

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**Katedra energetiky a ekologie**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Možnosti zvýšení výkonu palivového článku PEM**

**autor práce: Aleš Pflug**

**vedoucí práce: Ing. Pavel Štekl, Ph.D.**

**2012**



## **Prohlášení**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce. Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

V Plzni dne 30.5.2012

.....  
Aleš Pflug

## **Poděkování**

Děkuji Ing. Pavlu Šteklovi, Ph.D. za odborné a velmi vstřícné vedení bakalářské práce, realizaci praktických měření, konzultace a poskytování cenných rad a připomínek ohledně obsahu a úpravy této práce. Zároveň bych rád poděkoval svým rodičům za veškerou podporu, kterou mi po celou dobu studia poskytovali.

## **Abstrakt**

Předložená bakalářská práce se zabývá problematikou vodíkových PEM článků, jejich výkoností a možnostmi jejího zvýšení. Práce obsahuje obecný princip palivového článku, stručný popis jednotlivých druhů a jejich vlastností. Dále jsou zde stanoveny a popsány základní faktory ovlivňující výkonnost článku, zejména zvýšení parciální koncentrace kyslíku na oxidační elektrodě článku, kvalitativní parametry palivové vody a vliv časové konstanty saturace membrán vodou. Jsou zde popsána měření včetně zdůvodnění a vyhodnocení.

## **Klíčová slova**

palivový článek, palivový článek s polymerním elektrolytem, PEMFC, výkon, faktory ovlivňující výkon palivového článku

## **Abstract**

This bachelor thesis deals with the hydrogen PEM fuel cells, their performance and possibility of its increase. The work includes a general principle of a fuel cell, a brief description of each species and their properties. There are also defined and described the basic factors affecting the performance of fuel cell, especially increasing the partial concentration of oxygen on the cathode of fuel cell, water quality parameters and the effect of time constant of saturation membrane by water. There is described measurement, including justification and evaluation.

## **Key words**

hydrogen fuel cell, polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC, performance, factors affecting performance of fuel cell

# Obsah

<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>9</b>
<b>1 ÚVOD.....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBECNÝ PŘEHLED PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....</b>	<b>13</b>
2.1 HISTORIE.....	13
2.2 OBECNÝ PRINCIP PALIVOVÉHO ČLÁNKU .....	15
2.3 DRUHY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....	16
2.3.1 Palivové články s polymerní membránou (PEMFC) .....	16
2.3.2 Metanolové palivové články (DMFC) .....	16
2.3.3 Alkalické palivové články (AFC) .....	16
2.3.4 Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) .....	17
2.3.5 Palivové články s tavenými uhlíčitany (MCFC).....	17
2.3.6 Palivové články s tuhými oxidy (SOFC).....	17
2.4 VÝHODY A NEVÝHODY PALIVOVÉHO ČLÁNKU OPROTI BĚŽNÝM ZDROJŮM ENERGIE.....	18
<b>3 PALIVOVÉ ČLÁNKY S POLYMERNÍM ELEKTROLYTEM .....</b>	<b>19</b>
3.1 PRINCIP ČINNOSTI.....	19
3.2 JEDNOTLIVÉ KOMPONENTY PALIVOVÉHO ČLÁNKU PEM .....	20
3.2.1 Polymerní membrána jako elektrolyt .....	21
3.2.2 Elektroda a její struktura .....	23
3.2.2.1 Katalytická vrstva .....	23
3.2.2.2 Difuzní vrstva (GDL – Gas Diffusion Layer) .....	25
3.2.3 MEA struktura (Membrane Electrode Assembly).....	26
3.2.4 Bipolární desky .....	26
3.3 VODNÍ HOSPODÁŘSTVÍ V PALIVOVÉM ČLÁNKU .....	27
<b>4 ÚČINNOST A ELEKTROMOTORICKÁ SÍLA PALIVOVÉHO ČLÁNKU PEM.....</b>	<b>29</b>
4.1 ENERGIE A ELEKTROMOTORICKÁ SÍLA (NAPĚTÍ) PALIVOVÉHO ČLÁNKU .....	29
4.2 ZTRÁTY V ZATÍŽENÉM PALIVOVÉM ČLÁNKU .....	31
4.3 ÚČINNOST A JEJÍ OMEZENÍ.....	32
4.4 VLIV TLAKU A KONCENTRACE PALIVA NA ÚČINNOST PALIVOVÉHO ČLÁNKU .....	33
<b>5 VÝKON PALIVOVÉHO ČLÁNKU PEM .....</b>	<b>36</b>
5.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VÝKON PALIVOVÉHO ČLÁNKU .....	36
5.1.1 Provozní teplota palivového článku .....	36
5.1.2 Provozní tlak palivového článku.....	38
5.1.3 Složení a koncentrace paliva.....	38
5.1.4 Životnost článku.....	39

5.1.5	Saturace membrány vodní vrstvou .....	40
5.1.6	Vliv proudové hustoty na výkon článku .....	41
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>43</b>
6.1	POPIS MĚŘENÉHO PŘÍSTROJOVÉHO KOMPLEXU .....	43
6.2	MĚŘICÍ SOUPRAVA .....	44
6.3	ZÁSADY MĚŘENÍ NA PALIVOVÝCH ČLÁNCÍCH .....	45
6.3.1	Kyslíkový kryt .....	45
6.3.2	Nájezdový režim palivových článků .....	46
6.3.3	Postup měření .....	47
6.4	VLIV ZMĚNY PARCIÁLNÍ KONCENTRACE KYSLÍKU NA OXIDAČNÍ ELEKTRODĚ .....	48
6.5	VLIV ČASOVÉ KONSTANTY SATURACE MEMBRÁNA VODNÍ VRSTVOU V ZÁVISLOSTI NA POUŽÍVÁNÍ ČLÁNKU .....	50
6.6	VLIV KVALITATIVNÍCH PARAMETRŮ VODY .....	52
<b>7</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>55</b>
	<b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>57</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>59</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>59</b>



## Seznam použitých symbolů a zkratk

V tomto seznamu nejsou uvedeny základní fyzikální veličiny a jednotky soustavy SI.

a	chemická aktivita
AFC	palivový článek s alkalickým elektrolytem - Alkaline Fuel Cell
DMFC	metanolový palivový článek - Direct Methanol Fuel Cell
e[C]	elementární elektrický náboj: $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E [V]	elektrický elektroodový potenciál
e <sup>-</sup>	záporně nabitá částice, elektron
E <sup>o</sup> [V]	vratný neboli standardní elektroodový potenciál za standardních podmínek (T = 298,15K, p = 101,3kPa)
E <sub>w</sub>	ekvivalentní hmotnost polymerní membrány
F[C/mol]	Faradayova konstanta: F = 96 485,339 9 C/mol
GDL	difuzní vrstva elektrody - Gas Diffusion Layer
GVE	Gibbsovo volná energie
G <sub>f</sub> [kJ/mol]	Gibbsova volná energie
ΔG <sub>f</sub> [kJ/mol]	změna Gibbsovo volné energie
ΔG <sub>f</sub> <sup>o</sup> [kJ/mol]	změna Gibbsovo volné energie za standardních podmínek
H[kJ]	entalpie, energie uložená v termodynamickém systému
ΔH <sub>f</sub> [kJ]	změna entalpie, celková tepelná energie uchovaná v palivu
H <sup>+</sup>	kladně nabitá částice vodíku, kationt vodíku
k[J·K <sup>-1</sup> ]	Boltzmannova konstanta: $1,380 6488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

MEA	uspořádání membrány a elektrod - Membrane Electrode Assembly
MCFC	palivový článek s tavenými uhličitany - Molten Carbonate Fuel Cell
N	celkový počet částic
$N_A$	Avogardova konstanta: $N_A = 6,022\ 141\ 79 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$n_x [\text{mol}/\text{dm}^3]$	látková koncentrace dané látky
PEM	akronym anglického výrazu Polymer Electrolyte Membrane, také Proton Exchange Membrane. Česky nejčastěji polymerní membrána nebo tuhý polymerní elektrolyt
PEMFC	palivový článek s tuhým polymerním elektrolytem - Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PAFC	palivový článek s kyselinou fosforečnou - Phosphoric Acid Fuel Cell
PTFE	chemická sloučenina polytetrafluoroethylen, známá pod obchodní značkou Teflon <sup>®</sup>
$p_0 [\text{Pa}]$	atmosférický tlak
$p_x [\text{Pa}]$	parciální tlak daného plynu
Q [C]	elektrický náboj
R	molární plynová konstanta: $8,314\ 472 \text{ [J/K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{]}$
SOFC	palivový článek s tekutými oxidy - Solid Oxid Fuel Cell
$\Delta S [\text{kJ}]$	změna reakční entropie
$U_{\text{celk}} [\text{V}]$	skutečné celkové napětí palivového článku
$U_{\text{akt}} [\text{V}]$	úbytek napětí vlivem aktivační polarizace

$U_{\text{ohm}}[\text{V}]$	úbytek napětí vlivem ohmické polarizace
$U_{\text{konc}}[\text{V}]$	úbytek napětí vlivem koncentrační polarizace
$z$	celkový počet elektronů účastnících se reakce
$\lambda$	absorpce vody polymerní membránou
$\eta[\%]$	účinnost palivového článku
$\eta_{\text{max}} [\%]$	maximální teoretická účinnost palivového článku
$\eta_{\text{celk}} [\%]$	celková elektrochemická účinnost palivového článku

## **1 Úvod**

Dnešní doba si klade mnoho otázek okolo zdrojů, jež budou v budoucnu naši planetu zásobovat elektrickou energií. Častým tématem zabývající se touto problematikou bývá palivový článek. Palivový článek představuje čistou technologii výroby elektrické energie s vysokou účinností, oproti dnešním masivně využívaným zdrojům. Přestože je tato technologie známá již od 19. století, tak v současné době zatím hledá své pevné místo v komerční sféře, především mezi mobilními aplikacemi, jako jsou automobily. V současné době, zejména vzhledem k ceně a problémům s palivem je využití minimální, nicméně v budoucnu by se tento stav mohl změnit.

Jedním s cílů této práce je vytvoření základního přehledu v dané problematice se zaměřením na palivový článek s polymerním elektrolytem a jeho výkonových možností. V úvodní kapitole práce jsou diskutovány obecně palivové články, jejich historie, principy, druhy a jejich vlastnosti. Další kapitola je již zaměřena na patrně nejrozšířenější druh palivových článků s tuhým polymerním elektrolytem. Zde je provedena důkladná rešerše popisující základní funkční mechanismy činnosti článku a jednotlivých komponentů, z nichž je článek složen. Zároveň obsahuje popis konstrukčního provedení těchto komponentů. Jedná se zejména o polymerní membránu a strukturální vrstvy elektrod. Ve čtvrté kapitole lze najít podrobný popis, definici a výpočet účinnosti, elektromotorické napětí palivového článku a faktorů, které tyto hodnoty stanovují. Hlavní tématem práce je však výkon palivového článků s polymerním elektrolytem. O něm je pojednáno v kapitole páté. Na výkonnost článku má vliv celá řada faktorů, některé méně a některé zásadně ovlivňují nejen výkon, ale správnou funkci celého článku. Většina těchto faktorů vychází z vlastností jednotlivých komponentů článku. Na závěr této práce je popsána experimentální část, jejíž snahou je experimentálně ověřit vliv vybraných faktorů na výkon článku. Z tohoto důvodu bylo nutné sestavit potřebný přístrojový komplex a provést několik sad měření s cílem potvrdit nebo vyvrátit vliv vybraných faktorů na výkon článku. Jsou zde zdůvodněny získané výsledky a zhodnocen další směr výzkumu v této oblasti.

## 2 Obecný přehled palivových článků

Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která umožňují vysoce efektivní kontinuální přímou konverzi chemické energie na elektrickou. Jsou omezeny ve své podstatě pouze dobou, dokud je přiváděno palivo v podobě reakčního plynu a okysličovadla. Palivové články oproti bateriím či akumulátorům, neobsahují vnitřní zásobníky elektrodových látek, takže nemají žádný trvalý elektrický náboj bez přívodu paliva a okysličovadla. Palivové články, v závislosti na typu používaného paliva, jsou zdrojem elektrické energie s velmi nízkou nebo nulovou produkcí škodlivých emisí. [1]

### 2.1 Historie

Ačkoliv palivové články jsou, nejen veřejností, ale i mnohými vědci považovány za zdroj elektrické energie budoucnosti, jejich základy jsou bezmála dvě století staré. V roce 1800 William Nicholson a Sir Anthony Carlisle objevili následné chemické účinky průchodu stejnosměrného proudu procházejícího kapalinou. Tento jev byl později nazván jako elektrolýza, kterou lze rozložit vodu na plynný vodík a kyslík. V roce 1839 publikoval Christian F. Schönbein účinky reakce mezi těmito plyny a platinou jako katalyzátoru. V témže roce anglický právník a vědec považovaný za otce palivových článků Sir William Grove (1811 – 1896) vytvořil koncepci prvního palivového článku. Stalo se tak při jeho experimentech, kdy odpojil zdroj elektrolyzéry a zpozoroval opačnou polaritu proudu procházejícího mezi spojenými elektrodami za konzumace vodíku a kyslíku vytvořené právě elektrolýzou. Zjistil tak, že je možné vyrábět elektrický proud procesem reverzním k elektrolýze. Toto zařízení se principiálně velmi podobalo dnešnímu palivovému článku. V té době jej nazval plynová baterie. Skládala se z platinových elektrod umístěných ve skleněných tubách ponořených z poloviny do roztoku kyseliny sírové. Grove i jiní vědci v dalších letech zdokonalovali plynovou baterii, nicméně své uplatnění v praxi tehdy ještě nenašla. Další vývoj článků byl stále ve stínu využívání fosilních paliv a velkého vývoje v podobě spalovacích a elektrických motorů. V roce 1889 byl poprvé použit termín palivový článek Ludwigem Mondem a Charlesem Langerem, kteří se pokusili vytvořit funkční článek pracující se vzduchem a svítiplynem. Významnější vývoj palivových článků započal v roce 1932 Dr. Francis Thomas Bacon. Chtěl vyvinout kyslíko-vodíkové palivové články, které by již našly své uplatnění v tehdejší době. Kyselý elektrolyt, nahradil

zásaditým (KOH), který neměl korozivní účinky na elektrody, což umožnilo použít niklové materiály jako levnější variantu platinových. V 50. letech 20. století sestrojil Bacon se svým týmem 6kW zařízení s palivovými články.

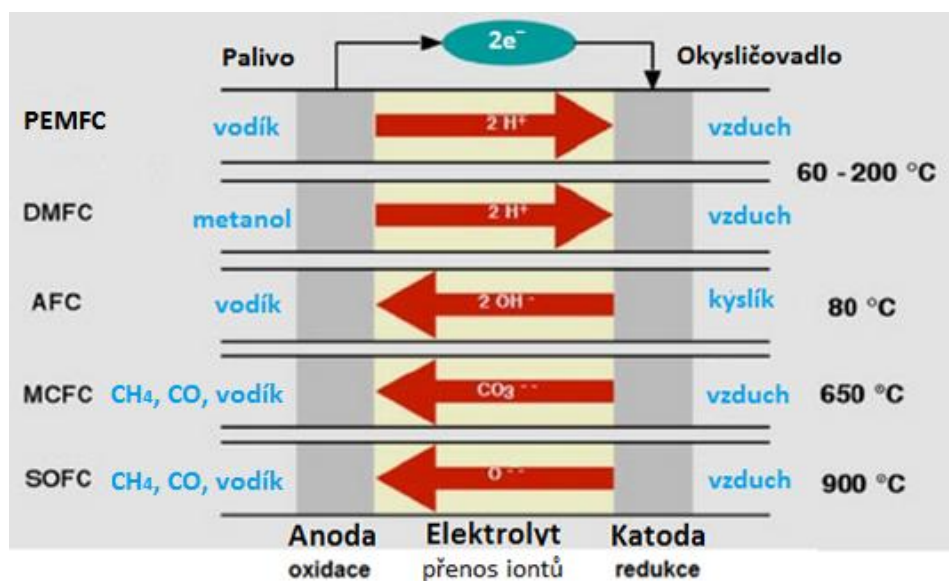


**Obrázek 2.1:** Dr. Francis Bacon se svým 6kW zařízením v roce 1959[1]

O vývoj palivových článků se začala zajímat americká firma Pratt & Whitney zabývající se leteckým průmyslem. Ta byla v roce 1962 odhodlaná vyvinout palivový článek pro NASA, který by mohl napájet pomocné jednotky vesmírného modulu Apollo. Baconovy pokroky a vynálezy pro ně byly stěžejním bodem. Toto byl zásadní zlom ve vývoji palivových článků. Začali se o ně zajímat různé instituce v nejrůznějších zemích. Za tu dobu udělal velký pokrok v materiálech a technologiích pro jejich výrobu. Umožnilo to tak vzniknout novým typům palivových článků, které jsou využívány v různých aplikacích. Nicméně své pevné místo mají doposud a stále jen ve vesmírném průmyslu. V posledních letech se snad nejvíce hovoří o jejich významnějším využití v automobilovém průmyslu. Nicméně mnoho provozních důvodů a zejména vysoká cena je stále staví na vedlejší kolej vedle klasických spalovacích systémů. [1]

## 2.2 Obecný princip palivového článku

Základní princip vychází z procesu fyzikálně reverzního k elektrolyze a tak každý palivový článek musí zákonitě obsahovat dvě elektrody a elektrolyt. Princip spočívá v elektrochemické reakci probíhající na elektrodách, díky níž dochází k přeměně energie uložené v chemických vazbách paliva na energii užitečnou, tedy elektrickou. Na tzv. palivovou elektrodu, anodu, je přiváděno reakční palivo, představující látku schopnou oksyločovat se. Palivo oxiduje a dochází k uvolnění elektronů, které se vhodným způsobem odvádí přes vnější elektrický obvod (spotřebič) na kyslíkovou elektrodu, katodu. Zde dochází za účasti oksyločovadla k redukci a následnému vytvoření energeticky slabších chemických vazeb. Pro správnou funkci je nezbytné, umožnit iontům, vytvořených těmito reakcemi, přechod mezi elektrodami elektrolytem a zamezit tak tvorbě prostorového náboje, který by narušil potenciálový spád v palivovém článku. Případně ionty, kterým není umožněn přímý průchod elektrolytem, zreagovaly a vytvořili tak neutrální molekulu, která bude z těchto prostorů odváděna mimo tyto oblasti, např. voda. Dojde-li k přerušení vnějšího obvodu, reakce se zastaví z důvodu deficitu elektronů. Tento obecný princip je zobrazen na obrázku 2.2. Mezi plynná paliva používající v palivových článcích patří především vodík, některé uhlovodíky a oxid uhelnatý. Kapalná paliva zastupuje skupina alkoholů, především metanol. Jako oksyločovadlo slouží kyslík, nejčastěji využitý z okolního vzduchu. [1,3]



Obrázek 2.2: Obecný princip palivového článku různého typu[9, vlastní úprava]

### 2.3 Druhy palivových článků

Dlouholetý vývoj palivových článků přinesl řadu jejich technologických typů. Jejich různé vlastnosti, výhody, nevýhody a omezení určují, kde je lze aplikovat. Zásadně jsou děleny dle použitého elektrolytu, který určuje druh chemické reakce, rozsah provozní teploty a s tím související druh katalyzátoru. Rozlišujeme šest základních druhů palivových článků.

