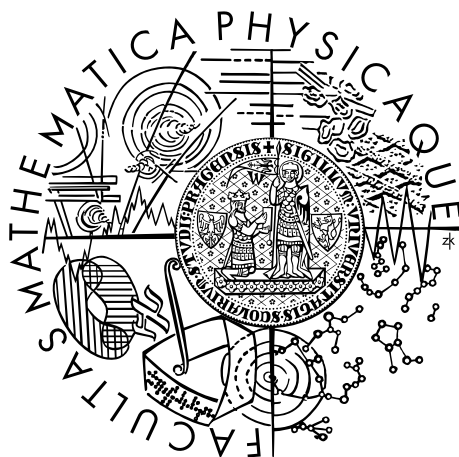


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Zuzana Komárková

Studium tenkých vrstev pro vodíkové palivové články

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2015

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Studium tenkých vrstev pro vodíkové palivové články

Autor: Zuzana Komárková

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Již dlouho dobu se usiluje o nalezení čistého a efektivního zdroje energie, který by vyřešil energetické a ekologické problémy. Klíčovou technologií, jež by mohla toto hledání ukončit, jsou palivové články, jež přeměňují chemickou energii paliva přímo na elektrickou energii. Práce se zabývá studiem katalyticky aktivních vrstev (konkrétně Pt, PtCo, PtNi, PtRu) v metanolových palivových článcích (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell). V případě katodových katalyzátorů byl jako nejlepší vyhodnocen PtCo u něhož se podařilo podstatným způsobem snížit množství platiny a zredukovat pokles výkonu při vyšších hodnotách koncentrace metanolu. Specifický výkon byl řádově navýšen, zatímco měrný výkon klesl pouze nepatrně. U anodových katalytických vrstev bylo dosaženo srovnatelného specifického výkonu s referenčními katalyzátory a byly učiněny důležité poznatky ohledně dalšího postupu k jejich zdokonalení pro DMFC.

Klíčová slova: DMFC, PEM, MEA, prášená katalytická vrstva

Title: Investigation of thin films for hydrogen fuel cells

Author: Zuzana Komárková

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Clean and highly efficient energy source has long been sought to solve energy and environmental problems. Fuel cells, which convert the chemical energies stored in fuel directly into electrical energy, are expected to be the key technology. In this thesis the catalytic active layers (specifically Pt, PtCo, PtNi, PtRu) for Direct methanol fuel cell (DMFC) are studied. We have evaluated PtCo as the best cathode catalysts. We have significantly reduced the amount of platinum as well as the power loss at higher concentrations of methanol. The sputtered PtCo catalyst is comparable power density in comparison with commercial Pt catalyst while the specific power per gram of platinum is several times higher. The specific power of our anode catalyst layers is comparable to reference catalysts. Our findings are useful for future improvements of the anode catalyst layer for DMFC.

Keywords: DMFC, PEM, MEA, sputtered catalyst layer

Děkuji svému vedoucímu prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc. za odborné rady po celou dobu tvorby bakalářské práce.

Dále děkuji celému kolektivu Katedry fyziky povrchů a plazmatu za vstřícný přístup, jmenovitě potom Mgr. Romanu Fialovi za cenné rady a trpělivou pomoc během měření.

