

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA MATEMATIKY, FYZIKY A TECHNICKÉ VÝCHOVY

**IMPEDANČNÍ SPEKTRA KOMPOZITNÍCH  
POLYMERNÍCH MEMBRÁN**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Jan Soukup**

*Fyzika se zaměřením na vzdělávání*

Vedoucí práce: PhDr. Martin Tomáš, PhD.

**Plzeň 2018**

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

V Plzni, 25. dubna 2018

.....

vlastnoruční podpis

Zde bych chtěl poděkovat všem lidem, kteří pomohli ke vzniku předkládané bakalářské práce. Zejména PhDr. Martinu Tomáši, Ph.D., za jeho neobyčejnou ochotu a obrovské množství času, které mi věnoval při vysvětlování problematiky, tvorbě a kontrole práce. Dále chci poděkovat Mgr. Tomáši Remišovi, Ph.D. za pomoc s laboratorní prací a syntézu membrán a Anně Raichlové, za pomoc při práci s programy potřebnými k měření a naměření impedančních spekter. Nakonec bych chtěl poděkovat rodině, přátelům a Joelu Zimmermanovi, kteří mě při tvorbě práce podporovali.

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

Zde se nachází originál zadání kvalifikační práce

## Obsah

1	Úvod .....	3
2	Palivové články s polymerní membránou.....	6
2.1	Princip článku s polymerní membránou.....	6
2.2	Palivové články fungující na bázi reakce metanolu s kyslíkem .....	8
3	Komponenty palivových článků.....	9
3.1	Sestava membrány a elektrod (MEA) .....	11
3.1.1	Polymerní membrána .....	11
3.1.2	Katalytická vrstva .....	11
3.1.3	Difúzní vrstva .....	13
3.2	Hardware .....	15
3.2.1	Bipolární desky, význam a funkce .....	15
3.2.2	Materiály pro bipolární desky.....	16
3.2.3	Těsnění .....	18
4	Polymerní membrány pro palivové články .....	18
4.1	Nafion.....	18
4.1.1	Mechanismy transportu protonů v Nafionu.....	20
4.2	Polybenzimidazol (PBI) .....	21
4.3	Polyvinyl alkohol .....	24
4.4	Kompozitní a modifikované polymerní membrány .....	25
4.4.1	Absorpce vody, protonová vodivost a mechanická pevnost .....	26
4.4.2	Výkonnost membrán v DMFC a průsak metanolu membránou.....	26
5	PVA kompozitní membrány .....	29
5.1	PVA / kyselina sulfojantarová (SSA).....	29
5.1.1	Výroba membrány.....	29
5.1.2	Teplotní stabilita .....	29
5.1.3	Absorpce vody .....	30
5.1.4	Protonová vodivost.....	31
5.1.5	Propustnost metanolu .....	32
5.2	PVA / tetraethylorthosilikát (TEOS).....	33
5.2.1	Bobtnání .....	33
5.2.2	Morfologie .....	34
5.2.3	Iontová vodivost.....	35

6	Impedanční spektroskopie.....	36
6.1	Interpretace impedančních spekter.....	38
6.1.1	Macdonaldův model.....	38
6.2	Ekvivalentní okruhy .....	40
6.2.1	Prvky ekvivalentních okruhů .....	41
6.2.2	Pearsonův $\chi^2$ test .....	43
7	Praktická část.....	44
7.1	Chemikálie .....	44
7.2	Příprava membrány .....	44
7.3	Detailní postup při výrobě čisté PVA membrány v laboratoři .....	44
7.4	Elektrochemická impedanční spektroskopie .....	49
7.5	Diskuze výsledků .....	53
8	Resumé.....	55
9	Summary .....	55
10	Závěr .....	56
11	Seznam použité literatury .....	57
12	Seznam obrázků, tabulek a grafů .....	60
12.1	Seznam obrázků.....	60
12.2	Seznam tabulek.....	60
12.3	Seznam grafů.....	60

# 1 Úvod

V současné době je při výrobě elektrické energie jedním z hlavních trendů odklon od fosilních paliv. Do energetického mixu se nově zařazují nestabilní zdroje energie, jako například fotovoltaické, či větrné elektrárny. Vzhledem k tomu, že jejich aktuální výkon záleží na faktorech jako je intenzita slunečního svitu, či směr a rychlost proudění vzduchu, není možné jej příliš ovlivnit. Jako dodatečný stabilizující zdroj by tak mohl sloužit vodíkový palivový článek, který by bylo možno využít i pro méně rozsáhlé aplikace. Výkon produkovaný těmito palivovými články může být regulován optimalizací toku paliva. Pro potřeby vodíkových technologií je tak nutné vytvořit kapacity pro skladování vodíku. Vodík vytvořený elektrolýzou dosahuje vysoké čistoty. K elektrolytickému rozkladu vody na vodík a kyslík, by bylo možno využít energii z obnovitelných zdrojů, v situaci, kdy v energetické síti není tato energie potřeba. V okamžiku, kdy energetická síť naopak trpí nedostatkem energie, můžeme plyny vzniklé tímto rozkladem znovu použít pro výrobu elektrické energie v soustavě palivových článků. Pomocí vodíkových technologií tak dochází ke stabilizaci energetické sítě, která obsahuje příliš mnoho fluktuujících zdrojů. Konverze elektrické energie na vodík navíc umožňuje transport do oblastí, kde jeho výroba není možná. Takový transport v případě elektrické energie není možný, uložení elektrické energie do vodíku tedy představuje možnost uskladnění energie k pozdější spotřebě, a zároveň transport takto upravené energie do oblastí trpících jejím nedostatkem.

Palivové články mohou být dále využity v menších aplikacích, například v energeticky soběstačných budovách. Taková budova k výrobě elektrické energie využívá kromě palivového článku také fotovoltaické panely. Pokud v budově elektrická energie není dočasně potřeba (např. situace v rodinném domě v dopoledních hodinách), může být konvertována do molekuly vodíku. Pakliže je třeba dodávat elektrickou energii, palivový článek generuje elektrický výkon z uskladněného vodíku pro uspokojení aktuální potřeby. Vzniká tak ostrovní systém, který je nezávislý na připojení k elektrické rozvodné síti. Tento systém může být přínosem pro budovy v odlehlých lokalitách, kam by se zavedení elektrické sítě nevyplatilo, nebo pro budovy, které je potřeba provozovat bez ohledu na rozvodnou síť, z důvodu eliminace rizika plynoucího například z *blackoutu* (rozsáhlého přetížení elektrické sítě). Pracovní teplota vodíkových palivových článků kolem 90°C umožňuje hospodaření s odpadním teplem. Vhodnou konstrukcí můžeme odpadní teplo dále využít pro vytápění budovy, což může v důsledku významně snížit

náklady na provoz takové budovy, a současně kompenzovat zatím vysoké pořizovací náklady této technologie.

Jednou z aplikací vodíkových technologií je i nahrazení spalovacího motoru automobilů vodíkovým palivovým článkem. Vodíkové technologie jsou atraktivní pro automobilový průmysl, protože palivový článek generuje elektrickou energii bez nutnosti konstrukce pohyblivých částí. Momentálně je vděčným tématem automobil využívající baterie pro napájení elektromotoru. V budoucnu můžeme očekávat příklon k vodíkovým palivovým článkům, při jejichž provozování není třeba řešit palčivý problém dobíjení. Doplnění nádrže vodíkových automobilů je časově srovnatelné s tankováním benzínu či nafty. Pokud bude vybudována dostatečně rozsáhlá síť vodíkových stanic, můžeme v budoucnu očekávat masivní rozvoj automobilů s vodíkovým palivovým článkem.

Vodíkové palivové články se v současné době nejčastěji používají jako záložní generátory, protože je ceněna jejich spolehlivost, bezhlučný chod a rychlá odezva. Ve spojení s baterií, která vykryvá výkonové špičky, jde o technologii využívanou v nemocnicích a jiných provozech, které vyžadují permanentní dodávku elektrické energie. Palivové články lze využít v případech, jako jsou telekomunikační vysílače, které by při odstávce způsobené závadou v elektrické síti znamenaly pro telekomunikační společnost vysoké finanční náklady.

Jedním z důležitých argumentů pro vodíkové technologie je čistý provoz ve smyslu neprodukování znečišťujících emisí. Výsledkem elektrochemických reakcí je molekula vody, která opouští palivový článek ve formě kapaliny či vodní páry. Nedochozí tedy k produkci oxidu uhličitého, oxidů dusíku či pevných částic, jak je tomu v případě spalovacích motorů. Tato skutečnost je bohužel kompenzována náročnou výrobou důležitých komponent, během které dochází k produkci velkého množství odpadních produktů.

Rozšíření vodíkových palivových článků momentálně brání vysoká cena komponent a jejich omezená životnost. Tyto problémy řeší základní i aplikovaný výzkum. Klíčovou komponentou je polymerní membrána, jejíž výroba představuje technologickou výzvu. Vlastnosti polymerní membrány používané jako standard v oblasti obnovitelných zdrojů elektrické energie budou předmětem této bakalářské práce, stejně jako rešerše k problematice palivového článku. Zaměřením práce bude výzkum transportních parametrů membrány v závislosti na jejím zvlhčení.



Cílem bakalářské práce je evaluace jednoduché metody, která umožní charakterizaci polymerní membrány pomocí měření impedančního spektra. Z naměřených dat budou po analýze získány hodnoty difúzního koeficientu, který charakterizuje transport hmoty membránou. Předpokladem jednoduché interpretace dat je využití jednoduchého ekvivalentního okruhu. Zároveň předpokládáme malé zkreslení výsledků vlivem použitého okruhu. Pokud bychom pro analýzu využili složitější ekvivalentní okruh, následná obtížná interpretace by limitovala využitelnost vyvinuté metody.

Analyzovaná data (impedanční spektra) byla získána od pracovníků NTC, ZČU v Plzni, laboratoře pro diagnostiku a testování palivových článků. Polymerní membrány byly syntetizovány v laboratoři pro polymerní materiály pracovníkem NTC, ZČU v Plzni. Totéž pracoviště poskytlo přístrojové vybavení k realizaci analýzy.

## 2 Palivové články s polymerní membránou

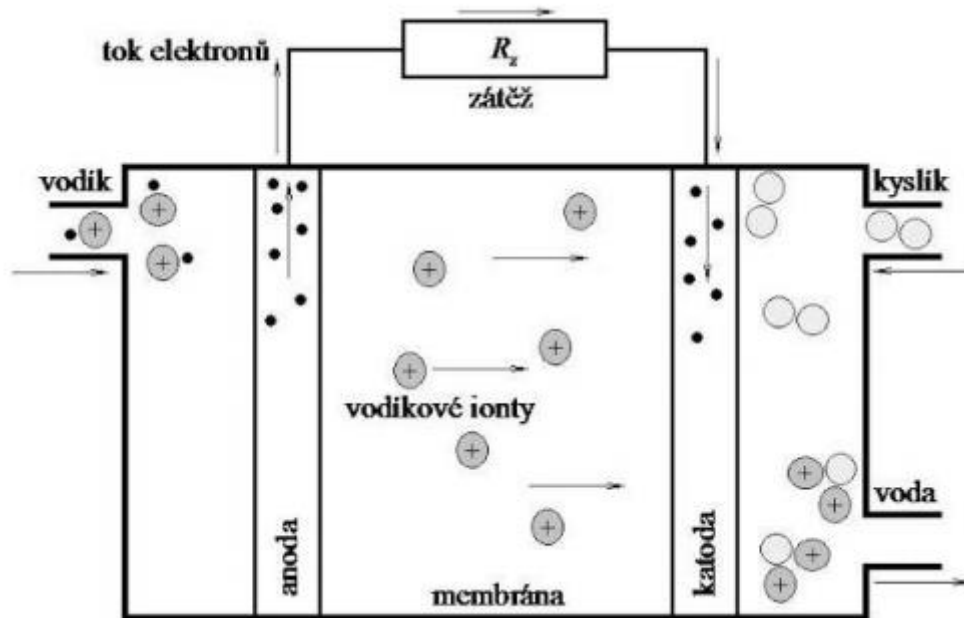
Pracovní teplota palivových článků umožňuje optimalizaci využití paliva. V případě vysokých teplot je pozitivně ovlivněna chemická kinetika reakcí, což vede k efektivnímu využití vstupních reaktantů. Vysoká teplota dále představuje teplotní gradient, který je možné využít k efektivnějšímu teplotnímu cyklu a zvýšení energetické účinnosti palivového článku. Takto vzniklé teplo je totiž využíváno pro předehřev reaktantů, vytápění soběstačných budov, atp.

Vodíkové palivové články dělíme na vysokoteplotní a nízkoteplotní variantu. Pracovní bod vysokoteplotní varianty je kolem 180°C. Nízkoteplotní palivové články se obvykle provozují při teplotě 90°C. Voda v kapalném skupenství vznikající během činnosti nízkoteplotního palivového článku může způsobovat problémy (zaplavení aktivní oblasti tzv. *flooding*, ucpání přívodů paliva tzv. *fuel starvation*). Vysokoteplotní palivový článek opouští vzniklá voda ve formě páry, což vede k daleko jednoduššímu vodnímu hospodářství (*water management*). Obě varianty se liší použitou membránou. Nízkoteplotní varianta využívá polymerní membránu typu Nafion, která se ovšem při teplotách okolo 130°C rozpadá (rekrytalizace). Vysokoteplotní vodíkové palivové články využívají jiný polymer, a sice PBI (polybenzimidazol). Obě varianty vodíkových palivových článků mají své výhody a nevýhody. Nízkoteplotní palivové články obvykle snadno snášejí výkonové cyklování, což je výhodné pro aplikace v automobilovém průmyslu. Při vysokých výkonech pak produkovaná voda namáhá komponenty vodíkového palivového článku a dochází k vyplavování katalytické vrstvy mimo oblast, kde je rozklad molekul paliva nejvýhodnější. Vysokoteplotní varianta je efektivnějším způsobem využití paliva, ale výkonové cyklování způsobuje zvýšenou degradaci membrány, což omezuje využití této varianty na případy, které umožňují kontinuální provoz zařízení. Nespornou výhodou vysokoteplotní varianty je její vyšší tolerance nečistot v palivu. Nízkoteplotní varianta naopak vykazuje velký výkonový pokles i v případě stopového množství oxidu uhelnatého v palivu.

### 2.1 Princip článku s polymerní membránou

Nejlépe si princip palivového článku můžeme vysvětlit na příkladu vodíkového palivového článku [1]. Palivem jsou v tomto případě kyslík a vodík. Článek se skládá ze dvou elektrod (anody a katody) oddělených elektrolytem. Atomární vodík má vysokou afinitu, je tedy poměrně silně přitahován ke kyslíku, což umožňuje vznik molekuly vody. Pokud postavíme vodíku do cesty vhodný elektrolyt (membránu), který bude odpuzovat

elektrony, vodík svůj elektron odevzdá do vnějšího okruhu a generuje se tak elektrický proud. „odpadním produktem“ takového procesu bude voda. Proces využívá této reakce:



Obrázek 1 Ilustrativní schéma vodíkového palivového článku s polymerní membránou [1]

K anodě je přiváděn vodík, který odevzdá elektrony a přes membránu míří ke katodě (Obrázek 1). Zde je velmi dobře vidět, že membrána musí být co nejméně vodivá pro elektrony. Musí být ale velmi dobře vodivá pro kladné ionty. Právě v tomto ohledu mají perfektní vlastnosti polymerní membrány. Elektrony mezitím konají práci ve vnějším okruhu, až nakonec na katodě spolu s kladnými ionty a kyslíkem vytvoří vodu, kterou z palivového článku odvedeme. Dále je potřeba ze článku odvádět vzniklé teplo, v další kapitole nastíníme proč. Ukažme si nyní reakce na jednotlivých elektrodách.



Vodík se nejčastěji vyskytuje ve dvouatomových molekulách, využíváme je i zde. Reakci si můžeme představit jako rozdělení molekuly na kladné a záporné částice. Výsledkem jsou tedy čtyři kladné ionty (jádra vodíku) a čtyři záporně nabitě elektrony. Nevýhodou

tohoto procesu je, že vodík musí být uměle vyráběn a je poněkud složité jej skladovat. V některých kombinacích se vzduchem je navíc silně výbušný.



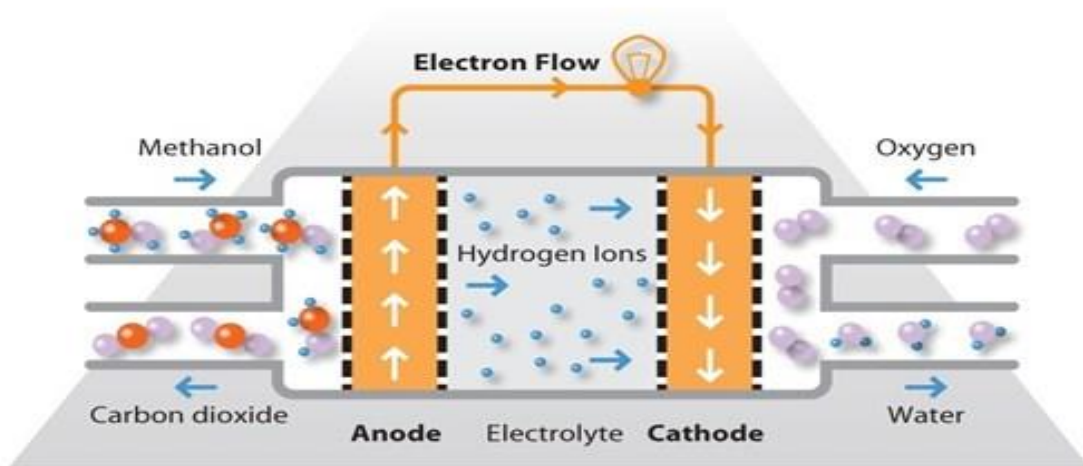
Elektrony po vykonání práce ve vnějším okruhu mohou redukčně reagovat s kyslíkem a vodíkem, aby vytvořily vodu. Voda musí být od katody odváděna, aby nebránila dalším reakcím. Výhodou tohoto procesu je, že můžeme využívat vzdušný kyslík, tedy kyslík pod tlakem, který do článku přivedeme z okolního vzduchu s využitím kompresoru.

## 2.2 Palivové články fungující na bázi reakce metanolu s kyslíkem

Metanolové palivové články (*Direct methanol fuel cells*) [2] pracují při teplotách do 150 °C a jeví se jako jedny z nejperspektivnějších palivových článků pro budoucnost. Představují jednu z nejvhodnějších variant palivových článků pro použití v automobilech, kde poskytují dostatek energie, zatímco na rozdíl od vznětových motorů během provozu mnohonásobně méně znečišťují životní prostředí a nevyužívají se v nich nutně fosilní paliva. Připomeňme, že převážná část vodíku pro účely palivových článků je vyráběna reformingem zemního plynu. Fosilní paliva tak stále představují významný zdroj, který bude do budoucna nutné eliminovat, například s využitím výroby vodíku vysokoteplotní elektrolýzou v jaderných reaktorech 4. generace, nebo elektrolytickým rozkladem vody elektrickou energií z obnovitelných zdrojů.

Významná část palivových článků využívá jako palivo vodík. Elektro-oxidace vodíku je velmi rychlá reakce na malé vrstvě katalyzátoru. Reakce v metanolovém článku (Obrázek 2) je velmi podobná, probíhá ale mnohem pomaleji, a v jediné reakci se na anodě uvolní šest elektronů, jak je vidět v následujících rovnicích.