#### 2.3.1 Palivové články s polymerní membránou (PEMFC)

Jsou to nejkomerčněji využívané články. Jako elektrolyt slouží polymerní membrána kyselého charakteru s protonovou vodivostí neboli katexová membrána. Elektrody jsou porézní uhlíkové s platinovým katalyzátorem. Jako palivo lze použít pouze čistý vodík a okysličovadlo v podobě kyslíku ze vzduchu. Patří mezi nízkoteplotní články pracující s teplotou pod 80°C. Nízká teplota znamená rychlý start a delší životnost. Funkce platinového katalyzátoru je velmi náchylná na obsah oxidu uhelnatého v palivu. Účinnost se pohybuje okolo 60%. Tyto články jsou aplikovány především jako mobilní zdroje elektřiny.

#### 2.3.2 Metanolové palivové články (DMFC)

Je to poměrně nová varianta PEMFC, která místo vodíku používá jako palivo metanol rozstříkovaný ve vodní páře. Výhoda metanolu je především jeho snadnější uskladnění. Používají se v aplikacích požadujících nižší výkon například v přenosné elektronice a vojenském průmyslu. Jejich masivnějšímu komerčnímu využití ovšem brání fakt, že použitý metanol je relativně silný neurotoxin a tak jej komerční sféra zejména z těchto důvodů zatím pořád odmítá.

#### 2.3.3 Alkalické palivové články (AFC)

Alkalické palivové články patří v historickém žebříčku k nejstarším. Používají vodný roztok hydroxidu draselného KOH jako elektrolyt. Pracovní teplota u nejnovějších modelů se pohybuje od 25°C do 250°C. Účinnost se pohybuje mezi 60 a 70%. Velkou předností těchto článků je, že nemusí být nutně použita platina jako katalyzátor, ale mohou být použity například nikl či stříbro. Naopak největší slabina je přítomnost hydroxidu draselného, protože ten při reakci s CO<sub>2</sub> vytváří uhličitán draselný, který zanáší pórovitou strukturu elektrod a výrazně tak ovlivňuje účinnost článku. Proto se



jako okysličovadlo používá pouze čistý kyslík. Z tohoto důvodu je jejich aplikace omezena především na vesmírný průmysl. Mezi další problémy by se dala započítat i relativně velká koncentrace použitého roztoku KOH, kdy tento roztok dosahuje až 6M koncentrace.

### 2.3.4 Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)

Funkci elektrolytu zde plní tekutá kyselina fosforečná  $H_3PO_4$ , která je zapuštěna do matric z karbidu křemíku. Elektrody jsou uhlíkové obsahující platinový katalyzátor. Tento článek je poměrně odolný vůči nečistotám obsažených v palivu, jako je oxid uhelnatý CO, a tak může být použit vodík vyrobený parním reformingem fosilních paliv. Okysličovadlo je okolní vzduch. Jedná se o středně výkonný teplotní článek pracující s teplotou okolo  $200^\circ C$ . Účinnost je okolo 40%. Při využití elektřiny a tepla, tedy kogeneraci, je účinnost až 85%. Tento typ je používán především jako stacionární zdroj elektrické energie, ale také byl použit ve vozidlech pro městskou dopravu.

### 2.3.5 Palivové články s tavenými uhličitany (MCFC)

Vysoko teplotní články, které používají elektrolyt skládající se z uhličitánových solí zatavených v porézní matrici vyrobené z oxidu lithia a hliníku ( $LiAlO_2$ ). Vzhledem k tomu, že pracují při velmi vysokých teplotách (přes  $650^\circ C$ ), mohou být použity levnější kovy jako katalyzátor. Podstatnou výhodou vyšší pracovní teploty článků MCFC je možnost přímého využití zemního plynu nebo jiných plynných uhlovodíkových paliv v důsledku vnitřního reformingu paliva. Tím odpadá složité zařízení pro úpravu paliva a systém se výrazně zjednodušuje. Nevýhoda je poměrně malá životnost vzhledem k vysokým teplotám. V kombinaci s parní turbínou dosahují účinnosti až 65%. Nejčastěji je používán jako komerční zdroj elektřiny a tepla.

### 2.3.6 Palivové články s tuhými oxidy (SOFC)

Jedná se o články pracující s nejvyšší teplotou okolo  $1000^\circ C$ . Vysoko teplotní operace odstraní nevýhodu v podobě drahých kovů jako katalyzátor. Jako elektrolyt používají neporézní keramickou hmotu tvořenou oxidy zirkonia a yttria. Výhody těchto článků jsou možnost vnitřního reformingu paliva, vysoká účinnost až 60% (při kogeneraci až 85%), odolnost proti síře a oxidu uhelnatému CO. Lze tedy využít palivo vyrobené z uhlí. Nevýhody, dané vysokou teplotou, jsou pomalý start, drahé materiály a značná teplotní izolace. Používají se výhradně pro stacionární zdroje energie. [4,5]

Typ palivového článku	Elektrolyt	Palivo	Provozní teplota [°C]	Nosič náboje	Účinnost[%]
<b>Alkalický palivový článek</b>	roztok hydroxidu draselného	vodík	25 - 250	OH <sup>-</sup>	60-70
<b>Palivový článek s kyselinou fosforečnou</b>	roztok kyseliny fosforečné v porézní matrici z karbidu křemíku	vodík	160 - 220	H <sup>+</sup>	40 (85)
<b>Palivový článek s tuhými oxidy</b>	neporézní keramická hmota z oxidu zirkonia a yttria	CH <sub>4</sub> , CO, vodík	600- 1000	O <sup>2-</sup>	60 (85)
<b>Palivový článek s tavenými uhličitany</b>	uhličitanové soli zatavené v porézní matrici z oxidu lithia a hliníku (LiAlO <sub>2</sub> )	CH <sub>4</sub> , CO, vodík	600 - 800	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	55 (65)
<b>Palivový článek s polymerním elektrolytem</b>	pružný pevný polymer z perfluorosulfanové kyseliny	vodík, metanol	30 - 100	H <sup>+</sup>	60

**Tabulka 2.1:** Druhy palivových článků a jejich základní parametry [2,7]

## 2.4 Výhody a nevýhody palivového článku oproti běžným zdrojům energie

Mezi největší přednosti palivových článků, které asi nejvíce osloví především komerční sféru, je především čistota provozu. Jedná se tedy o šetrnou výrobu energie vzhledem k životnímu prostředí. Relativní lokální nezávislost na neobnovitelných zdrojích je další nespornou výhodou, i když v dnešní době jsou právě tyto zdroje používány na výrobu vodíku. Tichý chod, snadná údržba a vysoká životnost jsou jedny z vlastností zdrojů budoucnosti. Palivové články mají poměrně velkou účinnost a mohou pracovat ve velkém výkonovém rozsahu. Mají schopnost snášet i značná zatížení. Hlavní nevýhoda spočívá zcela určitě v pořizovací ceně, které je stále oproti jiným zdrojům energie značná, stejně jako výroba paliva. Palivo v podobě vodíku je poměrně nebezpečné v interakci s kyslíkem a může dojít až k výbuchu. Palivový článek produkuje poměrně malé stejnosměrné napětí, což pro většinu aplikací musí být doplněno střídačem. [3,8]

### 3 Palivové články s polymerním elektrolytem

Tyto články jsou nejčastěji nazývány a označovány zkratkou PEM (**P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane). Jde o velmi efektivní zdroj přeměny energie vodíku na užitečnější elektrickou energii. Jsou schopny poměrně velké výkonové hustoty na relativně malý rozměr, čímž se stávají velmi atraktivním zdrojem pro mobilní a přenosné aplikace, zejména v automobilovém průmyslu. Jedná se o nízkoteplotní články, nejčastěji pracující v rozmezí 20 až 90 °C, to je výhoda především v jejich dynamických vlastnostech a životnosti. Tento typ článku využívá nejčastěji jako elektrolyt iontoměničovou membránu kyselého charakteru, vyrobenou z perfluorované polymerní kyseliny sulfonové známou pod obchodní značkou Nafion®.

#### 3.1 Princip činnosti

Princip palivového článku s polymerním elektrolytem, je často uváděn jako základní princip těchto zařízení a to právě pro svoji jednoduchost.

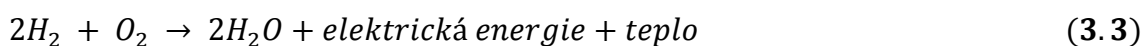
Vodík jako palivo je přiváděn na anodu, kde se rozkládá (oxiduje) za přítomnosti katalytických látek. Vytváří se tak kationty vodíku  $H^+$ , a elektrony  $e^-$ .

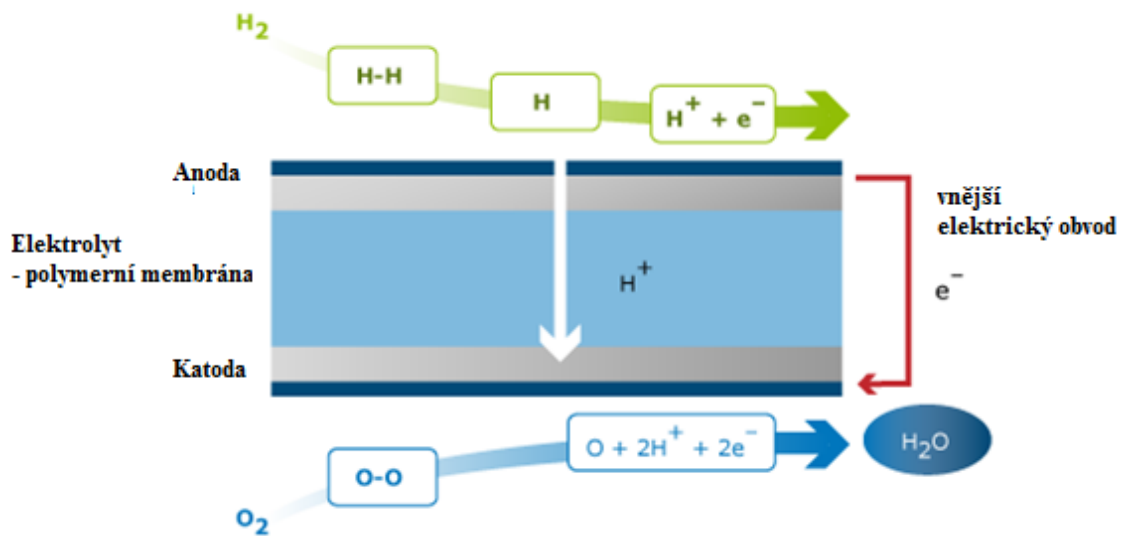


Elektrony jsou sbírány a odváděny vnějším obvodem, kde konají elektrickou práci, na katodu. Vodíkové kationy  $H^+$  prochází elektrolytem s protonovou vodivostí ve stejném směru, a tak na katodě kyslík jako okysličovadlo reaguje s přicházejícími elektrony a kationty vodíku. Výsledkem této reakce je voda, která udržuje stálou teplotu palivového článku.



Celková reakce 3.3, probíhající v palivovém článku s polymerním elektrolytem, zahrnuje jak reaktanty v podobě kyslíku a vodíku tak výsledné produkty jako je voda, elektrický proud a teplo. Vše podstatné k principu je vidět na obrázku 3.1.[3]

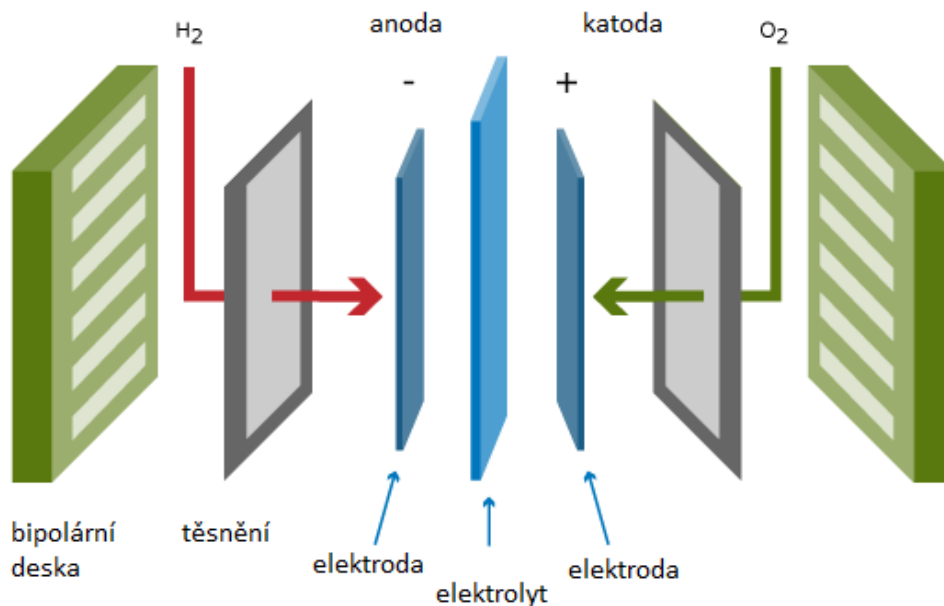




Obrázek 3.1: Princip činnosti palivového článku s polymerním elektrolytem [5]

### 3.2 Jednotlivé komponenty palivového článku PEM

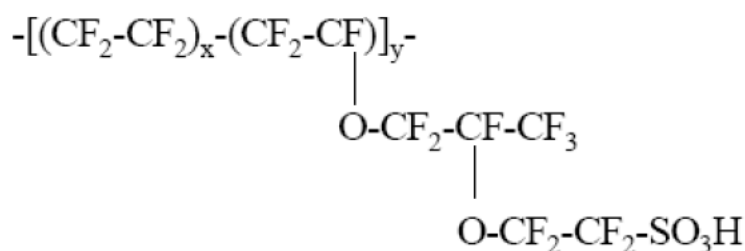
Základ každého palivového článku tohoto typu je tvořen spojením membrány, plnicí úlohu elektrolytu, a dvou elektrod. Tato sestava se označuje zkratkou MEA (Membrane Electrode Assembly). Dalšími prvky jsou přídavné komponenty (bipolární desky, proudový sběrač aj.). Na obrázku 3.2 je vidět základní zapojení jednotlivých komponentů palivového článku s polymerním elektrolytem. [3]



Obrázek 3.2: Základní komponenty palivového článku s polymerním elektrolytem [5]

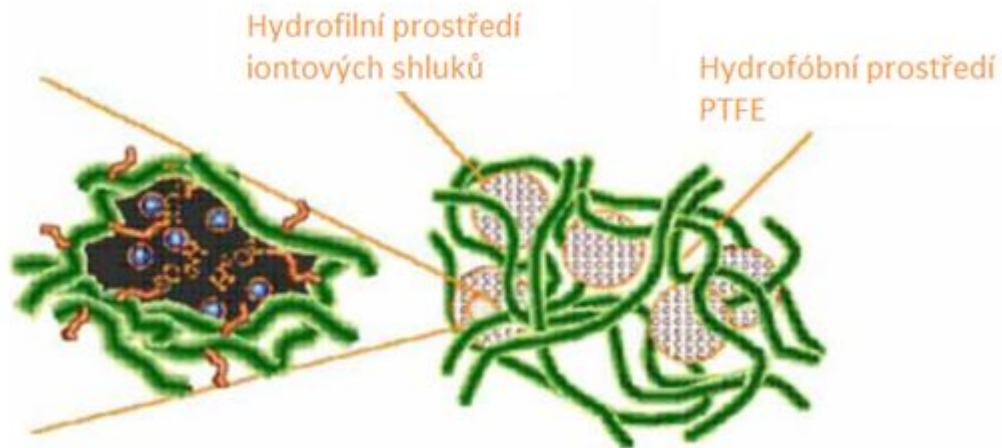
### 3.2.1 Polymerní membrána jako elektrolyt

Polymerní membrána plní funkci tuhého elektrolytu, který neumožňuje přenosu elektrického proudu pomocí elektronů, nýbrž vykazuje iontový druh elektrické vodivosti. Důležitou vlastností membrány je semipermeabilita, schopnost propouštět jen určité druhy iontů. Polopropustná membrána slouží také jako separátor elektrod a reakčních plynů. Chceme-li aby membrána propouštěla pouze kladné ionty, musí mít kyselý charakter, který umožňuje právě protonovou vodivost, tzv. katexová membrána. V případě zásaditého charakteru jde o přenos záporně nabitých částic. Pro palivový článek s polymerním elektrolytem se používá membrána vysoce kyselého charakteru propouštějící pouze kationty vodíku  $H^+$ . Vodíkové kationty se pohybují společně s molekulami vody, jejíž přítomnost opatřují vstupující vlhké reakční plyny. Nejrozšířenější polymerní membrány jsou na bázi chemicky stabilizované perfluorosulfonové kyseliny známé pod obchodní značkou Nafion<sup>®</sup>. Základ tohoto polymeru tvoří polytetrafluoroethylen (dále jen PTFE) známý jako Teflon<sup>®</sup>. Tato sloučenina tvoří pevnou strukturu celého elektrolytu a disponuje chemickou odolností a má velmi dobré hydrofobní vlastnosti. Usnadňuje tak odvádění vyprodukované vody, a následně zamezuje nadměrnému zaplavení membrány. Na tento základní segment je připojen postranní řetězec, ten tvoří kyselina sulfonová tvořená uhlovodíkovým řetězcem a zakončená iontovým klastrem, skládající se z iontů  $H^+$  a  $SO_3^-$ .