V neposlední řada děkuji svým rodičům a finanční i morální podporu během studia.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| Úvod | 2 |
| 1 Palivové články | 3 |
| 1.1 DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) | 3 |
| 1.1.1 Princip | 4 |
| 1.1.2 Difuzní vrstva | 4 |
| 1.1.3 PEM | 5 |
| 1.1.4 Katalyzátory | 6 |
| 2 Experimentální systém | 7 |
| 2.1 Způsob měření | 7 |
| 2.2 Příprava článku | 8 |
| 2.2.1 Příprava katalyzátorů | 8 |
| 2.2.2 Zakládání cely | 9 |
| 2.3 Měřicí aparatura | 10 |
| 2.3.1 Chyby měření | 11 |
| 2.4 Parametry měřených článků | 11 |
| 3 Naměřené výsledky a diskuze | 13 |
| 3.1 Referenční měření | 13 |
| 3.1.1 Vliv teploty | 13 |
| 3.1.2 Vliv koncentrace | 14 |
| 3.1.3 Porovnání membrán | 15 |
| 3.2 Naprášená tenká vrstva na katodě | 18 |
| 3.2.1 Naprášená katalytická vrstva s malým obsahem Pt | 18 |
| 3.2.2 Naprašovaná katalytická vrstva PtCo | 22 |
| 3.2.3 Naprášená katalytická vrstva PtNi | 26 |
| 3.2.4 Morfologie vrstev | 28 |
| 3.3 Naprašovaná tenká vrstva na anodě | 29 |
| 3.3.1 PtRu | 29 |
| 3.3.2 Naprášená katalytická vrstva PtRu | 31 |
| Závěr | 35 |
| Seznam použité literatury | 36 |
| Seznam použitých zkratk | 40 |

Úvod

Dlouho trvající trend postupného ničení a zamořování přírody výfukovými plyny spolu s faktem, že poslední zbytky přírodních zdrojů energie nenávratně mizí, nutí současnou společnost hledat alternativní zdroje energie. Nadějným kandidátem na takovýto alternativní zdroj energie je i tzv. palivový článek.

Palivový článek nezatěžuje životní prostředí a představuje přímou generaci elektrické energie z chemické energie reaktantů jejíž odpadním produktem je pouze čistá voda a zbytkové teplo. Cestu za jeho rozvojem započal v roce 1836 Sir Robert William Grove, který zjistil, že je možné vyrábět elektřinu způsobem, který je inverzní k elektrolýze vody. Jako palivo byl použit vodík a kyslík, jež byl katalyzován na platinových elektrodách [1].

Mnoho let se předmět výzkumu soustředil zejména na palivový článek používaný jako palivo plynný vodík — PEMFC (**P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell), který v minulosti již posloužil jako zdroj elektrické energie pro vesmírné moduly Gemini a Apollo a jehož využití v současné době stále roste (např. vodíkové autobusy či automobily).

Jako palivo lze však použít i roztok metanolu — v tom případě se jedná o tzv. DMFC (**D**irect **M**ethanol **F**uel **C**ell) a právě DMFC představuje v současné době slibný zdroj energie pro přenosná elektrická zařízení jako jsou notebooky, vojenské vysílačky aj [2].

