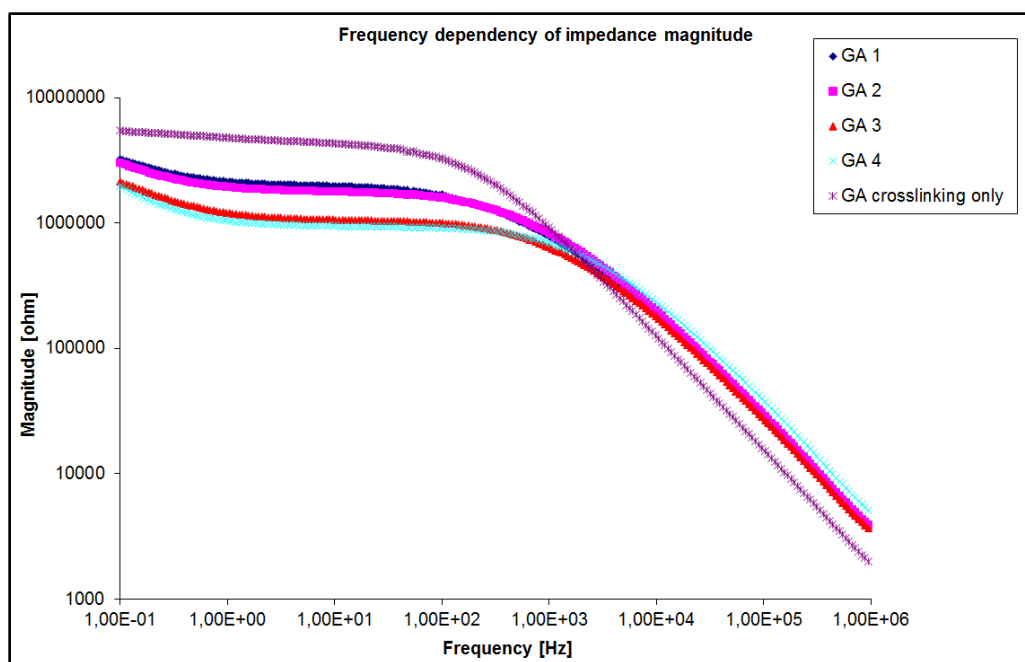
PVA GA

Průmyslově vyráběná polymerní membrána Nafion byla zasíťována pomocí glutaraldehydu ($C_5H_8O_2$) a takto upravenou membránu jsme označili názvem PVA GA.

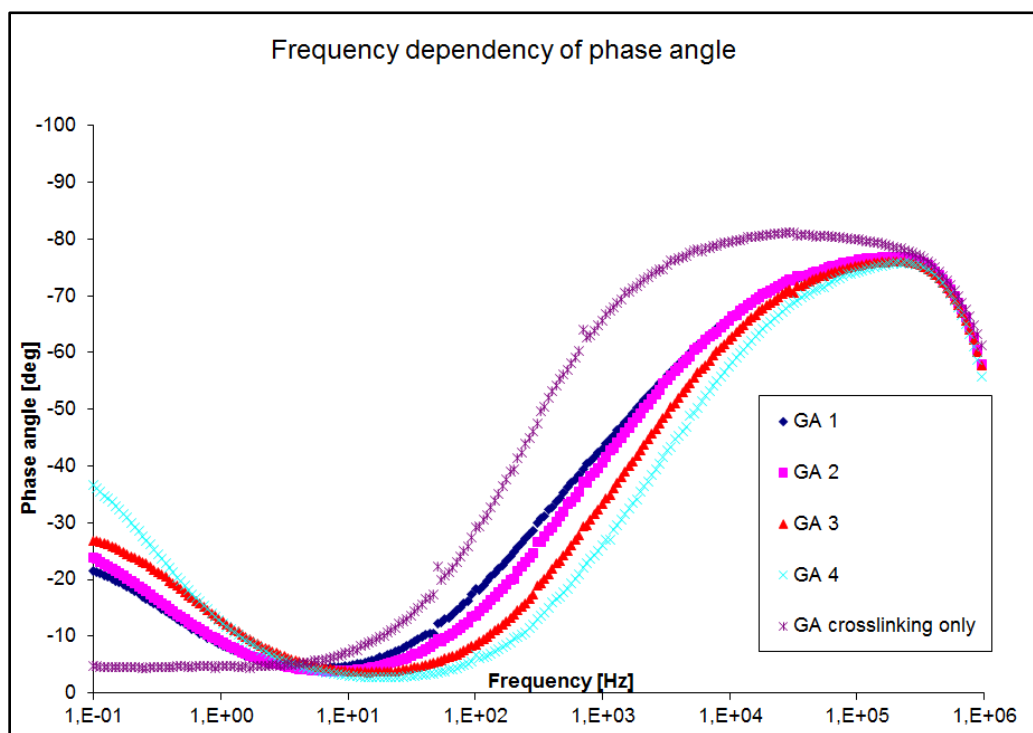
Číslo 1 až 4 za uvedeným názvem opět udává délku prováděné operace – síťování. Čím větší číslo, tím déle byla membrána síťována.



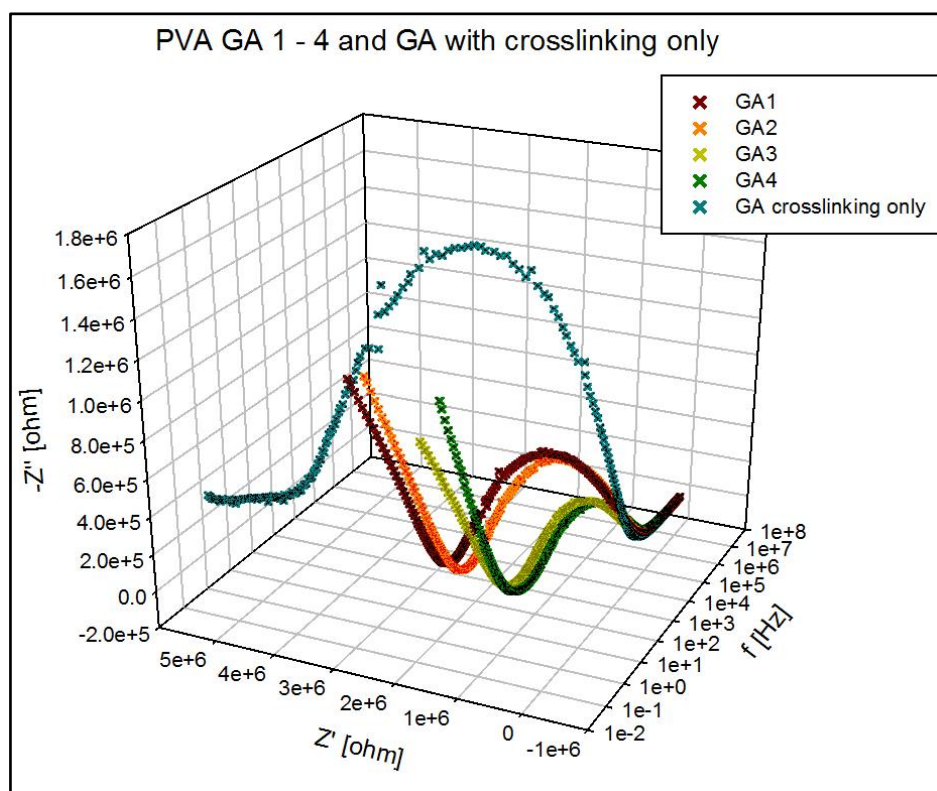
Obrázek 62 Nyquistův diagram - PVA GA



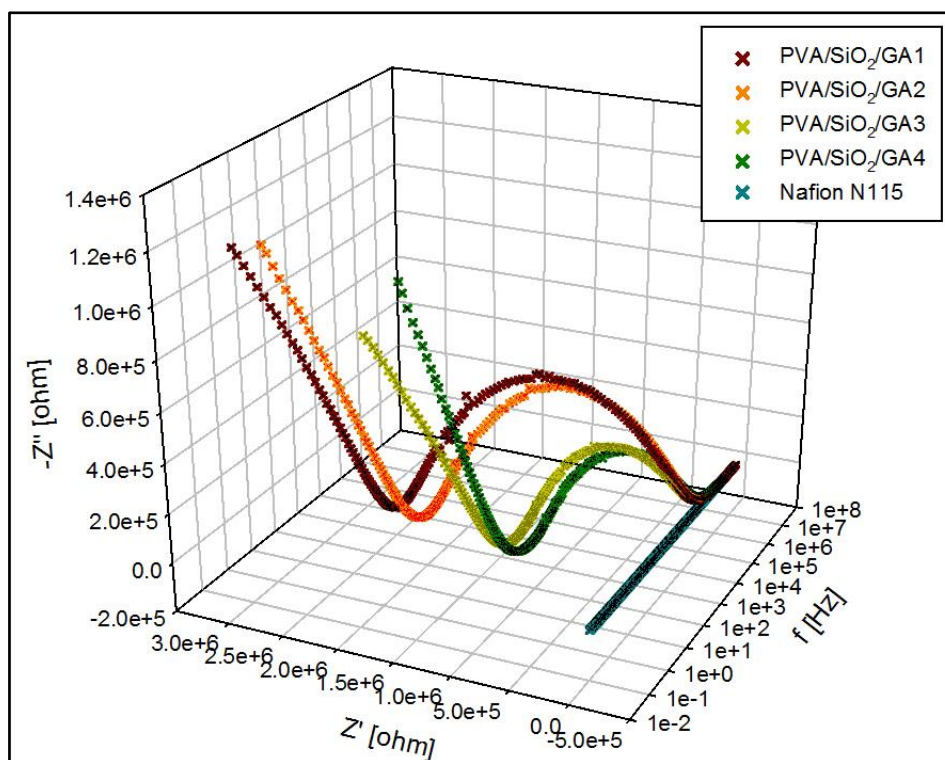
Obrázek 63 Bodeho diagram – porovnání Nafion – PVA GA



Obrázek 64 Bodeho diagram – porovnání Nafion –PVA GA,
změna fáze v závislosti na frekvenci



Obrázek 65 Nyquistův diagram - PVA GA 1,2,3,4 včetně frekvenční závislosti

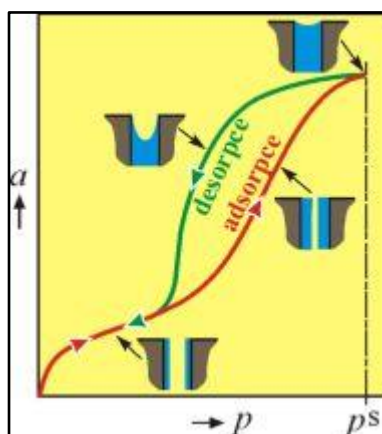


Obrázek 66 Nyquistův diagram - PVA GA 1,2,3,4 v porovnání s Nafion N-115 včetně frekvenční závislosti

4.4 DYNAMICKÁ SORPCE PAR

4.4.1 ADSORPČNÍ HYSTEREZE (ADSORPTION HYSTERESIS)

Adsorpční hystereze je jev, ke kterému dochází při adsorpci na některých porézních adsorbentech. V grafickém vyjádření se projevuje jako hysterezní křivka, jejíž tvar je závislý na tlaku. Tlak totiž ovlivňuje množství adsorbované ho plynu (kapaliny) a je rozdílný při adsorpci i desorpci viz obr. 67.



Obrázek 67 Adsorpční izoterma s hysterezní smyčkou [10].

p^s – rovnovážný tlak nasycené páry

Z tvaru hysterezní smyčky, tj. z rozdílu adsorbovaných množství při desorpci a adsorpci³ při určité hodnotě tlaku je možné určit objem kondenzací zaplněných pórů a usuzovat na rozměry a tvar pórů. [15]

4.4.2 POPIS PŘÍSTROJE K MĚŘENÍ DVS

K měření dynamické sorpce par se používá přístroj DVS, viz obr. 68



Obrázek 68 Přístroj DVS [11].

Základní parametry přístroje:

Hmotnost vzorku	~10mg až 1,5g
Přesnost měření hmotnosti vzorku	0,1 μ g
Rozsah teplot měřicí komory	20°C až 90°C
Stabilita teploty měřicí komory \square	0,1°C pro 20°C až 60°C,
\square	0,3°C pro 60°C až 85°C, \square
	0,5°C pro 85°C až 90°C

Vyhodnocovací software

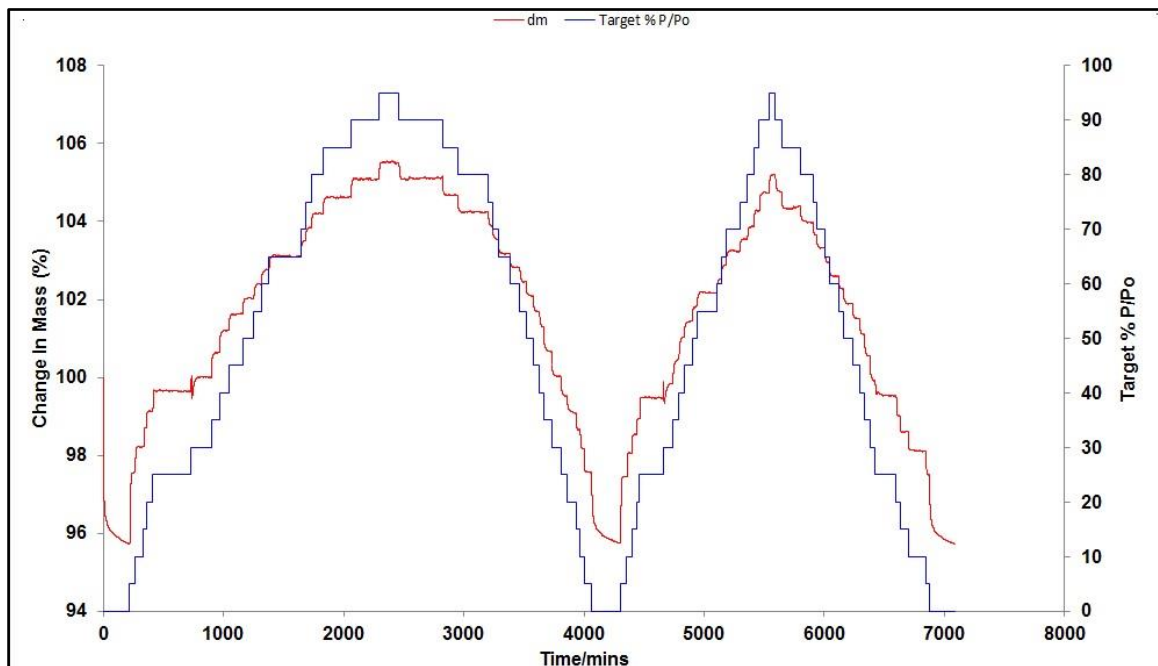
4.4.3 PRINCIP MĚŘENÍ.

