

Fakulta elektrotechnická
Katedra materiálů a technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vodíkové palivové články jako malé zdroje elektrické energie

Autor práce: **Bc. Adam Drož**
Vedoucí práce: **Ing. Petr Kadlec, Ph.D.**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Adam DROŽ**
Osobní číslo: **E20N0002P**
Studijní program: **N0713A060011 Materiály a technologie pro elektrotechniku**
Téma práce: **Ekologické napájecí systémy s vodíkovými palivovými články**
Zadávací katedra: **Katedra materiálů a technologií**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši současného stavu využívání vodíkových palivových článků jako zdrojů elektrické energie se zaměřením na malé zdroje a zdroje využívané v automobilovém průmyslu.
2. Zpracujte krátký teoretický úvod k možnostem výroby a uchovávání vodíku jako paliva pro vodíkové palivové články.
3. Vytvořte přehled základních materiálů a materiálových struktur používaných v současných vodíkových palivových člancích.
4. Uveďte představení používaného laboratorního vybavení a koncepci experimentu se systémem laboratorního vodíkového palivového článku.
5. Realizujte sérii měření vybraného vodíkového palivového článku a formulujte závěry vyplývající z regulace zásobování palivového článku vodíkem a z režimu zatěžování. Zhodnoťte také např. vliv systému regulace vlhkosti a přítomnosti vody v palivovém článku.

Rozsah diplomové práce: **40 – 60**
Rozsah grafických prací: **dle doporučení vedoucího**
Forma zpracování diplomové práce: **elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. J. Töpler a J. Lehmann. Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives. Berlin: Springer, 2015. ISBN 978-3-662-44971-4.
2. M. Hirscher a K. Hirose. Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, 2010. ISBN 9783527322732.
3. T. E. Lipman a A. Z. Weber. Fuel Cells and Hydrogen Production. New York: Springer, 2019. ISBN 978-1-4939-7788-8.
4. J. Zhang, J. Wu, H. Zhang a J. Zhang. PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-444-53688-4.
5. elektronické informační zdroje (SUMMON –vyhledávací nástroj knihovny ZČU, případně přímo Science Direct, IEEE Explore atd.)

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Kadlec, Ph.D.**
Katedra materiálů a technologií

Datum zadání diplomové práce: **8. října 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **26. května 2022**



Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.
děkan


Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 8. října 2021

Abstrakt

Předkládaná práce se zabývá vodíkovými palivovými články s protonově vodivou membránou. V první kapitole je probráno rozdělení vodíkových palivových článků primárně z hlediska konstrukce, použitého elektrolytu a provozních teplot. Stručně jsou popsány hlavní rozdíly a uvedeny příklady možných aplikací jednotlivých typů palivových článků. Další část práce je věnována teoretickému rozboru palivových článků s polymerní iontově vodivou membránou. Vysvětlen je samotný princip fungování a následně jsou popsány jednotlivé komponenty, ze kterých se tento palivový článek skládá zejména po materiálové stránce. Následně jsou uvedeny příklady využití palivových článků pro různé typy aplikací ať už v automobilovém průmyslu, nebo jako záložní zdroje elektrické energie a jiné. Další dvě kapitoly se věnují možnostem výroby a skladování vodíku. Poslední kapitola práce představuje experimentální část, která se věnuje zejména stacku sestaveného z pěti palivových článků a jeho měření v různých režimech zatěžování a regulace zásobování vodíkem. Zkoumán je také vliv vlhkosti a koncentrace kyslíku v uzavřeném pracovním prostředí palivového článku. Na závěr byla provedena analýza katalytických vrstev použitých v testovaném palivovém článku pomocí skenovací elektronové mikroskopie s prvkovou analýzou a byly pořízeny CT snímky jednoduchého palivového článku pro detailní zobrazení jeho vnitřního uspořádání. Jako doplnění jsou v práci prezentovány výsledky termických analýz polymerní membrány a uhlíkového papíru.

Klíčová slova

Palivový článek, vodík, protonově vodivá membrána, plynově difuzní vrstva, katalytická vrstva, bipolární desky, cyklická voltametrie, skenovací elektronový mikroskop, výpočtová tomografie, simultánní termická analýza

Abstract

This diploma thesis deals with hydrogen fuel cells with a proton exchange membrane. The first chapter discusses the classification of hydrogen fuel cells in terms of construction, type of electrolyte and operating temperature. The main differences are briefly described and examples of possible applications of individual types of fuel cells are given. The next part of the work is devoted to the theoretical analysis of fuel cells with a proton exchange membrane. The very principle of operation is explained and then the individual components of which this fuel cell is composed are described, especially in terms of material. The following are examples of the use of fuel cells for various types of applications, whether in the automotive industry or as backup sources of electricity and more. Other two chapters deal with the possibilities of hydrogen production and storage. The last chapter of this thesis is an experimental part, which is mainly devoted to the measurement of the assembled fuel cell stack in different modes of power loading and regulation of hydrogen supply. The effect of humidity and oxygen concentration in the closed working environment of the fuel cell stack is also investigated. Finally, analysis of the catalytic layers used in the tested fuel cell by using scanning electron microscopy with analysis of chemical elements in tested material were performed and CT images of a simple fuel cell were taken for a detailed view of its internal arrangement. In addition, the results of thermal analysis of the polymer membrane and carbon paper are presented.

Key Words

Fuel cell, hydrogen, proton exchange membrane, gas diffusion layer, catalytic layer, bipolar plates, cyclic voltammetry, scanning electron microscope, computed tomography, simultaneous thermal analysis

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Kadlecovi, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Rousovi za realizaci analýzy vybraných materiálů pomocí skenovací elektronové mikroskopie a pořízení snímků konstrukce palivového článku výpočtovou tomografií.

Experimentální část této práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2021-003 „Materiály, technologie a diagnostika v elektrotechnice“.

Obsah

Úvod.....	- 1 -
1 Rozdělení palivových článků.....	- 2 -
2 Palivový článek s protonově vodivou membránou	- 5 -
2.1 Princip	- 5 -
2.2 Základní komponenty.....	- 6 -
2.2.1 Membrána	- 7 -
2.2.2 Plynově difuzní vrstvy	- 9 -
2.2.3 Katalytické vrstvy	- 10 -
2.2.4 Struktura MEA.....	- 11 -
2.2.5 Bipolární desky se sběrnými kanálky	- 12 -
2.2.6 Sběrné elektrody	- 13 -
2.2.7 Ostatní komponenty	- 14 -
3 Využití palivových článků.....	- 15 -
3.1 Záložní zdroje elektrické energie	- 15 -
3.2 Palivové články v automobilovém průmyslu.....	- 16 -
3.2.1 Aplikace palivových článků v soukromé dopravě.....	- 17 -
3.2.2 Aplikace palivových článků ve veřejné dopravě	- 18 -
3.3 Přenosné aplikace.....	- 19 -
3.4 Další využití palivových článků.....	- 19 -
4 Výroba vodíku	- 20 -
4.1 Výroba vodíku z fosilních zdrojů.....	- 20 -
4.2 Výroba vodíku elektrolýzou.....	- 21 -
5 Skladování vodíku	- 23 -
5.1 Skladování vodíku v plynné fázi	- 23 -
5.2 Skladování vodíku v kapalně fázi	- 24 -
5.3 Alternativní způsoby skladování vodíku.....	- 24 -
6 Experimentální část	- 26 -
6.1 Představení laboratorního vybavení.....	- 26 -
6.2 Cyklická voltametrie	- 31 -

6.3	Vliv provozních parametrů.....	- 34 -
6.4	Hodnocení vnitřní struktury palivového článku.....	- 36 -
6.5	Charakterizace struktury MEA elektronovou mikroskopií.....	- 38 -
	Zhodnocení dosažených výsledků	- 41 -
	Závěr	- 42 -
	Literatura.....	- 43 -
	Přílohy.....	- 49 -
	Příloha A – Komponenty PEMFC stacku a měřicí přístroje	- 49 -
	Příloha B – Termické analýzy komponentů struktury MEA	- 53 -

Seznam symbolů a zkratek

Zkratka	Popisek	Jednotka
I	elektrický proud	(A)
n	počet naměřených vzorků	(-)
RH	relativní vlhkost	(%)
t	čas	(s)
U	elektrické napětí	(V)
θ	teplota	(°C)
A-CL	anodická katalytická vrstva	
AFC	alkalický palivový článek	
A-GDM	anodická plynově difuzní vrstva	
Al	hliník	
A-MPL	anodická mikroporézní vrstva	
BP	bipolární deska	
C	uhlík	
C-CL	katodická katalytická vrstva	
CCM	spojení polymerní membrány a katalytické vrstvy	
CCS	spojení difuzní a katalytické vrstvy	
C-GDM	katodická plynově difuzní vrstva	
CL	katalytická vrstva	
C-MPL	katodická mikroporézní vrstva	
CO	oxid uhelnatý	
CO ₂	oxid uhličitý	
CT	výpočetní tomografie	
CV	cyklická voltametrie	
C _x H _x	obecný chemický vzorec uhlovodíku	
DC	stejnoseměrný proud	
DMFC	palivový článek s přímou reakcí methanolu	
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie	
e ⁻	elektron	
EDS	energetická disperzní spektroskopie	
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie	
FC	palivový článek	
FCEV	elektrické vozidlo s pohonem využívajícím palivové články	
GDL	plynově difuzní vrstva	
GDM	plynově difuzní medium	
H ⁺	proton vodíku	
H ₂	molekula vodíku	
H ₂ O	molekula vody	
HOR	reakce pro oxidaci vodíku	
CH ₄	methan	
Ir	iridium	
Li	lithium	
MCFC	palivové články s tavenými uhličitany	

MEA	struktura složená z polymerní membrány, katalytické vrstvy a plynově difuzní vrstvy
Mg	hořčík
MPL	mikroporézní vrstva
Na	sodík
NASA	národní úřad pro letectví a vesmír
O	kyslík
O ₂	molekula kyslíku
ORR	reakce pro redukci kyslíku
PAFC	palivové články s kyselinou fosforečnou
PEM	protonově výměnná membrána
PEMFC	palivové články s protonově výměnnou membránou
Pt	platina
PTFE	polytetrafluorethylen
RICE	výzkumné a inovační centrum elektrotechniky
Ru	ruthenium
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SO ₃	oxid sírový
SOFC	palivové články s tuhými oxidy
STA	simultánní termická analýza
TGA	termogravimetrická analýza
V-A	volt-ampérová (charakteristika)

Úvod

Vodíkové palivové články jako zdroje elektrické energie pro různé aplikace jsou předmětem zájmu již desítky let. Jejich prvotní vývoj a významné zdokonalování je spojeno s vesmírným programem, ale následně se začaly uvažovat i běžnější aplikace.

Palivové články s protonově výměnnou membránou patří v současnosti mezi nejrozšířenější typ těchto elektrochemických zařízení. Se stále rostoucími požadavky na snižování emisí v dopravě a dekarbonizaci různých průmyslových odvětví roste také potřeba využívání obnovitelných zdrojů elektrické energie. S tím je spojena také problematika ukládání této energie a v důsledku toho došlo za poslední dekády k výrazným pokrokům ve vývoji vodíkových technologií.

Palivové články představují ekologickou alternativu k současným malým a středním zdrojům elektrické energie využívajícím fosilní paliva a aktuálně se jeví jako perspektivní alternativní pohon s využitím v automobilovém průmyslu, přičemž jedním z limitujících faktorů je stále vyšší finanční náročnost. Vodík se také jeví jako vhodný energetický nosič pro ukládání přebytečné elektrické energie s následnou možností využití této energie skrze palivové články. Existuje několik typů palivových článků, které jsou detailněji probrány v první kapitole této práce.

Výhodou palivových článků typu PEM je možnost prakticky nepřetržitého provozu, dokud je zajištěna dodávka plynného vodíku, který společně s kyslíkem (vzduchem) slouží jako reakční plyny pro elektrochemickou reakci uvnitř tohoto zařízení.

1 Rozdělení palivových článků

Palivové články lze rozlišovat dle několika hledisek. Nejčastějšími parametry pro jejich klasifikaci jsou provozní teplota a typ použitého elektrolytu. Podle provozní teploty se palivové články dělí dle [1] na:

- nízkoteplotní ($60 \div 130$ °C),
- středněteplotní ($160 \div 220$ °C) a
- vysokoteplotní ($600 \div 1050$ °C).

Primárně se ale palivové články rozlišují dle použitého elektrolytu. Tato klasifikace určuje druh elektrochemických reakcí, které v článku probíhají, druh požadovaných katalyzátorů, teplotní rozsah, ve kterém článek pracuje, požadované palivo a další. Tyto charakteristiky zase ovlivňují aplikace, pro které je daný palivový článek vhodné použít. V současnosti se používají a vyvíjejí následující typy palivových článků [2]:

- palivový článek s polymerní membránou,
- palivový článek s alkalickým elektrolytem,
- palivový článek pro přímou reakci methanolu,
- palivový článek s kyselinou fosforečnou,
- palivový článek s tavenými uhličitany a
- palivový článek s tuhými oxidy.

Palivové články s polymerní membránou (PEMFC), nazývané také jako palivové články s protonově vodivou membránou, používají jako elektrolyt tuhý polymer a porézní uhlíkové vrstvy obsahující katalyzátor na bázi platiny [2]. Vzhledem k nižším provozním teplotám (80 až 100 °C) a použitým materiálům na bázi vzácných kovů [3] je zapotřebí aby byl jako palivo použit vysoce čistý vodík, jelikož platina je náchylná na otravu oxidem uhelnatým. Nízkoteplotní provoz jim umožňuje rychlý start, dynamické přizpůsobení výkonovým potřebám a má za následek menší opotřebení součástí systému, což vede k delší provozní životnosti [2, 6]. PEMFC jsou vhodné jak pro přenosné aplikace, tak některé stacionární aplikace, ale jejich využití je aktuálně nejvýznamnější v automobilovém průmyslu.

Alkalické palivové články (AFC) byly jednou z prvních vyvinutých technologií palivových článků a byly prvním typem široce používaným v americkém vesmírném programu k výrobě elektrické energie a vody na palubě kosmické lodi [2]. Tyto palivové

články používají jako elektrolyt roztok hydroxidu draselného ve vodě a jako katalyzátor na anodě a katodě mohou být použity různé vzácné kovy jako např. platina nebo nikl [4]. V posledních letech byly vyvinuty nové AFC, které používají jako elektrolyt polymerní membránu. Tyto palivové články jsou úzce spjaty s konvenčními palivovými články PEM, kromě toho, že místo kyselé membrány používají alkalickou membránu [2]. Vysoký výkon a až 60% účinnost AFC je způsobena rychlostí, jakou v palivovém článku probíhají elektrochemické reakce [5]. Na druhou stranu nevýhodou AFC je to, že jsou náchylné k otravě oxidem uhličitým (CO_2) a ve skutečnosti dokonce i malé množství CO_2 ve vzduchu může dramaticky ovlivnit výkon a životnost článků v důsledku tvorby uhličitánů [2]. Z tohoto důvodu pracují alkalické palivové články typicky s čistým kyslíkem a nikoli se vzduchem, ve kterém je CO_2 obsažen [6]. Provozní teplota AFC se pohybuje okolo $70\text{ }^\circ\text{C}$ [5] a řadí se tedy mezi nízkoteplotní palivové články.

Palivové články pro přímou reakci methanolu (DMFC) jsou podobné PEMFC z hlediska použité polymerní membrány a nízkoteplotnímu provozu ($60\text{ }^\circ\text{C}$ až $130\text{ }^\circ\text{C}$) [7]. Nicméně díky Pt-Ru katalyzátoru jsou tyto palivové články schopny čerpat vodík přímo z methanolu a není tedy zapotřebí předchozí reforming [7]. Hlavní výhodou použití methanolu je nízká náročnost na přepravu a skladování vzhledem k již existujícím infrastrukturám. Svě místo na trhu si DMFC našli zejména v komerční sféře a to jako zdroj pro manipulační techniku ve skladových zařízeních, kde se dříve používaly bateriové systémy [7]. V tomto případě je výměna zásobníku s methanolem otázka minut a nikoliv hodin, jako tomu je v případě dobíjení baterií. DMFC se mohou používat k napájení v přenosných aplikacích (mobilní telefony, notebooky a jiná přenosná elektronika) [2, 6].

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) pracují při teplotách cca $180\text{ }^\circ\text{C}$ [8] a používají jako elektrolyt kapalnou kyselinu fosforečnou (kyselina je obsažena v teflonové matici karbidu křemíku) a porézní uhlíkové elektrody obsahující platinový katalyzátor [2]. PAFC jsou odolné vůči otravě oxidem uhelnatým (CO), ale oproti jiným typům palivových článků pracují s nižší účinností přeměny elektrické energie (cca 40 %), kterou lze zvýšit kogenerací tepla až na celkovou účinnost přibližně 85 % [2, 7]. PAFC jsou také drahé a vyžadují mnohem vyšší obsah drahého platinového katalyzátoru než jiné typy palivových článků [2]. Obvykle se používají pro stacionární výrobu elektrické energie s výstupním výkonem až 400 kW pro napájení např. budov, ale využívány mohou být také k pohonu velkých vozidel, např. autobusů [2, 7].

Palivové články s tavenými uhličitany (MCFC) jsou vysokoteplotní palivové články, které používají elektrolyt složený ze směsi roztavených uhličitánových solí suspendovaných

v porézní, chemicky inertní keramické matici z oxidu lithného a hlinitého [2]. Vzhledem k vysokým teplotám provozu (cca 650 °C) je výrazně zvýšená kinetika reakce a z toho důvodu nemusí být jako katalyzátor použity vzácné kovy, což snižuje celkové náklady [9]. Palivové články s tavenými uhlíčitany mohou dosáhnout účinnosti přeměny elektrické energie přibližně 65 %, což je podstatně vyšší účinnost než v případě palivových článků s kyselinou fosforečnou a je-li odpadní teplo zachyceno a využito, může celková účinnost přesáhnout 85 % [2, 8].

Vzhledem k vysokým teplotám, při nichž MCFC fungují, se methan a další lehké uhlovodíky v těchto palivech převádějí na vodík v samotném palivovém článku vnitřním reformingem, což také snižuje náklady [2, 8]. Primární nevýhodou současné technologie MCFC je nízká životnost. Vysoké teploty, při nichž tyto články fungují, a použitý korozivní elektrolyt urychlují rozklad součástí a korozí, což snižuje životnost těchto palivových článků [2]. Výhodné může být použití těchto palivových článků ve stacionárních aplikacích, kde se dále využije teplo z jejich provozu.

Palivové články s tuhými oxidy (SOFC) se stejně jako MCFC řadí mezi vysokoteplotní. Jako elektrolyt používají pevnou, neporézní keramickou směs (oxid zirkoničitý stabilizovaný oxidem yttritým) [10]. Účinnost SOFC je velmi podobná jako v případě MCFC a i zde dochází k vnitřnímu reformingu což dává prostor využití více typů paliv [2]. Vysokoteplotní provoz těchto palivových článků (až 1000 °C) odstraňuje potřebu katalyzátoru z drahých kovů, a tím snižuje náklady, ale nevýhodou je jejich pomalé spouštění a nutnost dobré tepelné izolace pro ochranu obsluhy a zabránění tepelným ztrátám [2, 9].

SOFC jsou typem palivových článků, které jsou nejodolnější vůči síře (mohou tolerovat vyšší koncentraci síry v palivu nebo oxidačním činidlu než ostatní typy palivových článků) a navíc nejsou náchylné na otravu oxidem uhelnatým, díky čemuž lze využívat např. zemní plyn nebo bioplyn jako palivo [2, 9]. Vysokoteplotní provoz prakticky eliminuje možnost využití v dopravě či jiných aplikacích, při kterých by mohlo dojít ke kontaktu s člověkem a klade přísné životnostní požadavky na použité materiály [2]. Vhodné aplikace těchto palivových článků jsou, podobně jako v případě MCFC, spíše v oblasti průmyslu.

