

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

**Degradace komponent vodíkových palivových  
článků typu PEM**  
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Barbora Zýková**

*Přírodovědná studia, Fyzika se zaměřením na vzdělávání*

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

**Plzeň, 2016**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

V Plzni, 30. června 2016

.....  
vlastnoruční podpis

## **Poděkování**

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu bakalářské práce, PhDr. Martinu Tomáši, Ph.D., za odborné vedení, vstřícnost při konzultacích a trpělivost. Dále bych ráda poděkovala Ing. Pavlu Novotnému za poskytnutí grafů MEA post mortem. Poděkování rovněž patří mé rodině za cenné rady a pomoc s formální stránkou bakalářské práce.

DEGRADACE KOMPONENT VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH  
ČLÁNKŮ TYPU PEM.

**OBSAH**

1	ÚVOD.....	2
2	OBNOVITELNÉ ZDROJE ENERGIE.....	3
3	PALIVOVÉ ČLÁNKY S PROTONOVĚ VODIVOU MEMBRÁNOU.....	8
3.1	KOMPONENTY VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ TYPU PEM.....	19
3.1.1	Bipolární desky.....	19
3.1.2	Difúzní vrstvy.....	21
3.1.3	Katalytické vrstvy.....	24
3.1.4	Polymerní membrána.....	26
3.2	DEGRADAČNÍ MECHANISMY.....	28
3.2.1	Koroze bipolárních desek.....	28
3.2.2	Chemická degradace difúzních vrstev.....	29
3.2.3	Otrava katalytické vrstvy oxidem uhelnatým.....	31
3.2.4	Mechanická, chemická a teplotní degradace membrány.....	32
4	FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI MEA.....	36
5	VLASTNOSTI DEGRADOVANÝCH MEA.....	41
5.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	41
5.2	MEA PAXITECH POST-MORTEM.....	42
5.3	ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	44
5.3.1	Ekvivalentní obvody.....	45
5.4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....	47
5.5	DISKUZE.....	55
	ZÁVĚR.....	I
	RESUMÉ.....	II
	SUMMARY.....	III
	SEZNAM LITERATURY.....	IV

## 1 ÚVOD

Cílem této práce je teoretický a experimentální příspěvek k problematice degradace komponent vodíkových palivových článků, který bude respektovat rozdíl mezi umělou degradací a degradačními procesy během provozu palivového článku. Degradace komponent palivových článků, zejména membrány, je velmi aktuální problém. Palivové články založené na polymerní membráně se totiž zdají být nejuhodnějšími palivovými články pro mobilní aplikace, avšak i nejlepší membrány zatím nejsou dostatečně odolné a podléhají degradaci. Vliv sloučenin, které mohou v článku během jeho činnosti vzniknout, je znám, není však dosud zcela přesně kvantifikován. Podrobné studium tohoto problému je tedy nutné pro další komercializaci a vývoj palivových článků.

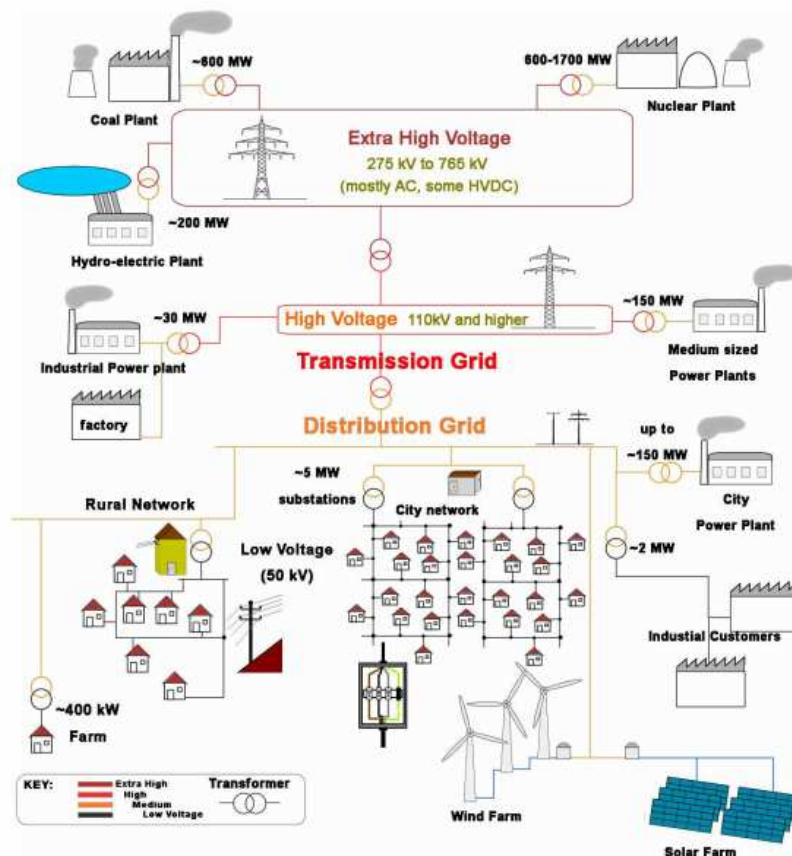
Práce se zabývá degradací MEA roztoky peroxidu vodíku a kyseliny sírové. V teoretické části práce jsou probrány procesy probíhající v palivovém článku a jsou podrobně popsány komponenty. Dále jsou vysvětleny jednotlivé degradační mechanismy, které mohou nastat. Je zde také stručná historie a některé probíhající či již uskutečněné projekty, jako jsou soběstačná budova či český TriHyBus. Větší pozornost je věnována komponentě MEA, její fyzikální vlastnosti jsou rozebrány ve čtvrté kapitole.

V experimentální části práce je rozebrán postup přípravy vzorků a celého měření z důvodu reprodukovatelnosti. Je zde popsána metoda měření pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie a takzvané ekvivalentní okruhy, které se využívají k interpretaci získaných dat. Je také vysvětlen pojem post mortem, který se využívá pro označení referenčního vzorku, který prošel zatížením odpovídajícím reálnému provozu palivového článku. V závěru této kapitoly jsou výsledky realizovaného měření a jejich interpretace.

## 2 OBNOVITELNÉ ZDROJE ENERGIE

V současné době můžeme pozorovat podporu výzkumu alternativních zdrojů elektrické energie. Jedním z hlavních důvodů je tendence ke snižování emisí, které negativně působí na lidské zdraví. Standardní zdroje elektrické energie využívají fosilních paliv, které během spalování uvolňují mnoho nebezpečných látek. Stabilita rozvodné elektrické sítě České republiky je z velké části zajišťována právě tepelnými elektrárnami. Druhým nejdůležitějším zdrojem jsou elektrárny jaderné. Tento typ elektrárny během činnosti neprodukuje emise žádné. Nicméně je nutné vytvořit úložiště pro vyhořelé jaderné palivo, které bude potřeba bezpečně uskladnit po mnoho tisíc let. Tento problém je již v dnešní době technicky řešitelný, a proto lze pokládat jadernou energetiku za velmi perspektivní. Pokud odhlédneme od politicky motivovaných rozhodnutí, které vedly například v Německu k odklonu od jaderné energetiky, v budoucnu bude centrální výroba elektrické energie pravděpodobně soustředěna právě do jaderných elektráren.

Výroba elektrické energie postupně přechází z modelu centrální výroby do decentralizované verze, kdy poptávka po elektrické energii je uspokojována mnoha lokálními zdroji. Velké průmyslové podniky a energeticky náročné výroby stále spoléhají na místní elektrárny, ale v oblasti privátních domů či malých firem můžeme pozorovat zájem o snížení nákladů výrobou vlastní elektrické energie z obnovitelných zdrojů. Velmi rozšířené jsou solární či větrné elektrárny



Obr. 1 – Rozvodná elektrická síť ČR v současné době [1]

Vhodným spojením několika typů těchto zdrojů lze vytvořit energeticky soběstačnou budovu - například rodinný dům. Významnějšímu rozšíření zatím brání vysoké vstupní náklady a omezená životnost jednotlivých komponent. V budoucnu však

můžeme očekávat výrazný nárůst počtu těchto zařízení. Cena komponent bude totiž jistě klesat s tím, jak budou vyráběny ve větších počtech a po procesu komercializace aplikačních výstupů současného výzkumu. Motivací bude i možnost nezávislé výroby elektrické energie bez vazby na dodavatele (obvykle nadnárodní firmu).

V modelu decentralizované výroby elektrické energie hrají vodíkové technologie důležitou roli. Klasická představa soběstačné budovy spojuje malou solární elektrárnu s elektrolyzérem, vodíkovým palivovým článkem a baterií. V této kombinaci dochází k výrobě elektrické energie pomocí solárních panelů. Elektrická energie je buď přímo využita pro pokrytí spotřeby, anebo je použita k výrobě vodíku elektrolyzérem v případě, že spotřeba je již plně pokryta. Uložený vodík je následně skladován do doby, kdy spotřeba vzrůstá, a následně je využit ve vodíkovém palivovém článku k uspokojení aktuální poptávky. Systém pochopitelně vyžaduje pokročilé systémové řízení, které inteligentně řídí činnost jednotlivých komponent. Baterie funguje jako záložní řešení pro silné výkyvy ve spotřebě. Její výhodou je možnost okamžitého dodání požadované elektrické energie do systému. V případě vodíkového palivového článku nemusí být nástup do plného výkonu zcela bezprostřední a může docházet k drobným zpožděním. Okamžitá vysoká zátěž navíc ovlivňuje životnost palivového článku.

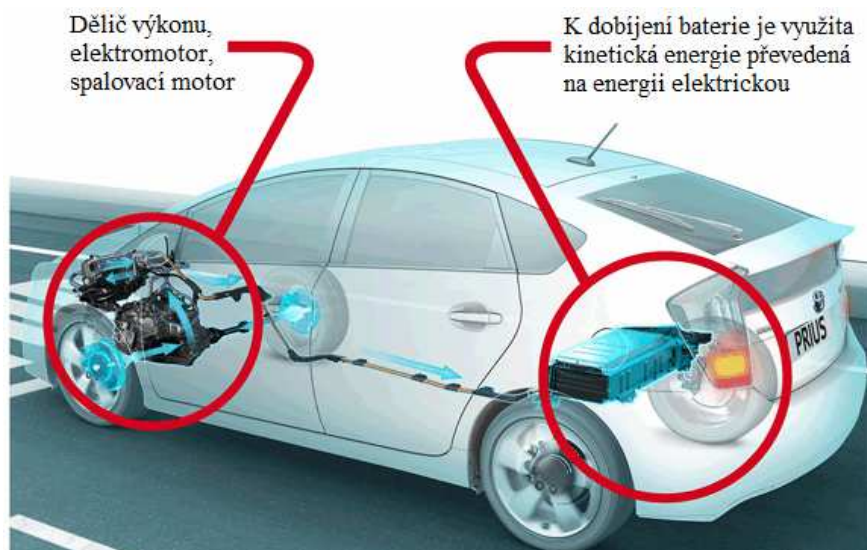


Obr. 2 – Řez soběstačnou budovou; kde lze vidět: 1) podzemní zásobník  $H_2$ , 2) elektrolyzér (výrobek vodíku), 3) palivový článek (převod  $H_2$  na el. energii a teplo), 4) fotovoltaické panely na střeše a stěnách, 5) ohřev teplé vody a systém vytápění, 6) zásobník tepelné energie [2]

Popsaná koncepce není omezena na lokální použití v soběstačných budovách. Je možné systém posunout do rozměrů, kdy pomocí elektrolyzérů je vyráběn vodík k vyrovnání fluktuací solárních elektráren vysokých výkonů. Tyto neodstranitelné nestability ve výrobě elektrické energie zatěžují elektrickou rozvodnou síť a v nevhodných podmínkách mohou způsobit kolaps sítě, pro který se vžil termín *blackout*. Další výhodou je možnost transportu vodíku do místa, kde není aktuální spotřeba pokryta, což v případě vyrobené elektrické energie ze zřejmých důvodů nelze. Možnost odloženého využití vyrobené elektrické energie formou skladování vodíku ukazuje, že vodík spíše než klasické palivo funguje jako nosič energie.



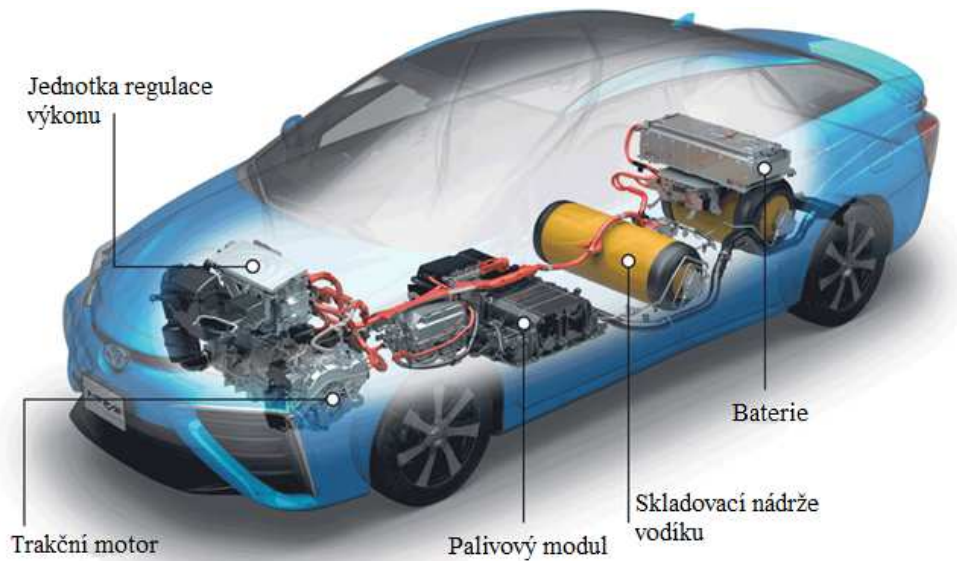
Vodíkové technologie již zasáhly i do automobilového průmyslu. V porovnání se spalovacím motorem můžeme mluvit o plnohodnotné alternativě. Motivací pro vývoj těchto zařízení je omezení spotřeby fosilních paliv v dopravě a snížení emisí dopravních prostředků. Přestože v porovnání s ostatními zdroji emisí tvoří běžné automobily pouze marginální skupinu, věnuje se vodíkovým palivovým článkům v automobilovém průmyslu značná pozornost. Vývoj vozidel poháněných elektromotorem započal tzv. hybridními automobily, kde dochází ke spojení spalovacího motoru a elektromotorem.



Obr. 3 – Schéma pohonu hybridního vozu Toyota Prius [3]

Dalším krokem pak byla výroba automobilu s elektromotorem, který je poháněn elektrickou energií z baterie. Limitujícím faktorem je v tomto případě dojezd automobilu a rychlost dobíjení baterie. I současné špičkové nabíjecí systémy nemohou v rychlosti konkurovat prostému natankování nádrže palivem. Tento problém by bylo možné obejít výměnou baterie za nabitou. Takový postup ale klade značné nároky na distribuci baterií, v případě nekompatibility baterií jednotlivých automobilových modelů i na skladovací kapacity.

Oproti bateriím je využití vodíkových palivových článků výhodné z toho důvodu, že natankování nádrže vodíkem je časově srovnatelné s tankováním klasického benzínu či nafty. Na rozdíl od spalovacího motoru poskytuje palivový článek maximální výkon téměř okamžitě, jízdní vlastnosti těchto automobilů jsou skutečně pozoruhodné. Dojezd automobilů je opět srovnatelný (mírně nižší) s dojezdem automobilu se spalovacím motorem a plnou nádrží. Nádrž s vodíkem je možné zkonstruovat tak, aby mohla být využívána zcela bezpečně. Testy navíc ukazují, že kapalné palivo může být daleko nebezpečnější v případě požáru. Při porušení nádrže s vodíkem dojde k úniku plynu do ovzduší během řádově vteřin. Konstrukce nádrží je řešena s ohledem na řízenou deformaci v případě poškození. Plyn tak při porušení nádrže unikne do bezpečného prostoru. I v případě okamžitého zapálení plynu dojde k rychlému vyhoření vodíku bezpečným směrem.



Obr. 4 – Schéma pohonu Toyota Mirai, prvního vozu dostupném na volném trhu využívajícím vodíkové palivové články [4]

Nevýhodou vodíkových palivových článků v automobilovém průmyslu je nedostatečná síť čerpacích stanic. V České republice funguje zatím pouze jediná čerpací stanice v Neratovicích, která není otevřena široké veřejnosti. Slouží k tankování autobusů, které v Neratovicích zajišťují veřejnou dopravu.

Situace není o mnoho lepší ani v sousedním Německu, kde pozorujeme silný entuziasmus k vodíkovým technologiím.



Obr. 5 – Současný stav vodíkových čerpacích stanic v Německu [5]

Distribuce vodíku je tedy přetrvávajícím zásadním problémem, který brání dalšímu rozšíření vodíkových technologií. Situace ukazuje na potřebu rychlého řešení, protože vodík jako nosič energie nabývá na významu. Například jaderné reaktory 4. generace vyrábí vodík jako odpadní produkt pomocí vysokoteplotní elektrolýzy. Při dalším rozšíření tohoto typu reaktoru se nabízí otázka, jak efektivně využít vodík v dalších aplikacích. Odpověď bude úzce souviset s distribuční sítí, která umožní vyrobený vodík spotřebovat.

Principiální nevýhodou palivových článků je nutnost zásobovat katodovou část vzduchem z okolí. Katalytická vrstva na katodové straně je silně namáhána a vzduch z okolí automobilu je kontaminován nečistotami, které mohou vrstvu znehodnotit. Především oxid uhelnatý patří mezi látky, které způsobují tzv. otravu katalytické vrstvy. Před vlastní vrstvou se tak musí vkládat filtry, které snižují celkovou účinnost palivového článku. Protože jsou automobily běžně používány i během zimního období, je třeba z palivového článku odstranit vzniklou vodu. Po ukončení činnosti musí být článek vysušen, jinak by došlo k tvorbě ledových krystalů, které by narušily strukturu membrány.

Vývoj vodíkových technologií tedy ukazuje na několik zásadních témat, která je třeba vyřešit. Z pohledu vodíkových palivových článků je třeba posunout současné výsledky směrem, který zvýší životnost, spolehlivost a efektivnost palivových článků. Z výše uvedeného popisu současné situace je zřejmé, že vodíkové palivové články patří mezi vysoce perspektivní zařízení.

### 3 PALIVOVÉ ČLÁNKY S PROTONOVĚ VODIVOU MEMBRÁNOU

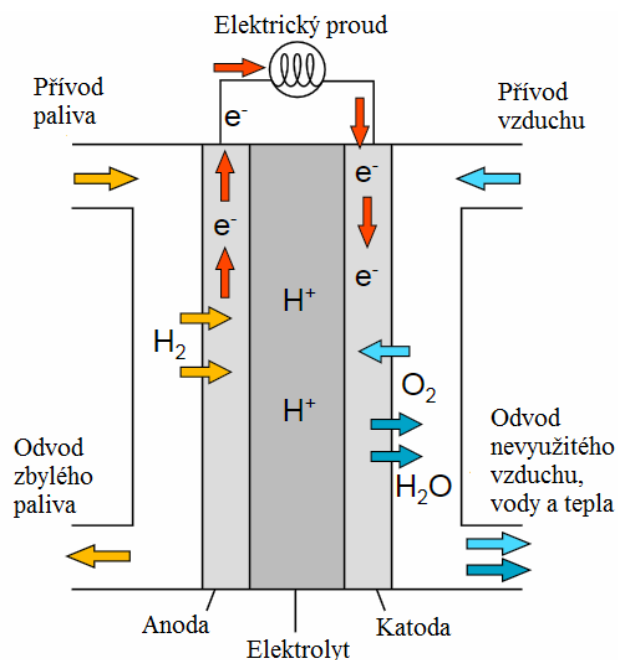
#### Základní princip palivového článku

Palivové články jsou zdrojem elektrochemické energie. Pomocí elektrochemických procesů v nich dochází k přímé přeměně chemické energie paliva na energii elektrickou, respektive na stejnosměrný elektrický proud. V případě palivových článků typu PEM, kterými se v této práci budeme zabývat podrobněji, je palivem vodík  $H_2$  a oxidantem kyslík  $O_2$ .

Proudovými kanály na bipolární desce (BP; Bipolar Plate) jsou do palivového článku přiváděny aktivní materiály, palivo a oxidant. V článku jsou plynule rozváděny na elektrody, které se skládají z jímače volných elektronů (bývají součástí membránového elektrodového uspořádání MEA), respektive z difúzní vrstvy (GDL; Gas Diffusion Layer), která má zajistit rovnoměrnost šíření plynů ke katalytické vrstvě či odvod produktů reakce od katalytické vrstvy. Prostřednictvím elektrod je napájen vnější elektrický obvod připojený k zátěži [6].

Anodovou a katodovou část odděluje elektrolyt. U nízkoteplotních palivových článků je elektrolyt tvořen polymerní elektrolytickou membránou (nazývána také „iontoměničová“), která slouží jako přenašeč iontů a zároveň jako zábrana pro elektrony.

Základní princip palivového článku je vysvětlen na následujícím obrázku, ve kterém jsou schematicky znázorněny i toky jednotlivých reaktantů a produktů reakcí.

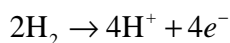


Obr. 6 – Diagram základního principu palivového článku typu PEM [7]

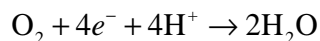
Přiváděné palivo  $H_2$  na anodě oxiduje za vzniku iontů vodíku  $H^+$  a elektronů  $e^-$ . Elektrony jsou poté jímány elektrodou (anoda) a jsou přivedeny vnějším obvodem na druhou elektrodu (katoda). Ionty  $H^+$  putují od elektrody (anody) elektrolytem k druhé elektrodě (katodě). Na katodu je přiváděn kyslík  $O_2$ , který reaguje společně s ionty  $H^+$  a elektrony  $e^-$  za vzniku vody  $H_2O$ . Voda je pak z palivového článku odváděna.

Tento obecný a zjednodušený popis lze vyjádřit prostřednictvím následujících chemických reakcí [6, 8], ke kterým u článku PEMFC dochází.

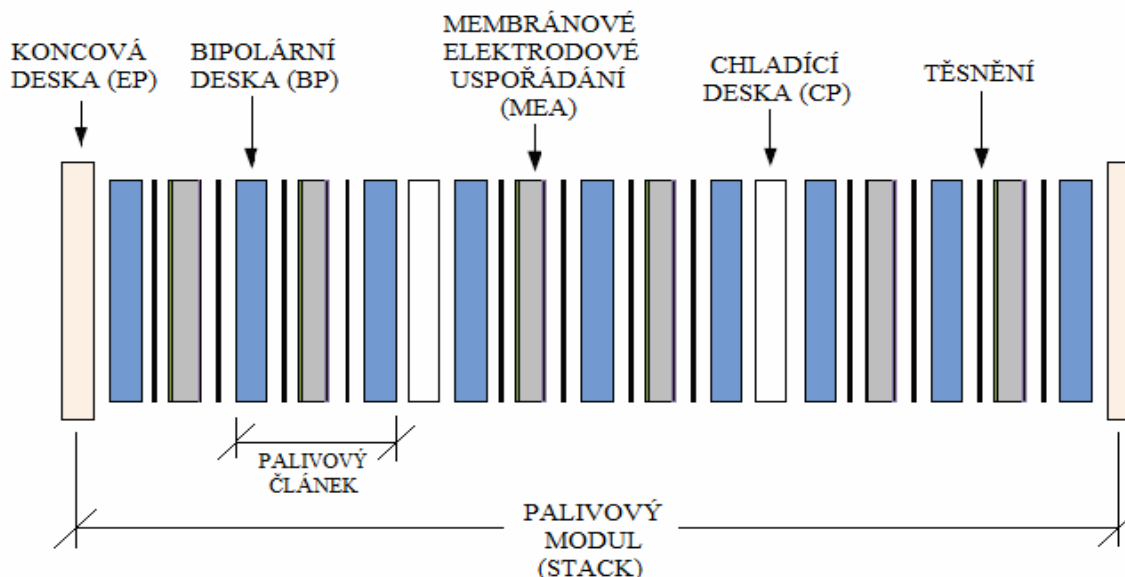
Reakce na anodě:



Reakce na katodě:



Palivový modul (stack), se skládá z palivových článků (FC; Fuel Cell) zapojených do série. Mezi palivové články jsou ještě vloženy chladicí desky (CP; Cooling Plate), které umožňují proudění chladicího média. Palivový modul je z každé strany ohraničen koncovou deskou (EP; End Plate), ty plní funkci mechanickou, drží jednotlivé palivové články pohromadě. Takovéto řazení do palivového modulu je možné vidět na následujícím obrázku.