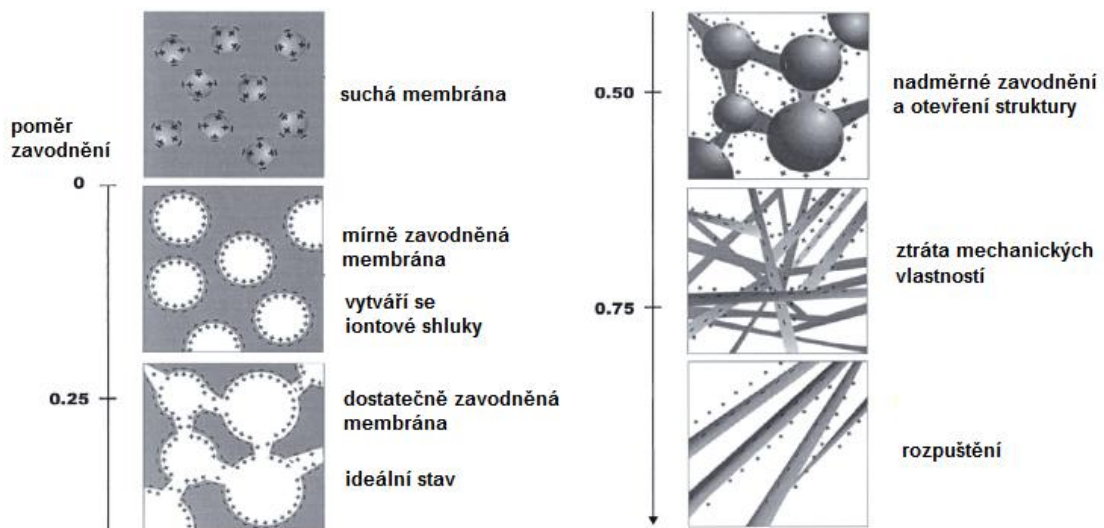
**Obrázek 3.3:** Strukturální vzorec membrány Nafion [2]

Anionty  $SO_3^-$  jsou trvale připojeny k postrannímu řetězci. Jednotlivé iontové klastry vytváří navzájem shluky, jejichž okolí je silně hydrofilní v jinak hydrofobním prostředí PTFE a je schopno zadržet vodu. V případě, že membrána je dostatečně hydratizována, kationty vodíku  $H^+$  se stávají mobilními.[3,6,7]



**Obrázek 3.4:** Model struktury Nafion s detailem na iontové shluky [2]

Pro dobrou iontovou vodivost musí být membrána dostatečně zavodněná ne však příliš, neboť dochází k nadměrnému otevření struktury membrány, ztráty semipermeability, mechanických vlastností a v konečném důsledku k jejímu rozpuštění. V dobře hydratované membráně je zhruba 20 molekul vody na jeden iont  $\text{SO}_3^-$  postranního řetězce. V suché membráně není umožněn přenos iontů, a tak elektrony nemohou procházet vnějším obvodem. V tu chvíli se článek stává nefunkčním.[3,9]



**Obrázek 3.5:** Závislost struktury membrány na obsahu vody [9]

Základní požadavky na polymerní membránu jsou především dostatečná iontová vodivost, chemická stálost a odolnost, teplotní odolnost (do 130 °C), mechanická pevnost, díky níž může být membrána tenčí více než 50 $\mu\text{m}$ . Dalšími parametry jsou velmi malá nebo žádná propustnost reakčních plynů a vysoká životnost. [3,7]

### 3.2.2 Elektroda a její struktura

Elektrochemická reakce zde probíhající se skládá ze dvou částí. Oxidace probíhající na anodě a redukce na katodě. Elektrody mají planární sendvičovou konfiguraci a jsou od sebe odděleny elektrolytem. Na anodě dochází k oxidaci vodíku produkující vodíkové ionty, které jsou přitahovány zápornou elektrodou přes polymerní membránu propouštějící pouze tyto ionty vodíku, a elektronů které musí projít vnějším obvodem. Na katodě dochází k interakci právě příchozích vodíkových iontů, elektronů a kyslíku nejčastěji z okolního vzduch. Vzniká voda a přebytečné teplo. Na elektrodách tedy dochází k tvorbě elektrického proudu, který je závislý na rychlosti reakce, neboť právě z nich jsou elektrony uvolňovány. Rychlost reakce je omezena především aktivizační energií potřebné k jejímu nastartování. Jestliže molekula paliva nemá dostatek energie, bude reakce probíhat pomalu. Zvýšení rychlosti reakce lze zajistit především těmito třemi operacemi:

- zvýšením operativní teploty, v které článek pracuje
- využitím katalytických účinků některých látek
- zvýšení plochy elektrod

Zvýšení operativní teploty zde má své limity, které nedovolují výraznějšímu rozdílu a tak zbylé dvě možnosti jsou o to více důležité. Plocha elektrody je zásadní ukazatel při návrhu článku, neboť katalytické látky se na ni nachází. Souvisí přímo s proudovou hustotou uváděnou v  $A/cm^2$ . Bude-li vzat v potaz fakt, že napětí zatíženého článku se pohybuje kolem 0,7 V, lze z toho určit výkonovou hustotu  $mW/cm^2$ . Plocha elektrody je tedy úměrná výkonu. Úměra však není lineární, je závislá na dodávce reaktantů a odvedení produktů. Linearitu do tohoto systému vnáší bipolární desky, které mimo jiné zajišťují spojení více článků. Lze takto sestavit zdroj jistého výkonu, hmotnosti a objemu pro porovnání s ostatními zdroje energie. V palivovém článku PEM se jednotlivé elektrody skládají ze dvou základních vrstev, difuzní a katalytické. [3,6]

#### 3.2.2.1 Katalytická vrstva

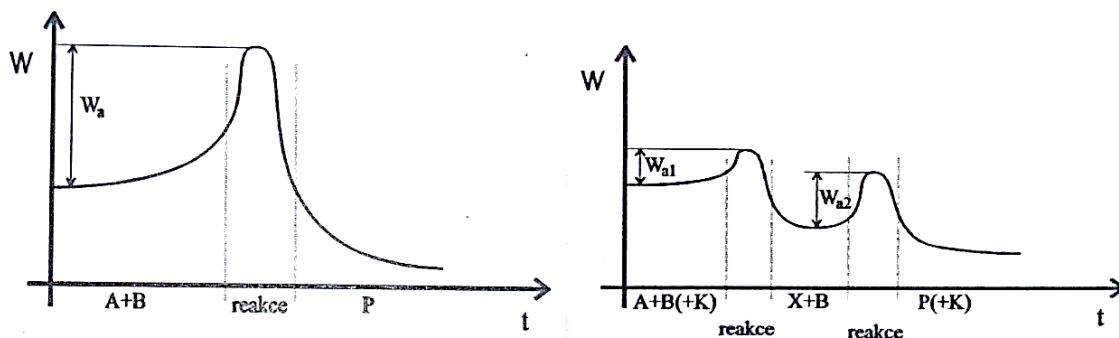
Tato vrstva je klíčovou pro účinnost elektrochemické reakce neboť v ní právě probíhá. Je to místo tří-fázového rozhraní, kde do styku přichází reaktanty (vodík a kyslík), polymerní elektrolyt a katalyzátor. Z tohoto důvodu je nutné zajistit co největší kontaktní plochu těchto tří fází pomocí zvýšené pórovitosti struktury.

Katalyzátor je látka, která vstupuje do reakce (může reakci vyvolat), měnit její rychlost, průběh a přitom z reakce vystupuje nezměněná. Katalyzovaná reakce se dělí na dvě dílčí reakce. Nejprve dochází k reakci mezi jedním z přítomných látek  $A$ , katalyzátorem  $K$  a vzniká meziproduktu  $X$ . Ten reaguje s druhou z přítomných látek  $B$  a vzniká výsledný produkt  $P$  a regenerovaný katalyzátor. To je uvedeno v rovnici 3.1.

nekatalyzovaná reakce:  $A + B \rightarrow P$

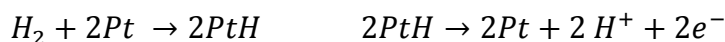
katalyzovaná reakce:  $A + K \rightarrow X \quad X + B \rightarrow P + K$  (3.1)

Zvýšení rychlosti je dáno tím, že aktivační energie obou dílčích reakcí je podstatně nižší než aktivační energie nekatalyzované reakce. Jako je tomu na obrázku 3.6. [11]



**Obrázek 3.6:** Znázornění energetického průběhu nekatalyzované (vlevo) a katalyzované reakce (vpravo) [11]

Pro články typu PEM se nejčastěji používá platina pro její katalytické účinky a chemickou odolnost, neboť polymerní membrána je vysoce kyselé povahy. Platina má schopnost vázat se na molekuly vodíku a kyslíku a umožňuje tak vznik meziproduktů a následně jejich rozpad na tvorbu výsledného produktu. Např. na anodě platina na sebe váže molekuly vodíku  $H_2$  a poté je uvolňuje jako kationty vodíku  $H^+$  a elektrony  $e^-$ .



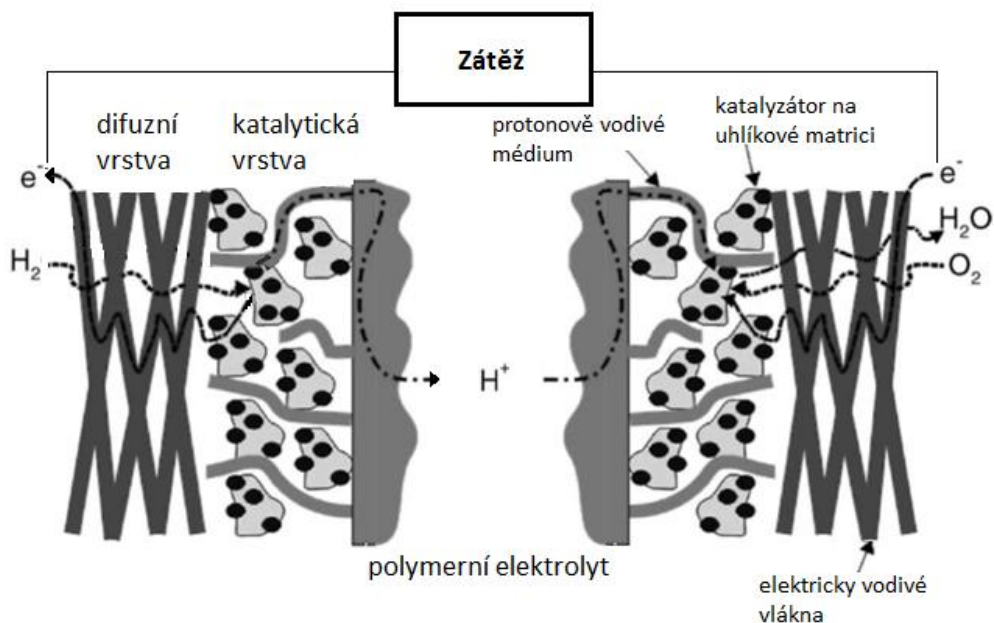
Za účelem použít co nejméně platiny s co největším využitím se na základní uhlíkovou matici, která má vysokou pórovitost, deponuje levnější kov nebo slitina kovů, které vytváří tzv. jádra. Na jádra se nanese velmi tenký film platiny. Takto vytvořený katalyzátor dosahuje stejné nebo vyšší katalytické aktivity, než pouze čistá platina. Použití platiny vyžaduje vyvážit poměr mezi jejím množstvím a katalytickou aktivitou. Dnes běžné články obsahují méně než 1 mg platiny na  $cm^2$  plochy elektrody. Snížením



podílu platiny bylo dosaženo vytvořením katalyzátoru o velikosti částic menších než 5nm, přičemž došlo k výraznému zvýšení aktivní plochy katalyzátoru. To přináší problémy s výkonem a trvanlivostí takto jemného povlaku, zejména s ohledem na blokování katalytických schopností nečistotami dodávaných v plynech, jako je oxid uhelnatý CO. Pro potlačení vlivu CO se dělá slitina platiny a ruthenia. Katalytická vrstva obsahuje také PTFE, které zastává tyto funkce: zajišťuje mechanickou pevnost struktury elektrody a poskytuje její specifické rozložení. Zvyšuje rychlost elektrokatalytického procesu v třífázovém rozhraní a zvyšuje vodivost protonů. [6,12]

### 3.2.2.2 Difuzní vrstva (GDL – Gas Diffusion Layer)

Funkce této vrstvy je zajistit kontinuální rozvod plynů k vrstvě katalytické. K tomu slouží její spleťovitá pórovitá struktura velkého množství kanálků vyrobeného z uhlíkových vláken, obvykle ve formě uhlíkové tkaniny nebo papíru. Dnešní provedení může mít až několik desítek vrstev. Jednou z hlavních funkcí je také tvorba vodní rovnováhy v palivovém článku. Tzn. zajistit dostatečné množství vody pro správnou funkci polymerní membrány a nadbytek vody vzniklé reakcí odvést pryč, neboť by docházelo k blokování reakce. Pro hydrofobní vlastnosti je uhlíkový papír nebo tkanina pokryta vrstvou PTFE. Požadavky na tuto vrstvu jsou následující: dobrá prostupnost reakčních plynů, elektronová i tepelná vodivost, tvorba mechanických vlastností a tzv. vodního managementu palivového článku, především MEA struktury. [3,6]



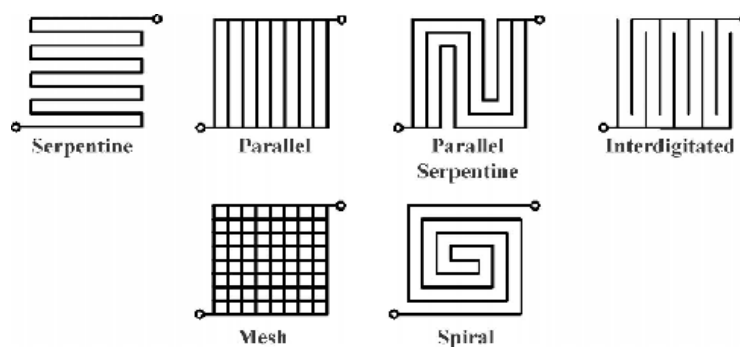
**Obrázek 3.7:** MEA struktura, ukázka transportu plynů, elektronů a protonů v jednotlivých vrstvách [12]

### 3.2.3 MEA struktura (Membrane Electrode Assembly)

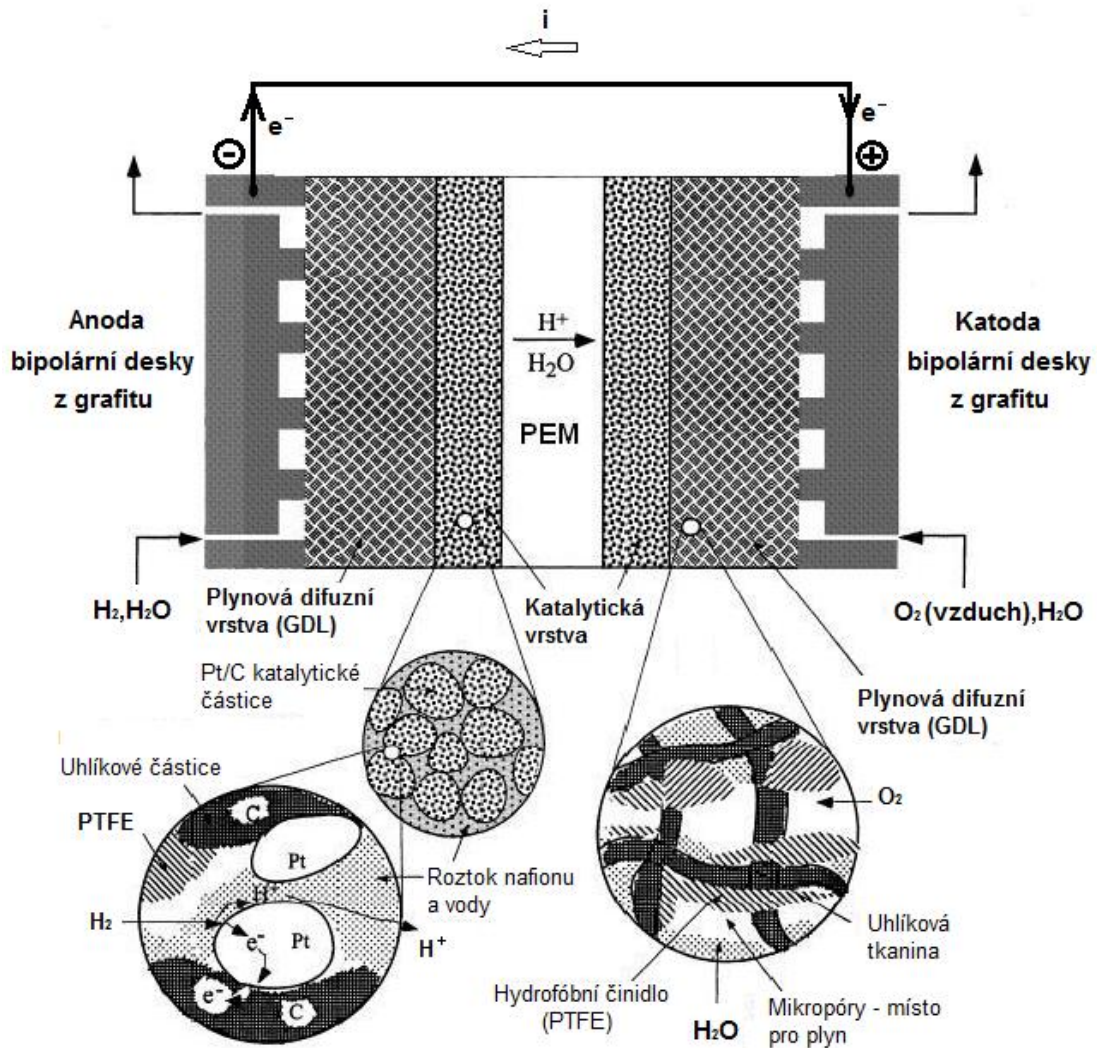
Tato struktura se skládá z elektrody, která se dělí na vrstvu difuzní a vrstvu katalytickou a polymerní membrány, přičemž každá vrstva má své funkce. Často zajištění dobrých podmínek pro jednu z funkcí dané vrstvy je v protikladu s požadavky dalších funkcí jednotlivých vrstev. Navrhnout a v konečném stádiu vyrobit tento jednotný celek je velmi náročné. Výsledná struktura je potom kompromisem mezi jednotlivými požadavky vrstev. Existuje řada numerických optimalizačních metod, které se snaží najít ideální poměry mezi jednotlivými parametry všech vrstev. [10,12]

### 3.2.4 Bipolární desky

Bipolární desky mají tyto zásadní funkce: slouží pro rovnoměrnou kontinuální dodávku plynu po celé elektrodě článku, k oddělení plynů a k elektricky vodivému propojení elektrod. Pro rozvod plynů mají vytvořené kanálky, které mohou mít různé provedení jako na obrázku 3.8. Tvar a rozměry těchto kanálků mají částečný vliv na činnost palivového článku. Základním parametrem pro porovnávání je rozdíl tlaku vstupujícího a vystupujícího plynu. Dlouhé kanálky s malým nebo žádným množstvím paralelních větví mají sice velký úbytek tlaku avšak mnohem lepší odvod zkondenzované vody. Naopak krátké kanálky s velkým množstvím paralelních větví mají malý úbytek tlaku, a o to hůře se zkondenzovaná voda vyplavuje. Desky zároveň slouží jako vodič elektronů přichozích z GDL, a tak musí být malý přechodový elektrický odpor mezi nimi. To znamená tenký profil a zajistit co největší styčnou plochu s GDL. Bipolární desky se nejčastěji vyrábí z grafitu. Slouží také ke spojování více palivových článků. Chceme-li zdroj vyššího napětí a tedy i výkon, musíme zapojit elementární články do série. Potom výsledné napětí dosahuje součtu všech palivových článků, takovému spojení se říká „stack“. Počet spojených článků není nějak omezen.[3,7]