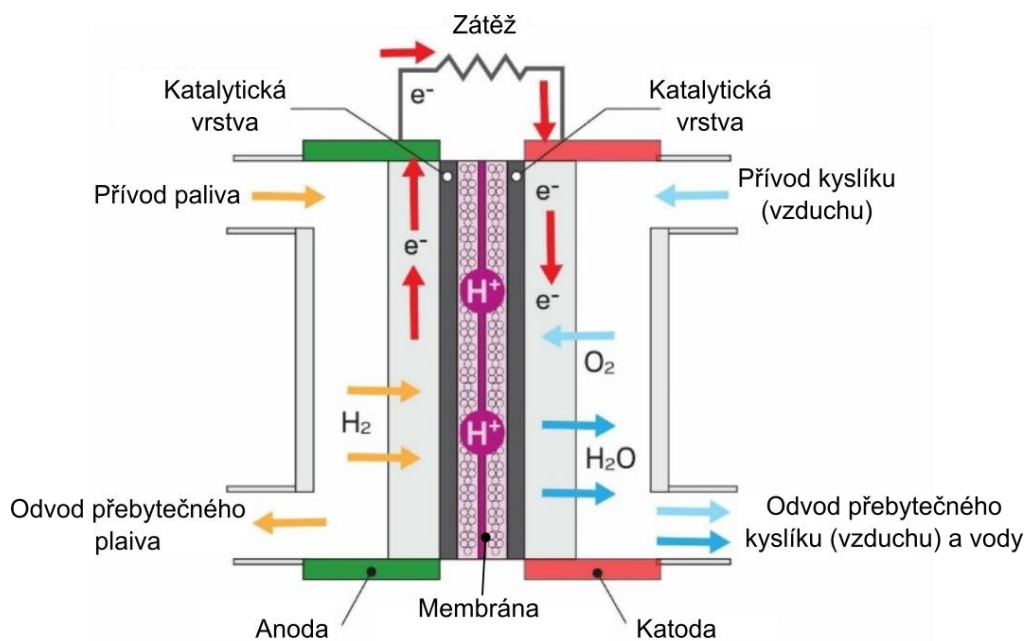
Vzhledem k dostupnému laboratornímu vybavení, kdy jsou k dispozici palivové články typu PEM, se bude předkládaná práce dále zabývat primárně těmito typy palivových článků.

2 Palivový článek s protonově vodivou membránou

2.1 Princip

Princip fungování palivového článku typu PEM je poměrně jednoduchý. Jedná se o zařízení přeměňující chemickou energii na energii elektrickou. Plyný vodík je skrze rozvodné kanálky a plynově difuzní vrstvu (GDL) přiváděn ke katalytické vrstvě na straně anody, kde dojde k jeho disociaci dle rovnice (2.1) [11]. Proton H^+ následně prochází skrze protonově vodivou polymerní membránu ke katodě podobně jako elektron, který ovšem prochází vnějším elektrickým obvodem a vytváří tak stejnosměrný proud [11]. Z druhé strany je ke katodové katalytické vrstvě pomocí systému rozvodných kanálků a GDL přiváděno oxidační činidlo v podobě čistého kyslíku nebo vzduchu, které reaguje s prošlými protony a elektrony vodíku za vzniku vody a tepla [11]. Tato reakce společně s celkovou reakcí v palivovém článku je popsána rovnicí (2.2), resp. (2.3) [11].

Plynná media bývají před vstupem do palivového článku zvlhčována, případně může být upravena jejich teplota.



Obr. 1: Princip funkce palivového článku typu PEM (převzato z [12]).

Reakce na anodě (HOR – Hydrogen Oxidation Reaction):



Reakce na katodě (ORR – *Oxygen Reduction Reaction*):



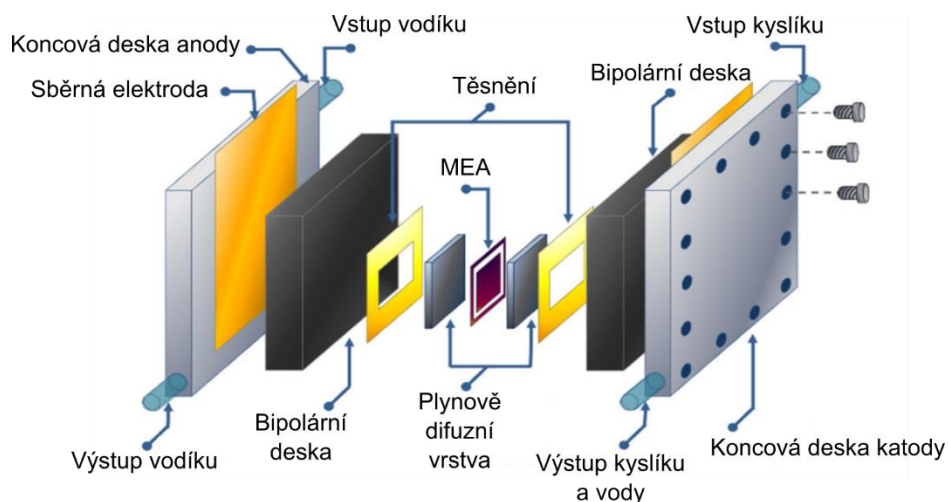
Celková reakce:



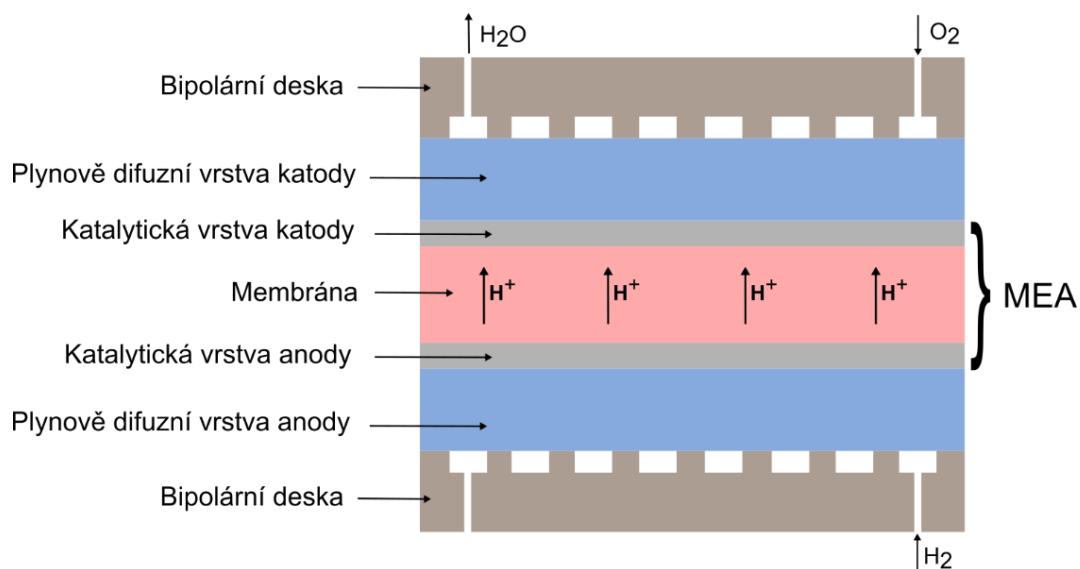
Zajímavostí může být reverzibilní palivový článek [2], který kromě funkce typického palivového článku může plnit také funkci elektrolyzáru. Tato technologie by se dala uplatnit např. v hybridních systémech s obnovitelnými zdroji elektrické energie, kdy by v případě zvýšené potřeby reverzibilní palivový článek dodával energii, a naopak při nadměrné produkci elektrické energie z obnovitelných zdrojů by tuto energii ukládal do vodíku skrze proces elektrolýzy. V takovém případě pak nelze z materiálového hlediska rozlišovat stranu anody a katody, ale je potřeba použít pro obě strany stejné vhodně navržené složení katalytických vrstev.

2.2 Základní komponenty

Samotným jádrem palivového článku je elektrolyt, který je v tomto případě zajímavý tím, že se nejedná o jinak běžně používaný kapalný elektrolyt, ale použita je protonově vodivá polymerní membrána. Ta je z obou stran pokryta katalytickou vrstvou často na bázi platiny, kde probíhá hlavní chemická reakce. Následuje plynově difuzní vrstva, tzv. GDL (*Gas Diffusion Layer*). Tato porézní vrstva tvořena buďto uhlíkovým papírem nebo uhlíkovou tkaninou propouští plynová media ke katalytické vrstvě. Kombinace polymerní membrány, dvou katalytických vrstev a dvou difuzních vrstev se nazývá MEA (*Membrane Electrode Assembly*). Vnější vrstva palivového článku je pak tvořena bipolárními deskami s kanálky, které slouží pro rozvod plyných medií směrem ke katalytickým vrstvám a také k odvádění přebytečné vody.



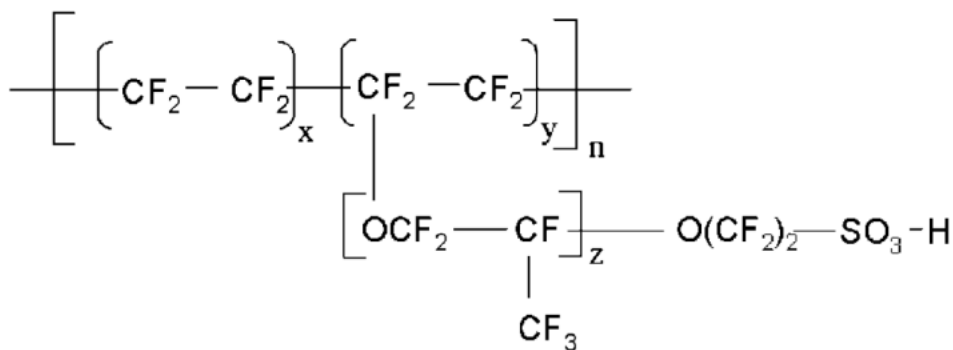
Obr. 2: Typická struktura palivového článku typu PEM (převzato z [13]).



Obr. 3: Základní schéma vnitřního uspořádání PEMFC [14].

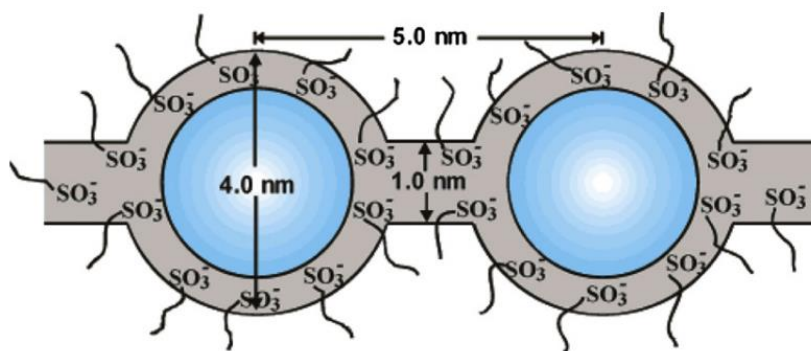
2.2.1 Membrána

Membrána je jednou z klíčových součástí palivových článků typu PEM, protože působí nejen jako pevný elektrolyt pro vedení protonů, ale slouží také k oddělení anody a katody. Z chemického hlediska se jedná o fólii vyrobenou ze sulfonovaného tetrafluoroethylenu [15] a obchodní názvy materiálů vyráběných s tímto chemickým složením jsou např. Nafion, Fumapem nebo Flemion. Ve struktuře Nafionu jsou tři druhy skupin [11]: základní řetězec podobný tetrafluorethylenu (Teflon), postranní řetězce $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-$, které spojují páteř a třetí skupinu, a shluky sestávající z iontů kyseliny sulfonové, jak je znázorněno na Obr. 4.



Obr. 4: Chemická struktura Nafionu (převzato z [14]).

Membrána Nafion je nevyztužený film na bázi ionomerů v kyselé formě [11]. Za provozních podmínek palivových článků PEM je tato membrána nejpraktičtějším pevným elektrolytem díky své jedinečné struktuře, vynikající tepelné a mechanické stabilitě a vysoké protonové vodivosti (zároveň však plní funkci elektrického izolantu) [11].



Obr. 5: Model sítě klastrů membrány Nafion (převzato z [11]).

Podle modelu sítě klastrů membrány Nafion (viz Obr. 5) obsahuje Nafion několik klastrů sulfonových iontů o průměru přibližně 4 nm. Shluky jsou rovnoměrně rozmístěny v souvislé mřížce fluorovaných uhlovodíků a jsou propojeny úzkými kanály o průměru asi 1 nm, které umožňují transport protonů. Protonová vodivost sulfonové kyseliny závisí na relativní vlhkosti (RH) membrány nebo obsahu vody [11]. Výsledky testování palivových článků PEM také ukázaly, že vodivost membrány se zvyšuje s rostoucí relativní vlhkostí [16].

Požadované vlastnosti membrány jako protonového vodiče v palivovém článku jsou [14]:

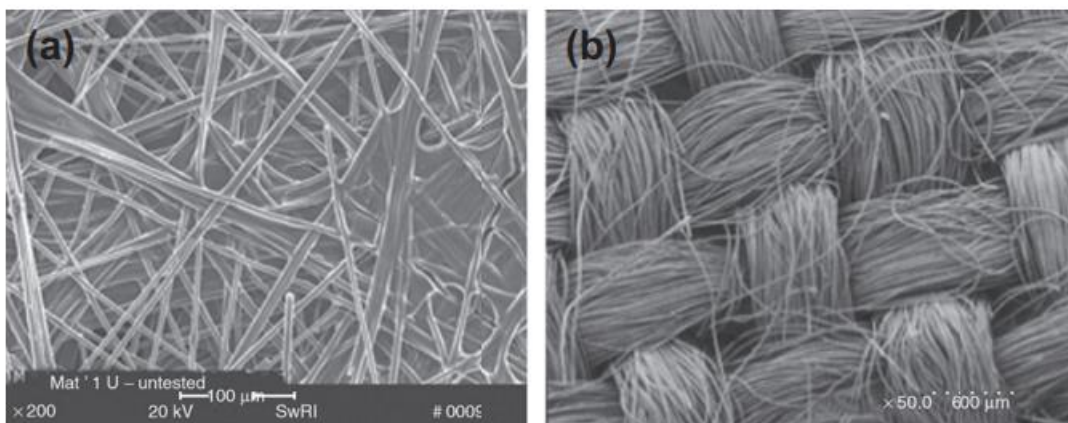
- dobrá chemická, mechanická a elektrochemická stabilita v provozních podmínkách palivových článků,
- zvýšená protonová vodivost pro podporu vysokých proudů s minimálními odporovými ztrátami a nulovou elektronickou vodivostí,

- tepelná a hydrolytická stabilita,
- chemické vlastnosti kompatibilní s požadavky na spojení membrány s elektrodami,
- žádná permeabilita pro reaktanty pro maximalizaci účinnosti a
- vysoká životnost a nízká cena.

2.2.2 Plynově difuzní vrstvy

Jak je popsáno v knize [11], v jednom palivovém článku jsou dvě vrstvy GDL umístěné na obou stranách MEA. GDL může poskytovat podporu pro katalytickou vrstvu (CL), a také umožňuje transport reakčních plynů a vody. GDL, jak je znázorněno na Obr. 8, běžně obsahuje dvě vrstvy: plynové difúzní médium (GDM – *gas diffusion medium*) a mikroporézní vrstvu (MPL – *micro porous layer*). Běžně používané GDM jsou materiály na bázi uhlíkových vláken, jako je uhlíkový papír a uhlíková tkanina, které mají vysokou poréznost ($\geq 70\%$) a dobrou elektrickou vodivost. Obr. 6 ukazuje snímky uhlíkového papíru a uhlíkové tkaniny pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). GDM jsou obvykle předem upraveny, aby se změnila jejich hydrofilita/hydrofobicita. Například PTFE se často používá k impregnaci uhlíkového papíru pro zvýšení jeho hydrofobnosti.

MPL je v podstatě vodivý inkoust nanesený na GDL s póry o velikosti 0,1–1 μm , které brání kondenzaci vody na straně katody a je tak umožněn lepší průchod plynům [17]. Použití MPL prokazatelně zvýšilo výkonovou hustotu palivového článku v porovnání s variantou bez MPL [17].

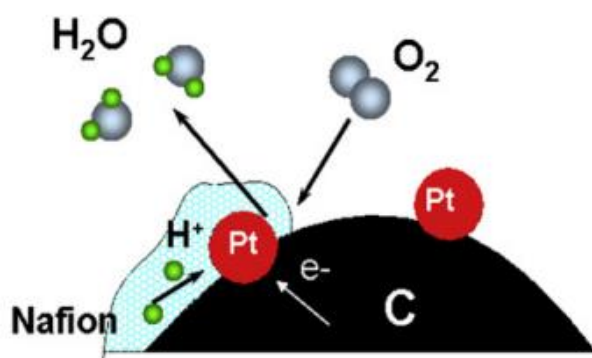


Obr. 6: SEM snímek dvou používaných typů plynově difuzních substrátů ve struktuře MEA: (a) uhlíkový papír Spectracorp 2050 A, (b) uhlíková tkanina Textron Avcarb 1071 HCB (převzato z [11]).

2.2.3 Katalytické vrstvy

V této části palivového článku dochází k hlavním elektrochemickým reakcím, a je tak další klíčovou součástí uvnitř struktury MEA. Standardní katalytická vrstva je heterogenní vrstva o tloušťce 10–100 μm (obvykle $<50 \mu\text{m}$), složená z elektrokatalyzátorových prášků na bázi platiny, protonově vodivého ionomeru (např. Nafion) a/nebo pojiva (např. PTFE) [11]. Téměř všechny důležité výzvy při vývoji palivových článků PEM, jako je např. vysoká cena, souvisejí s CL. Zhotovení kvalitních katalytických vrstev je poměrně složitý proces a jsou používány drahé materiály, zejména platina. Platina je považována za nejlepší volbu, jelikož účinně snižuje nadměrný elektrochemický potenciál anody a katodové reakce v palivových člancích [18]. Nicméně ve snaze optimalizovat složení katalytických vrstev jsou předmětem výzkumů i další vzácné kovy, které by alespoň částečně nahradily podíl platiny, jako např. iridium [19].

Reakce v PEMFC mají tři fáze, zahrnující reaktanty (např. H_2 nebo O_2), protonově vodivý ionomer (např. Nafion) a elektronový vodič (např. uhlíkem podporovaný Pt či Pt/Ir katalyzátor) [11, 19]. Při navrhování CL je žádoucí rozšířit a maximalizovat třífázovou reakční zónu (Obr. 7) pro optimalizaci výkonu palivového článku [11]. Je vidět, že každé aktivní reakční místo musí současně obsahovat reakční plyn, protonově vodivý ionomer a elektronový vodič. Průchody pro transport reakčního plynu, elektronů a protonů musí být přizpůsobeny reakčním zónám [11]. Kromě toho je k udržení protonové vodivosti ionomeru zapotřebí přítomnost vody, která ale musí být dobře odváděna, tudíž jsou v reakčních zónách nutné průchody pro její odvod [11].