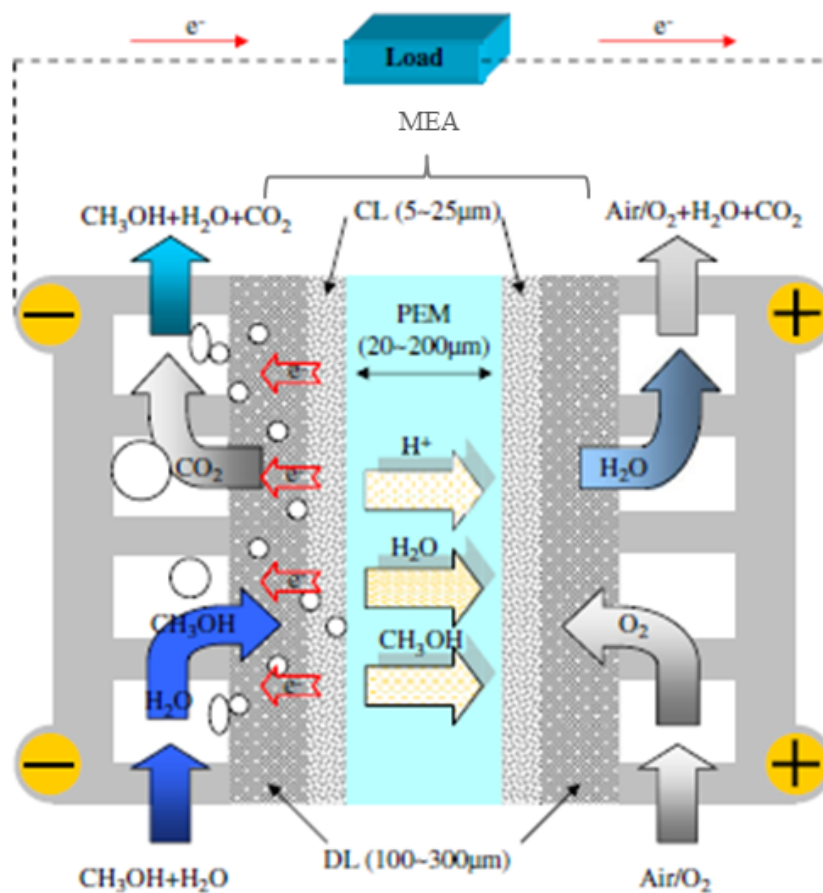
Jeho nespornou výhodou je nízká pracovní teplota a metanol coby obnovitelný zdroj paliva. DMFC nepotřebuje (na rozdíl od běžně používaných dobíjecích baterií na bázi lithia) ke svému dobíjení zdroj elektrického proudu a lze jej tedy bez problému používat i v elektricky nezasířovaných oblastech [2]. Výhodou oproti PEMFC je snadné skladování paliva a tedy i podstatně jednodušší manipulace, navíc jednotka objemu metanolu představuje větší množství energie než jednotka objemu vodíku.

Hlavní překážkou, která brání komerčnímu využití palivových článků je vysoká cena jednotlivých komponent — obzvláště pak katalyzátoru. V současné době se totiž stále za nejúčinnější katalyzátor považuje platina. Zatím nebyla objevena jiná adekvátní alternativa, která by byla schopna platinu nahradit. Z těchto důvodů tedy přetrvávají snahy o snížení obsahu platiny v katalytických vrstvách nebo, jak již bylo naznačeno, o její úplné nahrazení.

Cílem této bakalářské práce je studium naprašovaných katalytických vrstev s řádově sníženým obsahem platiny (řádu mikrogramů na cm^2) ve srovnání s komerčními katalyzátory (řády miligramů na cm^2). Konkrétně se jedná o testování v DMFC za různých pracovních podmínek (teplota, koncentrace metanolu...). Vhodnou optimalizací volených katalyzátorů, postupujeme nezbytné kroky k prosazení technologie palivových článků na celosvětový trh.

1. Palivové články

Jak již bylo řečeno v úvodu, palivovým článkem označujeme elektrochemické zařízení, jež přeměňuje chemickou energii reaktantů na elektrickou popř. tepelnou energii. Základními komponentami každého palivového článku jsou elektrody, katalyzátor a elektrolyt. Na základě použitého paliva a elektrolytu můžeme palivové články dále dělit. Více o jednotlivých typech lze nalézt v [3], [4]. Zaměření této bakalářské práce je tzv. DMFC (**D**irect **M**ethanol **F**uel **C**ell), jež si popíšeme podrobněji.



Obrázek 1.1: Princip funkce DMFC ([5])

1.1 DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)

DMFC spadá do kategorie tzv. PEMFC (**P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell), což je druh článku používající jako elektrolyt iontovodivou polymerní membránu označovanou jako PEM (**P**roton **E**xchange **M**embrane). DMFC je druh palivového článku užívající jako palivo roztok metanolu ¹.