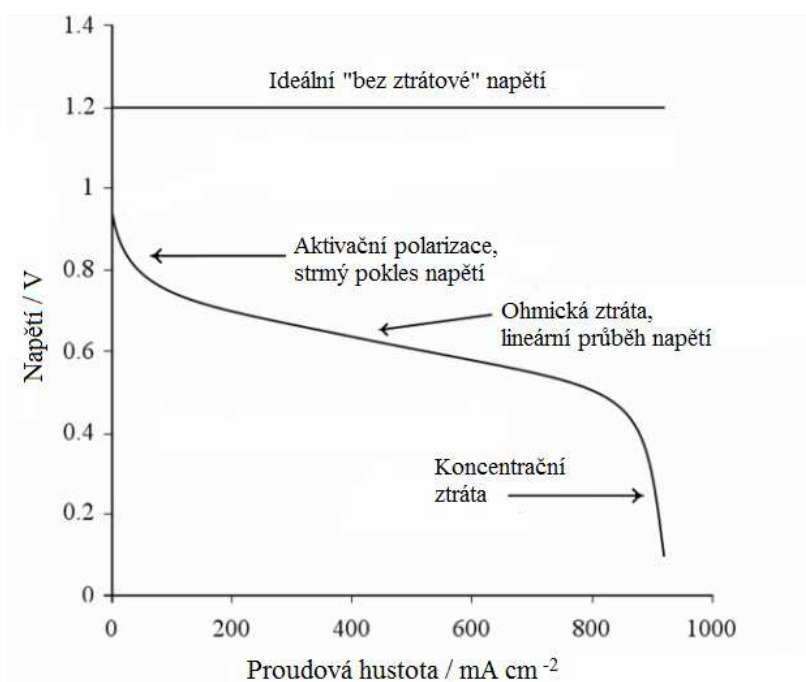
Obr. 7 – Řazení palivových článků do palivového modulu [6]

## Popis vodíkového palivového článku

Výkonová křivka palivového článku - polarizační křivka - je základní informací o efektivitě chemických reakcí probíhajících v palivovém článku.

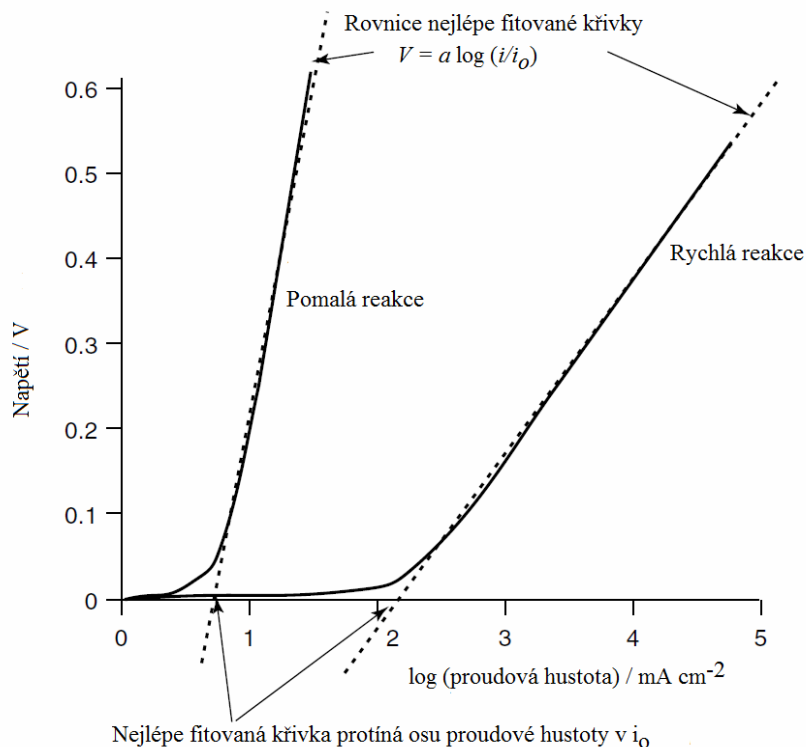
## Polarizační křivka palivového článku

K polarizaci dojde tehdy, když se potenciál elektrodového povrchu vychýlí z rovnovážné hodnoty, což zapříčiní elektrochemickou reakci. Polarizační křivka je pak záznam změny napětí v závislosti na proudové hustotě. Na obrázku 8 je zobrazena typická polarizační křivka palivového článku typu PEM. Křivka má tři rozlišitelné části: kinetickou, ohmickou a transportní. V první části dochází ke strmému poklesu napětí v důsledku redukce  $O_2$  a oxidace  $H_2$  na povrchu elektrody; probíhá aktivační polarizace. V prostřední části dochází ke ztrátám napětí hlavně kvůli vlastnímu odporu článku (v membránovém elektrodovém uspořádání to jsou odpory elektrolytu, katalytické a kontaktní vrstvy).



Obr. 8 – Voltampérová charakteristika palivového článku [9]

Teoretický popis vysvětlující tuto křivku byl zpracován pomocí elektrochemických úvah. Aktivační ztráty patrné na počátku polarizační křivky během malého odebíraného proudu jsou popsány Tafelovou rovnicí. Na základě experimentu bylo ukázáno, že elektrické přepětí na povrchu elektrod během chemických reakcí vykazuje stejný průběh pro mnoho typů chemických reakcí. Díky těmto experimentům se začalo uvažovat, zda výsledky nepoukazují na obecnější zákon. Typický průběh přepětí je znázorněn na obrázku (Obr. 9) a pro tento typ grafu se používá označení Tafelův graf. Samotné přepětí je definováno jako elektrické napětí vyšší než je napětí teoretické, které je potřeba k rozběhnutí reakcí..



Obr. 9 – Tafelův graf pro pomalu a rychle probíhající elektrochemické reakce (upraveno z [8])

Tafelova rovnice pro aktivační ztráty má pak tvar

$$\Delta V_{akt} = a \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad (3.1)$$

kde  $a$  a  $i_0$  jsou konstanty patrné z grafu. Tyto konstanty budou podrobněji popsány níže. Pro další účely je vhodné převést logaritmus ze základu 10 na přirozený logaritmus, abychom získali tvar obdobný Nernstově rovnici pro popis elektromotorického napětí palivového článku. Nernstova rovnice má tvar

$$U_e = \frac{-\Delta \bar{g}_f^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}, \quad (3.2)$$

kde  $-\Delta \bar{g}_f^0$  představuje změnu molární Gibbsovy energie za normálního tlaku a teploty,  $a_i$  představuje aktivitu  $i$ -té látky,  $\nu_i$  je stechiometrický koeficient  $i$ -té látky,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $F$  je Faradayova konstanta. Vzhledem k rovnici (3.2) tedy přepíšeme rovnici (3.1) do tvaru

$$\Delta U_{akt} = A \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right). \quad (3.3)$$

Konstanta  $A$  rozlišuje rychlost elektrochemické reakce a její hodnota je vyšší pro nízké rychlosti reakcí. Konstanta  $i_0$  naopak vzrůstá s rychlostí reakce. Jedná se o proudovou hustotu, při které se elektrické přepětí odpoutá od nuly a začne vzrůstat (viz Obr. 9).

Konkrétní hodnota konstanty  $A$  pro vodíkový palivový článek byla určena jako

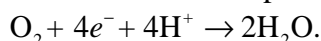
$$A = \frac{RT}{2\alpha F}, \quad (3.4)$$

kde symbol  $\alpha$  představuje koeficient přenosu náboje a jedná se o část elektrické energie v systému, která umožňuje ovlivňovat rychlost chemických reakcí. Jedná se o bezrozměrnou konstantu s hodnotou v intervalu 0 až 1. U vodíkového palivového článku je její hodnota rozdílná pro anodu a katodu. Na anodě, kde dochází ke vzniku volných protonů, je hodnota koeficientu rovna přibližně hodnotě 0,5. V případě katody je hodnota koeficientu obvykle v rozmezí 0,1 až 0,5.

Konstanta  $i_0$  je označována jako výměnná proudová hustota. Tato konstanta určuje aktivitu povrchu elektrody. Například na katodě dochází během činnosti palivového článku k reakci



Můžeme předpokládat, že při nulovém odebráním výkonu tato reakce neprobíhá. Skutečnost je ovšem jiná. V situaci nulového produkovaného výkonu dochází k této reakci dochází a reakce je přesně kompenzována reverzním procesem, takže



Obě reakce vyžadují pohyb elektronů, který ovšem není využit ve vnějším obvodu, jak by tomu bylo při standardní činnosti palivového článku. Tento vnitřní elektrický proud právě popisuje výměnná proudová hustota  $i_0$ . Čím vyšší je výměnná proudová hustota, tím aktivnější je povrch elektrody a tím ochotněji budou probíhat požadované reakce, které povedou ke generování výkonu vodíkového palivového článku.

Pro numerické modelování vodíkových palivových článků se častěji využívá tvaru Tafelovy rovnice, který popisuje produkovaný elektrický proud. Tento tvar zapíšeme jako

$$i = i_0 \exp \frac{2\alpha F \Delta U_{akt}}{RT}. \quad (3.5)$$

Získaná rovnice bývá označována jako Butlerova - Volmerova rovnice.

Z teoretických závěrů v předchozím textu lze určit, jak snížit aktivační ztráty. Jednou z možností je například zvýšení povrchu elektrod a následné zvýšení aktivity elektrody. Toto zvýšení pozitivně ovlivní  $i_0$ , takže dojde k zlepšení efektivity chemických reakcí. Další možností je zvýšení teploty či tlaku. Teplota silně ovlivňuje průběh chemických reakcí, v případě vodíkových palivových článků jsme však limitováni teplotní stabilitou membrány. Pochopitelně je možné zvyšovat koncentraci reaktantů a tím zajistit vyšší produkovaný výkon než v případě nižších koncentrací. V případě vodíku je tato úvaha oprávněná. Nicméně v případě katody je často využíváno vzdušného kyslíku pro jeho jednoduchou dostupnost. Například v systémech palivových článků pro mobilní aplikace by další nádrž s čistým kyslíkem zvyšovala hmotnost, což by ve výsledku negativně ovlivnilo využitelnost celého systému.

Lineární oblast polarizační křivky je spojena s ohmickými ztráty a její teoretický popis patří mezi nejjednodušší. Vyjdeme z Ohmova zákona a dále zavedeme veličinu specifický plošný elektrický odpor  $r$ . Tato veličina je vztažena na aktivní plochu palivového článku. Ohmické ztráty pak vyjádříme jako

$$\Delta U_{ohm} = ir \quad (3.6)$$

a vidíme, že pokles elektrického napětí je přímo úměrný procházejícímu elektrickému proudu. Z toho můžeme učinit několik závěrů, jak ohmickým ztrátám předcházet. Pozitivní vliv bude mít vysoká elektrická vodivost všech komponent. Především v případě bipolárních desek je vysoká elektrická vodivost vysoce žádoucí. Na celkovém elektrickém odporu se silně podílí i přechodové odpory mezi jednotlivými komponentami. Tento přechodový odpor lze do značné míry eliminovat vhodným designem jednotlivých komponent. Vysoký elektrický odpor membrány se na celkovém odporu projevuje velmi



výrazně. Řešením může být snížení tloušťky membrány. Zde ovšem narážíme na omezené mechanické vlastnosti membrány malé tloušťky. Membrána je provozem palivového článku zeslabována, a tak může nižší elektrický odpor způsobit kratší životnost celého systému.

Koncentrační ztráty způsobují strmý pokles polarizační křivky při vysokých výkonech. Tyto ztráty jsou způsobeny poklesem tlaku přívodních reaktantů v důsledku "konzumace" paliva systémem. Na katodické části jde o ochuzování přívodního vzduchu o kyslík, na anodě se jedná o pokles tlaku vodíku v důsledku jeho rozkladu na katalytické vrstvě. Obecně panuje shoda na nemožnosti analytického vyjádření tohoto jevu. Existuje mnoho empirických přístupů, ale problém je obvykle zjednodušován následujícím způsobem.

Vyjdeme z Nernstovy rovnice pro rovnovážné napětí palivového článku, kterou modifikujeme tak, aby v ní figurovaly parciální tlaky reaktantů  $P_2$  a  $P_1$

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right). \quad (3.7)$$

Nyní zavedeme veličinu maximální proudová hustota  $i_1$ , což je proudová hustota produkovaná při maximálním využití přiváděného paliva. Při daném toku paliva tedy nelze generovat vyšší proudovou hustotu a palivo se spotřebovává v maximální míře. Tlak reaktantu v blízkosti elektrody je při takové maximální proudové hustotě nulový. Předpokládejme lineární pokles tlaku  $P_1$  (tlak při nulovém odebíraném proudu) k nulové hodnotě při proudové hustotě  $i_1$ . Pak tlak  $P_2$  při libovolné proudové hustotě  $i$  bude dán vztahem

$$P_2 = P_1 \left( 1 - \frac{i}{i_1} \right). \quad (3.8)$$

Pokud dosadíme rovnici (3.8) do rovnice (3.7), získáváme vztah

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_1} \right). \quad (3.9)$$

Vztah (3.9) představuje přírůstek elektrického napětí při změně tlaku. Pro účely popisu ztrát koncentračních ztrát je potřeba změnit znaménko, protože dochází k poklesu napětí vlivem snížení tlaku reaktantů. Píšeme tedy

$$\Delta V_{konc} = -\frac{RT}{2F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_1} \right). \quad (3.10)$$

Obecně platí, že člen  $RT/2F$  se liší pro jednotlivé reaktanty. Například pro kyslík platí  $RT/4F$ , a proto bude výhodné nahradit člen obecnou konstantou  $B$ . Výsledná rovnice tak získá tvar

$$\Delta V_{konc} = -B \ln \left( 1 - \frac{i}{i_1} \right). \quad (3.11)$$

Výše uvedený teoretický pohled není přesný pro valnou většinu vodíkových palivových článků, kde se na katodovou část přivádí vzduch a nikoliv čistý kyslík. Dále se ukazuje, že teorie není přesná pro nízké teploty a příměsi v palivu (oxid uhličitý v přiváděném vodíku). Teorie rovněž zcela opomíjí vznik a odvod vody či dusík používaný pro proplachování palivového článku. Tyto nedostatky jsou zásadním problémem teorie, takže se v praxi používají plně empirické vztahy.

## Rozdělení palivových článků

Palivové články se dají dělit podle užitého elektrolytu. Některé z nich a jejich základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Typ palivového článku	Nosič náboje	Operační teplota	Aplikace a poznámky
Alkalické (AFC)	$\text{OH}^-$	50–200 °C	Ve vesmírném programu (Apollo, Space Shuttle)
S polymerní elektrolytickou membránou (PEMFC)	$\text{H}^+$	30–100 °C	Vozidla a pohyblivé aplikace, CHP systémy s nižším výkonem (CHP; Combined Heat and Power)
Metanolové (DMFC)	$\text{H}^+$	20–90 °C	Vhodné pro dlouho operující přenosné elektronické systémy s nízkým výkonem
S kyselinou fosforečnou (PAFC)	$\text{H}^+$	~220 °C	Velký počet 200-kW CHP systémů v provozu
S tavenými uhlíčitany (MCFC)	$\text{CO}_3^{2-}$	~650 °C	Vhodné pro střední až velké CHP s výkonem až MW
S pevnými oxidy (SOFC)	$\text{O}^{2-}$	500–1000 °C	Vhodné pro CHP systémy všech velikostí, od 2kW až do několika MW

Tab. 1 – Rozdělení palivových článků podle elektrolytu [6]

**Palivové články s alkalickým elektrolytem (AFC)** používají pro provoz ve vysokých teplotách jako elektrolyt koncentrovaný KOH (85%). Pro nižší operační teploty (<120 °C) je použit také hydroxid draselný avšak v menší koncentraci (35-50%). Jako katalyzátor se dají využít například Ni, Ag, oxidy kovů nebo ušlechtilé kovy. Tyto články jsou netolerantní vůči přítomnosti  $\text{CO}_2$ . Od šedesátých let se jich využívá ve vesmírných programech.

**Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou (PEMFC)** používají jako palivo čistý vodík. Jako elektrolyt slouží slabá ( $\leq 50 \mu\text{m}$ ) protonově vodivá polymerní membrána. Pro katalytickou vrstvu se používá platina. Aby se snížilo množství platiny a zároveň se zvětšila reakční plocha, užívá se uhlíkových zrněk potažených katalyzátorem. Potřebné množství platiny se tak zredukuje na přibližně  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  [10]. Díky jejich provozní teplotě v rozmezí 30-100 °C a vysoké odolnosti se využívají hlavně v automobilovém průmyslu a v přenosných zařízeních.

**Palivové články s metanolem (DMFC)** jsou jednou z možností, jak řešit složité získávání čistého vodíku. Jsou to vlastně palivové články s polymerní elektrolytickou membránou, které místo vodíku používají jako palivo metanol. Mají však velmi nízký výkon a tak se hodí pro dlouho operující systémy. Vedlejším produktem probíhajících reakcí je u těchto článků oxid uhličitý, což je nečiní atraktivní z emisního hlediska.

**Palivové články s elektrolytem z  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (PAFC)** byly prvními, které se začaly vyrábět pro komerční použití. Fungují jako tzv. CHP systémy (Combined Heat and Power – využívají vyprodukované teplo). Katalyzátorem je platina. Celosvětově jsou používány 200 kW systémy např. společnosti UTC Fuel Cells Inc. [11]. Jsou velmi spolehlivé a téměř bezúdržbové.

**Palivové články s tavenými uhličitany (MCFC)** mají výhodu v oproti platině levném katalyzátoru, v tomto případě niklu. Nevýhodou však je agresivní směs lithiových, sodíkových a draslíkových uhličitánů, která tvoří elektrolyt. Ke svému provozu potřebují vzdušný oxid uhličitý.

**Palivové články s pevnými oxidy (SOFC)** pracují, stejně jako MCFC, při vysokých teplotách (až 1000 °C), což umožňuje vysoké reakční rychlosti bez nutnosti použití drahých katalyzátorů. Dá se využít zemní plyn a to bez samostatné jednotky. Tyto vlastnosti řeší problémy ostatních článků, nevýhodou SOFC je ale výroba. Materiály, ze kterých jsou články vyrobeny, se obtížně obrábějí, výrobní proces je tedy drahý. Je u nich také mnohem složitější chladicí systém.

## Historie

Základní princip, na kterém palivový článek funguje, objevil v roce 1839 právník a vědec, Sir William Robert Grove. Ve stejné době nezávisle na něm na tento jev zřejmě přišel i švýcarský vědec Christian F. Shoenbein [10]. Zájem o palivový článek znovu nastal v roce 1937, kdy se Francis T. Bacon začal zabývat využitím článku v praxi. Poprvé byl palivový článek použit v americkém vesmírném programu a to v 60. letech 20. století v projektech Gemini a později Apollo. V 90. letech se začal používat i mimo vesmírný program. Nejdříve v ponorkách a autobusech, posléze i v automobilu, což odstartovalo vlnu nového zájmu o tuto technologii.

## Využití

Jedním z projektů využívajících vodíkové palivové články je autobus vyvinutý na území České Republiky pod záštitou Ústavu jaderného výzkumu.

**Projekt TriHyBus** se zabýval vývojem, realizací a demonstračním provozem městského autobusu s hybridním elektrickým pohonem s vodíkovými palivovými články.



Obr. 10 – TriHyBus [12]

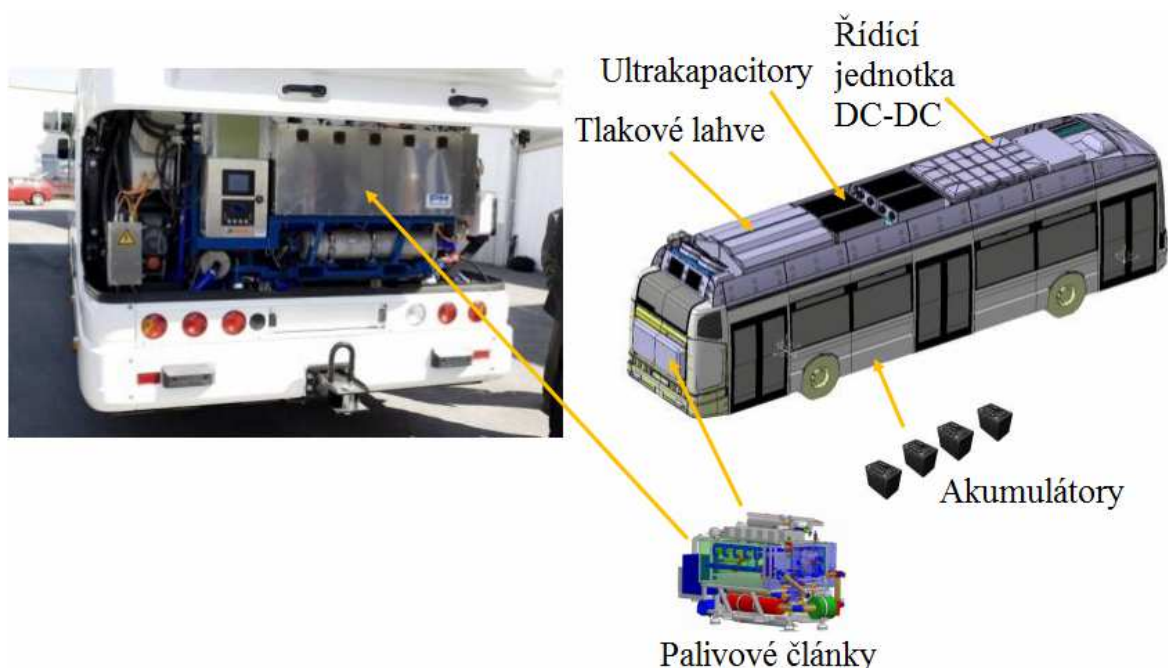
V současnosti je autobus provozován v rámci hromadné dopravy v Neratovicích, kde je proto jediná čerpací stanice vodíku v ČR. V běžném provozu je od druhého čtvrtletí roku 2010.



Obr. 11 – Čerpací stanice vodíku, Neratovice [12]

Spolu s Ústavem jaderného výzkumu Řež a.s. se na tomto projektu podílely společnosti Škoda Electric a.s., Proton Motor GmbH (Německo), LindeGas a.s., IFE Halden (Norsko) a Veolia Transport a.s. [12].

Název TriHyBus je zkratkou pro Triple Hybrid (Hydrogen) Bus, a to proto, že pohon autobusu zajišťuje trojice palivový články - trakční baterie - ultrakapacitory.



Obr. 12 – Znázornění pohonného systému TriHyBusu [2]

Autobus by vyroben v plzeňské Škoda Electric a.s. s využitím podvozku a karoserie Iveco Irisbus Citelis. Hlavním zdrojem energie pro elektrický trakční motor autobusu je membránový palivový článek od firmy Proton Motor o výkonu 45 kW.



Obr. 13 – Sestava palivových článků firmy Proton Motor o výkonu 45 kW [2]

Při akceleraci a jízdě do kopce pomáhají akumulátory a ultrakapacitory, které umožňují využití energie při brzdění (rekuperace). Autobus využívá hybridní koncepci, díky níž dochází ke zvýšení účinnosti celého pohonu.