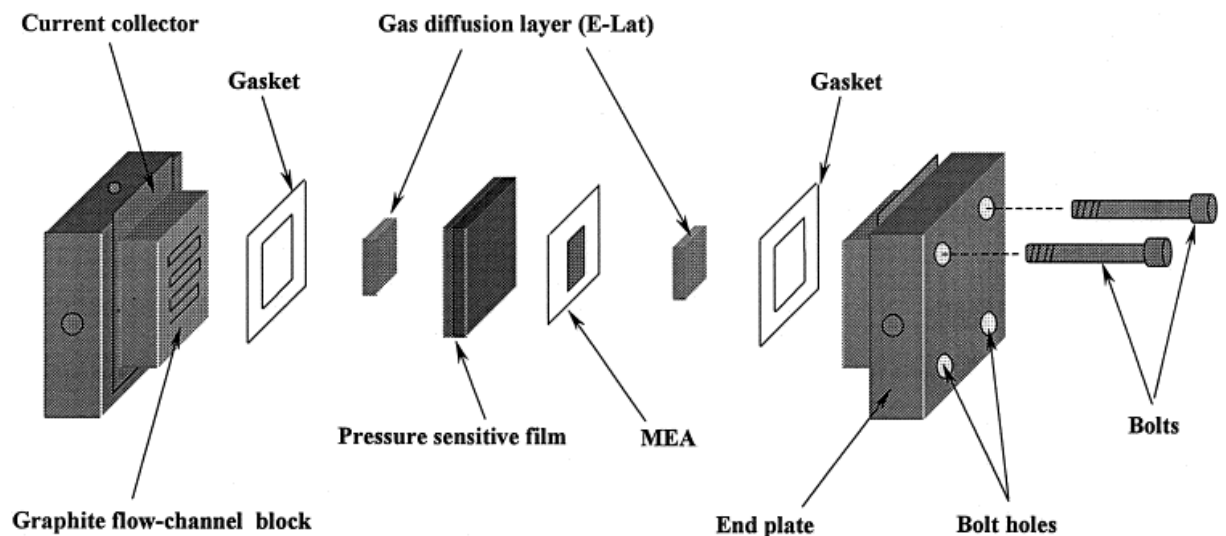




Obrázek 2 Ilustrativní schéma palivového článku využívajícího metanol [3]

Mezi nevýhody tohoto článku, patří například pomalá reakční kinetika a poměrně výrazné zhoršení reakce při průchodu metanolu membránou (*methanol crossover*). Výhod využití metanolu jako paliva je však celá řada. Patří mezi ně hlavně nízká cena, jednoduchý design, velká dostupnost, jednoduché skladování a distribuce (na rozdíl od vysoce výbušného vodíku).

### 3 Komponenty palivových článků



Obrázek 3 Schéma PEM palivového článku [4]

Palivový článek je obvykle sestaven z bipolárních desek, mezi kterými jsou uloženy sestavy membrán a elektrod (*membrane electrode assembly* - MEA). Tato sendvičová struktura umožňuje maximální využití plochy membrán. K provozu palivového článku je ovšem nutná další infrastruktura. Palivem pro vodíkový palivový článek jsou plynný vodík a kyslík. Tyto plyny je nutné uskladnit tak, aby nedocházelo k úniku paliva vlivem difúze a netěsností. Pro běžný provoz palivového článku není problém odebírat kyslík z okolního vzduchu. Do palivového článku je tak zaveden filtrovaný vzduch, který je stlačen pomocí vhodného kompresoru na pracovní tlak přibližně 10 bar. Vodík nelze takto elegantně odebírat z okolí, a proto je skladován v tlakových lahvích či nádobách. V aplikacích nepříliš velkých rozměrů je využíván velmi čistý vodík od výrobců typu Linde Gas či SIAD. V soběstačných budovách je předpokládána výroba vodíku přímo v budově (*in situ*) pomocí elektrolyzéry. Vodík produkovaný elektrolyzérem je opět nutné stlačit vodíkovou pumpou, což dále zvyšuje nároky na použitou infrastrukturu a její výslednou cenu.

Palivový článek generuje elektrický proud během exotermních elektrochemických reakcí. Během vysokého výkonového zatížení je možné lokální zvýšení teploty, které může mít fatální následky pro některé komponenty (membrána). Uvnitř palivového článku tak musí být monitorována teplota a v případě dosáhnutí limitní hodnoty musí být zařízení doplněno o systém ochlazování. V prototypch a v malých aplikacích je tímto systémem myšlena soustava větráků, které vytváří proud vzduchu okolo palivového článku. Teplota bývá monitorována standardními teplotními čidly. Složitější systémy mohou využívat termokamery a palivový článek bývá rozšířen o rozvod chladicího média, které proudí uvnitř bipolárních desek. Médium je chlazeno v externí jednotce, která tak tvoří další prvek infrastruktury.

U nízkoteplotní varianty vodíkových palivových článků je využíváno externí zvlhčení paliva. Vodní pára je do paliva přimíchávána v jednotce, která se označuje anglickým termínem *bubbler*. Jedná se o nádobu s deionizovanou vodou, kterou palivo probublává, a tímto procesem se zvlhčuje. Ke správné funkci polymerní membrány je totiž nutné, aby byly kanálky v membráně vyplněny vodou. Pokud je membrána suchá, její iontová vodivost klesá pod využitelné hodnoty. Zvlhčením membrány tak dochází k nastartování iontové vodivosti, která je pro správnou funkci palivového článku klíčová. Před začátkem elektrochemických reakcí ale membrána žádnou vlhkost neobsahuje. V průběhu činnosti zařízení je membrána zvlhčována vodou, která je produktem reakcí generujících

elektrický proud. Proto je role bubbleru důležitá především na začátku provozování palivového článku.

Další infrastruktura jednotky palivového článku je tvořena vedením uskladněných či upravených plynů do palivového článku, voltmetry a ampérmetry, izolací, těsněním, plynovými ventily a řídicí jednotkou. Právě systémové řízení palivového článku je v současnosti závažným problémem, který vyžaduje vývoj vhodného software (uživatelsky příjemnou aplikaci). Software musí být schopen regulovat teplotu palivového článku nebo toky pracovních plynů v závislosti na požadovaném výkonu. Aplikace tedy sleduje poptávku po elektrické energii v systému - například v soběstačné budově - a reaguje nastavením vhodných provozních podmínek v palivovém článku tak, aby byla poptávka uspokojena. Dále aplikace sleduje elektrické napětí a proud z jednotlivých MEA palivového článku. Pokud elektrické napětí poklesne pod určenou hodnotu, aplikace musí uživateli sdělit, že membrána je na hraně životnosti.

### **3.1 Sestava membrány a elektrod (MEA)**

#### **3.1.1 Polymerní membrána**

Polymerní elektrolytová membrána (PEM), také někdy nazývaná membrána pro výměnu protonů (iontů), je speciální materiál, který má jedinou funkci - zablokovat elektrony a propustit kladné ionty od anody ke katodě.

Nároky na membránu jsou značné, kromě iontové vodivosti musí být membrána vysoce chemicky stabilní v prostředí, kde se vyskytují hydroxylové a hydroperoxylové radikály. Membrána také musí být mechanicky odolná a být schopna pracovat při různých teplotách. Široké využití palivových článků si žádá odlišné pracovní teploty a podmínky a proto vznikla celá řada typů membrán, které najdou využití v mnoha aplikacích. [5]

#### **3.1.2 Katalytická vrstva**

Z každé strany membrány je naprášen katalyzační materiál. Ten musí být elektricky vodivý, aby bylo možné odvádět elektrický proud. Tato vrstva přebírá palivo od GDL a rozkládá molekuly paliva na jednotlivé konstituenty. Pro tyto účely se používají zrnka uhlíku, obsahující na povrchu malé množství platiny, či jiného kovu. Kromě uhlíkových zrn je možné využít jako nosiče vodivý polymer. Na straně anody platinový katalyzátor umožňuje rozložení vodíkových molekul na protony a elektrony. Na katodové straně potom platina umožňuje redukci kyslíku reakcí s protony generovanými anodou a v tomto místě se tvoří voda. V současnosti probíhá intenzivní výzkum kovů pro účely

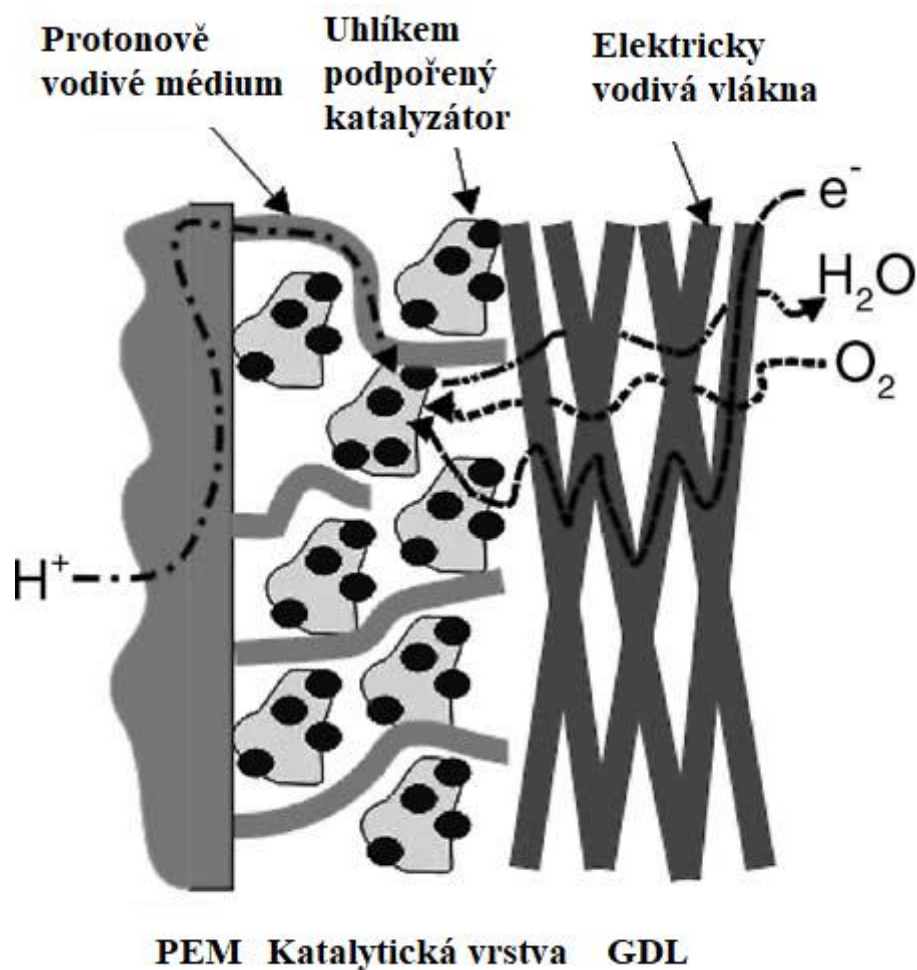
katalytických vrstev. Diskutuje se využití paladia, rhodia či ceru. Důvodem je cena platiny a skutečnost, že se jedná o strategickou surovinu. Jako perspektivní alternativa se jeví například sulfid kobaltu. Nicméně je nutné konstatovat, že z hlediska životnosti a poskytovaných vlastností není v současnosti znám materiál, který by platinu překonal. [1]

Jak již bylo zmíněno, v článku je třeba zajistit transport následujících látek a částic - protonů od membrány k elektrodě, elektronů do vnějšího okruhu, reaktantů a odpadních látek z katalytické vrstvy k plynovým kanálkům a naopak. Katalytická vrstva je v přímém kontaktu s membránou i GDL a musí tedy splňovat následující podmínky –

1. vysoká elektrická vodivost
2. hydrofóbní charakter
3. chemická odolnost vůči prostředí palivového článku [6]

Jak na anodě, tak na katodě je katalytická vrstva místo, kde dochází ke konkrétní elektrochemické reakci v palivovém článku. Katalytická vrstva může být nanášena jak na membránu, tak na GDL. Je třeba poznamenat, že společně s relativně tenkou membránou odděluje tato vrstva oblast, kde dochází k redukci, a oblast, kde probíhá oxidace (Obrázek 4). Po nanášení katalytické vrstvy již není možno s komponentami manipulovat. Výsledkem je vysoká koncentrace částic katalyzátoru (zejména částic platiny, nebo slitiny) v blízkosti membrány. Dlouhou dobu bylo potřeba využívat k tomuto účelu relativně velké množství platiny (0,8 mg/cm<sup>2</sup> v roce 2005), v začátcích výzkumu bylo dokonce potřeba 28 mg/cm<sup>2</sup>. Tyto katalytické vrstvy měly skvělé výsledky, po velmi dlouhou dobu, byly však příliš drahé. Problematice byla věnována velká pozornost a podíl drahé platiny se snížil. Toho se dosáhlo hlavně vývojem metod, které dokázaly lépe využít menší množství platiny pro potřebné účely. V současnosti je toto množství výrazně menší (0,3 mg/cm<sup>2</sup> v roce 2010) a díky tomuto společnému úsilí, již není cena katalytické vrstvy velkou překážkou zavedení PEMFC do běžné spotřeby. Opotřebené MEA lze navíc snadno recyklovat, takže se pomocí jednoduchých chemických procesů získá až 95% původní platiny. [1]





Obrázek 4 Transport plynu, protonů a elektronů v elektrodě [7]

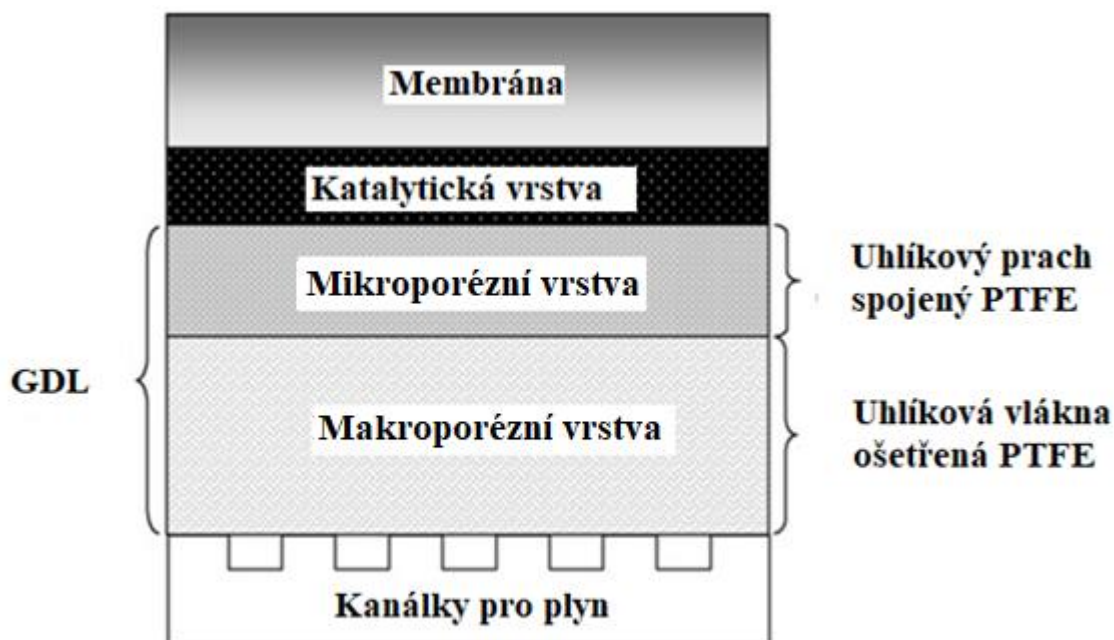
I na tuto část článku jsou kladeny vysoké nároky z hlediska chemické stability. Na částice platiny se navazují nežádoucí látky a ta pak přestává plnit svojí funkci, palivo pak není správně rozdělováno na jednotlivé konstituenty. Otrava palivového článku (*poisoning*) je způsobena především oxidem uhličitým a uhelnatým. Pouhých několik ppm (*particles per milion*) oxidu uhelnatého je schopno zcela zastavit elektrochemické reakce v palivovém článku. [1]

### 3.1.3 Difúzní vrstva

Pro životnost membrány palivového článku je nutné, aby bylo palivo na membránu přiváděno rovnoměrně a na celou její plochu. Pokud by se na některé místo membrány dostalo příliš velké množství paliva v poměru k jiným místům membrány, začala by membrána urychleně degradovat a v daném místě by mohlo dojít i k protrhnutí. Tím by došlo k přímé reakci paliva a článek by byl zničen. Difúzní vrstva ale musí plnit ještě

další funkce. Musí elektricky propojit BP s elektrodami a odvádět z článku odpadní produkty. Dále musí membráně poskytnout nutnou mechanickou oporu a také chránit katalytickou vrstvu před korozí. Významným krokem pro vznik homogenní plošné distribuce plynu je tedy GDL (*gas diffusion layer*). [6]

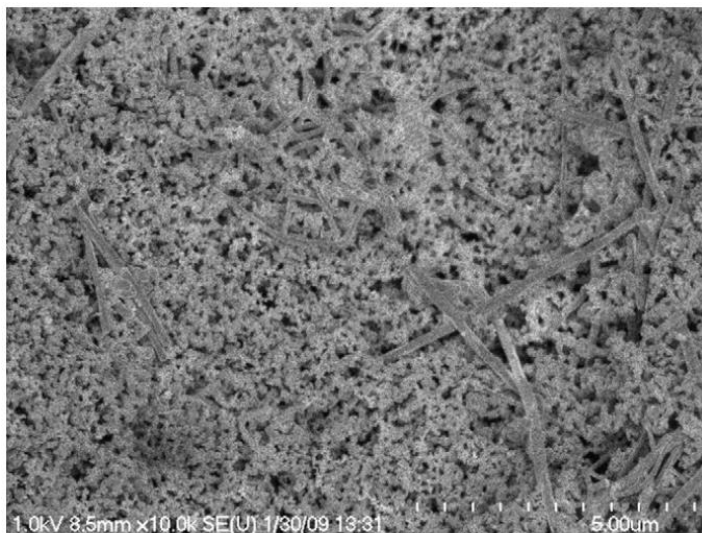
GDL je nejčastěji tvořena dvěma vrstvami. První, makroporézní vrstva je tvořena tkaninou nebo papírem z uhlíkových vláken, které slouží ke sběru elektrického proudu, odnášení odpadních látek z aktivní zóny, přívod reaktantů a jako mechanická podpora membrány. Tenčí, mikroporézní vrstva, složená z uhlíkového prachu a hydrofobního materiálu, dále podporuje elektrickou vodivost a pomáhá odvodu vody. Různé typy uhlíkového prachu a obsah hydrofobního materiálu - teflonu (PTFE) - byly podrobeny výzkumu. [8]



Obrázek 5 Schéma cesty paliva v PEM palivovém článku [9]

Pórovitost GDL umožňuje reaktantům proudit do aktivní zóny a nutí vodu, aby z této oblasti odtékala pryč. To je zvláště důležité na katodě, kde mikroporézní vrstva odstraňuje odpadní vodu, aby relativně suchými póry mohl proudit kyslík. Bylo zjištěno [10], že přidáním menšího množství ( $w = 10\% - 25\%$ ) polytetrafluorethylenu (PTFE) se dosahuje ještě lepších výsledků ve vodním hospodářství (*water management*). GDL dále ovlivňuje ohmické chování a efektivitu katalyzátoru. Všechny tyto funkce jsou

výsledkem pórovitosti tohoto materiálu. Jak pórovitý materiál zvolit je stále předmětem výzkumu. [11]



*Obrázek 6 Mikroporézní část membrány [11]*

## **3.2 Hardware**

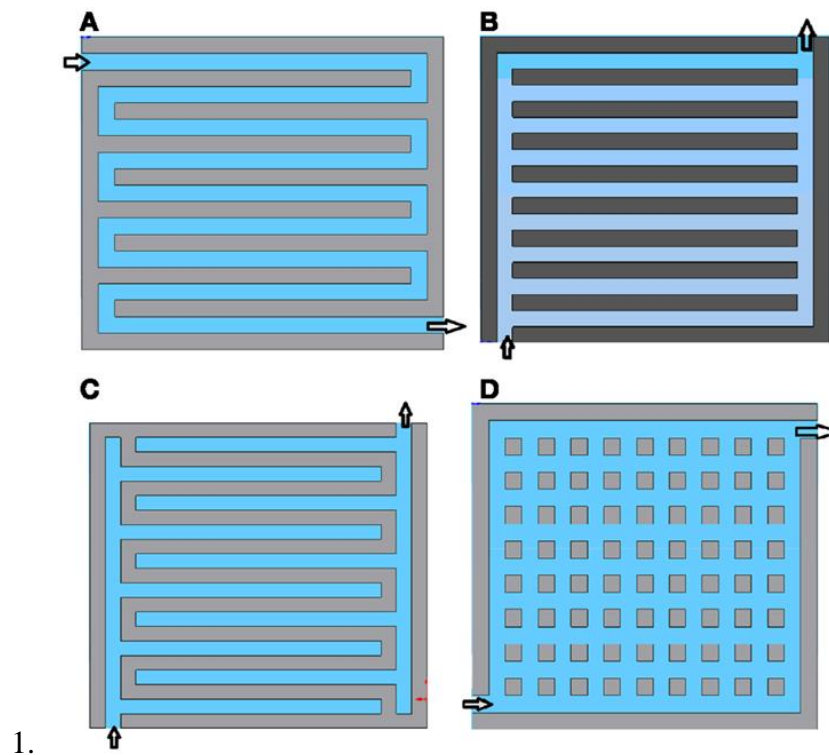
### **3.2.1 Bipolární desky, význam a funkce**

Bipolární desky (BP) tvoří zhruba 80% hmotnosti a 40% ceny palivového článku a jejich funkce je pro palivový článek naprosto klíčová. [12] BP rozvádějí reaktanty do difúzní vrstvy, odvádějí přebytečné teplo a tak brání přehřátí článku, zajišťují průchod proudu mezi jednotlivými články a zabraňují úniku reaktantů a případné chladicí kapaliny. Tyto desky také musí být jednoduše a levně vyrobitelné, právě proto je výzkumu bipolárních desek věnována velká pozornost. Objev levných a spolehlivých bipolárních desek by znamenal drastické snížení ceny palivových článků. Jednou z nových možností jsou desky s ocelovým jádrem, potažené vodivým polymerem – využívá se vlastností polypyrrolu a polyanilinu [13]. Chemicky agresivní prostředí uvnitř palivového článku limituje možné materiály využitelné pro tvorbu BP. Ocelové desky mohou trpět v případě vysokoteplotních palivových článků, ve kterých je využívána kyselina fosforečná. Při pracovní teplotě 180 °C je kyselina fosforečná vysoce agresivní vůči kovům, jako je ocel.