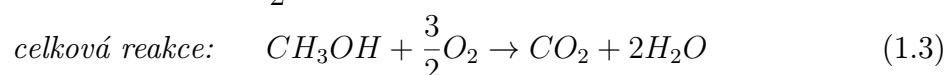
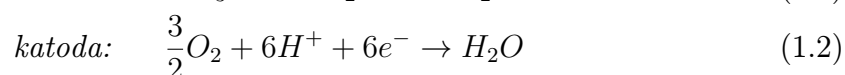
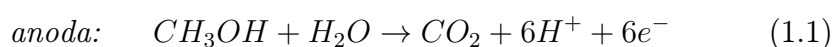
¹Do kategorie PEMFC řadíme i článek používající jako palivo plyný vodík.

1.1.1 Princip

Na obrázku 1.1 (převzato z [5]) vidíme schématicky znázorněný princip DMFC. Typický článek se obvykle vyskytuje v tzv. sendvičové konstrukci - tedy jednotlivé části na sebe těsně přiléhají.

Roztok metanolu je přiváděn na anodu, odkud je pomocí kanálků přiváděn k difúzní vrstvě (na obrázku označena jako DL). Z druhé strany difúzní vrstvy je nanášena katalytická vrstva (označena jako CL) anody, jež způsobí, že se metanol rozloží na oxid uhličitý, kationt vodíku a elektron. Oxid uhličitý je odveden z článku pryč. Proton prochází skrz PEM, kde se dostává ke katalytické vrstvě katody, ke které je skrze kanálky přiváděn kyslík, a vzniká voda. Elektron je vlivem rozdílu elektrického potenciálu vzniklého na membráně nucen projít vnějším obvodem ke katodě, čímž vzniká elektrický proud.

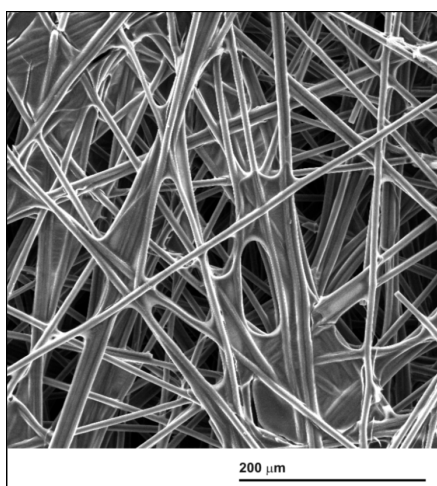
Chemické reakce na katodě a anodě můžeme popsat následujícími rovnicemi:



1.1.2 Difúzní vrstva

Jak již bylo řečeno, metanol na anodové a kyslík na katodové straně potřebují difundovat ke katalytické vrstvě. Tento požadavek udává specifikace na použitý materiál - musí být dostatečně porézní a dobře vodivý, neb zároveň slouží jako odvod/přívod elektronu z/do místa reakce.

Další důležitou vlastností je pevnost materiálu, neboť díky „sendvičovým konstrukcím“ jsou v tomto ohledu na materiál kladeny poměrně velké nároky. Hojně využívaným materiálem difúzní vrstvy, tzv. GDL (Gas Diffusion Layer), je uhlíkový papír. Jeho strukturu vidíme na obrázku 1.2



Obrázek 1.2: Zobrazení GDL v rastrovacím elektronovém mikroskopu

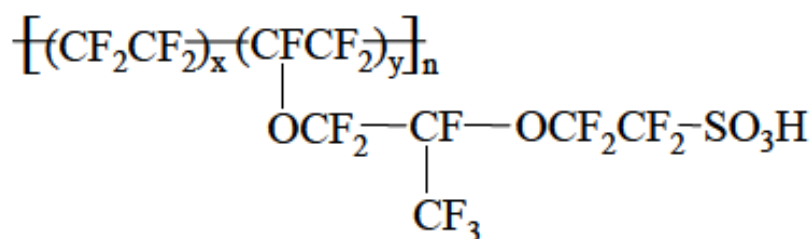
1.1.3 PEM

Podstatnou součástí metanolového článku je již zmiňovaná polymerní membrána. Použitá membrána (podobně jako katalyzátor) se výrazně odráží v celkovém výkonu palivového článku. Požaduje se, aby PEM byla dobře propustná pro kladné a zároveň nevodivá pro elektrony. Současně musí mít i dostatečnou tepelnou odolnost.