Parametry TriHyBusu [2, 12]:

- 12 m dvounápravový autobus
- Elektromotor 120 kW
- Palivový článek 45 kW
- Akumulátory Li-ion 27,4 kWh
- Max. rychlost (omezena) 65 km/h
- Dojezd 300 km
- Max. špičkový výkon 200 kW
- Vodík 20 kg při tlaku 350 bar
- Spotřeba 8 kg / 100 km

a)



b)



Obr. 14 – Pohled na systém palivových článků a) zepředu, b) z boku [12]

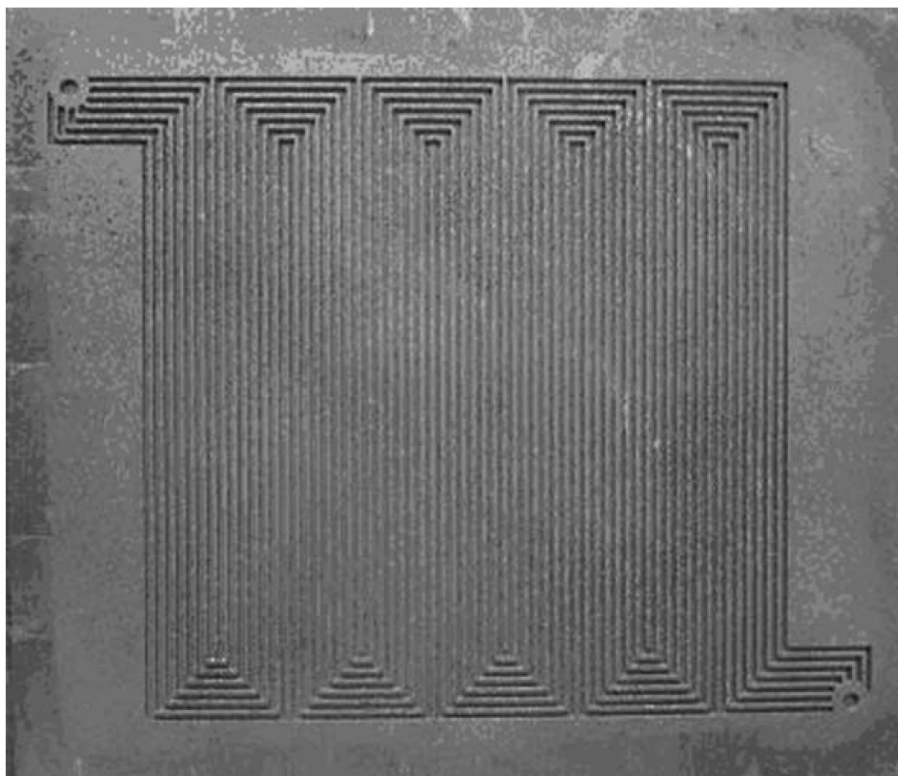
### 3.1 KOMPONENTY VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ TYPU PEM

Vodíkové palivové články typu PEM (Proton Exchange Membrane, Polymer Electrolyte Membrane) využívají několika komponent k přivedení reaktantů na katalytické vrstvy a následný transport kladných a záporných nosičů elektrického náboje. Obecně můžeme konstatovat, že v palivovém článku dochází zároveň k oxidaci i redukci a oblasti těchto reakcí jsou odděleny pouze polymerní membránou. Prostředí palivového článku je tak velmi agresivní. Tomu odpovídají použité materiály, které se při konstrukci palivového článku využívají. Degradace jednotlivých komponent je významným problémem, který je předmětem intenzivního výzkumu [13].

V dalším textu je popsána funkce jednotlivých částí palivového článku a materiály používané k jejich výrobě. Velmi důležitou roli však hraje i zapojení palivového článku do jednotky pro výrobu elektrické energie či například soběstačné budovy. Efektivitu těchto jednotek řeší vhodné systémové řízení [14,15].

#### 3.1.1 BIPOLÁRNÍ DESKY

Reaktanty jsou přivedeny do desek, jejichž profil tvoří složitý vzor kanálků. Desky fungují jako sběrače elektrického proudu, a proto je vyžadována jejich vysoká elektrická vodivost i při provozních teplotách [6]. Typická bipolární deska je tvořena hustou sítí kanálků, které zajišťují homogenní rozptěnění reaktantů před difúzní vrstvou.



Obr. 15 - *Typický design bipolární desky pro vodíkový palivový článek [16]*

Samotný design kanálků je předmětem intenzivního výzkumu [17]. Tok reaktantů kanálky a jejich konfigurace představuje náročnou úlohu pro mechaniku kontinua. Pro tyto účely se v současnosti hojně využívá numerických simulací [18].

Materiály použité pro výrobu bipolárních desek respektují pozdější aplikaci palivového článku. Pokud není potřeba radikální snížení hmotnosti palivového článku (například v mobilních aplikacích), využívá se nerezové oceli. Takové bipolární desky relativně dobře odolávají agresivnímu prostředí uvnitř palivového článku. Jejich degradaci je možné dále zabránit například potažením povrchu ušlechtilým kovem či stabilní slitinou. Využívá se vlastností tantalu, titanu a samozřejmě zlata [19]. Pro nízkou cenu se k potažení povrchu využívá spíše oxidů olova a cínu nebo nitridů titanu a chromu [20]. Samotnou ocel je možné obohatit o nikl, chrom či molybden, přičemž odolnost těchto ocelí výrazně převyšuje běžné slitiny [21]. I do této oblasti se prosadily materiály na bázi polymerů, takže můžeme pozorovat využití vlastností vodivých polymerů na bázi polypyrrolu či polyanilinu [21].

Pokud je potřeba v budoucí aplikaci zohlednit hmotnost palivového článku, využívají se uhlíkové kompozity tvořené polymerní maticí a uhlíkovým plnivem. Dostatečná koncentrace uhlíku zajistí vysokou elektrickou vodivost. Mechanické vlastnosti samozřejmě nemohou konkurovat kovům, kompozitní materiály jsou dosti křehké. Horší mechanické vlastnosti je třeba kompenzovat zvětšením rozměrů daného výrobku.



### 3.1.2 DIFÚZNÍ VRSTVY

Bipolární desky zajišťují pouze hrubé rozprostření reaktantů do plochy. I nejjemnější design kanálků musí být podpořen difúzní vrstvou, která pozitivně ovlivní homogenní distribuci přívodních plynů. Jedná se o klíčovou funkci, protože ke katalytické vrstvě musí reaktanty proudit rovnoměrně, aby došlo k co nejefektivnějšímu rozdělení molekul paliva a separaci nosičů elektrického náboje. Zabrání se tak intenzivnímu namáhání pouze omezených oblastí, které pochopitelně nejrychleji degradují. Protože je katalytická vrstva velmi tenká a současné tendence směřují k jejímu dalšímu ztenčování, je třeba přivádět palivo rovnoměrně k celé ploše katalytické vrstvy.

Další funkcí difúzní vrstvy je mechanická opora membráně a katalytické vrstvě. Polymerní membrána obvykle nedokáže odolávat mechanickému zatížení a mohlo by dojít k jejímu poškození. Tento problém nastává především při kompletaci palivového článku a jeho stlačení, které zabraňuje úniku paliva.

Difúzní vrstva tvoří rovněž důležitý prvek vodního hospodářství v palivovém článku. Obsahuje totiž relativně velké množství teflonu, který je silně hydrofobní.

V tabulce 2 jsou vypočtené hodnoty objemové hmotnosti a porozity. Obsah PTFE se běžně pohybuje mezi 15 a 20 wt %, protože vyšší hodnoty vedou k zanášení pórů a neúnosně snižují lokální porozitu.

PTFE	Objemová hmotnost	Porozita	Objemový podíl PTFE
[wt %]	[g cm <sup>-3</sup> ]	(Objem pórů / celek)	(Objem PTFE / celek)
		[%]	[%]
0	0,44	78	0,0
5	0,46	77	1,1
10	0,49	76	2,3
20	0,55	73	5,1
30	0,63	69	8,7

Tab. 2 – Objemová hmotnost a podíl pórů a PTFE grafito-vláknitého papíru Toray TGP-H při rozdílném podílu PTFE [22]

Na katodické části palivového článku dochází k tvorbě molekul vody, která v kapalné podobě může zaplavit katalytickou vrstvu či póry vrstvy difúzní. Hydrofobní charakter difúzní vrstvy vede k vytlačení vody mimo tyto kriticky důležité oblasti. Voda tak nebrání volnému průchodu paliva ke katalytické vrstvě, což může být fatální problém při zatížení článku vysokými proudovými hustotami.

Difúzní vrstva je tvořena uhlíkovými vlákny a teflonem. Uhlíková vlákna mohou být uspořádána do vzoru, pak mluvíme o tzv. uhlíkové tkanině (carbon cloth). Často se však využívá i difúzních vrstev s nahodile rozmístěnými vlákny. Tento typ se označuje jako uhlíkový papír (carbon paper). Uhlíková vlákna představují tzv. makroporézní část difúzní vrstvy (MPS; Macroporous Substrate). V tabulce 3 lze vidět charakteristiky difúzních vrstev rozdělených na MPL a MPS.

Uhlíková vlákna tvoří totiž pouze část difúzní vrstvy. Pro ještě důkladnější plošnou homogenitu reaktantů je strana přiléhající na katalytickou vrstvu tvořena uhlíkovým prachem a označuje se jako mikroporézní vrstva (MPL; Microporous Layer). Jedná se o uhlíková zrnka spěkaná (sintrovaná) dohromady s teflonem. Póry mezi zrnky dosahují pouze jednotek mikrometru, zatímco průměrná velikost pórů vrstvy makroporézní bývá několik desítek mikrometrů [8, 10, 22].

Prvek	Material	Charakteristika	Vlastnosti
MPS	Uhlík, látka	Přídavek 0,5 wt% fenolové pryskyňice	Tloušťka 0,49 mm; hustota 1,6664 g cm <sup>3</sup> ; absorpce vody 116,5%; porozita 82,3%; kontaktní úhel 124,3°
MPS	Uhlík, papír	Lehký (70 g m <sup>-2</sup> ) uhlíkový papír karbonizovaný při 1000 °C a 1400 °C	Tloušťka 0,55 mm; permeabilita vzduchu 465 cm <sup>3</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
MPS	Expandovaný grafit	Expandovaný grafit s perforací	Tloušťka 0,20 mm; vnitřní tepelná vodivost 200 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ; vnitřní elektrický odpor 1,2 × 10 <sup>-3</sup> Ω-cm
MPS	Uhlík, papír	Uhlíkový papír z uhlíkových nanotrubiček, polyakrylonitrilu a PTFE	Propustnost plynů 4,16 × 10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup>
MPS	Titan	Substrát ze simutých titanových vláken ošetřený PTFE	Tloušťka 0,50 mm; porozita 75%
MPS	Uhlík, papír	Hydrofobní úprava s PTFE	Absorpce vody 3 mg H <sub>2</sub> O cm <sup>2</sup> ; pokles tlaku 1,4 Pa při 20 SLPm pro GDL s 180 wt% PTFE stlačované při 190 °C
MPL	Uhlíkový prach Shawinigan Black, PTFE	Vylepšení transportu hmoty užitím Shawinigan acetylene black	
MPL	Částečně uspořádaný zgraftovaný uhlík, uhlíková nanovláčna, PTFE	Zlepšení hydrofobicity a mechanické integrity. Přidání dispergátoru (Novoc-7300)	K kontaktní úhel 150°; střední hodnota poloměru póru 47 μm
MPL	CNT bez obsahu PTFE	CNT na MPS za použití CVD procesu	Tloušťka CL-MPL 0,002-0,005 mm; povrch MPL 122,9 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ; kontaktní úhel 120,8°; porozita 94%
MPL	Acetylene black, PTFE	20 wt% PTFE	Porozita 80,5%; střední hodnota poloměru póru 0,9 μm; propustnost par 440 g m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> ; zadrženi vody 0,019 kg m <sup>2</sup> ; kontaktní úhel 138,2°
MPL	Vulcan XC-72, Nafton	Ošetření polymerem kyseliny perfluorosulfonové, bez PTFE	K kontaktní úhel 145°
MPL	Uhlíkový prach, PTFE	Pro MPL použito 0,5 mg cm <sup>2</sup> uhlíku, svařováno při 350 °C	Střední hodnota poloměru póru 3,2 μm; objem póru 3,1 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>

Tab. 3 - *Materialy, charakteristiky a vlastnosti difúzních vrstev [23]*

Materiál	Výrobní vlastnosti materiálů										Měřené vlastnosti									
	Tloušťka ( $\mu\text{m}$ )	Plošná hm. ( $\text{g m}^{-2}$ )	Objemová hm. ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Reálná hustota ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Objem.hm. ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Drsnost povrchu ( $\mu\text{m}$ )	Porozita		Tortuozita	Střední průměr pórů (nm)	Permeabilita ( $\text{m}^2$ )	Kontaktní úhel vody ( $^\circ$ )	Kontaktní úhel @ 1.5 MPa	Přechodový odpor ( $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ )	Vnitřní odpor ( $\Omega \text{ m}$ )					
							Sa	Sq								Rtuť	@ 2.5 MPa			
1071HCB	356	123	0.35	1.816 ± 0.002	0.39	–	64.9	1.95	3401	2.36E-11	68 ± 4	52.66	30.87	1.28E-04						
P50	170	50	0.32	2.083 ± 0.004	0.36	14.7 ± 0.8	19.8 ± 0.5	48.7	993	9.21E-12	111 ± 7	2.13	1.56	2.70E-03						
P50T	180	62	0.34	2.151 ± 0.004	0.37	15.7 ± 0.6	19.4 ± 0.3	44.9	1528	1.41E-11	114 ± 1	2.60	1.85	2.28E-03						
GDS1120	210	79	0.40	2.125 ± 0.005	0.46	20.0 ± 3.0	25.0 ± 4.0	44.8	859	4.73E-12	116 ± 16	–	–	2.62E-03						
P75	230	75	0.33	2.083 ± 0.005	0.35	14.2 ± 0.9	20.0 ± 2.0	62.4	2074	1.11E-11	107 ± 7	2.40	1.73	4.27E-03						
P75T	255	88	0.33	2.087 ± 0.003	0.36	14.0 ± 1.0	18.0 ± 2.0	59.9	1227	1.31E-11	113 ± 3	2.82	1.99	2.40E-03						
GDS2120	260	101	0.40	2.131 ± 0.005	0.40	17.0 ± 2.0	23.0 ± 5.0	60.2	2998	6.06E-12	85 ± 3	–	–	2.78E-03						
TGP-H-030	110	–	0.40	2.071 ± 0.001	0.37	14.0 ± 1.0	18.1 ± 0.9	64.6	2625	1.07E-11	133 ± 4	2.74	1.99	9.90E-05						
TGP-H-060	190	–	0.44	2.002 ± 0.003	0.43	14.1 ± 0.2	19.1 ± 0.6	63.1	2631	6.15E-12	129 ± 9	3.27	2.40	9.50E-05						
TGP-H-090	280	–	0.44	2.019 ± 0.003	0.49	13.0 ± 0.5	17.9 ± 0.4	67.2	3324	4.53E-12	138 ± 8	3.64	2.77	7.28E-05						
TGP-H-120	370	–	0.45	1.985 ± 0.004	0.49	12.2 ± 0.5	17.3 ± 0.8	61.8	1717	3.90E-12	120 ± 1	4.60	3.23	4.44E-05						
C2	250	130	–	1.882 ± 0.002	0.57	14.6 ± 0.4	19.6 ± 0.9	49.2	658	9.12E-13	121 ± 4	3.00	2.23	1.45E-04						
C4	250	130	–	1.900 ± 0.002	0.49	14.0 ± 1.0	18.9 ± 0.6	61.0	426	1.04E-12	1173	–	–	1.70E-04						
I2 C6	250	135	–	1.867 ± 0.002	0.54	9.5 ± 0.4	12.7 ± 0.4	46.2	502	8.57E-13	61 ± 6	3.37	2.47	9.00E-05						
I2 C8	230	135	–	1.934 ± 0.002	0.62	8.4 ± 0.6	11.3 ± 0.8	47.0	491	6.25E-13	122 ± 4	–	–	1.89E-04						
LT 1200N	185	75	0.41	2.053 ± 0.004	0.39	17.0 ± 2.0	22.0 ± 0.8	64.9	769	6.45E-12	90 ± 6	–	–	2.93E-04						
LT1200W	275	200	0.73	1.906 ± 0.002	0.50	–	–	31.8	1055	4.98E-12	96 ± 1	–	–	1.03E-04						
GDL 10 BC	420	135	–	1.945 ± 0.008	0.36	24.0 ± 2.0	31.0 ± 3.0	34.6	2919	8.04E-12	122 ± 4	–	–	1.18E-04						
GDL 24 BA	190	54	–	2.140 ± 0.010	0.28	13.4 ± 0.9	17.0 ± 2.0	73.9	2208	3.67E-11	98 ± 4	2.69	1.76	1.94E-03						
GDL 24 BC	235	100	–	2.010 ± 0.003	0.44	13.3 ± 0.1	18.3 ± 0.8	40.0	2450	5.09E-12	104 ± 4	–	–	2.51E-03						
GDL 25 BA	190	40	–	1.941 ± 0.002	0.21	22.0 ± 4.0	31.0 ± 3.0	66.2	1705	4.54E-11	–	2.52	1.85	4.78E-03						
GDL 25 BC	235	86	–	2.009 ± 0.007	0.34	23.0 ± 4.0	32.0 ± 3.0	36.5	842	5.64E-12	112 ± 12	–	–	–						
GDL 34 BC	315	140	–	1.987 ± 0.001	0.41	23.9 ± 0.9	30.8 ± 0.2	47.5	2197	8.97E-12	126 ± 7	–	–	2.22E-03						
GDL 34 DC	–	–	–	1.978 ± 0.004	0.48	25.0 ± 2.0	31.0 ± 3.0	40.8	1593	6.91E-12	134 ± 2	–	–	2.51E-03						
GDL 35 BA	300	54	–	2.022 ± 0.009	0.19	32.0 ± 3.0	43.0 ± 3.0	70.5	2469	5.31E-11	123 ± 8	2.55	1.85	5.51E-03						
GDL 35 BC	325	110	–	1.980 ± 0.007	0.31	36.0 ± 2.0	46.0 ± 5.0	52.6	1467	1.72E-11	118 ± 11	–	–	3.67E-03						
TCC-2660	260	80	0.31	1.793 ± 0.003	0.34	–	–	66.9	2291	2.96E-11	126 ± 3	2.01	1.41	3.54E-04						
TCC-3250	320	100	0.31	1.803 ± 0.002	0.36	–	–	71.0	1631	1.74E-11	79 ± 7	2.38	1.67	7.68E-05						

Tab. 4 - Vlastnosti komerčně dostupných GDL [24]

### 3.1.3 KATALYTICKÉ VRSTVY

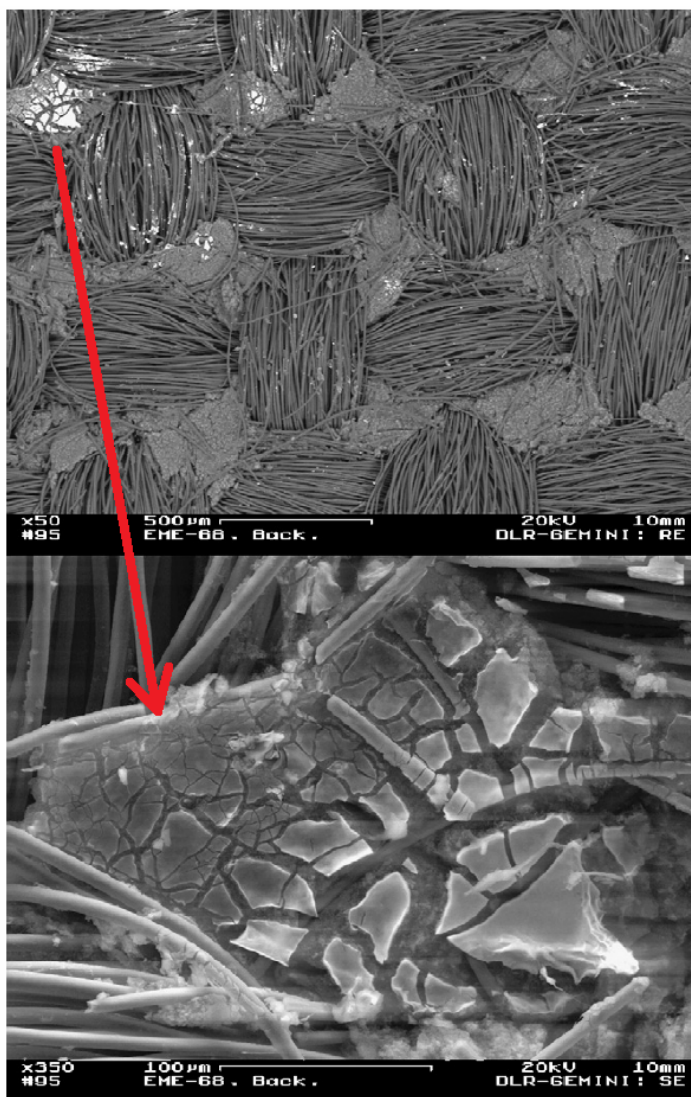
Hlavní chemické reakce v palivovém článku probíhají v katalytické vrstvě. Molekuly paliva jsou rozděleny na jednotlivá atomová jádra a následně dochází k jejich nové konfiguraci do molekuly vody. Na anodové části palivového článku je dvojjatomová molekula vodíku rozdělena na jednotlivé protony a elektrony. Elektrony jsou odvedeny do vnějšího elektrického obvodu. Protony prochází membránou ke katodové části. V katalytické vrstvě na katodě jsou rozděleny molekuly kyslíku na jednotlivá jádra. Z vnějšího obvodu jsou přivedeny zpět elektrony a společně s protony prošlými membránou se slučují s jádry kyslíku. Vzniká tak molekula vody. Výše popsaný proces je ideálním případem, kdy nedošlo k žádnému nežádoucímu mezikroku a nevznikla tedy například molekula peroxidu vodíku.

Prvky, které lze ke katalytickému procesu využít, jsou především ušlechtilé kovy. Jako nejúspěšnějším prvkem se ukázala platina. Její zřejmou nevýhodou je cena. Z tohoto důvodu se hledá alternativní prvek či slitina s podobnými vlastnostmi.

K tvorbě katalytické vrstvy se využívá uhlíkový prach, přičemž na povrch zrněk uhlíku se nanáší malé množství platiny. Jedním z aktuálních témat výzkumu katalytické vrstvy patří využití uhlíkových nanotrubiček [25]. Platina je ve vodíkových palivových článcích používána od samého počátku. Její využití můžeme pozorovat již v 60. letech 20. století v americkém vesmírném programu. Množství platiny v palivovém článku bylo mnohonásobně větší, než jak je tomu dnes. Tehdejší nároky na palivový článek se lišily od současných, takže redukce množství platiny nepatřila mezi zajímavé problémy. Až v době, kdy se začalo uvažovat o využití palivových článků v dopravě či decentralizované výrobě elektrické energie, množství využití platiny začalo hrát důležitou roli. V současnosti je trendem snížení množství platiny k hodnotě  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Navíc se výrazně zlepšily metody recyklace již nefunkčních soustav membrán a elektrod. Těmito metodami lze opětovně získat přes 90% platiny využití k výrobě původních komponent.

Platina bude vždy strategickou surovinou a její cena bude tvořit významný náklad, který se promítne do celkové ceny palivového článku. Je tedy logické, že výzkum katalytických vrstev je silně zaměřen na hledání materiálu, který by platinu nahradil. Velmi zajímavé výsledky dosahují katalytické vrstvy tvořené paladiem, rhodiem, cerem nebo iridiem.

Činností palivového článku dochází k uvolnění platiny z katalytické vrstvy a její redepozici v místech, které plní odlišnou funkci (Obr. 16). Důsledkem je snížení efektivity chemických reakcí a snížení výkonu palivového článku. Platina je navíc velmi náchylná k "otravě" nečistotami v přírodním palivu. Jedním z největších problémů je navázání oxidu uhelnatého na atomy platiny. Platina je v takovém případě obklopena molekulami oxidu uhelnatého a rozklad dvojjatomových molekul paliva je jen obtížný. Tato situace hrozí především u automobilů, které jako zdroj kyslíku využívají okolního vzduchu. Protože je v důsledku spalování konvenčního paliva v okolí automobilů větší koncentrace oxidu uhelnatého, riziko otravy katalytické vrstvy vzrůstá. Situaci je možné řešit vhodným filtrem, což se ale vždy projeví na celkové účinnosti palivového článku. Při malém množství oxidu uhelnatého je možné katalytickou vrstvu regenerovat pomocí cyklické voltametrie. Tato metoda je nicméně neúčinná v případě silné otravy.