**Obrázek 3.8:** Různé druhy kanálků bipolárních desek pro rozvod plynů [7]

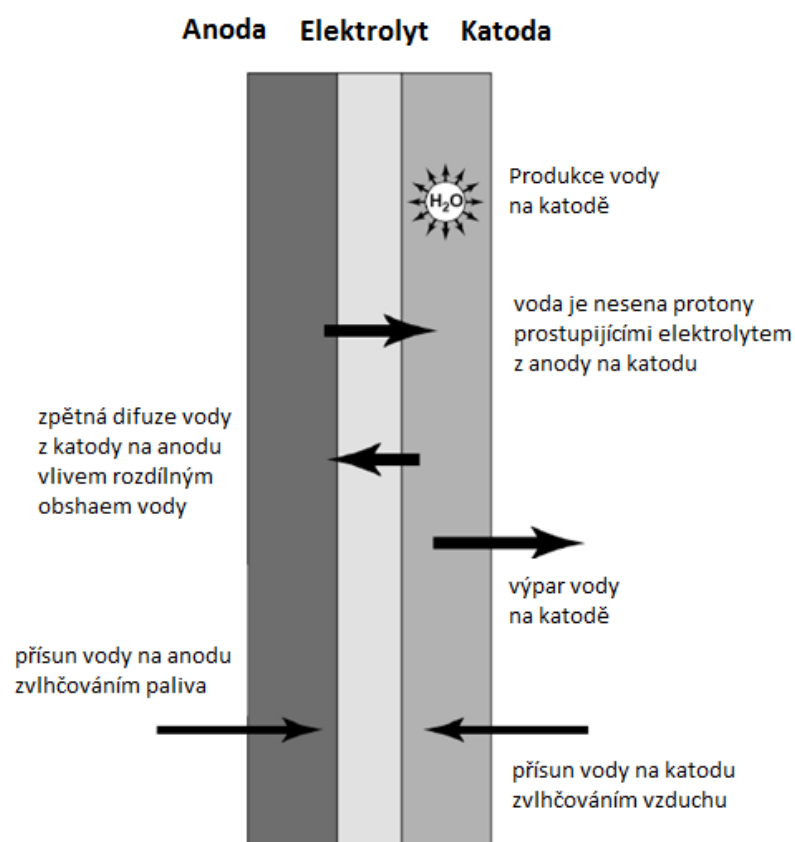


**Obrázek 3.9:** Funkčního spojení jednotlivých komponentů palivového článku PEM s detailem na vrstvy elektrod [2]

### 3.3 Vodní hospodářství v palivovém článku

Nedílnou součástí palivového článku s polymerním elektrolytem je tvorba vodního hospodářství. Z kapitoly 3.2.1 je patrné, že pro optimální přenos iontů je důležité, aby membrána dosáhla určité úrovně vodního zaplavení, avšak přebytek vody způsobuje celou řadu problémů jak výkonnostního charakteru tak s ohledem na životnost jednotlivých komponentů. Při nadměrném zaplavení článku může dojít k nedostatečné difuzi plynu do míst vlastní reakce, tedy ucpání pórů elektrod (především difuzní vrstvy), nárůstu koncentračních ztrát (viz kapitola 4.2), k úbytku napětí a tedy i výkonu palivového článku. Naopak při vysušení elektrolyt ztrácí iontovou vodivost a dochází k degradaci materiálů např. koroze uhlíku. Pohyb vody v článku je zobrazen na obr. 3.10. Voda jako výsledný produkt kyslíko-vodíkové reakce je neustále produkována na

katodě článku. Velká část vody zde zůstává, část se odpařuje díky proudění okolního vzduchu (množství výparu závisí na teplotě okolního vzduchu), a část vody se difuzním procesem dostává na anodu. Také dochází k tzv. elektroosmotickému vtahování (electro-osmotic drag), kdy protony procházející membránou s sebou přenášejí značné množství vody (1 – 5 molekul na jeden proton vodíku). A tak při větší produkci proudu může dojít k vysušení anody, i přestože na katodě je vody dostatek, pak je třeba zajistit zvlhčování vstupujících plynů. Z těchto důvodů musí být dosaženo rovnováhy mezi nedostatkem a přebytkem vody, což může být někdy velmi obtížné. Voda slouží taky jako teplotní stabilizátor palivového článku. [3]



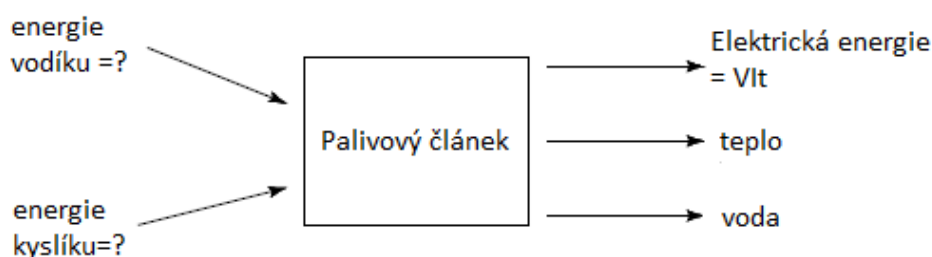
**Obrázek 3.10:** Pohyb vody v palivovém článku [3]

## 4 Účinnost a elektromotorická síla palivového článku PEM

V této kapitole je popsána účinnost palivového článku. Její definice, výpočet a omezení. Energetické úvahy nám dají informace o napětí v chodu naprázdno a zároveň o tom jak faktory, jako je tlak, koncentrace plynů a teplota ovlivňují napětí článku.

### 4.1 Energie a elektromotorická síla (napětí) palivového článku

U některých zdrojů energie, jako je např. větrná, je na první pohled patrné, že zdrojem je vstupující kinetická energie větru pohánějící lopatky rotoru, který převádí energii pomocí generátoru na výstupní energii elektrickou. Ovšem u palivových článků je tato představa poněkud obtížnější. Nelze tak snadno určit a kvantifikovat zdroj energie. Vstupy a výstupy palivového článku jsou uvedeny na obr. 4.1.

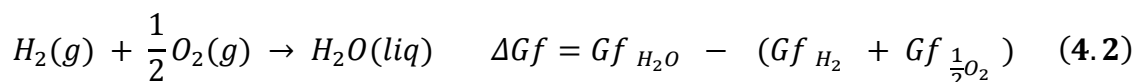


Obrázek 4.1: Vstupy a výstupy palivového článku [3]

Elektrická energie (práce) a elektrický výkon, lze snadno vypočítat ze známých vzorců.

$$\text{Elektrický výkon} = U \times I \quad \text{Elektrická energie} = U \times I \times t \quad (4.1)$$

Energie těchto chemických vstupů a výstupů vyžaduje obtížnější definici a tak celý proces je mnohem složitější. Velmi důležitá veličina je Gibbsova volná energie (dále jen GVE)  $G_f$ . Je to energie obsažená v palivu, která je schopna konat užitečnou práci. V podstatě říká, kolik elektrické energie lze z paliva dostat elektrochemickou přeměnou. Rozdíl hodnot GVE mezi reaktanty a produkty se nazývá změna Gibbsova volné energie  $\Delta G_f$ , a udává množství uvolněné energie chemickou reakcí v jednotkách J/mol. Takto lze reakci mezi vodíkem a kyslíkem kvantifikovat. V rovnici 4.2 je jako produkt molekula vody a jako reaktant molekula vodíku a kyslíku. [3]



GVE není konstantní, mění se především s teplotou, ale také skupenstvím. Tyto hodnoty jsou známé a uvedeny v tabulce 4.1. Hodnoty jsou záporné, protože energie je uvolňována. Pokud by v článku nebyly žádné ztráty způsobené nevratnými ději, tedy probíhali by zde pouze děje vratné, byla by celá tato energie přeměněna na elektrickou. Ve skutečnosti je však část energie přeměněna na teplo.

Skupenství	Teplota [°C]	$\Delta G_f$ [kJ/mol]
kapalina	25	-237,2
kapalina	80	-228,2
Plyn	80	-226,1
Plyn	100	-225,2
Plyn	200	-220,4
Plyn	400	-210,3
Plyn	600	-199,6
Plyn	800	-188,6

**Tabulka 4.1:** Hodnoty  $\Delta G_f$  reakce (4.2) při různé teplotě a tlaku 101,325kPa [3]

Ze základního principu je patrné že, na jednu vyrobenou molekulu vody musí projít dva elektrony vnějším obvodem a zároveň kladné ionty vodíku elektrolytem. Tedy na 1 mol použitého vodíku, musí projít vnějším obvodem  $2N$  elektronů, kde  $N$  je počet částic. Zde lze použít vztah mezi Avogardovou konstantou  $N_A$ , elementárním nábojem  $e$  a Faradayovo konstantou  $F$ , určující náboj na jednom molu elektronů, a vypočítat tak celkový náboj  $Q$ .

$$2 \times N_A \times e = 2 \times F = Q [C] \quad (4.3)$$

Je-li  $E$  elektrický potenciál, tedy napětí pak elektrická práce provádí přesun tohoto náboje vnějším obvodem.

$$\text{Vykonaná elektrická práce} = \text{náboj} \times \text{el. potenciál} = -2 \times F \times E [J] \quad (4.4)$$

V případě, že se jedná o děj vratný, pak se tato energie rovná právě Gibbsově volné energii. Tato základní rovnice 4.5, udává elektromotorickou sílu neboli napětí za předpokladu nulového proudu tedy nezatíženého palivového článku, jinak řečeno v chodu naprázdno. Tento potenciál nazýváme vratný potenciál  $E^\circ$ . [3]

$$\Delta G_f = -2F \times E^\circ \rightarrow E^\circ = \frac{-\Delta G_f}{2F} \quad \text{obecně: } E^\circ = \frac{-\Delta G_f}{zF} \quad (z \text{ je počet } e^-) \quad (4.5)$$

## 4.2 Ztráty v zatíženém palivovém článku

Velikost napětí článku je ve skutečnosti menší než vypočítaná hodnota vratného potenciálu  $E^\circ$ . Hodnota napětí klesá s rostoucím proudem v důsledku ztrát způsobených nevratnými elektrochemickými procesy. Nejčastěji jsou nazývány jako polarizace. Rozdělujeme tři základní druhy polarizací (aktivační, ohmická, koncentrační).

### 1. Aktivační polarizace

Tyto ztráty vycházejí z aktivační energie potřebné pro nastartování elektrochemické reakce na povrchu elektrod. Jsou příčinou slabé elektrodové kinetiky. Tento proces je závislý na překonání aktivační energetické bariéry, která je stanovena katalyzátorem. Dále na aktivitě reaktantů a struktuře elektrod. Aktivační ztráty způsobují prudký pokles napětí při nízké proudové hustotě.

### 2. Ohmická polarizace

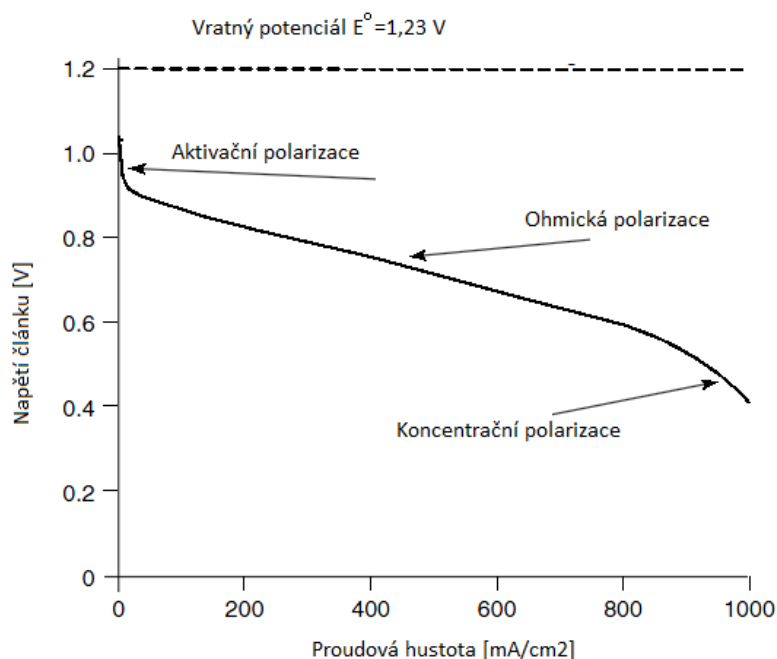
Příčinou těchto ztrát je iontový odpor elektrolytu a elektrod, elektrický odpor elektrod a bipolárních desek či proudových sběračů. Zvýšením iontové vodivosti elektrolytu, snížením rozestupů elektrod lze docílit snížení těchto ztrát. Jsou úměrné proudové hustotě a jejich výpočet lze provést Ohmovým zákonem. Převládají při běžném chodu palivového článku a také jsou závislé na teplotě.

### 3. Koncentrační polarizace

Koncentrační polarizace se objevují ve chvíli, kdy jsou elektrodové reakce bržděny vlivem přenášeného množství elektronů. To znamená při vyšším proudovém zatížení článku. V této oblasti jsou reaktanty spotřebovávány rychleji, než mohou být dodávány. Transport reaktantů k povrchu elektrody je limitován především strukturou elektrody. V důsledku nedostatku reaktantů v místě reakce dochází k prudkému snížení výkonnosti palivového článku.

Skutečné napětí článku je dáno rovnicí 4.6. Na obrázku 4.2 je vidět průběh polarizační křivky závislé právě na proudovém zatížení článku (V-A charakteristika). [3,7]

$$U_{celk} = E^\circ - U_{akt} - U_{ohm} - U_{konc} \quad (4.6)$$



Obrázek 4.2: V-A (polarizační) charakteristika palivového článku [6]

### 4.3 Účinnost a její omezení

Jako u tepelných strojů, existuje maximální možná účinnost limitována Carnotovým cyklem, tak i u palivového článku lze určit takovou maximální účinnost s jejími limity. Na účinnost palivového článku lze nahlížet jako na poměr užitečné výstupní a vstupní energie. Tedy elektrické energie získané elektrochemickou reakcí a energii obsažené v palivu jak je uvedeno v rovnici 4.7.

$$\eta = \frac{E_{\text{užitečná}}}{E_{\text{vstupní}}} = \frac{E_{\text{elektrická}}}{E_{\text{palivo}}} \quad (4.7)$$

Chceme-li tento vztah vyčíslit, je zapotřebí znát hodnoty entalpie  $H$  a  $\Delta G_f$ . Vztah mezi těmito veličinami je popsána Gibbs-Helmholzovým vztahem 4.8, kde  $\Delta H_f$  je celková tepelná energie uchovaná v palivu,  $T$  je termodynamická teplota,  $\Delta S$  je změna reakční entropie a  $\Delta G_f$  je energie, kterou lze přeměnit na užitečnou práci, elektrickou energii.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S \quad (4.8)$$

Za standardních podmínek (25°C a 101,323kPa) jsou tyto hodnoty  $\Delta G_f = -237,2\text{kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f = -285,8\text{kJ/mol}$ . Maximální teoretická elektrická účinnost (4.9) je dána právě poměrem těchto dvou veličin.



$$\eta_{max} = \frac{E_{užitečná}}{E_{vstupní}} = \frac{E_{elektrická}}{E_{palivo}} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} = \frac{\Delta H_f - T\Delta S}{\Delta H_f} \quad (4.9)$$

Skupenství	Teplota T [°C]	$\Delta G_f$ [kJ/mol]	Vratný potenciál E° [V]	Maximální účinnost $\eta_{max}$ [%]
kapalina	25	-237,2	1,23	83
kapalina	80	-228,2	1,18	80
plyn	100	-225,2	1,17	79
plyn	200	-220,4	1,14	77
plyn	400	-210,3	1,09	74
plyn	600	-199,6	1,04	70
plyn	800	-188,6	0,98	66

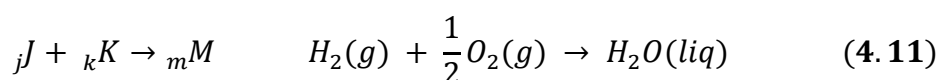
**Tabulka 4.2:** Maximální teoretická účinnost při různé provozní teplotě [3]

V reálných podmínkách je účinnost palivového článku nižší, to je nutno respektovat zavedením dalších dílčích účinností, jako je napěťová účinnost  $\eta_U$ , dána poměrem aktuálního napětí  $U_{celk}$  a vratného potenciálu  $E^\circ$ . Proudová účinnost  $\eta_I$ , která je dána poměr skutečného proudu  $I$  a teoretického proudu  $I_{teor}$ , který předpokládá, že se všechny reaktanty účastnily reakce. Další parametrem ovlivňující účinnost je stupeň využití paliva  $\mu_{palivo}$ , což je poměr reaktantů účastnící se reakce a jejich celkového počtu. Takto lze určit celkovou elektrochemickou účinnost vztahem 4.10. Ztráty jsou ve formě tepelné energie, kterou v palivových článcích typu PEM není možné příliš využívat. Není-li teplo dále využito, je tato energie považována za ztracenou. [3,7]

$$\eta_{celk} = \eta_{max} \times \eta_U \times \eta_I \times \mu_{palivo} \quad (4.10)$$

#### 4.4 Vliv tlaku a koncentrace paliva na účinnost palivového článku

V kapitole 4.1 byla popsána změna GVE a její závislost na teplotě. Ve skutečnosti je však závislá také na tlaku a koncentraci paliva. Vezmeme-li obecnou chemickou rovnici 4.11, kde látka  $J$  reaguje s látkou  $K$ , vzniká produkt  $M$ . Malá písmena jsou stechiometrické koeficienty vyjadřující poměry látkových množství.