Pracovní plyny vodíkového palivového článku jsou vedeny do zařízení pomocí soustavy trubic. Membrána ve formě tenkého filmu je umístěna mezi bipolárními deskami. Je tedy nutné plyn rozprostřít do plochy tak, aby byla membrána zatěžována rovnoměrně po celé své ploše. Prvním stupněm pro vznik homogenní plošné distribuce

plynu jsou desky se složitým vzorem kanálků. Deska vytváří bariéru pracovnímu plynu tak, aby se v blízkosti membrány zadržel po co nejdelší dobu. V opačném případě by pracovní plyn prošel zařízením bez podílu na elektrochemických reakcích. Nevhodný systém kanálků bipolárních desek tak může významně snížit efektivitu celého zařízení.

Systém kanálků je obvykle meandrovitého tvaru. Nejčastějším typem je vzor *serpentine*, ve kterém je vedeno několik kanálků do opakujících se smyček (Obrázek 7, A). Dalšími běžnými návrhy jsou: paralelní kanálky (B), prokládané (C) a pinové (D). Byly navrženy i daleko komplikovanější systémy vedení, příkladem může být inspirace žilkami v listech stromů. Transport paliva v kanálkách představuje klasickou úlohu z mechaniky kontinua, a proto je design kanálků evaluován numerickými metodami.



Obrázek 7 Nejpoužívanější systémy kanálků [14]

### 3.2.2 Materiály pro bipolární desky

Jak již bylo zmíněno, bipolární desky plní celou řadu funkcí. Různé materiály představují obvykle kompromis mezi cenou, obtížností výroby, hmotností a křehkostí. Materiály, které byly prozatím navrženy, lze rozdělit do tří skupin

1. Nekovové: grafit/elektrografit
2. Kovy: s povrchovou úpravou / bez povrchové úpravy

### 3. Kompozity: polymer-uhlík a polymer-kov

#### 3.2.2.1 Grafít

Nejpoužívanějším materiálem pro bipolární desky je již řadu let grafít. Je totiž velmi chemicky odolný a dokáže vzdorovat prostředí palivového článku. Má také velmi malý elektrický odpor, z čehož plynou nízké ztráty při vedení elektrického proudu. Má ale celou řadu problémů. Je relativně drahý, křehký a kanálky se v něm musí tvořit obráběním a vrtáním, což cenu bipolární desky dále zvyšuje.

#### 3.2.2.2 Kovy

Kovy by byly dokonalým kandidátem pro tvorbu bipolárních desek. Mají skvělou tepelnou i elektrickou vodivost a jejich výroba by mohla probíhat prostým lisováním, což by bylo cenově nenáročné (oproti obrábění a vrtání křehkého grafitu). Pro všechny své výhody mají kovy ale také nevýhody. V palivovém článku panuje pro kovy velmi nepříznivé prostředí, velká kyselost (pH 2-3) a vysoké teploty okolo 80°C (nízkoteplotní palivové články) způsobují, že desky korodují a potahují se vrstvou oxidu. Navíc ještě korozní vrstva na povrchu BP zvyšuje elektrický odpor a snižuje výkon článku. Řešení těchto problémů se momentálně diskutuje ve dvou variantách. Buď nalézt materiál, který takto korodovat nebude, nebo na materiál nanést vhodnou vrstvu, která degrační procesy zpomalí.

#### a) Materiál bez povrchové úpravy

Jediným materiálem, který by splňoval tyto podmínky, je nerezová ocel, právě díky její pevnosti, chemické odolnosti a malým nákladům na výrobu při velkých objemech. Výzkumy ukázaly [15], že některé typy nerezové oceli mají velmi dobré výsledky s ohledem na korozi materiálu, kdy článek měl stabilní výkon po tisíce hodin. Tento materiál se tedy zdá jako vhodná alternativa grafitu.

#### b) Materiály s povrchovou úpravou

Hliník, titan a nikl jsou dalšími materiály, které se zdají být vhodné pro výrobu BP. Aby se zamezilo korozi, přidávají se ochranné vrstvy. Mnoho různých ochranných vrstev bylo vyzkoušeno (uhlíkové/kovové). Například u nerezové oceli, která měla zlatou ochrannou vrstvu, bylo dosaženo podobných vlastností jako u BP z grafitu [16].

I přes mnoho výzkumného úsilí se jak nerezové, nebo nerezové BP s povrchovou úpravou nedostaly do komerčního využití, hlavně kvůli přetrvávajícím potížím

s korozi a zvyšujícím se elektrickým odporem. Mnoho povrchových úprav také zvyšuje cenu BP tak, že přestávají být z komerčního hlediska zajímavé. Ve stacionárních aplikacích může kovová BP úspěšně konkurovat uhlíkové BP. V případě mobilních aplikací je ovšem preferována uhlíková deska, která dosahuje nízké hmotnosti. [12]

### 3.2.2.3 Kompozity

Kompozitní BP jsou nyní velmi populární alternativou. Jsou lehké a mohou být vytvarovány do jakéhokoliv tvaru. Jedná se o kompozit na bázi kovu a uhlíku, nebo polymeru a uhlíku. Jako nejvýznamnější kompozitní BP se jeví ty na bázi polypropylenu a grafitu. Polymer-grafitové BP jsou nyní na trhu, prodávány firmami jako DuPont, ICM Plastics, NedStack a dalšími, což ukazuje tyto BP jako velmi perspektivní do budoucnosti.

*Tabulka 1 Porovnání výhod/nevýhod jednotlivých materiálů [12]*

Charakteristika různých typů bipolárních desek		
Výhody		
Grafit	Kov	Kompozity grafitu
Stabilita	Vysoká tepelná vodivost	Nejmenší rezistivita při kontaktu s elektrodami
Pravidelnost materiálu	Recyklovatelnost	Vysoká odolnost proti korozi
Malá rezistivita při kontaktu s elektrodami	Konzistentní výroba	
Vysoká odolnost proti korozi		
Nevýhody		
Drahá výroba	Potřeba nátěru	Menší elektrická vodivost
Křehkost	Otrava membrány	
Tloušťka	Tvorba nevodivého oxidu na povrchu	

### 3.2.3 Těsnění

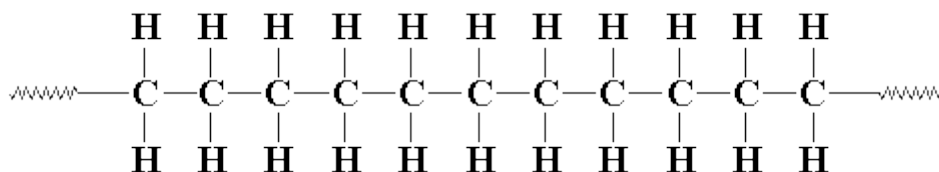
Samotné bipolární desky nestačí k utěsnění reaktantů, a proto musí být kolem desek ještě umístěno těsnění, které zaručí, že z článku nebude unikat plyn. Tato těsnění bývají vyrobená z pryže, polyamidu a někdy z teflonu.

## 4 Polymerní membrány pro palivové články

### 4.1 Nafion

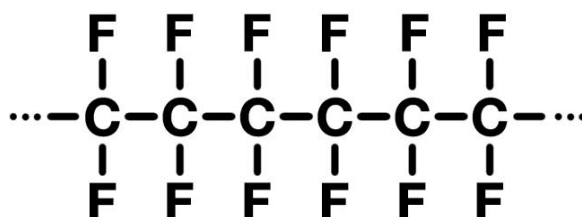
Různé firmy, které produkují polymerní elektrolytické membrány (PEM) mají svoje výrobní procesy, často patentované. Všechny membrány mají hodně společného, například užití sulfonovaných fluoropolymerů, většinou fluoroethylenu. Nejznámější a nejvyužívanější z těchto membrán je Nafion, který je v mnoha variantách vyvíjen už od

roku 1960. Podle vlastností této membrány jsou posuzovány ostatní možné alternativy [17]. Základní strukturou je nejzákladnější a nejjednodušší člověkem tvořený polymer, polyethylen, jehož struktura je vidět na následujícím obrázku. (Obrázek 8)



Obrázek 8 Polyethylen [17]

Tento základní polymer je potom upraven, nahrazením vodíku fluorem. Tento proces se nazývá perfluorinace. Výsledný polymer se potom označuje jako polytetrafluorethylen. (Obrázek 9)

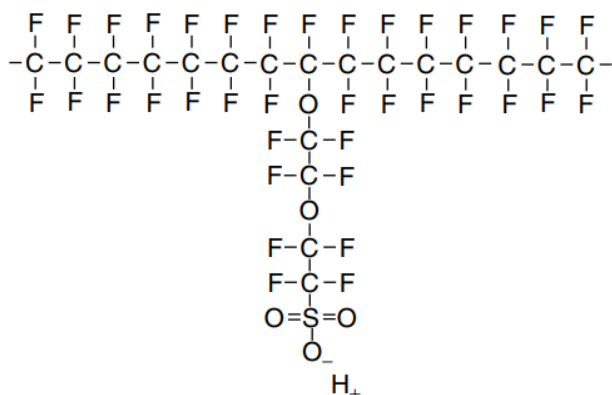


Obrázek 9 Polytetrafluoroethylen [17]

Tento polymer se prodává jako teflon a jako výhodný materiál je pro vývoj PEMFC velmi důležitý. Silné vazby mezi uhlíkem a fluorem jej dělají pevným a chemicky velmi odolným materiálem. Další, pro palivové články velmi důležitou vlastností je hydrofobicita, ta zajišťuje odvod vody z palivového článku a tím zabraňuje tzv. *floodingu* (zaplavení aktivní oblasti).

Abychom ale vytvořili elektrolyt, je zapotřebí dalšího kroku. Základní PTFE polymer je sulfonován, to znamená, že je k němu přidána boční skupina, končící sulfonovou kyselinou  $\text{HSO}_3$ . Odlišné typy membrán využívají různé boční skupiny, jedna z možností je na Obrázek 10. Sulfonová skupina je připojena iontovou vazbou, proto je konec této boční skupiny iont  $\text{SO}_3^-$ , kvůli tomu se výsledné struktury říká ionomer. Právě kvůli přítomnosti těchto skupin  $\text{SO}_3^-$  a  $\text{H}^+$  iontů, které se mezi jednotlivými molekulami přitahují, dochází k tvorbě shluků. Kyselina sulfonová je velmi hydrofilní, takže jsou

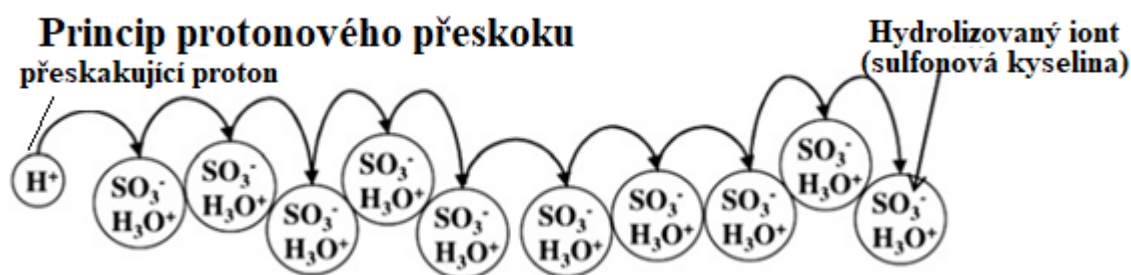
vytvořeny hydrofilní shluky v hydrofobní PTFE matrici. Díky tomu je membrána schopna pojmout velké množství vody, což napomáhá pohybu protonů [18].



Obrázek 10 Sulfonovaný fluoroethylen [17]

#### 4.1.1 Mechanismy transportu protonů v Nafionu

Pro princip palivového článku je schopnost membrány vést protony naprosto klíčová a je jedním z hlavních kritérií při hodnocení jednotlivých typů membrán. Tato vodivost je v zásadě způsobena dvěma jevy. Protonovým přeskokem (*proton hopping*), (Obrázek 11) a difúzním mechanismem, při kterém jako přenašeč slouží voda. Pokud dojde k hydrataci (voda se připojí na vodík sulfonové kyseliny), protony jsou přitahovány poměrně slabě a mohou přeskakovat z jedné molekuly na druhou. Čím více dokážeme sulfonové shluky hydratovat, tím menší síla bude na protony působit a tím lehčeji mohou přeskakovat. Druhý mechanismus přenosu protonů pak využívá hydratovaných protonů,  $(H^+(H_2O)_x)$ , které vlivem elektroosmotického toku přenášejí jednu nebo více molekul vody přes membránu, což vede k transportu hmoty napříč materiálem. Vzhledem k oběma těmto mechanismům je tedy zřejmé, že membrána musí být hydratována.



Obrázek 11 Protonové skákání [18]



Ačkoliv je ve vodíkových palivových článcích Nafion nejčastěji používanou membránou, má podstatné nevýhody. Jak již bylo zmíněno, v této membráně musí být voda v kapalném skupenství, membrána tedy není vhodná pro pracovní teploty pod 0°C a nad 100°C. Pokud bychom kupříkladu nechali článek v mrazu, voda, která by zůstala v membráně, by zamrzla a kvůli své roztažnosti membránu poničila. Ostré krystaly ledu snadno potrhají strukturu membrány. Nafion má také problémy s peroxidovými ionty, které se vytváří na rozhraní elektrod palivového článku. Ty také drasticky snižují vodivost membrány mechanismem, známým jako Fentonův proces.

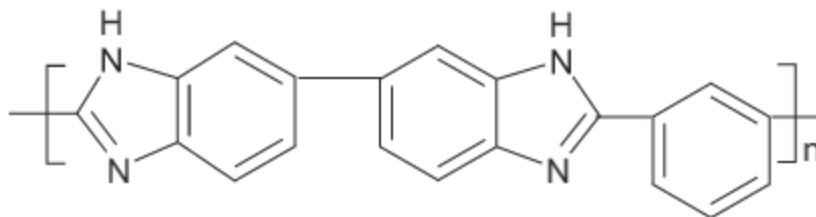
Největším problémem membrány je ale poměrně malá mechanická odolnost. Při zatížení v membráně vznikají praskliny, pukliny či díry. V místě takovéto strukturální poruchy pak dochází k přímé reakci vodíku a kyslíku, přičemž tato reakce generuje velké množství tepla, které membránu v okolí poruchy dále ničí a umožňuje, aby tímto způsobem reagovalo větší a větší množství paliva (lavinovitý efekt). K mechanickému poškození membrány může také dojít při umísťování membrány do MEA a bipolárních desek, především tedy při kompletaci palivového článku. Další nebezpečí hrozí při bobtnání membrány. Čím více vody membrána pojme, tím má lepší transportní vlastnosti, ale také se přitom roztahuje a jelikož je umístěna mezi bipolární desky, vzniká v ní další mechanické napětí, které může mít až fatální následky na strukturu membrány. [13]. Při využití v metanolovém článku (DMFC) je pak membrána téměř nepoužitelná, kvůli výraznému přechodu metanolu přes membránu. Právě kvůli principu její funkce, kdy se protony přenáší pomocí molekul vody, pak dochází k výrazné difúzi metanolu. Poslední a možná největší nevýhodou této membrány je vysoká cena, která je dána velmi složitým a nebezpečným výrobním procesem.

## 4.2 Polybenzimidazol (PBI)

Jak již bylo zmíněno, membrána Nafion nemá příliš dobré vlastnosti při pracovních teplotách přesahujících 100°C, tyto teploty jsou však v palivovém článku žádoucí. Při těchto teplotách by lépe plnily svou funkci elektrody, v článku by také byla voda pouze v skupenství páry, což by zjednodušilo vodní hospodářství článku. Článek by také byl mnohem odolnější proti nečistotám, jako je oxid uhelnatý. To by v metanolovém článku znamenalo drastické snížení komplexnosti a celkové ceny, protože by článek mohl brát palivo přímo z reformeru a mohly by být odebrány součástky, které metanol oxidu uhelnatého zbavují. Další výhodou by bylo snížení požadavků na chlazení článku. Ve

spalovacím motoru se totiž o většinu odpadního tepla postarají výfukové plyny, palivový článek naopak musí toto teplo zpracovat pomocí svého chlazení.

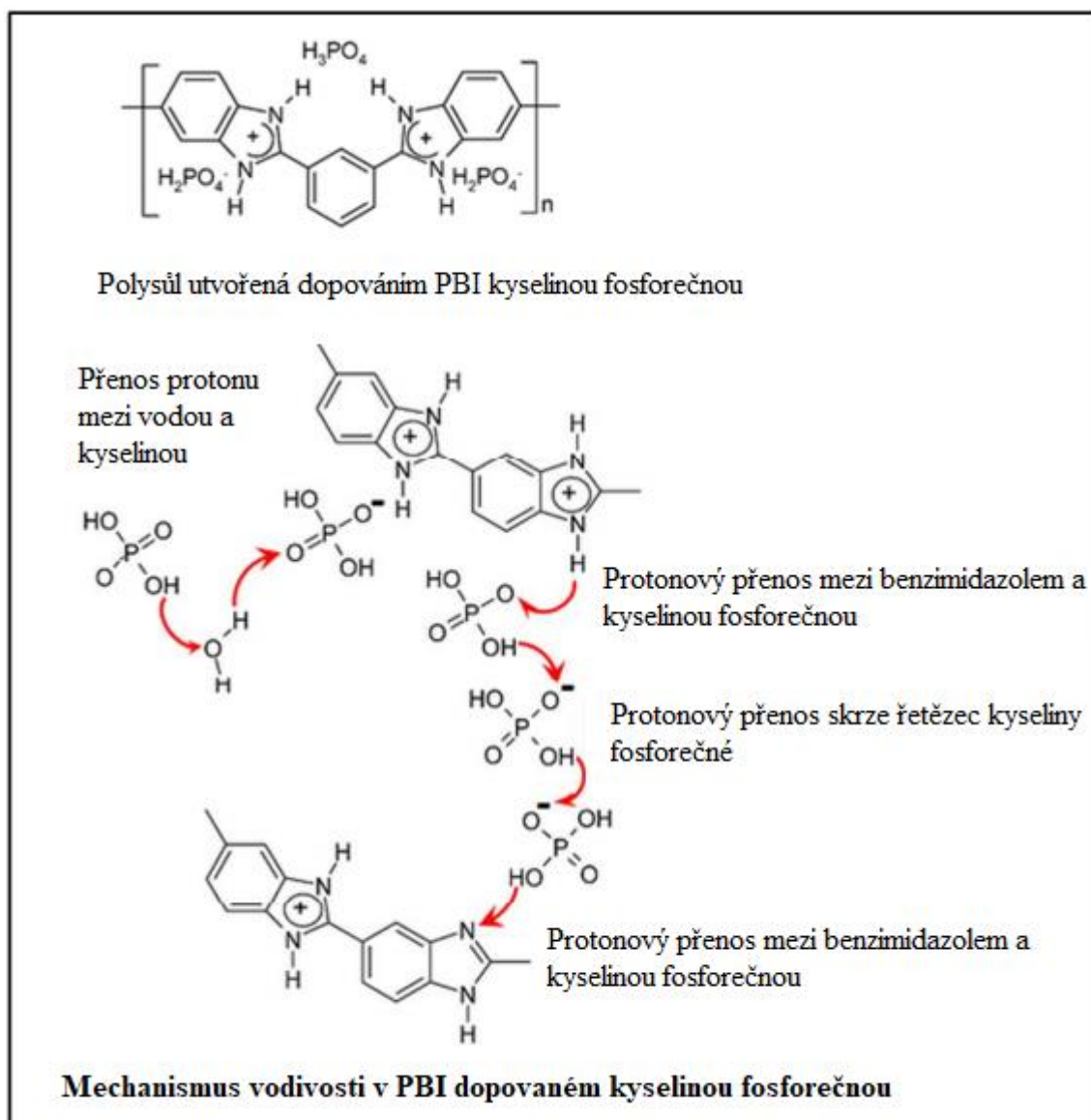
Jednou z membrán, které by mohly při vyšších teplotách pracovat [19], je membrána tvořena z polybenzimidazolu (Obrázek 12). Toto syntetické vlákno je velmi teplotně a chemicky odolné (vytváří se z něj například výstroj pro hasiče a obleky pro kosmonauty).