Jak je znázorněno na přiloženém grafu obr. 69, spočívá metoda měření v přesném porovnání hmotnosti měřeného vzorku s etalony. [18]

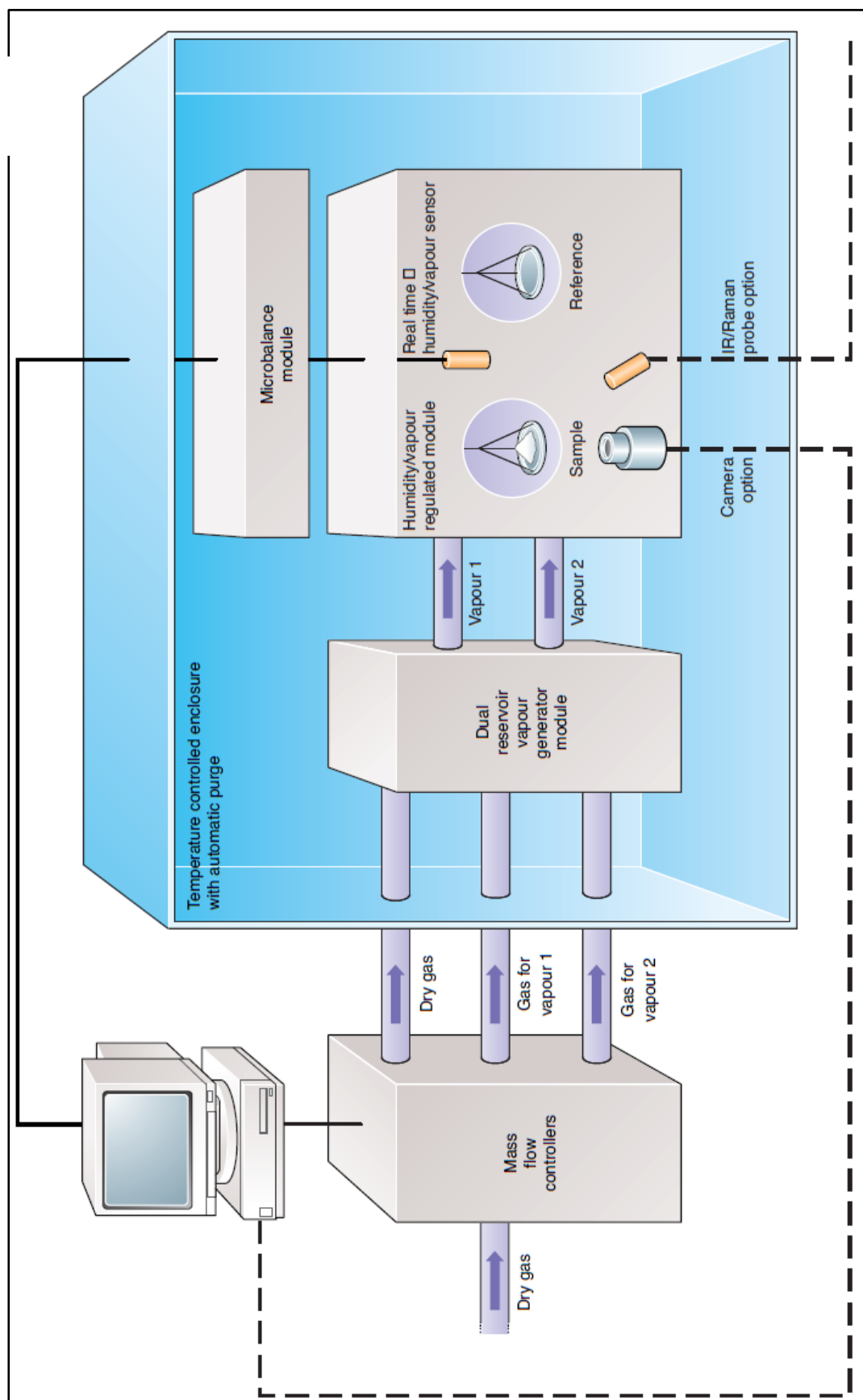
Zařízení zjišťuje reakci materiálu na vlhkosti (vodní pára nebo plyn) a procesy při případném vysoušení. Výsledkem je buď již výše uvedený graf hysterezní smyčky, nebo graf závislosti změny hmotnosti vzorku. Tato změna souvisí s množstvím adsorbovaných par. Z měření lze primárně získat následující údaje:

³ adsorpce - hromadění plynné nebo rozpuštěné látky (adsorbátu) na povrchu jiné látky, adsorbentu (opak desorpce)

- Měření změny hmotnosti
 - Jakou informaci mohu získat:
 - Měření změny hmotnosti a relativní vlhkosti materiálu v závislosti na čase.
 - Koeficient difúze.
 - Hysterezní chování měřeného materiálu.
 - Změna hmotnosti materiálu v závislosti na čase a rozdíl mezi přírůstkem resp. úbytkem hmotnosti při zvyšování a snižování relativní vlhkosti
 - Koeficient difúze.



Obrázek 69 Příklad výsledného grafu



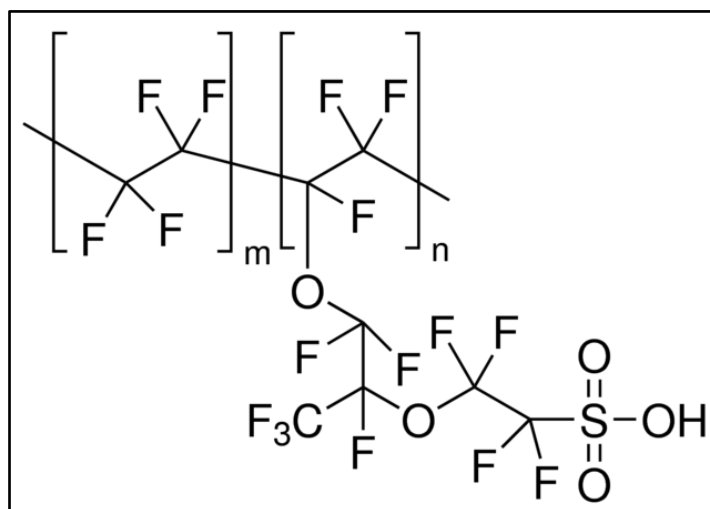
Obrázek 70 Princip činnosti přístroje DVS [11].

4.4.4 VLASTNÍ MĚŘENÍ A NAMĚŘENÉ HODNOTY

Pro vlastní měření byly použity vzorky perforované membrány Nafion N-115 a Nafion NR -212. Parametry membrány jsou uváděny v materiálech výrobce [18] a [19].

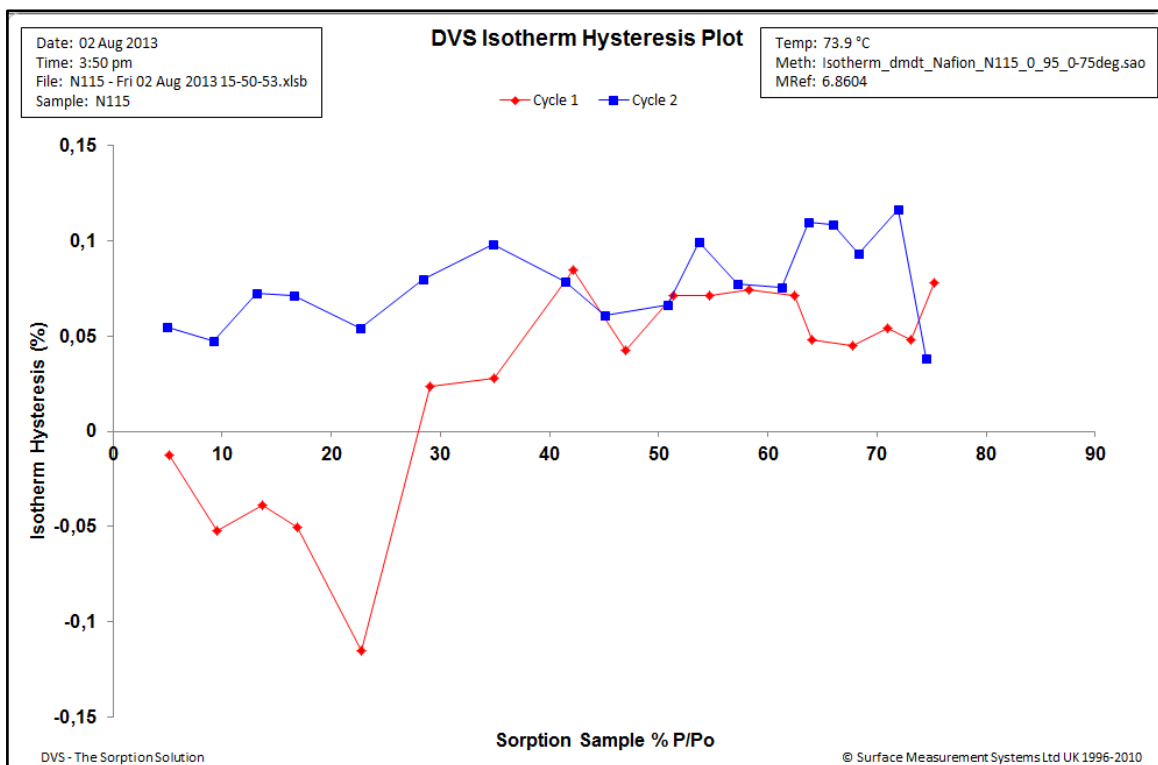
Chemická struktura membrány je znázorněna na obr. 71.

Polymerní řetězec se skládá v podstatě ze tří částí[20]. Základní část tvoří lineární skupiny $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$, které jsou odvozeny od struktury Teflonu® (polytetrafluorethylen). Na něj jsou navázány boční řetězce tvořené skupinami $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, které jsou zakončeny funkčními skupinami kyseliny sulfonové SO_3-H^+ .

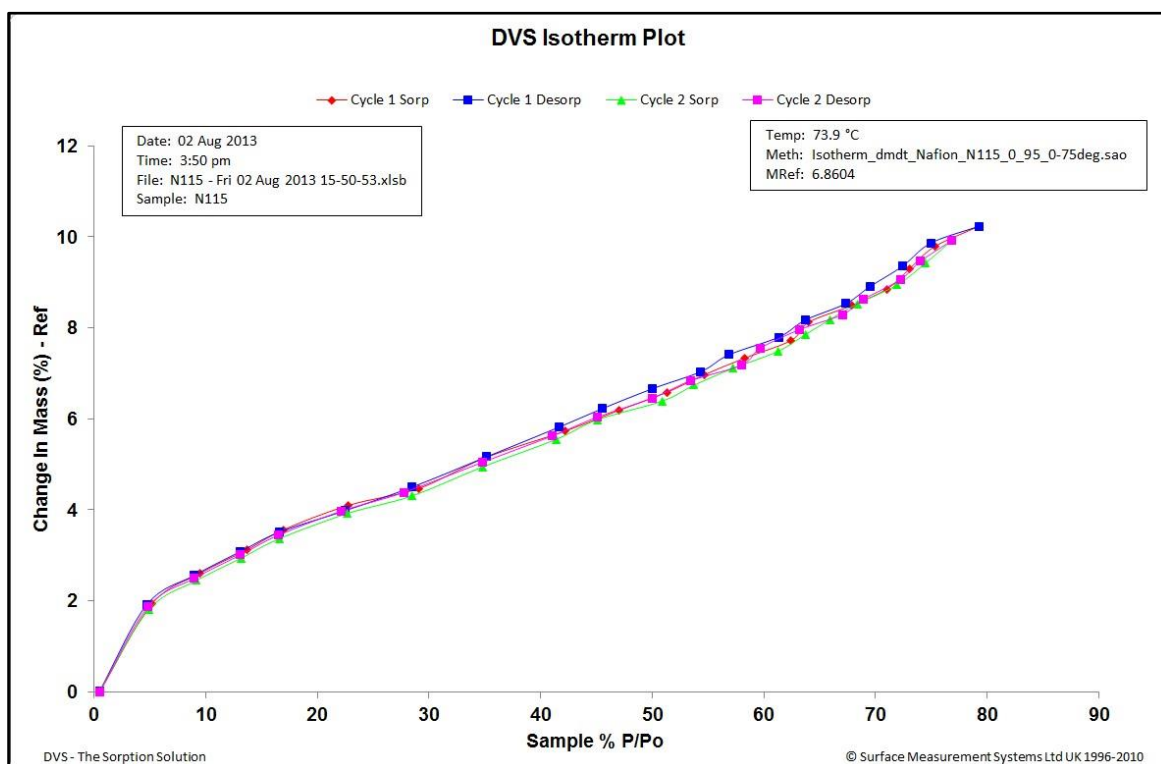


Obrázek 71 Nafion perfluorovaná membrána [20].

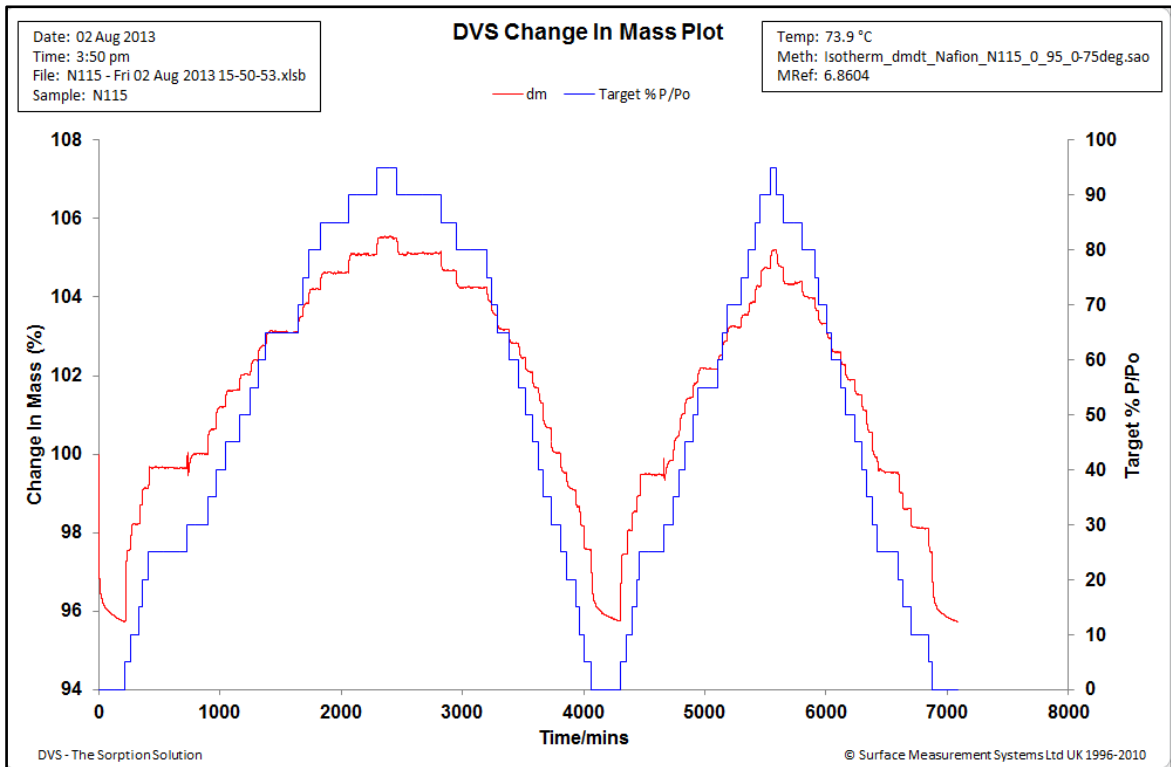
Cílem měření bylo zjistit schopnost membrán adsorbovat vlhkost zjišťováním změny hmotnosti měřeného vzorku s etalonem. Měření se provádělo při teplotě 74°C a teplotě 23°C . Výsledky jsou znázorněny v následujících grafech (obr. 72 – obr. 83).



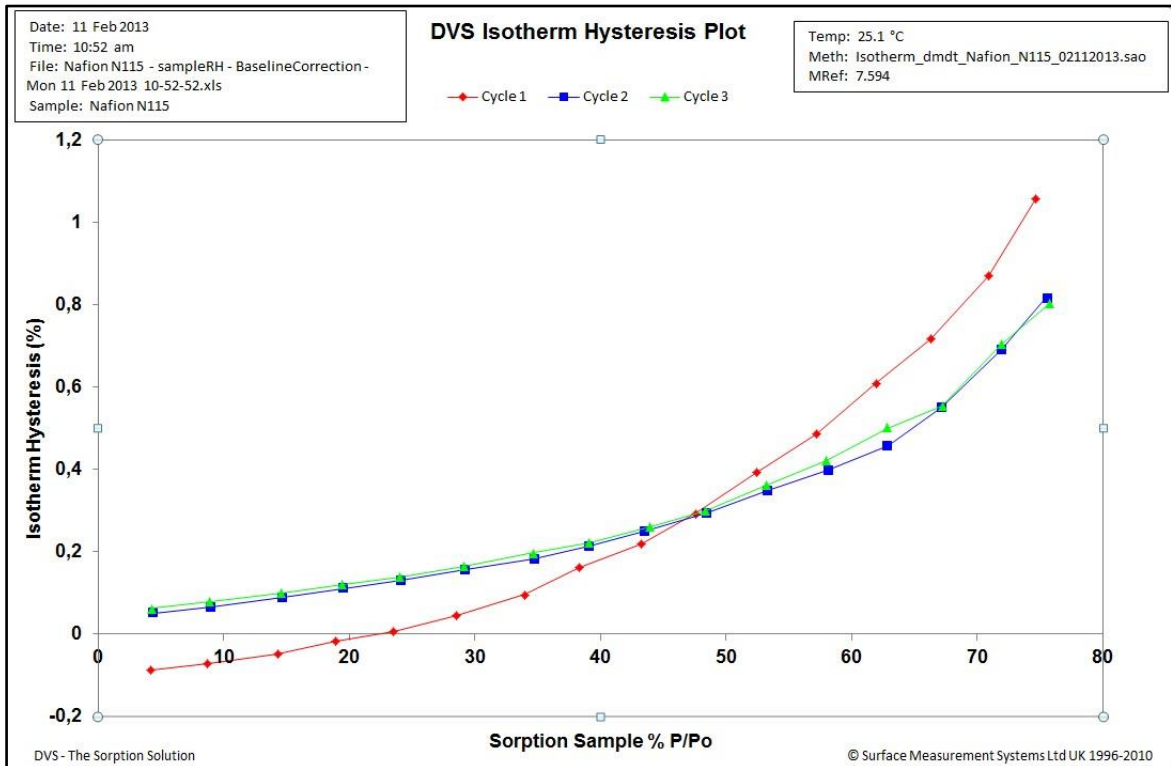
Obrázek 72 Nafion N 115 - hysterezní smyčka při teplotě 74 stupňů Celsia