Typicky se užívá materiál označovaný jako NAFION. Jedná se o kopolymer tetrafluorethylenu s kyselinou perfluor-3,6-dioxa-4-methyl-7-oktosulfonovou. Jeho chemický vzorec lze vidět na obrázku 1.1.3 (převzat z [6]).

Materiál je tvořen hydrofobním řetězcem polytetrafluorethylenu (známo jako PTFE nebo Teflon) a hydrofilními skupinami kyselinových zbytků $\text{SO}_3^- \text{H}^+$. Toto molekulové složení způsobuje, že NAFION velmi dobře absorbuje vodu, hydrofobní část však způsobí, že molekuly vody mají tendenci se v blízkosti kyselinových zbytků shlukovat v tzv. klastrech. Jeli membrána dostatečně hydratována, je síla působící mezi SO_3^- a H^+ relativně slabá a H^+ se tak stávají mobilními. Více lze nalézt v [3].

NAFION od firmy DuPont je označován třemi číslicemi. První dvě číslice označují tzv. ekvivalentní hmotnost membrány EW (**E**quivalent **W**eight) — jedná se o hmotnost suché membrány dělené počtem kyselinových skupin. Poslední číslice označuje tloušťku membrány v suchém stavu. Označení NAFION 117 tedy značí $11 = \text{EW} = 1100$ a tloušťku $7 \text{ mil} = 0,007 \text{ palce} = 178 \mu\text{m}$.



Obrázek 1.3: Chemický vzorec NAFIONU ([6])

Významným problémem, se kterým se technologie DMFC potýká, je tzv. crossoveru metanolu. Jinými slovy se skrz membránu kromě iontů vodíku transportují i celé molekuly metanolu. Tento jev má negativní dopad na celkový výkon článku.

Molekuly metanolu se ve vodě dobře rozpouští - obaleny molekulami vody prochází skrz PEM na katodu, kde jsou na katodové katalytické vrstvě oxidovány. Tím dochází ke snížení celkového napětí na článku. V neposlední řadě představuje crossover metanolu plýtvání paliva, které nemůže být využito k přeměně na elektrický proud.

Dalším problémem, se kterým se potýkají všechny palivové články pracující s PEM, je přemíra vody jak na katodové tak i anodové straně. To způsobuje zatopení elektrod, které blokuje přísun paliva ke katalytické vrstvě, a tedy opět zhoršuje výkon článku.

Více o této problematice lze nalézt v [5], [7].

1.1.4 Katalyzátory

Srdcem každého palivového článku je katalyzátor. V minulosti se nejběžněji jako katalyzátor používala čistá Pt. Čistá Pt však byla velmi náchylná k otravě oxidem uhelnatým, jež je meziproduktem anodických reakcí v článku. Další nevýhodou čisté Pt je její vysoká cena. Z těchto důvodů byla snaha nalézt sloučeniny platiny s nějakým běžnějším prvkem, který by snížil podíl platiny a redukoval otravu katalyzátoru. Alespoň částečným řešením se ukázala být sloučenina PtRu. Ruthenium snižuje potenciál pro adsorpci CO a zvýší efektivitu oxidace CO na CO₂, čímž zabrání blokování povrchu katalytické vrstvy (více viz [8],[9]).

Možným způsobem, jak snížit nepříznivý vliv crossoveru metanolu, je (kromě použití metanolově méně propustné membrány) vytvoření nové katodové katalytické vrstvy, jež by bránila oxidaci metanolu a zároveň by dobře redukovala kyslík. Slibné výsledky vykazuje slitina platiny s některým přechodným kovem z prvního řádku periodické tabulky (např. Ni či Co) [10].