Každý s reaktantů a produktů má svoji aktivitu  $a$ , neboli míru interakce s okolím. Pro ideální plyn může aktivita být vyčíslena pomocí tlaku plynu za standardních podmínek

(atmosférický tlak)  $p_0$  a tlaku nebo parciálního tlaku daného plynu  $p_x$ . To platí i pro vodu ve formě vodní páry. V případě vody jako kapaliny je aktivita  $a_{H_2O} = 1$ .

$$a = \frac{p_x}{p_0} \quad (4.12)$$

Aktivita jednotlivých reaktantů a produktů přímo ovlivňuje změnu GVE a tak platí:

$$\Delta G_f = \Delta G_f^\circ - R \times T \times \ln \frac{a_J^j \times a_K^k}{a_M^m} \quad \Delta G_f = \Delta G_f^\circ - R \times T \times \ln \frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \quad (4.13)$$

kde  $R$  je molární plynová konstanta,  $T$  je teplota a  $\Delta G_f^\circ$  je změna GVE při standardním tlaku (101,325 kPa) jejíž hodnoty jsou uvedené v tabulce 1 a 2. Zvýší-li se aktivita reaktantů ( $H_2, O_2$ ) bude hodnota  $\Delta G_f^\circ$  ještě více záporná, tedy uvolní se více energie. Tato rovnice má zásadní vliv na potenciál článku  $E$  a tudíž i jeho účinnost. Matematický aparát pro vyčíslení celkového potenciálu se nazývá Nernstova rovnice 4.14.  $E^\circ$  je vratný potenciál při standardním tlaku, jehož hodnoty jsou uvedené v tabulce 2.

$$E = \frac{-\Delta G_f^\circ}{2F} - \frac{R \times T}{2F} \times \ln \frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} = E^\circ + \frac{R \times T}{2F} \times \ln \frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \quad (4.14)$$

Nahradíme-li jednotlivé aktivity tlakovým podílem ( $a_{H_2O} = 1$ ), zjistíme, že napětí článku  $E$  je závislé na parciálním tlaku jednotlivých vstupujících plynů  $p_x$  (4.15)

$$E = E^\circ + \frac{R \times T}{2F} \times \ln \frac{\frac{p_{H_2}}{p_0} \times \frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_0}}{\frac{p_{H_2O}}{p_0}} = E^\circ + \frac{R \times T}{2F} \times \ln \frac{p_{H_2} \times p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{1} \quad (4.15)$$

Tlak je u plynů mírou látkové koncentrace tzn., že s rostoucím tlakem roste i koncentrace molekul. To nám říká základní stavová rovnice pro ideální plyn 4.16, kde  $P$  je tlak plynu,  $n$  je koncentrace dána podílem celkového počtu částici  $N$  a objemu  $V$ , v němž se vyskytují,  $k$  je Boltzmanova konstanta a  $T$  je teplota.

$$P = n \times k \times T = \frac{N}{V} \times k \times T \quad [Pa] \quad (4.16)$$

V podstatě vliv tlaku a koncentrace je stejný neboť, jejich zvýšením roste i pravděpodobnost účinné srážky reagujících molekul. Pak lze rovnici pro celkový potenciál napsat ve tvaru 4.17, kde  $n_x$  je koncentrace jednotlivých reaktantů a produktů účastnící se této reakce.

$$E = E^\circ + \frac{R \times T}{2F} \times \ln \frac{[n_{H_2}] \times [n_{O_2}]^{\frac{1}{2}}}{[n_{H_2O}]} \quad (4.17)$$

Palivový článek často pracuje se stejným systémovým tlakem, tedy atmosférickým  $P_0$ . Potom lze psát vztah pro parciální tlaky jednotlivých reaktantů a produktů:

$$P_{H_2} = \alpha \times P_0 \quad P_{O_2} = \beta \times P_0 \quad P_{H_2O} = \gamma \times P_0 \quad (4.18)$$

kde  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  jsou konstanty, jejichž hodnoty jsou závislé na molárním množství a koncentraci  $H_2$ ,  $O_2$  a  $H_2O$ . Tyto vztahy doplněné do Nernstovy rovnice poskytují teoretický základ a kvantitativní údaje pro provozu palivového článku (4.19).

$$E = E^\circ + \frac{R \times T}{2F} \times \ln \frac{\alpha \times \beta^{\frac{1}{2}}}{\gamma} \times P_0^{\frac{1}{2}} = E^\circ + \frac{R \times T}{2F} \times \ln \frac{\alpha \times \beta^{\frac{1}{2}}}{\gamma} + \frac{R \times T}{4F} \times \ln(P_0) \quad (4.19)$$

Například vyměníme-li vzduch jako okysličovadlo za čistý kyslík, při provozní teplotě 80°C a standardním tlaku 101,325kPa. Napětí lze vypočítat následujícím vztahem:

$$E = E^\circ + \frac{R \times T}{4F} \times \ln(\beta) + \frac{R \times T}{2F} \times \ln \frac{\alpha}{\gamma} + \frac{R \times T}{4F} \times \ln(P_0) \quad (4.20)$$

Parciální tlak kyslíku v atmosféře činí zhruba 21% z celkového tlaku, dosáhneme-li 100%, činitel  $\beta$  se změní z hodnoty 0,21 na hodnotu 1. Pro změnu napětí  $\Delta U$ , za předpokladu že, všechny ostatní koeficienty zůstanou konstantní, platí:

$$\Delta U = \frac{R \times T}{4F} \times \ln \left( \frac{1}{0,21} \right) = 0,012V \quad (4.21)$$

Ve skutečnosti bude změna napětí, mnohem větší než předpovídá Nernstova rovnice, neboť dojde ke kinetickým efektům reakce, které zásadně ovlivňují polarizační křivku palivového článku s polymerní membránou. [3,6,7]

## 5 Výkon palivového článku PEM

Palivové články s polymerním elektrolytem se vyznačují poměrně velkou výkonovou hustotou. U nejnovějších modelů se hodnota pohybuje kolem  $0,7 \text{ W/cm}^2$ . Rozsah výkonů se pohybuje od nejmenších v řádech miliwattů až k masivním zdrojům elektrické energie v řádech kilowattů v podobě stacků. Na výkon palivového článku má zásadní vliv celá řada faktorů. V zásadě se jedná o faktory, které nějakým způsobem ovlivňují provoz jednotlivých komponentů palivového článku uvedených v kapitole 3.2.

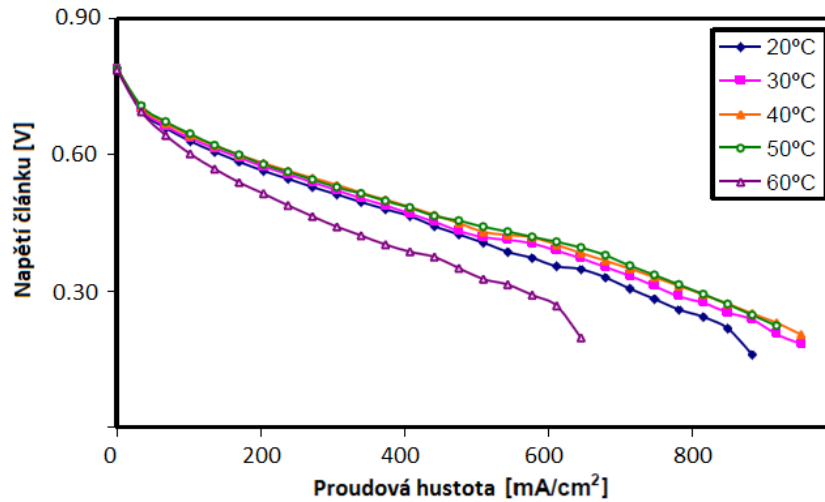
### 5.1 Faktory ovlivňující výkon palivového článku

Výkon palivového článku je ovlivňován provozními proměnnými veličinami, jako jsou teplota, tlak, složení vstupujících plynů, vlhkost membrány a proudová hustota. A dalšími faktory především životností článku a jednotlivých komponentů. [6]

#### 5.1.1 Provozní teplota palivového článku

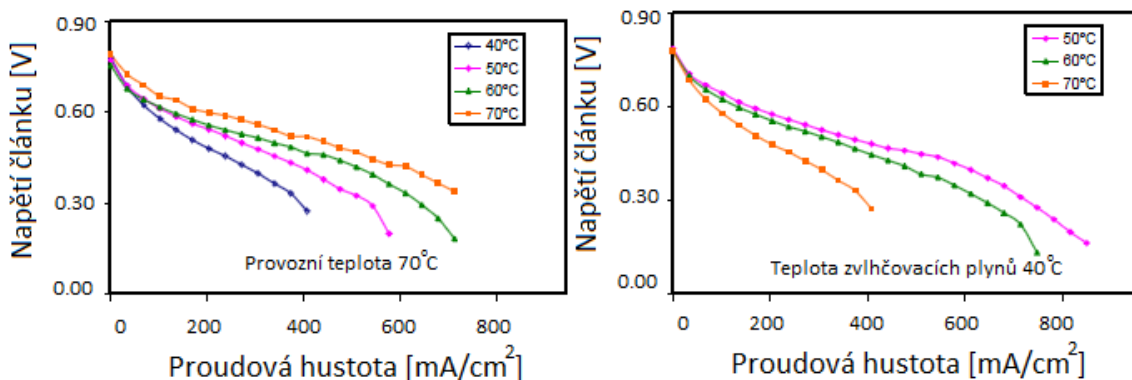
Palivový článek s polymerním elektrolytem se řadí mezi nízkoteplotní a tak rozsah pracovní teploty se často pohybuje od  $20$  do  $90^\circ\text{C}$ . Teplota, při níž článek pracuje, má zásadní vliv na vratný potenciál článku, který je úzce spjat se změnou GVE. Tento potenciál klesá  $0,84\text{mV}$  na  $1^\circ\text{C}$ , za předpokladu že výsledný produkt je voda v kapalném stavu. Zdálo by se že, výkon klesá, ovšem se zvyšující teplotou roste vnitřní energie reaktantů, to vede ke snížení aktivační energie a nakonec ke zvýšení rychlosti reakce na elektrodách. Urychluje tak kinetiku elektrodoových reakcí. Navíc klesá iontový odpor elektrolytu, zlepšuje se difuze plynů a posouvá hranici prudkého poklesu napětí vlivem koncentračních ztrát do vyšších proudových hustot. Celkovým výsledkem je zvýšení výkonu palivového článku. Pozitivní účinek zvyšování provozní teploty probíhá jen do určité kritické hodnoty. Jakmile je teplota příliš vysoká podporuje rychlejší odpar produkované vody a dochází tak dehydrataci polymerní membrány vedoucí ke snížení iontové vodivosti. Výsledkem je naopak výrazný pokles výkonu palivového článku. Tento nežádoucí jev ukazuje obrázek 5.1, kde do provozní teploty  $50^\circ\text{C}$  článek projevuje pozitivní změnu polarizační křivky. Naopak při teplotě  $60^\circ\text{C}$  dochází k výkonovému poklesu článku zapříčiněnou vysycháním polymerní membrány. Překročili provozní teplota článku  $100^\circ\text{C}$ , voda dostává do varu a vznikající pára kriticky snižuje tlak kyslíku, čímž dochází k drastickému snížení výkonu článku v důsledku nedostatku

kyslíku. Vyšších provozních teplot článku můžeme dosáhnout v případě provozování článku s vyššími tlaky, neboť nárůstem tlaku dochází ke zvýšení bodu varu vody. Avšak tento vliv je nepatrný při provozních tlacích palivových článků typu PEM [6,14,15]



**Obrázek 5.1:** V-A charakteristika článku pro různé provozní teploty [14]

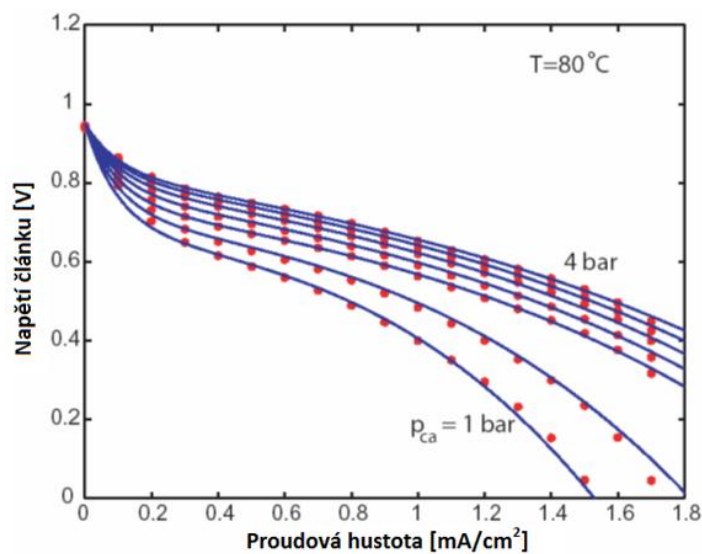
Chceme-li teplotu nadále zvyšovat a tím podporovat růst výkonu článku je třeba dodávat větší množství vody ve formě vlhkých vstupujících plynů, se svojí teplotou. Bude-li teplota vlhkých plynů menší než provozní teplota článku, bude i nadále docházet k vysychání membrány. Proto pro vysoké teploty se požadují vysoké teploty zvlhčovacích plynů, naopak pro nízké provozní teploty by tyto vysoké teploty způsobovali přebytek vody a nadměrné zaplavení membrány, a tak musí být teplota vlhkých plynů nižší. Na obrázku 5.2 vlevo je článek pracující při teplotě 70°C a různé teplotě zvlhčovacích plynů. Naopak vpravo je článek pracující se zvlhčovací teplotou plynů 40°C a různou provozní teplotou. V praxi dochází pouze ke zvlhčování paliva vstupujícího na anodu, tedy vodíku. [14]



**Obrázek 5.2:** Vliv provozních teplot palivového článku a zvlhčovacích teplot plynů [14]

### 5.1.2 Provozní tlak palivového článku

Zvýšení provozního tlaku pozitivně ovlivňuje změnu GVE, která má dopad na nevratný potenciál. Dochází tak k celkovému posunutí polarizační křivky. Palivový článek normálně pracuje při atmosférickém tlaku, máme-li možnost dodávat reakční plyny ve vyšším tlaku, výkon palivového článku bude stoupat. Zvýšením tlaku reaktantů vzroste výrazně jejich parciální tlak, zlepši se plynová prostupnost vodíku a kyslíku k místu kontaktu s katalytickou vrstvou elektrod. Tato citlivost na tlak je vyšší při vyšších prouděch, neboť při nich dochází ke koncentrační polarizaci. Celkově se tak zvýší celá kinetika elektrochemické reakce. Navíc s vyšším tlakem klesá výpar vody z elektrolytu. Obrázek 5.3 ukazuje rostoucí tendenci napětí palivového článku se zvyšováním provozního tlaku vstupujících plynů. Navýšení výkonu článku zvýšením tlaku současně způsobuje pokles účinnosti celého systému, neboť je zapotřebí použít přidavnou kompresi vzduchu, jež spotřebuje výrazné množství vyrobené energie. [6, 15]

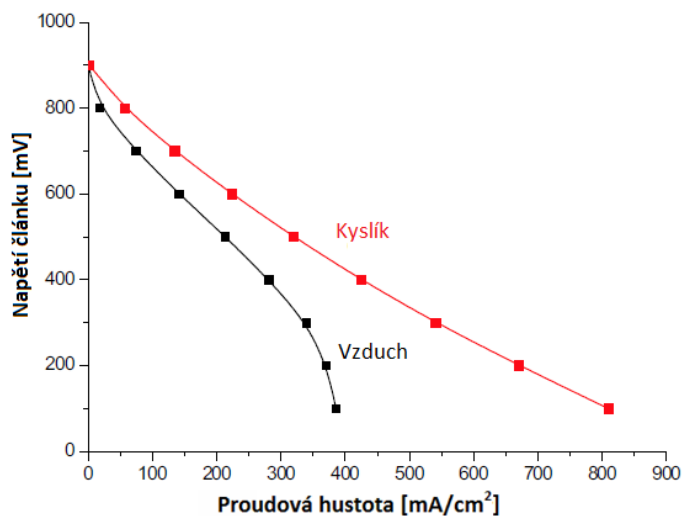


Obrázek 5.3: Vliv provozního tlaku plynů na výkon článku [15]

### 5.1.3 Složení a koncentrace paliva

Palivo a okysličovadlo vstupující do reakce mají různá látková složení a aktivní složky v nich obsažené (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) mají určitou koncentraci, kterou lze vyjádřit jejich parciálním tlakem. Palivové články s polymerním elektrolytem vyžadují velmi čisté palivo v podobě vodíku, především s minimálním obsahem oxidu uhelnatého, na který je velmi citlivá platina a její katalytické účinky. Dochází tak k tlumení a zpomalení celé elektrochemické reakce. To má velmi negativní dopad na výkon článku. Obvykle vodík

zaujímá většinu koncentrace palivové směsi a tak je jeho parciální tlak poměrně velký. Okysličovadlo v podobě atmosférického vzduchu obsahuje 20,95% čistého kyslíku z celkového tlaku a tak podíl aktivní složky je pouze jedna pětina. Budeme-li tento podíl navyšovat, za předpokladu, že je k dispozici dostatek vodíku pro vyrovnanou reakci, dojde tak k většímu využití paliva a výkon článku bude růst. Ve chvíli kdy se parciální tlak kyslíku vyrovná celkovému tlaku, je výkon článku v tomto ohledu maximální. Nejenže dojde k posunutí polarizační křivky, ale především se velmi zmírní ztráty vlivem koncentrační polarizace, jak ukazuje obrázek 5.4. [6, 13]



**Obrázek 5.4:** Vliv okysličovadla na výkon palivového článku [13]

#### 5.1.4 Životnost článku

Životnost článku má zásadní vliv na výkon článku. Největší požadavky v tomto ohledu jsou kladeny na MEA strukturu. Zachování její chemické a mechanické integrity po předpokládanou dobu životnosti je klíčovým požadavkem. Stárnutí membrány je spojeno se ztrátou její iontové vodivosti. Dojde-li ke ztrátě mechanické integrity vytvořením díry či dokonce prasknutím, následky jsou katastrofální. Důvodem chemické degradace je přerušení postranního řetězce a ztráty funkčních skupin způsobenou OH a HO<sub>2</sub> radikály vznikající interakcí vodíku, kyslíku a ušlechtilým kovem, platinou. Může docházet k tzv. tečení polymeru, protože vodou nasáklá membrána je stále vystavovaná silám působících v článku (difuzní a osmotické jevy), které jsou největší v cyklu stálého vysychání a mokření membrány. To může vést k řídnutí polymeru a v konečném stádiu k jeho proražení. V elektrodách dochází vlivem provozního procesu k ucpávání pórů vedoucích plyn nečistotami, nebo smývání velmi

tenkého platinového filmu. Je tak ovlivněna celá kinetika reakce a dochází k nárůstu především aktivačních a koncentračních ztrát. Dnes běžná životnost článku je v řádech tisíců hodin provozu (8000 až 16000 hodin) [6,9]

### 5.1.5 Saturace membrány vodní vrstvou

Pro správnou funkci a výkon článku je nezbytná polymerní membrána, která umožňuje průchod iontů vodíku. Iontová vodivost je klíčovou vlastností membrány a je dána seskupováním postranních řetězců dohromady, teplotou a především vodní hydratací. Strukturální vztah mezi nevodivým hlavním řetězcem (PTFE) a vodivým postranním řetězcem, je kritickým faktorem pro absorpci vody a iontovou vodivost. Poměr je vyjádřen tzv. ekvivalentní hmotností polymerní membrány  $E_w$ , kde  $k$  je počet hlavních řetězců.

$$E_w \left( \frac{g}{eq} \right) = 100 \times k + 446$$

To znamená čím vyšší ekvivalentní hmotnost, tím větší podíl inertních částí polymeru. Vyšší ekvivalentní hmotnost ovlivňuje následující parametry:

- delší životnost díky většímu podílu inertní struktury
- nižší iontová vodivost díky redukcí obsahu vodivé kyseliny
- snížení absorpce vody v důsledku sníženému podílu hydrofilního prostředí seskupených postranních řetězců

Obvykle se tato hodnota pohybuje od 800 do 1200. Membrány známé jako Nafion jsou označovány třemi číslicemi (např. 112, 115, atd.). První dvě čísla znamenají právě ekvivalentní hmotnost membrány (11 = 1100). Třetí číslice znamená tloušťku membrány v suchém stavu (2 = 0,002 palce = 51  $\mu$ m). Obecně platí, čím nižší  $E_w$  tím jsou nároky na vlhčení nižší díky vyššímu příjmu, ale trpí na vodní otoky. Při velmi malém  $E_w$  se snižuje iontová vodivost, neboť je roztok kyseliny sulfonové velmi naředěný vodou. Vodní otok může způsobit mechanické pnutí a rychlejší degradaci membrány. Veličina udávající množství zachycené vody ve struktuře membrány je absorpce vody  $\lambda$ . Ta udává poměr molekul vody na počet molekul kyseliny sulfonové.

$$\lambda = \frac{H_2O}{SO_3H}$$

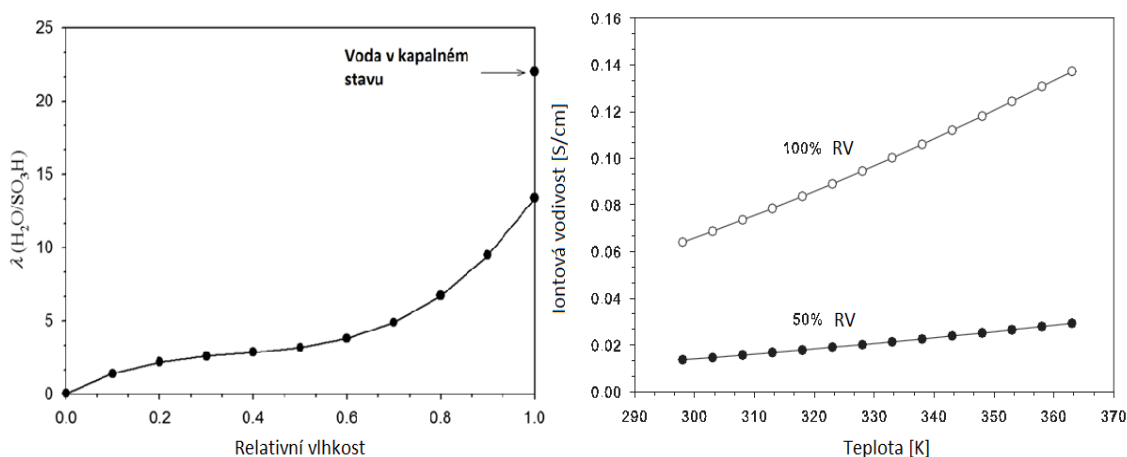


V tabulce 5.1 jsou uvedené hodnoty absorpce vody, efektivní iontové koncentrace a iontové vodivosti při 23°C pro různé hodnoty ekvivalentní hmotnosti. Předpokládá se absorpci vody pouze v kapalném stavu.