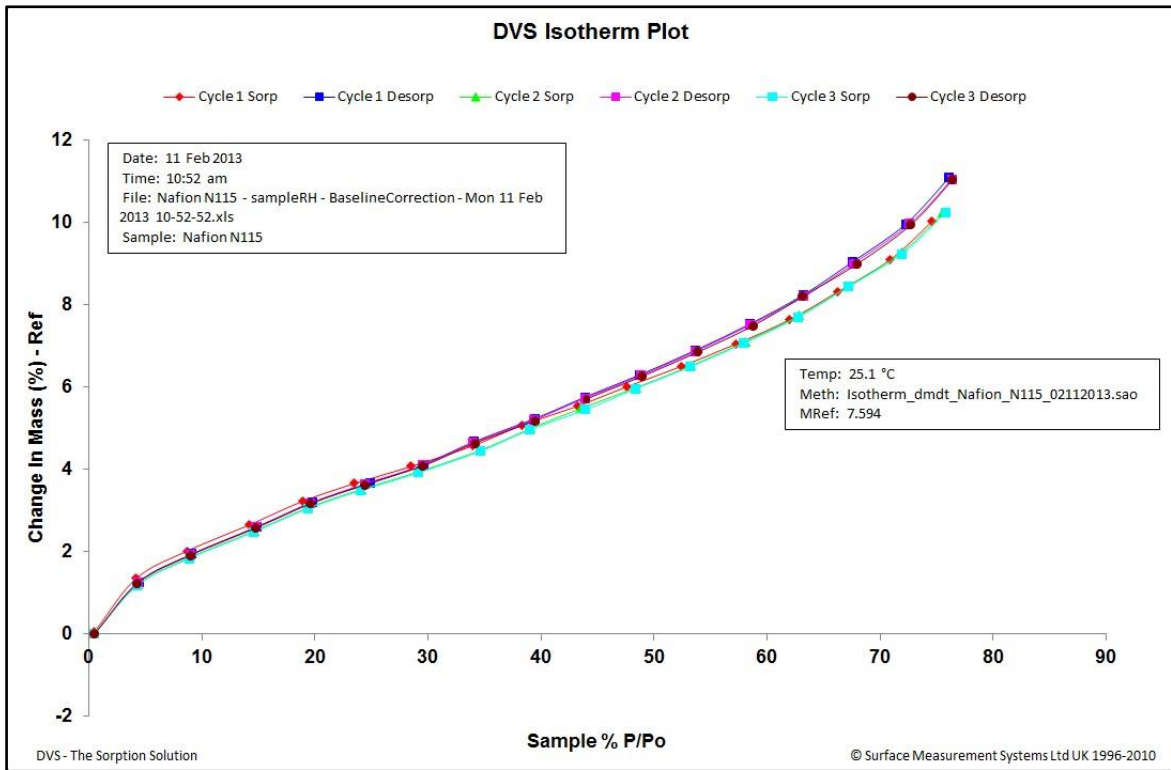
Obrázek 73 Nafion N 115 - izotermická křivka při teplotě 74 stupňů Celsia



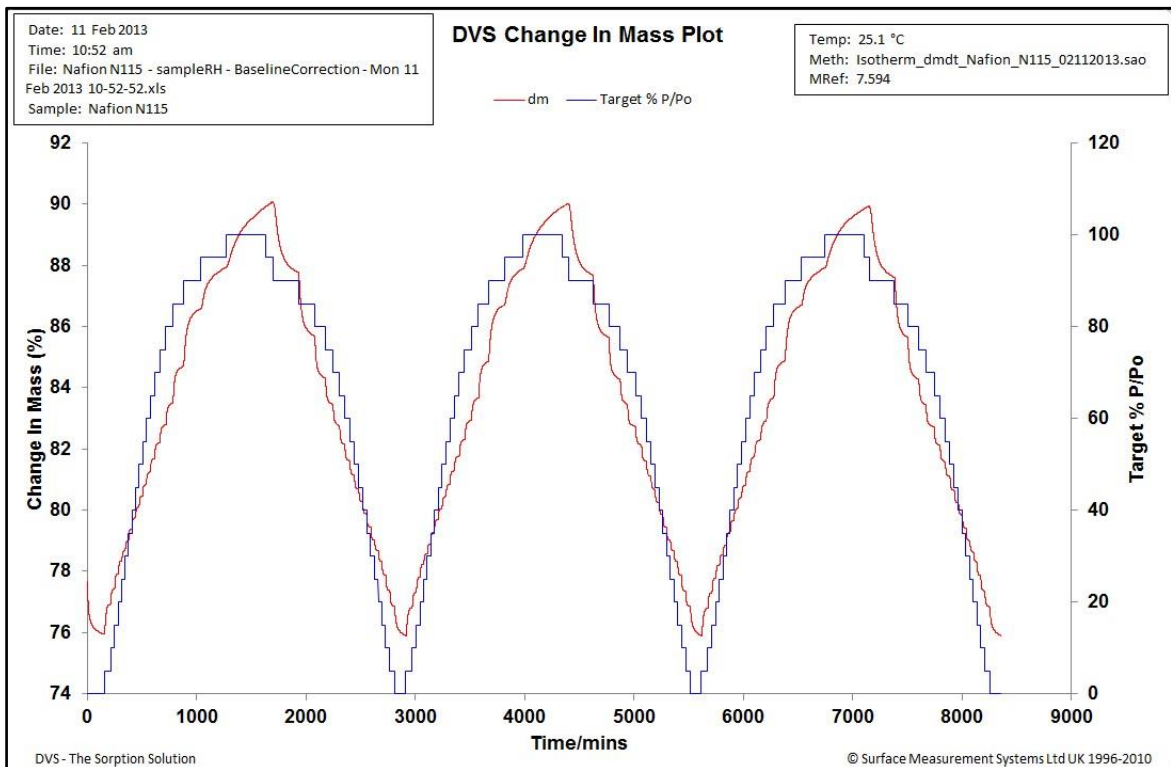
Obrázek 74 Nafion N 115 - změna hmotnosti v závislosti na čase při teplotě 74 stupňů Celsia



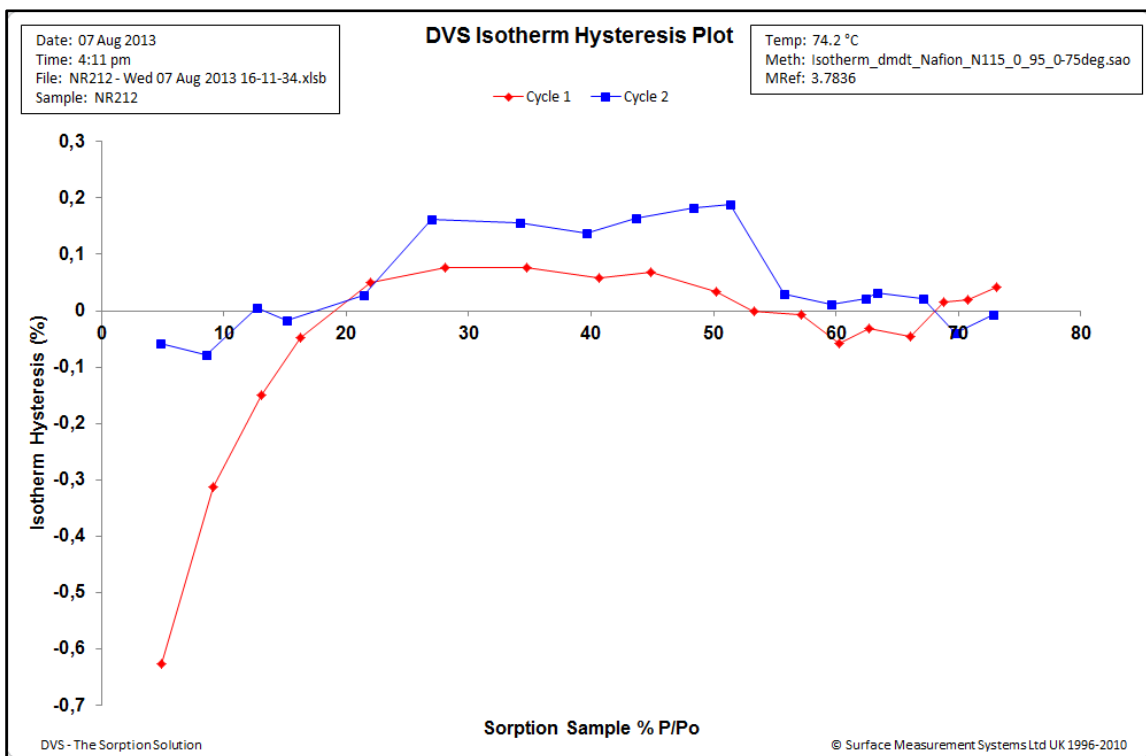
Obrázek 75 Nafion N 115 - hysterezní smyčka při teplotě 25 stupňů Celsia



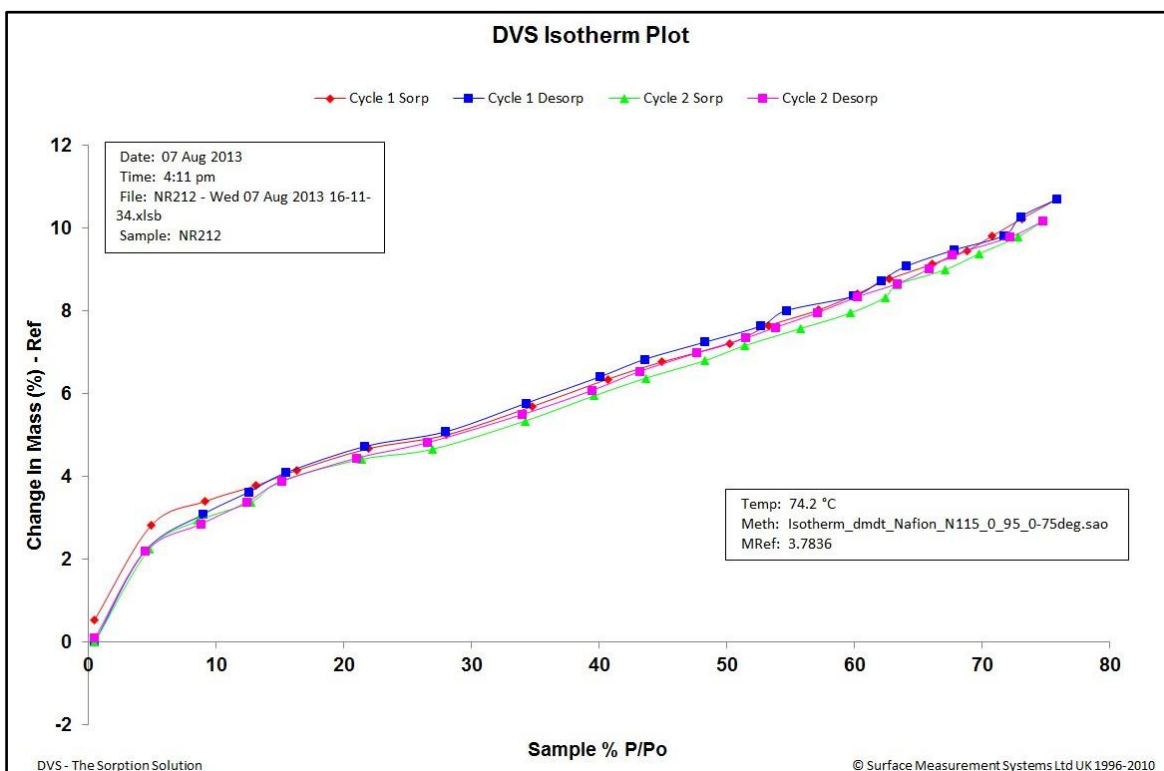
Obrázek 76 Nafion N 115 - izotermická křivka při teplotě 25 stupňů Celsia



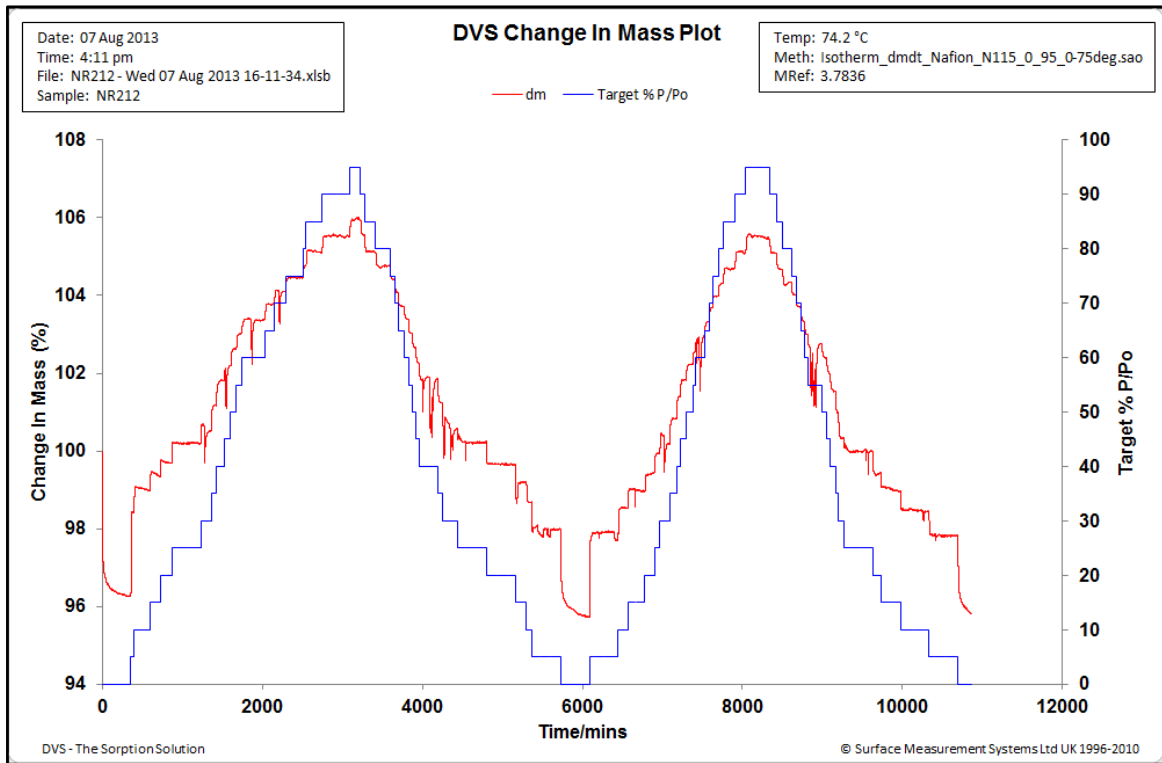
Obrázek 77 Nafion N 115 - změna hmotnosti v závislosti na čase při teplotě 25 stupňů Celsia



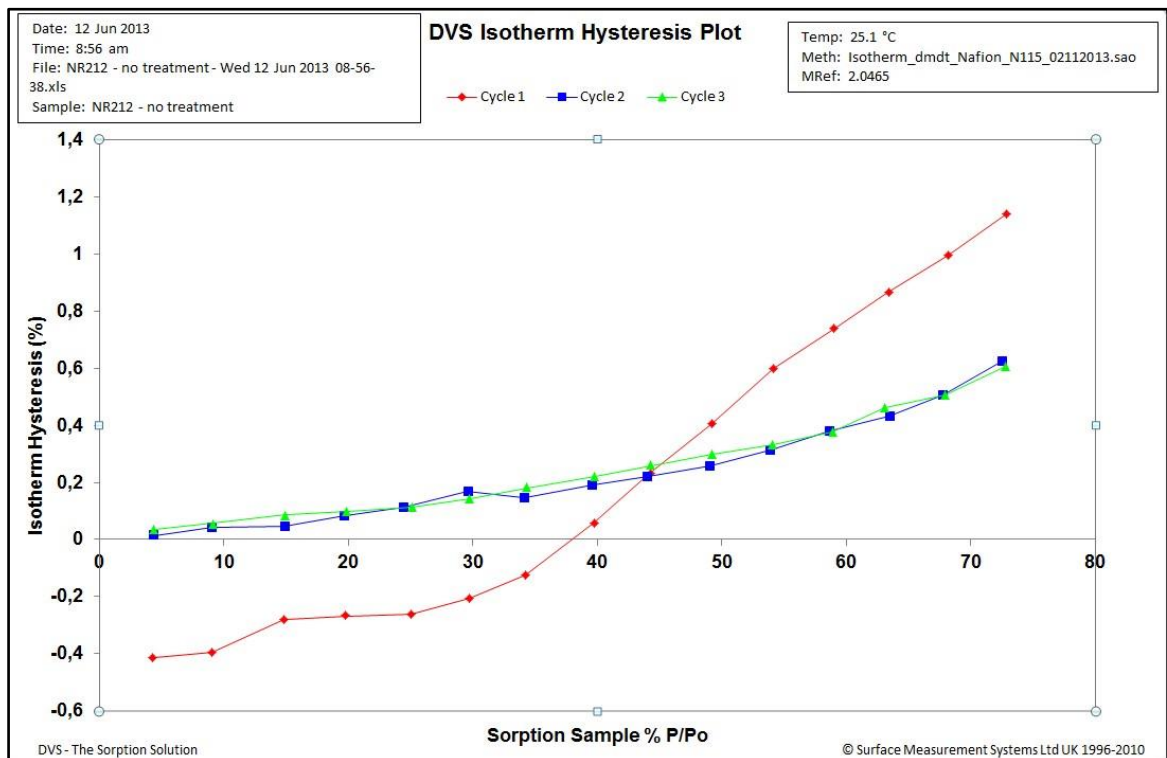
Obrázek 78 Nafion NR 212 - hysterezní smyčka při teplotě 74 stupňů celsia