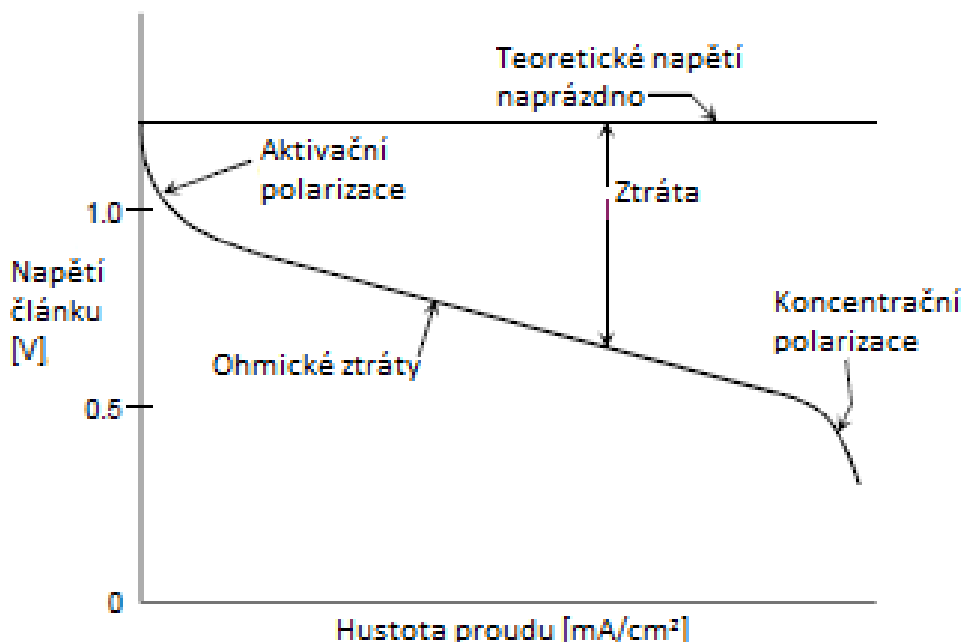
2. Experimentální systém

2.1 Způsob měření

Stejně jako v případě jiných zdrojů stejnosměrného napětí můžeme u palivového článku měřit některé všeobecně známé veličiny — tzv. napětí naprázdno (tehdy je článek nezatížen a neteče jím žádný proud), maximální výkon článku nebo volt-ampérové (VA) charakteristiky.

Teoretické napětí naprázdno DMFC je 1,21 V [3] v běžné praxi se však toho napětí vlivem crossoveru metanolu a jiných ztrát pohybuje v rozmezí 0,6 - 0,9 V.

VA charakteristiky jsou typickým způsobem testování palivových článků. Jedná se o měření závislosti změny velikosti napětí na proudu (popřípadě proudové hustotě).



Obrázek 2.1: Obecná VA Charakteristika [4]

Obecnou VA charakteristiku můžeme vidět na 2.1. Jak lze vidět hodnota napětí s rostoucím proudem klesá. K tomuto poklesu dochází v důsledku ztrát způsobených elektrochemickými procesy. Tyto ztráty obvykle označujeme jako polarizace. Rozlišujeme tři základní druhy polarizací (aktivační, ohmická, koncentrační)[4].

- *Aktivační (ztráty) polarizace*

Jedná se o konvexní část grafu, kdy při nízké proudové hustotě dochází k relativně velkému poklesu napětí. Ztráty jsou spojeny s aktivační energií potřebnou k zahájení elektrochemické reakce na povrchu elektrody, přesněji je jejich příčinou nutnost překonání aktivační bariéry k zahájení elektrochemické reakce. Velikost aktivační bariéry je podstatně ovlivněna použitým katalyzátorem.