Obr. 16 – Redepozice platiny z katalytické vrstvy [26]

## 3.1.4 POLYMERNÍ MEMBRÁNA

Zcela zásadní částí palivového článku je polymerní membrána. V technické praxi se používá několik typů polymerních membrán v závislosti na pracovní teplotě a využití palivového článku. Pro vysokoteplotní palivové články se využívá membrán na bázi polybenzimidazolu (PBI), viz tabulka 5. Jedná se o stabilní polymer, který snadno odolává teplotám kolem 200 °C. Využití takto vysokých teplot je velmi lákavé, protože produkovaná voda opouští palivový článek ve formě vodní páry a nedochází tedy k zaplavování difúzních vrstev. Kinetika chemických reakcí je rovněž vyšší, takže palivový článek pracuje s vyšší účinností. Membrána na bázi PBI je bohatě dopována kyselinou fosforečnou. Protony odcházející z katalytických vrstev jsou přenášeny právě molekulami kyseliny fosforečné. Dochází k přeskoku protonu mezi sousedními molekulami. Iontová vodivost tedy silně souvisí s množstvím kyseliny fosforečné v membráně. Vysoká iontová vodivost a dobré mechanické vlastnosti PBI membrány jsou bohužel vykoupeny nutnou přítomností kyseliny fosforečné, která při pracovní teplotě vysokoteplotního palivového článku ochotně koroduje většinu běžných ocelí. Pro vysokoteplotní palivové články se tak v hojnější míře využívají bipolární desky z uhlíkových kompozitů.

Pro nízkoteplotní palivové články se standardně využívá membrána objevená v 60. letech firmou DuPont a pojmenovaná Nafion.

PEM	IEC (mequiv/g)	Typ aplikace	Tloušťka ( $\mu\text{m}$ )	Teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )/ $P_{\text{anode}}/P_{\text{cathode}}$	Vlhkost (% RH)	Podmínky testu	Životnost (h)
Nafion	0,9	H <sub>2</sub> /vzduch	180	80		1 A/cm <sup>2</sup> (start-up), kontinuální	2 300 → 20 000
	0,9	H <sub>2</sub> /vzduch	50	80/15 psig/15 psig	> 100%	0,6 V kont.	3 000
	0,9	H <sub>2</sub> /vzduch	25, 50	65/1 bar/1 bar	100%	0,8 A/cm <sup>2</sup> kont.	> 2 500
Flemion	1,1	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	50	80/0.1 MPa	100%	1 A/cm <sup>2</sup> kont.	> 4 000
Gore PRIMEA 56 <sup>a</sup>		H <sub>2</sub> /vzduch	30	70/lab. podmínky	100%	0,8 A/cm <sup>2</sup> kont.	> 20 000
BAM 3G <sup>a</sup>	2,5	H <sub>2</sub> /vzduch		80/2 atm			14 000
BAM 3G	2,2	H <sub>2</sub> /vzduch		70/24 psig/24 psig		0,5 A/cm <sup>2</sup>	4 061
styrene sulfonic acid/ Nafion composites		H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	> 160	80/0.2 MPa/0.2 MPa	100%	0,3 A/cm <sup>2</sup>	> 835
ETFE based radiation grafted membrane	1,1	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	78	60/lab. podmínky	> 100%		< 600
	1,5	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	25	80/1 bar/1 bar	anoda: 100% katoda: 0%	0,5 A/cm <sup>2</sup>	> 770
	1,2	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	35	50/2 bar/3 bar	> 100%	0,2 A/cm <sup>2</sup>	~ 1 000
sulfonated poly(ether ether ketone)	1,5	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	40	50/lab. podmínky		0,05 V kont.	4 300
		H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>		90		0,5 mA/cm <sup>2</sup>	> 1 000
	1,3	DMFC	60	120/1 bar/3 bar		diskontinuální	1 440
sulfonated poly(arylene ether sulfone)	1,3	DMFC	50	80/1 bar/1 bar	> 100%	0,5 V kont.	> 3 000
sulfonated polyimide	1,6	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	40–50	80/lab. podmínky	90%	0,2 A/cm <sup>2</sup> kont.	5 000
	1,2	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>		60/2 atm		0,25 A/cm <sup>2</sup>	> 3 000
	1,8	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	50–60	80/1 bar/1 bar	90%	0,2 A/cm <sup>2</sup> kont.	5 000
PEMEAs Celtec-P (PBI based) <sup>a</sup>		H <sub>2</sub> /vzduch		160/lab. podmínky	0%	0,2 A/cm <sup>2</sup> kont.	> 18 000
acid-doped PBI		H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	NA	150	0%	0,5 V kont.	5 000

<sup>a</sup> Stacionární aplikace.

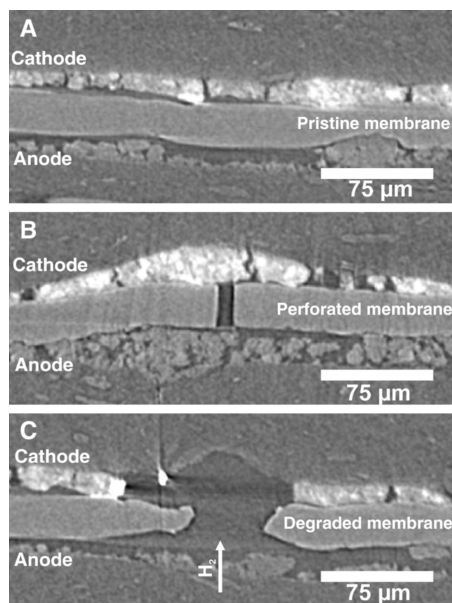
Tab. 5 – Životnost vybraných membrán během činnosti [27]

Tento polymer je tvořen teflonovým řetězcem s množstvím bočních "větviček". Každá z větviček je zakončena skupinou SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Struktura Nafionu je značně komplikovaná, ale můžeme pozorovat velké množství pórů. Právě stěny pórů obsahují velké množství skupin SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, které umožňují vedení kladně nabitých iontů. Pro správnou funkci je zapotřebí, aby byly póry vyplněny vodou. V nízkoteplotních palivových člancích je tedy přítomnost vody nutným předpokladem ke správné funkci polymerní membrány. Nízké množství vody způsobuje nízkou iontovou vodivost membrány, zatímco vysoké množství vody zaplavuje póry difúzní vrstvy a způsobuje tak nedostatek paliva. Kompromisní řešení vyžaduje dobře stanovenou vlhkost přiváděných plynů za dané teploty.

Přestože byla membrána Nafion poprvé syntetizována před více než padesáti lety, výrobní proces se stále nevyhne mnoha náročným krokům, které lze realizovat pouze ve velmi dobře vybavené laboratoři. Syntéza Nafionu v průmyslovém měřítku je omezena pouze na několik lokalit. Během syntézy musí proběhnout několik reakcí s vysokým rizikem exploze. Z těchto důvodů je cena membrány Nafion stále vysoká a mnoho výzkumných programů je zaměřeno na nalezení alternativy, která by nebyla tak náročná na výrobu (při zachování parametrů jako je iontová vodivost).

Polymerní membrána tvoří elektricky nevodivé oddělení anody a katody palivového článku. Na jedné straně membrány probíhá oxidace, zatímco na druhé straně redukce. Takto agresivní prostředí silně namáhá polymerní membránu, a tak je její životnost omezena. V současné době dosahuje životnost membrány i několik desítek tisíc hodin. Chemická degradace membrány tedy postupuje relativně pomalu. Fatální důsledky na funkci membrány mají spíše mechanické a termické procesy. Během kompletace článku může dojít ke vzniku trhlin a děr, které způsobí nefunkčnost palivového článku brzy po jeho spuštění (Obr.17). Případné teplotní namáhání může zničit membránu, pokud teplota dosáhne přibližně 120 °C, což je teplota skelného přechodu Nafionu.

Membrána Nafion je využívána i v jiných aplikacích a neomezuje se pouze na palivové články. Nafion můžeme nalézt v jednotkách pro elektrodialýzu, ozonolýzu, filtraci či v kompresních jednotkách pro plyny.

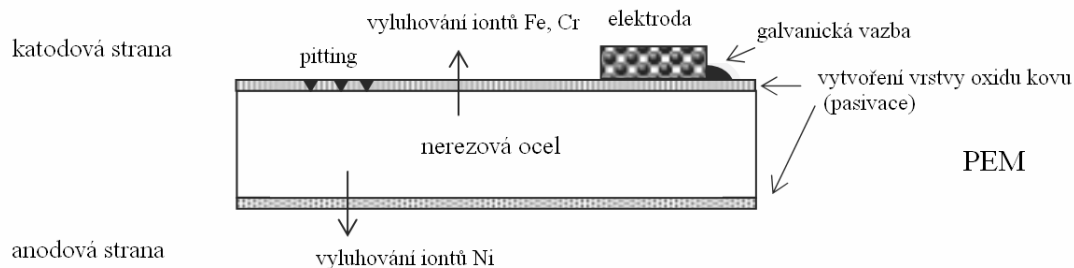


Obr. 17 – Vývoj trhliny v membráně Nafion během činnosti palivového článku [28]

## 3.2 DEGRADAČNÍ MECHANISMY

### 3.2.1 KOROZE BIPOLÁRNÍCH DESEK

Elektrochemické reakce a přítomné plyny vytvářejí v palivovém článku nepříznivé prostředí s prostorově i časově proměnnými oxidačními podmínkami. Koroze kovových bipolárních desek je tedy v průběhu používání palivového článku téměř nevyhnutelná. Ke korozi může docházet několika různými způsoby, které jsou zobrazeny na obrázku 18.



Obr. 18 – Schéma možných korozivních reakcí na bipolární desce z nerezové oceli [20]

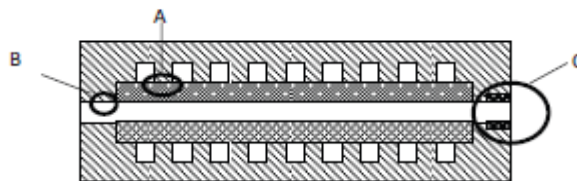
Způsob degradace závisí na mnoha faktorech jako jsou geometrie, lokální podmínky, provozní parametry a specifické prostředí posuzovaného palivového článku [20]. V tabulce 6 jsou uvedeny některé důležité faktory výrazně ovlivňující korozi bipolárních desek.

Elektrolyt	Korozivní prostředí	Provozní parametry ovlivňující korozi	Typické korozivní reakce
pevný polymer, protonově vodivý elektrolyt	vodný roztok kyseliny sirové obsahující fluoridové ionty	teplota nižší než 100 °C	jednotné elektrochem. rozpouštění
	pH od 0 do 3,5 0,1-1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1-5 ppm F <sup>-</sup> anionty: CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	vysoké hustoty energie (1,0 - 1,5 W/cm <sup>2</sup> ) vysoká koncentrace par a O <sub>2</sub> na katodové straně vysoký katodový potenciál (cca 0,6 V) redukční anodové prostředí (vysoká konc. H <sub>2</sub> ) zanedbatelný anodový potenciál (cca -0,1 V)	vytvoření vrstvy oxidu kovu pitting galvanická vazba otrava membrány a elektrokatalyzátoru vyplavováním iontů

Tab. 6 – Souhrn faktorů ovlivňujících korozi bipolárních desek PEMFC [20]

K několika druhům koroze může docházet na různých místech bipolárních desek a to buď současně nebo s časovým odstupem. To činí problematiku simulování koroze v palivových článcích obtížnou. Pro zjednodušení pozorněji sledujeme tři oblasti, viz Obr. 19, jejichž zkorodování nejvíce ovlivňuje funkčnost bipolární desky.





Obr. 19 – Schéma palivového článku s vyznačenými kritickými oblastmi A, B, C [20]

Oblasti znázorněné na obrázku 19 jsou:

- kontaktní plochy mezi bipolární deskou a elektrodou, dochází k ohmickým ztrátám a mechanickému zatížení (A)
- kontaktní plochy mezi bipolární deskou a elektrolytem, dochází k mechanickému zatížení (B)
- okrajové oblasti bipolární desky kde je přímý kontakt s elektrolytem přerušen těsněním nebo nátěrem pro zajištění minimální galvanické koroze (C)

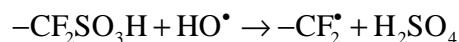
Dalším závažným důvodem proč je potřeba zkoumat korozi bipolárních desek je, že látky uvolněné korozí mohou být zdrojem kontaminace ovlivňující katalytickou aktivitu elektrody a funkční vlastnosti elektrolytu [20].

### 3.2.2 CHEMICKÁ DEGRADACE DIFÚZNÍCH VRSTEV

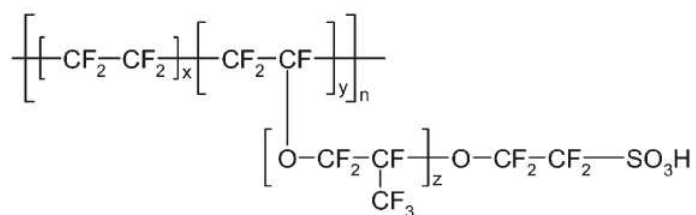
Během činnosti palivového článku vzniká několik látek, které mají negativní vliv na funkci jednotlivých komponent. Při slučování atomů do molekuly vody vznikají  $\text{OH}^\bullet$  radikály, které se váží na membránu a výrazně zhoršují její vlastnosti [29]. Tomuto tématu se bude více věnovat kapitola 3.2.4.  $\text{OH}^\bullet$  radikály napadají také PTFE a uhlíkový kompozit difúzní vrstvy a způsobují tak jejich úbytek, což vede ke snížení vodivosti a hydrofobicity. To má za následek nižší účinnost a životnost celého palivového článku [13]. Vedle radikálů vzniká v palivovém článku i malé množství peroxidu vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Vzniku peroxidu vodíku se bude také více věnovat kapitola 3.2.4.

Bylo zjištěno, že po ponoření GDL do 15 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  při 82 °C, dojde u MPL k úbytku hmotnosti a zvětšení kontaktního úhlu, což má vliv na hydrofobicitu [13]. Nastane tak zřejmě kvůli oxidaci uhlíku v MPL.

Z membrány je také vyplavována slabá kyselina sírová [29]. Následující reakce popisuje vznik kyseliny sírové po navázání hydroxylového radikálu na boční řetězec Nafionu [30].



Zde je pro názornost chemická struktura Nafionu.



Obr. 20 – Chemická struktura Nafionu. Pro hodnoty  $x$ ,  $y$ ,  $z$  u Nafionu 117 platí:  $x = 6,5$ ;  $y = 1$ ;  $z = 1$  [30]

Yu zjistil [31], že po 12 hodinách v jednomolárním roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dojde u GDL ke snížení kontaktního úhlu, pětinašobnému zvýšení propustnosti, snížení obsahu PTFE a k poklesu fluoru a nárůstu kyslíkových skupin (C–O, C=O).

Difúzní vrstva tedy degraduje především chemickým působením sloučenin, které v palivovém článku vznikají jako nežádoucí produkt. Teflon ve vrstvě je uvolňován především působením peroxidu vodíku a kyseliny sírové. Vyplavením teflonu ztrácí vrstva svůj hydrofobní charakter a dochází k zaplavení článku produkovanou vodou. Mechanické poškození vrstvy hrozí opět především v důsledku nerovností během stlačování palivového článku při kompletaci. Praskliny v difúzní vrstvě vedou k přítomnosti paliva ve velkém množství v blízkosti vrstvy katalytické a silnému namáhání takto postižených oblastí. V těchto oblastech se tak silně projevují degradační procesy, které vedou až k trhlinám v membráně a totálnímu znehodnocení soustav membrán a elektrod. Pokud dochází k přímému styku vodíku a kyslíku bez předchozího průchodu katalytickou vrstvou a membránou, můžeme pozorovat exotermickou reakci, kdy produkované teplo ještě více znehodnotí membránu v okolí trhliny. Jedná se tedy o lavinovitý efekt, který vylučuje další použití palivového článku.

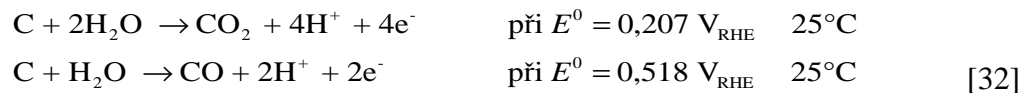
### 3.2.3 OTRAVA KATALYTICKÉ VRSTVY OXIDEM UHELNATÝM

Porézní katalytickou vrstvu (5 – 25 μm) tvoří platinový katalyzátor na elektricky a tepelně vodivých částicích uhlíku a protonově vodivém ionomeru. Katodová katalytická vrstva obsahuje 20 – 40 wt % ionomeru, který slouží jako pojivo mezi uhlíkem a platinou. Dále zajišťuje protonově vodivou dráhu k membráně a elektrochemicky aktivní prvek převáděním protonů k a od katalyzátoru.

Ve starších palivových článcích typu PEM byl jako katalyzátor používán tzv. platinum black (směs uhlíkového prachu a platiny), v tomto případě však bylo potřeba velké množství platiny (> 1,0 mg cm<sup>-2</sup>), což činilo články finančně náročnými. V dnešní době se užívá uhlíkových zrněk potažených platinou (≤ 0,5 mg cm<sup>-2</sup>), což vede ke snížení ceny při zachování dostatečné plochy platiny.

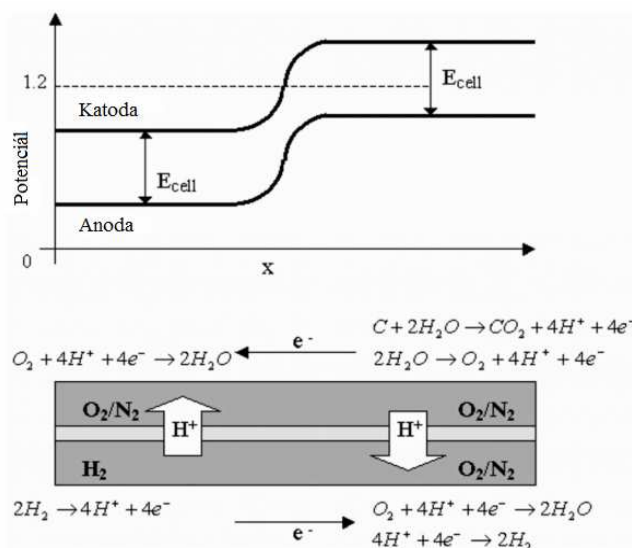
#### Vznik oxidu uhelnatého a uhlíčitého v palivovém článku

Při potenciálech vyšších než 0,2 V<sub>RHE</sub> (RHE; Reversible Hydrogen Electrode) je uhlík schopen oxidovat na CO a CO<sub>2</sub>.



Platina tak již není vázána na uhlík a stává se neaktivní, částice platiny se shlukují do větších celků a rozpouštějí se do ionomeru nebo jsou vypláchnuty.

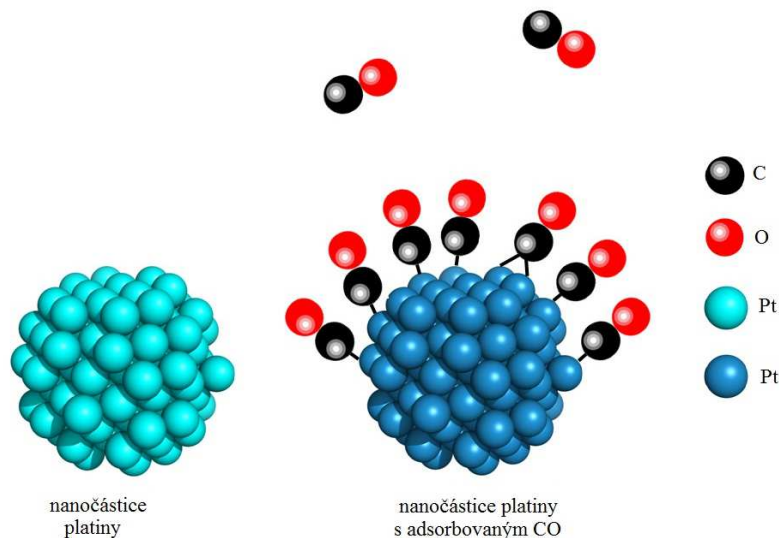
Uhlík je při normálních podmínkách poměrně stabilní, v praxi je třeba zvýšení katodového potenciálu nad 1,2 V<sub>RHE</sub>, aby nastala oxidace uhlíku v dostatečné míře vedoucí k degradaci. PEMFC běžně funguje mezi 0 a 1,0 V<sub>RHE</sub>, nad 1,2 V<sub>RHE</sub> se může dostat v případě nedostatečného přívodu reaktantů nebo při přepínání mezi pracovními plyny [33].



Obr. 21 – Mechanismus degradace vlivem oxidace uhlíku [33]

Young [33] zjistil, že po 30 hodinách AST (Accelerated Stress Test) došlo u katodových katalytických vrstev, obsahujících 23 a 33 wt% ionomeru, ke ztenčení z přibližně 15 μm na 5 μm, zatímco na anodové katalytické vrstvě na membráně nebyla patrná žádná změna. Cyklická voltametrie ukázala 55% pokles efektivního povrchu platiny

(EPSA; Effective Platinum Surface Area), zřejmě kvůli přeskupení platiny. Využitím EIS bylo zjištěno, že došlo k nárůstu vysokofrekvenčního odporu článku, a to o 15-30% v saturovaných podmínkách a více než 100% v podmínkách s nižší saturací. Toto zvýšení odporu ovlivnilo citlivost vůči stlačení komponent, která by mohla mít vliv na kontaktní odpor mezi vrstvami.



Obr. 22 – Znárodnění navázání oxidu uhelnatého na platinu [34]

### 3.2.4 MECHANICKÁ, CHEMICKÁ A TEPLITNÍ DEGRADACE MEMBRÁNY

**Mechanická degradace membrány** je v raném stádiu životnosti nejčastěji způsobena poruchami membrány, jako jsou protržení, díry a perforace. Ty mohou nastat například nesprávným procesem výroby MEA, během které nečistoty či nehomogenity naruší strukturu membrány. Jsou-li poškození drobná, k destrukci membrány může dojít až po dlouhé době provozu.

Dalším způsobem, kterým dojde až k protržení membrány, je časově závislá deformace (membrane creep), ke které dochází během života membrány. MEA je usazena mezi dvěma bipolárními deskami a ty tak na membránu vyvíjejí tlak. Po určité době dochází k zeslabování membrány a následně až k protržení [27].

K zeslabení a narušení membrány může dále dojít také v místech podléhajících největšímu namáhání, jako jsou přírůdky reaktantů, místa nátěrů či těsnění a okraje [35].

Dojde-li k protržení membrány, reaktanty se dostanou do přímého kontaktu, což vede k vysoce exotermnímu přímému spalování oxidačního a redukčního činidla na povrchu katalyzátoru. To vyváží elektrochemickou reakci článku a dojde tak k poklesu napětí. Dále se také vytváří lokální body vysokých teplot (hotspot), ve kterých membrána změkne nebo se rozpustí. Cyklicky tak dochází k dalším exotermním reakcím a tím i k urychlené degradaci membrány [13, 35].

V průběhu činnosti článku je také velmi důležitá vlhkost. Je-li relativní vlhkost příliš malá, membrána se smršťuje a je v ní přílišné napětí. Je-li vlhkost v systému moc velká, membrána bobtná a je pak moc stlačována [13, 36].

K poškození může dojít při vystavení článku teplotám pod 0 °C, kdy produkovaná voda přejde v ledové krystalky, které mohou membránu poškodit.

Velký vliv na funkci membrány má proces výroby MEA. Nejběžněji používaný způsob je takzvaný hot-pressing.

**Hot-pressing** je proces, kterým se spojují difúzní vrstvy, katalytické vrstvy a membrána. Na membránu je naprášena katalytická vrstva (uhlíkový prach obsahující částice platiny) a následně je membrána přitisknuta na difúzní vrstvu. Lze postupovat obráceně nanesením katalytické vrstvy na difúzní a následně přitisknutím na membránu. Celek je vložen do lisu, kde je při vysoké teplotě stlačen [37].