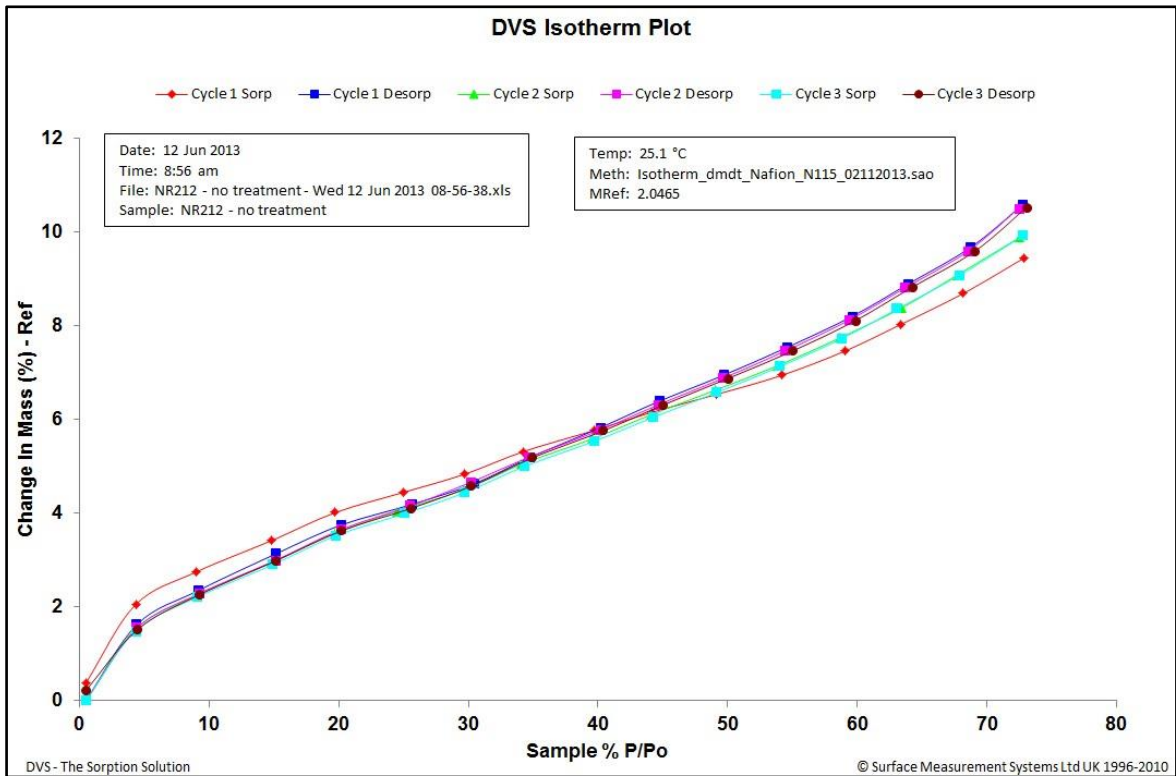
Obrázek 79 Nafion NR 212 - izotermická křivka při teplotě 74 stupňů celsia



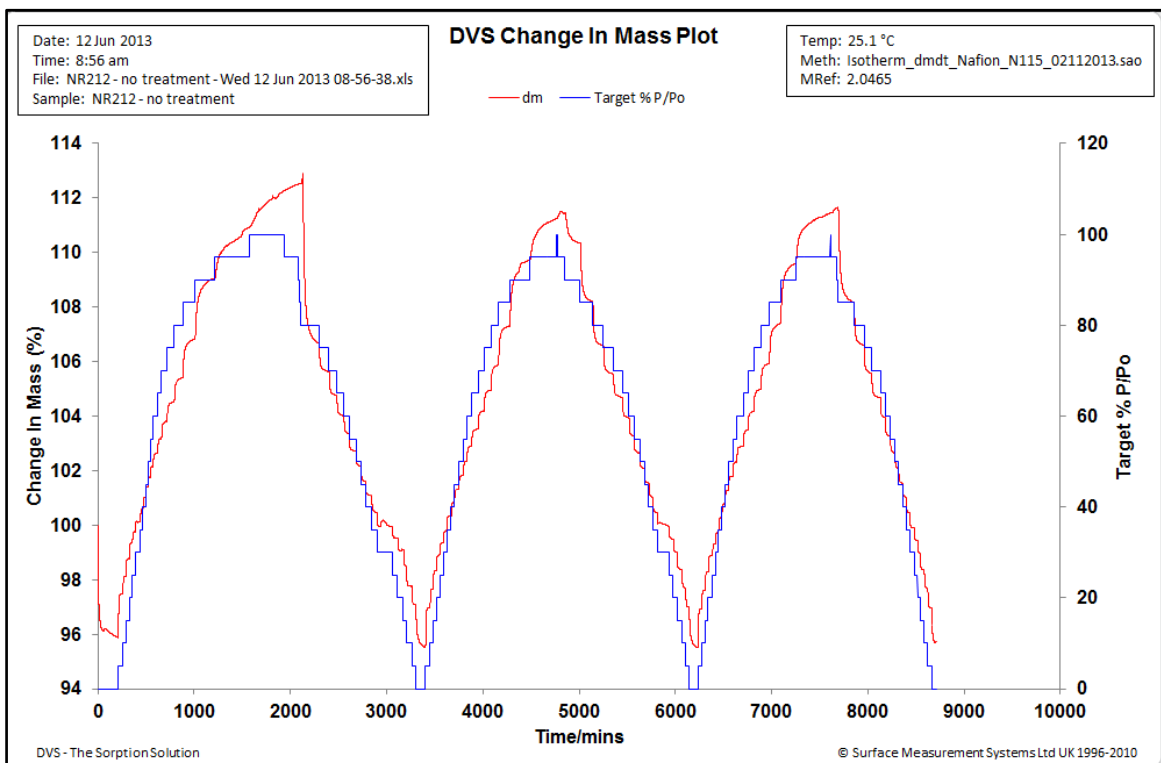
Obrázek 79 Nafion NR 212 - změna hmotnosti v závislosti na čase při teplotě 74 stupňů Celsia



Obrázek 80 Nafion NR 212 - hysterezní smyčka při teplotě 25 stupňů Celsia



Obrázek 81 Nafion NR 212 - izotermická křivka při teplotě 25 stupňů Celsia



Obrázek 82 Nafion NR 212 - změna hmotnosti v závislosti na čase při teplotě 25 stupňů Celsia

4.5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH ZHODNOCENÍ

4.5.1 NAFION N-115

Z naměřených hodnot a grafů vyplývá:

- Hodnoty hysterezní křivky se projevují nepravidelně, ale krajní výchylka zůstává v toleranci $\pm 0,15$ %.
- Závislost nárůstu hmotnosti se vzrůstající vlhkostí je od cca 10 % vlhkosti téměř lineární a nezávisí na teplotě membrány (palivového článku).
- Změna hmotnosti Nafion N-115 kopíruje zvyšování relativní vlhkosti, plynulejší je při teplotě 25° C než při teplotě 74° C. Při vyšší teplotě se pravděpodobně již projevuje i vypařování z povrchu membrány.

4.5.2 NAFION NR 212

Z naměřených hodnot a grafů vyplývá:

- Hodnoty hysterezní křivky se projevují nepravidelně, krajní výchylka je v toleranci + 0,2 až -0,7 %, což je oproti Nafion N-115 mnohem vyšší hodnota. Jedním z důvodů může být slabší vrstva membrány. Navíc hysterezní křivka je neuzavřená
- Závislost nárůstu hmotnosti se vzrůstající vlhkostí je od cca 10 % vlhkosti téměř lineární a nezávisí na teplotě membrány (palivového článku).
- Změna hmotnosti Nafion NR-212 kopíruje zvyšování relativní vlhkosti, plynulejší je při teplotě 25°C než při teplotě 74° C. Při vyšší teplotě se pravděpodobně již projevuje i vypařování z povrchu membrány. Tento jev se projevoval i u membrány z Nafion N-115.

4.5.3 SHRNUÍ

Z výsledků měření vyplývá, že pro nízké teploty (25° C) není prakticky rozdíl mezi membránou Nafion N-115 a Nafion NR-212.

U teploty 74°C se projevuje teplota pravděpodobně již i na vypařování adsorbované vlhkosti, což se více projevuje u slabší membrány Nafion NR-212

5 TERMICKÁ ANALÝZA – TERMOGRAVIMETRIE (TGA)

5.1 PRINCIP MĚŘENÍ

Termogravimetrie je jednou z metod termické analýzy, která slouží k analýze širokého spektra materiálů, mezi které patří například kovy, polymery, potraviny, kosmetika, organické i anorganické látky aj.

Princip těchto metod je jednoduchý – zkoumaný materiál je podroben teplotnímu režimu (ohřev, chlazení nebo konstantní teplota či jejich kombinace) a monitorována je změna vlastností materiálu (teplota, hmotnost, rozměry...). Zkoumaný vzorek (miligramy až gramy) je vystaven tepelnému namáhání, a na citlivých mikrováhách je sledována změna jeho hmotnosti.

Také atmosféra, ve které měření probíhá, je volitelná. Volíme buďto prostředí inertní, například dusík nebo argon, nebo oxidační. Samozřejmě nejjednodušší je použití vzduchu.

Termogravimetrie tedy snadno a rychle stanovuje tepelnou nebo tepelně-oxidační stabilitu vzorku (čili to, jakou teplotu materiál „snese“), pomocí analýzy kroků degradace materiálu je pak možno usuzovat na jeho složení, obsah vlhkosti, obsah organické hmoty a anorganické hmoty.

5.2 MĚŘENÉ VZORKY A JEJICH ÚPRAVA

V tomto případě bylo provedeno měření difúzní vrstvy SIGRACET ve dvou typech:

- SIGRACET GDL-24
- SIGRACET GDL-34.

Tabulka 3 Základní parametry SIGRACET GDL 24 [18]

Properties of SIGRACET® GDL 24/25					
Property	Unit	GDL 24 BA	GDL 24 BC	GDL 25 BA	GDL 25 BC
Thickness ▲	mil	7.5	9.3	7.5	9.3
	µm	190	235	190	235
Areal Weight	oz/ft ²	0.18	0.33	0.13	0.28
	g/m ²	54	100	40	86
Porosity	%	84	76	88	80
Air Permeability ■	cm ³ /(cm ² ·s)	60	0.6	210	1.0
Electrical Resistance (through plane) ●	mΩcm ²	< 10	< 12	< 10	< 12

Tabulka 4 Základní parametry SIGRACET GDL 34 [19]

Properties of SIGRACET® GDL 34/35					
Property	Unit	GDL 34 BA	GDL 34 BC	GDL 35 BA	GDL 35 BC
Thickness ▲	mil	11.0	12.4	11.8	12.7
	µm	280	315	300	325
Areal Weight	oz/ft ²	0.28	0.46	0.18	0.36
	g/m ²	86	140	54	110
Air Permeability ■	cm ³ /(cm ² ·s)	45	0.35	170	1.5
Electrical Resistance (through plane) ●	mΩ cm ²	< 11	< 14	< 12	< 15

Jak je patrné z tabulek tab. 3 a tab. 4, liší se tyto difúzní vrstvy tloušťkou, hmotností komponent, vzdušnou propustností a elektrickým odporem.

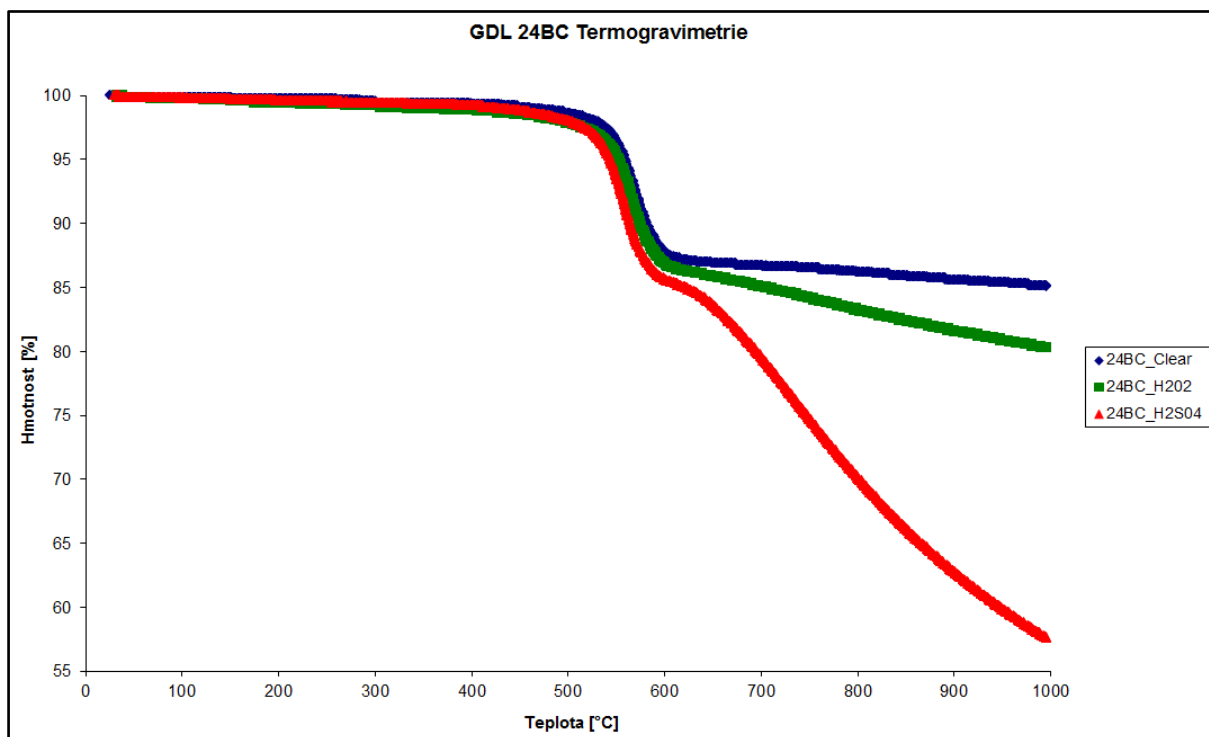
Měřené vzorky byly před měřením upraveny tak, jak dochází k jejich změnám v reálném prostředí v palivovém článku. Před měřením byly ponořeny 24 hodin v roztoku peroxidu vodíku H₂O₂ a kyseliny sírové H₂SO₄ v koncentraci 1M (mol)⁴ a teplotě 80°C. Tyto vzorky byly porovnány s původní čistou difúzní vrstvou.

Cílem měření bylo zjistit, jaký vliv má teplota článku (difúzní vrstvy) na úbytek její hmotnosti (úbytek mikročástic z jejího povrchu). Cílem bylo zjistit teplotní stabilitu různě degradovaných difúzních vrstev.