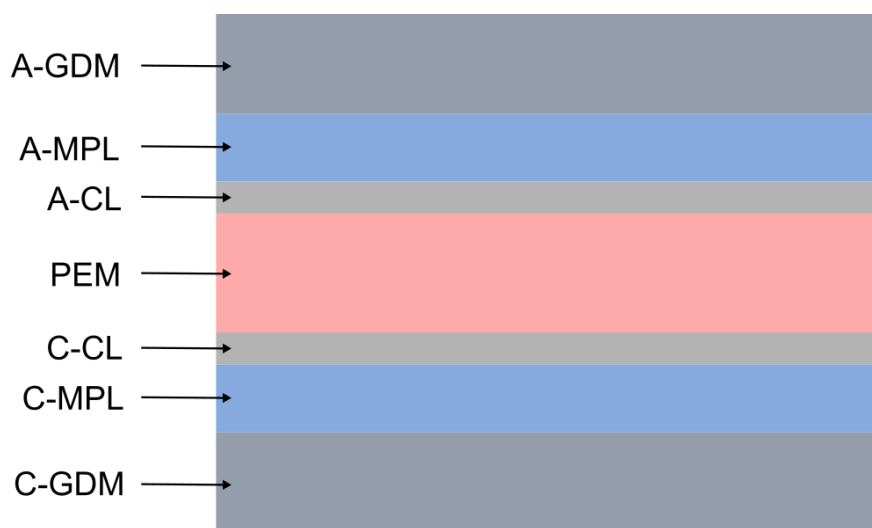
Obr. 7: Schéma třífázové reakční zóny (převzato z [11]).

První generace CL využívající PTFE-vázané Pt katalyzátory vykazovala vynikající dlouhodobý výkon, ale za neúměrně vysoké náklady vzhledem k vysokému obsahu platiny

(4 mg/cm²) [11]. Jedno z nejdůležitějších vylepšení provedl Raistrick [20], který vyrobil CL s dispergovaným Pt/C, po kterém následovalo natírání/nástřik solubilizovaného ionomeru na jeho povrch. Tyto elektrody obsahovaly 0,4 mg/cm² platiny a vykazovaly stejný výkon jako elektrody první generace se 4 mg/cm² tohoto drahého kovu [11]. Další výzkum vedl ke snížení obsahu Pt na 0,1–0,3 mg/cm² pomocí tenkovrstvých metod a dokonce na 0,01–0,02 mg/cm² pomocí metody naprašování [11].

2.2.4 Struktura MEA

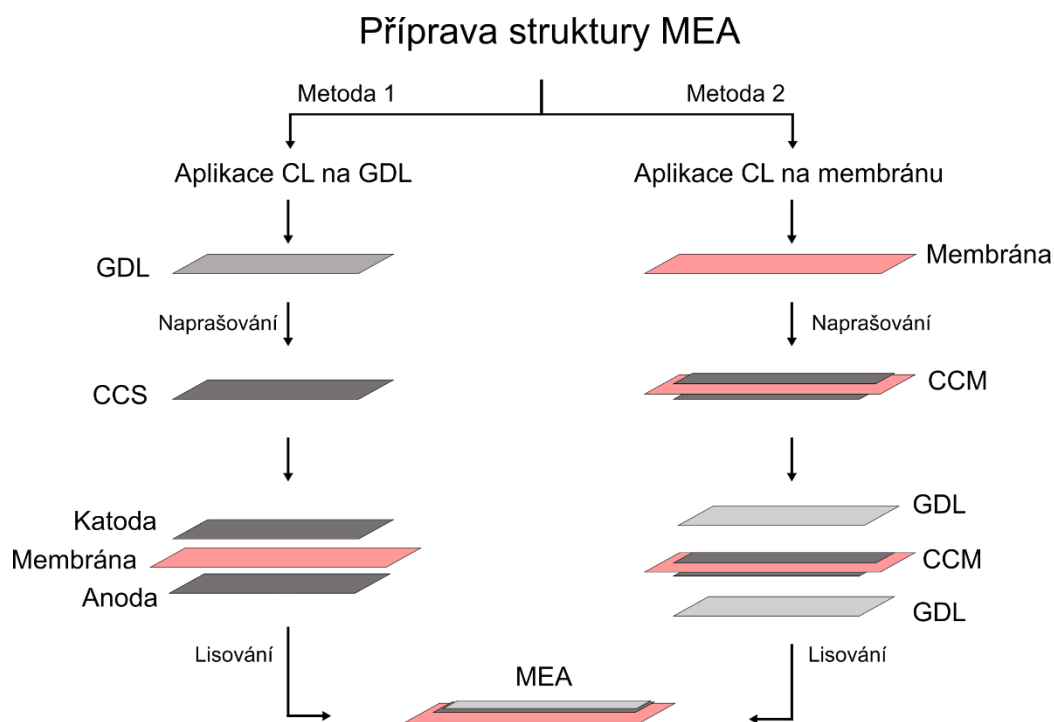
Struktura MEA, ve které probíhají elektrodové reakce se skládá z anodové elektrody, polymerní membrány a katodové elektrody. Mezi komponenty MEA patří anodové plynové difúzní médium (A-GDM), anodová mikroporézní vrstva (A-MPL), anodová katalyzátorová vrstva (A-CL), polymerní membrána, katodová katalyzátorová vrstva (C-CL), katodová mikroporézní vrstva (C-MPL) a katodové plynové difúzní médium (C-GDM), jak je znázorněno na Obr. 8 [11]. Každá součást zobrazená na Obr. 8 má specifické vlastnosti a funkce při provozu palivových článků.



Obr. 8: Schématická struktura MEA [11].

Dle článku [14] jsou tyto součásti vyráběny jednotlivě a poté slisovány dohromady při vysokých teplotách a tlacích. Proto je metoda návrhu a výroby MEA velmi důležitá, protože přímo ovlivňuje výkon palivového článku PEM. Existují dvě obecné metody sestavování struktury MEA, jak je znázorněno schématem na Obr. 9. Nejběžnějším a nejvíce rozšířeným režimem je aplikace vrstvy katalyzátoru (CL) na GDL, označované jako *Catalyst Coated Substrate* (CCS) - metoda (1), následovaný přidáním membrány. Dalším způsobem je přímé nanesení CL na membránu, *Catalyst Coated Membrane* (CCM) - metoda (2), s následným

přidáním GDL. Primárním cílem při sestavování MEA je dosažení dobrého kontaktu mezi membránou, GDL a vrstvami katalyzátoru. Režim CCM má oproti režimu CCS několik výhod. Dobrý kontakt v režimu CCM maximalizuje lepší využití katalyzátoru, snižuje zatížení a zlepšuje transportní vlastnosti během provozu článku.



Obr. 9: Metody přípravy MEA [14].

2.2.5 Bipolární desky se sběrnými kanálky

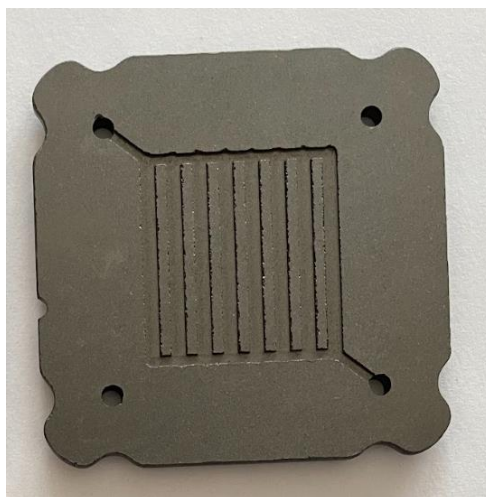
Bipolární desky (BP – *bipolar plates*) v palivovém článku plní několik funkcí. Slouží pro rovnoměrnou distribuci plyných medií, představují elektricky vodivé spojení mezi jednotlivými články, odvádějí teplo z aktivní oblasti a odvádí přebytečnou vodu [11, 19].

Jedná se o elektricky vodivou desku s průtokovými kanálky buďto na jedné straně, v případě jednoho článku, anebo na obou stranách, v případě stacku (vyjma koncových desek). V jednom článku zajišťuje tato deska elektrické spojení s MEA a sběrnou elektrodou a ve stacku zajišťuje spojení mezi dvěma sousedními články [11]. Požadavky na materiály bipolárních desek zahrnují vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, dobrou chemickou a mechanickou odolnost, nepropustnost pro reakční plyny, nízkou cenu, nízkou hmotnost a snadnou výrobu [11, 19]. Nejčastěji používané materiály pro BP jsou grafitové a kovové desky (kovová deska je obvykle potažena niklem, titanem nebo hliníkem), příp. může být využit i kompozitní materiál (polymer-grafit nebo polymer-kov) [21]. Při použití grafitu mají tyto desky vysokou elektrickou vodivost a chemickou stabilitu, ale jejich cena a hmotnost

nejsou uspokojivé, protože mají silnější stěny než kovové desky, které mohou být velmi tenké a mají dobrou vodivost [11]. Nevýhodou kovové desky je, že v provozním prostředí palivového článku PEM může korodovat. Konfigurace průtokového pole a rozměry průtokových kanálků mohou významně ovlivnit distribuci reakčních plynů v průtokových kanálech a odstranění produkované vody čímž může být výrazně ovlivněn výkon palivového článku [22]. Ve snaze zlepšit výkon palivových článků byly zkoumány různé vzory průtokového pole. V praxi jsou nejtypičtějším vzory používanými v PEMFC přímá paralelní, hadovitá nebo maticová průtoková pole [22].

Obr. 10 ukazuje přímé paralelní průtokové pole, které zahrnuje několik přímých paralelních kanálků spojených se vstupem a výstupem reakčního plynu. Bylo zjištěno, že toto uspořádání snížilo tlak potřebný k udržení konstantní průtokové rychlosti na vstupu, což může mít za následek nerovnoměrné rozložení plynu v celém průtokovém poli [22]. Dalším problémem spojeným s tímto poklesem tlaku plynu je nízká schopnost odstraňování vody vedoucí k vytváření vodních kapiček a blokování transportu plynu, což způsobuje dramatický pokles výkonu [11].

Pro překonání nevýhod návrhu přímého paralelního proudového pole byl vyvinut hadovitý tvar proudového pole, který má jeden kanálek rozvedený po celé ploše BP a dochází tak k rovnoměrné distribuci plynu bez poklesu tlaku [11, 20].



Obr. 10: Znárodnění průtokového pole bipolární desky.

2.2.6 Sběrné elektrody

Sběrná elektroda, jak je popsáno v knize [11], je deska připojená k bipolární desce pro sběr proudu generovaného na základě reakcí probíhajících uvnitř palivového článku.

V některých případech mohou bipolární desky sloužit také jako sběrače proudu. Elektrony generované HOR na anodě musí být vedeny přes anodovou elektrodu a proudový kolektor a poté musí procházet vnějším obvodem a vstupovat do článku přes katodový proudový kolektor a elektrodu. Materiál použitý pro sběrnou elektrodu by měl mít dobrou elektronickou vodivost, silnou elektrochemickou a mechanickou stabilitu, nízkou cenu a nízkou hmotnost, aby se snížila hmotnost případného stacku palivových článků. Mezi typické materiály patří měď, nerezová ocel, titan a hliník. Pro zvýšení jejich elektronové vodivosti jsou jejich povrchy obvykle potaženy jiným kovem (např. zlatem). Měď a nerezová ocel jsou levné, robustní a snadno se vyrábějí, ale jsou husté a těžké. Jako nekovový sběrač proudu v palivových člancích PEM byl zkoumán např. exfoliovaný grafit (grafit, jehož většina sousedních vrstev je oddělena od ostatních [23]).

2.2.7 Ostatní komponenty

Za ostatní komponenty lze považovat těsnění, která jsou pro správnou funkčnost PEMFC také důležitá. Těsnění jsou umístovány mezi MEA strukturu a bipolární desky, aby se zabránilo úniku plynu kapaliny. Proto jeho selhání může mít za následek únik reakčního plynu a následné bezpečnostní problémy. Dobrý těsnicí materiál by měl splňovat následující požadavky: dobrá chemická a elektrochemická stabilita v prostředí palivových článků PEM, dobrá tepelná stabilita, vhodná stlačitelnost, nízká propustnost pro plyny a snadná výroba. Běžně používanými materiály jsou PTFE fólie a silikonové elastomery. Pro těsnění na bázi PTFE je stlačitelnost problém, takže pro montáž palivového článku je zapotřebí vyšší přítlačné síly. U těsnění na bázi silikonů je při dlouhodobém provozu palivových článků problémem degradace těsnění. Bylo zjištěno, že produkty rozkladu silikonových materiálů se mohou ukládat do struktury CL a mohou otrávit katalyzátor a také změnit hydrofilní/hydrofobní vlastnosti CL, což vede k degradaci palivových článků. Další důležitou součástí palivového článku PEM nebo sady palivových článků jsou koncové desky, které jsou umístěny na konci každého stacku ze strany anody a katody. Někdy koncové desky slouží také jako desky průtokového pole s průtokovými kanálky na jedné straně. Samostatná deska se však často používá jako koncová deska pro sestavení palivového článku, pokud se jako průtoková pole používají grafitové desky. Ke snížení hmotnosti soustav palivových článků se pro koncové desky často používají robustní, ale lehké materiály, jako je hliník a polymery.[11]

3 Využití palivových článků

Palivové články se používají jako zdroje elektrické energie, které jsou nezávislé na elektrické síti nebo doplňují elektrickou energii ze sítě. Tyto systémy se používají pro průmyslovou, komerční a rezidenční výrobu elektrické energie. Někdy lze odpadní teplo produkované systémem palivových článků využít k vytápění prostor a k výrobě horké vody, což může potenciálně snížit náklady uživatele na energetické služby o 20 až 40 % oproti konvenčním službám. Množství energie produkované těmito systémy se liší v závislosti na aplikaci.[24]

Využití palivových článků lze obecně rozdělit na:

- primární zdroje vyšších výkonů,
- záložní zdroje,
- přenosné aplikace (portable),
- zdroje pro automobilový průmysl a
- jiné.

3.1 Záložní zdroje elektrické energie

Palivové články mohou nalézt uplatnění v mnoha aplikacích, kde je požadována spolehlivá a nepřetržitá dodávka elektrické energie (nemocnice, počítačová centra, národní obrana apod.), jelikož mohou dodávat výkon prakticky bez přerušení, je-li zajištěn stálý přísun paliva (dle typu FC nejčastěji vodík nebo methanol). Výhodou je také jejich tichý a bezemisní provoz. V porovnání s bateriovými napájecími systémy může hrát v mnoha aplikacích důležitou roli také výkonová hustota a s tím spojená hmotnost, která v případě konvenčních baterií takřka lineárně roste s požadovanou kapacitou. Zatímco výkonová hustota vztažená k jednotce hmotnosti lithium ion baterie činí 0,25 kWh/kg, v případě stlačeného vodíku jako paliva pro FC lze dosáhnout téměř třicetinásobku, tedy 7,2 kWh/kg [25].

Na trhu je již dostupných mnoho napájecích systémů s palivovými články s výkony od jednotek W po stovky kW. Výjimkou nejsou ani napájecí systémy jako primární zdroje s výkony v řádu MW jako např. na Obr. 11.



Obr. 11: SureSource 3000 FC systém o instalovaném výkonu 2,8 MW (převzato z [26]).

Co se týče aplikací s malými a středními výkony (do desítek kW), nabízí společnost Horizon spolehlivé produkty vhodné jako záložní zdroje např. pro telekomunikační či monitorovací systémy nebo datová centra. Jedním z těchto produktů je T series Air-Cooled System (Obr. 12) s výkonem do 2,5 kW [27].



Obr. 12: T series Air-Cooled System od společnosti Horizon (převzato z [27]).

3.2 Palivové články v automobilovém průmyslu

Automobilový průmysl zůstává jedním z nejvýznamnějších přispěvatelů k celkovým globálním emisím po celém světě. Tento rostoucí problém je primárně připisován vysoké závislosti na fosilních palivech jako primárním zdroji energie.

První sériově vyráběné vodíkové vozy (FCEV – *Fuel Cell Electric Vehicle*) poprvé představily Toyota, Honda a Hyundai a krátce po nich následovaly další velké značky. Kromě osobních automobilů se nyní vyrábějí také autobusy a těžká nákladní vozidla, aby napomohla dekarbonizaci odvětví dopravy [28]. Evropa v současnosti vyvíjí širokou škálu vodíkových autobusů, přičemž ve většině čínských měst je již nasazeno několik stovek těchto vozidel [29]. Automobilový trh s novými aplikacemi palivových článků je řízen především [30]:

- vyšší účinností paliva,
- rychlým doplňováním paliva do nádrže FCEV,
- zvyšováním vládních iniciativ (dotace apod.),
- přísnými emisními normami a
- investicemi do rozvoje technologií.

Pro bližší prozkoumání sektoru dopravy je možné jej rozdělit na soukromý (osobní či nákladní automobily) a veřejný (autobusy a vlaky).

3.2.1 Aplikace palivových článků v soukromé dopravě

Sektor osobních automobilů představuje největší možný trh pro technologie palivových článků díky neustále rostoucímu počtu vozidel po celém světě. Komercializaci FCEV představuje několik výzev. Patří mezi ně potřeba relativně malých a lehkých pohonných jednotek, vybudovaná infrastruktura pro doplňování paliva a nárůst postupů údržby, ke kterým by se běžný kupující musel zavázat. Největší z těchto výzev je chybějící infrastruktura pro doplňování vodíku. Je zřejmé, že budoucnost soukromých automobilů bude také úzce souviset s počtem společností, které se v nejbližší budoucnosti zapojí do programů spojených s nasazováním FCEV.[30]

Příkladem vozidla s pohonem napájeným stackem PEM palivových článků na trhu je Toyota Mirai, která slibuje na plnou nádrž dojezd 650 km, výkon motoru 182 koní a točivý moment 300 N.m [31]. Spotřeba tohoto vozu se pohybuje od 0,79 do 0,89 kg vodíku na 100 km, což při aktuálních cenách vodíku znamená náklady zhruba 1 Kč na ujetý kilometr [32]. Soustava palivových článků je zde složena z 330 jednotlivých článků o celkové hmotnosti 50 kg [31]. Pohonná jednotka je pak doplněna o 84 Lithium-ion bateriových článků o celkové hmotnosti 44,6 kg, kapacitě 4 Ah a nominální hodnotě napětí 310,8 V [31]. Vodík je v osobních automobilech skladován při tlaku 700 bar.

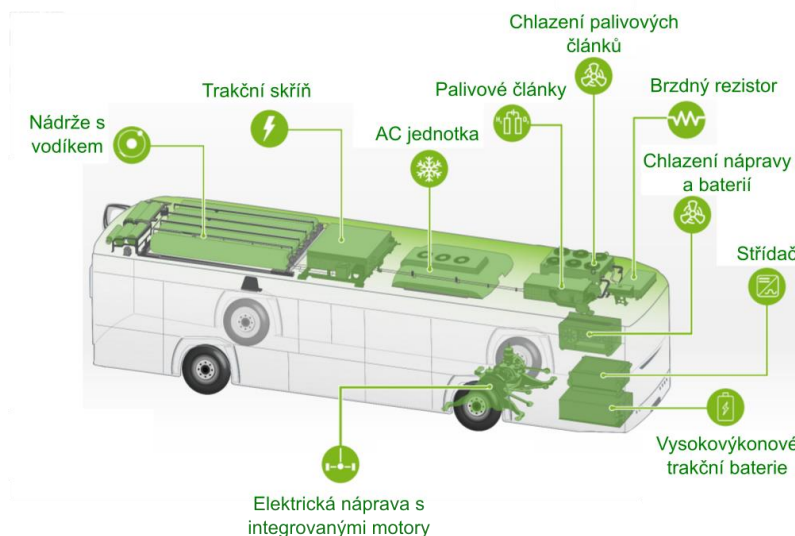


Obr. 13: Toyota Mirai 2021 (převzato z [33]).