Obrázek 12 Polybenzimidazol [20]

Jako zprostředkovatel protonové vodivosti zde bude sloužit kyselina fosforečná ( $H_3PO_4$ ), což je kyselina, která vykazuje velmi dobrou protonovou vodivost a tepelnou stabilitu. Ta se do membrány dostane dopováním, které probíhá následujícím způsobem. Ponoříme polybenzimidazol, který je silně hydrofilní, do roztoku kyseliny fosforečné. Dojde k silné reakci mezi PBI a kyselinou, která zajistí, že kyselina v polymeru zůstane. Tento proces při pokojové teplotě zabere zhruba 50 hodin. Čím více membránu dokážeme kyselinou dopovat, tím lepší bude její vodivost, ale mechanická odolnost se snižuje (zvláště při vyšších teplotách). Protonová vodivost v takto vytvořené membráně probíhá podle následujících mechanismů (Obrázek 13).

- 1) Voda způsobuje disociaci kyseliny a tím zvyšuje počet nosičů náboje.
- 2) Tyto disociované kyseliny pak mohou na jednu vazbu vodík přijímat, a druhou vazbou vodík odevzdávat, vznikne tedy „řetěz“, po kterém jsou vodíky přenášeny přes membránu.
- 3) Skok protonů z jednoho dusíku na druhý, který však na celkové vodivosti nemá výrazný vliv.



Obrázek 13 Mechanismy protonové vodivosti [19]

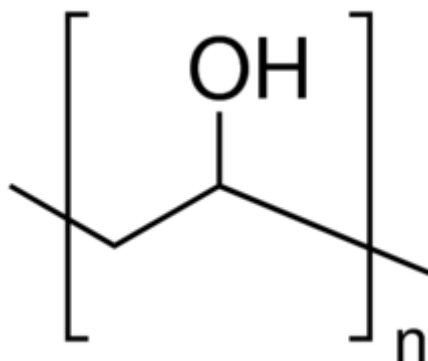
Tyto membrány se začaly využívat v palivových článcích, využívajících jako palivo metanol. Měřením bylo zjištěno, že u těchto membrán dochází k o jeden řád menšímu metanolovému průsaku než u Nafionu [19]. Bylo ale také zjištěno, že i při tak výrazném zlepšení, je průchod metanolu přes membránu stále problém, hlavně kvůli reakcím metanolu na katodě, která je jím silně degradována. Dalšími problémy jsou ztráty dopované kyseliny a oxidace polymeru, což výrazně zkracuje životnost článku a jsou vymyšleny mechanismy (přidání dalších fosforových skupin), které by úniku kyseliny zamezily. I přes tyto problémy se využití PBI membrán v DMFC zdá jako možná cesta a je dále předmětem zkoumání.

### 4.3 Polyvinyl alkohol

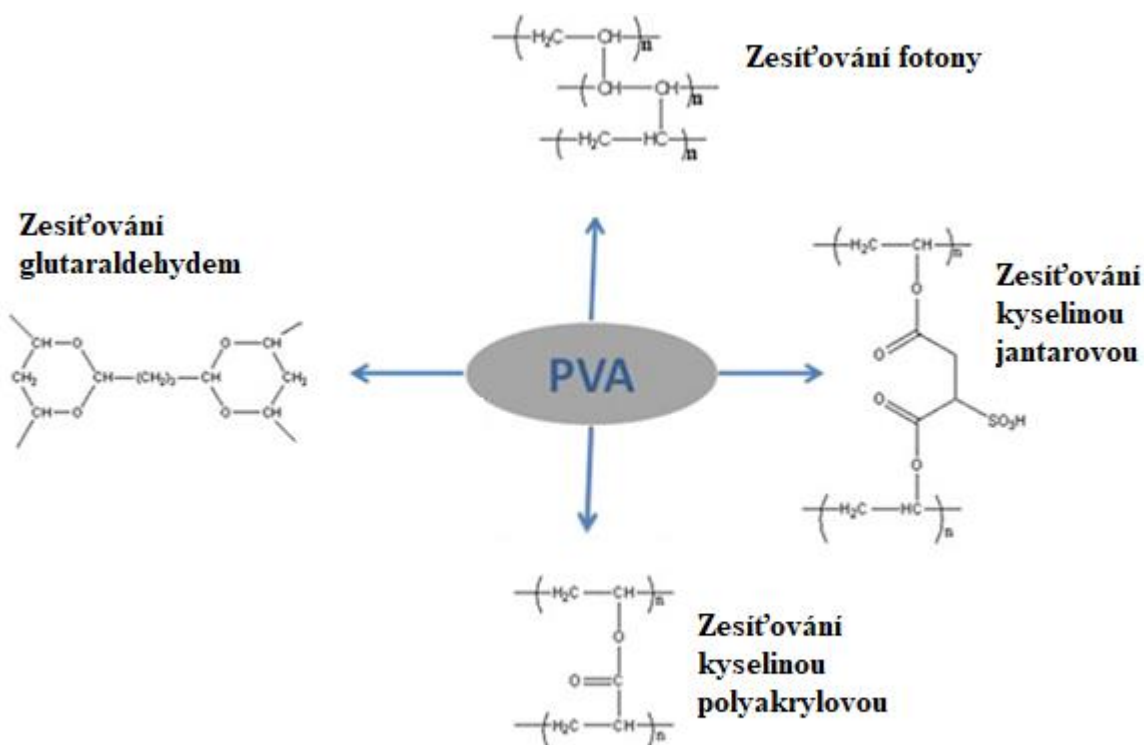
Polyvinyl alkohol (PVA, Obrázek 14) byl vytvořen hydrolýzou polyvinyl acetátu v etanolu. PVA je nejedovatý průsvitný prášek bez zápachu. Je to ve vodě rozpustný polymer, který reaguje s různými látkami, které zajišťují zesíťování, a díky tomu tvoří gel. Tento materiál je také široce používán v medicíně, kosmetice a jako obalový materiál. Také se chová jako velmi dobré dielektrikum. Tento materiál je pro nás ale výhodný hlavně tím, že rozlišuje molekulu vody a molekulu metanolu, což je žádoucí zejména v metanolových člancích, kde je nežádoucí průchod metanolu přes membránu jednou z nejzávažnějších příčin nízké životnosti elektrod. Z toho tedy plyne, že vhodně upravený PVA polymer by mohl sloužit jako dobrá alternativa pro membránu v DMFC. Čisté PVA vykazuje velmi nízkou iontovou vodivost, která je kriticky nutná pro využití v palivových člancích. Je proto potřeba tuto vodivost podpořit přidáním některého sulfonového činidla. K tomu se využívá například kyselina sírová, kyselina sulfoacetová a spousta dalších. Mechanické vlastnosti PVA také nejsou dostačující pro toto využití a je tedy používána metoda zesíťování (*cross-linking*). Jedná se o provázání jednotlivých polymerních řetězců, které se používá ke zlepšení následujících funkcí materiálu

- 1) Zvýšení množství vody, kterou je schopen materiál pojmout.
- 2) Ovlivnění změny rozměrů vlivem bobtnání.
- 3) Tepelnou, chemickou a mechanickou odolnost materiálu.
- 4) Schopnost polymeru udržet v se své struktury kyseliny pro iontovou vodivost.

Toho můžeme dosáhnout různými metodami. Například ozářením materiálu vysoce energetickými fotony, které způsobí vytvoření H a OH radikálů z vody, které potom sváží řetězce PVA k sobě. Dalším způsobem je zesíťování pomocí chemických sloučenin, kupříkladu za použití kyseliny sulfanilové, která v membráně zajistí i protonovou vodivost a dále zamezí vstupu metanolu. Tato metoda však negativně ovlivňuje mechanickou odolnost materiálu. Tyto a další možnosti jsou vidět na Obrázek 15.



Obrázek 14 PVA [21]



Obrázek 15 Možnosti provedení zesíťování PVA [22]

#### 4.4 Kompozitní a modifikované polymerní membrány

Membrána Nafion, jak již bylo několikrát zmíněno, je špatně využitelná v metanolových člancích. Metanolový průsak způsobuje úbytek napětí na elektrodách a omezuje využití paliva v MEA. Další membrány sice metanolový průsak výrazně sniží,

jejich mechanická odolnost, nebo protonová vodivost je ale nedostačující. Jako jedním z možných řešení se jeví modifikace Nafionu organickými látkami jako polypyrrol, polyfurfuryl alkohol a polyoxyalkyliny. Dalším řešením je vytvoření kompozitní membrány, tedy s využitím jak organických tak neorganických komponent. Za zmínku určitě stojí práce [23] kde je popsána výroba a charakteristiky kompozitních polymerních membrán na bázi Nafionu.

- a) Nafion a mezoporézní (Obsahující póry mezi 2 a 50 nm) fosforečnan titanu (MTP)
- b) Nafion a mezoporézní fosforečnan zirkonu (MZP)
- c) Nafion a oxid křemičitý (silica)

Vlastnosti těchto membrán pak byly testovány a výsledky jsou zde:

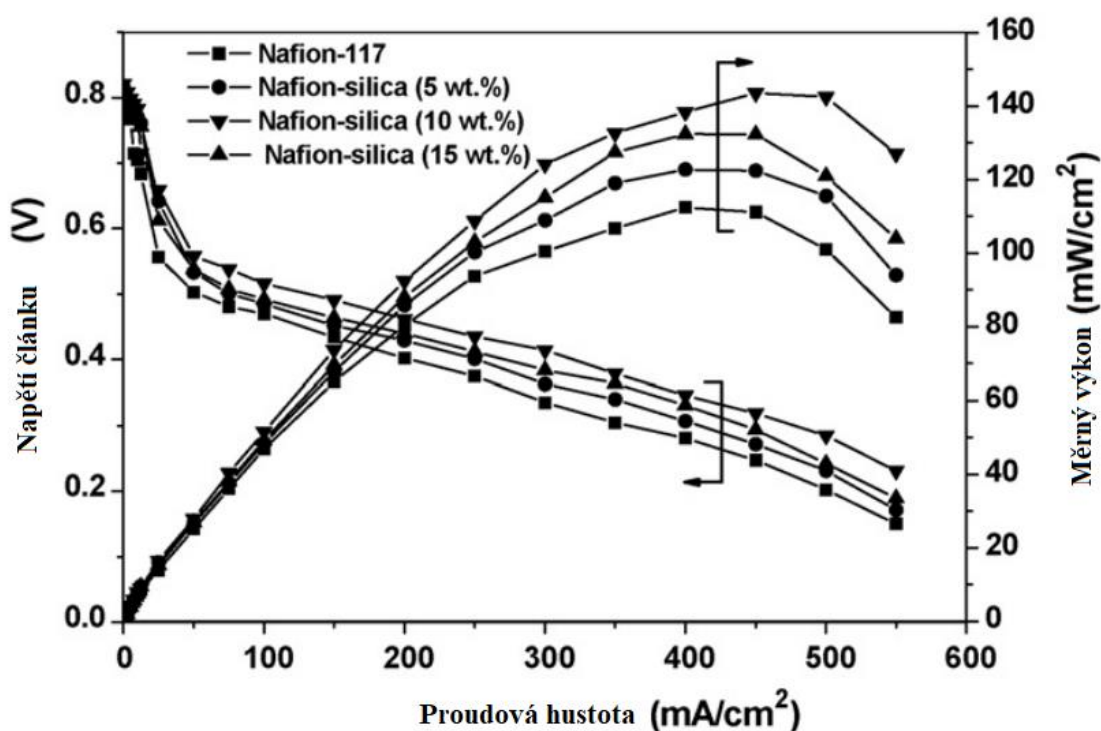
#### **4.4.1 Absorpce vody, protonová vodivost a mechanická pevnost**

Kompozitní membrány dokáží absorbovat podstatně více vody, než čistý Nafion. Absorpce vody je tím lepší, čím větší je podíl anorganické komponenty. To je dáno hygroskopicitou anorganické výplně (Silica, MTP a MZP), zejména pak jejich hydrofilicitou. Protonová vodivost těchto membrán je mírně nižší. Hlavním účelem těchto výplní však bylo zamezení nechtěnému průchodu metanolu přes membránu při co nejmenším dopadu na protonovou vodivost. Tato ztráta protonové vodivosti je proto očekávaná a přípustná. Protože je protonová vodivost obecně podporována teplotou, je očekáváno, že při rostoucí teplotě by i naměřená protonová vodivost měla vzrůstat. To se však u Nafionové membrány neděje, kvůli dehydrataci membrány. U kompozitních membrán však hydrofilní anorganické výplně pomáhají vodu udržet i při zvýšených teplotách, proto vidíme poměrně dobrou vodivost i při teplotách nad 80°C. Problémem kompozitních membrán je však mechanická odolnost. Membrána je kvůli anorganickým či keramickým sloučeninám křehká. Pevnost v tahu a elongace při přetržení se tedy výrazně sníží, v závislosti na množství anorganického plnidla v membráně. Čím více plnidla, tím menší mechanickou odolnost membrána vykazuje.

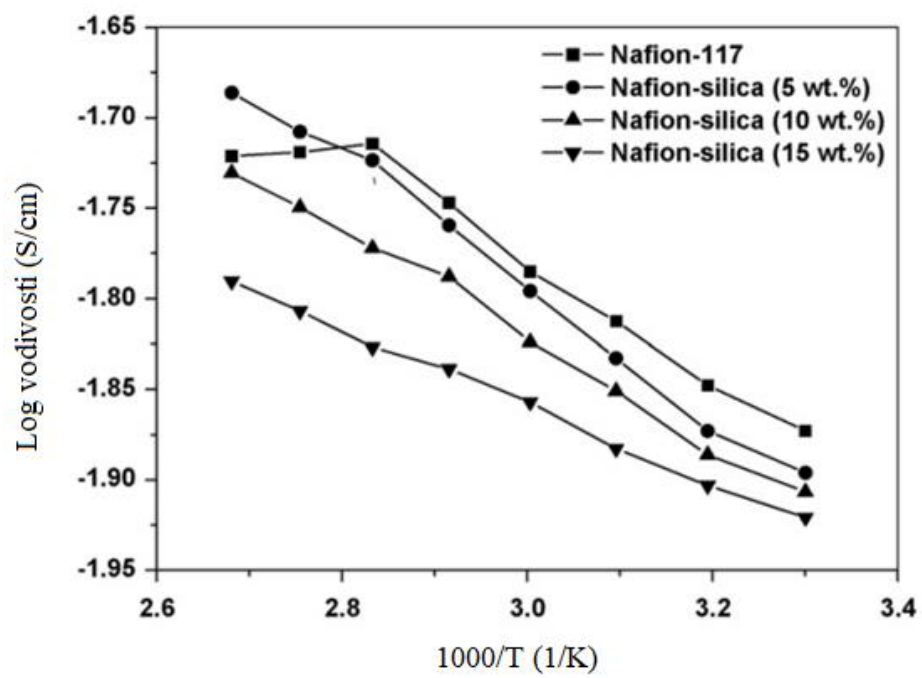
#### **4.4.2 Výkonnost membrán v DMFC a průsak metanolu membránou**

Výkonnostní křivky článků, ve kterých byly použity MEA s Nafionem a kompozitními materiály můžeme vidět v grafu 1. Z toho je zjevné, že kompozitní membrány v metanolovém článku poskytují vyšší výkon než čistý Nafion. Je zřejmé, že Nafion dokáže při proudové hustotě 450 mA/cm<sup>2</sup> poskytnout elektrický výkon 110 mW/cm<sup>2</sup>, zatímco kompozitní membrány Nafion-silica (w = 10%), Nafion-silica (w =

5%) a Nafion-silica ( $w = 15\%$ ) produkují elektrický výkon  $140 \text{ mW/cm}^2$ ,  $125 \text{ mW/cm}^2$  a  $135 \text{ mW/cm}^2$ . Je zjevné, že přítomnost anorganických plnidel významně ztěžuje metanolu překročit membránu. Zajímavé je, že nejlepší výkon pro Nafion-silica membránu sledujeme při ( $w = 10\%$ ), zatímco u Nafion-MZP a Nafion-MTP je to při hodnotě ( $w = 5\%$ ). To může být z části způsobeno procesem vytváření kompozitu, kde u Nafion-silica byla využita nová metoda sol-gelu, která tvoří pravidelnější materiál. Je nicméně zřejmé, že při vyšším obsahu příměsí dostaneme sice menší propustnost metanolu (právě i kvůli nepravidlostem ve struktuře materiálu), ztrácíme ale protonovou vodivost. Je tedy nutné přistoupit na kompromis mezi zamezením nechtěného průchodu metanolu membránou a protonovou vodivostí membrány. Kompozitní membrány na bázi Nafionu se každopádně jeví jako velmi slibná cesta k nalezení správného materiálu pro membránu, neřeší však vysokou výrobní cenu Nafionu.



Graf 1 Výkonnostní křivky palivových článků s membránou Nafion-117 a jeho kompozity [23]



Graf 2 Závislost vodivosti Nafionu 117 a jeho kompozitů na teplotě [23]



## **5 PVA kompozitní membrány**

Když Cussler zjistil [24], že PVA slouží jako skvělá bariéra vůči metanolu. Začalo se zkoumat, jak tento materiál využít v metanolových palivových člancích. V dalších kapitolách uvedeme dvě z perspektivních možností.

### **5.1 PVA / kyselina sulfojantarová (SSA)**

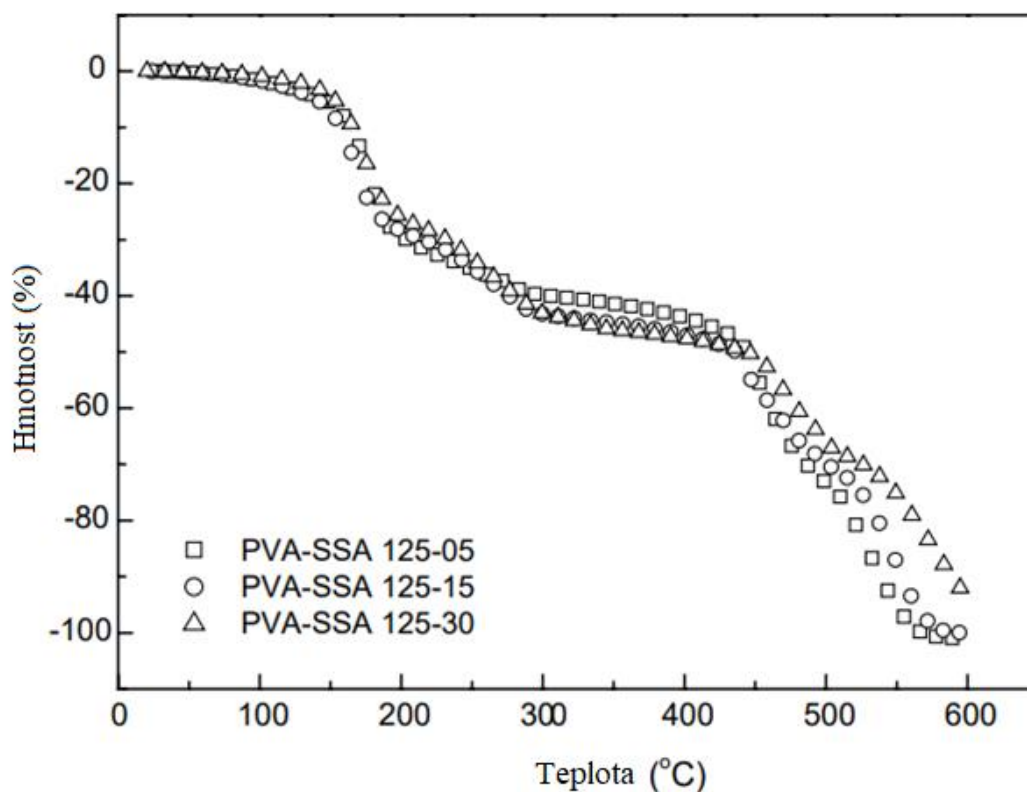
Síťovacím činidlem je v tomto případě kyselina sulfojantarová, která podle očekávání zvýší v membráně protonovou vodivost a zároveň posílí i další žádoucí funkce. Otázkou však zůstává, v jakém poměru má být PVA a SSA a také při jakých teplotních podmínkách zesíťování provádět. Výzkum provedený na Hannamské universitě tuto membránu diagnostikoval a určil všechny důležité parametry. [25]

#### **5.1.1 Výroba membrány**

Tato podkapitola bude detailně rozvedena v praktické části práce, membrány v této podkapitole vytvořeny v koncentracích 5%, 15% a 30% SSA v roztoku PVA, sušeny při teplotě 125°C.