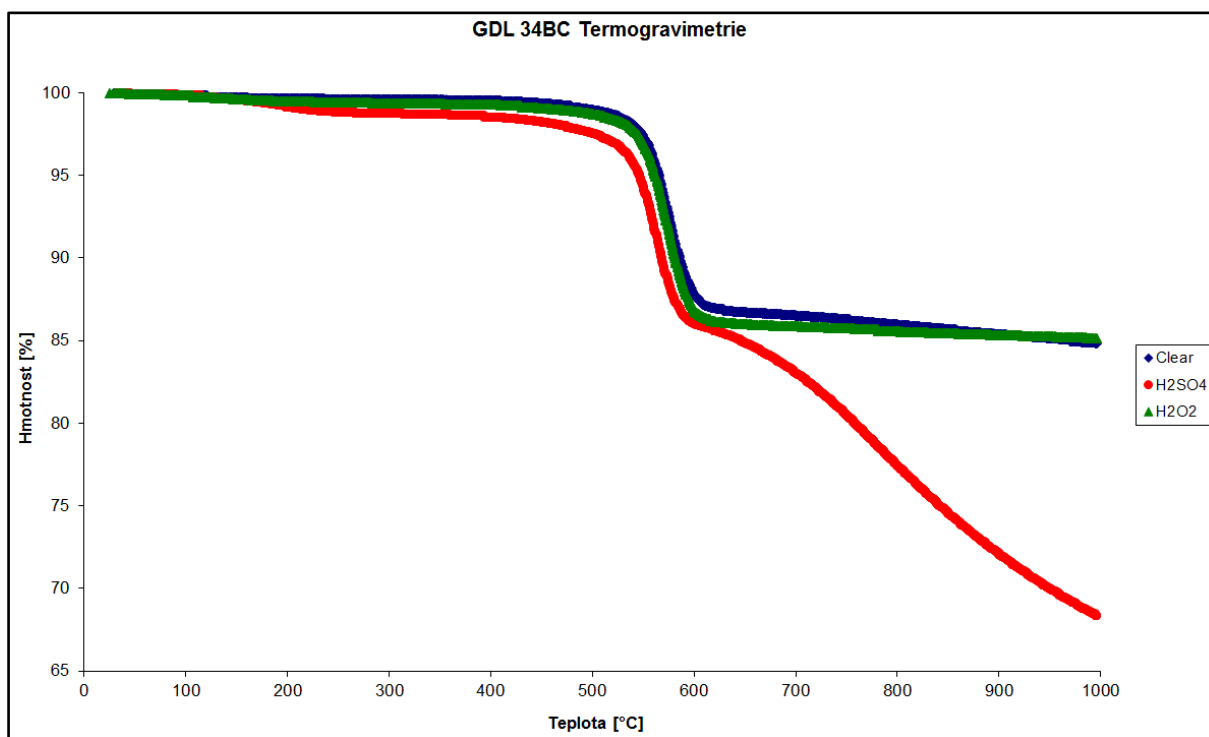
⁴ 1mol/dm³ = 1M, kde n_A je látkové množství složky A, M_A je molární hmotnost, m_A je hmotnost složky A a V je celkový objem vzniklého roztoku. Její jednotkou je mol/dm³.

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A V}$$

5.3 NAMĚŘENÉ HODNOTY



Obrázek 83 Vliv teploty na hmotnost difúzní vrstvy GDL-24BC



Obrázek 84 Vliv teploty na hmotnost difúzní vrstvy GDL-34BC

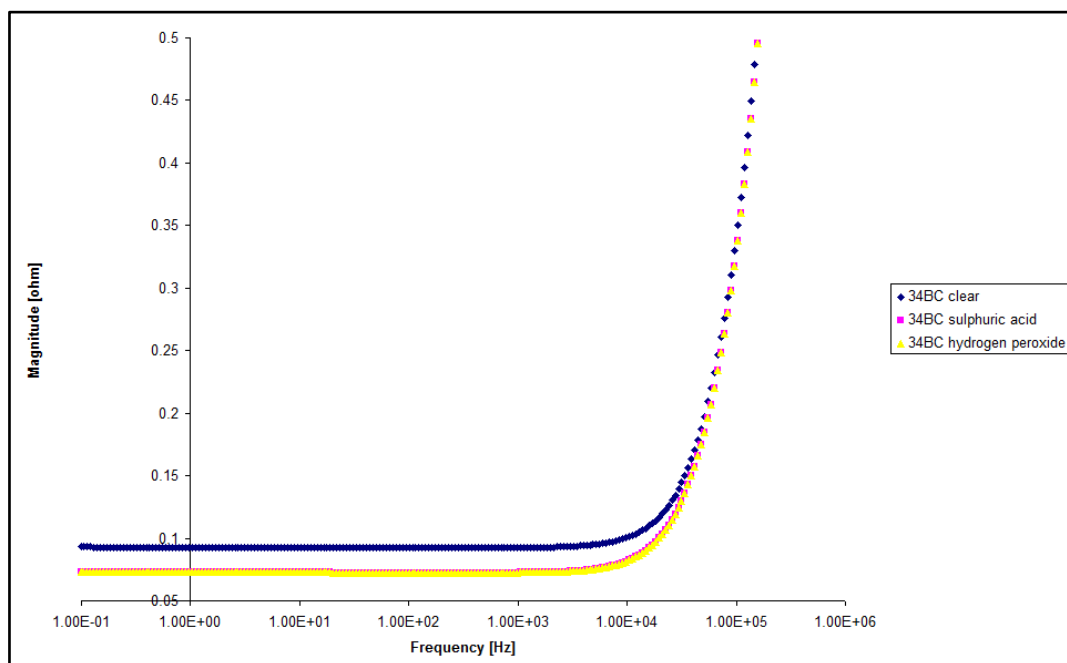
5.4 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

Z uvedených grafů je patrné, že z hlediska funkčnosti difúzních vrstev není do teploty 500- 550 °C rozdíl v hmotnosti, a tím i funkčnosti difúzní vrstvy obou typů. Zhruba při teplotě 550 °C dochází u všech vrstev k poklesu hmotnosti na 80 - 85 % původní hmotnosti. Tuto hodnotu si drží obě difúzní vrstvy s výjimkou vrstev degradovaných kyselinou sírovou. U difúzní vrstvy degradované kyselinou sírovou dochází k úbytku hmotnosti mnohem více na hodnotu 65 - 70 % pro silnější difúzní vrstvu GDL 34BC a 55 - 60 % pro slabší difúzní vrstvu GDL 24BC. Rozdíl je pravděpodobně způsoben množstvím přidaných mikročástic.

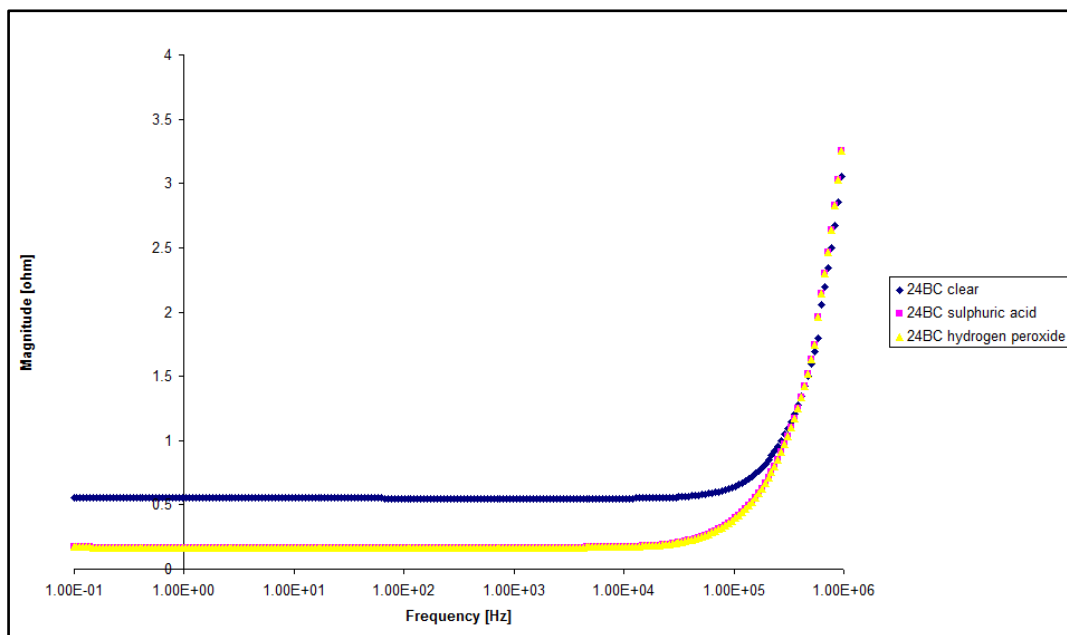
5.5 MĚŘENÍ VODIVOSTI DIFÚZNÍCH VRSTEV A JEJÍ VÝSLEDKY

Úkolem difúzní vrstvy je sběr vzniklého elektrického potenciálu a jeho svod na sběrné místo – elektrodu. Proto je nutné, aby měla, co největší vodivost tzn. co nejmenší elektrický odpor. Této hypotéze odpovídají vzniklé grafy obr. 86, 87. Impedance je řádově desetiny ohmů ztrátový úhel Θ je roven nule.

Měřené vzorky byly uloženy 24 hodin v roztoku H_2O_2 a H_2SO_4 s koncentrací roztoků 1 MOL. Důvodem bylo porovnání čisté difúzní vrstvy a vrstvou, jejíž vlastnosti jsou bližší její reálně podobě v palivovém článku. Z grafů vyplývá, že vodivost difúzní vrstvy v palivovém článku je ještě nepatrně lepší než vrstvy čisté. Nárůst odporu při hodnotách frekvence u kmitočtu nad 10 000 Hz nemá vliv na činnost vrstvy, neboť palivový článek již na těchto frekvencích nepracuje.



Obrázek 85 Vodivost difúzních vrstev 34BC



Obrázek 86 Vodivost difúzních vrstev 24BC

6 PEMFC-TS SYSTÉM PRO TESTOVÁNÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ S POLYMERNÍ MEMBRÁNOU

6.1 PŘÍSTROJ PRO TESTOVÁNÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ S POLYMERNÍ MEMBRÁNOU

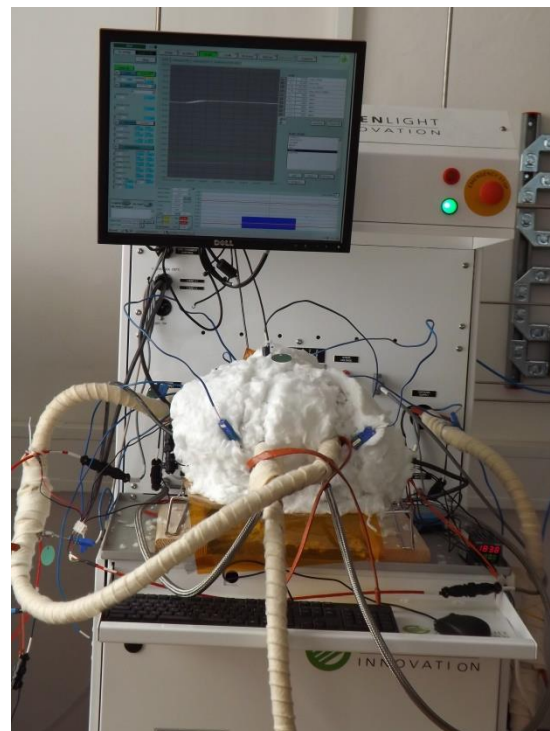
Základní parametry přístroje:

- Testování jednotlivých palivových článků do výkonu 100W,
- max. rychlost paliva a vzduchu je 4NLPM (Normal Liter Per Minute)
- Testování baterii/stacků palivových článků o celkovém výkonu 20W
- až 2000W, max. rychlost paliva je 40NLPM
- Vyhodnocovací software

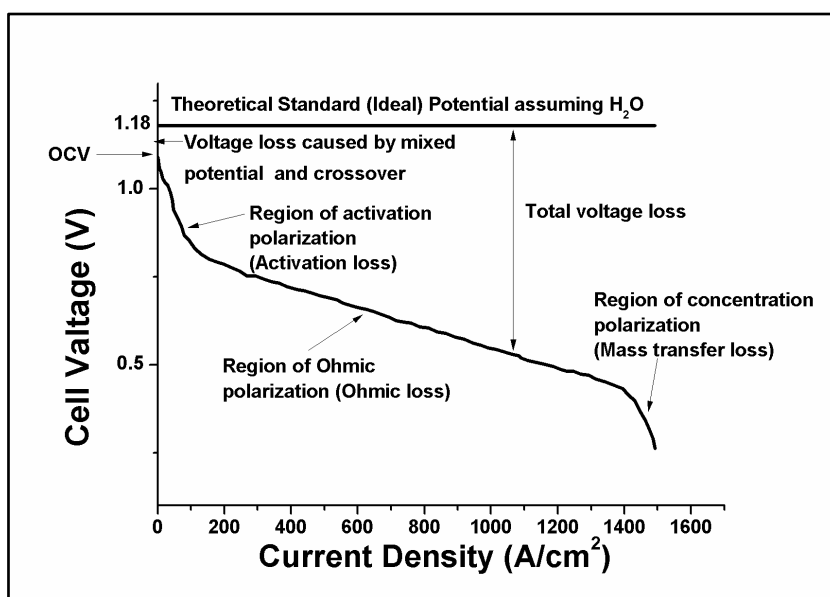
Zařízení se používá pro statické a dynamické testy jednotlivých palivových článků a baterii/stacků palivových článků.

Výstupem zařízení jsou:

- Závislost napětí palivového článku na proudové hustotě
- Závislost impedance palivového článku na frekvenci a amplitudě přivedeného elektrického proudu/napětí



Obrázek 87 Měřicí přístroj s analyzovaným palivovým článkem



Obrázek 88 Závislost napětí palivového článku na proudové hustotě [14]

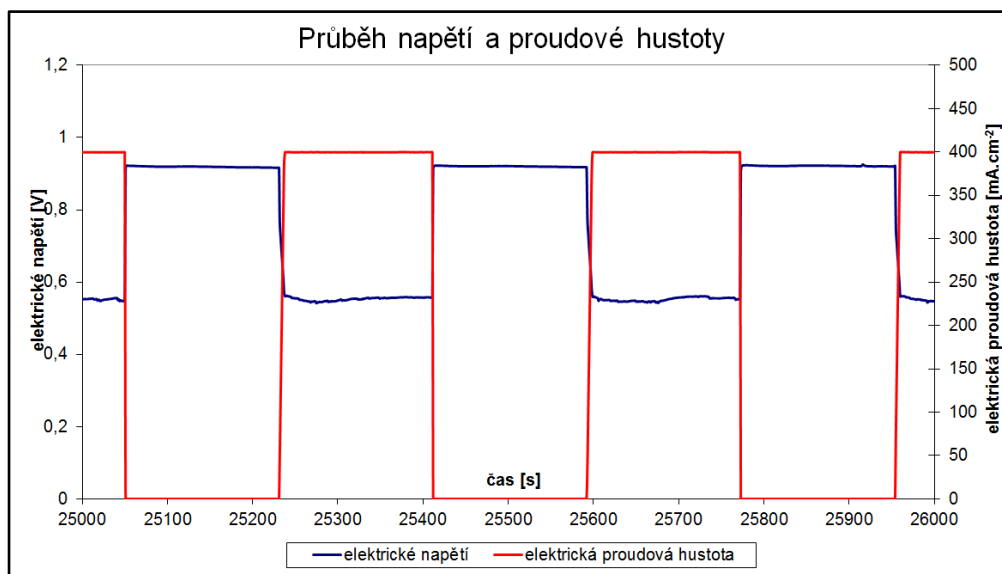
6.2 VLASTNÍ MĚŘENÍ– POPIS A VÝSTUPNÍ GRAFY.

K měření výkonové charakteristiky vodíkového palivového článku byly použity MEA od firem ElektroChem a PaxiTech.