3.2.2 Aplikace palivových článků ve veřejné dopravě

Autobusy jsou dalším velkým kandidátem na rozsáhlou implementaci palivových článků v sektoru dopravy. Vzhledem k velké ploše běžného autobusu lze velké množství vodíku snadno skladovat na palubě, obvykle na střeše autobusu. Kromě toho bývají všechny autobusy zaparkovány v centrálním zařízení, což znamená, že jedna centralizovaná čerpací stanice může poskytovat palivo pro velký vozový park. Obr. 14 ukazuje schéma autobusu s palivovými články. Stejně jako u automobilů s palivovými články je nejběžnějším palivem stlačený vodík.[30]

Jedním z výrobců autobusů využívajících pohon s palivovými články je Solaris. Jejich model Solaris Urbino 12 disponuje dojezdem až 350 km a velmi nízkým hlukem během provozu. Pohon městského autobusu Urbino 12 Hydrogen zajišťují dva u zadních kol umístěné elektromotory, kterým dodává potřebnou energii soustava palivových článků o celkovém výkonu 60 kW. Ty doplňují trakční baterie, které jsou průběžně dobíjeny právě těmito palivovými články a rekuperací kinetické energie. Vodík je uložen v pěti nádržích, umístěných na střeše autobusu. Tyto nádrže pojmu celkem 36,8 kg plynného vodíku a udržují jej pod tlakem 350 bar.[34]



Obr. 14: Schéma pohonného systému autobusu Solaris Urbino 12 Hydrogen (převzato z [35]).

3.3 Přenosné aplikace

Systémy palivových článků se používají pro přenosné aplikace (portable) buď jako přímý zdroj energie nebo jako přenosná nabíječka pro baterie obsažené v produktu. Vzhledem k tomu, že výkon přenosných produktů a potřeba delší doby provozu mezi jednotlivými nabitími roste, technologie baterií nedokážou vždy držet krok s potřebami trhu. Palivové články vyplňují v této oblasti mezeru, jelikož systémy palivových článků mají potenciál poskytovat takové hustoty energie, které jsou, jak již bylo zmíněno výše, vyšší než u bateriových systémů.[24]

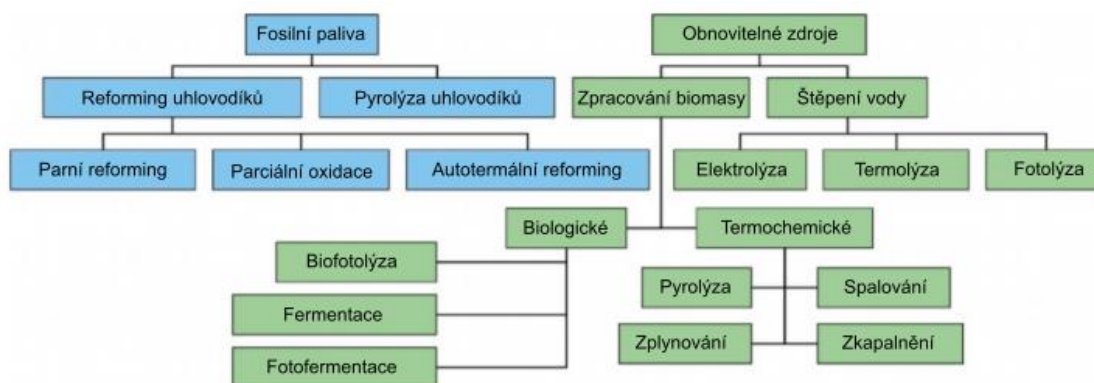
3.4 Další využití palivových článků

Palivové články nacházejí uplatnění i mimo komerční sféru. Americká armáda uvažuje použití palivových článků, protože jejich tichý provoz umožňuje tajnou přepravu a provoz vojsk, zatímco použití diesellových motorů nikoli. Dalšími hnacími silami rozvoje pro armádu jsou snižování nákladů a rizik. Náklady na dodávku nafty na odlehlé základny mohou být neúnosně vysoké a ve válečné zóně mohou představovat značné riziko pro zásobovací personál. Výroba vodíku jako paliva pro systémy palivových článků na místě může být velmi efektivní z hlediska nákladů a riziko zranění a úmrtí zásobovacího personálu lze v podstatě eliminovat.[24]

Další zajímavou aplikaci palivových článků představuje vesmírný prostor. NASA soustředí pozornost na využití regenerativních palivových článků s cílem na vesmírné systémy s výkonem desítek kW (s možností škálovatelnosti až na stovky kW) [36].

4 Výroba vodíku

Vodík se jako samostatný prvek v přírodě volně nevyskytuje. Z toho důvodu je zapotřebí jej pro účely použití jako nosiče energie pro využití v palivových článcích získávat z materiálů, které ho obsahují. Vodík, jak lze vidět na Obr. 15, lze získávat např. zpracováním fosilních paliv. Takto vyrobený vodík se považuje za “šedý“, jelikož při jeho výrobě dochází k produkci skleníkových plynů. Ekologičtější variantou je použití “modrého“ vodíku, který vzniká jako vedlejší produkt chemických výrobních procesů, které sice nejsou ekologicky příznivé, ale vodík by při nich tak či tak vznikl. Poslední, tzv. zelený vodík je považován za bezemisní, jsou-li k jeho výrobě použity obnovitelné zdroje energie.

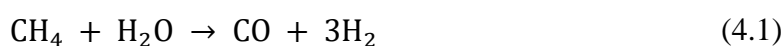


Obr. 15: Způsoby výroby vodíku (převzato z [37]).

4.1 Výroba vodíku z fosilních zdrojů

Celosvětová produkce vodíku dosahuje množství zhruba 50 mil. tun za rok, z čehož 59 % je vyráběno parním reformingem, 35 % separací z rafinérských a petrochemických procesů (katalytický reforming, pyrolýza), 3 % parciální oxidací a 3 % vodíku pochází z ostatních zdrojů [38].

Prvním zmiňovaným a zároveň nejrozšířenějším způsobem výroby vodíku je zpracování fosilních zdrojů, tedy uhlovodíků parním reformingem. Vstupní surovinou tohoto procesu je nejčastěji zemní plyn, konkrétně jeho dominantní složka methan, který ve směsi s vodní párou reaguje za vzniku vodíku, oxidu uhelnatého a menšího podílu oxidu uhličitého při teplotách 700 – 800 °C ve dvou fázích - reformní reakce (4.1) a konverze CO (4.2) [39 - 41].





Další značně využívanou technologií popsanou v [42] je reakce uhlovodíků s nedostatečným množstvím kyslíku (aby nedošlo k jejich úplnému spálení), tzv. parciální oxidace. Jako vstupní surovinu lze použít jak plynné, tak kapalné frakce z různých procesů zpracování ropy, které by se jinak těžko prodávaly [43]. Surovina (obecně C_xH_x) se při teplotách 1300 – 1500 °C a tlacích 3 až 8 MPa zplyňuje kyslíkem a vodní parou přičemž vznikají oxidy uhlíku a sirné sloučeniny, které je zapotřebí dále redukovat [43].

Oba výše popsané procesy výroby vodíku zanechávají uhlíkovou stopu, což negativně ovlivňuje životní prostředí. Z toho důvodu je stále větší pozornost věnována bezemisní produkci vodíku pomocí obnovitelných zdrojů energie.

4.2 Výroba vodíku elektrolýzou

Při elektrolýze vody se průchodem elektrického proudu štěpí vazby mezi vodíkem a kyslíkem a voda se tak rozkládá na tyto dva plyny. Celková účinnost tohoto procesu se pohybuje okolo 55 až 60 %. Na výrobu 1 kg vodíku elektrolýzou je zapotřebí 9 l vody a 60 kWh elektrické energie.[44]

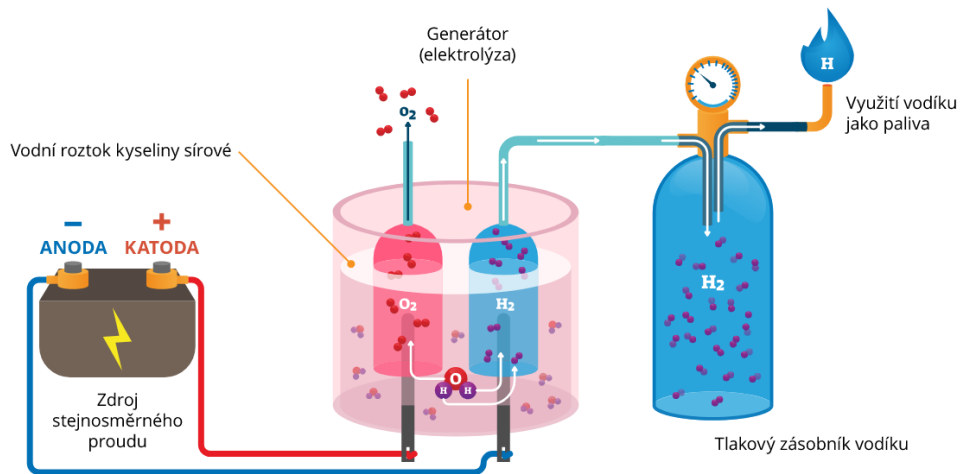
Elektrolytické zařízení může být navrženo jako velká centrální jednotka či jako malé zařízení pro lokální použití se stejnou účinností. K výhodám elektrolýzy patří možnost použití různých zdrojů vstupní elektrické energie a vysoká čistota elektrolytického vodíku jenž je žádoucí právě pro použití v palivových článcích. Nevýhodou jsou vysoké náklady na membránu v elektrolýzěru a vysoké ceny el. energie.[41]

Na celkové účinnosti elektrolytické výroby vodíku se podílí především účinnost výroby elektrické energie (30 až 40 % pro konvenční zdroje). Celková účinnost elektrolýzy se tedy pohybuje přibližně v rozmezí 25 až 35 %.[41]

Pro vysokoteplotní elektrolýzu, nazývanou též někdy parní elektrolýza, je charakteristické, že část dodávané energie tvoří elektrická energie a část je přivedena ve formě tepla. Reakce probíhající ve vysokoteplotním elektrolýzěru je reverzní k reakci probíhající v palivových článcích s tuhými oxidy. Do elektrolýzěru vstupuje vodní pára a vodík. Vystupuje z něho obohacená směs obsahující 75 hm% vodíku a 25 hm% páry, ze které je na anodě oddělen iont kyslíku, který prochází skrze membránu. Vodík je pak z páry získán v kondenzační jednotce.[41]

Výhodou je zvýšení účinnosti procesu díky snížené spotřebě elektrické energie a snadnějšímu překonání aktivační bariéry na povrchu elektrody. Při růstu teploty vstupní

páry klesá spotřeba elektrické energie. Celková energie mírně roste, což je způsobeno právě nutným ohřevem páry. Další výhodou spočívá v cirkulaci samotných H_2O , H_2 a O_2 bez jiných chemických látek, což odstraňuje problémy s korozí.[41]



Obr. 16: Schéma výroby vodíku elektrolýzou (převzato z [45]).

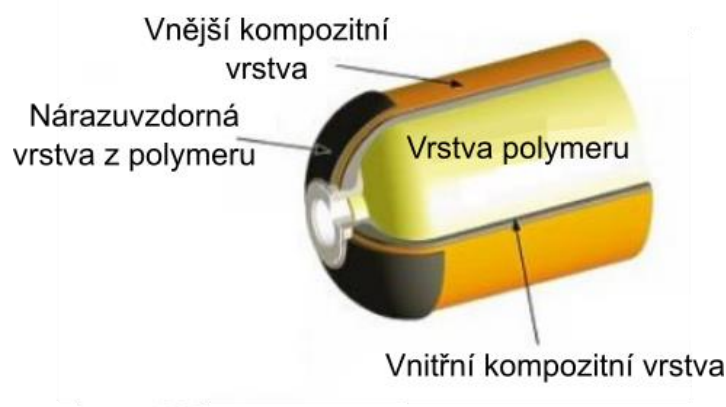
5 Skladování vodíku

Vývoj bezpečného, cenově dostupného a energeticky efektivního způsobu uskladnění vodíku je klíčový pro budoucnost vodíkových technologií a palivových článků. Vodík má ze všech paliv nejmenší hustotu a nejnižší bod varu, což značně komplikuje jeho skladování.[46]

Technologie pro skladování vodíku můžeme dle stupně výzkumu a vývoje v zásadě rozdělit na konvenční a alternativní. Ke konvenčním technologiím patří především tlakové nádoby pro plynný vodík a kryogenní nádoby pro zkapalněný vodík. Zástupcem alternativních technologií je např. skladování vodíku v kovových hydridech, komplexních hydridech, v nano-strukturách uhlíku a jako součást chemických látek.[46]

5.1 Skladování vodíku v plynné fázi

Pro statické aplikace se obvykle používají ocelové bezešvé lahve z nízkouhlíkaté nebo legované oceli. Tyto lahve se vyrábějí v objemech od několika litrů až do přibližně 50 l pro běžné aplikace. V mobilních aplikacích se obvykle používá kompozitních tlakových nádob, které se vyrábějí v objemech od desítek litrů až přibližně do 300 l. Typickým provozním tlakem je 350 bar, v nejnovějších aplikacích potom 450 až 700 bar (současný technologický limit je 1000 bar). V mnoha aplikacích je válcový tvar mírně deformován v závislosti na potřebách zástavby do úložného prostoru vozidla. Vnitřní povrch kompozitních lahví tvoří obvykle tenká vrstva kovu případně speciálního polymeru, která zabraňuje úniku plynu přes strukturu kompozitu.[46]



Obr. 17: Třívrstvá kompozitní lahev pro uskladnění plynného vodíku (převzato z [46]).

Pokud chceme skladovat vodík ve vysokotlakých nádržích musíme jej nejprve stlačit na požadovaný tlak. Pro stlačování vodíku se používá zejména pístových kompresorů. Energie potřebná na stlačení vodíku na 350 bar dosahuje přibližně 30 % energie v palivu.[46]

5.2 Skladování vodíku v kapalně fázi

Běžně využívaná fosilní paliva je možné skladovat v kapalném stavu za běžných teplot a při relativně nízkých tlacích, oproti tomu kapalný vodík musí být skladován pod teplotou varu (-253 °C), s čímž souvisejí zvýšené nároky na použité materiály a vysoké energetické a finanční nároky na zkapalnění (komprese a ochlazení) [45, 46].

Pro uskladnění se používají vícevrstvé nádoby s velmi dobrými izolačními vlastnostmi s maximálním přetlakem 5 barů. Tyto nádoby musejí být vybaveny přetlakovým mechanismem, kterým je regulován maximální přípustný přetlak. Při skladování vodíku v kryogenních nádobách dochází vlivem přestupu tepla z okolí k postupnému odpařování, a tedy zvyšování tlaku uvnitř této nádoby. Aby nedošlo k destrukci nádrže, musí být přebytečný tlak regulován odpouštěním odpařeného vodíku. Pro běžně používané nádrže dosahují ztráty až 3 % z obsahu denně. V některých aplikacích je takto unikající vodík jímán a stlačován do přídatných tlakových lahví.[46]

Zkapalňování vodíku je technologicky i energeticky náročný proces, kdy energie potřebná ke zkapalnění dosahuje přibližně 40 % energie v palivu [46].

5.3 Alternativní způsoby skladování vodíku

Hlavní nevýhodou předchozích konvenčních způsobů skladování vodíku je jeho nízká objemová hustota. Mezi alternativní způsoby skladování patří nízkotlaké skladování vodíku v materiálech na bázi komplexních a kovových hydridů, skladování v nano-strukturách na bázi skla a uhlíku a další zkoumané alternativy. Skladování za nižších tlaků je výhodné především z hlediska zvýšení bezpečnosti a snížení energetické náročnosti oproti konvenčním způsobům skladování vodíku.[48, 49]

Materiály pro skladování vodíku v pevných látkách lze dle [48] rozdělit na:

- kovové hydridy,
- komplexní hydridy a
- absorpční materiály na bázi nano struktur.

Kovové hydridy nabízejí pohodlnou a bezpečnou technologii pro skladování vodíku. V tomto případě je hustota vodíku na jednotku objemu vyšší než v předchozích případech

a vodík může být uvolňován při požadované teplotě. Schopnost palladia absorbovat velké množství vodíku poprvé objevil Thomas Graham už v roce 1866. Avšak skutečný potenciál hydridů kovů pro účely aplikace byl realizován po objevu reverzibilní absorpce / desorpce vodíku v intermetalických sloučeninách.[48]

Zdrojem uloženého vodíku jsou v tomto případě hydridy lehkých kovů (Mg, Li, Na či Al) nebo hydrid zmiňovaného palladia. Tyto materiály mají dobrou energetickou hustotu. Navrhované hydridy pro použití ve vodíkovém hospodářství zahrnují jednoduché hydridy hořčíku nebo přechodných kovů a komplexní hydridy kovů, obvykle obsahující sodík, lithium, vápník, hliník nebo bór. Hydridy vybrané pro skladovací aplikace poskytují nízkou reaktivitu (vysoká bezpečnost) a vysokou hustotu skladování vodíku. Předními kandidáty jsou hydrid lithný, borohydrid sodný, lithialuminiumhydrid a amoniak boran.[48]

6 Experimentální část

V rámci experimentální části této diplomové práce byl sestaven stack pěti palivových článků s protonově výměnnou membránou (Obr. 23), na kterém byla realizována série měření pro ověření elektrických vlastností monitorujících chování stacku po jeho připojení k regulovatelnému zdroji vodíku. S využitím potenciostatu byly měřeny primárně zátěžové charakteristiky při standardních laboratorních podmínkách. Bylo hodnoceno chování stacku při proměnném průtoku vodíku a při zvýšené vlhkosti okolí. Také bylo provedeno monitorování teploty bipolárních desek v daném stacku při proměnném zatížení. Pro porovnání byla realizována měření zátěžových charakteristik také pro jeden samostatný palivový článek (Obr. 24).

Dále byly pořízeny snímky s využitím rentgenového zobrazovacího zařízení s výpočtovou tomografií (CT), pro detailní náhled do uzavřené struktury single cell PEMFC. V poslední řadě byly pořízeny snímky povrchu struktury MEA pětičlánekového palivového stacku s využitím elektronové skenovací mikroskopie společně s vyhodnocením prvkového složení.

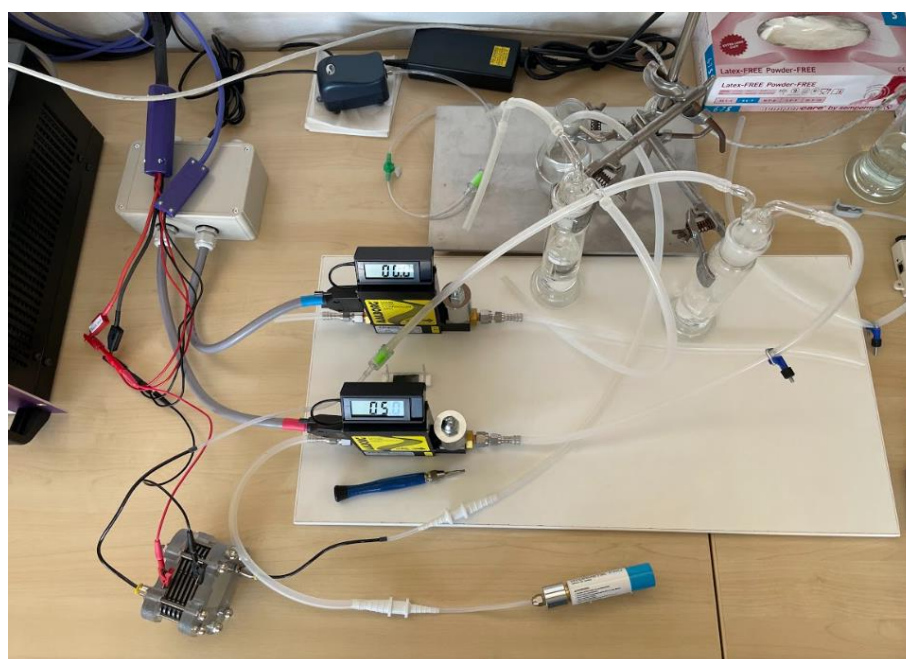
Součástí Přílohy B jsou také výsledky termických analýz uhlíkového papíru a polymerní membrány.