#### **5.1.2 Teplotní stabilita**

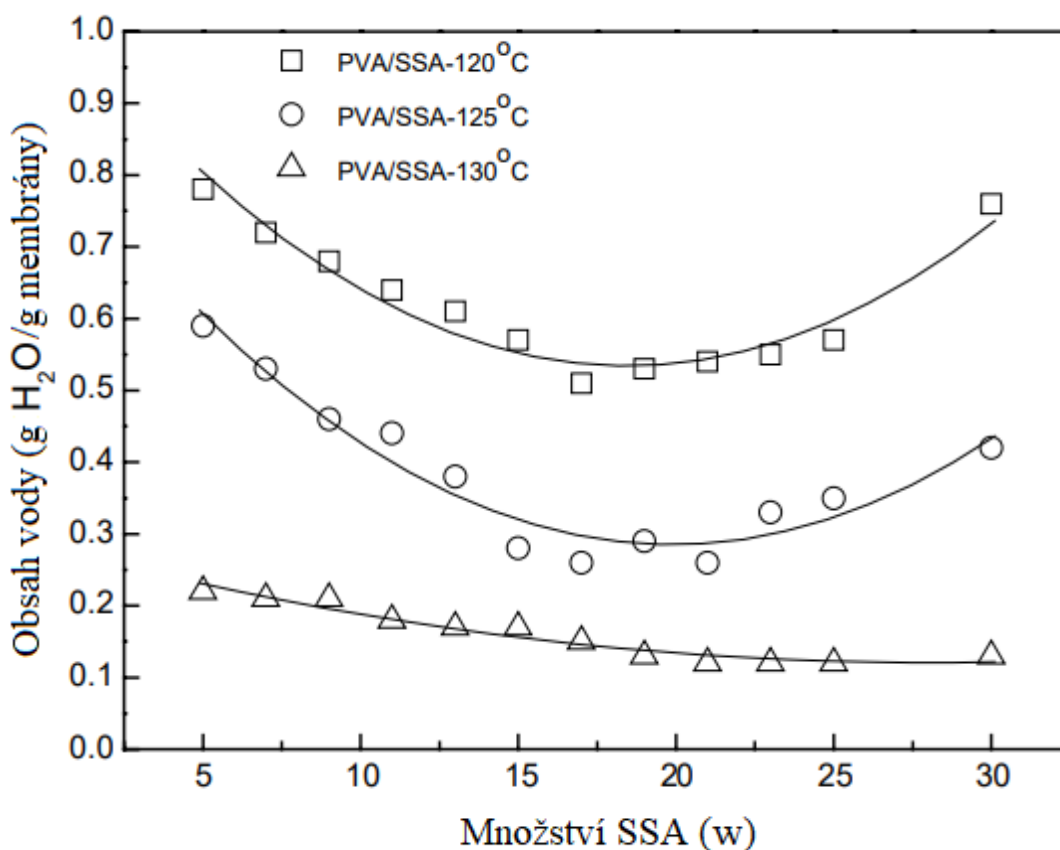
Teplotní stabilita membrány byla měřena termogravimetrickou analýzou. V grafu 3 můžeme pozorovat, že dochází k třem schodovým úbytkům hmotnosti. S každým z těchto úbytků souvisí tepelná degradace polymeru ať už solvací, desulfonací či oxidací. Při teplotách do 150°C membrána ztratí přibližně 15% své hmotnosti. Což odpovídá ztrátě absorbované a vázané vody, a také vody, která vznikla jako vedlejší produkt při esterifikaci membrány. Další skok v hmotnosti je mezi 250-400°C Který je způsoben ztrátou kyselých sulfonických skupin. Z grafu je ale zjevné, že zvýšený poměr SSA mírně pozitivně ovlivňuje teplotní stabilitu membrán



Graf 3 Závislost hmotnosti PVA/SSA membrán na teplotě [25]

### 5.1.3 Absorpce vody

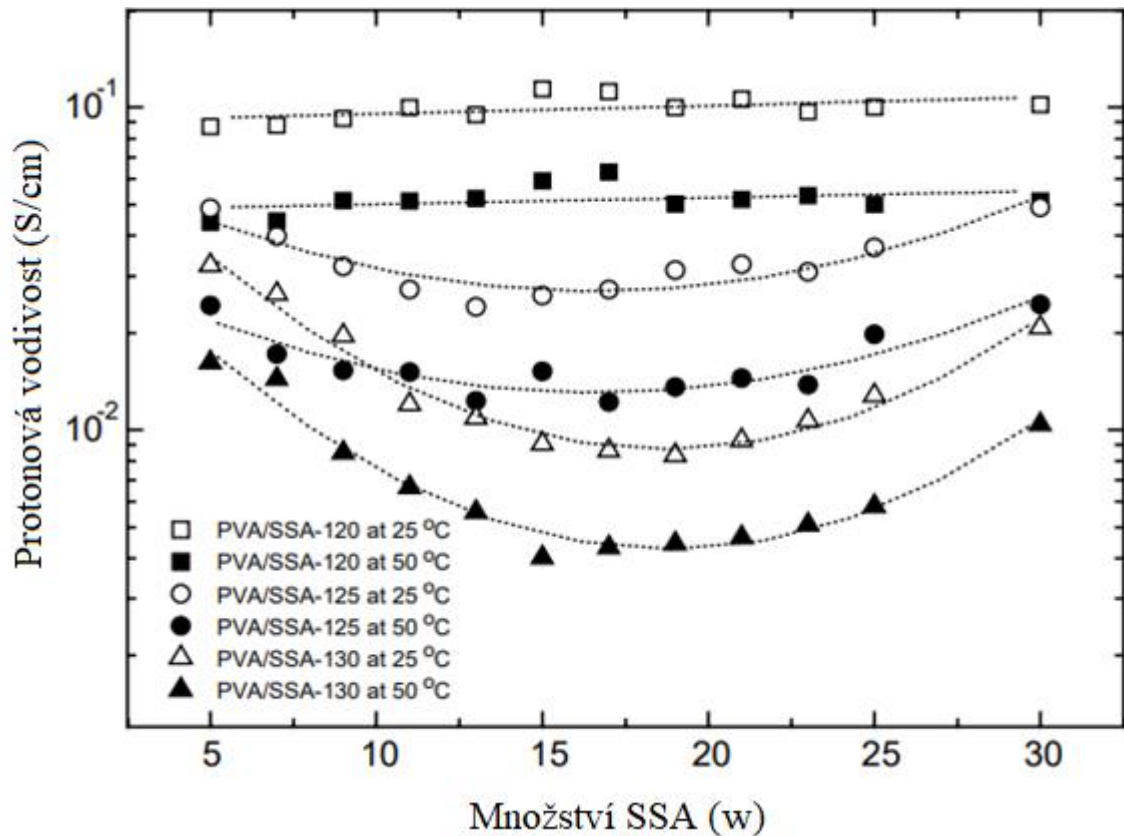
Dále byl měřen obsah vody, kterou je membrána schopna pojmout, v závislosti na poměru SSA. Měřeny byly membrány sušené při 120°C, 125°C a 130°C. Z grafu 4 je patrné, že u všech membrán klesá schopnost absorpce vody až do 15% SSA, což naznačuje, že při hodnotách do  $w = 15\%$  zesíťování tvoří mnohem tužší a kompaktnější materiál. Při větším hmotnostním poměru SSA absorpce vody opět stoupá, což je nejspíše způsobeno hydrofilními sulfonickými skupinami. U membrány sušené při 130°C pak vidíme, že absorpce nestoupá, což může být způsobeno výraznějším zesíťováním. (kyselina se spotřebuje pouze na propojování polymerních řetězců).



Graf 4 Závislost obsahu vody v membráně na hmotnostním zlomku SSA v roztoku [25]

#### 5.1.4 Protonová vodivost

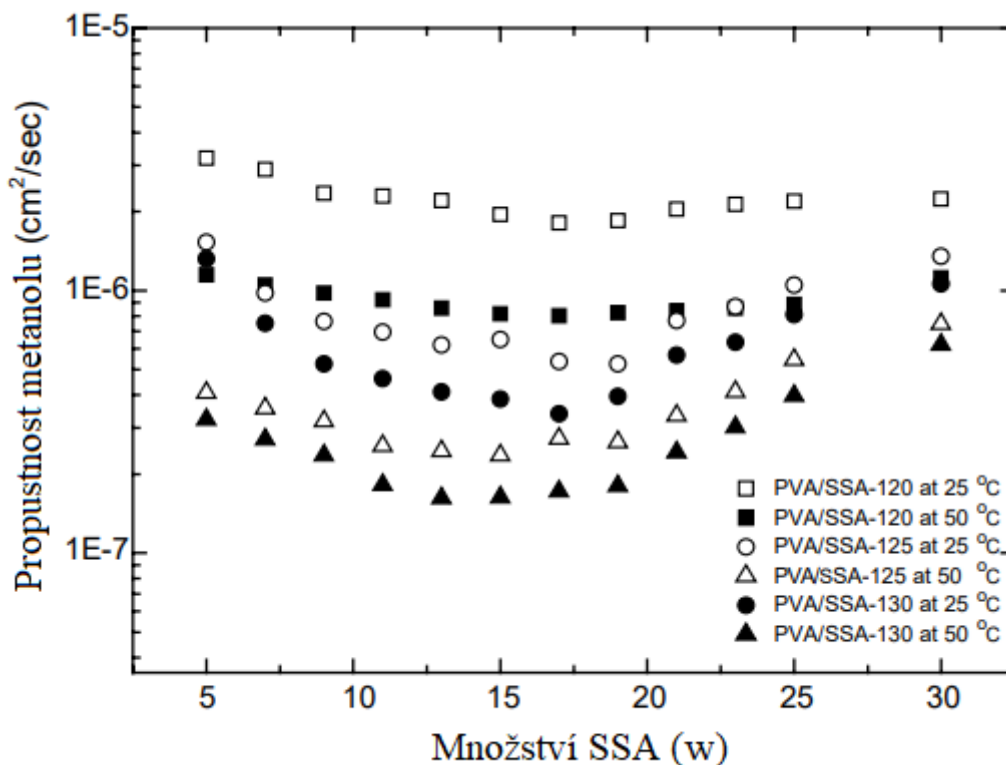
Měření protonové vodivosti probíhalo při teplotách 25°C a 50°C. Předpokládalo se, že navyšováním poměru SSA v membráně bude docházet k výraznému zvýšení protonové vodivosti, díky vyšší koncentraci iontů v materiálu. Ta je způsobena sulfonickými skupinami které obsahují jak akceptory, tak donory. Z grafu 5 je ale zjevné, že tomu tak není. Tyto hodnoty lze vysvětlit jenom teplotou, při které docházelo k zesíťování. Ta výrazně ovlivňuje stupeň zesíťování a tím i strukturu celého kompozitu. I malé rozdíly teplot vyvolají řádové změny protonové vodivosti. Spíše než pouze zvyšovat podíl SSA v membráně je také důležité věnovat pozornost teplotám, při kterých k zesíťování dochází. Opětovný nárůst vodivosti při koncentracích nad  $w = 20\%$  SSA lze vysvětlit vodivostí pomocí přenašeče. Protony se připojí k jiným molekulám, vytvoří  $H_3O^+$  a  $CH_3OH_2^+$  a s nimi se nechají transportovat napříč materiálem.



Graf 5 Závislost protonové vodivosti membrány na hmotnostním zlomku SSA v roztoku [25]

### 5.1.5 Propustnost metanolu

Při měření metanolové propustnosti bylo dosaženo nápadně podobných výsledků jako u protonové vodivosti. V grafu 6 vidíme, že při menších koncentracích do  $w = 15\%$  SSA se propustnost metanolu snižuje, právě kvůli zesíťování, které zahrazuje metanolu cestu. Při poměrech nad  $w = 17\%$  SSA však sledujeme nárůst propustnosti metanolu, pravděpodobně kvůli volným sulfonickým skupinám, díky kterým se metanol může přenášet.



Graf 6 Závislost propustnosti metanolu přes membránu na hmotnostním zlomku SSA v roztoku [25]

## 5.2 PVA / tetraethylorthosilikát (TEOS)

Další slibnou možností je kombinace PVA a tetraethylorthosilikátu (TEOS). Byl realizován výzkum, při kterém byla tato membrána vytvořena, dopována KOH a následně byly testovány její vlastnosti. [26] Reakce mezi TEOS a PVA byly sledovány pomocí *Fourier Transforms Infrared Spectroscopy* (FTIR). Bylo charakterizováno bobtnání, morfologie povrchu byla zkoumána elektronovým mikroskopem a dále byla určena iontová vodivost. Použité vzorky byly dopovány KOH s různými koncentracemi etanolu (10%, 20%...70%).

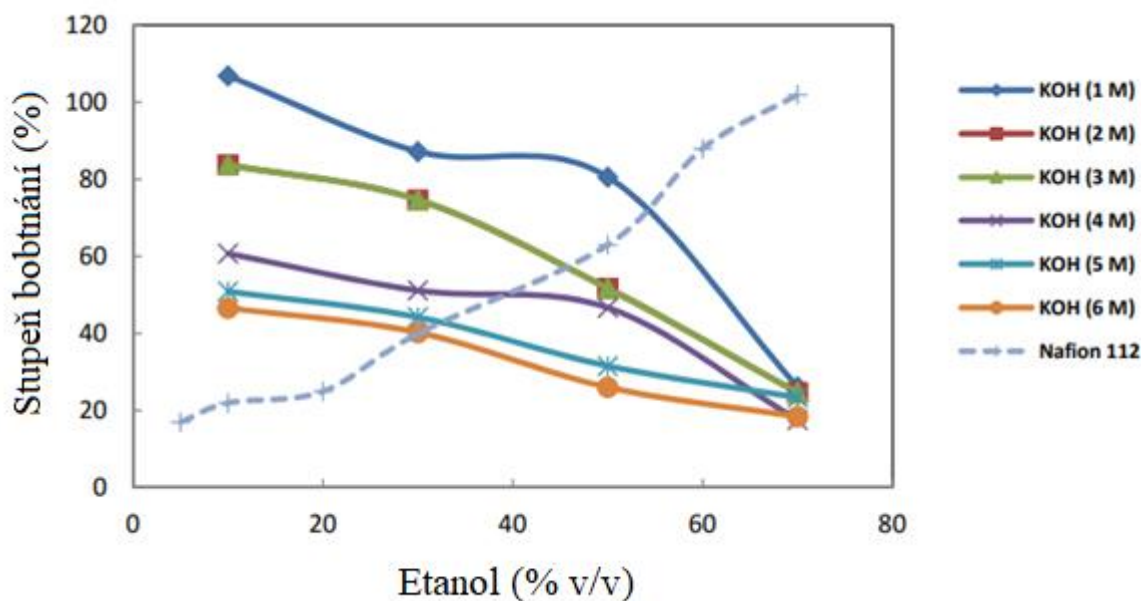
### 5.2.1 Bobtnání

Přílišné bobtnání membrány nepříznivě ovlivňuje mechanickou odolnost membrány a její protonovou vodivost. Bylo tedy testováno šest vzorků s různými koncentracemi etanolu a KOH. Výsledný stupeň bobtnání (DS) je poté vypočítán vztahem

$$DS = \left( \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \right) \cdot 100\% , \quad (6)$$

kde  $W_{dry}$  je hmotnost membrány před dopováním a  $W_{wet}$  je hmotnost nadopované membrány.

Výsledky jsou uvedeny v grafu 7, ze kterého patrné, že trend bobtnání je u KOH dopovaných PVA-TEOS membrán opačný, než u membrány Nafion, což je zjevně způsobeno vysokou odolností hydroxylových skupin a také pevností zesíťování.



Graf 7 Závislost stupně bobtnání na koncentraci etanolu [26]

### 5.2.2 Morfologie

V hybridních membránách je důležité, že neorganická fáze je rozprostřena do fáze polymerní. Proces hydrolyzy a odlití vede ke změnám mikrostruktury a nanostruktury materiálu, které potom zajišťují lepší mechanickou i chemickou odolnost a výkon membrány. Pravidelnost rozprostření neorganického činidla a zamezení vzniku shluků je proto kriticky důležité pro funkci membrány. Strukturu membrány před a po dopování

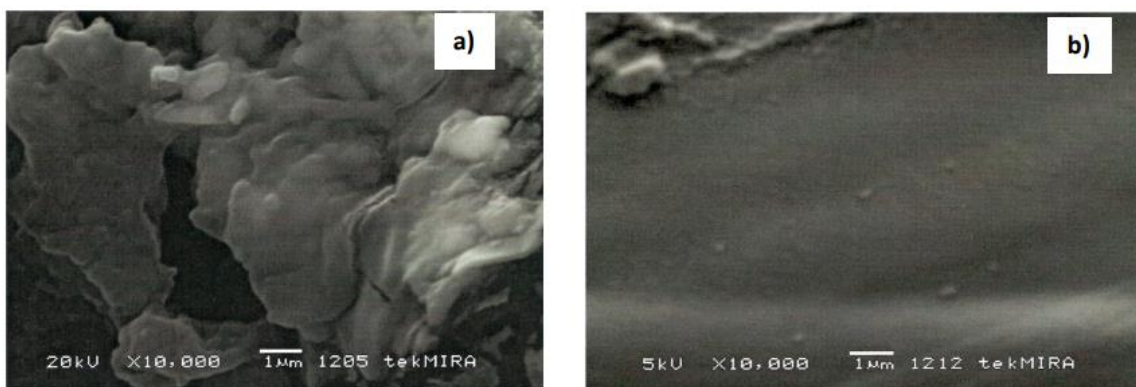
můžeme

vidět

na

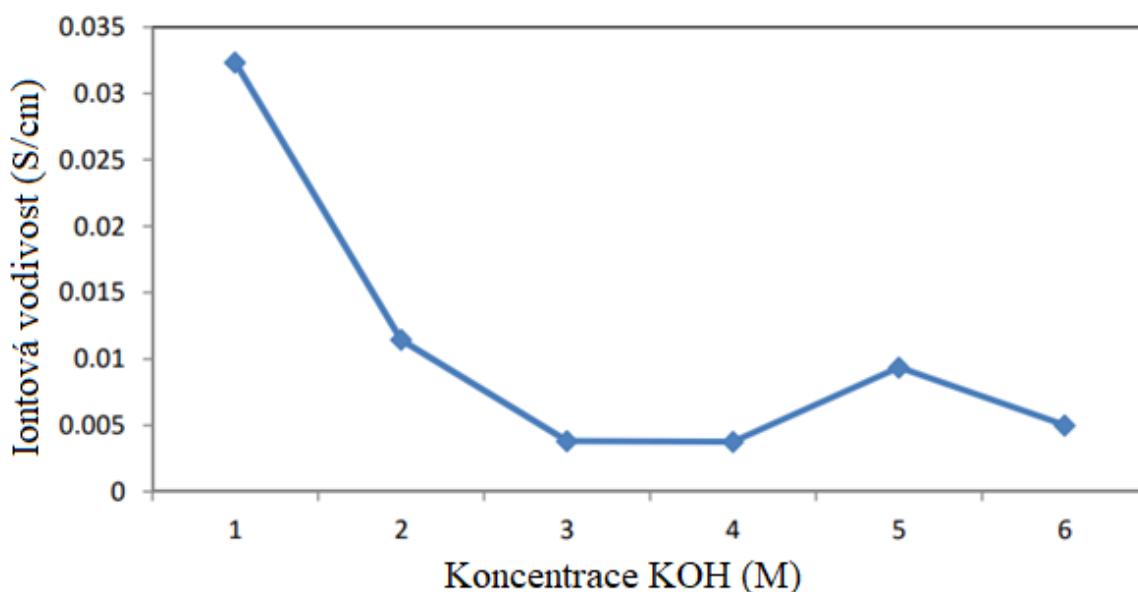
Obrázek

16.