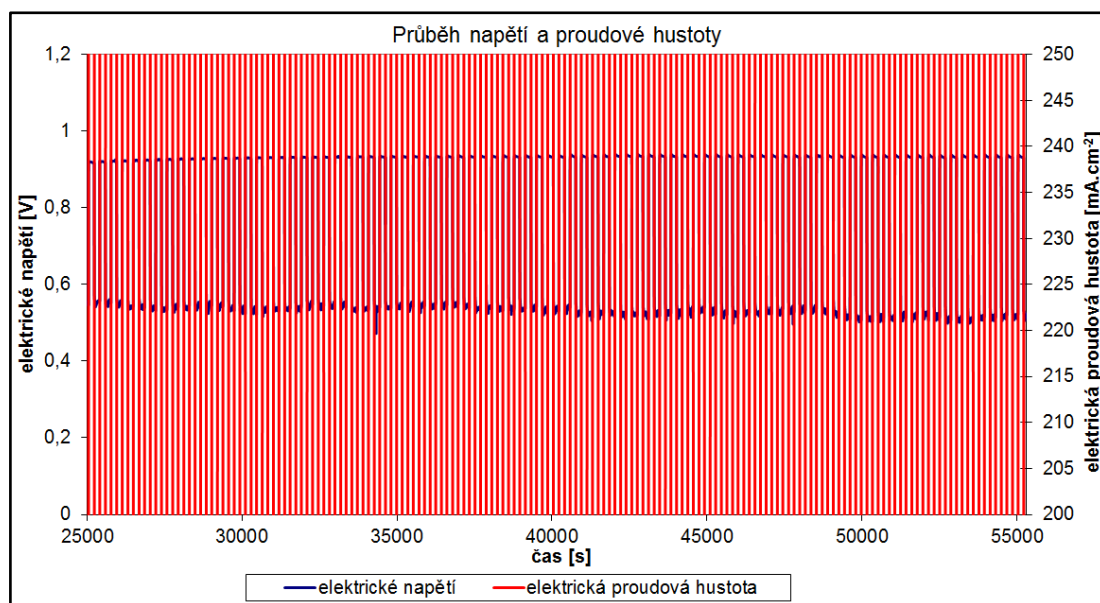


Obrázek 89 Fotografie testovaného palivového článku

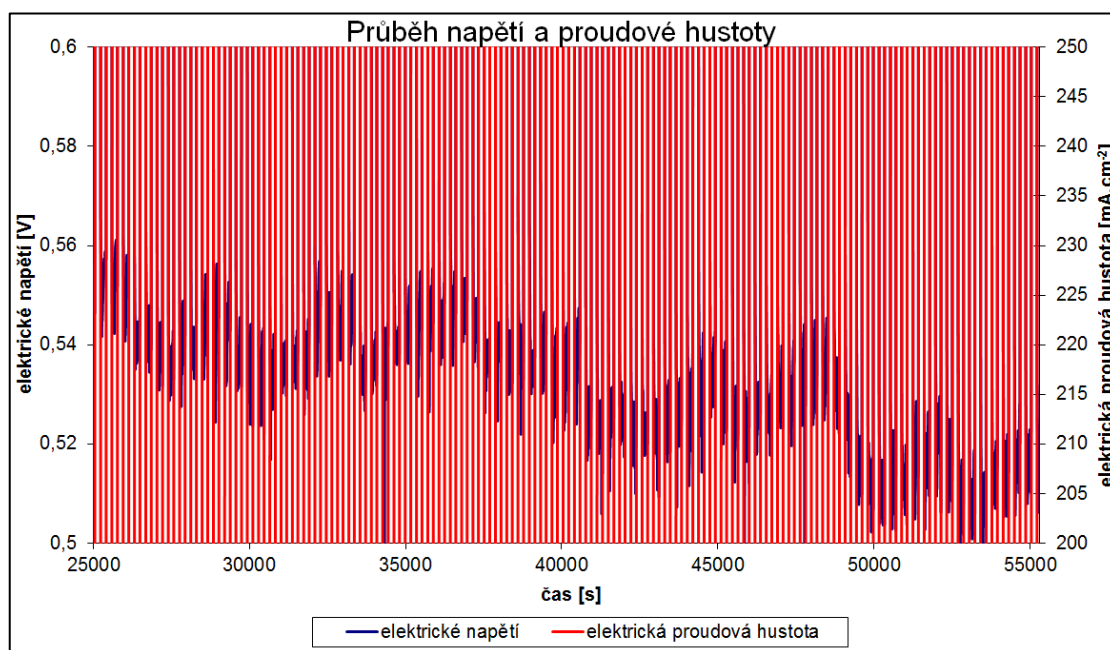
Z důvodu zachování tepelné stability testovaných článků na hodnotě 80°C byly palivové články v průběhu testování obaleny izolačním materiálem (viz obr. 88).

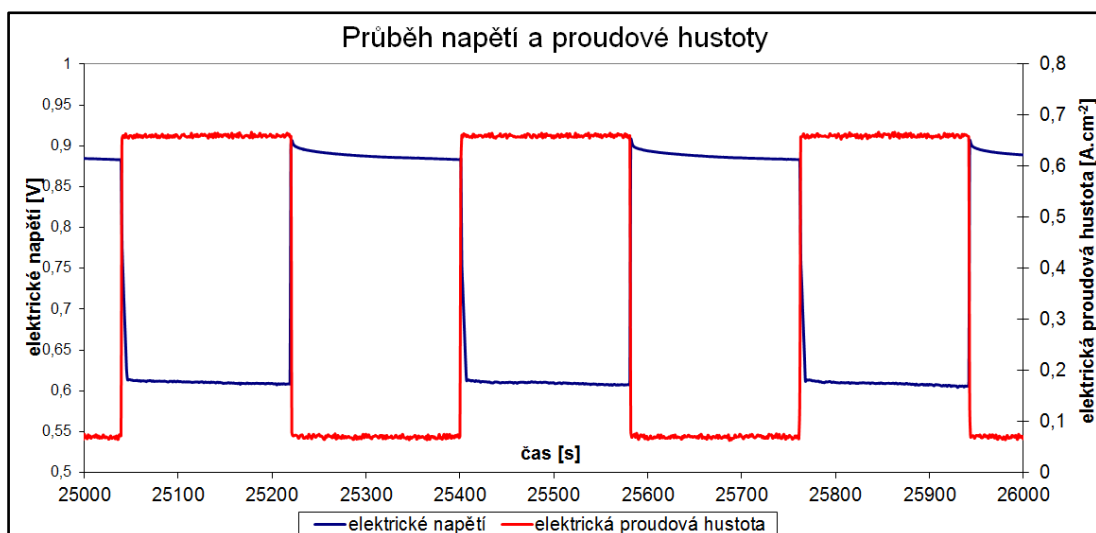


Obrázek 90 Článek firmy ElektroChem – volt-ampérová charakteristika v čase, detail

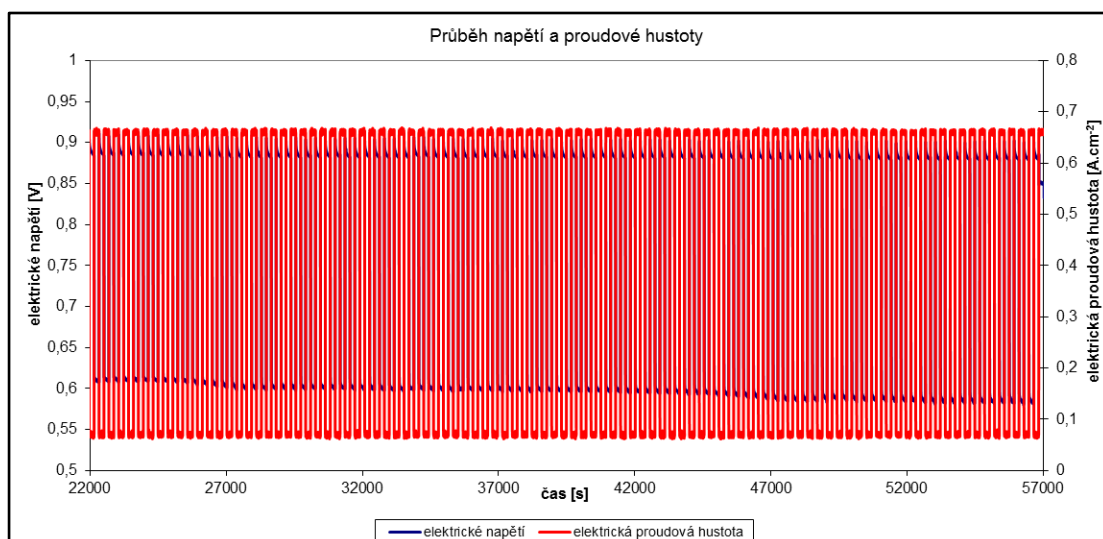


Obrázek 91 Článek firmy ElektroChem – volt-ampérová charakteristika v čase

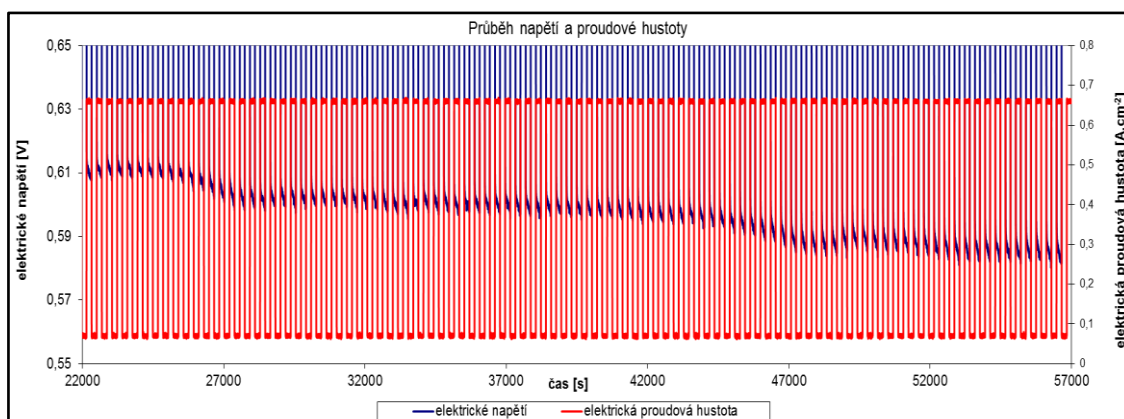
Obrázek 92 Článek firmy ElektroChem – volt-ampérová charakteristika v čase,
detail poklesu proudové hustoty



Obrázek 94 Článek firmy Paxitech- volt-ampérová charakteristika v čase, detail.

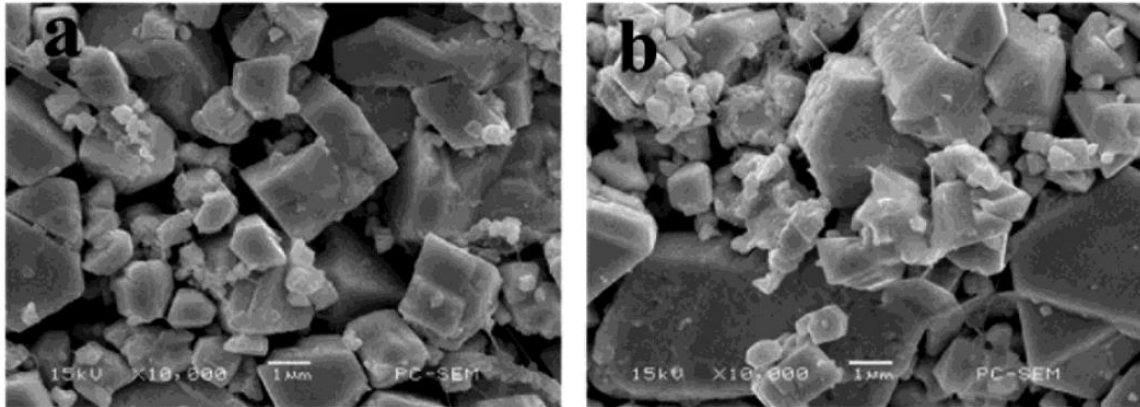


Obrázek 93 Článek firmy Paxitech – volt-ampérová charakteristika v čase.

Obrázek 95 Článek firmy Elektrochem – volt-ampérová charakteristika v čase,
detail poklesu proudové hustoty

6.3 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

Z uvedených výstupů je patrné, že palivové články byly střídavě zatěžovány po 1,5 minutě na maximální a minimální výkon. Vlivem působení elektrických a chemických reakcí v průběhu činnosti (zátěže) palivového článku dochází k degradaci povrchu MEA, jak je znázorněno na obr. 97.



Obrázek 97 Nová MEA (a), degradovaná MEA (b) [20].

Okraje částic nové MEA jsou ostré a udržují krystalický tvar. U použité MEA ostré hrany mizí a narušuje se povrch krystalů vlivem degradace MEA. Dochází ke změně v morfologii a struktuře částic katalyzátoru, které ovlivňují výkon reaktoru MEA. To vede ke snižování proudové hustoty a časem i k úplnému znehodnocení palivového článku viz obr. 93 a obr. 96. Přesto je celková životnost těchto vodíkových článků, jak již bylo uvedeno výše, mnohonásobně vyšší než u klasických baterií a článků.

7 TÉMA PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ VE VÝUKOVÉM PROCESU NA ZÁKLADNÍCH ŠKOLÁCH

7.1 ŠKOLNÍ VZDĚLÁVACÍ PROGRAM A TÉMA PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ VE VÝUKOVÉM PROCESU NA ZÁKLADNÍCH ŠKOLÁCH

Téma „Vodíkové palivové články“ není přímo součástí rámcového vzdělávacího programu (RVP) pro základní školy a proto nemusí být ani ve školních vzdělávacích programech (ŠVP). Přesto je toto téma z hlediska komplexní výchovy a mezipředmětových vztahů velmi užitečné, a pro žáky i zajímavé.

Uvedené téma lze zařadit do výuky Fyziky v rámci zdrojů elektrické energie. V rámci mezipředmětových vztahů je vhodné i do Výchovy k občanství v rámci výchovy Ekologie a ochrany přírody. Samotný princip palivového článku zasahuje i do předmětu Chemie.

7.2 VÝUKOVÁ SOUPRAVA „VODÍKOVÝ PALIVOVÝ ČLÁNEK“

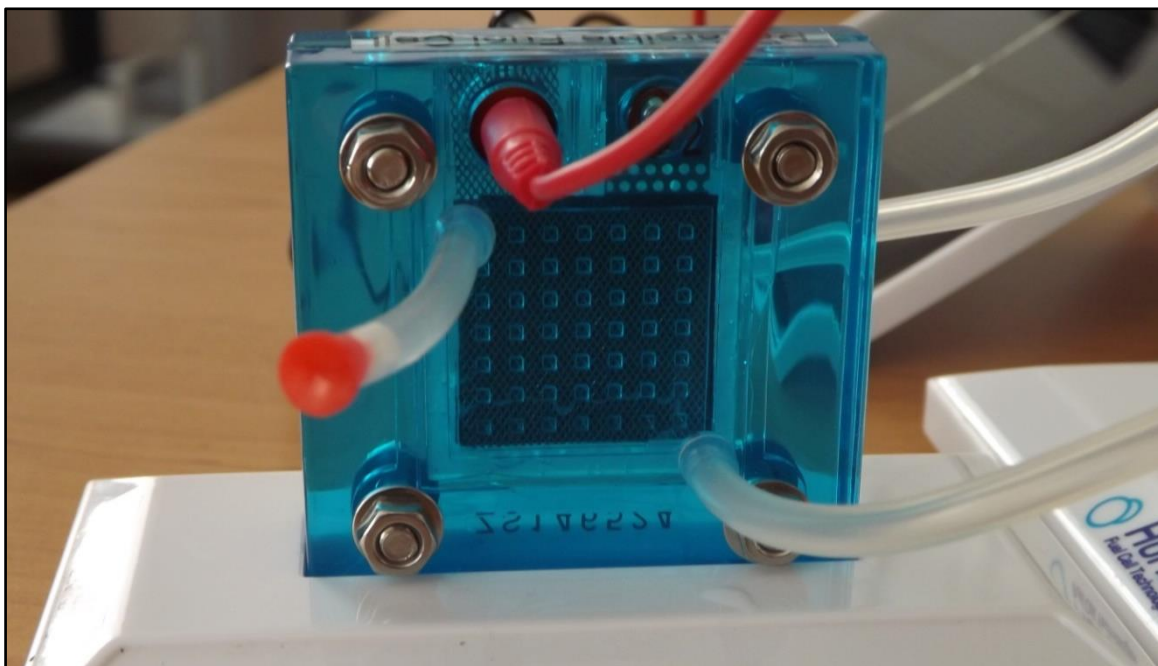
Výuková souprava „Solar hydrogen education kit“ viz obr. 98 je kompletní sada k demonstraci principu činnosti vodíkového palivového článku a vysvětlení principu jeho činnosti.