Třemi hlavními parametry tohoto procesu jsou teplota, tlak a doba trvání. Teplota je běžně volena mezi teplotou skelného přechodu ( $T_g = 115 \text{ °C}$ ) a teplotou dekompozice ( $T_d > 280 \text{ °C}$ ). Teprve při teplotách přesahujících  $T_g$  dojde k dostatečnému změkčení membrány, při kterém může být pod velkým tlakem nanesena na elektrody. Při teplotě mnohonásobně vyšší než  $T_g$  dojde v membráně ke strukturálním změnám a k nevratnému zhoršení sorpce vody, což vede ke snížení průchodnosti protonů. Teplota se proto volí v rozmezí okolo  $120 - 140 \text{ °C}$  [38].

Při příliš nízkém tlaku nedojde k vyvinutí dostatečné síly potřebné ke stlačení elektrod a membrány, naopak příliš velký tlak způsobí deformaci elektrod, která vede ke ztrátě porozity a tím ke sníženému průchodu kyslíku v katodové katalytické vrstvě [38].

Min, Yazdanpour a Zhang zkoumali vliv parametrů procesu hot-pressing na výkon MEA [37 – 39].

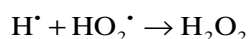
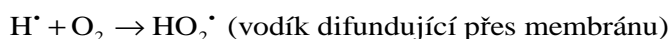
Jejich závěrem bylo, že s tlakem vzrůstajícím v mezích  $50 - 200 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  se výkonnost zlepšovala díky snížení tloušťky a odporu MEA, což vyvolává zvýšení rychlosti difúze a výměny iontů [39]. Příliš velký tlak ale způsobí destrukci mikrostruktury katalytických vrstev, snížení tloušťky a příliš velkému zhuštění MEA. To vede k nižšímu výkonu a nižší proudové hustotě [38].

Při teplotách  $80 - 100 \text{ °C}$  byl naměřen vyšší výkon než při teplotách  $150 - 200 \text{ °C}$ . Při vysokých teplotách dochází k dehydrataci membrány, což může snížit rychlost difúze iontů a rapidně tak poklesne výkon [39].

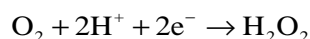
Bylo zjištěno, že i zvyšování doby trvání hot-pressingu snižuje porozitu a průchodnost elektrod plyny resp. vodou, čímž dojde k snížení difúze [37, 38].

### Chemická degradace membrány

Membrána je vystavena agresivnímu oxidačnímu prostředí na katodové straně a redukčnímu na anodové straně, což podstatně ovlivňuje její vlastnosti. Dochází zde ke vzniku peroxidu vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$  a to postupem molekul kyslíku z katodové strany na anodovou, kde jsou na platinovém katalyzátoru redukovány [27, 29, 40]. Mechanismus lze popsat následujícími rovnicemi.

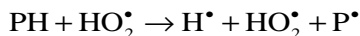
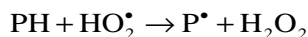
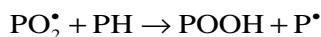
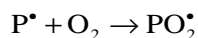


Peroxid vodíku může také vzniknout nekompletní redukcí kyslíku na platinovém povrchu [35, 41].



Z peroxidu vodíku mohou dále vznikat hydroxylové ( $\text{HO}\bullet$ ) a hydroperoxylové ( $\text{HOO}\bullet$ ) radikály. Na rychlost tvorby těchto radikálů má vliv hodnota proudové hustoty [35]. Podle typu membrány, radikály napadají  $\alpha$ -uhlík aromatické skupiny, vazby etheru nebo větvičky polymerů. Jakékoli okrajové vazby polymeru obsahující vodík mohou být

napadeny radikály. Linden popsal některé reakce, ke kterým může dojít při setkání polymerů (označené v rovnicích jako P) s hydroxylovými radikály [42].

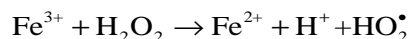
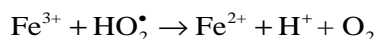
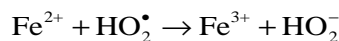
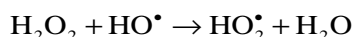
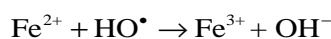


Do blízkosti membrány se může dostat stopové množství kovů. Zapříčinit to může koroze komponent palivového modulu, nečistoty v přiváděném vzduchu nebo rezervoáry vody pro zvlhčení přívodních plynů. Collier zjistila, že po 10 000 h provozu obsahuje MEA kationty  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{Mg}^{2+}$  [35]. Tyto kationty někdy zastoupí  $\text{H}^+$ . Výměna kationtů způsobí změny vlastností, jako jsou například iontová vodivost, objem vody atd., čímž dojde k poklesu napětí. Aby došlo k závažné změně, musí být kontaminace kationty přibližně 50%. K tomu, aby došlo ke změně pohybu vody uvnitř membrány však stačí jen 5% [13, 35]. Pokud kationty v polymeru nahradí protony, je ovlivněno množství vody v palivovém článku. Dojde-li k výměně  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{H}^+$ , objem vody v membráně poklesne o 19%. Menší množství vody vede k většímu obsahu  $\text{H}_2\text{O}_2$  a tím k většímu počtu hydroxylových radikálů [35].

Kationty kovů (v rovnici reakce značené M) urychlují degradaci peroxidem tak, že katalyzují redukční reakci při které vznikají radikály [35].



Příklad mechanismu vzniku radikálů pro kationt  $\text{Fe}^{2+}$  [13, 29]:



Kontaminace ionty má také vliv na oxidačně redukční reakci a to již při velmi malé kontaminaci (méně než 0,1%). Amonné deriváty adsorbují na platinový povrch a omezují tak plochu pro průběh reakce. Napomáhají i vysušování membrány a redukci vodivosti. Derivát chloru,  $\text{Cl}^-$ , adsorbuje na povrchu katalytické vrstvy a zamezí úplné redukci při oxidačně-redukční reakci, čímž zvyšuje produkci  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Závažnost degradace silně ovlivňuje pozice kontaminujících látek. Stejněměrné rozvrstvení po membráně je méně nebezpečné než nahromadění v okolí anody či katody.

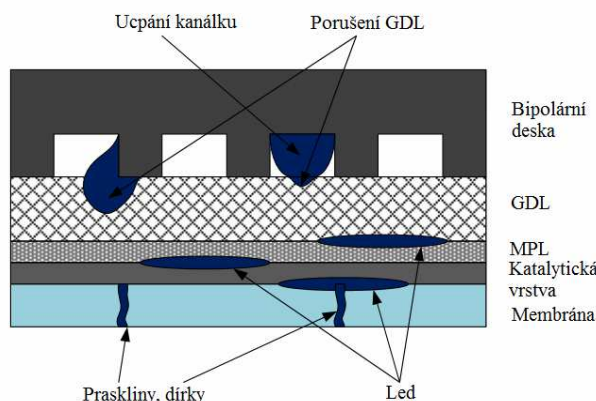
## Teplotní degradace membrány

Provoz za vyšších teplot s sebou přináší mnoho výhod. Zjednoduší se hospodaření s vodou, umožní se kombinovaná výroba elektřiny (kogenerace), dojde ke zvýšení elektrochemické kinetiky a zlepší se tolerance systému vůči oxidu uhelnatému [13, 35]. Se zvyšováním teploty ale dochází k degradaci membrány. Při vyšších teplotách dojde ke snížení obsahu vody a tím k postupnému vysoušení membrány.

U membrán typu Nafion dochází k narušení chemické struktury při teplotách nad 150 °C. Do této hodnoty je materiál stabilní díky silné C-F vazbě a ochrannému účinku elektronegativních atomů fluoru. Pokud teplota přesáhne 200 °C, dojde ke ztrátě sulfonových skupin [13].

Pro komerční využití v automobilovém průmyslu a přenosných aplikacích musí být membrány schopné provozu při teplotách pod bodem mrazu či při vysokých teplotách i pokud se tyto extrémy střídají.

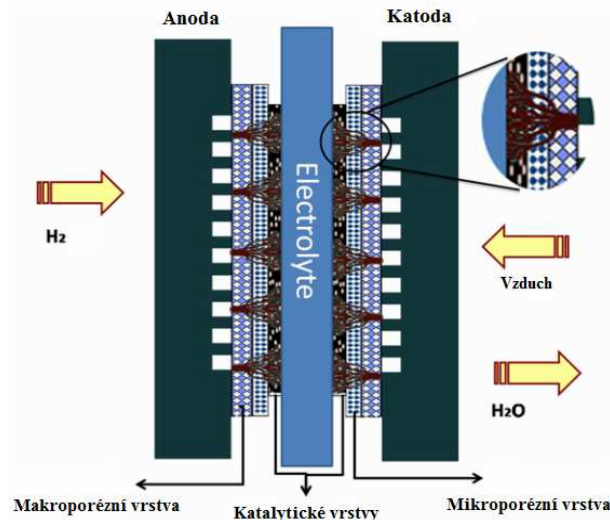
Na životnost membrány má škodlivý vliv fázová přeměna a změna objemu vody při opakovaném mrznutí a rozmrazování. Degradaci při nízkých teplotách lze vidět na následujícím obrázku.



Obr. 23 – Mechanismus degradace PEMFC při zatížení mrazem [43]

## 4 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI MEA

Hlavní funkční část vodíkového palivového článku je sestava membrány a elektrod - MEA.



Obr. 24 – Sestava membrány a elektrod (MEA) s detailem kapilár umožňující absorpci přiváděného plynu a odvod vody v GDL [44]

Na jednotlivé komponenty této sestavy se kladou rozdílné požadavky. Zatímco membrána je z hlediska elektrické vodivosti dielektrikem, elektrody naopak požadujeme vysoce elektricky vodivé. Membrána v palivovém článku představuje bariéru pro elektrony, ale zároveň se membránou šíří ionty. Efektivita přenosu iontů může být regulována tloušťkou membrány. Čím je membrána tenčí, tím menší bariéru pro ionty představuje. Tloušťky vybraných membrán jsou zobrazeny v tabulce 7a).

Typ membrány	*Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]	Plošná hmotnost [ $\text{g m}^{-2}$ ]
Nafion – 112	51	100
Nafion – 1135	89	190
Nafion – 115	127	250
Nafion – 117	178	360

\*při 25 °C a 50% RH

Tab. 7 a) – Parametry vybraných membrán Nafion [45]

Protože však na jedné straně membrány dochází k redukci a na druhé k oxidaci, chemické prostředí je dosti agresivní a membrána je silně chemicky namáhána. Životnost tenkých membrán je tedy nižší.

Během výroby MEA je na membránu naprášena katalytická vrstva. Způsob nanášení vrstvy se u jednotlivých výrobců liší. Jedním z užívaných způsobů je nanášení vrstvy přes trysku, přičemž je využit nosný inertní plyn. Tato metoda byla vyvinuta v DLR Stuttgart a představuje velmi dobře zvládnutý postup pro tvorbu relativně shodných vrstev. Požadavky na tuto vrstvu jsou zřejmé. Protože obsahuje platinu, ke snížení ceny MEA je



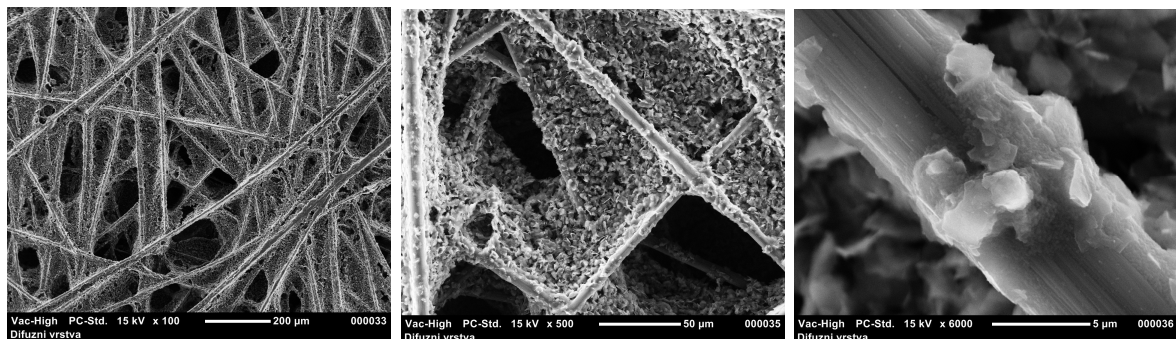
nutné co nejmenší množství katalytického materiálu při zachování dlouhodobých výkonových charakteristik. Pro efektivitu chemických reakcí je pak důležité homogenní rozložení katalytické vrstvy. Tato homogenita vrstvy silně ovlivňuje i životnost článku, kdy v případě shluků katalytického materiálu dochází k silnějšímu namáhání dalších komponent, především membrány. V těchto místech je membrána zeslabována až do té míry, že může dojít k protržení.

Vlastnost	Běžná hodnota
Absorpce vody [% vody <sup>a</sup> ]	35
Modul v tahu [Mpa]	249
50% RH (25 °C)	
Membrána plně zvlhčena vodou (100 °C)	64
Pevnost v tahu [max. Mpa]	43 <sup>b</sup> , 32 <sup>c</sup>
50% RH (25 °C)	
Membrána plně zvlhčena vodou (100 °C)	25 <sup>b</sup> , 24 <sup>c</sup>
Hustota [g cm <sup>-3</sup> ]	2,0
Koeficient difúze <sup>1</sup> H [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	0,6 × 10 <sup>-5</sup>
Kapacita výměny iontů [mequiv. g <sup>-1</sup> ]	0,9

<sup>a</sup>Absorpce vody suché membrány namočené ve vodě při 100 °C po dobu 1h; <sup>b</sup>longitudinálně; <sup>c</sup>transverzálně

Tab. 7 b) – *Obecné vlastnosti membrán Nafion [45]*

Na katalytickou vrstvu těsně přiléhá vrstva difúzní. Tato vrstva je tvořena uhlíkovým prachem, uhlíkovými vlákny a teflonem.



Obr. 25 – SEM snímky čisté GDL Sigracet 24 BC, na kterých lze vidět uhlíková vlákna a klastr teflonu (PTFE)

Protože se podílí na odvodu produkovaného elektrického proudu, požadujeme vysokou elektrickou vodivost vrstvy. Teflon je však jeden z nejlepších elektrických izolačních materiálů, a proto nemůže tvořit majoritní část vrstvy. Jeho funkcí je zajištění hydrofobního chování difúzní vrstvy, nicméně vysoký podíl teflonu vede k nižším výkonům palivového článku. V tabulce 8 je vidět porovnání limitních proudů různých GDL v závislosti na teplotě.

Difúzní vrstvy	Limitní proud [mA/cm <sup>2</sup> ]			Vnitřní odpor [Ω-cm]	Podíl hydrof. pórů
	80 °C	100 °C	120 °C		
E-TEK EFCG, uhlíkový papír	1720	1420	630	0,0081	0,96
SGL 10BB, uhlíkový papír	2160	1840	860	0,0200	0,99
E-TEK V.3.1, cloth	1830	1530	830	0,0156	0,97
E-TEK V.2.20, cloth	1680	1790	1100	0,0153	0,98
E-TEK V.2.11, cloth	2140	1910	1420	0,0154	1,00
TGPH 120, čistý uhl. papír	-	-	-	0,0048	0,85
SGL 10BA, čistý uhl. papír	-	-	-	0,0208	0,98

Tab.8 – Porovnání limitních proudů, vnitřních odporů a podílů hydrofobních pórů dvouvrstvých difúzních vrstev a čistých makroporézních uhlíkových substrátů [46]

Difúzní vrstvy	Porozita [%]			Koefficient permeability [ $\times 10^{13}$ m <sup>2</sup> ]
	porozimetrie	vážením	rozdíl	
E-TEK EFCG, papír	75,8	73,8	-2,0	0,7
SGL 10BB, papír	83,1	83,3	0,2	5,8
E-TEK V.3.1, látka	69,9	73,3	3,4	2,1
E-TEK V.2.20, látka	77,1	78,2	1,1	4,7
E-TEK V.2.11, látka	75,1	77,5	2,4	9,2
TGPH 120, čistý papír	75,6	75,9	0,3	86,9
SGL 10BA, čistý papír	87,7	87,5	-0,2	310,0

Tab. 9 – Porovnání porozity a prostupnosti zkoumaných dvouvrstvých difúzních vrstev a čistých makroporézních uhlíkových substrátů [46]

Uhlík v MPL	V [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	APR [μm]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>s</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	APR <sub>p</sub> [μm]	APR <sub>s</sub> [μm]
Asbury 850	0,346	3,5	0,212	0,134	0,29	8,6
Mogul L	0,276	6,0	0,157	0,119	0,20	13,6
Vulcan XC-72	0,489	1,8	0,319	0,170	0,24	4,9
Uhlík. prach Shawinigan Black	0,594	1,7	0,368	0,226	0,27	4,3

Tab. 10 – Charakteristiky difúzních vrstev s různými druhy uhlíku v mikroporézní vrstvě (MPL); kde V je objem póru, APR je střední hodnota poloměru pórů a indexy P a S znamenají primární a sekundární póry ( $P < 1 \mu\text{m}$ ,  $S > 1 \mu\text{m}$ ) [23]

Jako v případě tloušťky membrány, i zde je třeba kompromisního řešení tak, aby nedocházelo k zaplavování chemicky aktivních oblastí palivového článku a zároveň byl produkovaný elektrický proud bez výrazných ztrát odváděn do vnějšího obvodu. Difúzní vrstva slouží i k homogenní distribuci přírodních reaktantů. Tato její funkce nesmí být ovlivněna složitou strukturou vrstvy. Pak by totiž docházelo k nedostatečnému zásobení katalytické vrstvy palivem a ztrátě výkonu. Difúzní vrstva nesmí být pro palivo obtížně překonatelnou bariérou.

Problém teoretického popisu MEA spočívá v rozdílných vlastnostech výsledného produktu a vstupních materiálů. V případě metody hot-press, kdy jsou difúzní vrstvy, katalytické vrstvy a membrána zahřívány na teplotu okolo 150°C a stlačeny tlakem okolo dvou atmosfér, dochází dokonce ke skelnému přechodu u membrán typu Nafion. Tato metoda vede ke kompaktnímu spojení membrány a dalších vrstev. Nicméně její fyzikální charakteristiky jsou po spojení rozdílné od původních. Tato skutečnost značně komplikuje matematické modelování například transportu hmoty membránou. Ovšem k podobnému zjištění dojdeme i při sledování vlastností ostatních komponent. Jednotlivé části MEA jsou velice dobře analyzovány mnoha technikami, ale jejich spojení do MEA vede ke změně vlastností. Materiály jsou navíc ovlivněny nehomogenitami, a tak je teoretický popis MEA zatížen nutným zjednodušením. Například se často předpokládá izotropní charakter membrány či difúzní vrstvy, což je ovšem v rozporu s některými publikovanými studiemi [47 – 49].

Membrána	Typ membrány	IEC (mequiv./g)	Tloušťka (mm)	Gel water (%)	*Vodivost (S/cm)
Asahi Chemical Industry Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan					
K 101	Sulfonovaný polyarylen	1,4	0,24	24	0,0114
Asahi Glass Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan					
CMV	Sulfonovaný polyarylen	2,4	0,15	25	0,0051
DMV	Sulfonovaný polyarylen	–	0,15	–	0,0071
Flemion	Perfluorovaná	–	0,15	–	–
Ionac Chemical Company, Sybron Corporation, USA					
MC 3470	–	1,5	0,6	35	0,0075
MC 3142	–	1,1	0,8	–	0,0114
Ionics Inc., Watertown, MA 02172, USA					
61AZL386	–	2,3	0,5	46	0,0081
61AZL389	–	2,6	1,2	48	–
61CZL386	–	2,7	0,6	40	0,0067
Du Pont Company, Wilmington, DE 19898, USA					
N 117	Perfluorovaná	0,9	0,2	16	0,0133
N 901	Perfluorovaná	1,1	0,4	5	0,01053
Pall RAI Inc., Hauppauge, NY 11788, USA					
R-1010	Perfluorovaná	1,2	0,1	20	0,0333

\*při 30 °C a 100% RH

Tab. 11 – Fyzikální vlastnosti různých komerčně dostupných membrán [45]

## Vlastnosti difúzní vrstvy

Materiál	Celková povrchová energie	Polární složka	Disperzní složka	Polarita povrchu	Kapilární konstanta w/n-pentan	Extrapolovaný kontaktní úhel vody
	[mJ / m <sup>2</sup> ]	[mJ / m <sup>2</sup> ]	[mJ / m <sup>2</sup> ]	[%]	[× 10 <sup>-7</sup> cm <sup>5</sup> ]	[°]
SGL GDL 24 AA	23,5	3,54	19,9	15,10	0,494	91,0
SGL GDL 10 AA	23,3	3,50	19,8	15,00	0,529	91,2
Zoltek PANEX 30 PW03 AA	21,9	2,33	19,5	10,70	75,200	95,2
Spectracarb 2050-C AA	21,7	2,37	19,4	10,90	5,940	95,2
Toray TGP-H 060 AA	21,0	1,89	19,1	8,98	6,320	97,2
SGL GDL 24 BC10	20,6	1,72	18,8	8,37	3,680	98,2
SGL GDL 10 BC10	20,5	1,67	18,8	8,18	3,950	98,4
SGL GDL 24 BC	20,4	1,47	18,9	7,21	2,960	99,2
SGL GDL 10 BC	20,3	1,34	18,9	6,63	3,170	99,7
Zoltek PANEX 30 PW03 BC	19,9	1,11	18,8	5,60	66,100	101,0
SGL GDL 24 BA	19,9	1,16	18,7	5,84	0,440	100,8
Spectracarb 2050-C BC10	19,9	1,20	18,7	6,06	4,460	100,6
SGL GDL 10 BA	19,8	1,09	18,7	5,53	0,471	101,2
Spectracarb 2050-C BC	19,7	1,14	18,6	5,76	3,540	101,1
Zoltek PANEX 30 PW03 BA	19,6	0,89	18,7	4,52	69,500	102,3
SGL GDL 24 DC10	19,5	0,97	18,5	4,98	3,030	102,0
SGL GDL 10 DC10	19,4	0,95	18,5	4,89	3,260	102,1
Spectracarb 2050-C DC10	19,4	0,94	18,4	4,87	3,630	102,2
Spectracarb 2050-C BA	19,3	0,96	18,4	4,97	5,400	102,2
Toray TGP-H 060 BC	19,3	0,84	18,4	4,36	3,780	102,9
Toray TGP-H 060 BC10	19,1	0,81	18,3	4,26	4,730	103,1
SGL GDL 24 DC	19,1	0,82	18,3	4,32	2,430	103,1
SGL GDL 10 DC	19,0	0,79	18,2	4,17	2,580	103,3
SGL GDL 24 DA	19,0	0,73	18,3	3,84	0,370	103,7
SGL GDL 10 DA	18,9	0,67	18,2	3,53	0,394	104,1
Spectracarb 2050-C DC	18,8	0,64	18,2	3,40	2,920	104,4
Toray TGP-H 060 BA	18,8	0,52	18,2	2,75	5,720	105,2
Toray TGP-H 060 DC10	18,6	0,51	18,1	2,73	3,910	105,4
Spectracarb 2050-C DA	18,5	0,43	18,1	2,31	4,470	106,1
Toray TGP-H 060 DC	18,3	0,33	18,0	1,82	3,130	107,1
Toray TGP-H 060 DA	17,9	0,18	17,7	1,01	4,730	109,0

Tab. 12 – Celková, polární a disperzní povrchová energie různých GDL [22]

V tabulce 12 jsou různé GDL seřazené sestupně podle Owen-Wendtovy celkové povrchové energie. Tato veličina je získána Owen-Wendtovo metodou, což je dvousložkový model, který uvažuje rozklad povrchové energie na složku disperzní a polární. Tyto složky se mohou nezávisle na sobě měnit v závislosti na změně povrchu [22].