Obrázek 16 A) před dopováním B) Po dopování [26]

### 5.2.3 Iontová vodivost



Graf 8 Závislost iontové vodivosti na koncentraci KOH [26]

Z výsledků měření je patrné, že nejlepších výsledků bylo dosaženo při dopování membrány 1 M KOH. Tato membrána tak poskytuje o dva řády vyšší iontovou vodivost, než bylo naměřeno u membrány vytvořené pouhou kombinací PVA a KOH. Výsledky naznačují, že některé KOH molekuly jsou vtáhnuty vodou do polymeru. Dipólové reakce mezi C-O a OH skupinami pak zřejmě napomáhají iontové vodivosti. Vyšší koncentrace KOH nejspíš způsobují tvorbu iontových párů (které pak nemohou přenášet žádoucí ionty), nebo zvýšenou viskozitu vzorku, která způsobuje obtížnější vodivost pomocí přenašečů, čímž snižuje iontovou vodivost.

## 6 Impedanční spektroskopie

Definice této měřicí metody je přístupnou formou uvedena například v Enpedii, kde se uvádí [27]:

*„Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je experimentální měřicí metoda, kterou lze určit elektrické vlastnosti studovaného elektrochemického systému. Tímto systémem může být např. kov/korozní prostředí. Metoda je založená na perturbaci elektrochemického systému napěťovým signálem sinusového tvaru o malé amplitudě a následným měřením komplexní impedance  $Z$  v závislosti na frekvenci  $f$ . Měření obvykle probíhá v širokém rozsahu frekvencí ( $10^6 - 10^{-6}$  Hz), což dovoluje postihnout charakter nejen rychlých elektrodových dějů (přenos náboje), ale i těch pomalých (difúzní děje). Podmínkou správného měření je vždy zvolení takové amplitudy, aby odezva systému zůstala lineární. tj. aby nedocházelo k nevratným změnám na povrchu sledovaného objektu. Volba amplitudy závisí na charakteru studovaného systému, správný výběr představuje kompromis mezi snahou minimalizovat šum v impedanční odezvě (použitím vysoké amplitudy) a snahou minimalizovat nelineární odezvu (užitím malé amplitudy). Významnou výhodou elektrochemické impedanční spektroskopie je možnost provádět měření in-situ.*

*Výstupem z měření je impedanční spektrum. Obvykle se využívá dvou grafických vyjádření impedančního spektra – v komplexní rovině Nyquistův diagram nebo v semilogaritmickém zobrazení Bodeho diagram.*

*Stanovení elektrických vlastností systému se provádí aproximací (fitováním) modelem ekvivalentního obvodu. Z tvaru impedančního spektra a z představy chování systému lze vyvodit vhodný ekvivalentní obvod. Jednotlivým prvkům ekvivalentního obvodu je pak přiřazen fyzikální význam. Obvyklými prvky jsou odpor, kapacitance a induktance a dále byly zavedeny některé speciální elektrochemické prvky jako např. prvek s konstantní fází CPE. Jednoduchou korozní reakci na fázovém rozhraní modeluje tzv. zjednodušený Randlesův obvod  $R(CR)$ . Tento model je složen z odporu elektrolytu  $R_e$  v sériovém zapojení s paralelní kombinací odporu přenosu náboje  $R_{ct}$  a kapacity elektrické dvojvrstvy  $C_{dl}$ . Zjednodušený Randlesův obvod je výchozím modelem pro ostatní komplexnější modely.“*



EIS se využívá pro zjištění vlastností polymerních vzorků v závislosti na předpokládaném využití. Jak je zřejmé z popisu vodíkového palivového článku, membrána tvoří bariéru pro elektrony. Jedná se tedy o elektricky nevodivý materiál, který odděluje anodu a katodu palivového článku. Poté co proběhnou elektrochemické reakce, je nutné transportovat ionty do oblasti katalytické vrstvy na katodě. Membrána tak musí být iontově vodivá. To je zajištěno strukturou membrány, která je tvořena kanálky vyplněnými vodou (za provozu palivového článku). Na povrchu kanálků jsou ukončeny polymerní řetězce se záporně nabitou skupinou  $\text{SO}_3^-$ . Díky záporně nabitému povrchu kanálků je tak možné transportovat kladně nabité ionty respektive protony. Zatímco tedy u palivových článků vyžadujeme nulovou elektrickou vodivost, pro úspěšnou aplikaci polymeru je nutná vysoká **iontová vodivost**. Tuto veličinu lze určit z naměřeného impedančního spektra.

Iontovou vodivost lze měřit přímo. Pro tyto účely je nutné sestavit aparaturu, která bude složena z dvou oblastí oddělených zkoumanou polymerní membránou. V těchto oblastech je umístěn roztok o nízké a vysoké koncentraci testovacího iontu. V důsledku koncentračního gradientu mají ionty tendenci procházet skrz membránu a vyrovnávat koncentraci v obou oblastech na stejnou hodnotu. Měření probíhá na principu zjišťování koncentrace iontů v obou oblastech až do dosažení rovnovážného stavu. Měří se čas, který uplyne od vystavení membrány koncentračnímu gradientu do okamžiku rovnováhy. Na základě zjištěného času lze určit, kolik iontů prošlo membránou, aby byla koncentrace vyrovnána. Tak je zjištěna iontová vodivost materiálu. Nevýhodou tohoto typu měření je nemožnost stanovit iontovou vodivost při různých stavech zvlhčení. Membrána je vystavena kapalnému roztoku, který obsahuje testovací ionty. Nelze tak určit její chování ve zcela suchém stavu či ve stavu, kdy obsahuje jen malé množství vody.

Zvlhčení membrány přitom hraje významnou roli. Pro svou funkci potřebuje membrána iontově vodivé kanálky zaplněné vodou. V případě aplikací, jako je zdroj elektrické energie pro elektromobily, může být membrána vystavena teplotám pod bodem mrazu. To způsobuje tvorbu ledových krystalků, které strukturu membrány ničí. Před odstavením elektromobilu je tak nutné palivový článek propláchnout suchým dusíkem.

Dojde tak k odstranění vody ze struktury membrány. Při následujícím startu je ovšem nezbytné membránu opět zvlhčit, jinak by neplnila svou funkci efektivně. Objem vody v membráně se dále mění s výkonem, který je generován palivovým článkem. Při vysokých výkonech produkují elektrochemické reakce relativně velké množství vody. Membrána tak není v jediném stavu, ale svůj objem vody neustále mění. Proto je nutné sledovat vlastnosti membrány v různých fázích zvlhčení.

## 6.1 Interpretace impedančních spekter

Naměřená frekvenční závislost impedance je pouze prvním krokem ke komplexnější analýze materiálu. Pro polymerní membrány je možné přímo ze spektra určit iontovou vodivost. Použitím vztahu [28]

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot (\pi r^2)}, \quad (7)$$

kde  $l$  je tloušťka membrány,  $r$  je poloměr elektrody a  $R$  je reálný odpor, lze jednoduše vypočítat iontovou vodivost materiálu pro volný iont. Reálný odpor je ta část impedančního spektra v Bodeho diagramu, kde je naměřen nulový ztrátový úhel. Znamená to tedy, že imaginární složka impedance je nulová a odezva systému je ztotožnitelná s reálnou impedancí.

### 6.1.1 Macdonaldův model

Impedanční spektra mají obvykle tvar poloviny kružnice s lineární částí u nižších frekvencí. Jednotlivé části takového průběhu se interpretují obvykle tak, že lineární část charakterizuje difúzní chování materiálu a polokružnici je možné ztotožnit s přenosem náboje uvnitř materiálu. Samozřejmě se jedná jen o hrubou interpretaci naměřených dat. Přesnější popis je dán využitím příslušného teoretického modelu. Jedním z hojně využívaných modelů je teoretický popis, který vytvořil Macdonald v roce 1953 [29]. Postupem času byl tento model zpřesněn a vylepšen Kleinem či Wangem [30] [31].

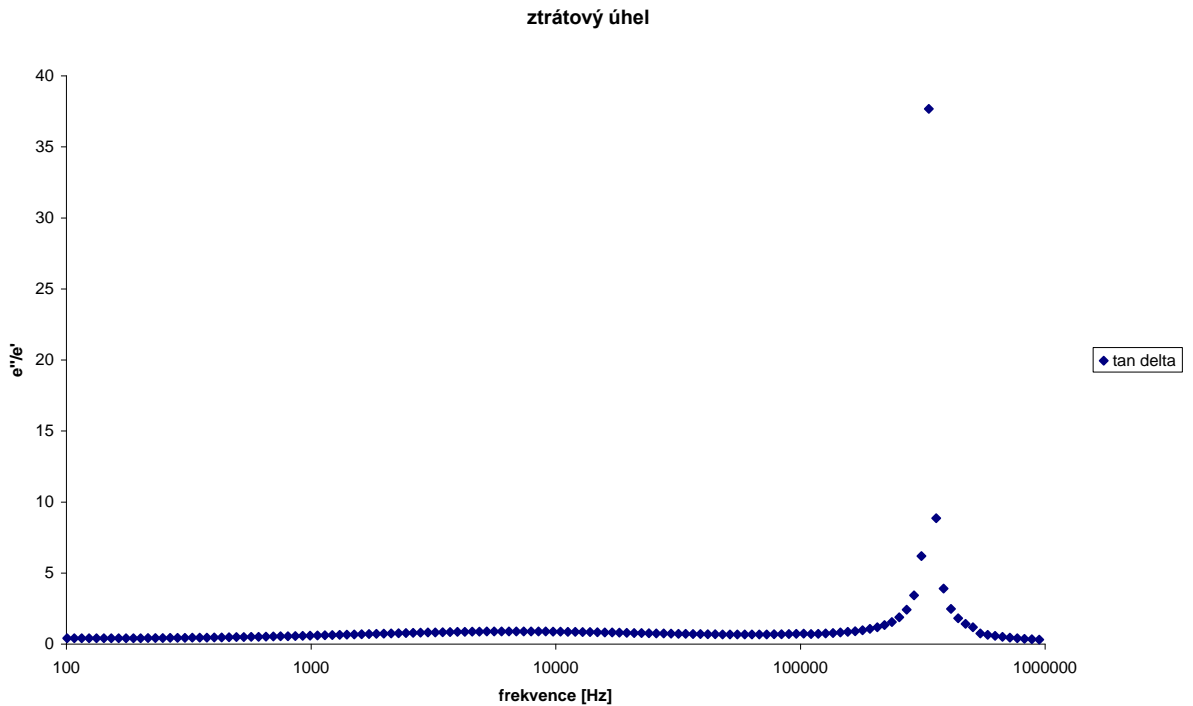
Model předpokládá výpočet komplexní relativní permitivity z naměřené impedance podle vztahů

$$\varepsilon' = \frac{l}{Af\varepsilon_0} \cdot \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}, \quad (8)$$

$$\varepsilon'' = \frac{l}{Af\varepsilon_0} \cdot \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}, \quad (9)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (10)$$

kde  $A$  je plocha elektrody,  $f$  je frekvence a  $\delta$  je ztrátový úhel. Výpočtem reálné a imaginární složky permitivity získáme jejich podíl, který vyneseme v závislosti na frekvenci.



Graf 9 Závislost ztrátového úhlu na frekvenci u suchého Nafionu NR212

Ze závislosti znázorněné v grafu 9 je zřejmé, že ztrátový úhel komplexní permitivity dosahuje maxima  $\tan \delta_{\max}$  u frekvence, kterou označíme jako  $f_{\max}$ . S využitím vztahu [4]

$$D = \frac{2\pi f_{\max} l^2}{32(\tan \delta_{\max})^3} \quad (11)$$

můžeme určit difúzní koeficient pro volný iont.

## 6.2 Ekvivalentní okruhy

Jakkoliv složitý obvod můžeme nahradit pouze napětím a prvky sériové, či paralelní impedance. Tento jeden prvek impedance by však mohla popisovat tak složitá funkce (závislá na frekvenci), že by nebylo reálné ji zredukovat do jednodušší podoby. Volíme proto z množství ekvivalentních obvodů, které dostatečně přesně napodobí náš zkoumaný systém a zároveň nám dovolí analýzou jeho dat získat cenné informace. Díky

rozvoji výpočetní techniky se do interpretace naměřených dat zařadila numerická simulace tak, že v současné době tvoří běžný nástroj materiálového výzkumu. V oblasti vyhodnocování impedančních spekter je pak hojně využíváno prokládání naměřeného průběhu křivkou, která odpovídá impedanci elektrického obvodu s několika elementy.

### 6.2.1 Prvky ekvivalentních okruhů

Pokud přes elektronickou součástku o elektrickém odporu  $R$  prochází stejnosměrný elektrický proud, hodnota  $R$  se příliš nezmění. Pokud však přes tu samou součástku prochází proud střídavý, již nám nestačí k popsání odporových jevů samotný elektrický odpor, ale zavádíme veličinu impedance, která je závislá jak na vlastnostech součástky, tak na frekvenci střídavého proudu, který jí prochází. Toho můžeme využít k popisu jevů, které se realizují při měření složitých systémů. Představme si první tři součástky a reálné jevy, které mohou reprezentovat.

#### Rezistor

Impedance rezistoru  $Z$  se s frekvencí proudu nemění. Rezistor tedy může sloužit jako simulace odporu materiálů, které v článku používáme.

#### Kapacitor

Impedance kapacitoru  $R$  se obvykle značí  $X_C$ . Kapacitance je dána vztahem

$$X_C(f) = \frac{1}{2fC}, \quad (12)$$

kde  $f$  je frekvence proudu a  $C$  je kapacita. Je tedy těmito dvěma veličinám nepřímo úměrná. Kapacitor používáme ke zkoumání elektrických jevů na rozhraní elektrody a elektrolytu, kde se tzv. elektrická dvojitá vrstva chová jako kapacitor.

#### Induktor

Impedance induktoru se značí  $X_L$ , ta je přímo úměrná indukčnosti  $L$  a frekvenci střídavého proudu

$$X_L(f) = 2fL \quad (13)$$

Induktor může simulovat chování kolem vinutých kolektorů některých baterií. Pokud ale chceme přesnější výsledky měření, je zapotřebí využít složitějších prvků. Které jsou vlastně samotnými ekvivalentními okruhy, například, když potřebujeme nahradit ideální

kapacitor, kapacitorem reálným. Jednoduchým okruhem je pak například Randlesův obvod, který je složen z rezistorů, elementu CPE (*Constant Phase Element*) a Warburgova elementu.

Pro element CPE můžeme zapsat vztah

$$Z(f) = \frac{1}{Q(if)^n} \quad (14)$$

Kde  $Q$  a  $n$  jsou volné parametry elementu. Tento element představuje neideální kondenzátor. V případě, že by se měřený vzorek choval jako dokonalý, ideální kondenzátor, impedanční spektrum by opsalo dokonalou polokružnici. V technické praxi je však impedanční spektrum změřeno jako mírně zploštělá polokružnice, která ideálnímu tvaru odpovídá jen výjimečně. Z tohoto důvodu byl teoreticky popsán [32] prvek ekvivalentního okruhu, který umožňuje popis reálných materiálů. Odchytky od ideálního chování jsou způsobeny nerovnostmi elektrod, nedokonalým kontaktem elektrody a měřeného materiálu či nečistotami a nehomogenitami v materiálu elektrod a na rozhraních.

Difúzní chování měřeného vzorku pak charakterizuje další element - Warburgův element. Pro impedanci tohoto prvku platí

$$Z = \frac{R_w \tanh(iTf)^P}{(iTf)^P}, \quad (15)$$

kde  $R_w$ ,  $T$  a  $P$  jsou volné parametry elementu. Tento prvek je důležitý pro popis difúzního chování v lineární části impedančního spektra při nízkých frekvencích.

Warburgův element obsahuje časovou konstantu  $T$  jako volný parametr. Pro tento parametr platí:

$$T = \frac{l^2}{D_{eff}}, \quad (16)$$

kde  $D_{eff}$  je efektivní difúzní koeficient volného iontu (Fickovská difúze). Numerickou simulací tedy určíme volné parametry jednotlivých elementů a výslednou křivku posoudíme z hlediska její statistické signifikance. Pokud jsou součet reziduálních čtverců respektive hodnota  $\chi^2$  dostatečně nízké, pak můžeme parametr  $T$  využít k určení difúzního koeficientu.

### 6.2.2 Pearsonův $\chi^2$ test

Jednou z metod, pro porovnání naměřeného impedančního spektra a simulovaného impedančního spektra z našeho ekvivalentního okruhu, je  $\chi^2$  test. Ten porovná výsledky měření se simulací ekvivalentního okruhu a pomocí vztahu (17) vypočítá hodnotu  $\chi^2$ .

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(X_i - Np_i)^2}{Np_i}, \quad (17)$$

kde  $Np_i$  značí simulovanou hodnotu z ekvivalentního okruhu a  $X_i$  hodnotu z naměřených dat. Tímto způsobem můžeme získat poměrně velmi přesnou představu o tom, jestli se naše dva průběhy dostatečně shodují. Čím menší hodnota je  $\chi^2$ , tím dosahuje simulace úspěšnější shody s reálnými daty.

Randlesův okruh je iteračně fitován na data, změřená pomocí EIS. Mění se jednotlivé parametry použitých elementů. V případě Randlesova okruhu se jedná o dva rezistory, dva parametry pro CPE ( $Q$  a  $n$ ) a tři parametry Warburgova elementu ( $R_w$ ,  $T$  a  $P$ ). Jedná se tak o systém se sedmi volnými parametry. Kvalita fitování je zjišťována pomocí součtu reziduálních čtverců, respektive pomocí hodnoty  $\chi^2$ . Pomocí standardních statistických metod je možné hodnotu  $\chi^2$  přepočítat na procentuální shodu fitované křivky a výsledné křivky numerické simulace, což je opačný postup, než který je volen u výzkumu statistické významnosti nějakého jevu v populaci (typicky například distribuce nějaké choroby v populaci). Stanovením vhodné meze statistické signifikance (například 99,9% shody) jsou vybírány pouze kvalitně fitované parametry ekvivalentního okruhu.

## 7 Praktická část

### 7.1 Chemikálie

PVA (Hydrolizované 99+%,  $M_w = 86000-98000$ ) a SSA (70% vodní roztok) byly získány od firmy Sigma-Aldrich (USA). TEOS a kyselina chlorovodíková (HCl,  $w = 37\%$ ) byly zakoupeny od Merck Chemicals (Německo). Všechny chemikálie byly analytické kvality a použity tak, jak byly obdrženy. Pro experimentální vytváření membrány byla použita deionizovaná voda.