$E_w$ (g/eq)	Absorpce vody [%]	Efektivní iontová koncentrace	Iontová koncentrace [S/cm]
1500	13,3	1,245	0,0123
1350	19,4	1,338	0,0253
1200	21	1,492	0,0636
1100	25	1,591	0,0902
980	27,1	1,764	0,1193
834	53,1	1,761	0,1152
785	79,1	1,539	0,0791

**Tabulka 5.1:** Iontová vodivost závislá na absorpci vody [7]

Pro absorpci vody v plynné fázi musí být hodnota korelována vztahem zahrnující její relativní vlhkost. Na obrázku 5.5 vlevo, je vidět vliv relativní vlhkosti vody v plynném skupenství a porovnání absorpce vody v kapalném stavu. Vlevo je zaznamenán vliv teploty a relativní vlhkosti na iontové vodivosti polymerní membrány. [7]

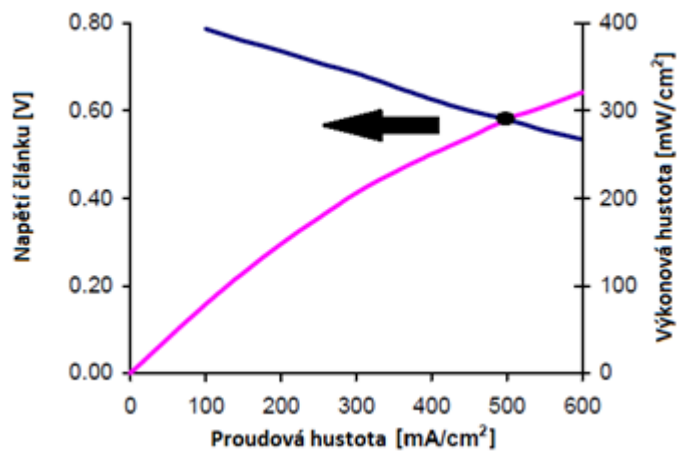


**Obrázek 5.5:** Vliv relativní vlhkosti vody v plynném stavu na absorpci vody (vlevo), závislost teploty a relativní vlhkosti na iontové vodivosti membrány (vpravo) [7]

### 5.1.6 Vliv proudové hustoty na výkon článku

Proudová hustota je faktor závislý na zatížení článku a do systému vnáší ztráty vlivem nevratných elektrochemických procesů zvané polarizace, které tvarují V-A charakteristiku článku. Jednotlivé polarizace byly popsány v kapitole 4.2. Při malé proudové hustotě dochází k výraznému poklesu napětí a výkonu vlivem aktivačních ztrát. Naopak při vysoké proudové hustotě dochází k poklesu napětí a výkonu vlivem

neschopnosti rychlé difúze reaktantů, koncentrační ztráty. Ohmické ztráty převládají při běžném provozu článku. Na obrázku 5.6 je zobrazena V-A (pouze část ohmické polarizace) a výkonová charakteristika článku. Palivový článek dosahuje největší výkonové úrovně na pomezí ohmických a koncentračních ztrát, nicméně nejlepší volba pracovního bodu je v průsečíku obou charakteristik. I když se nejedná o polohu s největším výkonem článku, je to optimální bod pro provoz článku, neboť zde je provoz nejhospodárnější a článek pracuje s největší účinností. Nastavení pracovního bodu v nejvyšší výkonové poloze může vést k nestabilnímu chodu článku. V praxi se článek nejčastěji používá v poloze vpravo od průsečíku. Jde o hospodárný a šetrný provoz článku.



**Obrázek 5.6:** Závislost výkonu na proudové hustotě [6]

Musí tak dojít ke kompromisu mezi vysokým výkonem a vysokou účinností. Konstrukteři palivových článků musí vybrat požadovanou provozní oblast v závislosti na tom, jestli je pro danou aplikaci důležitější výkon článku či jeho účinnost. Není vhodné provozovat článek mimo optimální oblast, neboť mimo optimální oblast dochází k výraznému poklesu výkonu článku.[6,15]

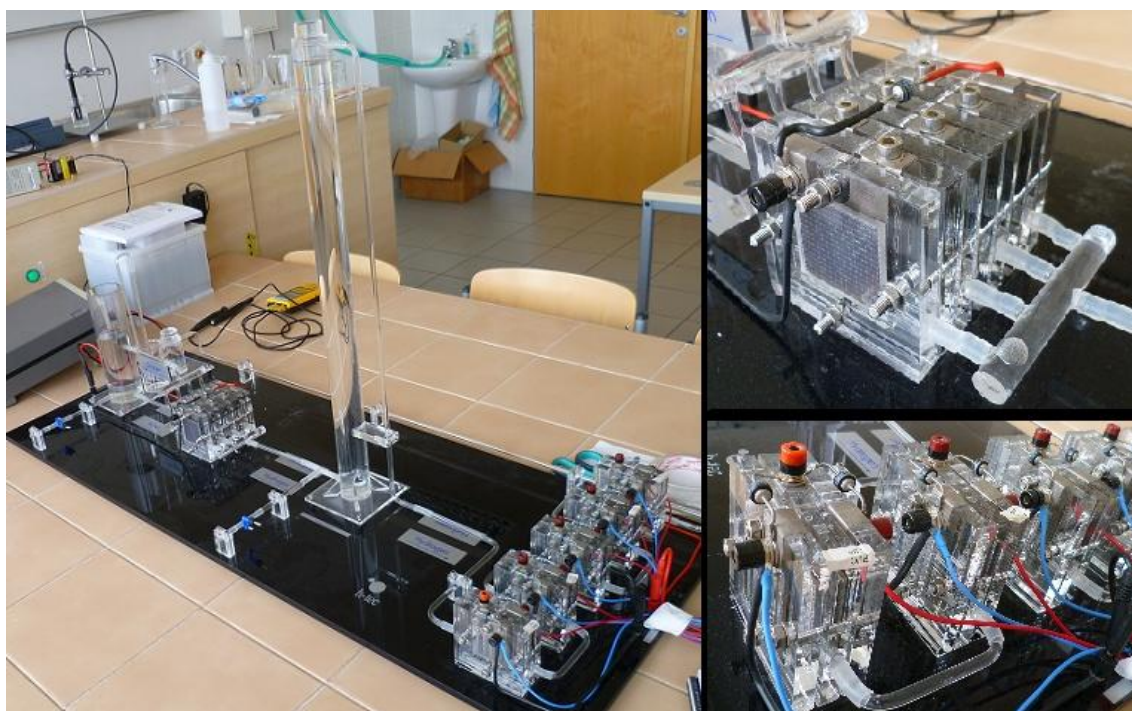
## 6 Experimentální část

Tato část práce má za úkol zdokumentovat, analyzovat a následně vyhodnotit výsledky měření vybraných faktorů, které nějakým způsobem ovlivňují nebo mohou ovlivňovat výkon vodíkových článků s tuhým polymerním elektrolytem. Dále tato část práce obsahuje také zhodnocení dalších směrů výzkumu v této oblasti. Měření bylo prováděno s cílem potvrdit nebo vyvrátit vliv těchto následujících faktorů:

- vliv změny parciální koncentrace kyslíku na oxidační elektrodě
- vliv časové konstanty saturace membrán vodní vrstvou v závislosti na používání článku
- vliv kvalitativních parametrů palivové vody (pH a konduktivita).

### 6.1 Popis měřeného přístrojového komplexu

Pro měření byl použit přístrojový komplex StaXX Exhibition 3050 od firmy H-TEC. Hlavními prvky tvořící tento komplex jsou zásobník palivové vody, elektrolyzátor, sloupcový zvlhčovač vodíkového paliva a pět dvou-membránových palivových článků PEM propojených za sebou skleněnými trubičkami. Kompletní spojení těchto komponentů je zobrazeno na obrázku 6.1.



**Obrázek 6.1:** Přístrojový komplex StaXX Exhibition 3050 od firmy H-TEC

Celkový výkon soustavy palivových článků udávaný výrobcem činí 5W při hodnotě napětí 5V. Nicméně této výkonové hodnoty již dlouho nebylo dosaženo, neboť články jsou bezmála deset let staré a velmi intenzivně využívány pro různá ukázková, výuková a výzkumná měření, a tak se na jejich výkonu negativně odrazil vliv životnosti a degradace jednotlivých komponentů. Elektrolyzátor se skládá ze sedmi polymerních článků spojených do stacku. Maximální doporučený příkon je 50W při němž produkuje až 230 cm<sup>3</sup>/min vodíku a 115 cm<sup>3</sup>/min kyslíku. Tato zařízení jsou spolu se zásobníkem palivové vody a zvlhčovačem vodíku propojena pomocí skleněných trubiček rozvádějící palivové plyny.

Jako zátěž byla použita simulace automobilového pohonu, jehož hlavní složkou je stejnosměrný rotační motůrek 940D Series (4,5 – 15V) od firmy MFA, který patří do komplexu StaXX Drive 3055 (H-TEC). Tento model je výrobcem doporučovaný právě v kombinaci s výše popsanou soustavou vodíkových palivových článků.



**Obrázek 6.2:** Zátěžový komplex StaXX Drive 3055 od firmy H-TEC

## 6.2 Měřicí souprava

Na základě vybraných faktorů, bylo nutné průběžně snímat celou řadu veličin. Byly proto použity tyto následující měřicí přístroje uvedené v tabulce 6.1.

Měřená veličina	Měřicí přístroj	Výrobce
I[A]	digitální multimetr PROTEK HC-506	Protek
U[V]	notebook HP + software LabView + sběrnice dat NI USB-6008	National Instruments
Telekrolyz, T <sub>pal.voda</sub> [°C]	teploměr GMH 3230 Greisinger	Greisinger
pH palivové vody	pH metr PHI 04 + magnetická míchačka mm 7	Lavat
konduktivita $\gamma$ [S/m]	laboratorní konduktometr WTW inoLab Cond 730	InoLab
tlak P[Pa], T <sub>okolí</sub> [°C]	digitální barometr, výškoměr, teploměr GTD 1100	Greisinger

**Tabulka 6.1:** Seznam měřicích přístrojů

### 6.3 Zásady měření na palivových článcích

Dříve než byla provedena výsledná měření, bylo zapotřebí stanovit jednotný postup, aby naměřené hodnoty z jednotlivých měření bylo možné vzájemně porovnávat. Zpočátku je článek v tzv. nájezdovém režimu (1.3.2), po jehož konci následuje plnohodnotné měření (1.3.3). Jedno provedené měření zahrnuje analýzu všech vybraných faktorů, které mají být vyhodnoceny. Před začátkem a po konci měření jsou odebrány a analyzovány vzorky palivové vody a vody ve sloupcovém zvlhčovači, kterou probublává vodík. Zároveň je měřen okolní atmosférický tlak. V průběhu měření jsou pak odečítány tyto veličiny: čas, celkový elektrický proud a celkové napětí produkované články, teplota okolí, palivové vody a elektrolyzéro, pořadí článku sestupně dle produkujícího napětí. Všechny naměřené hodnoty lze najít na přiloženém CD k této práci.

#### 6.3.1 Kyslíkový kryt

Pro měření vlivu nárůstu parciální tlaku a tudíž i koncentrace kyslíku bylo potřeba najít způsob, který zajistí změnu parciálního tlaku kyslíku v bezprostředním okolí palivových článků. Jelikož články nejsou přizpůsobeny na kyslíkový režim, tj. nemají vyvedený vstup na kyslík, který by ho dále rozváděl po celé kyslíkové elektrodě článku. Bylo nutné vymyslet, navrhnout a v konečné fázi sestrojít zařízení, které zajistí dostatečnou separaci palivových článků od okolního atmosférického vzduchu, a zároveň umožní navyšovat koncentraci kyslíku uvnitř. Jeho realizace je na obrázku 6.3. Zařízení bylo nazváno jako kyslíkový kryt.



**Obrázek 6.3:** Realizace kyslíkového krytu

Kyslíkový kryt je vyroben z plexiskla (rozměry: 38x18,4x10,5cm → objem: 7,5 dm<sup>3</sup>), které tvoří jakýsi separační kryt od okolní atmosféry a je tak umožněn postupný nárůst koncentrace kyslíku. Přívod kyslíku je zajištěn pomocí gumové hadičky vedoucí od zásobníku s palivovou vodou, do kterého je vyveden nepotřebný kyslík vznikající elektrolyzou vody. Tak je zajištěn postupný nárůst kyslíkové koncentrace, která má však se svá omezení daná plyností tohoto provedení a množstvím produkovaného kyslíku elektrolyzérem. Dokonalé plynosti nemohlo být dosaženo především z důvodu bezpečnosti a realizační náročnosti. Vytvořit dokonale plynostný systém by mohlo vést k přetlakování a možné nežádoucí reakci kyslíku a vodíku. Na obrázku 6.4 lze vidět aplikaci kyslíkového krytu na palivových článcích.



**Obrázek 6.4:** Aplikace kyslíkového krytu. (pozn. baterie na obrázku slouží jen jako hmotnostní zátěž pro lepší plynost na vstupu kyslíku do gumové hadičky)

### 6.3.2 Nájezdový režim palivových článků

Palivové články mají určitý časový horizont na to, aby se dostaly do optimální kondice a byly v provozuschopném stavu. Jako indikátor tohoto bodu poslouží výše zmíněný zátěžový komplex StaXX Drive 3055. V okamžiku kdy jsou články schopné udržet stabilní chod této zátěže, jsou připravené pro měření, jsou považovány za provozuschopné. Jako nejrychlejší a zároveň nejefektivnější metoda nájezdu do provozuschopného stavu se jeví následující sekvence. Po spuštění systému, to znamená, okamžik kdy byl připojen zdroj napájející elektrolyzátor, začíná výroba paliva (vodíku) a zaplňování článků vodíkem (saturace membránových struktur článku). Dochází

k plnění strukturálních dutin jednotlivých vrstev elektrod vodíkem. Následuje masivní probublání článků vodou zajišťující optimální kondici zaplavení elektrodového systému a polymerní membrány, která může být vysušená důsledkem úbytku obsahu vody evaporací. Dojde tak k jejich rychlé opětovné hydrataci podporující správnou funkci membrány. Pro podporu těchto procesů je nejefektivnější občasné střídání chodu naprázdno, kdy článek regeneruje, a zatíženého článku. Zpočátku články na danou zátěž reagují jako velmi měkký zdroj, a nejsou schopny udržet dostatečný proud pro její funkci. Částečně dochází i k depolarizaci článku. V tuto chvíli články nejsou dostatečně připraveny. Po provedení výše popsaného postupu, jsou již články schopny udržet stabilní chod při zatížení a jeví se jako poněkud tvrdší zdroj se stálým výstupním výkonem. Články jsou v tuto chvíli připraveny k provozu a lze je trvale zatížit. Po skončení provozu článků, je vhodné je dostatečně saturovat vodíkem. Články jsou schopny po nějakou dobu uchovat malé množství vodíku v útrobách strukturálních dutin a jsou tak lépe připraveny na následující provoz. Doba nájezdu článku je závislá na mnoha faktorech. Ty budou popsány v kapitole 6.5, která se touto dobou a jejími důsledky zabývá.