Vzorek	Popis materiálu	Vnitřní kontaktní úhel [°]
E-TEK 1	30 wt % PTFE, uhlík typ 1	89 ± 3
E-TEK 2	70 wt % PTFE, uhlík typ 1	101 ± 3
E-TEK 3	30 wt % PTFE, uhlík typ 2	88 ± 7
E-TEK 4	70 wt % PTFE, uhlík typ 2	96 ± 7
Zoltek PANEX AA	čistá látka (0 wt % PTFE, bez MPL)	95,2
Zoltek PANEX BA	5 wt % PTFE, bez MPL	102,3
Zoltek PANEX BC	5 wt % PTFE, 23 wt % PTFE MPL	101,0

Tab. 13 – Srovnání vnitřního kontaktního úhlu vzorků Zoltek a vzorků E-TEK [22]

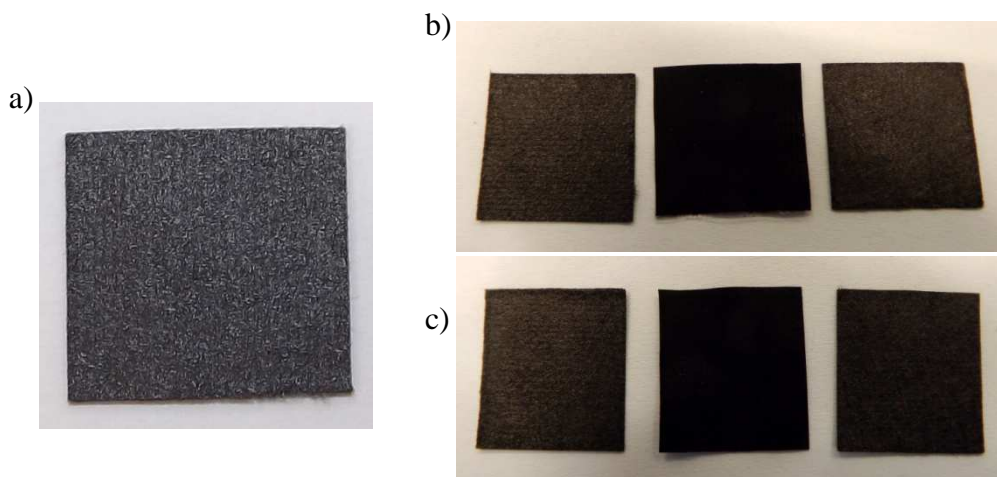
## 5 VLASTNOSTI DEGRADOVANÝCH MEA

### 5.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Z MEA Paxitech s charakteristikami:

- Pt  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
- PtC 70 wt %

byly skalpelem vyříznuty tři vzorky velikosti jeden centimetr čtvereční a následně s nimi bylo manipulováno ve shodě se zásadami analytické chemie tak, aby nedošlo k jejich kontaminaci. V laboratoři byly připraveny jednomolární roztoky peroxidu vodíku a kyseliny sírové. Jeden ze vzorků byl po dobu 24 hodin degradován 1 M roztokem peroxidu vodíku, druhý 1 M roztokem kyseliny sírové. Oba roztoky byly po 24 hodin udržovány při teplotě 80 °C horkou lázní. Po uplynutí doby umělé degradace byly vzorky vyjmuty, opláchnuty a vysušeny. Na obrázku lze vidět vzorky MEA připravené k měření.



Obr. 26 – Fotografie vzorků MEA Paxitech připravených k měření; kde je a) MEA Paxitech nedegradovaná, b) MEA Paxitech degradovaná v roztoku peroxidu vodíku a c) MEA Paxitech degradovaná v roztoku kyseliny sírové

Na fotografiích b) a c) lze vidět, že se vzorky uložené v 1 M roztocích během doby degradování rozpadly na tři části. Uprostřed tak můžeme vidět membránu (CCM; Catalyst Coated Membrane) a po obou jejích stranách difúzní vrstvy (GDL; Gas Diffusion Layer).

Vzorky byly nyní připraveny ke vložení do měřicího přístroje EIS (EIS; Electrochemical Impedance Spectroscopy).

Pinzetou byl vzorek vložen mezi dvě plastové destičky, které byly následně stlačeny k sobě a přichyceny dvěma šrouby v protilehlých rozích destiček. Pomocí momentového klíče bylo zajištěno homogenní stlačení, šrouby byly utaženy momentem 0,5 Nm. V prostoru, kde dochází k přímému kontaktu kapalné elektrody a vzorku, není vzorek stlačen. Do skleněných trubic uchycených k destičkám byla injekční stříkačkou vpravena rtuť tak, aby doléhala na vzorek a nebyly v ní přítomny vzduchové bubliny. Jeden konec trubic byl pak zajištěn gumovým pouzdem proti vylití rtuti, do druhého byl ponořen grafitový válec, který byl posléze použit pro propojení s jednotkou EIS. Druhý konec trubic byl také zajištěn gumovým krytem.

## 5.2 MEA PAXITECH POST-MORTEM

Jak již bylo uvedeno v předchozích kapitolách, během činnosti palivového článku dochází k degradaci jednotlivých komponent. Tento proces není zcela rovnoměrný a silně závisí na provozních podmínkách. Současné MEA dosahují životnosti okolo desítek tisíc hodin provozu. Každý výrobce nicméně neustále sleduje trendy ve výrobě, které vedou k dalšímu nárůstu životnosti. Tento parametr patří mezi klíčové.

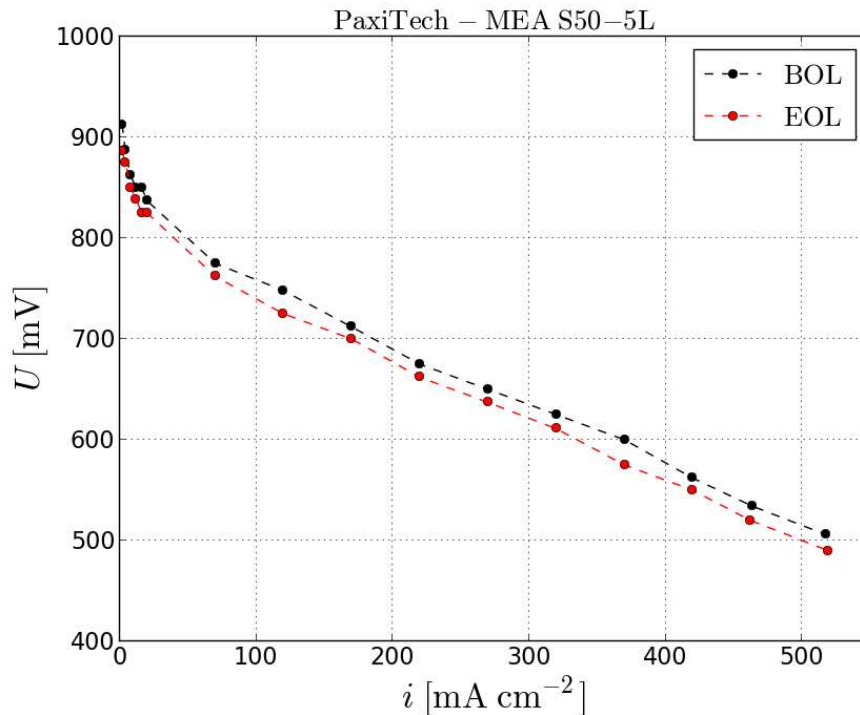
Pro porovnání uměle degradovaných a reálně zatížených komponent bylo využito MEA od firmy Paxitech. Tato MEA byla provozována v tzv. akcelerovaném stress testu. Tímto standardizovaným testem se simuluje dlouhodobé stacionární zatížení MEA, přičemž není potřeba testování provádět po dobu tisíců hodin. Hlavní myšlenka testu je dynamické zatěžování MEA z hodnot pro běh na prázdko až po pracovní bod. Test může být řízen napěťově, tedy z hodnot pro OCV (Open Circuit Voltage - napětí na prázdko) k hodnotám okolo 0,5 V. Přesné parametry závisí na konkrétní MEA. Nicméně hodnoty napětí nižší než 0,3 V vedou k nevratným změnám v MEA, a proto nejsou v tomto testu využívány. Nízkoteplotní vodíkové palivové články poměrně dobře snášejí přechody mezi nulovým a plným výkonem. Právě proto jsou považovány za perspektivní alternativu ke spalovacím motorům. Přesto samozřejmě dochází k postupné degradaci komponent. V případě vysokoteplotních palivových článků je toto cyklování výkonu vysoce nežádoucí. Tento typ dynamické zátěže velmi rychle poškozuje MEA, a proto se u těchto zařízení koncipuje akcelerované testování odlišně.

Sledovaná MEA byla vystavena proudově řízenému dynamickému cyklování, viz graf 2. Cyklus začíná při nulovém produkovaném proudu, v tomto režimu je článek udržován po dobu 15 minut. V druhé polovině cyklu je náhle odebrán proud 20 A odpovídající proudové hustotě  $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pro MEA o ploše  $50 \text{ cm}^2$ . Relativní vlhkost přívodních plynů byla udržována na 50 %. Sledovaným parametrem bylo elektrické napětí. Počet opakování dosáhl 100 cyklů.

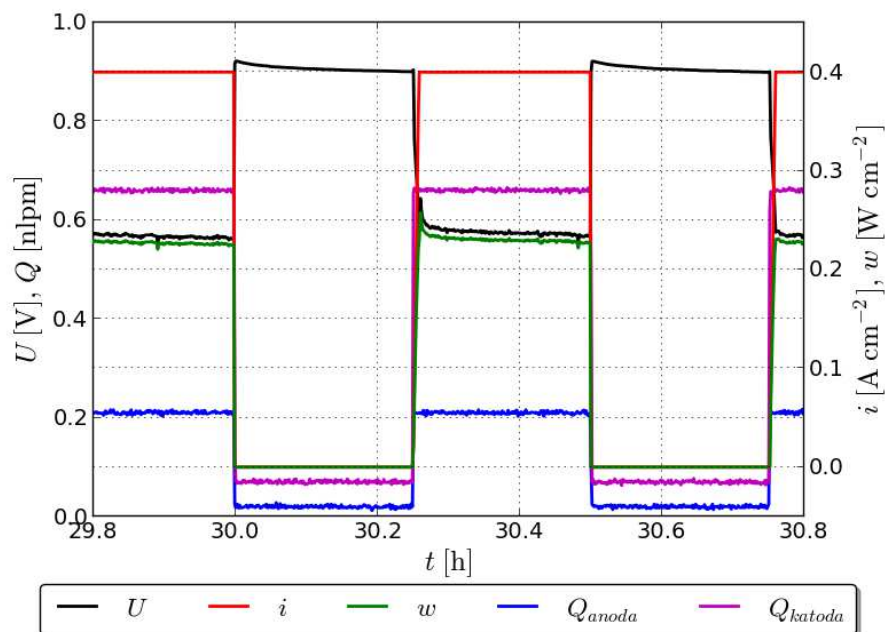


Obr. 27 – Fotografie vzorku MEA Paxitech post-mortem

Před začátkem testu a na jeho konci byla změřena polarizační křivka. Pro tyto konkrétní křivky se používají zkratky BOL a EOL, které označují začátek a konec testu (beginning/end of operational life). Z jejich rozdílných průběhů je zřejmé, že došlo k degradaci komponent a nižšímu produkovanému výkonu při stejném odběru elektrického proudu.



Graf 1 – Polarizační křivka MEA Paxitech post-mortem; kde BOL znamená “beginning of life“, tedy začátek testu a EOL znamená “end of operational life“, tedy konec testu



Graf 2 – Vybraný cyklus on/off testu; kde  $U$  je napětí,  $i$  je proud,  $w$  je výkon vztažený na plochu ( $50 \text{ cm}^2$ ),  $Q_{\text{anoda}}$  je tok paliva na anodě a  $Q_{\text{katoda}}$  je tok paliva na katodě

Další analýza se soustředila na vzorky z nepoškozené MEA, vzorky uměle degradované roztoky peroxidu vodíku a kyseliny sírové a na vzorky MEA po provedeném testu. Vzorky byly analyzovány mimo vlastní palivový článek pomocí metod ex-situ testování.

### 5.3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS; Electrochemical Impedance Spectroscopy) je metoda používaná k výzkumu objemových a mezifázových elektrických vlastností různých druhů pevných nebo kapalných materiálů. Poskytuje komplexní popis elektrochemického chování zkoumaného systému.

Na pracovní elektrodu se vkládá konstantní potenciál se superponovaným střídavým napětím o určité amplitudě, zpravidla v rozmezí 5-10 mV a měří se střídavá složka proudové odezvy. Měření může probíhat se zvoleným potenciálem a nebo při potenciálu nezatíženého obvodu (OCP; Open Circuit Potential), což je vlastní potenciál proudově nezatížené elektrody [50].

Frekvence střídavého napětí se při měření mění s časem. Používané frekvence se obvykle pohybují od 1 MHz do 0,1 mHz a používá se potenciostat v tříelektrodevém zapojení [50].

Parametry realizovaného měření:

- DC složka (pertubační potenciál) 0
- AC složka (amplituda) 10 mV
- frekvenční rozsah 10 Mhz-0,1 Hz
- dvouelektrodevé zapojení
- materiál elektrody rtuť (Hg)
- průměr kruhové styčné plochy Hg-MEA 4 mm

Ohmův zákon zavádí pojem elektrický odpor ( $R$ ), a to v závislosti na elektrickém napětí ( $U$ ) a elektrickém proudu ( $I$ ). Platí však pouze pro ideální rezistor ve stejnosměrném zapojení, které je nezávislé na frekvenci [9]. Pro popis reálného zapojení se střídavým proudem však musíme zavést veličinu impedance ( $Z(\omega)$ ). Impedance je frekvenčně závislá a lze vyjádřit pomocí kartézských souřadnic jako

$$Z(\omega) = Z_{re} + iZ_{im} \quad (5.1)$$

kde  $Z_{re}$  je reálná a  $Z_{im}$  imaginární složka impedance.

Vyjádřeno v polárních souřadnicích

$$Z(\omega) = |Z|e^{i\theta} \quad (5.2)$$

kde  $\theta$  je fázový posun (ztrátový úhel) a

$$|Z| = \sqrt{(Z_{re}^2 + Z_{im}^2)} \quad (5.3)$$

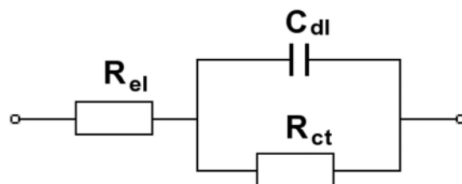
je absolutní hodnota impedance (magnitude) [9].

Výstupem EIS jsou Nyquistův a Bodeho diagramy, které popisují impedanci jako funkci frekvence. V Nyquistovo diagramu je vyjádřena závislost imaginární složky impedance na reálné složce při měnění se frekvenci. Alternativním znázorněním impedance je Bodeho diagram. Existují dva typy, jeden obsahuje závislost absolutní hodnoty impedance na frekvenci a druhý závislost fázového posunu na frekvenci.



### 5.3.1 EKVIVALENTNÍ OBVODY

Pro interpretaci naměřených dat a následné proložení odpovídající křivkou je zapotřebí sestavit takzvaný ekvivalentní obvod (Equivalent Circuit Model). Ekvivalentní obvod je kombinací elektrotechnických prvků, které aproximují skutečný děj probíhající na fázovém rozhraní elektroda-elektrolyt. V sériovém nebo paralelním zapojení jsou řazeny jak prvky ztotožnitelné s reálnými elektrotechnickými prvky, tak prvky specifické pouze pro elektrochemii [50]. Z elektrotechnických prvků jsou používány rezistory, kondenzátory a cívky. Základním a nejjednodušším obvodem je Randlesův okruh.



Obr. 28 – Schematické znázornění Randlesova okruhu; kde  $R_{el}$  je odpor elektrolytu,  $R_{ct}$  je odpor k přenosu náboje a  $C_{dl}$  představuje kapacitu elektrické dvovrstvy [9]

Specifickými prvky pro elektrochemii jsou například Warburgova či Gerisherova impedance, člen konstantního fázového posunu (CPE; Constant Phase Element), či tangenciální člen (někdy Finite Warburg). Warburgova impedance popisuje difúzi řízené procesy, CPE představuje v závislosti na konkrétním systému buď nerovnost povrchu elektrody, případně popisuje chování systémů, kde se mění elektrochemická aktivita napříč elektrodou [50].

#### CPE; Constant Phase Element

Nejjednodušší používaný ekvivalentní okruh je R-C okruh obsahující paralelně zapojený odpor a kondenzátor. Nyquistův diagram popisující toto zapojení je přesný půlkruh. Ve většině případů však toto zapojení nestačí, půlkruh je deformován a zploštěn, a je tedy třeba použít složitější ekvivalentní okruh.

Namísto okruhu R-C, kde C zastává “ideální” součástku, zavedeme okruh R-CPE, kde CPE aproximuje reálné chování. Prvek CPE má výhodu v možnosti určení dc složky přímým fitováním parametru R. Je velmi často využíván, jeho fyzikální význam však není zcela jasný. Dalším problémem je, že frekvenční závislost vodivosti není ve shodě s obecnými tvrzeními teorie lineární odezvy.

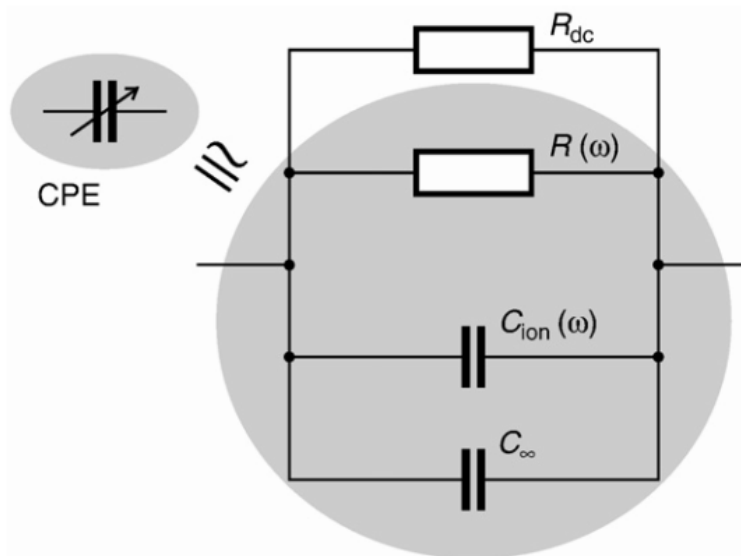
Shoar Abouzari zkoumal frekvenční závislost specifické vodivosti v závislosti na směru toku iontů, za účelem vytvoření modifikovaného ekvivalentního okruhu, kde by CPE nahradil prvek s přesným fyzikálním a matematickým popisem [51].

Tato experimentální studie ukázala, že závislost na směru toku iontů je hlavním důvodem deformace impedančního půlkruhu v Nyquistovo diagramu [51].

Tento pohyb iontů popisuje Funke ve svém článku zabývajícím se teorií přeskoků iontů (CMR; Concept of Mismatch and Relaxation), ve kterém je řečeno, že přeskok iontu na vedlejší pozici zapříčiní nesoulad v uspořádání okolních iontů. Aby došlo k vyrovnání, musí se iont buď vrátit na původní pozici a nebo se musí přeskupit okolní ionty. To vede ke korelaci mezi směry toku iontů, což způsobí disperzní režim ve vodivostním spektru ionických materiálů [52].

Na základě těchto poznatků sestavil Shoar Abouzari modifikovaný ekvivalentní obvod, tzv. CMR-C model, který je na obrázku 29. V něm se nachází kondenzátory  $C_{ion}$  a  $C_{\infty}$ , které vznikly rozdělením dielektrické konstanty na dvě části. Jedna část souvisí s pohybem iontů, druhá s vibračními módy. Prvek  $C_{ion}$  je na frekvenci silně závislý,  $C_{\infty}$  je v měřeném frekvenčním rozsahu neměnný [51].

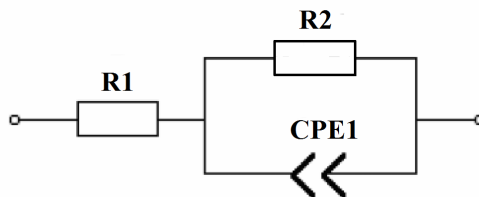
Dále jsou zde odpory  $R_{dc}$  a  $R(\omega)$ , které vznikly rozdělením reálné složky vodivosti na část závislou na frekvenci a část frekvenčně nezávislou. Oddělením dc složky je zajištěno, že  $R$  je primárním fitovacím parametrem stejně jako v případě prvku CPE [51].



Obr. 29 – Ekvivalentní obvod popisující CPE pomocí prvků CMR-C modelu [51]

Modifikovaný obvod CMR-C prokazuje v celém frekvenčním rozsahu vysokou přesnost. R-CPE má ve vysokofrekvenčním režimu přesnost menší, při nižších frekvencích má ale přesnost dostatečnou pro využití.

Realizovaný ekvivalentní obvod:



Obr. 30 – Schéma ekvivalentního obvodu

## 5.4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Tato kapitola obsahuje výsledky vlastního měření, k němuž byl využit měřicí přístroj Solartron 1287A/1260 s parametry:

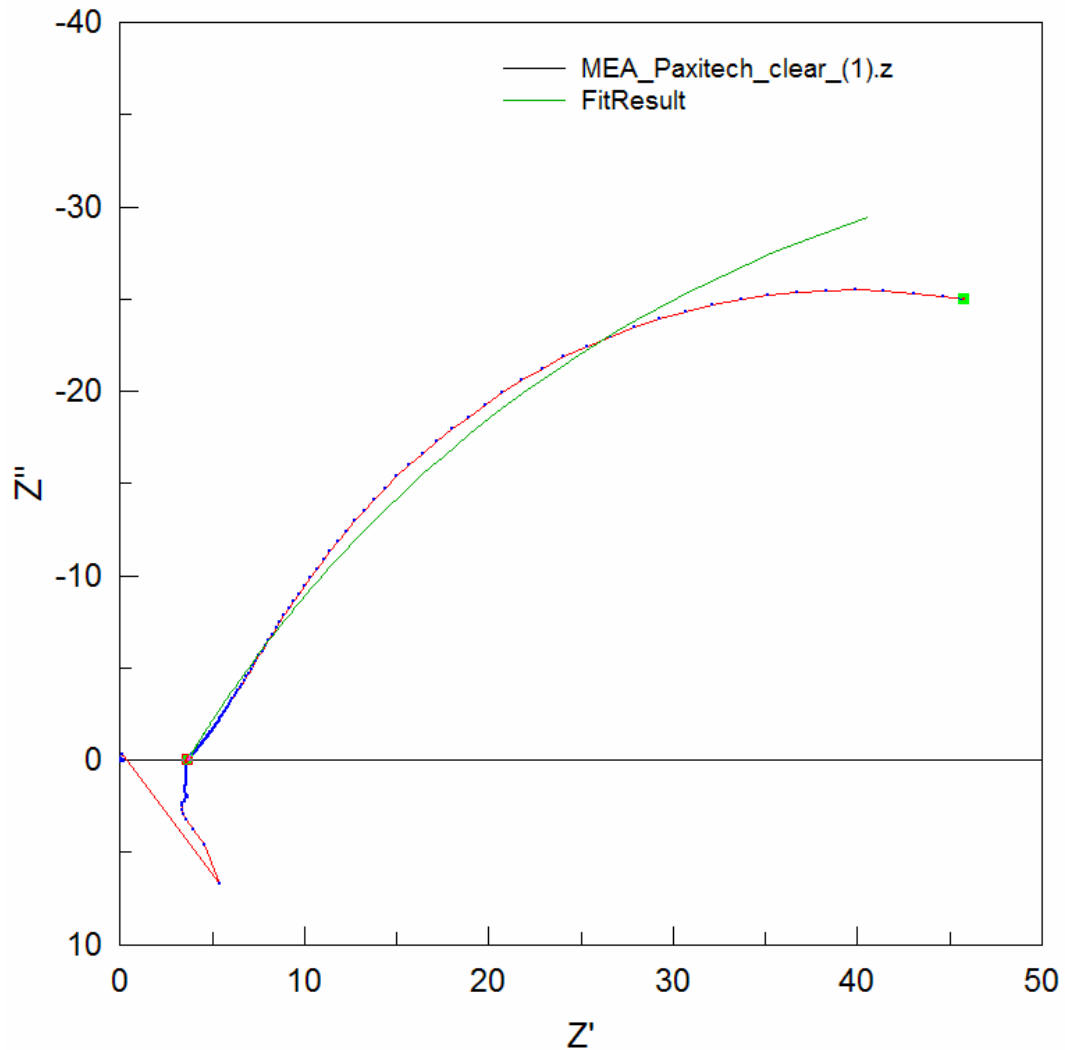
- Rozsah stejnosměrného (DC) napětí a proudu:  $\pm 14,5 \text{ V}; \pm 2 \text{ A}$
- Amplituda střídavého (AC) napětí a proudu:  $0 - 3 \text{ V}; 0 - 60 \text{ mA } f < 10 \text{ MHz}$   
 $0 - 1 \text{ V}; 0 - 20 \text{ mA } f > 10 \text{ MHz}$
- Frekvenční rozsah:  $10 \mu\text{Hz} - 32 \text{ Mhz}$

Byly zanedbány hodnoty pro vysoké frekvence, neboť se při nich projevuje kapacita přívodních vodičů.