### 7.2 Příprava membrány

Kompozitní PVA membrány byly připraveny pomocí metody odlévání roztoku (*casting method*). Nejprve byl připraven  $w = 5\%$  roztok PVA ve vodě pravidelným mícháním při  $90^\circ\text{C}$ , dokud nebylo dosaženo úplného rozpuštění vzorku. Roztok PVA byl poté při pokojové teplotě míchán s SSA po dobu 24 hodin. Dále byla připravena směs TEOS, namícháním  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl a TEOS v molárních poměrech 4:0.1:1. Směs byla míchána při pokojové teplotě po dobu 2 hodin a přidána do roztoku PVA. Složení každého z roztoků je uvedeno v Tabulka 2. Připravené roztoky poté byly nality na automatický přípravek pro tvorbu filmů (Automatic film applicator, TQC, Německo) vybavený plexisklovou deskou. Roztoky pak byly rozprostřeny na membrány s jednotnou tloušťkou a sušeny v peci při  $40^\circ\text{C}$ . Schéma začlenění TEOSu a SSA do matrice PVA je vidět na obrázcích 20 a 21

### 7.3 Detailní postup při výrobě čisté PVA membrány v laboratoři

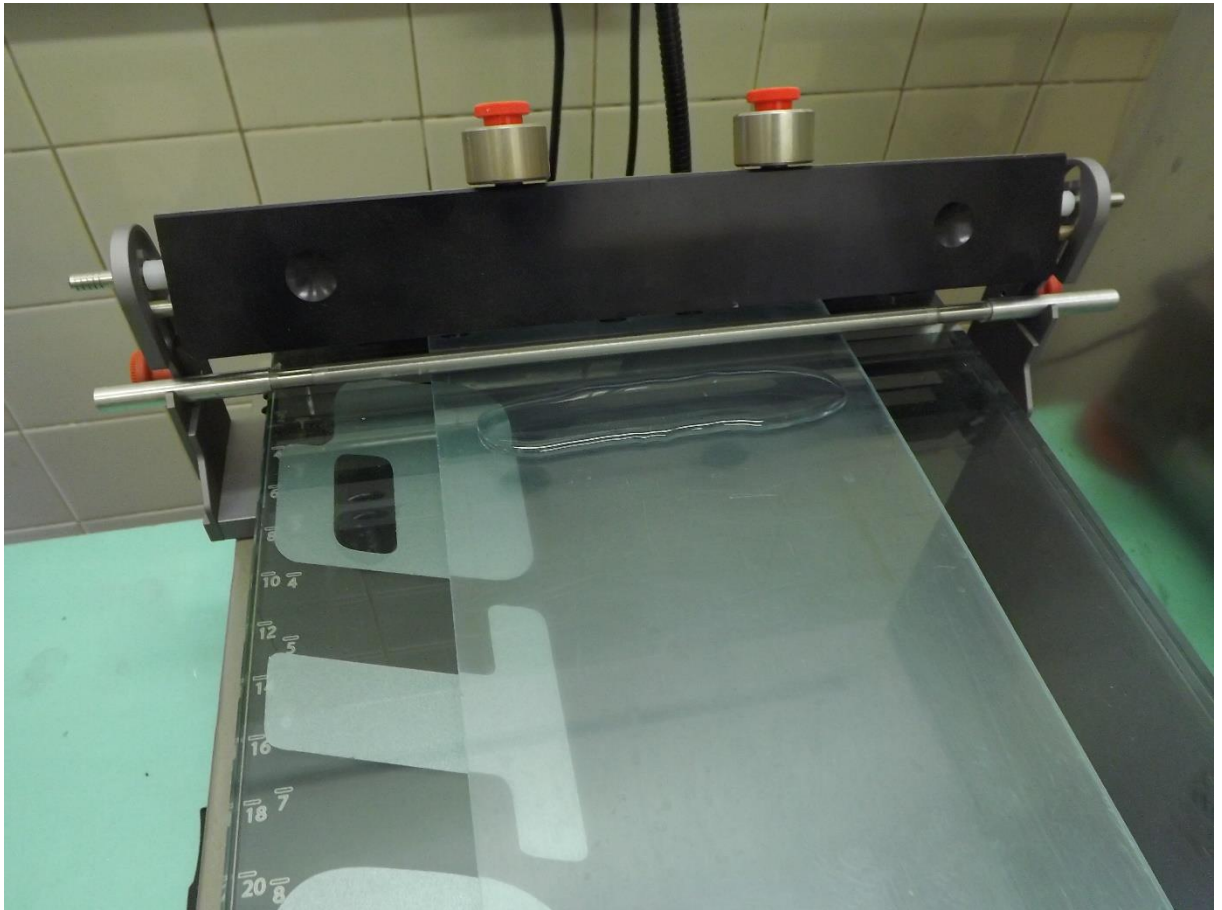
1. Do baňky ve které bude roztok, nejprve nalijeme 25 ml demineralizované vody.
2. Na laboratorní váhu umístíme filtrační papír a váhu vynulujeme. Na papír potom nanese 1,25 gramu PVA a obsah papíru vysypeme do baňky s demineralizovanou vodou. Při vysypávání obsahu se snažíme vyhnout stěnám baňky, na kterých by se PVA zachytilo.
3. Baňku s roztokem umístíme na magnetické míchadlo s ohřevem na  $120^\circ\text{C}$  a zazátkujeme, aby nedošlo k odpaření vody. Rozmíchání trvá přibližně hodinu.
4. Upevníme skleněnou podložku do stroje pro přípravu membrány (automatický přípravek pro tvorbu filmů), nalijeme roztok na podložku a přístroj jej samostatně rozetře po podložce. Při roztoku s PVA používáme podložku skleněnou, pokud jsou v roztoku i



další příměsí, je vhodné použít podložku z plexiskla (nedochází k interakci  $\text{SiO}_2$  s PMMA).(Obrázek 17)

5. Podložku s membránou umístíme do předeřáté pece na vysoušení (Obrázek 18). Je důležité, aby pec byla přesně horizontálně, jinak se roztok bude na jedné straně hromadit a membrána bude nepravidelná (Obrázek 19).

6. Po vysušení je membrána syntetizována.



*Obrázek 17 Automatický přípravek pro tvorbu filmů před rozetřením roztoku*



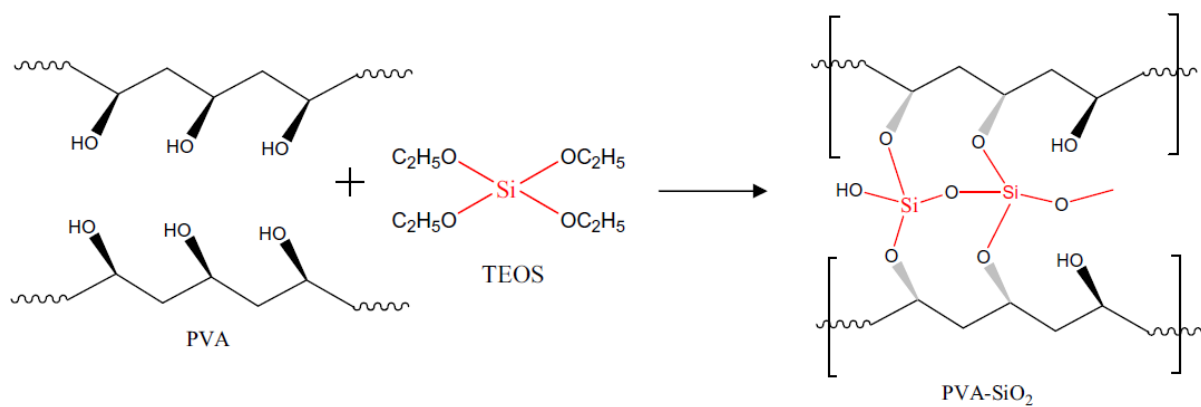
*Obrázek 18 Vysoušení membrány*



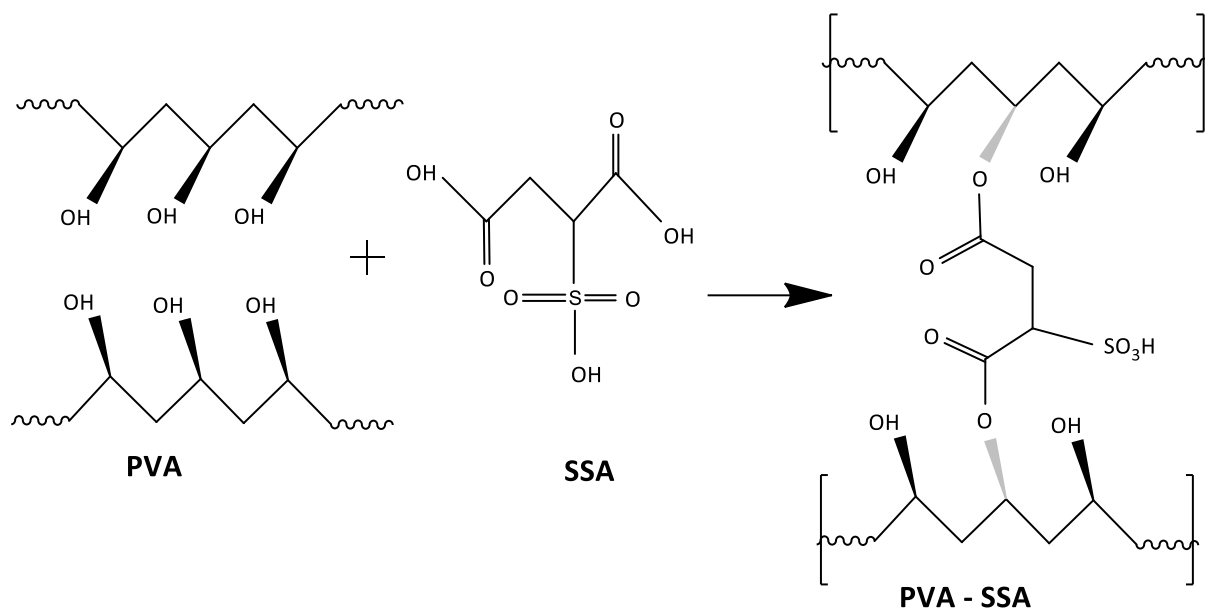
*Obrázek 19 Syntetizovaná membrána - nepravidelnost byla způsobena nepatrným nakloněním pece.*

*Tabulka 2 Složení jednotlivých vzorků*

Vzorek	Roztok směsi	Složení
5PVA	5% PVA	25 mL H <sub>2</sub> O, 1.25 g PVA
5PVA 0.5SSA	5% PVA, 0.5%SSA	25 mL H <sub>2</sub> O, 1.25 g PVA, 0.125 mL SSA
5PVA 3SSA	5% PVA, 3%SSA	25 mL H <sub>2</sub> O, 1.25 g PVA, 0.75 mL SSA
5PVA 5TEOS	5% PVA, 5%TEOS	25 mL H <sub>2</sub> O, 1.25 g PVA, 1.25 mL TEOS (0.032 mL HCl, 0,32 mL H <sub>2</sub> O)



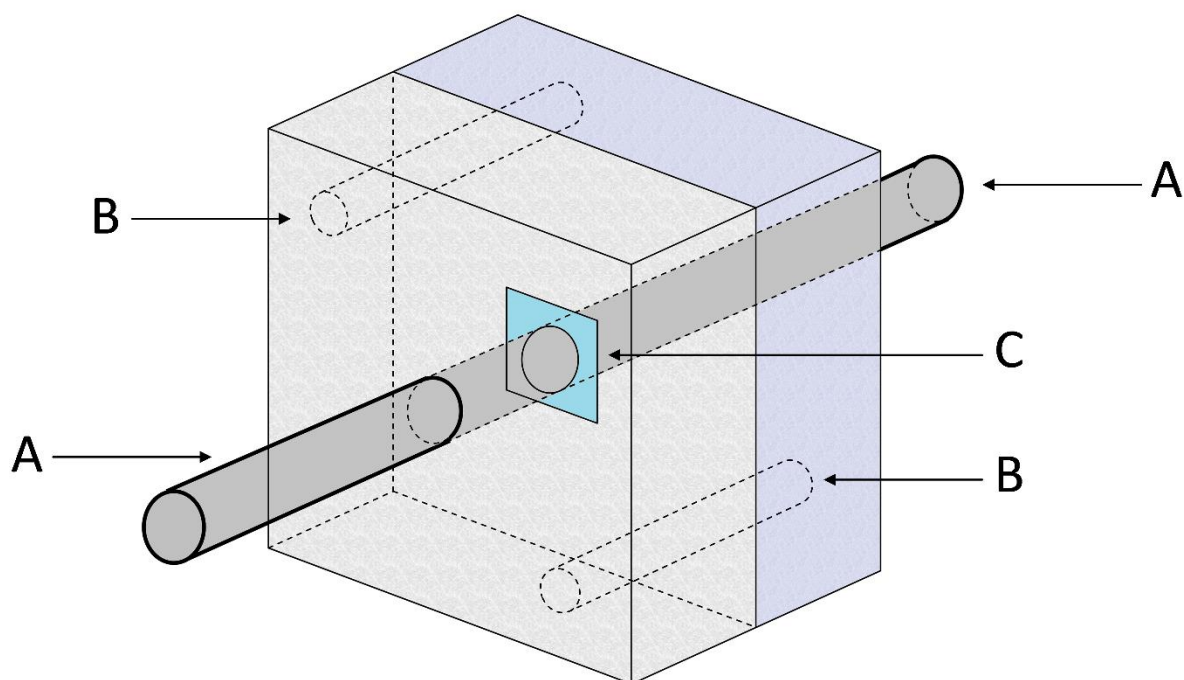
Obrázek 20 Schéma očekávaných chemických reakcí během formování membrán  
PVA/TEOS



Obrázek 21 Schéma očekávaných chemických reakcí během formování membrán  
PVA/SSA

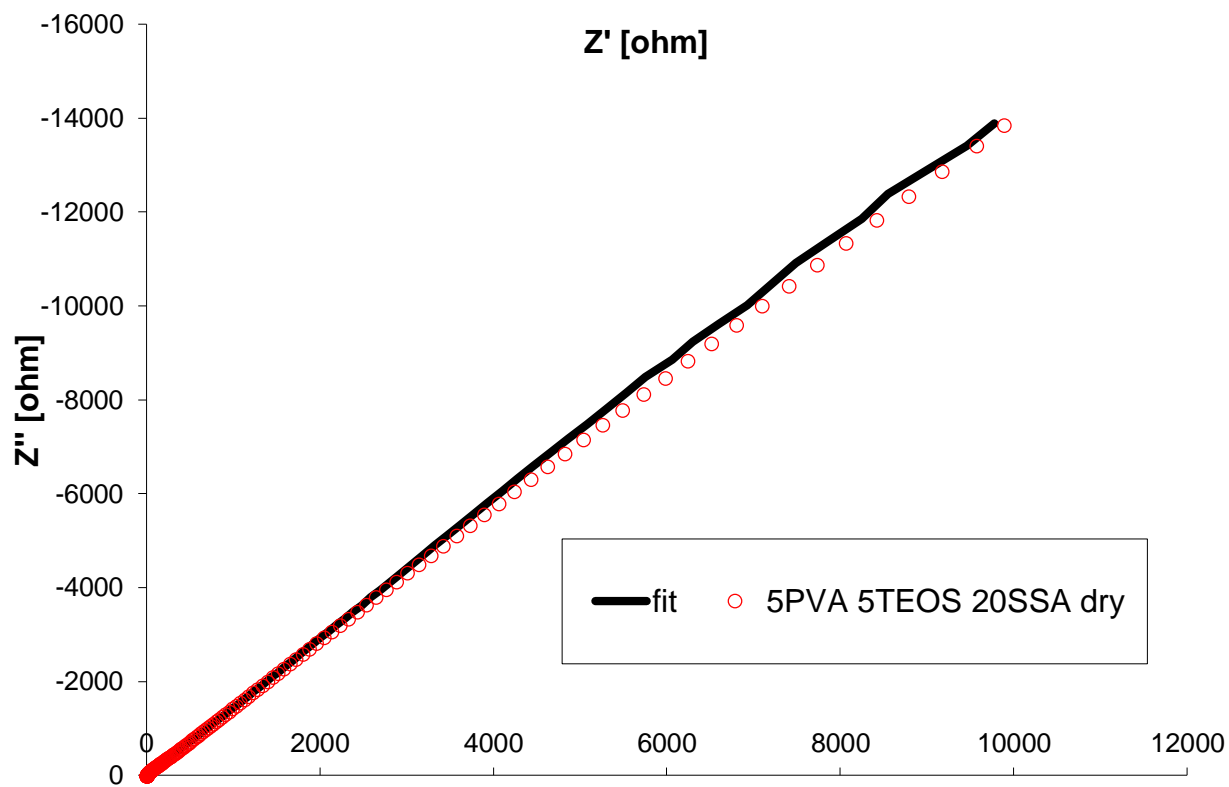
## 7.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie

PVA membrány byly charakterizovány pomocí přístroje Solartron 1260 Impedance/Gain - Phase analyzer a Solartron 1287 Electrochemical Interface, ovládaného pomocí programu Zplot. Samotné měření bylo prováděno v cele se dvěma elektrodami (Obrázek 22). Membrány byly uzavřeny mezi dvě plexisklové desky, spojené šrouby (u všech pokusů byl aplikován stejný točivý moment). Trubičky v centrální části vzorku pak pod okolním tlakem zprostředkovaly aktivní oblast. Experimenty byly provedeny rtuťovými elektrodami, aby bylo dosaženo opakovatelného, homogenního a hladkého rozhraní mezi membránou a elektrodou.

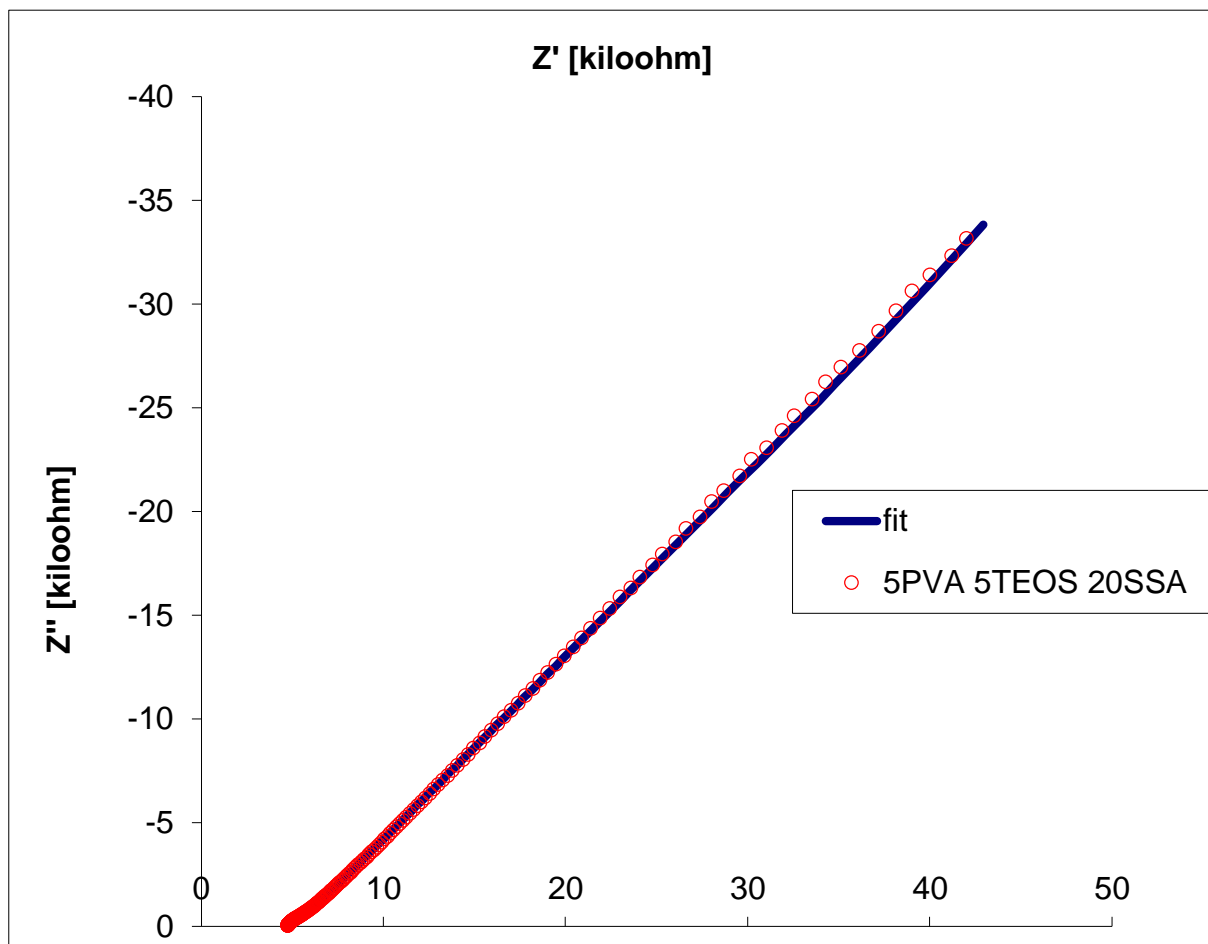


Obrázek 22 Aparatura na měření plošné vodivosti. Plexisklové (PMMA) desky jsou spojeny šrouby (B) a rtuťové elektrody (tmavě šedé) jsou uvnitř skleněných trubiček (A). Měřená membrána (C) je mezi deskami.