6.1 Představení laboratorního vybavení

Pro měření zátěžových charakteristik použitých palivových článků byl hlavním měřicím zařízením potenciostat PTC-0520E (Obr. 20) společně s dostupným monitorovacím a řídicím softwarem od společnosti Kolibrik.net, s.r.o. (Obr. 21). Průtok vodíku do palivového článku byl řízen regulátorem průtoku (*GFC Mass Flow Controller*), který je blíže popsán v Příloze A. Další prvky laboratorního vybavení, jako je zásobník vodíku s plnicí stanicí, oxymetr, přípravek se senzorem vlhkosti a teploty a termočlánek s multimetrem jsou taktéž součástí Přílohy A.

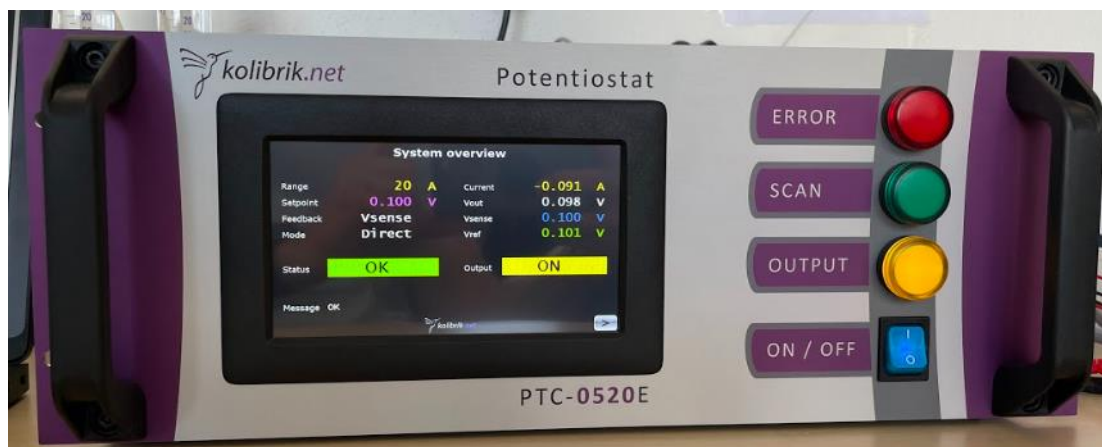


Obr. 18: Rozmístění použitého laboratorního vybavení.



Obr. 19: Rozmístění použitého laboratorního vybavení (detail).

Potenciostat PTC-0520E je zařízení pro měření palivových článků (nebo jiných elektrochemických článků) s napětovým měřicím rozsahem -10 V až $+10\text{ V}$ a čtyřmi volitelnými proudovými rozsahy 20 mA , 200 mA , 2 A a 20 A . S tímto zařízením lze měřit V-A charakteristiky, realizovat cyklickou voltometrii a elektrochemickou impedanční spektroskopii nebo pouze zatěžovat připojený elektrochemický článek konstantním napětím, případně proudem. Možností je i manuální řízení zátěže. Popis zobrazovaných hodnot na displeji potenciostatu je v Tab. 1.

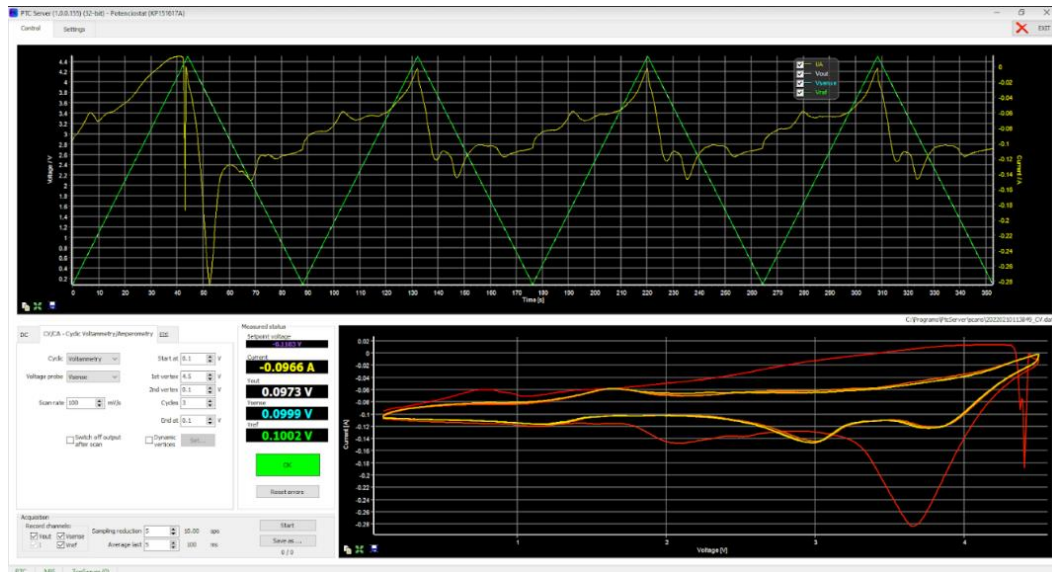


Obr. 20: Potenciostat PTC-0520E.

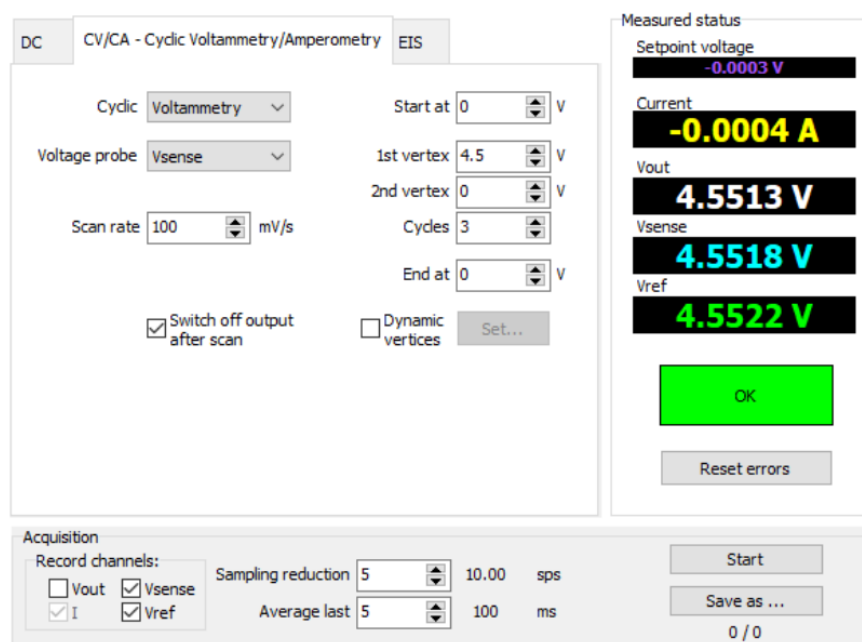
Tab. 1: Parametry zobrazované na displeji potenciostatu.

Název	Hodnota / Status	Popis
Range	20 mA, 200 mA, 2 A, 20 A	Zvolený proudový rozsah
Set point	Do max. rozsahu	Nastavená hodnota napětí nebo proudu
Feedback	Current, Vout, Vsense, Vref	Typ zpětné vazby
Mode	DC, CV, EIS	Typ měření
Status	OK / Warning / Error	Stavové hlášky
Current	Do max. rozsahu	Aktuální hodnota proudu
Vout	Do max. rozsahu	Měřené napětí na výstupu
Vsense	Do max. rozsahu	Měřené napětí na napěťové sondě
Vref	Do max. rozsahu	Měřené napětí na externí napěťové sondě
Output	ON/OFF	Indikátor stavu spínače výstupu

Součástí výbavy zmiňovaného potenciostatu je také řídicí a monitorovací software PTC Server (Obr. 21) pro výběr typu měření, nastavení rozsahu a výstupních hodnot a export naměřených dat.



Obr. 21: Monitorovací software PTC Server k použitému potenciostatu PTC-0520E.



Obr. 22: Detail ovládacího okna softwaru PTC Server.

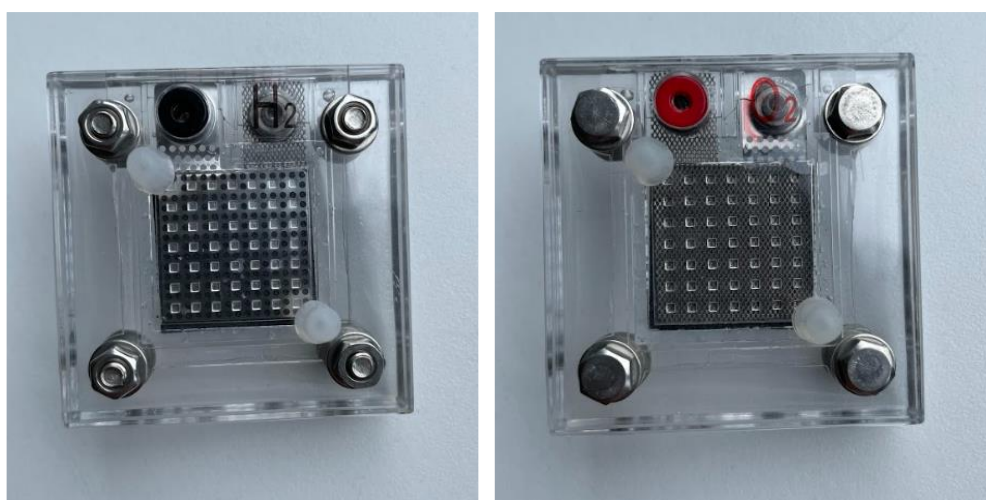
Samotným předmětem měření je poté stack tvořený pěti dílčími palivovými články v otevřeném uspořádání a samostatný palivový článek uzavřené konstrukce. Hlavní část měření byla věnována pětičlánekovému stacku (Obr. 23), který byl nejprve sestaven z jednotlivých komponent (struktury MEA, grafitové bipolární desky s kanálky, koncové desky se sběrnými elektrodami, těsnění a konstrukční prvky držící celý stack pohromadě) a následně uveden do provozu. Aktivní plocha struktury MEA je v tomto případě 16 cm^2 a maximální dosažená hodnota výstupního napětí byla necelých 5 V. Oxidačním činidlem

pro tento palivový článek je vzduch, který proudí samovolně v okolí FC a je k aktivní vrstvě přiváděn přes otevřené kanálky na straně katody.



Obr. 23: Jednotlivé komponenty pro složení pětičlánekového stacku (vlevo) a výsledný složený stack (vpravo).

Pro srovnání byla provedena měření také na single-cell palivovém článku (Obr. 24) s aktivní plochou cca 9 cm². Tento palivový článek je standartně dodáván již sestavený a připravený k měření. Během měření bylo dosaženo maximálního výstupního napětí necelý 1 V. Oxidačním činidlem pro tento palivový článek je čistý kyslík. V rámci experimentu byl proveden test za použití vzduchu jako oxidačního činidla, ale palivový článek v tomto režimu provozu nefungoval správně a vykazoval pouze minimální zatížitelnost (hodnota výstupního napětí i při nižším konstantním zatížení rychle klesá).

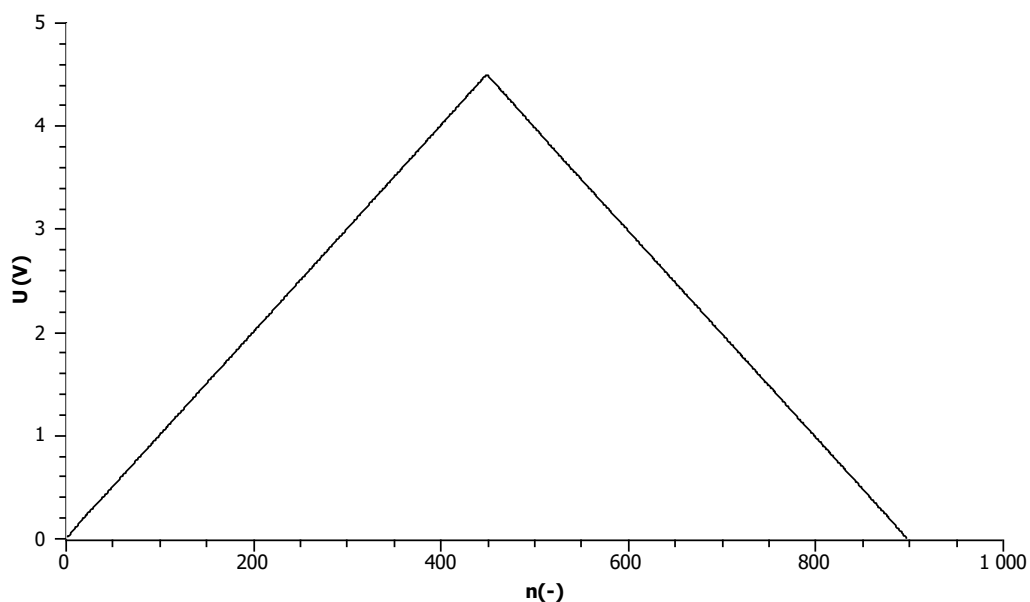


Obr. 24: Druhý použitý palivový článek (single-cell) s uzavřenou konstrukcí.

6.2 Cyklická voltametrie

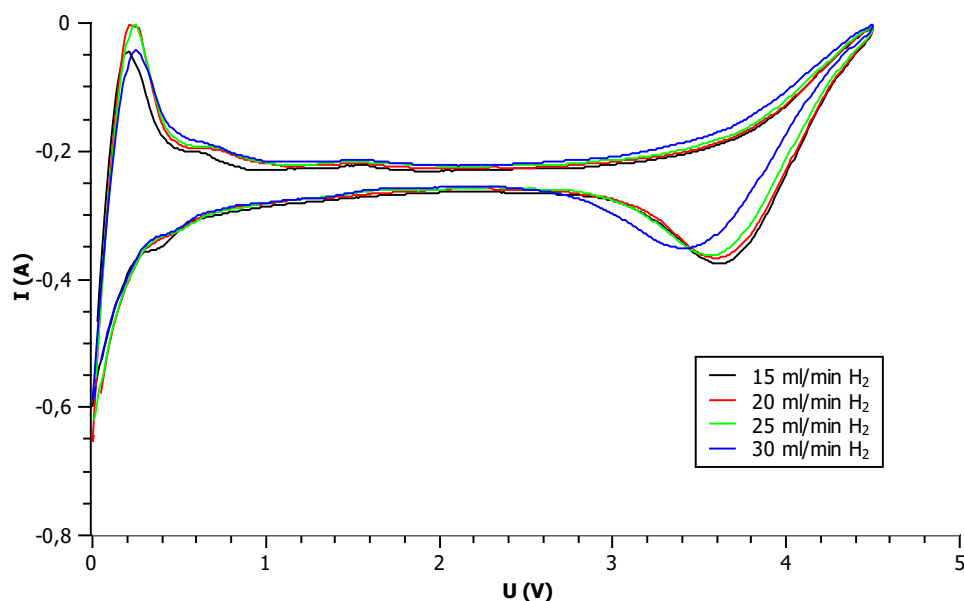
Cyklická voltametrie je druh potenciodynamického elektrochemického měření, kdy je potenciál pracovní elektrody lineárně závislý na čase. V cyklické voltametii dosáhne pracovní elektroda stanoveného potenciálu, a poté se její potenciál opět snižuje (pro přesnější měření lze opakovat v několika cyklech). Proud na pracovní elektrodě je pak vyneseno jako odezva v závislosti na potenciálu. Výsledkem tohoto měření je cyklický voltamogram. Touto metodou lze měřit pouze elektrochemicky aktivní vzorky.[49]

Ukázka průběhu řídicího napětí potenciostatu pro měření cyklické voltametrie je na Obr. 25.



Obr. 25: Průběh řídicího napětí potenciostatu pro měření cyklické voltametrie.

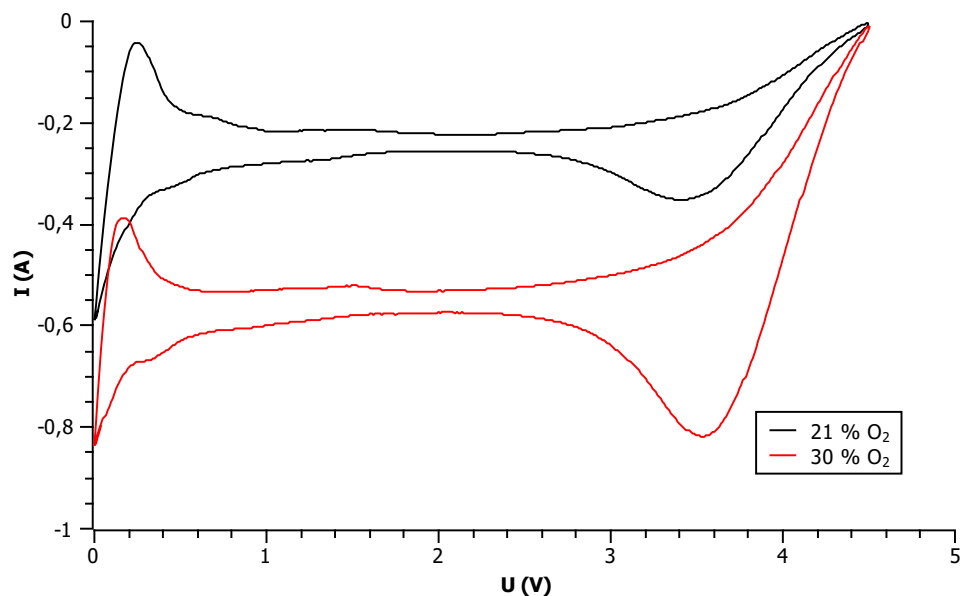
První měření s využitím potenciostatu v režimu cyklické voltametrie probíhalo na pětičlánkovému stacku v různých režimech provozu palivového článku. Obr. 26 ukazuje porovnání voltamogramů pro různé objemové průtoky vodíku dodávaného do palivového článku. Hodnoty objemového průtoku vodíku byly nastavovány od 15 ml/min do 30 ml/min.



Obr. 26: Cyklický voltamogram PEMFC stacku pro různé objemové průtoky vodíku.

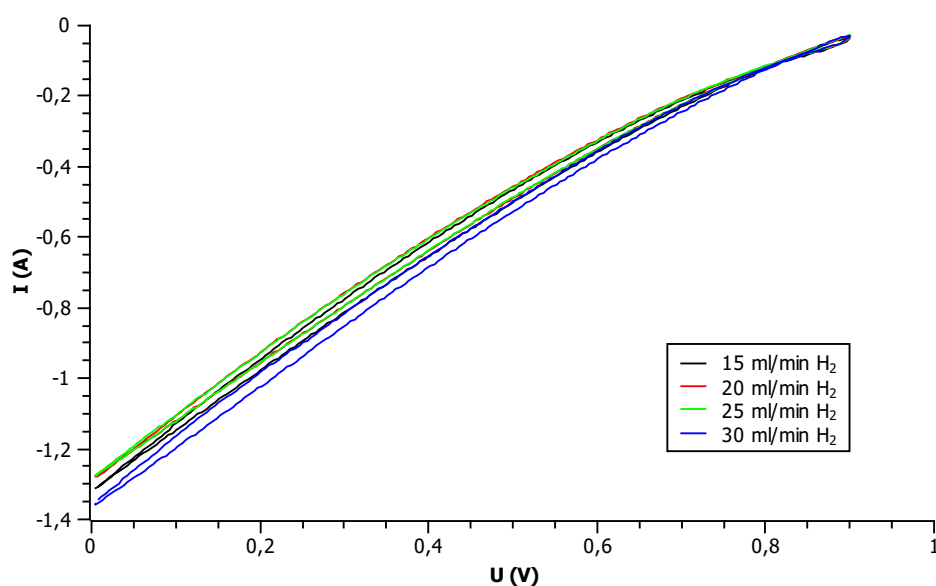
Z tohoto obrázku je patrné, že ve zvoleném rozsahu průtoků vodíku dodávaného do palivového článku není výrazný rozdíl a jednotlivé voltamogramy se prakticky překrývají.