### 6.3.3 Postup měření

Po dokončení kyslíkového krytu proběhlo mnoho pokusů, které ukázaly směr a postup, jakým budou prováděna výsledná měření, tak, aby byla co nejpřesnější. Na základě výsledků z těchto dílčích měření byly stanoveny tři základní pracovní režimy článků, ve kterých bude sledován vliv tří vybraných faktorů na jejich výkon. První režim je standardní, kdy články nejsou zakryty kyslíkovým krytem a pracují v atmosférickém prostředí, tzv. atmosférický režim. Druhý režim je tzv. kyslíkový režim, to znamená, že články jsou zakryty kyslíkovým krytem a separovány tak od okolní atmosféry. Poslední režim byl nazván jako režim tlakový, kdy je kyslíkový kryt ještě navíc utěsněn pomocí lepicí pásky, díky které je možné dosáhnout větší plynotěsnosti kyslíkového krytu a větší koncentrace kyslíku. Zároveň lze dosáhnout i malého přetlaku oproti okolní atmosféře. Nicméně k dokonale hermetickému uzavření tímto utěsněním nedojde. Samotný postup pak vypadá následovně:

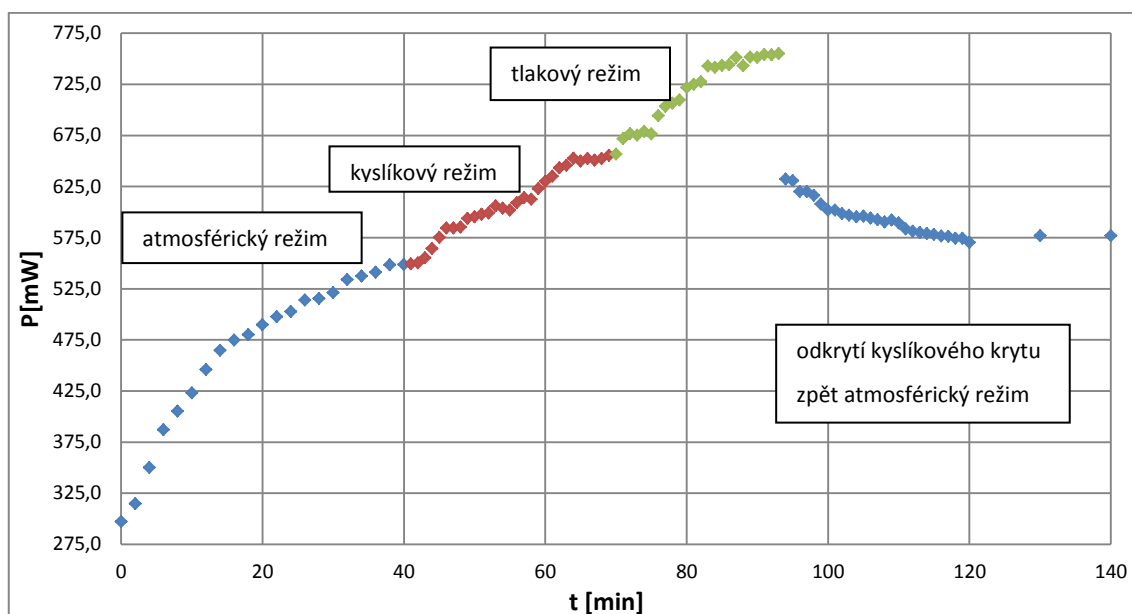
1. Odebrání vzorků palivové vody a měření okolního tlaku
2. Start systému – zdroj elektrolyzéry přifázován
3. **Nájezdový režim** – tak dlouho dokud článek není provozu schopný (kapitola 1.3.1). Zde probíhá měření času doby trvání nájezdového režimu  $t_0$ .

4. **Atmosférický režim** – článek trvale zatížen. Odečítání jednotlivých hodnot měřených veličin, dokud nedojde k ustálení celkového výkonu
5. **Kyslíkový režim** – je aplikován kyslíkový kryt. Odečítání hodnot dokud nedojde k ustálení celkového výkonu
6. **Tlakový režim** – kyslíkový kryt je utěsněn pomocí lepicí pásky. Odečítání hodnot dokud nedojde k ustálení celkového výkonu
7. **Odebrání kyslíkového krytu** – zpět atmosférický režim. Odečítání hodnot dokud nedojde k ustálení celkového výkonu
8. Stop systému – zdroj elektrolyzáru vypnut
9. Odebrání vzorků palivové vody a měření okolního tlaku

Tento postup byl vyhodnocen jako optimální pro daná měření na palivových článcích.

#### 6.4 Vliv změny parciální koncentrace kyslíku na oxidační elektrodě

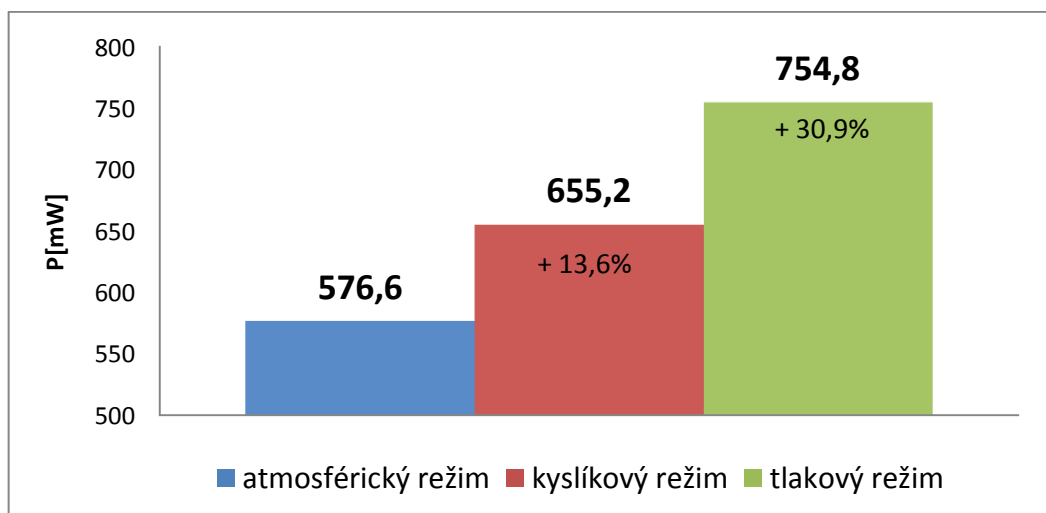
Vodík vyráběný elektrolyzérem, kterého je v systému přebytek, a kyslík obsažený ve vzduchu jsou palivové plyny nutné pro správnou funkci těchto článků. V atmosféře se koncentrace kyslíku pohybuje kolem 20 až 21%. Podaří-li se zvýšit koncentraci kyslíku v okolí článků nad tyto hodnoty, předpokládáme nárůst celkového výkonu článků. Toto je základní předpoklad pro následující měření, jehož cílem bylo potvrdit nebo vyvrátit vliv koncentrace kyslíku přiváděného na oxidační elektrodu článků na výkon tohoto systému palivových článků. Měření probíhalo dle postupu uvedeného v kapitole 6.3.3. Grafické znázornění naměřených hodnot je na obrázku 6.5.



Obrázek 6.5: Celkový výkon palivových článků v jednotlivých režimech



Na obrázku je patrný výkonový růst článků v různých pracovních režimech. Po trvalém zatížení článků, se nachází v atmosférickém režimu. Zde dochází ještě k saturaci membrán vodní vrstvou a vodíku do strukturálních dutin elektrodoých vrstev článků. Výsledkem toho je stabilizace systému a ustálení celkového výkonu článků na hodnotě pohybující se kolem 550mW. Tato hodnota se při dalším měření v tomto režimu již nemění. V tomto bodě došlo ke změně pracovního režimu na kyslíkový. V okamžiku kdy byl aplikován kyslíkový kryt, se začala postupně zvyšovat koncentrace kyslíku. Důsledkem toho byl postupný nárůst celkového výkon článků. K ustálení došlo na hodnotě kolem 650mW, v praxi tedy nárůst výkonu o 100mW. Následně byl kyslíkový kryt hermetizován lepicí páskou. V tlakovém režimu byl umocněn nárůst koncentrace kyslíku a především výkonu. V tomto případě se celkový výkon článku ustálil na hodnotě kolem 750mW, v praxi tedy nárůst výkonu o 200mW. Byla dosažena nejvyšší možná hodnota celkového výkonu daná provedením kyslíkového krytu, neboť ten umožňuje jen určitý nárůst koncentrace kyslíku. Po sejmutí krytu články razantně ztratily výkon. Po delší časové odmlce se ustálily na hodnotě 576mW. Tato hodnota je tedy nejvyšší dosažená hodnota na atmosférický režim a je stanovena jako referenční. Na obrázku 6.6 je srovnání maximálních hodnot celkového výkonu článků v jednotlivých pracovních režimech.



**Obrázek 6.6:** Navýšení výkonu v jednotlivých režimech

V kyslíkovém režimu výkon vzrostl o 13,6% oproti referenční hodnotě v atmosférickém režimu. V tlakovém režimu dokonce až o 30,9%. Základní myšlenka tedy byla potvrzena a lze říci, že se zvyšující se koncentrací kyslíku se zvyšuje výkon palivového článku, zároveň dochází ke zmenšování výkonových diferencí mezi jednotlivými

články. Celkové napětí článků bylo zvýšeno až o 0,7V, celkový proud produkovaný články vzrostl až o 12mA. Tato cesta zvýšení výkonu článků je v tomto případě velmi nenáročná a to jak po ekonomické stránce, tak po stránce realizační. Další směr, kterým by se mělo toto měření ubírat, spočívá především v měření navyšující se koncentrace kyslíku uvnitř kyslíkového krytu. Nejlépe pomocí oxymetru. Dále také na podmínkách panujících v tomto krytu jako je tlak, vlhkost a teplota. Bylo by tak možné detailněji zkoumat vliv tohoto faktoru na výkon článků a dojít tak k zajímavým výsledkům a rozšíření vědomostí o chování vodíkového polymerního článku typu PEM.

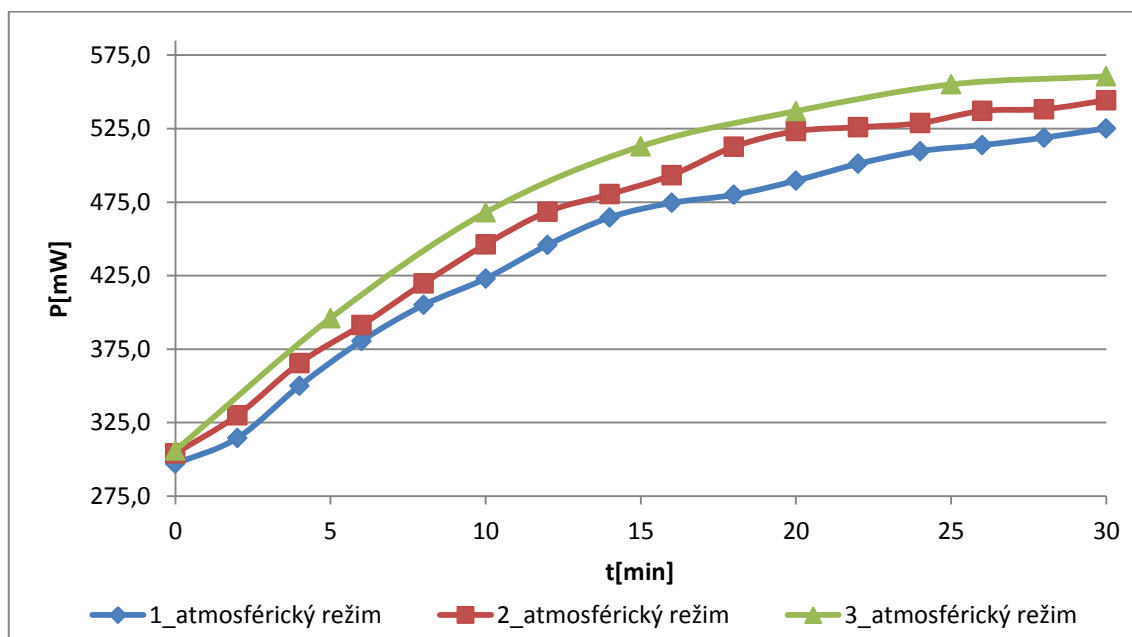
### **6.5 Vliv časové konstanty saturace membrána vodní vrstvou v závislosti na používání článku**

Polymerní článek PEM pro svoji správnou funkci potřebuje dostatečně navlhčenou polymerní membránu i její blízké okolí. Množství vody absorbované membránou tak zásadně ovlivňuje funkci celého článku, především s dopadem na jeho výkon. Je-li článek mimo provoz, membrána vysychá vlivem evaporace vody. Míra úbytku vody je tedy závislá na čase. Dále na stávajících podmínkách, okolního prostředí, neboť ty určují rychlost výparu vody. Jedná se především o teplotu vzduchu, relativní vlhkost a proudění vzduchu. Nicméně zásadní roli zde hraje čas. To znamená, že čím déle budou články mimo provoz, tím bude obsah vodní vrstvy menší. Z tohoto předpokladu vycházelo toto měření, které mělo za úkol určit vliv časové konstanty saturace membrán vodní vrstvou na výkon článku v závislosti na jeho používání. K saturaci membrán vodou dochází bezprostředně po uvedení článků do provozu, kdy probíhá tzv. nájezdový režim (kapitola 6.3.2). Byly provedeny tři měření sledující tento vliv, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.2. Je zde uveden časový odstup mezi provozem článků  $t_{mimo\_provoz}$ . Doba, po které byl článek schopen trvale stabilního chodu zátěže  $t_0$ , dále je uveden výkon v čase trvalého zatížení článků (v čase  $t_0$ )  $P_0$  a výkon po 30 minutách stabilního chodu trvale zatížených článků  $P_{30}$ . Pro porovnání jednotlivých měření je uveden čas  $t_{525}$ , kdy články dosahovaly výkonu 525mW od jejich uvedení do provozu.

Měření	$t_{\text{mimo\_provoz}}[\text{h}]$	$t_0[\text{min}]$	$P_0[\text{mW}]$	$P_{30}[\text{mW}]$	$t_{525}[\text{min}]$
1.	68	12	297	525	42
2.	24	10	304	544	30
3.	15	9	306	556	27

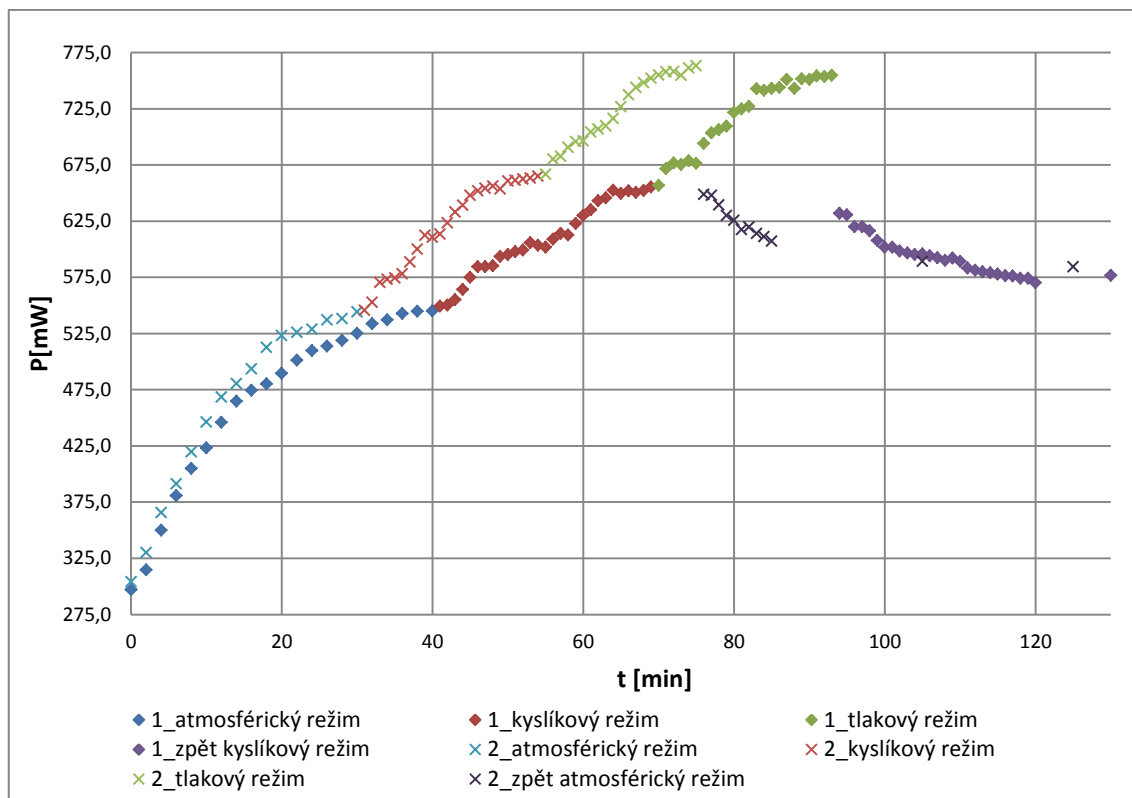
**Tabulka 6.2:** Naměřené hodnoty z jednotlivých měření

Z tabulky lze vyčíst, že rozdíl doby trvání nájezdového režimu  $t_0$  je o to větší čím je delší doba, po kterou byl článek mimo provoz. Články při měření s kratší mimoprovozní dobou už od počátku vykazovaly tvrdší charakteristiky v průběhu přechodových dějů a rychlejší výkonový nárůst po trvalém zatížení. Je to dáno tím, že články byly dobře saturované vodou, která se nestačila odpařit, a tak membrána byla už od počátku měření v dobré kondici. Hodnota  $t_{525}$  ukazuje časový rozdíl v dosažení daného výkonu mezi jednotlivými měřeními. Dochází tak k časovému posunutí výkonové křivky článku. To je graficky znázorněno na obrázku 6.7, kde jsou vidět křivky celkového výkonu článků po trvalém připojení zátěže v atmosférickém režimu.



**Obrázek 6.7:** Průběh celkového výkonu článků po trvalém zatížení pro různé doby trvání mimoprovozního režimu

Vliv časové konstanty saturace membrán vodní vrstvou v závislosti na používání článku je tedy zřejmý. Vychází z toho závěr, že čím déle bude trvat mimoprovozní stav článku, tím více bude polymerní membrána vysušená. Následkem toho bude delší nájezdový režim článků do optimálních výkonových hodnot a dojde tak celkovému časovému posunutí výsledného výkonového spektra článků. To lze vidět na obrázku 6.8.



**Obrázek 6.8:** Vliv časové konstanty saturace membrán vodní vrstvou na výkon článků v závislosti na jeho používání

Časová konstanta v závislosti na používání článku tedy neovlivňuje maximální výkonové hodnoty článku. Vliv konstanty se projeví především po spuštění článku a v časové závislosti růstu výkonu.

## 6.6 Vliv kvalitativních parametrů vody

Jako palivovou vodu v tomto systému palivových článků, lze použít pouze čistou destilovanou vodu. Tato voda časem mění své kvalitativní parametry v důsledku chemických, fyzikálních nebo biologických pochodů, a to především pH faktor a elektrolytickou konduktivitu. Zásadní vliv na tyto parametry vody má také její teplota. Následující měření by se mělo pokusit nalézt vliv těchto kvalitativních parametrů na výkon článku. Na obrázku 6.9 je vidět přístrojová technika na měření kvalitativních parametrů vody.