Impedanční spektra byla měřena v rozsahu frekvencí od 20 MHz do 0,1 Hz a maximální perturbační napětí bylo nastaveno na 10 mV.



Graf 10 Impedanční spektrum suché kompozitní PVA membrány fitované Randlesovým okruhem



*Graf 11 Impedanční spektrum zvlhčené kompozitní PVA membrány fitované Randlesovým okruhem*

Kvalita fitu byla posouzena standardní statistickou metodou, tedy  $\chi^2$  testem se sedmi stupni volnosti.

Před měřením každého ze spekter byla změřena tloušťka membrány mikrometrem Kimex IP54. Suché membrány byly ihned umístěny do aparatury na měření, membrány označené jako *zvlhčené* byly ponořeny do deionizované vody po dobu 10 sekund a následně byla opět změřena jejich tloušťka. Přebytná voda pak byla opatrně odstraněna a membrána umístěna do aparatury.

Tabulka 3 Získané parametry polymerních membrán

Membrána	Dry/wet(10sec)	T	Tloušťka l ( $\mu\text{m}$ )	$\chi^2$	$D_{eff}$
5PVA	dry	4,873	40	0,46182	3,28E-10
5PVA	wet	5,794	193,322	0,0047836	6,45E-09
5PVA-5TEOS	dry	2,33E-05	42	0,000559559	7,58E-05
5PVA-5TEOS	wet	1,12E-05	44	0,00084593	1,72E-04
5PVA-5SSA	dry	54,16	71	0,0032657	9,31E-11
5PVA-5SSA	wet	27,92	98	0,00077773	3,44E-10
5PVA-10SSA	dry	1,179	58	0,00055773	2,85E-09
5PVA-10SSA	wet	4,4949	76	0,0038992	1,29E-09
5PVA-10TEOS	dry	2,151	28	0,19784	3,64E-10
5PVA-10TEOS	wet	55,22	29	0,0013287	1,52E-11
5PVA-5TEOS-3SSA	dry	18,67	35	0,0016223	6,56E-11
5PVA-5TEOS-3SSA	wet	8,852	46	0,00042081	2,39E-10
5PVA-5TEOS-5SSA	dry	28,45	71	0,0041137	1,77E-10
5PVA-5TEOS-5SSA	wet	23,28	83	0,00047908	2,96E-10
5PVA-5TEOS-10SSA	dry	30,19	67	0,01404	1,49E-10
5PVA-5TEOS-10SSA	wet	25,99	84	0,00060757	2,71E-10
5PVA-5TEOS-20SSA	dry	38,06	151	0,00013855	5,99E-10
5PVA-5TEOS-20SSA	wet	28,05	196	0,0011251	1,37E-09



## 7.5 Diskuze výsledků

Naměřené výsledky ukazují na závislost mezi stupněm zvlhčení a difúzním koeficientem. Difúzní koeficient byl stanoven pomocí ekvivalentního okruhu a kvalita simulace byla posouzena na základě hodnoty  $\chi^2$ . Hodnoty  $\chi^2$  se pohybují od velmi nízkých hodnot u kompozitních membrán po hodnotu přibližně 0,5 u čistého vzorku suché membrány PVA. Z tohoto usuzujeme, že námi zvolený ekvivalentní okruh je vhodný pro vlhké kompozitní membrány. Pro suché membrány by bylo vhodné zvolit jiný ekvivalentní okruh složitějšího charakteru, který ovšem limituje následnou interpretaci naměřených dat. Pro demonstraci metody byl tedy zvolen nejjednodušší okruh.

Ze získaných dat je dále patrné, že odolnost vůči vodě stoupá u kompozitních membrán v závislosti na množství komponent odlišných od PVA. Čisté PVA změnilo svou tloušťku oproti suchému stavu téměř pětinasobně. Takový materiál by jen obtížně odolal prostředí v palivovém článku, aplikaci této membrány v DMFC či podobném zařízení téměř vylučujeme. Naopak, kompozitní membrány PVA-TEOS odolávají zvlhčení velmi úspěšně. Jejich kombinace s kyselinou sulfojantarovou tedy umožňuje kompromis mezi vysokou iontovou vodivostí a dostatečnou odolností vůči vlhkosti.

Vypočtený difúzní koeficient vykazuje pokles při zvýšení vlhkosti membrány. Tento proces můžeme interpretovat jako zvýšení volného objemu v membráně působením vlhkosti. Předpokládáme vznik ionizačních center a vyplnění kanálek membrány vodou. Čisté PVA, díky mnoha OH skupinám ve své struktuře, dobře absorbuje vodu na úkor mechanické stability. Po modifikaci PVA vhodným činidlem (TEOS či SSA) je zachován hydrofilní charakter membrány. Množství OH skupin je ovšem oproti čisté PVA membráně nižší, což vede k mechanicky stabilnějšímu materiálu. Výsledné hodnoty difúzního koeficientu dokládají, že chemickou modifikací nedošlo k výraznému snížení hodnoty tohoto koeficientu. Transport hmoty membránou tak není signifikantně ovlivněn, zatímco jiné vlastnosti (mechanická stabilita) mohou umožnit technickou aplikaci těchto materiálů.

Výjimku tvoří data pro 5PVA-5TEOS, kde došlo k rapidnímu poklesu difúzního koeficientu. Předpokládáme, že tento materiál nebyl přes veškeré úsilí vhodně simulován ekvivalentním okruhem. Námi získané hodnoty tedy ukazují limity, kterých lze jednoduchým ekvivalentním okruhem dosáhnout. Pro přesnější charakterizaci materiálu by bylo nutné využít složitějšího ekvivalentního okruhu.

Přestože jsou získaná data reálná [22], [33] a měření prokázalo možnost charakterizace transportu hmoty pomocí měření elektrických vlastností, můžeme identifikovat několik zdrojů chyb. Pro určení difúzního koeficientu byl použit nízkofrekvenční průběh spektra. Za těchto frekvencí se projevuje mnoho jevů, které nemusí s difúzí souviset, a proto může dojít k překrytí difúzního chování jiným jevem (rekombinace iontů, rozdíl mezi difúzními koeficienty různých iontů apod.). Použitý ekvivalentní okruh předpokládá nulový vliv měřicí aparatury, který ovšem nemůžeme vyloučit. Zcela jistě obsahuje aparatura přechodové elektrické odpory, které se na výsledku mohou projevit, zvláště při vysokých frekvencích. Pro měření byly využity rtuťové elektrody, které mohou reagovat s materiálem membrány. Tento vliv byl v našem měření zanedbán.

## 8 Resumé

Tato bakalářská práce pojednává o impedančních spektrech kompozitních polymerních membrán. Bakalářská práce je rozdělena do dvou částí. V teoretické části je nastíněna problematika palivových článků. Jsou popsány základní principy a funkce jednotlivých komponent a materiály ze kterých jsou vytvořeny. Dále je věnována pozornost konkrétním polymerním membránám, které jsou využívány, či testovány.

V rámci praktické části práce byla zkoumána impedanční spektra polymerních membrán na bázi PVA. Naměřená spektra byla vyhodnocena ekvivalentním okruhem pomocí metody nejmenších čtverců. Z vypočtených hodnot byly určeny další parametry membrány. Byla zkoumána vhodnost ekvivalentního okruhu, vliv vlhkosti na parametry membrány a vliv složení na výsledné vlastnosti membrány

## 9 Summary

This bachelor thesis deals with impedance spectra of composite polymer membranes. It is divided in two parts. In its theoretical part, the issue of fuel cells is outlined. Basic working principles and components of fuel cells are discussed, as well as materials that they are made of. Attention is also paid to specific polymer membranes that are being used or tested.

In its experimental part, the impedance spectra of PVA based polymer membranes were investigated. Measured spectra were evaluated by an equivalent circuit using the method of least squares. Other parameters of the membrane were determined from the calculated values. The suitability of the equivalent circuit, the influence of moisture on membrane parameters and the effect of the composition on the resulting properties of the membrane were also investigated.

## 10 Závěr

Po studiu publikované literatury v oblasti PVA membrán byl využit jednoduchý ekvivalentní okruh pro stanovení difúzního koeficientu. Tento okruh byl aplikován na kompozitní membrány, které byly syntetizovány z PVA, TEOS a SSA. Membrány byly podrobeny měření impedančních spekter a výsledná data byla numericky simulována pomocí Randlesova okruhu. Syntézu membrán provedlo pracoviště NTC, ZČU v Plzni. Impedanční spektra byla naměřena v laboratoři pro diagnostiku a testování palivových článků na tomtéž pracovišti. Práce se tak zabývá až následnou analýzou získaných dat.

Data ze simulace prokazují dobrou shodu s hodnotami difúzního koeficientu publikovanými v odborné literatuře. Tato shoda nás vede k závěru, že použitá metoda je vhodná pro jednoduchou charakterizaci kompozitních PVA membrán z hlediska jejich transportních vlastností. Měření impedance je navíc časově i finančně výhodnější než přímé měření difúzního koeficientu metodami, jako je rtuťová porozimetrie. Námi vyvinutá metoda je tak vhodná pro výběr perspektivních vzorků, které mohou být detailněji zkoumány složitějšími metodami.

Limity metody jsou zřejmé z naměřených dat pro vzorek 5PVA-5TEOS, který vykazuje nereálnou hodnotu difúzního koeficientu. Protože se výrazně vymyká hodnotám difúzního koeficientu pro obdobné membrány, předpokládáme nevhodnost použitého ekvivalentního okruhu. Využití složitějšího ekvivalentního okruhu by ovšem výrazně ovlivnilo výslednou interpretaci prvků ekvivalentního okruhu. Naším předpokladem bylo vytvoření jednoduché metody pro předběžnou charakterizaci membrány, a proto je složitější ekvivalentní okruh v rozporu s tímto záměrem.

## 11 Seznam použité literatury

- [1] M. Tomáš a P. Novotný, „Poznatky ze současného vývoje vodíkových palivových článků,“ *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, pp. 28-38, 2013.
- [2] A. S. Aricò, „DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development,“ *Fuel Cells*, sv. 1, č. 2, pp. 133-161, 2001.
- [3] A. neueden, „FuelCellToday,“ [Online]. Available: <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/dmfc>. [Přístup získán 11 3 2018].
- [4] W. Lee, C. Ho, J. Van Zee a M. Murthy, „The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell,“ *Journal of Power Sources*, sv. 84, č. 1, pp. 45-51, 1999.
- [5] Y. Wang, S. Ken, M. Jeffrey, C. Sung a C. Xavier, „A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research,“ *Applied Energy*, sv. 88, č. 4, pp. 981-1007, 2011.
- [6] S. Litster a G. McLean, „PEM fuel cell electrodes,“ *Journal of Power Sources*, sv. 130, č. 1-2, pp. 61-76, 2004.
- [7] „Wikipedia,“ Wikimedia Foundation, 28 1 2018. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Membrane\\_electrode\\_assembly](https://en.wikipedia.org/wiki/Membrane_electrode_assembly). [Přístup získán 11 4 2018].
- [8] Q. Zhigang a A. Kaufman, „Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells,“ *Journal of Power Sources*, sv. 109, č. 1, pp. 38-46, 2002.
- [9] S. Park, J. Lee a B. Popov, „Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance,“ *Journal of Power Sources*, sv. 163, č. 1, pp. 357-363, 2006.
- [10] G. Lin a J. Nguyen, „Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC,“ *Journal of the Electrochemical Society*, sv. 152, č. 10, pp. 1942-1948, 2005.
- [11] V. Cindrella, A. Kannan, J. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. Lin a J. Wertz, „Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—A review,“ *Journal of Power Sources*, sv. 194, č. 1, pp. 146-160, 2009.
- [12] A. Hermann, T. Chaudhuri a P. Spagnol, „Bipolar plates for PEM fuel cells: A review,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, sv. 30, č. 12, pp. 1297-1302, 2005.

- [13] M. Tomáš a P. Novotný, „Faktory určující životnost vodíkových palivových článků“, *Československý časopis pro fyziku*, pp. 215-218, 2015.
- [14] H. Liu, P. Li, D. Juarez-Robles, K. Wang a A. Hernandez-Guerrero, „Experimental Study and Comparison of Various Designs of Gas Flow Fields to PEM Fuel Cells and Cell Stack Performance“, *Frontiers in Energy Research*, sv. 2, 2014.
- [15] D. D, A. P, M. Turpin a S. Rowen, „Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Sv. 1 z 21-2, č. 86, pp. 237-242, 2000.
- [16] J. Wind, R. Späh, W. Kaiser a G. Böhm, „Metallic bipolar plates for PEM fuel cells“, *Journal of Power Sources*, sv. 2, č. 105, pp. 256-260, 2002.
- [17] J. Larminie a A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2003.
- [18] S. Peighambaroust, S. Rowshanzamir a M. Amjadi, „Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications“, *International Journal of Hydrogen Energy*, sv. 35, č. 17, pp. 9349-9384, 2010.
- [19] A. Kraytsberg a Y. Ein-Eli, „Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells“, *Energy Fuels*, č. 28, pp. 7303-7330, 2014.
- [20] „Wikipedia.org“, Wikimedia Foundation, 12 4 2018. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Polybenzimidazole\\_fiber](https://en.wikipedia.org/wiki/Polybenzimidazole_fiber). [Přístup získán 14 4 2018].
- [21] „Sigma-Aldrich“, Merck, [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/341584?lang=en&region=CZ>. [Přístup získán 14 4 2018].
- [22] J. Maiti, N. Kakati, L. S, S. Jee, V. B a Y. Yoon, „Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications?“, *Journal of Power Sources*, sv. 216, pp. 48-66, 2012.
- [23] A. Sahu, S. Bhat, S. Pitchumani, P. Sridhar, V. Vimalan, C. George, N. Chandrakumar a A. Shukla, „Novel organic–inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs“, *Journal of Membrane Science*, sv. 345, č. 1-2, pp. 305-314, 2009.
- [24] E. Cussler, Y. Wang a B. Pivovar, „Pervaporation Membranes in Direct Methanol Fuel Cells“, *Journal of Membrane Science*, sv. 154, pp. 155-162, 1999.
- [25] J. Rhim, H. Park, C. Lee, J. Jun, D. Kim a Y. Lee, „Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes“, *Journal of Membrane Science*, sv. 238, č. 1-2, pp. 143-151, 2004.

- [26] E. Ristopan, D. Suigianto a Haryadi, „Development of composite membranes of PVA-TEOS doped KOH for alkaline membrane fuel cell,“ v *INTERNATIONAL CONFERENCE OF CHEMICAL AND MATERIAL ENGINEERING (ICCME) 2015: Green Technology for Sustainable Chemical Products and Processes*, Semarang, 2015.
- [27] "Enpedie," Centrum výzkumu Řež s.r.o, 11 12 2012. [Online]. Available: [http://enpedie.cz/wiki/Elektrochemick%C3%A1\\_impedan%C4%8Dn%C3%AD\\_spektroskopie](http://enpedie.cz/wiki/Elektrochemick%C3%A1_impedan%C4%8Dn%C3%AD_spektroskopie). [Accessed 4 15 2018].
- [28] T. Remiš, J. Dodda, M. Tomáš, P. Novotný a P. Bělský, „Influence of polyfurfuryl alcohol (PFA) loading on the properties of Nafion composite membranes,“ *Journal of macromolecular science A*, pp. 757-767, 2016.
- [29] J. Macdonald, „Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes,“ *Physical Review*, sv. 1, č. 92, pp. 4-17, 1953.
- [30] R. Klein, „Modeling electrode polarization of dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes,“ *The Journal of Chemical Physics*, č. 124, 2006.
- [31] Y. Wang, „Examination of methods to determine free-ion diffusivity and number density from analysis of electrode polarization.,“ *Physical review E*, č. 87, 2013.
- [32] T. Sorensen a V. Compan, „Complex Permittivity of a Conducting, Dielectric Layer containing Arbitrary Binary Nerst-Planck Electrolytes with Applications to Polymer Films and Cellulose Acetate Membranes,“ *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, sv. 23, č. 91, pp. 4235-4250, 1995.
- [33] D. Wang, J. Li, C. Zeng, J. Chen a C. Chen, „Measurement of the Infinite Dilute Activity Coefficients and Diffusion Coefficients,“ *Journal of Chemistry*, č. 52, pp. 368-372, 2007.
- [34] J. Bisquert a A. Compte, „Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, sv. 1, č. 499, pp. 112-120, 2001.
- [35] E. Barsoukov a R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [36] R. Zhang, C. Yuanfen a R. Montazami, „Ionic Liquid-Doped Gel Polymer Electrolyte for Flexible Lithium-Ion Polymer Batteries,“ *Materials*, sv. 5, č. 8, pp. 2735-2748, 2015.

## 12 Seznam obrázků, tabulek a grafů

### 12.1 Seznam obrázků

Obrázek 1 Ilustrativní schéma vodíkového palivového článku s polymerní membránou [1] .....	7
Obrázek 2 Ilustrativní schéma palivového článku využívajícího metanol [3].....	9
Obrázek 3 Schéma PEM palivového článku [4] .....	9
Obrázek 4 Transport plynu, protonů a elektronů v elektrodě [7] .....	13
Obrázek 5 Schéma cesty paliva v PEM palivovém článku [9].....	14
Obrázek 6 Mikroporézní část membrány [11] .....	15
Obrázek 7 Nejpoužívanější systémy kanálků [14].....	16
Obrázek 8 Polyethylen [17] .....	19
Obrázek 9 Polytetrafluoroethylen [17].....	19
Obrázek 10 Sulfonovaný fluoroethylen [17] .....	20
Obrázek 11 Protonové skákání [18] .....	20
Obrázek 12 Polybenzimidazol [20].....	22
Obrázek 13 Mechanismy protonové vodivosti [19].....	23
Obrázek 14 PVA [21].....	25
Obrázek 15 Možnosti provedení zesíťování PVA [22] .....	25
Obrázek 16 A) před dopováním B) Po dopování [26] .....	35
Obrázek 17 automatický přípravek pro tvorbu filmů před rozetřením roztoku.....	45
Obrázek 18 Vysoušení membrány .....	46
Obrázek 19 Syntetizovaná membrána, nepravidelnost byla způsobena nepatrným nakloněním pece.....	47
Obrázek 20 Schéma očekávaných chemických reakcí během formování membrán PVA/SiO <sub>2</sub> .....	48
Obrázek 21 Schéma očekávaných chemických reakcí během formování membrán PVA/SSA.....	48
Obrázek 22 Aparatura na měření plošné vodivosti. Plexisklové (PMMA) desky jsou spojeny šrouby (B) a rtuťové elektrody (tmavě šedé) jsou uvnitř skleněných trubiček (A). Měřená membrána (C) je mezi deskami.....	49

### 12.2 Seznam tabulek

Tabulka 1 Porovnání výhod/nevýhod jednotlivých materiálů [12] .....	18
Tabulka 2 Složení jednotlivých vzorků.....	47
Tabulka 3 .....	52

### 12.3 Seznam grafů

Graf 1 Výkonnostní křivky palivových článků s membránou Nafion-117 a jeho kompozity [23] .....	27
Graf 2 Závislost vodivosti Nafionu 117 a jeho kompozitů na teplotě [23] .....	28
Graf 3 Závislost hmotnosti PVA/SSA membrán na teplotě [25].....	30
Graf 4 Závislost obsahu vody v membráně na hmotnostním zlomku SSA v roztoku [25] .....	31
Graf 5 Závislost protonové vodivosti membráně na hmotnostním zlomku SSA v roztoku [25] .....	32



Graf 6 Závislost propustnosti metanolu přes membránu na hmotnostním zlomku SSA v roztoku [25].....	33
Graf 7 Závislost stupně bobtnání na koncentraci etanolu [26] .....	34
Graf 8 Závislost iontové vodivosti na koncentraci KOH [26].....	35
Graf 9 Závislost ztrátového úhlu na frekvenci u suchého Nafionu NR212.....	40
Graf 10 Impedanční spektrum suché kompozitní PVA membrány fitované Randlesovým okruhem.....	50
Graf 11 Impedanční spektrum mokré kompozitní PVA membrány fitované Randlesovým okruhem.....	51