Viditelný rozdíl patrný z Obr. 27 nastal po uzavření palivového článku do přípravku s průhledovou částí a potřebnými výstupy, kde byla regulována koncentrace kyslíku. Při měření s koncentrací kyslíku rovné běžné koncentraci ve vzduchu, tedy přibližně 21 % bylo dosaženo proudové odezvy maximálně 0,6 A. Po zvýšení koncentrace O_2 na 30 % byla proudová odezva o více než 200 mA vyšší, tedy něco málo přes 0,8 A. Při tomto měření cyklické voltametrie byl nastaven objemový průtok vodíku na 30 ml/min. Koncentrace kyslíku byla sledována pomocí oxymetru připojeného k jednomu z výstupů z uzavřeného přípravku.



Obr. 27: Cyklický voltamogram PEMFC stacku pro různé koncentrace kyslíku v uzavřeném přípravku.

Poslední série měření cyklické voltametrie byla realizována na single-cell palivovém článku. I zde, podobně jako v předchozím měření, byla regulována rychlost průtoku vodíku od 15 do 30 ml/min. V tomto případě je tvar výsledných voltamogramů velmi odlišný od předchozích. Proudová odezva byla při všech rychlostech průtoku vodíku téměř lineární s patrnou malou hysterezi během jednoho cyklu.

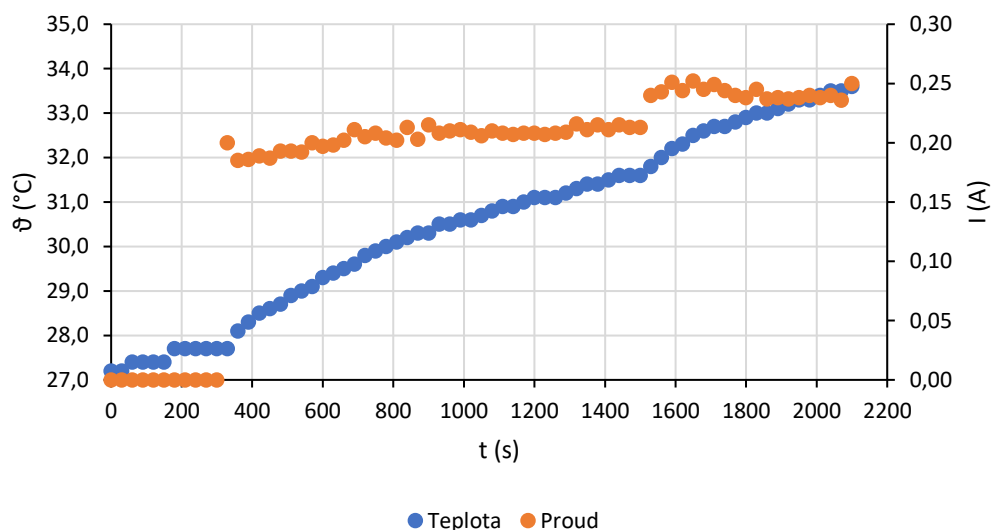


Obr. 28: Cyklická voltametrie single-cell palivového článku pro různé objemové průtoky vodíku.

6.3 Vliv provozních parametrů

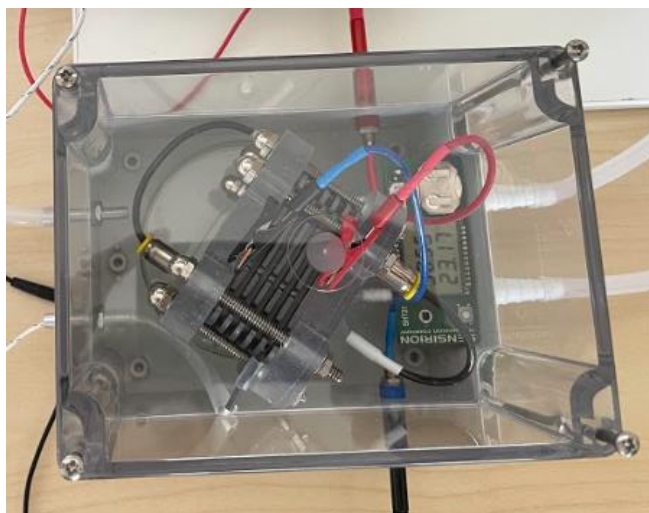
Dalším předmětem experimentu bylo sledování reakce palivového článku na změnu zátěže a vlhkosti v uzavřeném pracovním prostředí. FC byl nejprve uveden do provozu po dobu pěti minut bez zátěže, tzv. naprázdno a byl pozorován nárůst teploty. Po uplynutí pěti minut byl palivový článek skrze potenciostat vystaven zátěži odpovídající výstupnímu napětí 3 V. Tento režim byl udržován dalších dvacet minut, po jejichž uplynutí byla znovu změněna zátěž, (tentokrát na deset minut) odpovídající výstupnímu napětí 2 V.

Z Obr. 29 jsou patrné dvě změny gradientu teploty, ke kterým došlo vždy při změně zátěže, tedy v čase $t_1 = 300$ s a $t_2 = 1500$ s od začátku měření. Teplota povrchu palivového článku během doby měření (35 min) vzrostla vlivem provozu z 27,2 °C na 33,6 °C. Teplota byla monitorována přesným multimetrem s připojeným termočlánekem typu K.



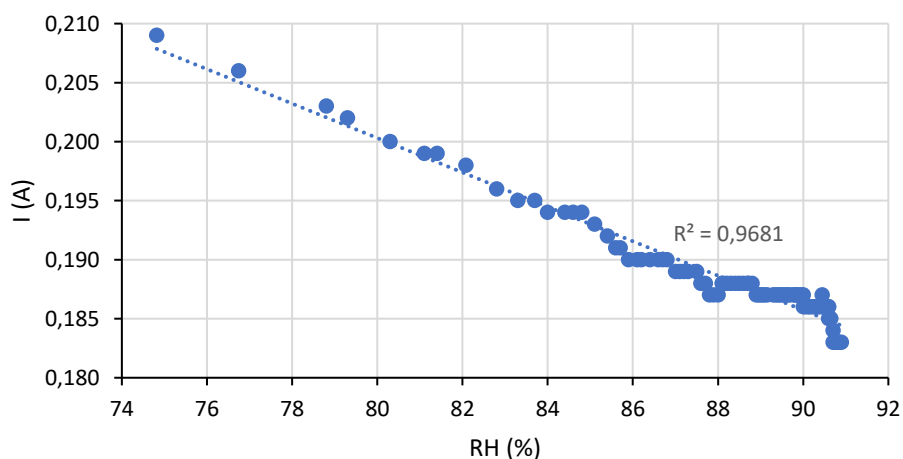
Obr. 29: Měření oteplení pětičlánekového stacku v různých režimech zátěže.

Pro sledování vlivu vlhkosti na provoz palivového článku byl využit přípravek na Obr. 30, na jehož dně byla voda do výšky přibližně 1 cm pro zavlhčení uzavřeného prostředí a jedním vstupem v přípravku byl přiváděn přes promývačku zvlhčený vzduch. FC byl v tomto přípravku umístěn na podstavci společně se snímačem vlhkosti.



Obr. 30: Přípravek pro provoz palivového článku v prostředí se zvýšenou vlhkostí.

Z grafu (Obr. 31) vyplývá, že s rostoucí relativní vlhkostí v okolí stacku palivových článků s otevřenou katodovou částí klesá proud odebraný zátěží palivových článků, ačkoliv dle teoretického rozboru (viz str. 8) by tomu mělo být naopak. Pro správnou funkci PEMFC je zapotřebí, aby membrána byla dostatečně zvlhčena. Do určitého bodu tedy skutečně vodivost membrány roste se zvyšujícím se procentem RH, ale při dále zvyšující se vlhkosti může docházet ke kondenzaci vody uvnitř rozvodných kanálků a GDL, což znesnadňuje průchod plyných medií. Právě to může mít za následek pokles výkonu palivového článku a odebraného proudu.

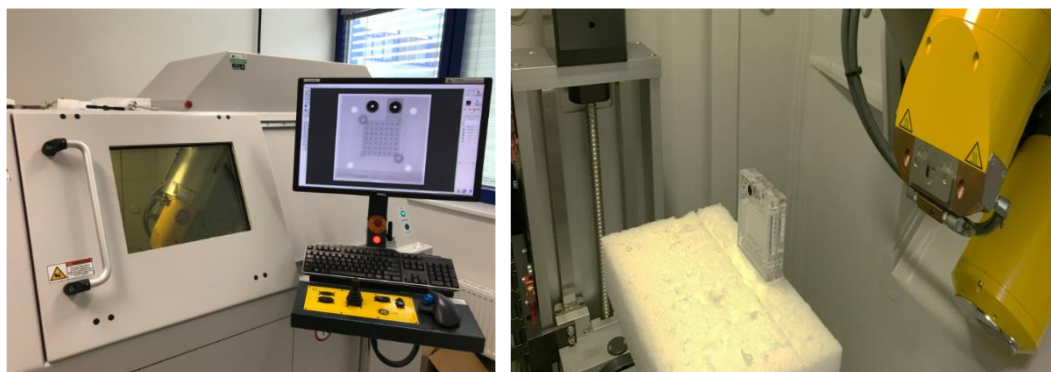


Obr. 31: Měření závislosti zatížení PEMFC stacku na vlhkosti provozního prostředí.

6.4 Hodnocení vnitřní struktury palivového článku

Pro detailní pohled na vnitřní uspořádání jednoduchého palivového článku typu PEM s uzavřenou konstrukcí byl využit mikroohniskový rentgenový inspekční systém pro 3D výpočtovou tomografii (CT) včetně standardní 2D inspekce s označením GE phoenix v|tome|x s240 (Obr. 32).

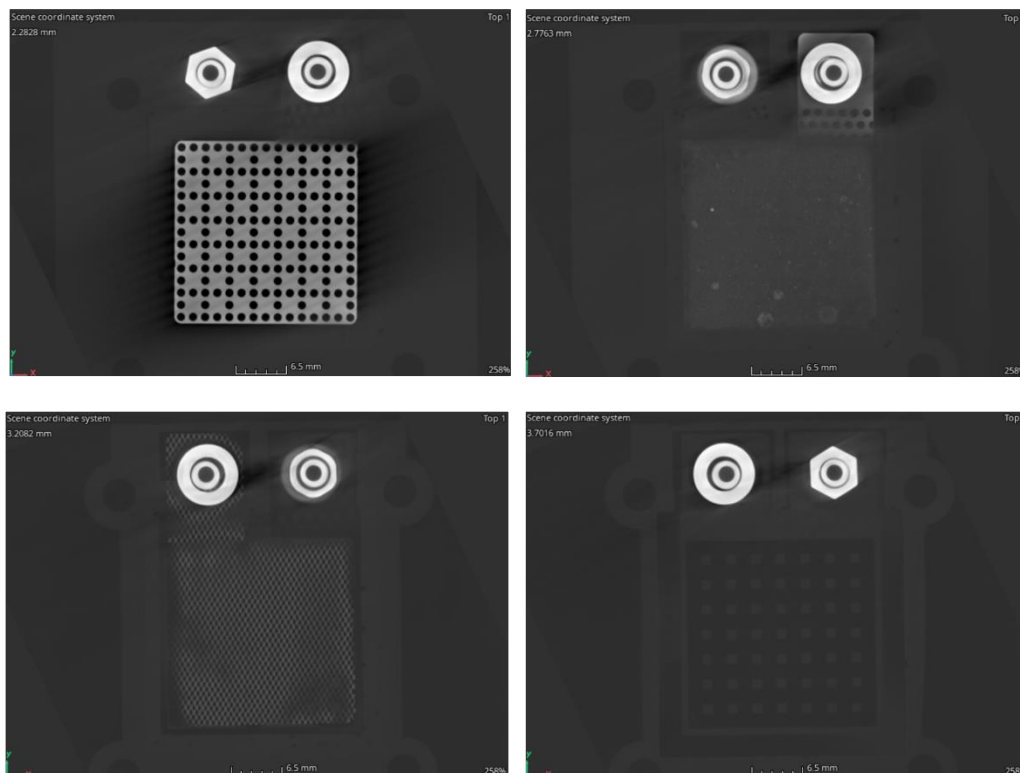
Ačkoliv byla výpočtová tomografie vyvinuta primárně pro diagnostické účely ve zdravotnictví, našla významné průmyslové uplatnění také pro nedestruktivní materiálové analýzy, zejména defektů (např. voidy, trhliny apod.) [50]. Principem je pořízení série rentgenových snímků pod různým úhlem a jejich následné počítačové zpracování za účelem vytvoření 3D rekonstrukcí s možností virtuálních řezů.



Obr. 32: GE phoenix v|tome|x s240 – mikroohniskový rentgenový inspekční systém pro 3D výpočtovou tomografii (CT) včetně standardní 2D inspekce.

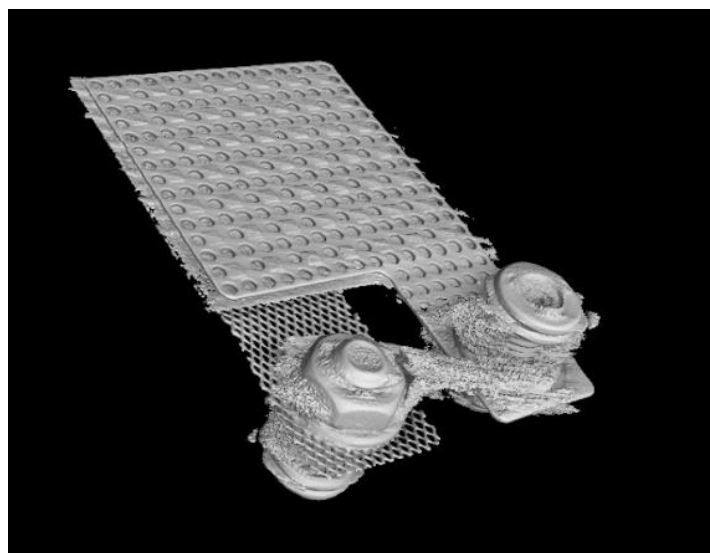
Inspekční systém zobrazený na Obr. 32 je vybaven jednou 180kV a jednou 240kV rentgenovou trubicí pro široký výběr aplikací jak pro analýzu nízkoabsorpčních tak i vysokoabsorpčních materiálů (myšleno z hlediska schopnosti absorpce rentgenového záření). Pro účely nasnímání PEMFC v rámci tohoto experimentu byla použita 240kV rentgenová trubice.

Na Obr. 33 jsou rentgenové 2D snímky single-cell palivového článku, kde jsou viditelné především sběrné elektrody (mřížkovitá struktura).



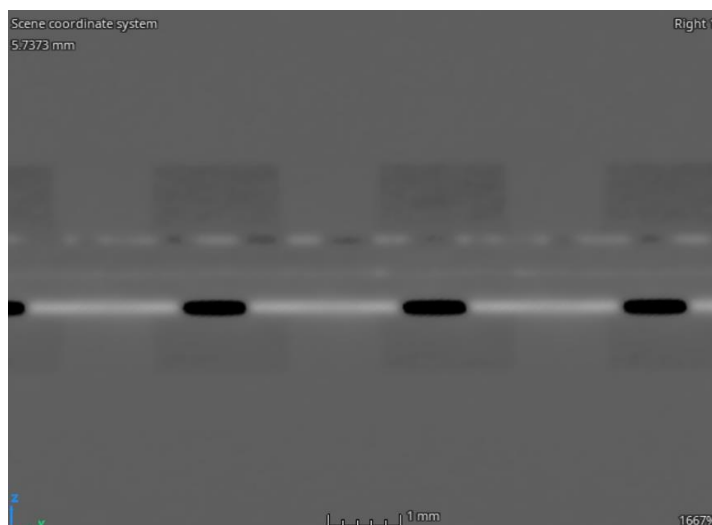
Obr. 33: 2D CT skeny single-cell palivového článku.

Následující obrázek zachycuje uspořádání vnitřní struktury PEMFC. Na vrchu je sběrná elektroda ze strany anody, uprostřed struktura MEA a ve spod pak sběrná elektroda ze strany katody.



Obr. 34: 3D CT snímek vnitřní struktury PEMFC.

Snímek na Obr. 35 zobrazuje řez vnitřní strukturou PEMFC zachycující rozvodné kanálky (obdélníkové tvary nahoře a ve spod), sběrné elektrody a strukturu MEA (uprostřed).



Obr. 35: CT snímek řezu vnitřní struktury PEMFC.

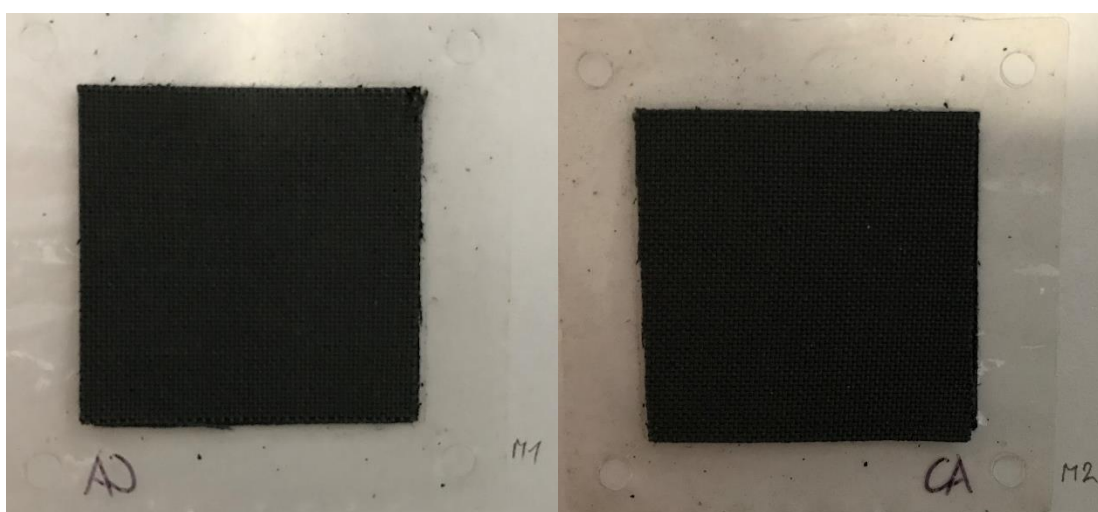
6.5 Charakterizace struktury MEA elektronovou mikroskopií

Poslední provedenou analýzou bylo zjištění prvkového složení struktury MEA pětičlankového palivového stacku (Obr. 37) (zejména katalytických vrstev) pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Phenom ProX (Obr. 36), se systémem EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). EDS je technika pro kvalitativní i kvantitativní analýzu materiálů a často bývá součástí vybavení právě skenovacích elektronových mikroskopů [51]. Hodnota urychlovacího napětí při pořízení snímků SEM byla v tomto případě 15 kV.