- *Ohmické ztráty*

Jedná se o lineární část grafu a jejich příčinou je iontový odpor elektrolytu a rezistance elektrod. Jejich snížení můžeme dosáhnout zvýšením iontové vodivosti elektrolytu popřípadě snížením rozestupů elektrod. Ohmické ztráty se řídí Ohmovým zákonem a jsou závislé na teplotě.

- *Koncentrační polarizace*

V tomto případě hovoříme o konkávní části grafu, která se objevuje při vyšších proudových hustotách. Jedná se o ztráty způsobené přenosem paliva. Reaktanty jsou v této oblasti spotřebovávány rychleji než mohou být dodávány a vlivem nedostatku reaktantů v místě reakce se výkon článku snižuje. Transport paliva ke katalytické vrstvě je limitován zejména strukturou difúzní vrstvy.

U palivových článků jsou zásadní ještě jiné veličiny, jedná se zejména o specifický a měrný výkon. Specifický výkon je výkon vztažen na jeden gram drahého kovu (v našem případě platiny) použitého v katalyzátoru. Označujeme ho SP (**S**pecific **P**ower). Naproti tomu měrný výkon je výkon vztažen na jednotu aktivní plochy článku (tedy na velikost plochy povrchu katody nebo anody) a značíme ho obvykle PD (**P**ower **D**ensity).

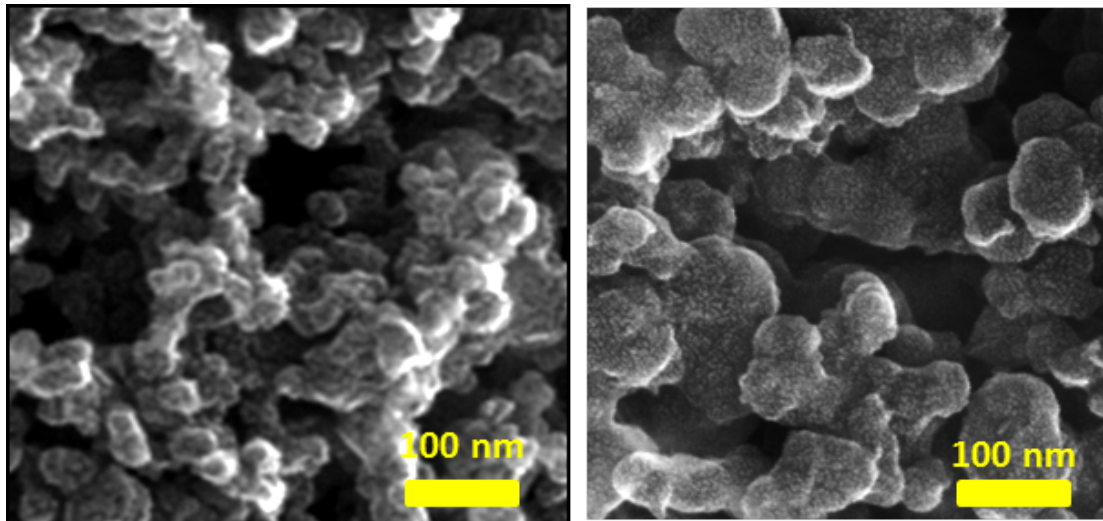
2.2 Příprava článku

2.2.1 Příprava katalyzátorů

Vedle komerčně vyráběných katalyzátorů, jež byly použity jako reference, jsme se soustředili na testování katalyzátorů vyrobených přímo v našich laboratořích metodou magnetronového naprašování.