Souprava obsahuje:

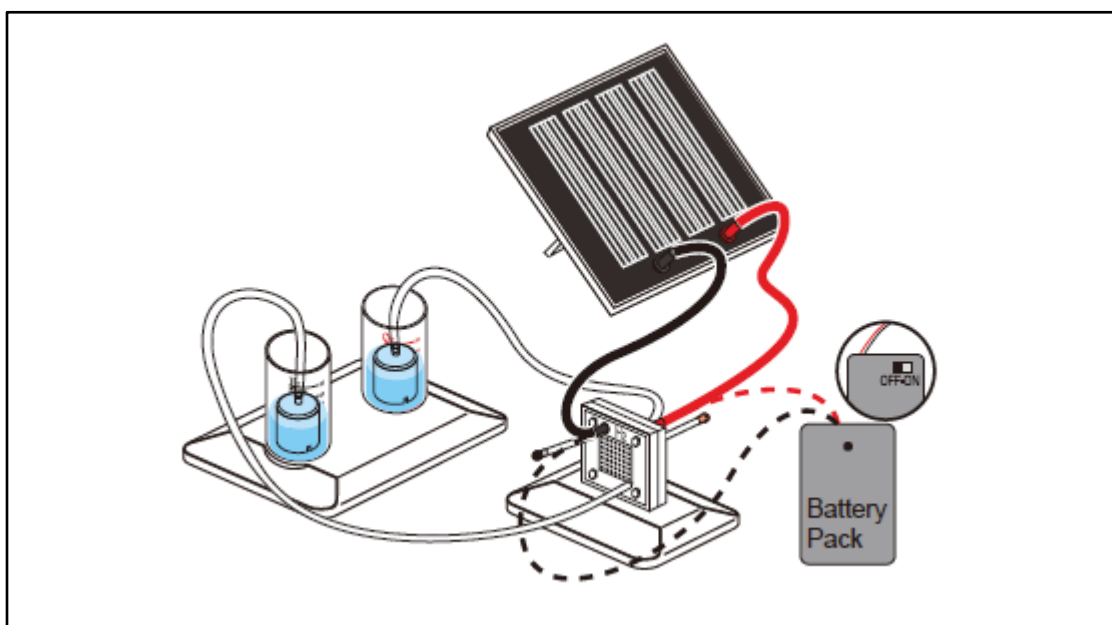
- Sluneční panel (jako náhradní zdroj el. energie lze použít pouzdro s tužkovou baterií)
- Vlastní palivový článek
- Nádoby pro reaktanty
- Elektrický spotřebič – elektromotor s vrtulí
- Propojovací vodiče a hadičky



Obrázek 98 Výuková sada palivového článku



Obrázek 99 Detail palivového článku

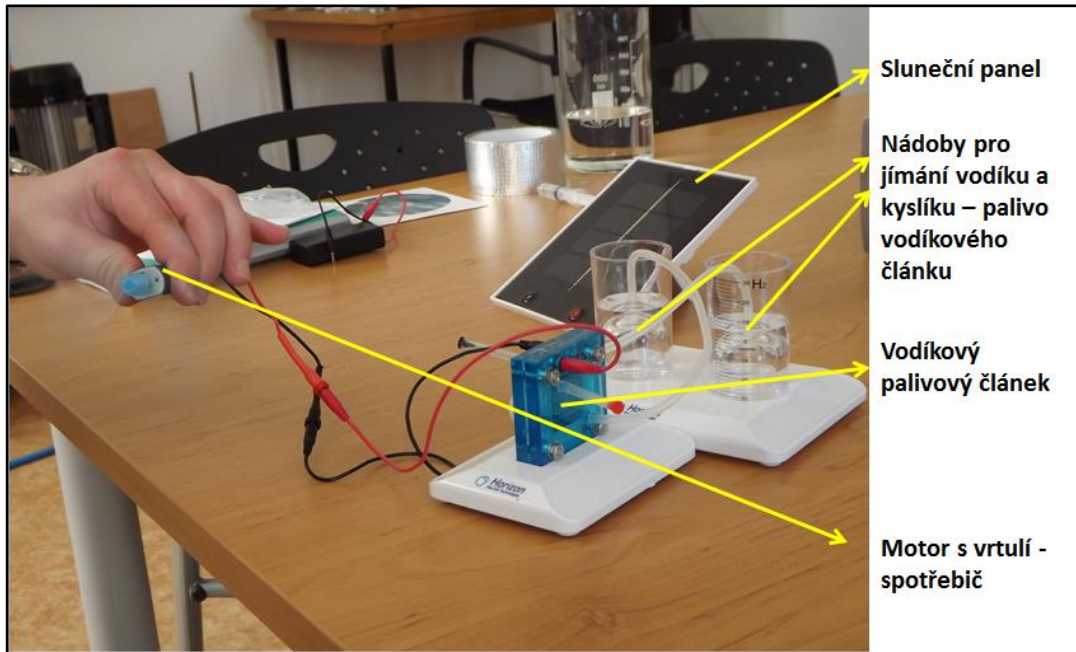


Obrázek 100 Schéma propojení výukové soupravy.

7.3 PRINCIP ČINNOSTI VÝUKOVÉHO MODELU

Po propojení článku dle návodu se nejdříve formou elektrolyzy vyrobí vodík a kyslík, který se jímá do připravených nádob. Jako zdroj slouží buď sluneční panel, nebo bateriový zdroj. Po vyrobení dostatečného množství paliva se odpojí elektrický zdroj od soupravy, zapojí se motor s vrtulí a dochází k zpětnému procesu, tj. výroby elektrického proudu pomocí palivového článku, a motor s vrtulí se roztočí.

Žákům je zde nutné zdůraznit, že v praxi lze solární panel využít k výrobě paliva pro palivové články (ekologický zdroj) a poté například v noci vyrobený vodík použít pro výrobu elektrické energie. V motorových vozidlech by se v upravené nádrži místo benzínu (nafty) vozil například vodík jako palivo. V tomto případě by však automobil poháněl elektromotor a ne spalovací motor dnešní podoby.



Obrázek 101 Výuková souprava v činnosti

8 DISKUSE

Měření specifického povrchu poskytuje informaci o povrchové struktuře materiálu. Cílem měření specifického povrchu bylo zjištění, zda v případě difúzní vrstvy dochází ke změně povrchové struktury v důsledku působení chemických látek (kyselina sírová a peroxid vodíku), které se ve vodíkovém palivovém článku tvoří jako produkt nežádoucích reakcí. K měření bylo využito inverzní plynové chromatografie a určován byl specifický povrch vzhledem k pokrytí materiálu molekulami oktanu, což je standardní měření využívané k určení specifického povrchu. Vzorek byl měřen v externí cele, která je využívána pro vzorky ve formě filmů. Protože dostupná literatura nepopisuje možné rozdíly mezi měřeními difúzních vrstev s ohledem na orientaci mikroporézní a makroporézní vrstvy, byla tato měření provedena s odlišným uložením difúzní vrstvy v cele a výsledky těchto měření byly porovnány. Z naměřených dat je zřejmé, že působením chemických látek dochází ke snížení specifického povrchu. Je zřejmé, že chemická degradace difúzních vrstev způsobila strukturální změnu související pravděpodobně s vypavením PTFE z materiálu. Dále je možné, že působením chemických látek došlo k narušení uhlíkových vláken v difúzní vrstvě. Jedná se především o oxidaci uhlíkových vláken a formaci fenolových či karboxylových skupin.

Závěr z měření inverzní plynovou chromatografií podporují i další výsledky měření elektrických vlastností difúzních vrstev. V případě degradovaných vzorků byl naměřen pokles elektrické impedance v celém vyšetřovaném frekvenčním spektru. Tento pokles je pravděpodobně dán snížením podílu PTFE v difúzní vrstvě. Právě PTFE dosahuje extrémně vysokých hodnot elektrického odporu, a proto snížení podílu této látky vůči dobře vodivým uhlíkovým vláknům může resultovat ve snížení elektrické impedance vzorku. Pro toto měření bylo využito nově zkonstruovaného přípravku, který využívá kapalných (rtuťových) elektrod. Využití rtuti vede k výrazně lepšímu kontaktu mezi měřeným materiálem a elektrodou, tzn. snížení přechodového odporu. Vodivost difúzních vrstev bývá navíc měřena při stlačení vrstvy mezi elektrody, což simuluje stlačení MEA v palivovém článku při jeho kompletaci. Námí vyvinutý přípravek umožňuje měření elektrických vlastností při atmosférickém tlaku.

Vzorky byly dále vyšetřeny termogravimetrickým analyzátozem, který se využívá k zjišťování teplotní stability materiálů. Námí zjištěné údaje ukazují na prudký pokles hmotnosti vzorku při teplotě okolo 550°C. Tato teplota odpovídá termickému rozkladu PTFE. Další průběh termogravimetrické křivky ukazuje, že v případě chemicky degradovaných vzorků došlo k narušení teplotní stability nad teplotou 550°C. Tento výsledek pravděpodobně souvisí se strukturálními změnami zmíněnými výše (tvorba fenolových a karboxylových skupin).

Cílem této práce bylo i měření elektrických vlastností membrán. Pro tyto účely byly syntetizovány membrány obsahující perfluorovanou sulfonovou kyselinu (PFSA). Membrány byly po různou dobu zesíťovány glutaraldehydem a jejich vlastnosti byly měřeny právě s ohledem na dobu síťování. PFSA membrány byly dopovány tetraethylorthosilikátem a elektrické vlastnosti těchto vzorků byly měřeny s ohledem na množství dopované látky. Syntéza membrán byla provedena pracovníkem NTC, měření elektrických vlastností je původní práce autora.

Výsledky měření elektrických vlastností PFSA membrán ukazují, že z hlediska elektrického odporu dosahují výrazně vyšších hodnot než komerčně dostupné membrány (např. Nafion). Funkcí polymerní membrány je nevodivé oddělení elektrod, vysoký elektrický odpor tedy tuto funkci naplňuje. Hlavní funkcí membrány je však vedení iontů ke katalytické vrstvě. Iontová vodivost určená z impedančních spekter vykazuje mizivě

hodnoty oproti komerčně dostupným membránám. Z tohoto důvodu pravděpodobně nedojde k rozšíření syntetizovaných membrán pro účely vodíkových palivových článků. Možnost komercionalizace těchto membrán spočívá v odlišných technických aplikacích (odsolování vody, filtrace apod.).

Pro potřeby porovnání bylo realizováno velké množství měření komerčně dostupných membrán. Jednalo se o membrány Nafion NR212 a Nafion N115, které byly měřeny z hlediska elektrických a sorpčních vlastností. Elektrické vlastnosti Nafionu byly porovnány s PFSA membránami v předchozím textu. Sorpční vlastnosti nebyly porovnány z důvodu vysoké časové náročnosti měření. Výsledky však mohou poskytnout referenční data pro další výzkum v této oblasti. Totéž platí pro měření výkonových charakteristik vodíkového palivového článku, ve kterém byly použity MEA od firmy ElektroChem a PaxiTech. Výsledky publikované v práci slouží spíše k představení diagnostické metody a pro případnou konfrontaci s nově vyvinutými materiály.

V závěru práce je představena výuková sada využitelná k demonstraci reverzního palivového článku. Různým způsobem zapojení je možné demonstrovat elektrolýzu vody a následné primitivní skladování vzniklého kyslíku a vodíku. Zapojením palivového článku k produkci elektrické energie je možné pohánět elektromotor. Sada tedy umožňuje demonstraci soběstačné budovy, kdy je přebytečná energie z fotovoltaických panelů využívána k produkci vodíku, který následně v případě nedostatku může být využit palivovým článkem k produkci elektrické energie. Využití výukové sady ve výuce je z tohoto pohledu žádoucí a nenáročná příprava vybavení umožňuje flexibilní využití sady v nejrůznějších výukových jednotkách.

RESUMÉ

Cílem této práce byl popis současných diagnostických metod vodíkových palivových článků typu PEM a jejich komponent. V práci jsou uvedeny metody umožňující zjištění elektrických, sorpčních, desorpčních a povrchových vlastností materiálů používaných při konstrukci palivových článků. Tyto metody nejsou zaměřeny pouze na palivové články, ale je možné je využít obecně k charakterizaci materiálů. Pro účely této práce byla využita i metoda termické analýzy - termogravimetrie.

Úvod práce je zaměřen na teoretický popis principu palivového článku a kontext současného využití palivových článků v energetickém mixu. Zmíněny jsou i další typy obnovitelných zdrojů. Hlavní pozornost je věnována popisu funkce jednotlivých komponent a materiálů použitých k jejich výrobě. Dále jsou zmíněny hlavní aplikace, ve kterých je možné využít vodíkových palivových článků.

Experimentální část práce obsahuje původní výsledky měření fyzikálních vlastností komponent a popis metod, kterými bylo těchto výsledků dosaženo. V této části je popsána inverzní plynová chromatografie využitelná k určení specifického povrchu vzorku, elektrochemická impedanční spektroskopie použitá ke studiu elektrických vlastností materiálu a dynamická sorpce par, kterou byla určena sorpce a desorpce membrán. Výsledky publikované v této části popisují vlastnosti dosud nezkoumaných vzorků, případně vzorků komerčně dostupných. Výsledky měření komerčně dostupných vzorků představují rámec, který je využitelný pro další vývoj komponent vodíkových palivových článků typu PEM.

V závěru práce je popsáno měření provozních charakteristik palivových článků. V tomto měření byla využita komerčně dostupná MEA, jejíž parametry byly dobře známy. Kapitola slouží spíše k vytvoření představy o testování palivových článků. Materiály zkoumané ve zbytku práce nebyly v tomto měření využity, a to především z časových důvodů a z důvodu vysoké ceny jednoho měření.

Conclusion

The objective of this thesis is to describe contemporary diagnostic methods examining Proton Exchange Membrane (PEM) cells, using hydrogen fuel, as well as their components. The work lists methods enabling to detect the electric, sorption, desorption and surface properties of materials used in the construction of fuel cells. These methods are not only focused on fuel cells but can be used generally for characterization of materials. For the purposes of this work, the method of thermal analysis – thermogravimetry – was used.

The introduction focuses on the theoretical description of the principle of fuel cells and the context of contemporary use of fuel cells in the energy mix. Also other types of renewable sources are mentioned. The main attention is devoted to the description of the functioning of individual components and materials used in their production. Furthermore, this section lists the main applications that can use hydrogen fuel cells.

The experimental part of the work contains the original results of measurements of the physical properties of components and describes the methods with which these results were achieved. Furthermore, the inverse gas chromatography used to determine the specific surface of the sample, electrochemical impedance spectroscopy used in study of electric properties of the material, and dynamic sorption of vapour which determines the sorption and desorption of the membranes, were outlined. The results published in this part specify the properties of not yet examined samples, or of commercially available samples. The results of the measurements of commercially available samples represent the framework which can be used for further development of the components of PEM-type hydrogen fuel cells.

The conclusion clarifies the measurements of the operating characteristics of fuel cells. Commercially available MEA, whose parameters are known well, was used in this procedure. The primary purpose of this chapter was to give an idea about testing of fuel cells. Materials examined in the rest of the work were not used in this measurement, for reasons of time as well as the high price of the measuring.

SEZNAM LITERATURY

1. Encyklopedie energie na CD | Pro studenty | Skupina ČEZ. *Skupina ČEZ*. [Online] <http://www.cez.cz/cs/vyzkum-a-vzdelavani/pro-studenty/materialy-ke-studiu/pocitacove-programy/5.html>.
2. Definice. *Definice | Elektrochemické zdroje proudu obecně | Abeceda baterií a akumulátorů*. [Online] BATTEX, spol. s r.o. [Citace: 5. 10 2014.] <http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/definice>.
3. *Materialy_a_komponenty_pro_lithno-iontove_zdroje_proudu-T.Jirak-cast_1. Materialy_a_komponenty_pro_lithno-iontove_zdroje_proudu*. [Online] 2010. [Citace:] https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/4363/Materialy_a_komponenty_pro_lithno-iontove_zdroje_proudu-T.Jirak-cast_1.pdf?sequence=2.
4. Jan Pidanič, Karel Starý. *Vodík jako alternativní ekologické palivo*. Pardubice : Dopravní fakulta Jana Pernera, Univerzita Pardubice, 2001.
5. hytep.cz - Výroba vodíku. *hytep.cz - Výroba vodíku*. [Online] 9. 5 2007. [Citace: 24. 1 2015.] <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/vyroba-vodiku/491-vyroba-vodiku>.
6. Porš, Zdeněk. [Online] 2002. [Citace: 26. duben 2014.] <http://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>.
7. Frano, Barbir. PEM fuel cells - Theory and practice. *PEM fuel cells - Theory and practice*.
8. Martin Tomáš, Pavel Novotný,. Poznatky ze současného vývoje vodíkových palivových článků. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. č1, 2013, Sv. ročník 58.
9. Odborné časopisy - Realizace zdrojů s palivovými články v praxi. *Odborné časopisy - Realizace zdrojů s palivovými články v praxi*. [Online] FCC Public, 9 2001. [Citace: 24. 6 2014.] http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=23901.
10. Úvod do mikrokogenerace - CNE Czech Nature Energy, a. s. [Online] [Citace: 13. září 2014.] <http://www.cne.cz/mikrokogenerace/uvod-do-mikrokogenerace/>.
11. http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=23901. *Realizace zdrojů s palivovými články v praxi - Časopis Elektro - Odborné časopisy*. [Online] [Citace: 14. 6 2015.] <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/realizace-zdroju-s-palivovymi-clanky-v-praxi--15068>.
12. hytep.cz - Stav a perspektivy vodíkových technologií. *hytep.cz - Stav a perspektivy vodíkových technologií*. [Online] 7. 10 2014. [Citace: 13. 4 2015.] <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/clanky/569-stav-a-perspektivy-vodikovych-technologii>.
13. Trihybus-vodíkový autobus. *2bus.cz/autobus*. [Online] 2008. [Citace: 26. 5 2016.] <http://www.h2bus.cz/autobus>.
14. <http://www.proelektrotechniky.cz/obnovitelne-zdroje/30.php>. *Vysokoteplotní elektrolýza vody v ÚJV Řež*. [Online] 5. 2 2015. <http://www.proelektrotechniky.cz/obnovitelne-zdroje/obrazky/30-elektrolyzer.jpg>.
15. https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=6121. *PALIVOVÉ CLÁNKY - ALTERNATIVNÍ ZDROJ ELEKTRICKÉ ENERGIE*. [Online] 2008. [Citace: 13. 6 2015.] https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=6121.