Obr. 36: Skenovací elektronový mikroskop Phenom ProX.

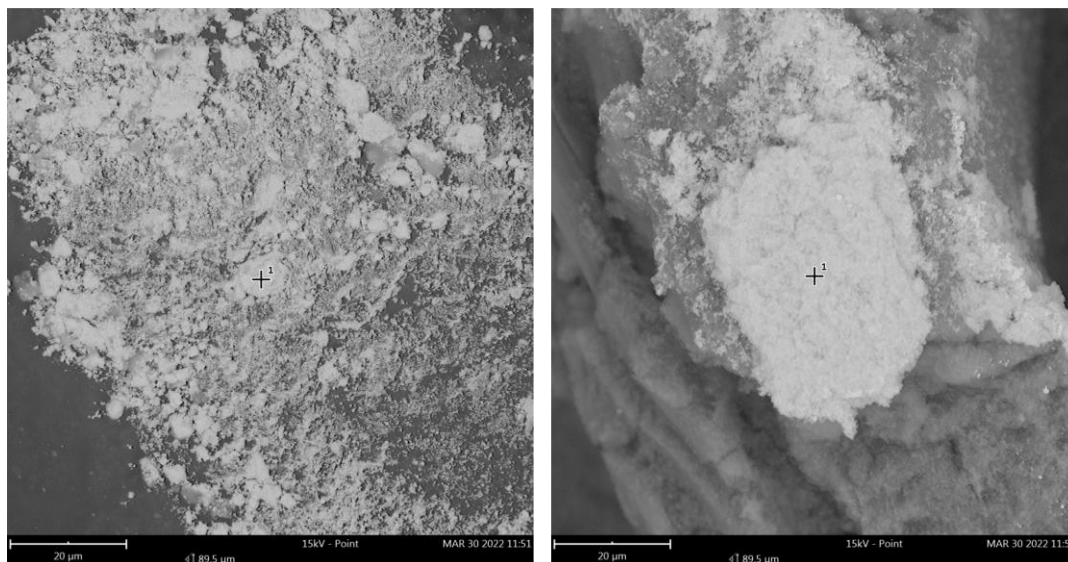
Na následujícím obrázku jsou fotografie struktury MEA, ze které byl odebrán vzorek obsahující GDL a CL pro analýzu pomocí SEM.



Obr. 37: Fotografie sestavy MEA ze strany anody (vlevo) a katody (vpravo).

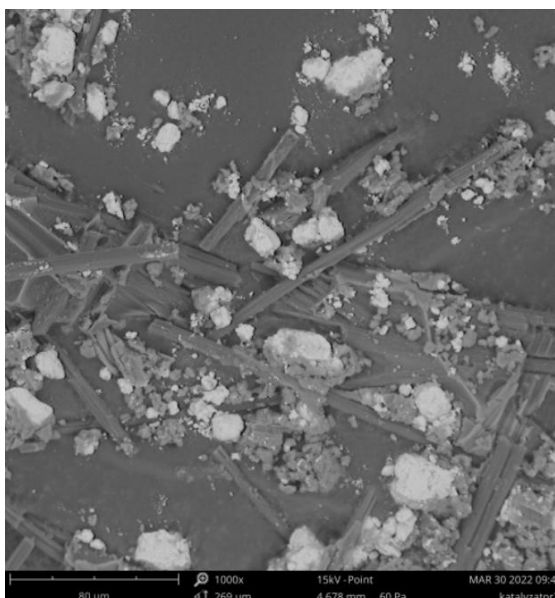
Provedená prvková analýza vykazala největší zastoupení uhlíku (použitý uhlíkový papír v GDL) a dále vysoký podíl obsahu katalytických kovů (platina a iridium). Při analýze vzorku ze strany anody byl zjištěn podíl uhlíku 60,2 % a podíl iridia 39,8 %. Dle dostupné literatury [52] může v palivových člancích typu PEM při přerušení dodávky vodíku vzniknout reversní napětí. To z dlouhodobého hlediska způsobuje degradaci CL na straně anody, čemuž lze zabránit přidáním částic IrO_2 právě do této katalytické vrstvy [52]. Prvkové

složení vzorku odebraného z katody pak činí 74,9 % uhlíku, 22,5 % platiny a 2,6 % iridia. Takto nízké procentuální zastoupení iridia lze v tomto případě považovat za stopové, jelikož pravděpodobně došlo ke kontaminaci vzorku při jeho výměně.



Obr. 38: Vzorek GDL a CL na straně anody (vlevo) a na straně katody (vpravo).

Na Obr. 39 jsou zachyceny částice katalyzátoru společně s uhlíkovými vlákny obsaženými v plynově difuzní vrstvě.



Obr. 39: Částice katalyzátoru společně s uhlíkovými vlákny vrstvy GDL.

6.6 Zhodnocení dosažených výsledků

V rámci experimentální části této práce byl sestaven pětičlánekový stack, na kterém byla realizována řada měření zátěžových charakteristik v různých režimech průtoku vodíku. Dále byly pozorovány změny fungování palivového článku v reakci na zvýšení vlhkosti v uzavřeném pracovním prostředí a také bylo sledováno oteplení PEMFC v průběhu jeho provozu. Z dosažených výsledků měření je patrný vliv parametrů provozního prostředí FC, a to zejména relativní vlhkost a koncentrace kyslíku ve vzduchu, který sloužil jako oxidační činidlo. Při zvýšení koncentrace kyslíku v uzavřeném přípravku z 21 % na 30 % došlo k přibližně třicetiprocentnímu nárůstu odebíraného výkonu při stejném napětí palivového článku. Naopak minimální rozdíl ve výkonu PEMFC nastal při změnách objemového průtoku vodíku proudícího do FC. Dle změřených zátěžových charakteristik lze konstatovat, že pro správnou funkci daného stacku je dostačující objemový průtok vodíku 15 ml/min. Při sledování vlivu zvýšené vlhkosti v okolí FC byl zjištěn opačný trend vývoje jeho výkonu, než byl dle teorie předpokládán. Důvodem bylo s největší pravděpodobností přesycení membrány a GDL, čímž mohlo docházet ke vzniku vodních kapiček uvnitř rozvodných kanálků a plynově difuzních vrstev. To mohlo mít za následek bránění průchodu reakčních plynů a následný klesající trend výkonu.

Palivové články standartně využívají jako oxidační činidlo kyslík obsažený ve vzduchu, ale jak bylo zjištěno, pro zvýšení výkonu PEMFC je možné použít buďto čistý kyslík, anebo alespoň zvýšit jeho koncentraci ve vzduchu, který palivový článek během svého provozu čerpá.

Provedením prvkové analýzy pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo zjištěno použití částic iridia v katalytické vrstvě na straně anody. Dle prostudované literatury se přidáním iridia do CL anody z dlouhodobého hlediska zabraňuje degradaci této vrstvy vlivem reversního napětí, které vzniká při přerušení dodávky vodíku do palivového článku.

Z výsledků termické analýzy, které je věnována pozornost v Příloze B je patrné, že membrána PEMFC začíná mírně degradovat již při teplotách kolem 100 °C. Z toho důvodu se běžné PEMFC řadí mezi nízkoteplotní palivové články.

Závěr

V rámci této práce byl proveden rozbor současného stavu využití palivových článků jako malých zdrojů elektrické energie a také jejich využití v automobilovém průmyslu, kde nacházejí uplatnění palivové články s protonově vodivou membránou. Dle provedené rešerše již nyní několik automobilek, jako například Toyota nebo Hyundai dodávají na trh vozidla s pohonem využívajícím palivové články a je veliký předpoklad rozšíření těchto typů vozidel i do budoucnosti. Stěžejní bude pro další rozvoj této technologie především vybudování vodíkové infrastruktury a plnicích stanic. Jednou z výhod FCEV je rychlost tankování paliva do nádrže, která trvá jen několik málo minut, podobně jako tomu je v případě konvenčních vozidel se spalovacími motory.

Vzhledem k dostupnému laboratornímu vybavení byla hlavní pozornost věnována palivovým článkům s protonově vodivou membránou. Podrobně byly probrány jednotlivé komponenty PEMFC, a to především po materiálové stránce. Zejména pak byla analyzována struktura MEA, ve které probíhají hlavní elektrochemické reakce. Byl zjištěn minimální vliv objemového průtoku vodíku v intervalu 15 ml/min až 30 ml/min a pro správnou funkci měřeného stacku tedy plně dostačující objemový průtok 15 ml/min. Výraznou roli mělo zvýšení koncentrace kyslíku v uzavřeném prostředí palivového článku, kdy pouhý 9% nárůst oproti běžné koncentraci kyslíku ve vzduchu (cca 21 %) představoval zvýšení výkonu stacku o cca 30 %. Nepředpokládaný vliv vlhkosti, který byl doprovázen poklesem výkonu měřeného stacku, lze odůvodnit přesycením membrány a plynově difuzních vrstev, čímž mohla být omezena poréznost GDL a mohlo docházet ke tvorbě vodních kapek v rozvodných kanálcích, které pak omezují transport plynných medií.

Hlavním předmětem dalších výzkumů v oblasti PEMFC jsou katalytické vrstvy, které jsou nejčastěji na bázi platiny. Tento drahý kov je důvodem vysokých cen palivových článků typu PEM, a proto je pro budoucí komercializaci této technologie nezbytné najít takové kombinace materiálů, aby došlo ke snížení nákladů na výrobu CL bez zhoršení katalytické reakce.

Literatura

- [1] PORŠ, Zdeněk. *Palivové články* [online]. 2020 [vid. 2021-09-28]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>
- [2] *Types of Fuel Cells | Department of Energy* [online]. [vid. 2021-09-28]. Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>
- [3] *PEMFC - FuelCellsWorks* [online]. [vid. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/pemfc/>
- [4] *An Introduction to Alkaline Fuel Cells* [online]. [vid. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/introduction-alkaline-fuel-cells>
- [5] *AFC - FuelCellsWorks* [online]. [vid. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/afc/>
- [6] MAITI, Tushar K., Sumit PARVATE, Jitendra SINGH, Prakhar DIXIT, E. BHUVANESH, Vennapusa J. REDDY a Sujay CHATTOPADHYAY. Polymers for Electrolyte Membrane Fuel Cells. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [online]. B.m.: Elsevier, 2021. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-820352-1.00164-4
- [7] *DMFC - FuelCellsWorks* [online]. [vid. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/dmfc/>
- [8] *PAFC - FuelCellsWorks* [online]. [vid. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/pafc/>
- [9] *MCFC - FuelCellsWorks* [online]. [vid. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/mcfc/>
- [10] *SOFC - FuelCellsWorks* [online]. [vid. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://fuelcellsworks.com/knowledge/technologies/sofc/>
- [11] ZHANG, Jianlu, Huamin ZHANG, Jinfeng WU a Jiujun ZHANG. PEM Fuel Cell Fundamentals. In: *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis* [online]. B.m.: Elsevier, 2013, s. 1–42. ISBN 9789896540821. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53688-4.00001-2
- [12] *Innovative Fuel Cells Enabled by Ion Exchange Membranes* [online]. [vid. 2022-01-06]. Dostupné z: <https://www.nafion.com/en/support/white-papers/membranes-for-fuel-cells-white-paper>
- [13] TELLEZ-CRUZ, Miriam M., Jorge ESCORIHUELA, Omar SOLORZA-FERIA a Vicente COMPAÑ. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Advances

- and Challenges. *Polymers* [online]. 2021, **13**(18), 3064. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13183064
- [14] MAIYALAGAN, T. a Sivakumar PASUPATHI. Components for PEM Fuel Cells: An Overview. *Materials Science Forum* [online]. 2010, **657**, 143–189. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.657.143
- [15] YUSOFF, Norazriena. Graphene–Polymer Modified Electrochemical Sensors. In: *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules* [online]. B.m.: Elsevier, 2019, s. 155–186. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-815394-9.00007-8
- [16] ZHANG, Jianlu, Yanghua TANG, Chaojie SONG, Zetao XIA, Hui LI, Haijiang WANG a JiuJun ZHANG. PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochimica Acta* [online]. 2008, **53**(16), 5315–5321. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2008.02.074
- [17] SANTORO, Carlo, Alexander AGRIOS, Ugur PASAOGULLARI a Baikun LI. Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL) on cathode performance in microbial fuel cells (MFCs). *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2011, **36**(20), 13096–13104. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2011.07.030
- [18] LIN, Rui, Lu CHE, Dandan SHEN a Xin CAI. High durability of Pt-Ni-Ir/C ternary catalyst of PEMFC by stepwise reduction synthesis. *Electrochimica Acta* [online]. 2020, **330**, 135251. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.135251
- [19] RADEV, Ivan, Georgi TOPALOV, Elefteria LEFTEROVA, Gerald GANSKE, Uwe SCHNAKENBERG, Georgios TSOTRIDIS a Evelina SLAVCHEVA. Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films for PEMFC cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2012, **37**(9), 7730–7735. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.015
- [20] RAISTRICK, Ian D. Electrode assembly for use in a solid polymer electrolyte fuel cell. 4876115. 1989.
- [21] HERMANN, A, T CHAUDHURI a P SPAGNOL. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2005, **30**(12), 1297–1302. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.016
- [22] SAUERMOSER, Marco, Natalya KIZILOVA, Bruno G. POLLET a Signe KJELSTRUP. Flow Field Patterns for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Frontiers in Energy Research* [online]. 2020, **8**. ISSN 2296-598X. Dostupné

- z: doi:10.3389/fenrg.2020.00013
- [23] CHUNG, D. D. L. A review of exfoliated graphite. *Journal of Materials Science* [online]. 2016, **51**(1), 554–568. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-015-9284-6
- [24] BURKE, K. Current Perspective on Hydrogen and Fuel Cells. In: *Comprehensive Renewable Energy* [online]. B.m.: Elsevier, 2012, s. 29–63. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-087872-0.00402-9
- [25] *Comparing EV battery and fuel cell energy density - Battery Power Tips* [online]. [vid. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.batterypowertips.com/comparing-ev-battery-and-fuel-cell-energy-density-faq/>
- [26] *Products - FuelCell Energy* [online]. [vid. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.fuelcellenergy.com/products/>
- [27] *FUEL CELL SYSTEMS / duplicated* [online]. [vid. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.horizonfuelcell.com/fuelcellsystems>
- [28] HARDMAN, Scott a Gil TAL. Who are the early adopters of fuel cell vehicles? *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2018, **43**(37), 17857–17866. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.006
- [29] SOUTHALL, Geoffrey D. a Anshuman KHARE. The feasibility of distributed hydrogen production from renewable energy sources and the financial contribution from UK motorists on environmental grounds. *Sustainable Cities and Society* [online]. 2016, **26**, 134–149. ISSN 22106707. Dostupné z: doi:10.1016/j.scs.2016.05.009
- [30] OLABI, A.G., Tabbi WILBERFORCE a Mohammad Ali ABDELKAREEM. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. *Energy* [online]. 2021, **214**, 118955. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2020.118955
- [31] *TOYOTA MIRAI TECHNICAL SPECIFICATIONS* [online]. [vid. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://media.toyota.co.uk/wp-content/uploads/sites/5/pdf/210426M-NG-Mirai-Tech-Spec.pdf>
- [32] *Toyota Mirai 2021 v ČR: Cena, výbava, technická data, fotky – AutoRevue.cz* [online]. [vid. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.autorevue.cz/toyota-mirai-2021-v-cr-cena-vybava-technicka-data-fotky>
- [33] *Toyota Zcela nová Toyota Mirai na vodík a bez emisí* [online]. [vid. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.toyota.cz/new-cars/mirai/>
- [34] PAVLŮSEK, Ondřej. *Městský autobus Solaris Urbino 12 hydrogen sází na vodík* |

- auto.cz* [online]. 2019 [vid. 2022-05-05]. Dostupné z: <https://www.auto.cz/mestsky-autobus-solaris-urbino-12-hydrogen-sazi-na-vodik-131226>
- [35] *Solaris Urbino 12 hydrogen-product presentation Romuald Witkowski* [online]. [vid. 2022-05-16]. Dostupné z: https://www.hytep.cz/projects/visegrad/images/news/hydrogen-mobility-in-visegrad-countries/Urbino_12_Hydrogen_EN_23-09-2019-v2-0.pdf
- [36] *Space Applications of Hydrogen and Fuel Cells | NASA* [online]. [vid. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.nasa.gov/content/space-applications-of-hydrogen-and-fuel-cells>
- [37] PEI, Pucheng, Mingkai WANG, Dongfang CHEN, Peng REN a Lu ZHANG. Key technologies for polymer electrolyte membrane fuel cell systems fueled impure hydrogen. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2020, **30**(6), 751–763. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/j.pnsc.2020.08.015
- [38] UJEP. *Výroba a použití vodíku Svět = 50 mil.tun H₂ /rok* [online]. nedatováno [vid. 2021-03-22]. Dostupné z: https://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/VODIK_vyroba_a_pouziti.pdf
- [39] CIPRIANI, Giovanni, Vincenzo DI DIO, Fabio GENDUSO, Diego LA CASCIA, Rosario LIGA, Rosario MICELI a Giuseppe RICCO GALLUZZO. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2014, **39**(16), 8482–8494. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.174
- [40] PETROLEUM.CZ. *Výroba vodíku parním reformováním* [online]. [vid. 2021-03-22]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>
- [41] *Výroba vodíku - Česká vodíková technologická platforma* [online]. [vid. 2021-03-22]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/vyroba-vodiku/664-vyroba-vodiku>
- [42] TUKAČ, Vratislav, Jiří HANIKA, Václav VESELÝ a Jaromír LEDERER. *Možnosti produkce vodíku parciální oxidací odpadní biomasy* [online]. [vid. 2021-03-22]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznosti-produkce-vodiku-parcialni-oxidaci-odpadni-biomasy>
- [43] PETROLEUM.CZ. *Výroba vodíku parciální oxidací* [online]. [vid. 2021-03-22]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-44.aspx>
- [44] *Výroba vodíku | DEVINN s.r.o.* [online]. [vid. 2021-05-11]. Dostupné z: <https://www.devinn.cz/vyroba-vodiku/>

- [45] *Výklad - Energetika zblízka - Svět energie.cz* [online]. [vid. 2022-05-23]. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/decentralizovana-energetika/decentralizovane-energeticke-zdroje-podrobne/vodikova-energetika/vyklad>
- [46] *Skladování vodíku I - Česká vodíková technologická platforma* [online]. [vid. 2021-05-10]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovani-vodiku/618-skladovani-vodiku-i#>
- [47] *Skladování vodíku II - Česká vodíková technologická platforma* [online]. [vid. 2021-05-10]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovani-vodiku/620-skladovani-vodiku-ii>
- [48] SHASHIKALA, K. Hydrogen Storage Materials. In: *Functional Materials* [online]. B.m.: Elsevier, 2012, s. 607–637. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-385142-0.00015-5
- [49] *Cyklická voltametrie – Wikipedie* [online]. [vid. 2022-05-20]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Cyklická_voltametrie
- [50] DE CHIFFRE, L., S. CARMIGNATO, J.-P. KRUTH, R. SCHMITT a A. WECKENMANN. Industrial applications of computed tomography. *CIRP Annals* [online]. 2014, **63**(2), 655–677. ISSN 00078506. Dostupné z: doi:10.1016/j.cirp.2014.05.011
- [51] NASRAZADANI, Seifollah a Shokrollah HASSANI. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. In: *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry* [online]. B.m.: Elsevier, 2016, s. 39–54. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8
- [52] AHN, Chi-Yeong, Sun Young KANG, Hyuck Jae CHOI, Ok-Hee KIM, Yung-Eun SUNG a Yong-Hun CHO. Effect of anode iridium oxide content on the electrochemical performance and resistance to cell reversal potential of polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2021, **46**(27), 14713–14723. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.01.199
- [53] *SHT31-DIS-B - Sensirion - Senzor Teploty a Vlhkosti, SHT Série, 0% až 100% RH* [online]. [vid. 2022-05-25]. Dostupné z: <https://cz.farnell.com/sensirion/sht31-dis-b/humidity-temp-sensor-digital-dfn/dp/2474218?gclid=Cj0KCQjwhLKUBhDiARIsAMaTLnFc->

1cV3KTGpenza5KJaiUwMqmoLxVEGG0jqinUS1s8wql46Y_L9zcaAhV7EALw_
wcB&mckv=sJZPNxRps_dc%7Cpcrid%7C263754811899%7Ckword%7Csht31-
dis-
b%7Cmatch%7Cp%7Cplid%7C%7Cslid%7C%7Cproduct%7C%7Cpgrid%7C5685
2735271%7Cptaid%7Ckwd-317701960923%7C&CMP=KNC-GCZ-GEN-SKU-
MDC

- [54] TRANCHARD, Pauline, Sophie DUQUESNE, Fabienne SAMYN, Bruno ESTÈBE a Serge BOURBIGOT. Kinetic analysis of the thermal decomposition of a carbon fibre-reinforced epoxy resin laminate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2017, **126**, 14–21. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2017.07.002
- [55] MOLLÁ, Sergio a Vicente COMPAÑ. Polyvinyl alcohol nanofiber reinforced Nafion membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* [online]. 2011, **372**(1–2), 191–200. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2011.02.001

Přílohy

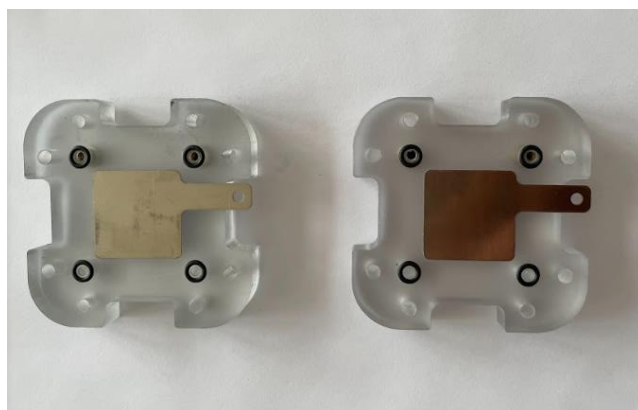
Příloha A – Komponenty PEMFC stacku a měřicí přístroje

Pětičlánekový stack s otevřenou konstrukcí použitý v experimentální části této práce byl sestaven z jednotlivých komponent dodaných výrobcem. Na Obr. 40 jsou grafitové bipolární desky s rozvodnými kanálky sloužící pro rozvod plyných medií.