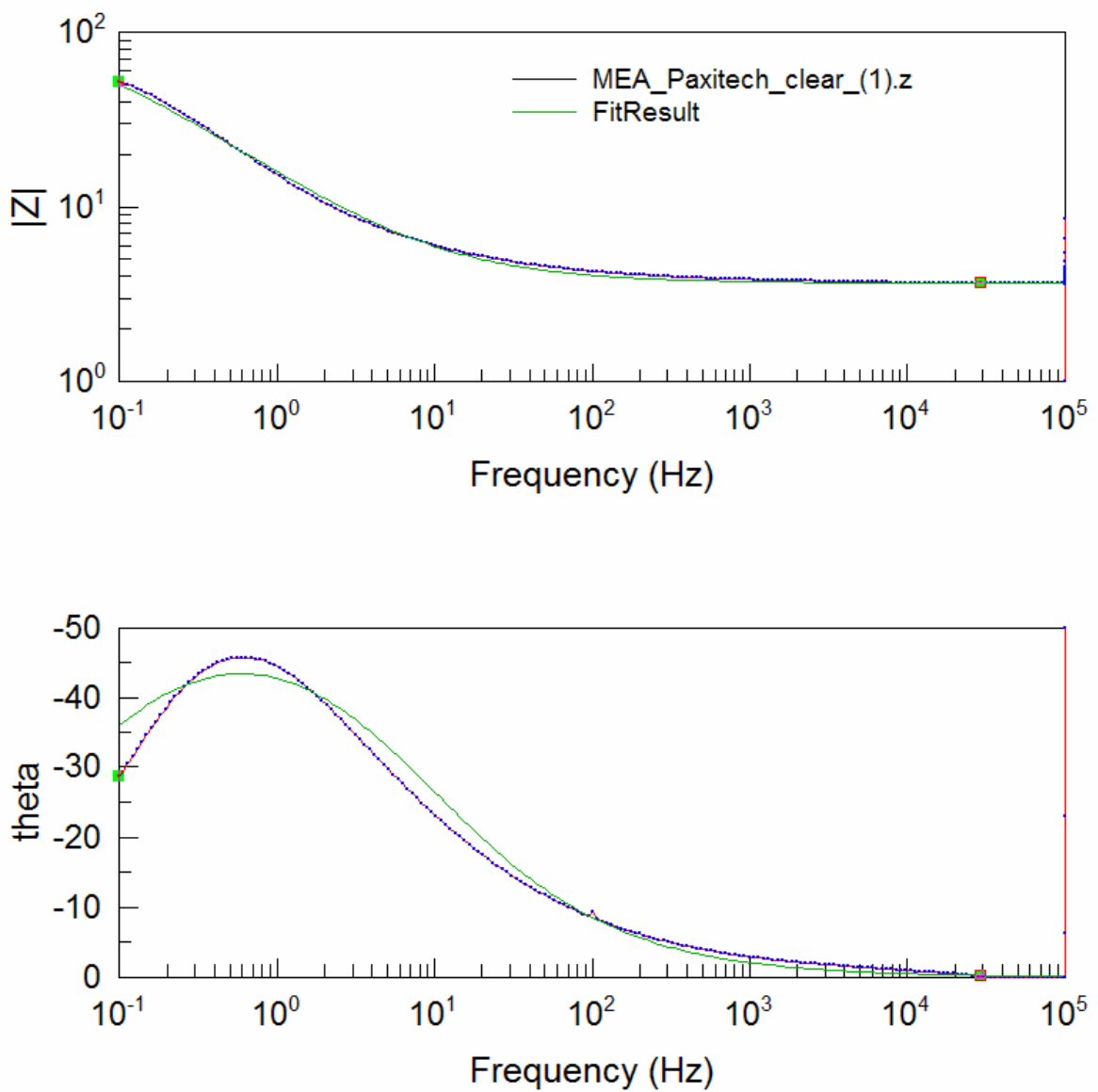
**MEA Paxitech nedegradovaná**

Element	Hodnota	Chyba	Chyba [%]
R1	3,65	-	-
R2	115,6	4,5692	3,9526
CPE1-T	0,020859	0,00023515	1,1273
CPE1-P	0,65615	0,0035176	0,5361

Tab. 14 – Naměřené hodnoty MEA Paxitech nedegradované



Graf 3 – Nyquistův diagram MEA Paxitech nedegradované

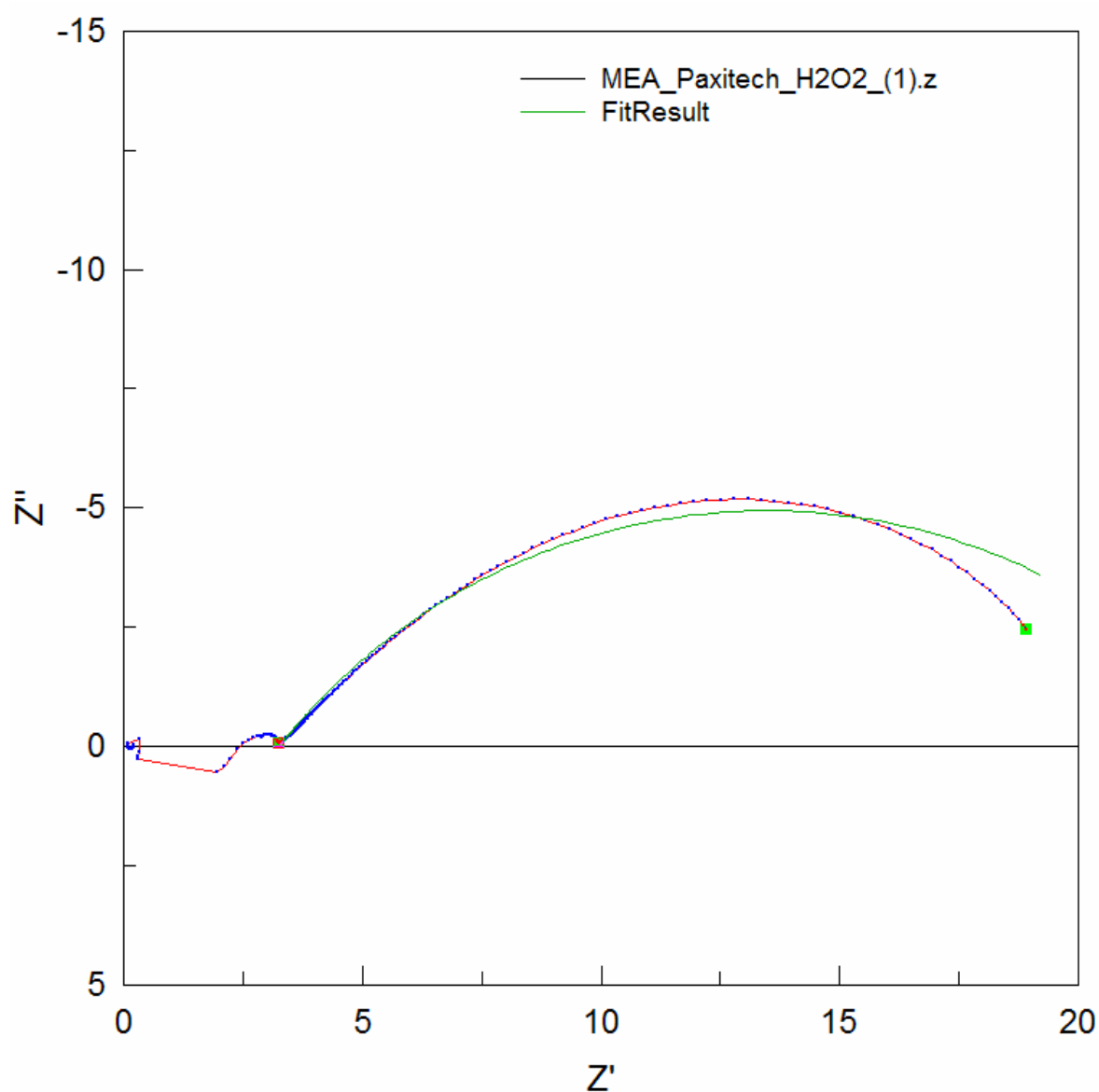


Graf 4 – Bodeho diagram MEA Paxitech nedegradované

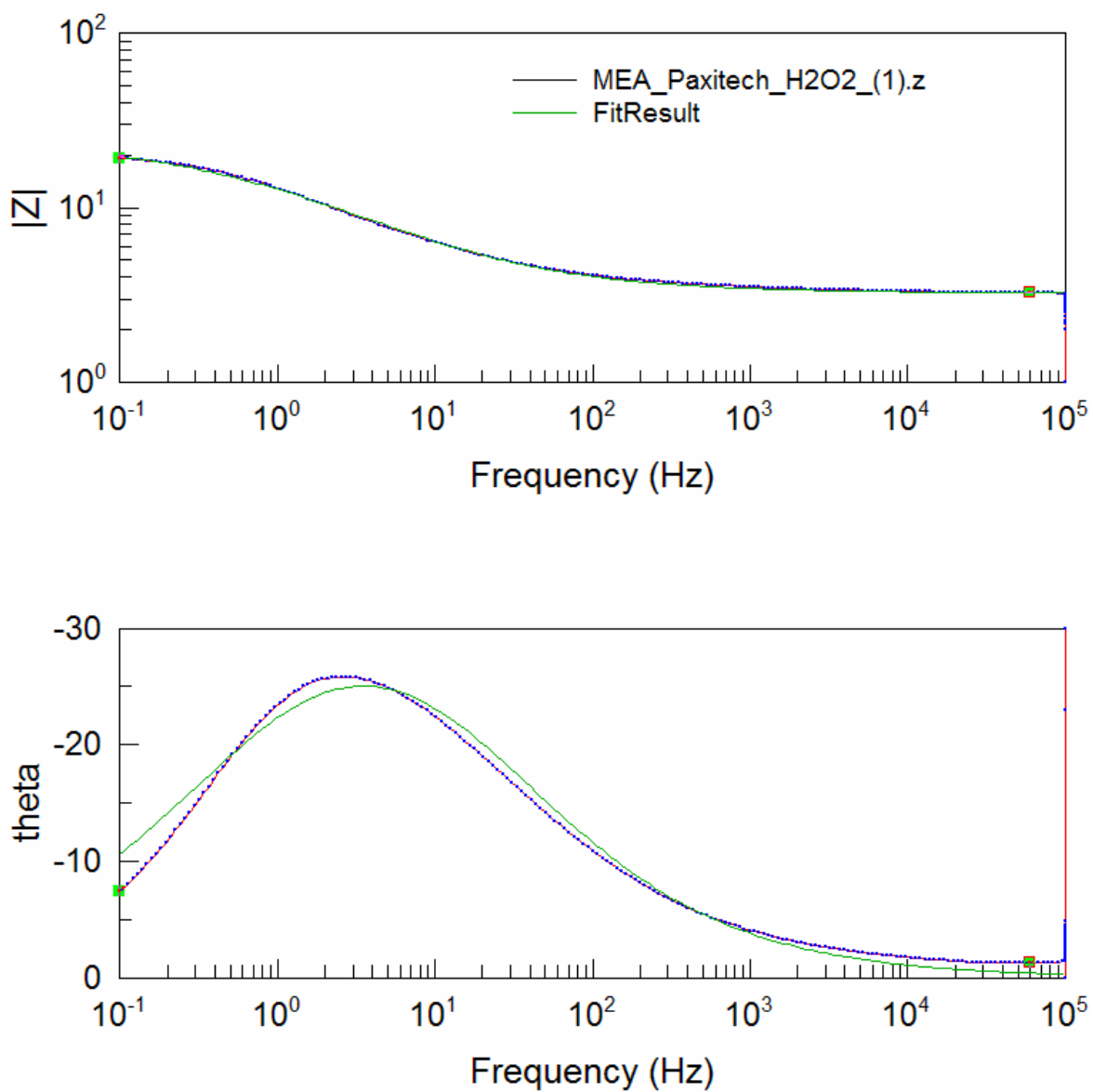
## MEA Paxitech degradovaná roztokem peroxidu vodíku

Element	Hodnota	Chyba	Chyba [%]
R1	3,252	-	-
R2	20,43	0,16348	0,8002
CPE1-T	0,022422	0,00022984	1,0251
CPE1-P	0,57339	0,0022488	0,39219

Tab. 15 – Naměřené hodnoty MEA Paxitech degradované roztokem peroxidu vodíku



Graf 5 – Nyquistův diagram MEA Paxitech degradované roztokem peroxidu vodíku

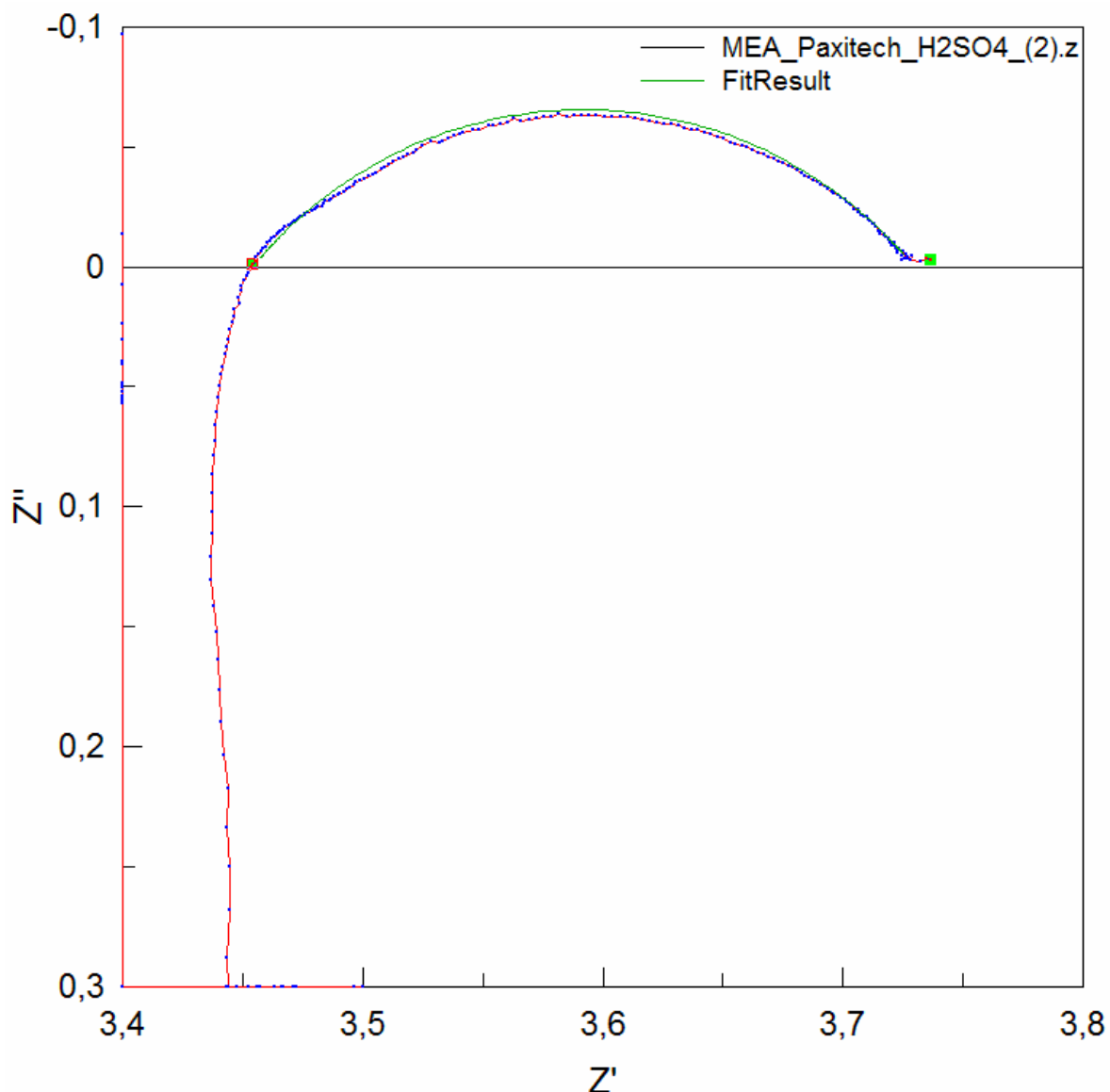


Graf 6 – Bodeho diagram MEA Paxitech degradované roztokem peroxidu vodíku

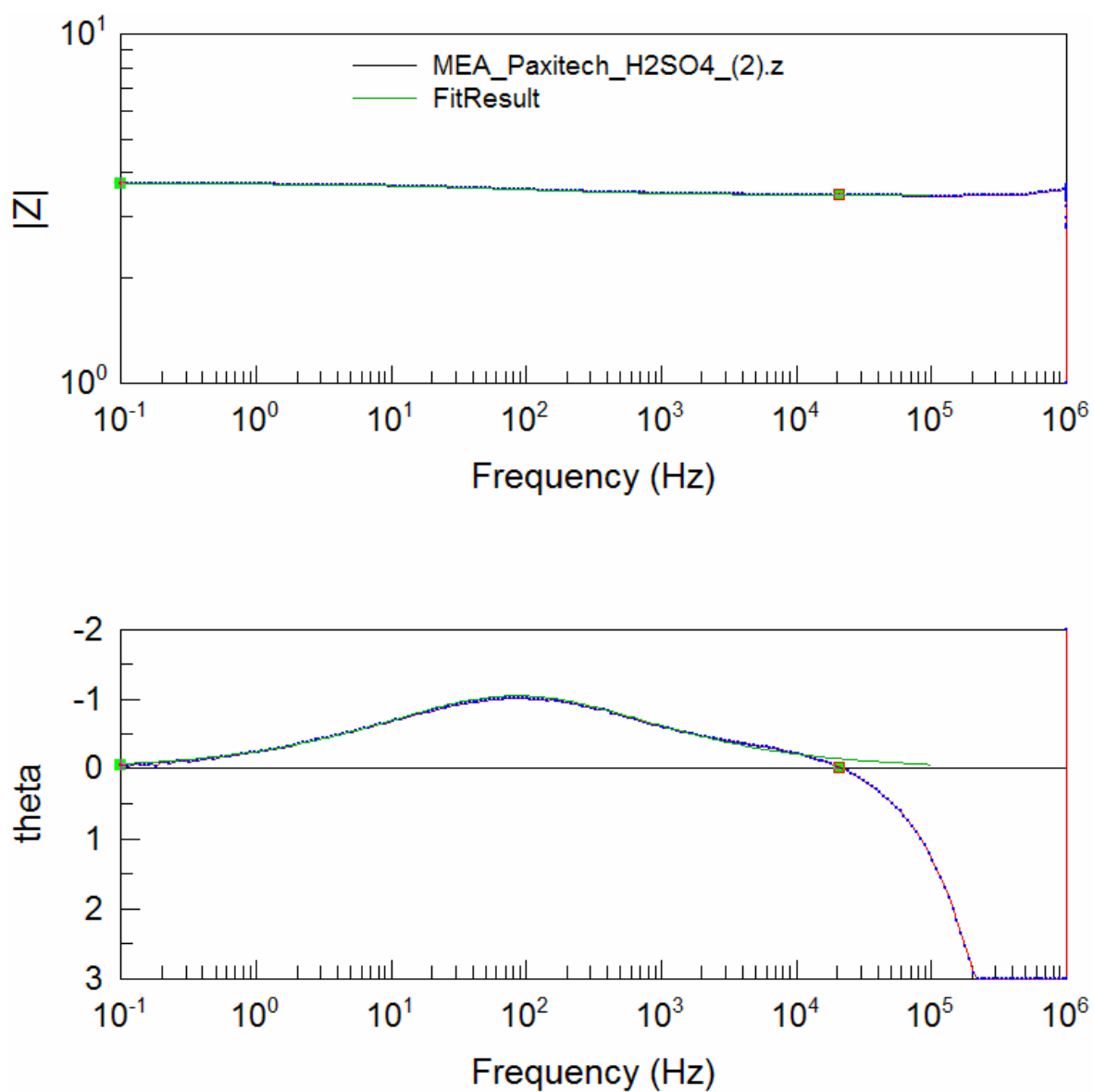
## MEA Paxitech degradovaná roztokem kyseliny sírové

Element	Hodnota	Chyba	Chyba [%]
R1	3,454	-	-
R2	0,27567	0,0018785	0,68143
CPE1-T	0,10801	0,0063016	5,8343
CPE1-P	0,56508	0,0081794	1,4475

Tab. 16 – Naměřené hodnoty MEA Paxitech degradované roztokem kyseliny sírové



Graf 7 – Nyquistův diagram MEA Paxitech degradované roztokem kyseliny sírové



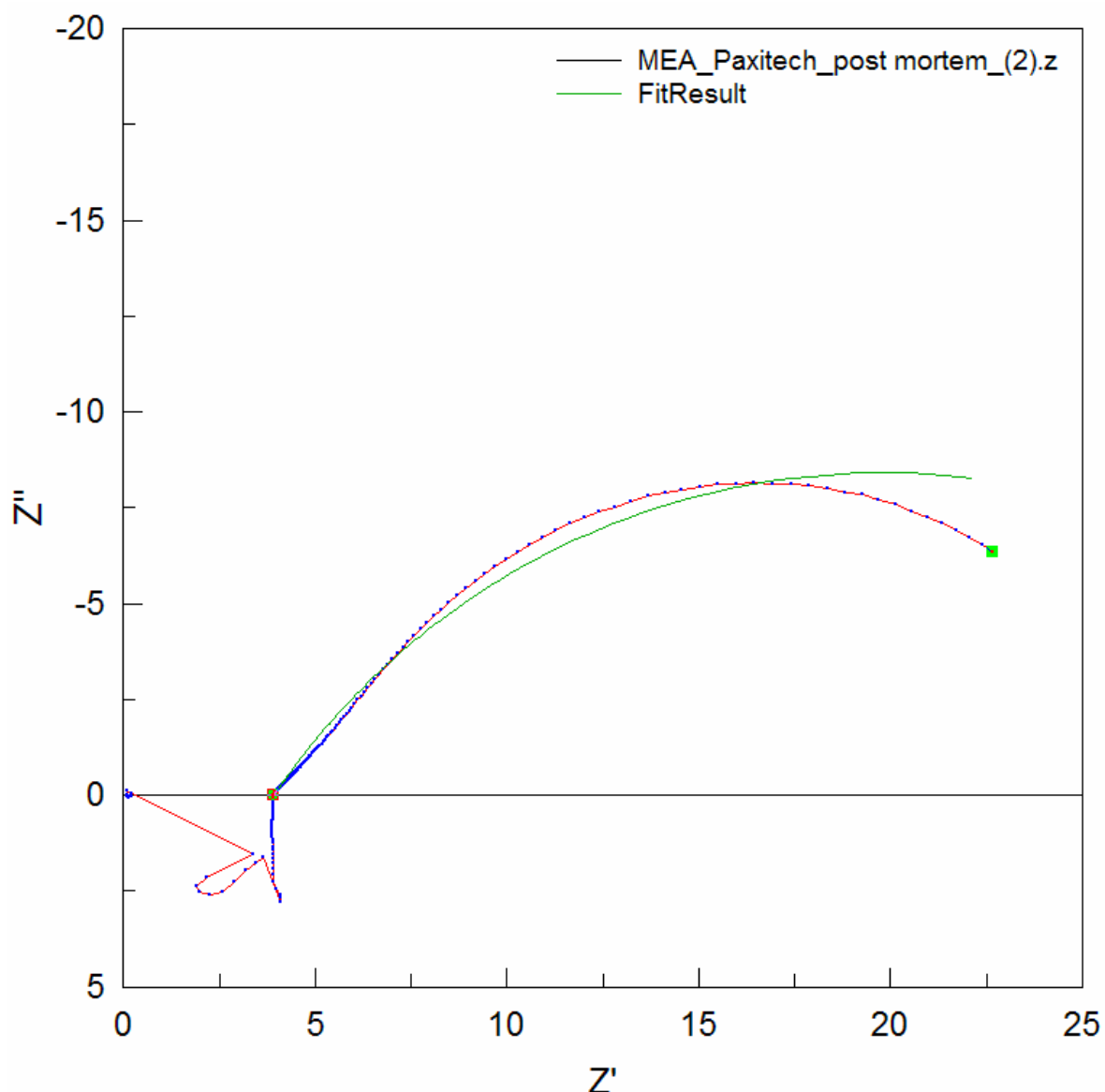
Graf 8 – Bodeho diagram MEA Paxitech degradované roztokem kyseliny sírové