16. Lída Bartovská, Marie Šišková. Langmuirova adsorpční izoterma. *Langmuirova adsorpční izoterma*. [Online] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [Citace: 21. září 2014.] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/adsorpncni_izoterma_bet.html.
17. http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf. *ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE*. [Online] 2012. [Citace: 22. 1 2015.] http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf.
18. Automated multi-vapor gravimetric system analyzer for advanced high temperature reserch applications.
http://www.particulatesystems.com/repository/files/dvs_advantage_brochure.pdf. [Online] [Citace: 12. 8 2014.]
http://www.particulatesystems.com/repository/files/dvs_advantage_brochure.pdf.
19. http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf. *Dupont Fuell cells - DuPont Nafion PFSA membranes*. [Online] 27. 2 2009. [Citace: 15. 6 2015.] http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf.
20. <http://fuelcellstore.com/spec-sheets/nafion-211-212-spec-sheet.pdf>. *DuPont™ Nafion® PFSA Membranes NR-211 and NR-212*. [Online] 6. 9 2015. [Citace: 14. 6 2015.] <http://fuelcellstore.com/spec-sheets/nafion-211-212-spec-sheet.pdf>.
21. <http://www.chempoint.cz/palivove-clanky>. *Palivové články | Titulek webu*. [Online] [Citace: 6. 14 2015.] <http://www.chempoint.cz/palivove-clanky>.
22. http://www.ion-power.com/res/Sigracet/GDL_24_25_Series_07.pdf. *Sigracet GDL 24/25 series gas difussion layer*. [Online] [Citace: 13. 7 2014.] http://www.ion-power.com/res/Sigracet/GDL_24_25_Series_07.pdf.

SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK, GRAFŮ A DIAGRAMŮ

Obrázek 1 Princip fotovoltaického článku	5
Obrázek 2 Rychlost větru v ČR	6
Obrázek 3 Schéma větrné elektrárny	6
Obrázek 4 Voltampérová charakteristika palivového článku	11
Obrázek 5 Srovnání účinnosti jednotlivých metod výroby elektrické energie	11
Obrázek 6 Princip palivového článku SOFC	14
Obrázek 7 Závislost plochy elektrody a jmenovitého napětí článku	15
Obrázek 8 Schematický řez pórovitou elektrodou	16
Obrázek 9 Funkční schéma jednotky s palivovým článkem	16
Obrázek 10 Základní koncepce PEMFC	18
Obrázek 11 PEM s porézními uhlíkovými elektrodami a částicemi Pt	19
Obrázek 12 Palivový článek s bipolárním uspořádáním	20
Obrázek 13 Palivový článek s uspořádáním vedle sebe (a) a pravidelně se opakující schéma (b)	20
Obrázek 14 Vnitřní uspořádání palivového článku	21
Obrázek 15 Typy bipolárních desek	22
Obrázek 16 Demonstrační soustava palivových článků v energet. výzkumném centru Santa Clara (Kalifornie – USA)	23
Obrázek 17 Modul s palivovým článkem v Ashai o výkonu 200kW	23
Obrázek 18 Palivový článek OKSI v Central Parku New York (USA)	23
Obrázek 19 závislost nezbytných investičních nákladů násobených technologickým rizikem na technické vyzrállosti dané technologie	24
Obrázek 20 TRIHYBUS v provozu	25
Obrázek 21 Schéma TRIHYBUSu	26
Obrázek 22 Vizualizace spotřeby TRIHYBUSu	26
Obrázek 23 Elektrolyzér	27
Obrázek 24 Schéma elektrolyzéro	27
Obrázek 25 Struktura palivového článku	30
Obrázek 26 Příklady konstrukce bipolárních desek	31
Obrázek 27 Vrstva uhlík – uhlík	31
Obrázek 28 Vliv teflonu v difúzní vrstvě na výkon palivového článku	32
Obrázek 29 Difúzní vrstva – makroporézní vrstva	32
Obrázek 30 Difúzní vrstva – makroporézní část – detail	33
Obrázek 31 Difúzní vrstva - mikroporézní část	33
Obrázek 32 Difúzní vrstva - mikroporézní část - detail	34
Obrázek 33 Princip inverzní plynové chromatografie	39
Obrázek 34 ICG SEA - detail uložení měřených vzorků	40
Obrázek 35 Upravená měřící cela – externí	41
Obrázek 36 Tvar Langmuirovy izotermy	42
Obrázek 37 Vícevrstevnatá adsorbce [10]	42
Obrázek 38 BET izoterma pro $ q_a > q_k $ ($C > 1$)	43
Obrázek 39 BET izoterma pro $ q_a < q_k $ ($C < 1$)	43
Obrázek 40 Sigracet 24BC čistý	44
Obrázek 41 Sigracet 24BC čistý MPL vzhůru	44
Obrázek 42 Sigracet 24BC degradovaný kyselinou sírovou	45

Obrázek 43 Sigracet 24BC degradovaný kyselinou sírovou MPL vzhůru	45
Obrázek 44 Nyquistův graf	48
Obrázek 45 Bodeho graf	48
Obrázek 46 Měřicí přístroj EIS	49
Obrázek 47 Detail měřících elektrod	50
Obrázek 48 Nyquistův diagram - vzorek1 Nafion NR-212	50
Obrázek 49 Bodeho diagram - vzorek1 Nafion NR-212	51
Obrázek 50 Bodeho diagram - vzorek1 Nafion NR-212	51
Obrázek 51 Nyquistův diagram – měření 1 – všechny vzorky	52
Obrázek 52 Bodeho diagram – měření 1 – všechny vzorky.....	52
Obrázek 53 Bodeho diagram – měření 1 – všechny vzorky.....	53
Obrázek 54 Nyquistův diagram - PVA TEOS	54
Obrázek 55 Bodeho diagram – PVA TEOS	54
Obrázek 56 Bodeho diagram – PVA TEOS změna fáze v závislosti na frekvenci	55
Obrázek 57 Bodeho diagram – porovnání Nafion – PVA TEOS.....	55
Obrázek 58 Bodeho diagram – porovnání Nafion – PVA TEOS, změna fáze v závislosti na frekvenci.....	56
Obrázek 59 Nyquistův diagram – Nafion + PVA TEOS 3,4	56
Obrázek 60 Nyquistův diagram - PVA TEOS 3,4 + porovnání s Nafion NR-212 - detail..	57
Obrázek 61 Nyquistův diagram - PVA TEOS 3,4 v porovnání s Nafion NR-212	57
Obrázek 62 Nyquistův diagram - PVA GA.....	58
Obrázek 63 Bodeho diagram – porovnání Nafion – PVA GA.....	58
Obrázek 64 Bodeho diagram – porovnání Nafion –PVA GA,.....	59
Obrázek 65 Nyquistův diagram - PVA GA 1,2,3,4 včetně frekvenční závislosti	59
Obrázek 66 Nyquistův diagram - PVA GA 1,2,3,4 v porovnání s Nafion N-115.....	60
Obrázek 67 Adsorpční izoterma s hysterezní smyčkou	60
Obrázek 68 Přístroj DVS	61
Obrázek 69 Příklad výsledného grafu.....	62
Obrázek 70 Princip činnosti přístroje DVS	63
Obrázek 71 Nafion perfluorovaná membrána	64
Obrázek 72 Nafion N 115 - hysterezní smyčka při teplotě 74 stupňů Celsia	65
Obrázek 73 Nafion N 115 - izotermická křivka při teplotě 74 stupňů Celsia	65
Obrázek 74 Nafion N 115 - změna hmotnosti v závislosti na čase při teplotě 74 stupňů Celsia.....	66
Obrázek 75 Nafion N 115 - hysterezní smyčka při teplotě 25 stupňů Celsia	66
Obrázek 76 Nafion N 115 - izotermická křivka při teplotě 25 stupňů Celsia	67
Obrázek 77 Nafion N 115 - změna hmotnosti v závislosti na čase při teplotě 25 stupňů Celsia.....	67
Obrázek 78 Nafion NR 212 - hysterezní smyčka při teplotě 74 stupňů celsia.....	68
Obrázek 80 Nafion NR 212 - změna hmotnosti v závislosti na čase při teplotě 74 stupňů Celsia.....	69
Obrázek 81 Nafion NR 212 - hysterezní smyčka při teplotě 25 stupňů Celsia.....	69
Obrázek 82 Nafion NR 212 - izotermická křivka při teplotě 25 stupňů Celsia	70
Obrázek 83 Nafion NR 212 - změna hmotnosti v závislosti na čase při teplotě 25 stupňů Celsia.....	70
Obrázek 84 Vliv teploty na hmotnost difúzní vrstvy GDL-24BC.....	74
Obrázek 85 Vliv teploty na hmotnost difúzní vrstvy GDL-34BC.....	74

Obrázek 86 Vodivost difúzních vrstev 34BC.....	75
Obrázek 87 Vodivost difúzních vrstev 24BC.....	76
Obrázek 88 Měřicí přístroj s analyzovaným palivovým článkem.....	77
Obrázek 89 Závislost napětí palivového článku na proudové hustotě	77
Obrázek 90 Fotografie testovaného palivového článku	78
Obrázek 91 Článek firmy Elektrochem – volt-ampérová charakteristika v čase, detail.....	78
Obrázek 92 Článek firmy Elektrochem – volt-ampérová charakteristika v čase	79
Obrázek 93 Článek firmy Elektrochem – volt-ampérová charakteristika v čase,	79
Obrázek 95 Článek firmy Paxitech – volt-ampérová charakteristika v čase.....	80
Obrázek 94 Článek firmy Paxitech- volt-ampérová charakteristika v čase, detail.....	80
Obrázek 96 Článek firmy Elektrochem – volt-ampérová charakteristika v čase,	80
Obrázek 98 Článek firmy Paxitech – volt-ampérová charakteristika v čase, detail poklesu proudové hustoty.	81
Obrázek 97 Nová MEA (a), degradovaná MEA (b)	81
Obrázek 98 Výuková sada palivového článku	82
Obrázek 99 Detail palivového článku.....	83
Obrázek 100 Schéma propojení výukové soupravy.....	83
Obrázek 101 Výuková souprava v činnosti.....	84
Tabulka 1 Rozdělení a parametry palivových článků	13
Tabulka 2 Přehled hodnot sorpčního prostoru podle BET	46
Tabulka 3 Základní parametry SIGRASET GDL 24	72
Tabulka 4 Základní parametry SIGRASET GDL 34	73

SEZNAM ZDROJŮ – OBRÁZKY, TABULKY

1. FOTOVOLTAICKÝ JEV - SolPa.cz. [Online] 2009. [Citace: 8. 8 2014.]
<http://www.solpa.cz/fotovoltaika/fotovoltaicky-jevhtml.html>.
2. Větrná mapa ČR. <http://www.solarni-vetrne-elektrarny.cz/>. [Online] [Citace: 8. 8 2014.]
<http://www.solarni-vetrne-elektrarny.cz/vetrna-mapa>.
3. <http://www.energetickyporadce.cz/cs/uspory-energie/obnovitelne-zdroje/energie-vetru/>. <http://www.energetickyporadce.cz/cs/>. [Online] [Citace: 8. 8 2014.]
http://www.energetickyporadce.cz/cs/uspory-energie/obnovitelne-zdroje/energie-vetru/Contents/0/_vrtule.jpg.
4. http://www.miros-m3.wz.cz/automobily-technologie/palivovy_clanek.htm.
<http://www.miros-m3.wz.cz/index.htm>. [Online] 9. 30 2009. [Citace: 8. 8 2014.]
http://www.miros-m3.wz.cz/automobily-technologie/palivovy_clanek_clip_image002_0000.jpg.
5. Handbook of Fuel Cells - Wiley Online Library. *Handbook of Fuel Cells - Wiley Online Library*. [Online] [Citace: 8. 8 2014.]
<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9780470974001>. ISBN: 9780470974001.
6. http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=23901. *Odborné časopisy - Realizace zdrojů s palivovými články v praxi*. [Online] [Citace: 8. 8 2014.]
<http://www.odbornecasopisy.cz/imagesold/e0901123.gif>.
7. <http://www.h2bus.cz/autobus>. *TriHyBus: Vodíkový autobus*. [Online] [Citace: 8. 8 2014.] <http://www.h2bus.cz/autobus>.
8. <http://www.proelektrotechniky.cz/obnovitelne-zdroje/30.php>. *Vysokoteplotní elektrolýza vody v ÚJV Řež*. [Online] <http://www.proelektrotechniky.cz/obnovitelne-zdroje/obrazky/30-elektrolyzer.jpg>.
9. <http://www.pragolab.cz/analyza-povrchu/sorpce/sea---inverzni-chromatografie-2>. *SEA – inverzní chromatografie | Pragolab*. [Online] [Citace: 20. 8 2014.]
<http://www.pragolab.cz/documents/SEA%20v%201.0.pdf>.
10. http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/langmuirova_adsorpcni_izoterma.html. *Langmuirova adsorpční izoterma*. [Online] [Citace: 5. 9 2014.] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/figures/langmuirova_adsorpcni_izoterma.jpg.
11. <http://www.pragolab.sk/analyza-povrchu/sorpce/dvs-advantage-2>. [Online] 20. 8 2014. <http://www.pragolab.sk/documents/DVS%20Advantage%20Brochure.pdf>.
12. [placa-para-pila-de-combustible-228724.jpg](http://quimica-ingenieriaenergia.wikispaces.com/file/view/placa-para-pila-de-combustible-228724.jpg). [Online] [Citace: 14. 3 2015.] <http://quimica-ingenieriaenergia.wikispaces.com/file/view/placa-para-pila-de-combustible-228724.jpg/170302943/placa-para-pila-de-combustible-228724.jpg>.
13. Zamel, Nada a Li, Xianguo. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39 (2013) 111-146. doi:10.1016/j.pecs.2012.07.002. *Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells - With a focus on the gas diffusion layer*. [Online] 14. 11 2012. [Citace: 2015. 3 11.]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128512000457>.
14. Carbon Nanotubes Supported Metal Nanoparticles for the Applications in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) | InTechOpen.

- <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-growth-and-applications/carbon-nanotubes-supported-metal-nanoparticles-for-the-applications-in-proton-exchange-membrane-fuel>. [Online] [Citace: 8. 6 2015.]
<http://www.intechopen.com/source/html/17086/media/image13.png>.
15. <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/fc>. *FC - SURFACE KFPP*. [Online] [Citace: 13. 6 2015.] <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/fc>.
16. Furka, David. http://elm-fur.wz.cz/palivove_clanky.pdf. *Palivový článek - princip činnosti*. [Online] 12. 4 2007. [Citace: 13. 6 2015.] http://elm-fur.wz.cz/palivove_clanky.pdf.
17. http://elm-fur.wz.cz/palivove_clanky.pdf. *Palivový článek - princip činnosti*. [Online] 12. 4 2007. [Citace: 13. 6 2015.] http://elm-fur.wz.cz/palivove_clanky.pdf.
18. F.Barbir. <http://store.elsevier.com/PEM-Fuel-Cells/Frano-Barbir/isbn-9780123877109/>. *PEM Fuel Cells - Theory and practice, 2nd Edition*. [Online] 12. 9 2012. [Citace: 14. 7 2014.] <http://store.elsevier.com/PEM-Fuel-Cells/Frano-Barbir/isbn-9780123877109/>.
19. http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure0/057/mfcd00132790.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00132790-large.png. *mfcd00132790-large.png*. [Online] [Citace: 6. 14 2015.]
http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure0/057/mfcd00132790.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00132790-large.png.
20. Longyao Wang, Yi Zhang, Lan Wang. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/91207059.pdf>. *Characterization and Process Optimization of a MEA Reactor for Ozone Production in Deionized Water*. [Online] 24. 9 2014. [Citace: 2015. 6 21.]
<http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/91207059.pdf>.

PŘÍLOHY

Volitelně se zde mohou nacházet přílohy.