Obr. 40: Grafitové bipolární desky s rozvodnými kanálky.

Obr. 41 představuje plastové koncové desky držící celý stack mechanicky pohromadě a sběrné elektrody pro výstup proudu generovaného elektrochemickou reakcí uvnitř palivového článku.



Obr. 41: Koncové desky se sběrnou elektrodou.

Fotografie na Obr. 42 (vlevo) zachycují průběh sestavování palivového stacku. Vidět jsou již zmiňované bipolární desky, koncové desky, ale také uložení struktury MEA společně s PTFE těsněním. Na stejném obrázku vpravo je pak výsledný sestavený pětičlánekový stack.



Obr. 42: Průběh sestavování palivového stacku.

Pro účely zásobování palivových článků vodíkem byly využívány reversibilní zásobníky Hydrostik Pro na bázi kovových hydridů, které byly dle potřeby doplňovány stolní plnicí stanicí Hydrofill Pro (Obr. 43). Obě vybavení jsou od společnosti Horizon. Rozdíl ve hmotnosti zásobníku při vyčerpání a po naplnění je cca 0,9 g. Plnicí stanice pracuje na principu elektrolyzy vody (deionizované, destilované). Doba naplnění jednoho zásobníku Hydrostik Pro je cca 4 hodiny v případě jeho úplného vyčerpání.



Obr. 43: Zásobník vodíku Hydrostik Pro na bázi kovových hydridů (vlevo) a plnicí stanice Hydrofill Pro (vpravo).

V průběhu měření zátěžových charakteristik s proměnnou koncentrací kyslíku v uzavřeném přípravku byl pro monitorování koncentrace O_2 využit oxymetr Greisinger G1690 (viz Obr. 44). Měřicí rozsah tohoto přístroje je 0 % až 100 % koncentrace kyslíku.



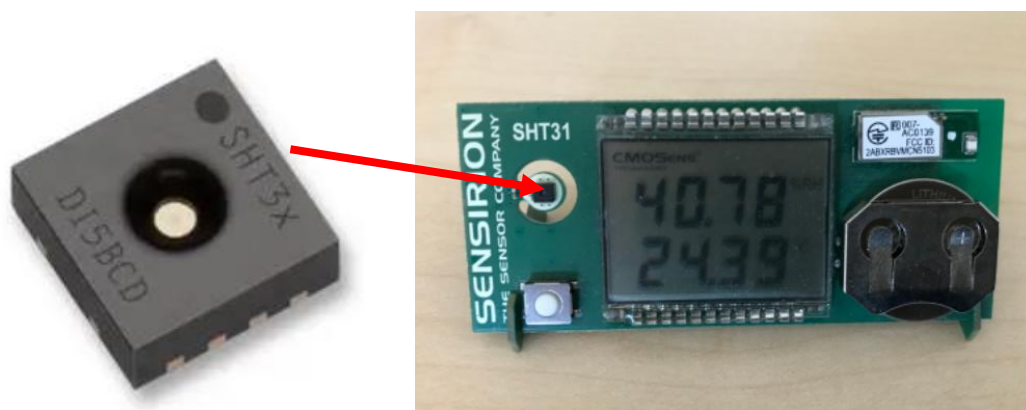
Obr. 44: Oxymetr Greisinger G1690.

V experimentální části věnující se sledování oteplení palivového článku během provozu byl pro měření teploty na povrchu bipolárních desek použit přesný multimetr s připojeným termočlánkem typu K. Tento multimetr dokáže měřit teplotu s přesností na jedno desetinné místo (viz Obr. 45).



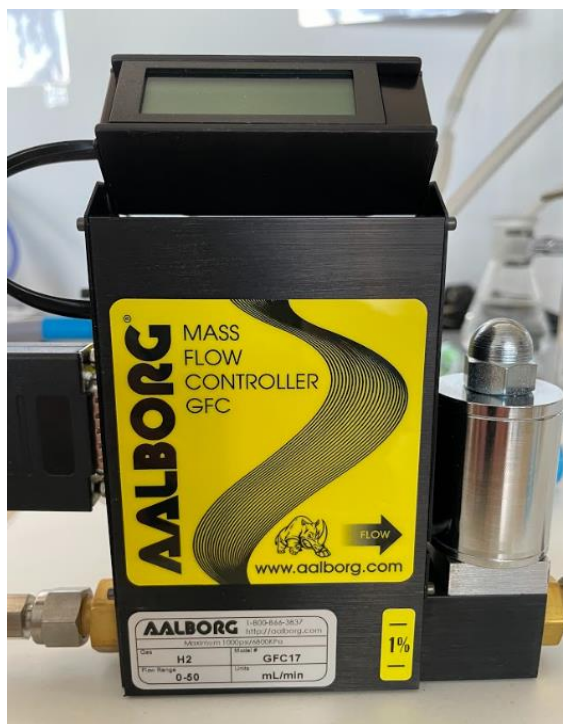
Obr. 45: Multimetr s termočlánkem typu K.

K monitorování relativní vlhkosti uvnitř přípravku s palivovým článkem a vodou sloužil přípravek SENSIRION, který je na Obr. 46. Tento přípravek má v sobě zabudovaný senzor vlhkosti a teploty s označením SHT31-DIS. Typická přesnost tohoto senzoru je ± 2 %RH a $\pm 0,3$ °C [53].



Obr. 46: Přípravek SENSIRION se senzorem vlhkosti a teploty SHT31-DIS.

Objemový průtok vodíku proudícího na vstup palivového článku byl regulován pomocí regulátoru objemového průtoku GFC mass flow controller od výrobce AALBORG. Tento přístroj je kalibrován a určený výhradně pro regulaci vodíku a objemový průtok lze plynule regulovat od 0 do 50 ml/min buďto dálkově, anebo lokálně pomocí potenciometru.

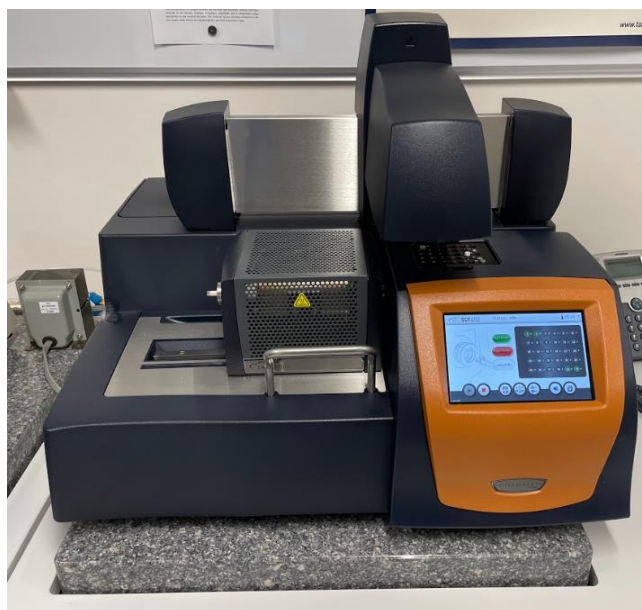


Obr. 47: Regulátor průtoku vodíku GFC mass flow controller.

Příloha B – Termické analýzy komponentů struktury MEA

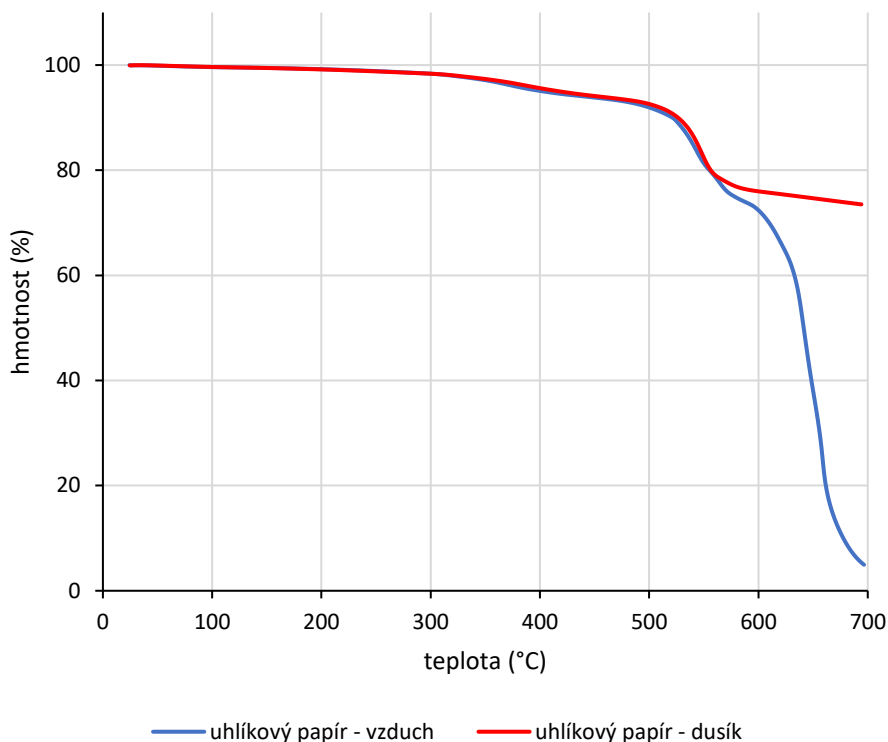
V rámci materiálové charakterizace komponentů PEMFC byla provedena simultánní termická analýza (STA) polymerní membrány (Nafion 212) a uhlíkového papíru, který je součástí struktury GDL. K této analýze byl využit přístroj od výrobce TA Instruments SDT 650 (Obr. 48), který kombinuje termogravimetrickou analýzu (TGA) a diferenční skenovací kalorimetrii (DSC). Kombinace těchto dvou metod umožňuje sledovat změnu hmotnosti a tepelného toku (obojí v závislosti na teplotě) u vzorku analyzovaného materiálu během jednoho měření a lze tak získat přehled o probíhajících strukturních změnách (skelný přechod, tavení, krystalizace, termooxidace atd.) provázených určitými typickými změnami v průběhu tepelného toku a případně úbytkem hmotnosti daného vzorku.

Zařízení SDT 650 pracuje v teplotním rozsahu od teploty okolního prostředí až do 1500 °C s teplotním krokem od 0,1 do 100 °C/min s možností volby pracovní atmosféry (např. dusík nebo vzduch).



Obr. 48: Přístroj SDT 650 pro simultánní termickou analýzu.

Jako první byla realizována simultánní termická analýza uhlíkového papíru ve vzduchu a také v inertní dusíkové atmosféře. Teplota měřeného vzorku byla postupně zvyšována rychlostí 10 °C/min až do teploty téměř 700 °C. Analyzovány byly vzorky o hmotnosti přibližně 9 mg.

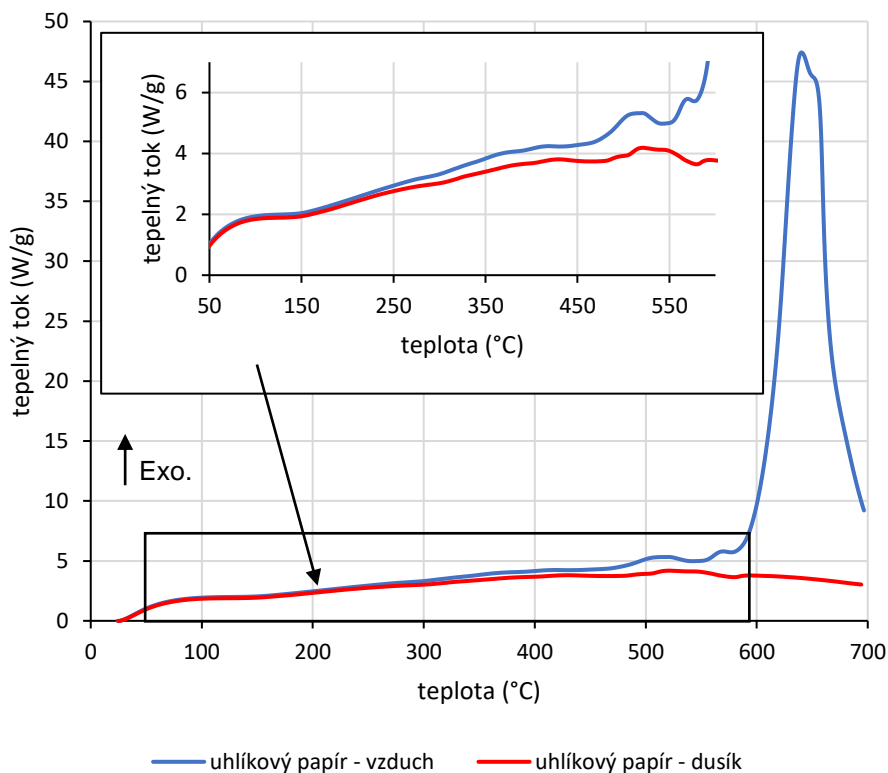


Obr. 49: Průběhy úbytku hmotnosti uhlíkového papíru ve dvou různých atmosférách.

Z grafu na Obr. 49 jsou vidět dvě různé křivky úbytku hmotnosti uhlíkového papíru během STA. V případě analýzy vzorku ve vzduchové atmosféře došlo prakticky k absolutní dekompozici materiálu. První termooxidační děj doprovázený zhruba 15% úbytkem hmotnosti nastal při teplotě cca 500 °C, kdy začalo docházet (dle článku [54]) pravděpodobně k dekompozici PTFE používaného pro impregnaci uhlíkového papíru. Hlavní termooxidační proces (viz modrý vrchol tepelného toku na Obr. 50), během kterého došlo k téměř celkové dekompozici materiálu, začal probíhat při teplotě necelých 600 °C.

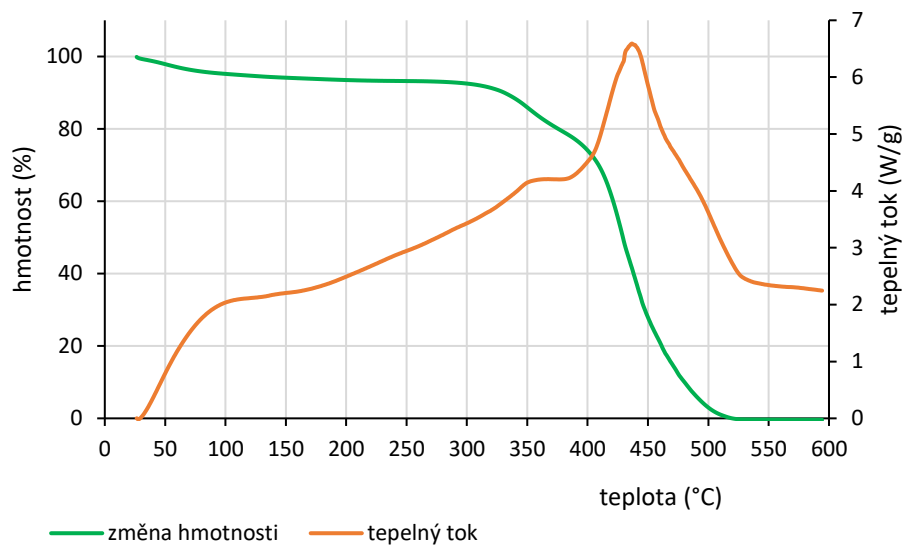
Viditelný rozdíl nastal při měření v inertní dusíkové atmosféře. V tomto případě proběhl proces dekompozice polymerní směsi v rozmezí teplot cca od 500 °C do 600 °C (stejně jako v předchozím případě) s tím rozdílem, že vlivem inertní atmosféry mohlo dojít ke vzniku teplotně stabilní zbytkové uhlíkové formy, která už dále nedegradovala [54].

Z výše uvedených závěrů lze říci, že vliv kyslíku v atmosféře použité v průběhu simultánní termické analýzy uhlíkového papíru hraje roli až od teploty pohybujících se kolem 600 °C a výše.



Obr. 50: Průběhy tepelného toku pro uhlíkový papír ve dvou různých atmosférách.

Druhým analyzovaným komponentem PEMFC byla samostatná polymerní membrána (Nafion 212). Graf s výsledky STA analýzy tohoto komponentu je na Obr. 51. Primárně z průběhu hmotnostního úbytku v teplotním intervalu od teploty okolí až do cca 250 °C lze hodnotit zejména dehydrataci a odstranění strukturně vázané vody. Následující strmější pokles hmotnosti a méně výrazný plochý vrchol v průběhu tepelného toku v rozmezí teplot mezi cca 300 °C a 400 °C reprezentuje dekompozici postranních řetězců struktury Nafionu, což koresponduje s výsledky uvedenými v článku [55]. Následuje dekompozice hlavního řetězce Nafionu $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ doprovázená strmým úbytkem hmotnosti a výrazným exotermním vrcholem v průběhu tepelného toku v oblasti přibližně 400 °C až 520 °C.



Obr. 51: Výsledky STA pro polymerní membránu Nafion 212.