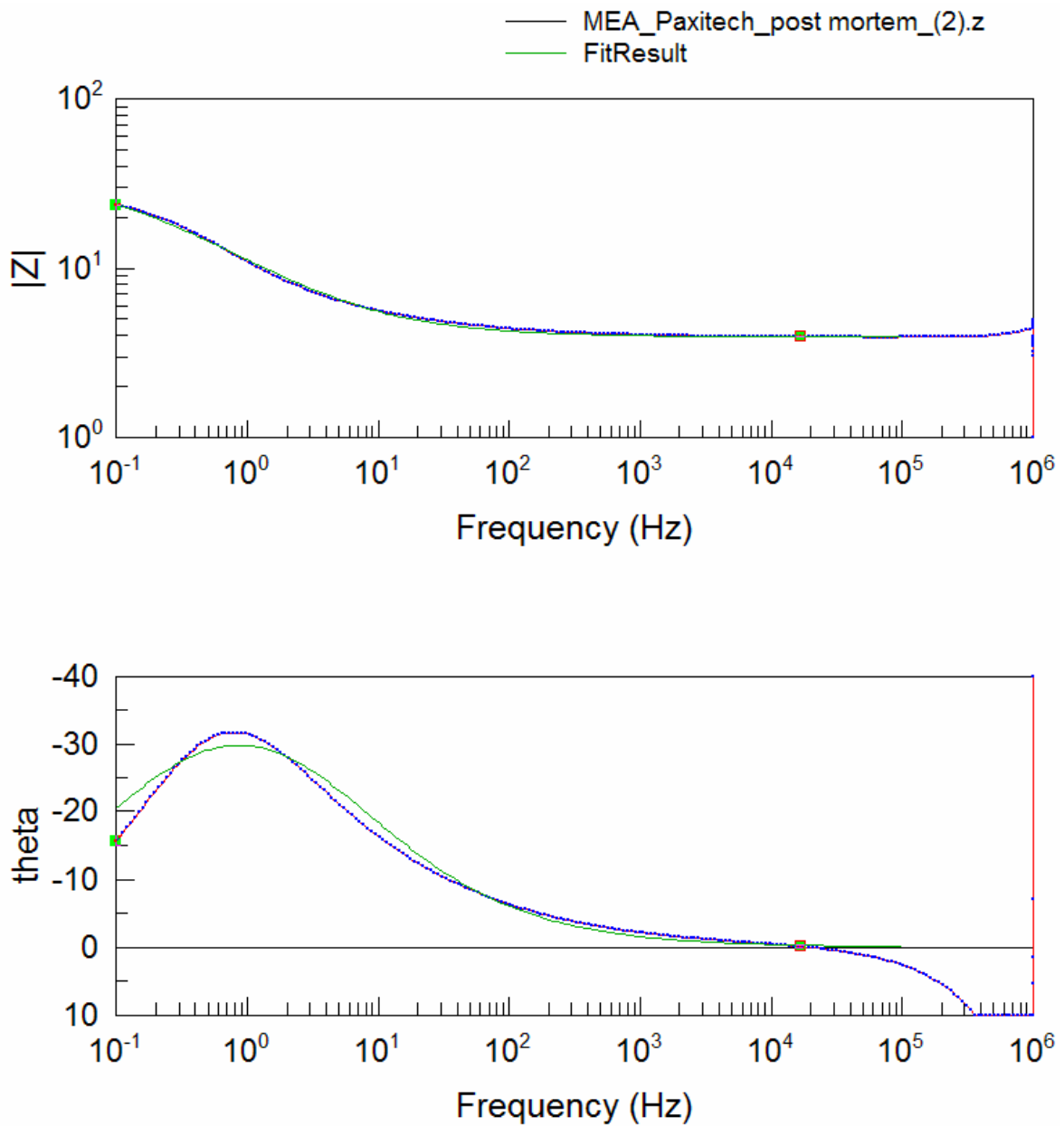
## MEA Paxitech post-mortem

Element	Hodnota	Chyba	Chyba [%]
R1	3,924	-	-
R2	31,74	0,56419	1,7775
CPE1-T	0,033348	0,00038064	1,1414
CPE1-P	0,62072	0,00339	0,54614

Tab. 17 – Naměřené hodnoty MEA Paxitech post-mortem



Graf 9 – Nyquistův diagram MEA Paxitech post-mortem



Graf 10 – Bodeho diagram MEA Paxitech post-mortem

## 5.5 DISKUZE

V této části práce budou popsány nejvýznamnější faktory, které mohly ovlivnit získané výsledky. Cílem kapitoly je zachovat reprodukovatelnost experimentů. V kapitole budou dále komentována získaná data a bude nabídnuta jejich interpretace.

Realizované měření bylo zaměřeno na porovnání elektrických vlastností MEA po umělé degradaci resp. jejich provozu ve vodíkovém palivovém článku. Pro tyto účely byl využit přípravek, který využívá kapalných elektrod tvořených rtuť. Tyto elektrody doléhají na měřený vzorek výrazně lépe než elektrody tvořené běžným kovem. Dochází tak k redukci přechodového odporu, který by mohl významně ovlivnit výsledky měření. Do rtuť byly ponořeny uhlíkové trubičky, které byly následně připojeny k EIS. Vysoká elektrická vodivost přírodních vodičů, uhlíkových trubiček a rtuť zajistila minimální ovlivnění měřeného elektrického odporu. Chyba měření způsobená přechodovými odpory a vlastním odporem vodičů může být odhadnuta jako výrazně menší než 1%. Vliv těchto částí měřicí aparatury se významněji projevuje především u měření impedance při vysokých frekvencích (vyšších než 1MHz). Pro účely numerických výpočtů ekvivalentních okruhů bylo využito výsledků měření při nižších frekvencích. Z těchto důvodů může být odhadnutá chyba považována za nadsazenou. Proložené křivky kopírují naměřený průběh s chybou do 5%, ekvivalentní okruh tak můžeme považovat za vhodně vybraný. Numerické simulace využívající metody nejmenších čtverců byly provedeny pomocí programu ZView, který je součástí ovládacího software přístroje EIS Solartron 1287A/1260.

Vzorky byly degradovány v souladu se zásadami analytické chemie tak, aby bylo zamezeno jejich kontaminaci. Chemikálie pro studium chemické degradace byly zakoupeny od společnosti Sigma-Aldrich. MEA pro studium post mortem vlastností byla provozována v přípravku TP50 od firmy Tandem Technologies, který byl připojen k testovací stanici Greenlight Innovation G20.

Výsledky měření byly podrobeny analýze pomocí numerické simulace. Pro simulaci byl vybrán jednoduchý ekvivalentní okruh sestávající z elektrického odporu odpovídajícímu membráně ( $R_1$ ), elektrického odporu příslušejícímu katalytickým a difúzním vrstvám ( $R_2$ ) a z prvku CPE, který simuluje schopnost přenosu elektrického náboje. Interpretace je zaměřena na elektrické odpory v ekvivalentním okruhu. Z naměřených dat je zřejmé, že při umělé degradaci dochází k poklesu elektrického odporu membrány. Při zatížení membrány provozem její elektrický odpor roste, což je zřejmé z vyšší hodnoty odporu  $R_1$  membrány po provedení on/off testu. Rozdíly nejsou příliš významné. Pro detailnější analýzu vlivu roztoků resp. on/off testu na membránu by bylo potřeba prodloužit dobu degradace. Ze získaných dat není možné činit finální závěry o vlivu roztoků na membránu.

Elektrický odpor  $R_2$  v ekvivalentním okruhu přísluší vrstvám přiléhajících na membránu. Tyto vrstvy degradací v roztocích kyseliny sírové a peroxidu vodíku ztrácejí své požadované vlastnosti (hydrofobicita, homogenní distribuce katalytického prášku apod.). Především ztráta teflonu z difúzní vrstvy výrazně ovlivní elektrické vlastnosti materiálu. Vrstva ochuzená o teflon snižuje svůj elektrický odpor. Tento proces je markantní v případě MEA degradované kyselinou sírovou. U všech degradovaných vzorků došlo k poklesu odporu  $R_2$ . Nelze s jistotou označit hlavní degradační proces podílející se na snížení elektrického odporu  $R_2$ . Pravděpodobně se na degradaci podílí všechny procesy popsané v kapitole 3.2 a liší se pouze mírou. V případě MEA Paxitech studované post mortem k degradaci jistě přispělo i vyplavení teflonu produkovanou vodou, což je proces, ke kterému u uměle degradovaných MEA nedošlo.

Hlavním výsledkem měření vlastností MEA je potvrzení vlivu sloučenin vznikajících během činnosti palivového článku na vlastnosti jednotlivých komponent. Umělá degradace komponent probíhala pouze v řádu desítek hodin. Přestože se jedná o standardizované testy simulující dlouhodobý provoz, doba trvání degradace může být pro hlubší porozumění problematice výrazně prodloužena.

Definitivní potvrzení interpretace získaných dat je nutné podpořit dalším experimentálním výzkumem. Nabízí se využití metod termické analýzy, jako je termogravimetrie či diferenční skenovací kalorimetrie. Dále je možné uvažovat studium vlastností MEA pomocí spektroskopie (infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, malouhlový rozptyl). Tyto metody umožní další pohled na změnu vlastností MEA po řízené degradaci či zrychleném testování. Další studium by se rovněž mělo rozšířit i o MEA od jiných výrobců.

## ZÁVĚR

Tato práce se zabývá degradací jednotlivých komponent vodíkových palivových článků typu PEM. V teoretické části byly proto popsány dané komponenty a mechanismy, které je degradují. Byl zde uveden způsob vzniku nežádoucích chemikálií a jejich vliv na činnost palivového článku. Dále zde také byly podrobně probrány fyzikální vlastnosti membránového elektrodového uspořádání jakožto komponenty, která byla v další části práce, v experimentální části, podrobena umělé degradaci v laboratorních podmínkách. Degradace byla provedena u membrán Paxitech a to roztokem peroxidu vodíku a roztokem kyseliny sírové. U takto degradovaných vzorků, stejně tak jako u vzorku nedegradovaného, byly následně zkoumány jejich elektrické vlastnosti za použití elektrochemické impedanční spektroskopie. Naměřené výsledky byly použity v numerické simulaci, která využívá metodu nejmenších čtverců. Tato simulace umožňuje interpretaci vložených dat. Získaná data byla porovnána s referenčním vzorkem, takzvaným vzorkem post mortem, který byl podroben zátěži odpovídající zatížení, kterým projde palivový článek během celé doby své životnosti.

Z naměřených dat je zřejmé, že při umělé degradaci dochází k poklesu elektrického odporu membrány. Při zatížení membrány provozem její elektrický odpor roste, což je zřejmé z vyšší hodnoty odporu  $R_1$  membrány po provedení on/off testu.

Vrstvy přiléhající na membránu, přísluší jim elektrický odpor  $R_2$ , degradací v roztocích kyseliny sírové a peroxidu vodíku ztrácejí své požadované vlastnosti (hydrofobicita, homogenní distribuce katalytického prášku apod.). Především ztráta teflonu z difúzní vrstvy výrazně ovlivní elektrické vlastnosti materiálu. Vrstva ochuzená o teflon snižuje svůj elektrický odpor. Tento proces je markantní v případě MEA degradované kyselinou sírovou. U všech degradovaných vzorků došlo k poklesu odporu  $R_2$ .

Získané výsledky ukazují, že degradace ovlivňuje elektrické vlastnosti MEA, teoretická část práce je tedy ve shodě s experimentální částí.

## RESUMÉ

Cílem této práce bylo předložit teoretický a experimentální příspěvek k problematice degradace komponent vodíkových palivových článků typu PEM, který by respektoval rozdíl mezi umělou degradací a degradačními procesy během provozu palivového článku.

Práce je rozdělena do dvou oddílů, části teoretické a experimentální. Teoretická část obsahuje tři kapitoly, z nichž první se zabývá problematikou obnovitelných zdrojů energie. Je zde vysvětlena potřeba výzkumu alternativních zdrojů energie a zároveň některé již probíhající projekty využívající vodíkové palivové články. Perspektivní projekty jsou reprezentovány soběstačnou budovou a automobilem s vodíkovým palivovým článkem. Co se týče automobilového průmyslu, není opomenuto konstatování nedostatečné sítě čerpacích stanic.

Další kapitola obsahuje obecný teoretický podklad tematiky palivových článků. Hlavní pozornost je věnována popisu funkce jednotlivých komponent a degradačních mechanismů, ke kterým v palivovém článku může dojít. Dále je zmíněn český projekt TriHyBus, jako jedna z již využívaných aplikací.

Poslední kapitola této části se zabývá fyzikálními vlastnostmi MEA. Tato komponenta je následně používána v experimentální části práce, její teoretický popis je tedy důležitý pro diskusi výsledků realizovaného měření.

Experimentální část práce obsahuje výsledky měření elektrických vlastností MEA a popis metody k tomuto měření použité. Také je popsán referenční vzorek, takzvaný vzorek post mortem. Kapitulu uzavírá diskuze, která má za úkol zachování reprodukovatelnosti experimentů. Jsou v ní tedy uvedeny podmínky a postup experimentu, stejně tak jako faktory ovlivňující získané výsledky. Získaná data jsou zde okomentována a je nabídnuta jejich interpretace.

## SUMMARY

The objective of this thesis is to propose theoretical and experimental contribution to the subject of the degradation of components of PEM hydrogen fuel cells, which would respect the difference between artificial degradation and the degradation processes during operation of the fuel cell.

The thesis is separated into a theoretical and an experimental part. Theoretical section consists of three chapters, first one of which deals with the issue of renewable energy. The need to research alternative sources of energy is explained. There are also shown some projects already in operation which utilize hydrogen fuel cells. An example of these would be the diagram of a self-sufficient building and a car powered by an electric motor. The insufficient distribution of the network of hydrogen filling stations is also stated.

The next chapter contains the general theoretical base of the topic of fuel cells. The main focus is on the description of the function of individual components and on the degradation mechanisms which may occur in a fuel cell. As one of the applications in use, the Czech project TriHyBus is described.

The last chapter of the theoretical part accounts the physical properties of the membrane electrode assembly. This component is then used in the experimental part of the thesis, therefore it is important to have its theoretical description so that the outcome of the experiment can be discussed.

The experimental part of the thesis comprises of the results of the testing of the MEA electrical properties and the description of the method used. The post mortem sample, used as referential, is also described. The chapter is concluded by the discussion which objective is to preserve the reproducibility of the experiment. Therefore, the conditions and approach of the experiment are stated, as well as the factors affecting the results. Obtained data are commented on and their interpretation is offered.

## SEZNAM LITERATURY

- [1] MORTE, M.: *AI strategies for Fuel Cell Hybrid Vehicles in Smart Grid*. In: Hydrogen Days 2016, 08.04.2016, Praha.
- [2] GOLDNER, S.: *Proton Motor Fuel Cell GmbH HyRange® 25 for mobile applications*. In: Hydrogen Days 2016, 06.04.2016, Praha.
- [3] Schéma pohonu hybridního vozu Toyota Prius. In: Electric Vehicles [online]. Dostupné z: <http://sites.lafayette.edu/egrs352-sp14-ev/sample-page/>
- [4] Schéma pohonu Toyoty Mirai, prvního vozu dostupném na volném trhu využívajícím palivové články. In: Mirai: Technology of the Future [online]. Dostupné z: <http://www.longtoyota.com/toyota-mirai/hydrogen-vehicle-technology.htm>
- [5] BUTSCH, H.: *Hydrogen Activities in Germany – Establishing an integrated energy system*. In: Hydrogen Days 2016, 06.04.2016, Praha.
- [6] MASTNÝ, P., DRÁPELA, J., MIŠÁK, S., MACHÁČEK, J., PTÁČEK, M., RADIL, L., BARTOŠÍK, T., PAVELKA, T.: *Obnovitelné zdroje elektrické energie*. [online], Praha, (2012). Dostupné z: <[http://k315.feld.cvut.cz/CD\\_MPO/CVUT-2-OZE.pdf](http://k315.feld.cvut.cz/CD_MPO/CVUT-2-OZE.pdf)>, 150-180
- [7] Diagram základního principu palivového článku typu PEM. In: Fuel Cell [online]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell)
- [8] LARMINIE, J., DICKS, A.: *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, (2003)
- [9] YUAN, X., SONG, C., WANG, H., ZHANG, J.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications*. (2010)
- [10] BARBIR, F.: *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*. Academic Press, Elsevier Inc., (2005)
- [11] *UTC Power* [online]. United Technologies. Dostupné z: <http://www.utc.com/News/News-Center/Pages/UTC-Power-marks-end-of-Space-Shuttle-Orbiter-fuel-cell-program.aspx>
- [12] *TriHyBus - Vodíkový autobus s palivovými články* [online]. Ústav jaderného výzkumu Řež a.s. Dostupné z: <http://www.h2bus.cz/autobus>
- [13] WU ET AL: *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*. Journal of Power Sources, 184 (2008), 104-119
- [14] DOUCEK, A.: *Výroba a využití vodíku z obnovitelných zdrojů*. Praha: VŠCHT 2014. Disertační práce. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany přírody, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší



- [15] HOLEČEK, M.: *Optimization of operation of renewable electric energy sources based on fuel cells, accumulators and PV panels for small powers*. Praha: UK 2015. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Matematický ústav UK
- [16] CUNNINGHAM, B., BAIRD, D.G.: *The development of economical bipolar plates for fuel cells*. Journal of Material Chemistry, 16 (2006), 4385-4388
- [17] LI, X., SABIR, I.: *Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs*. International Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005), 359-371
- [18] DUY ET AL: *Parametric simulations of Optimum Flow-field Configuration for Efficient Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. International Journal of Electrochemical Science, 10 (2015), 5842-5861
- [19] ANTUNES, R.A. ET AL: *Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010), 3632-3647
- [20] FRANGINI, S., ZAZA, F.: *Anti-Corrosion Methods for Fuel Cell Metal Bipolar Plates: A Review of Recent Patent Literature*. Recent Patents on Corrosion Science, 1 (2011), 93-107
- [21] TAWFIK, H., HUNG, Y., MAHAJAN, D.: *Metal bipolar plates for PEM fuel cell – A review*. Journal of Power Sources, 163 (2007), 755-767
- [22] WOOD, D., RULISON, C., BORUP, R.: *Surface Properties of PEMFC Gas Diffusion Layers*. Journal of Electrochemical Society, 157 (2010), B195-B206
- [23] PARK, S., LEE, J., POPOV, B.: *A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and design*. International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), 5850-5865
- [24] EL-KHAROUF, A., MASON, T., BRETT, D., POLLET, B.: *Ex-situ characterisation of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 218 (2012), 393-404
- [25] GERALDES, A.N. ET AL: *Palladium and palladium-tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell*. Journal of Power Sources, 275 (2015), 189-199
- [26] SCHULZE, M. ET AL: *Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membranes fuel cells*. Electrochimica Acta, 52 (2007), 2328-2336
- [27] BORUP ET AL: *Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation*. Chemical Reviews, 107 (2007), 3904-3951
- [28] KREITMEIER, S. ET AL: *Local Degradation at Membrane Defects in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society, 160 (2013), F456-F463

- [29] TOMÁŠ, M., NOVOTNÝ, P.: *Faktory určující životnost vodíkových palivových článků*. Československý časopis pro fyziku, 65 (2015), 215-219
- [30] YU, T.H. ET AL: *Mechanism for Degradation of Nafion in PEM Fuel Cells from Quantum Mechanics Calculations*. Journal of the American Chemical Society, 133 (2011), 19857-19863
- [31] YU, S. ET AL: *Study on hydrophobicity degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells*. Energy Conversion and Management, 76 (2013), 301-306
- [32] CHEN, G., ZHANG, H., MA, H., ZHONG, H.: *Electrochemical durability of gas diffusion layer under simulated proton exchange membrane fuel cell conditions*. International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009), 8185-8192
- [33] YOUNG, A., STUMPER, J., GYENGE, E.: *Characterizing the Structural Degradation in a PEMFC Cathode Catalyst Layer: Carbon Corrosion*. Journal of Electrochemical Society, 156 (2009), B913-B922
- [34] Znázornění navázání oxidu uhlenatého na platinu. In: A new perspective for understanding the mechanisms of catalytic conversion [online]. Dostupné z: <http://www.esrf.eu/news/general-old/general-2010/platinum>
- [35] COLLIER, A., WANG, H., YUAN, X., ZHANG, J., WILKINSON, D.: *Degradation of polymer electrolyte membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006), 1838-1854
- [36] KANDLIKAR, S., GAROFALO, M., LU, Z.: *Water Management in a PEMFC: Water Transport Mechanism and Material Degradation in Gas Diffusion Layers*. FUEL CELLS, 11 (2011), 814-823
- [37] ZHANG, J., YIN, G., WANG, Z., LAI, Q., CAI, K.: *Effects of hot pressing conditions on the performances of MEAs for direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 165 (2007), 73-81
- [38] YAZDANPOUR, M., ESMAEILIFAR, A., ROWSHANZAMIR, S.: *Effects of hot pressing conditions on the performance of Nafion membranes coated by ink-jet printing of Pt/MWCNTs electrocatalyst for PEMFCs*. International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), 11290-11298
- [39] MIN, B. ET AL: *The effects of temperature and pressure on membrane electrode assemblies for Polymer Electrolyte Membrane*. Advanced Science and Technology Letters, 38 (2013), 10-14
- [40] LACONTI ET AL: *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications, vol. 3*. Chichester, England, (2003), 647-662
- [41] POZIO, A., SILVA, R., DE FRANCESCO, M., GIORGI, L.: *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*. Electrochim Acta, 48 (2003), 1543-1549

- [42] LINDEN ET AL: *Photooxidative degradation of polymers by HO<sup>•</sup> and HO<sub>2</sub><sup>•</sup> radicals generated during the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, and Fenton reagents*. Coord Chemical Review, 125 (1993), 195-217
- [43] LEE, Y., KIM, B., KIM, Y., LI, X.: *Degradation of gas diffusion layers through repetitive freezing*. Applied Energy, 88 (2011), 5111-5119
- [44] CINDRELLA ET AL: *Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells – A review*. Journal of Power Sources, 194 (2009), 146-160
- [45] SAHU, A., PITCHUMANI, S., SRIDHAR, P., SHUKLA, K.: *Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview*. Bull. Mater. Sci., 32 (2009), 285-294
- [46] WILLIAMS ET AL: *Characterisation of Gas Diffusion Layers for PEMFC*. Journal of Electrochemical Society, 151 (2004), A1173-A1180
- [47] KLEIN ET AL: *Anisotropy of Water Self-Diffusion in a Nafion Membrane under Traction*. Macromolecules, (2013)
- [48] POORNESH, K., SOHN, Y., PARK, G., YANG, T.: *Gas-diffusion layer's structural anisotropy induced localized instability of nafion membrane in polymer electrolyte fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), 15339-15349
- [49] PERRIN ET AL: *NMR investigation of water diffusion in a Nafion<sup>®</sup> membrane under traction*. The Electrochemical Society, (2013), abstract #1387
- [50] TATARKOVIČ, M., BRONCOVÁ, G., KRONĎÁK, M.: *Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze*. Chemické Listy, 106 (2012), 1067-1074
- [51] ABOUZARI, M., BERKEMEIER, F., SCHMITZ, G., WILMER, D.: *On the physical interpretation of constant phase elements*. Solid State Ionics, 180 (2009), 922-927
- [52] FUNKE ET AL: *Ionic motion in materials with disordered structures: conductivity spectra and the concept of mismatch and relaxation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 4 (2002), 3155- 3167