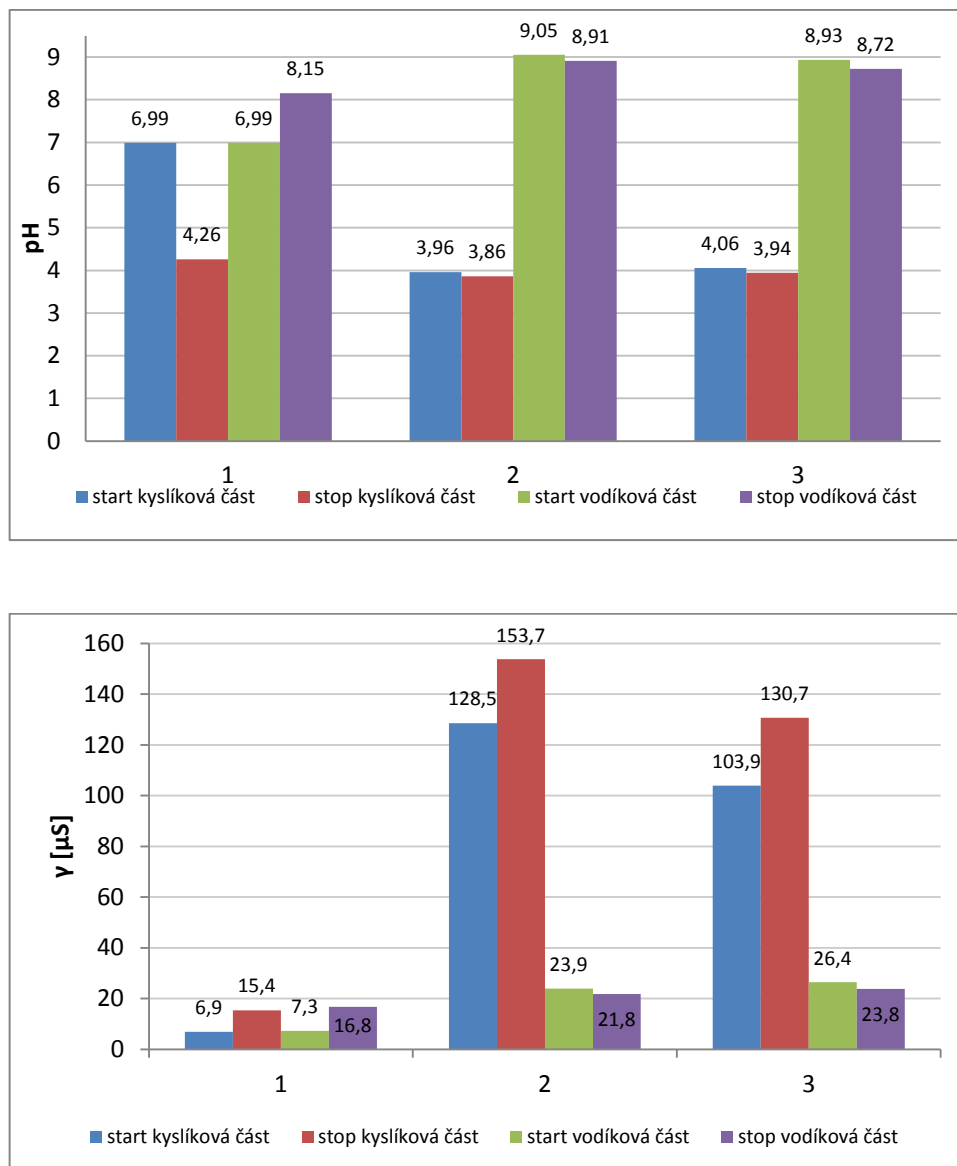
Obrázek 6.9: Použité měřicí přístroje, pH metr a konduktometr

Vzorky byly odebírány ze zásobníku palivové vody (kyslíková část) a zvlhčovače vodíku (vodíková část). Před měřením číslo 1 byla provedena výměna palivové vody za novou. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.3.

pH faktor		1	2	3	konduktivita $\gamma$ [ $\mu\text{S}/\text{m}$ ]		1	2	3
kyslíková část	Start	6,99	3,96	4,06	kyslíková část	Start	6,9	128,5	103,9
	Stop	4,26	3,86	3,94		Stop	15,4	153,7	130,7
vodíková část	Start	6,99	9,05	8,93	vodíková část	Start	7,3	23,9	26,4
	Stop	8,15	8,91	8,72		Stop	16,8	21,8	23,8
kyslíková část	Teplota palivové vody [ $^{\circ}\text{C}$ ]				vodíková část	Teplota palivové vody [ $^{\circ}\text{C}$ ]			
	Start	23,8	26,1	25,9		Start	23,8	26,1	25,9
	Stop	30,8	34,4	32,7		Stop	27,5	30,8	29,1

**Tabulka 6.3:** Naměřené hodnoty pH, konduktivity a teploty palivové vody před a po provedení jednotlivých měření na palivových člancích

Z hodnot je patrné, že voda již po prvním měření podstatně změnila své parametry a došlo k rozdělení na vodu kyselou (kyslíková část) a zásaditou (vodíková část). Tato diference ani časem nezanikla. Nelze tak aplikovat myšlenku na rekombinaci disociátů klasické autoprotolytické reakce. Tento děj zatím zůstává nevysvětlen. Ve 2. a 3. měření si voda zachovala hodnoty téměř stejné, s tím rozdílem, že po provedení měření, byla diference hodnot pH mezi kyslíkovou a vodíkovou částí větší. Ke změně teploty palivové vody docházelo vlivem ohřevu elektrolyzáru, jehož provozní teplota rostla. Na obrázku 6.10 je měnící se pH a konduktivita, před a po měření v kyslíkové i vodíkové části.



**Obrázek 6.10:** Hodnoty pH a elektrolytické konduktivity palivové vody

Vliv těchto změn však nijak nezměnil výkon článků. Nebyla nalezena žádná přímá měřitelná souvislost s výkonem a tak lze říci, že v tomto případě zkoumané kvalitativní parametry palivové vody nemají žádný větší měřitelný vliv na výkon tohoto systému palivových článků. Je možné, že po důkladnějším a trvalejším zkoumání by se mohl jistý vliv projevit a dojít tak k souvislosti mezi výkonem článku a kvalitativními parametry palivové vody. Určité experimentální testy naznačují, že zvyšující se disproporce pH a vodivosti na obou stranách membrány může způsobovat nepředvídatelné snížení výkonu jednotlivých článků. Nicméně to bude vyžadovat další měření a úpravy systému například pro kontinuální odběr vzorků palivové vody při vlastním měření.

## 7 Závěr

Součástí práce bylo provést zevrubnou rešerši nízkoteplotních palivových článků s tuhým polymerním elektrolytem se zaměřením na problematiku jejich výkonnosti a možností jejího zvýšení. Bylo nutné stanovit základní faktory ovlivňující jejich výkonnost. Patří mezi ně zejména provozní teplota a tlak palivového článku, složení a koncentrace paliva či životnost článku. V této práci se však větší pozornosti dostalo na vliv zvýšení parciální koncentrace kyslíku na oxidační elektrodě článku. Speciálně pro měření vlivu tohoto faktoru byl zkonstruován separační kyslíkový kryt, který umožní navýšení parciální koncentrace kyslíku v bezprostřední blízkosti článku. Byla provedena řada měření, která prokázala značný vliv tohoto řešení na výkonnost článku. Po aplikaci kyslíkového krytu a náležitému utěsnění článek po čase produkoval výkon až o 30% větší než v běžném atmosférickém režimu využívající pro svoji funkci kyslík z okolního vzduchu. Tato cesta zvýšení výkonu článků je v tomto případě velmi nenáročná a to jak po ekonomické stránce, tak po stránce realizační. Dalším faktorem, který byl v této práci zkoumán, je vliv časové konstanty saturace membrán vodní vrstvou v závislosti na používání článku. Velmi důležitým prvkem článku je polymerní membrána, zaručující transport kationtů vodíku z anody na katodu. Pro svoji správnou funkci vyžaduje dostatečné zaplavení vodou. V okamžiku kdy je článek mimo provoz, membrána vysychá. Cílem měření bylo stanovit, jak se tato provozní pauza projeví na výkonnosti článku. Měřením bylo ověřeno, že časová konstanta v závislosti na používání článku se projeví především po spuštění článku a v časové závislosti růstu výkonu. Maximální výkonové hodnoty článku však nijak zásadně neovlivňuje. Poslední blíže zkoumaný faktor byl vliv kvalitativních parametrů palivové vody na výkon článku, zejména pH, elektrolytická konduktivita a teplota. Palivová voda je zde využívána pro výrobu vodíku elektrolyzérem a její parametry se časem mění vlivem různých biologických či chemických pochodů. Před měřením byla voda vyměněna. Vzorky byly odebírány ze zásobníku palivové vody (kyslíková část) a zvlhčovače vodíku (vodíková část). Již po prvním měření palivová voda podstatně změnila své parametry a došlo k rozdělení na vodu kyselou (kyslíková část) a zásaditou (vodíková část). Tato diference ani časem nezanikla. Nelze tak aplikovat myšlenku na rekombinaci disociátů klasické autoprotolytické reakce. Tento děj zatím zůstává nevysvětlen. Vliv těchto změn však nijak nezměnil výkon článků. Nebyla nalezena žádná přímá měřitelná souvislost

s výkonem a tak lze říci, že v tomto případě zkoumané kvalitativní parametry palivové vody nemají žádný větší měřitelný vliv na výkon tohoto systému palivových článků. Palivový článek s polymerním elektrolytem představuje velmi jednoduché zařízení s vysokou účinností přeměny energie a čistým provozem, které si však klade vysoké požadavky na materiály, zejména na polymerní membránu a katalytickou vrstvu podporující elektrochemickou reakci. Vývoj nových materiálů v této oblasti, zejména nahrazení platiny jako katalyzátoru, by mohl články přenést do popředí komerční sféry. V současné době probíhá řada výzkumů a vše je tedy otázkou času.



## Použitá literatura

- [1] HOOGERS, Gregor. *Fuel Cell Technology Handbook*. USA: CRC PRESS, 2003. ISBN 0-8493-0877-1
- [2] BARATH, Peter. *PALIVOVÉ ČLÁNKY H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> S ANEXOVOU A BIPOLÁRNÍ MEMBRÁNOU*, Doktorská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007. Dostupné z: [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=10292](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=10292)
- [3] LARMINIE, James, DICKS, Andrew. *Fuel Cell Systems Explained*. Second Edition. Anglie: John Wiley & Sons Ltd, 2003. ISBN 0-470-84857-X
- [4] *Fuel Cell Technologies Program: Fuel Cells*. [online]. USA: The Department of Energy, Aktualizace 11/19/2010, [cit. 2012-02-26]. Dostupné z: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/index.html>
- [5] *Nedstack Fuel Cell Technology*. [online]. Nizozemsko: Nedstack, [cit. 2012-02-27]. Dostupné z: <http://www.nedstack.com/technology/fuel-cell-principle>
- [6] *Fuel Cell Handbook*. USA, Virginia: EG&G Technical Services, Inc., 2004. Dostupné z: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/fuelcells/seca/pubs/fchandbook7.pdf>
- [7] MENCH, Matthew. *Fuel Cell Engines*. USA, New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2008. ISBN 978-0-471-68958-4
- [8] PORŠ, Zdeněk: *Palivové články*, Řež: Ústav jaderného výzkumu Řež a.s., 2002. Dostupné z: <http://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>
- [9] ABE, A, DUNCAN, R, DUŠEK, K. *Advances in Polymer Science*. Německo: Springer, 2008. e-ISBN 978-3-540-69757-2. Dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/45626363/Fuel-Cells-I-28Advances-in-Polymer-Science-Volume-215-29-7E2008-7E-1>
- [10] SHARON, T, ZALBOWITZ, M. *Fuel Cells – Green Power*. USA, Nové Mexiko: Los Alamos National Laboratory. Dostupné z: <http://www.lanl.gov/orgs/mpa/mpa11/Green%20Power.pdf>

- [11] NOVÁK, Vítězslav. *Výzkum pokročilých elektrodových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2002. ISBN 80-214-2105-3
- [12] LISTER, S, MCLEAN, G. *PEM fuel cell electrodes*. Kanada: Angstrom Power Inc., 2003. Dostupné z: <http://www.engr.uconn.edu/~jmfent/electrode%20review.pdf>
- [13] GROLIK, Benno, KOPP Joachim. *Fuel Cells*. 2003. Dostupné z: <http://home.fnal.gov/~jkopp/tum/pdf/F/brz.pdf>
- [14] PÉREZ-PAGE, M, PÉREZ-HERRANZ, V. *Effect of the Operation and Humidification Temperatures on the Performance of a Pem Fuel Cell Stack on Dead-End Mode*. Španělsko: International Journal of Electrochemical Science, 2011. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol6/6020492.pdf>
- [15] HORÁK, B, KOZIOREK, J. *Studie pohonu mobilního prostředku s palivovým článkem*. Ostrava: VŠB – Technická Univerzita Ostrava, 2005. Dostupné z: <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/5064.pdf>

## Seznam obrázků

<b>OBRÁZEK 2.1:</b> DR. FRANCIS BACON SE SVÝM 6kW ZAŘÍZENÍM V ROCE 1959[1] .....	14
<b>OBRÁZEK 2.2:</b> OBECNÝ PRINCIP PALIVOVÉHO ČLÁNKU RŮZNÉHO TYPU[9, VLASTNÍ ÚPRAVA].....	15
<b>OBRÁZEK 3.1:</b> PRINCIP ČINNOSTI PALIVOVÉHO ČLÁNKU S POLYMERNÍM ELEKTROLYTEM [5] .....	20
<b>OBRÁZEK 3.2:</b> ZÁKLADNÍ KOMPONENTY PALIVOVÉHO ČLÁNKU S POLYMERNÍM ELEKTROLYTEM [5] .....	20
<b>OBRÁZEK 3.3:</b> STRUKTURNÍ VZOREC MEMBRÁNY NAFION [2] .....	21
<b>OBRÁZEK 3.4:</b> MODEL STRUKTURY NAFION S DETAIEM NA IONTOVÉ SHLUKY [2] .....	22
<b>OBRÁZEK 3.5:</b> ZÁVISLOST STRUKTURY MEMBRÁNY NA OBSAHU VODY [9] .....	22
<b>OBRÁZEK 3.6:</b> ZNÁZORNĚNÍ ENERGETICKÉHO PRŮBĚHU NEKATALYZOVANÉ (VLEVO) A KATALYZOVANÉ REAKCE (VPRAVO) [11] .....	24
<b>OBRÁZEK 3.7:</b> MEA STRUKTURA, UKÁZKA TRANSPORTU PLYNU, ELEKTRONŮ A PROTONŮ V JEDNOTLIVÝCH VRSTVÁCH [12].	25
<b>OBRÁZEK 3.8:</b> RŮZNÉ DRUHY KANÁLKŮ BIPOLÁRNÍCH DESEK PRO ROZVOD PLYNŮ [7] .....	26
<b>OBRÁZEK 3.9:</b> FUNKČNÍHO SPOJENÍ JEDNOTLIVÝCH KOMPONENTŮ PALIVOVÉHO ČLÁNKU PEM S DETAIEM NA VRSTVY ELEKTROD [2] .....	27
<b>OBRÁZEK 3.10:</b> POHYB VODY V PALIVOVÉM ČLÁNKU [3].....	28
<b>OBRÁZEK 4.1:</b> VSTUPY A VÝSTUPY PALIVOVÉHO ČLÁNKU [3] .....	29
<b>OBRÁZEK 4.2:</b> V-A (POLARIZAČNÍ) CHARAKTERISTIKA PALIVOVÉHO ČLÁNKU [6] .....	32
<b>OBRÁZEK 5.1:</b> V-A CHARAKTERISTIKA ČLÁNKU PRO RŮZNÉ PROVOZNÍ TEPLoty [14].....	37
<b>OBRÁZEK 5.2:</b> VLIV PROVOZNÍCH TEPLot PALIVOVÉHO ČLÁNKU A ZVLHČOVACÍCH TEPLot PLYNŮ [14] .....	37
<b>OBRÁZEK 5.3:</b> VLIV PROVOZNÍHO TLAKU PLYNŮ NA VÝKON ČLÁNKU [15] .....	38
<b>OBRÁZEK 5.4:</b> VLIV OKYSLIČOVADLA NA VÝKON PALIVOVÉHO ČLÁNKU [13].....	39
<b>OBRÁZEK 5.5:</b> VLIV RELATIVNÍ VLHKOSTI VODY V PLYNNÉM STAVU NA ABSORPCI VODY (VLEVO), ZÁVISLOST TEPLoty A RELATIVNÍ VLHKOSTI NA IONTOVÉ VODIVOSTI MEMBRÁNY (VPRAVO) [7] .....	41
<b>OBRÁZEK 5.6:</b> ZÁVISLOST VÝKONU NA PROUDOVÉ HUSTOTĚ [6] .....	42
<b>OBRÁZEK 6.1:</b> PŘÍSTROJOVÝ KOMPLEX STAXX EXHIBITION 3050 OD FIRMY H-TEC .....	43
<b>OBRÁZEK 6.2:</b> ZÁTĚŽOVÝ KOMPLEX STAXX DRIVE 3055 OD FIRMY H-TEC.....	44
<b>OBRÁZEK 6.3:</b> REALIZACE KYSLÍKOVÉHO KRYTU .....	45
<b>OBRÁZEK 6.4:</b> APLIKACE KYSLÍKOVÉHO KRYTU. (POZN. BATERIE NA OBRÁZKU SLOUŽÍ JEN JAKO HMOTNOSTNÍ ZÁTĚŽ PRO LEPŠÍ PLYNOTĚSNOST NA VSTUPU KYSLÍKU DO GUMOVÉ HADIČKY) .....	46
<b>OBRÁZEK 6.5:</b> CELKOVÝ VÝKON PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ V JEDNOTLIVÝCH REŽIMECH .....	48
<b>OBRÁZEK 6.6:</b> NAVÝŠENÍ VÝKONU V JEDNOTLIVÝCH REŽIMECH .....	49
<b>OBRÁZEK 6.7:</b> PRŮBĚH CELKOVÉHO VÝKONU ČLÁNKŮ PO TRVALÉM ZATÍŽENÍ PRO RŮZNÉ DOBY TRVÁNÍ MIMOPROVOZNÍHO REŽIMU .....	51
<b>OBRÁZEK 6.8:</b> VLIV ČASOVÉ KONSTANTY SATURACE MEMBRÁN VODNÍ VRSTVOU NA VÝKON ČLÁNKŮ V ZÁVISLOSTI NA JEHO POUŽÍVÁNÍ .....	52
<b>OBRÁZEK 6.9:</b> POUŽITÉ MĚŘICÍ PŘÍSTROJE, PH METR A KONDUKTOMETR.....	53
<b>OBRÁZEK 6.10:</b> HODNOTY PH A ELEKTROLYTICKÉ KONDUKTIVITY PALIVOVÉ VODY .....	54

## Seznam tabulek

<b>TABULKA 2.1:</b> DRUHY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ A JEJICH ZÁKLADNÍ PARAMETRY [2,7] .....	18
<b>TABULKA 4.1:</b> HODNOTY $\Delta G_F$ REAKCE (4.2) PŘI RŮZNÉ TEPLotĚ A TLAKU 101,325kPa [3] .....	30
<b>TABULKA 4.2:</b> MAXIMÁLNÍ TEORETICKÁ ÚČINNOST PŘI RŮZNÉ PROVOZNÍ TEPLotĚ [3] .....	33
<b>TABULKA 5.1:</b> IONTOVÁ VODIVOST ZÁVISLÁ NA ABSORPCI VODY [7] .....	41
<b>TABULKA 6.1:</b> SEZNAM MĚŘICÍCH PŘÍSTROJŮ .....	44
<b>TABULKA 6.2:</b> NAMĚŘENÉ HODNOTY Z JEDNOTLIVÝCH MĚŘENÍ.....	51
<b>TABULKA 6.3:</b> NAMĚŘENÉ HODNOTY PH, KONDUKTIVITY A TEPLoty PALIVOVÉ VODY PŘED A PO PROVEDENÍ JEDNOTLIVÝCH MĚŘENÍ NA PALIVOVÝCH ČLÁNCÍCH .....	53