Tato metoda ([11]) funguje na poměrně jednoduchém principu: ve vakuové komoře je umístěn terč zvoleného materiálu a držák substrátu, na který se bude zmíněný materiál deponovat. Komora je vyčerpána na vakuum a na terč (jež je zapojen jako katoda) je přivedeno napětí. Do komory je přiváděn pracovní plyn (např. argon), jež se v místě před katodou ionizuje a vzniká plazma (doutnavý výboj v argonu). Vzniklé ionty bombardují povrch terče, čímž dochází k rozprašování materiálu po komoře a deponování na povrch substrátu. V blízkosti katody je navíc pomocí permanentních magnetů či elektromagnetem vytvořeno magnetické pole definovaného tvaru. Díky tomu jsou elektrony směřovány Lorentzovou silou, čímž se výrazně prodlužuje jejich dráha v blízkosti katody i doba jejich setrvání v oblasti výboje a tedy i pravděpodobnost další ionizace pracovního plynu. Tímto způsobem tak lze udržet výboj při nižším tlaku (až desetiny pascalu) a napětí (stovky voltů). Nižší tlak se pak pozitivně projevuje ve větší čistotě vytvářených vrstev.

Všechny námi testované katalyzátory byly naprašeny na nanoGDL. Na obrázku 2.2 je snímek z řádkovacího elektronového mikroskopu, jež zobrazuje strukturu plynové nanostrukturální vrstvy (nanoGDL) a nanostrukturální vrstvu Pt naprašovanou na nanoGDL. Anodová a katodová plynová vrstva s nanoseným katalyzátorem tvoří sendvičovou strukturu MEA (**M**embrane **E**lectrode **A**ssembly), která je základem palivového článku.



Obrázek 2.2: Struktura nanoGDL (vlevo) a Pt naprášená na nanoGDL (vpravo)

2.2.2 Zakládání cely

Jednotlivé MEA byly testovány v komerční pneumtické cele od firmy GREEN-LIGHT INNOVATION), velikost aktivní plochy činila $4,62 \text{ cm}^2$. Samotné složení nebylo nijak obtížné — mezi dvě grafitové desky byly postupně umísťovány: katodový katalyzátor (viz obrázek 2.3), PEM a anodový katalyzátor, přičemž aktivní povrchy katalyzátoru byly umístěny naproti sobě (mezi aktivními plochami katody a anody byla pouze membrána). Takto vzniklý „sendvič“ (viz obrázek 2.4) se po stranách zajistil gumičkami a poté byl umístěn do cely (obrázek 2.5). Pouštěním plynu přes redukční ventil lze v cele dobře definovat tlak, jež tlačí desky článku k sobě. V našem případě byl použit tlak 8 bar.



Obrázek 2.3: Zakládání cely: spodní deska s katodovým katalyzátorem



Obrázek 2.4: „Sendvič“

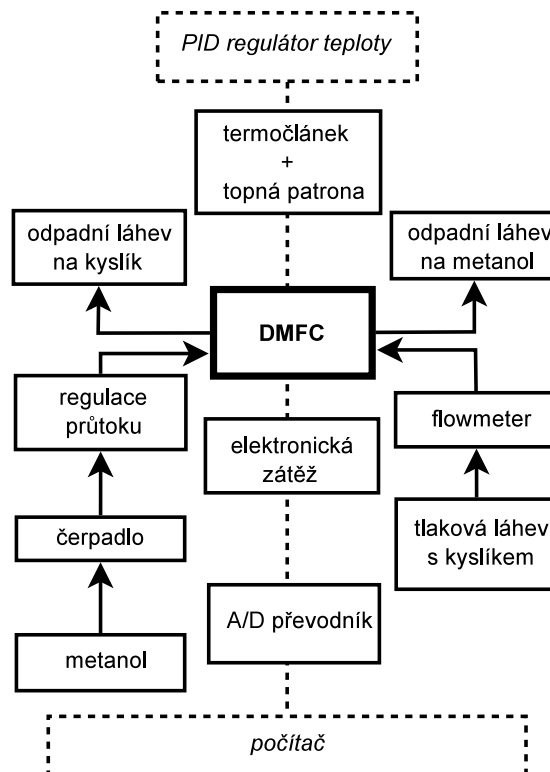
Jelikož NAFION NR-212 se po styku s vodou chová poněkud „živě“ — mnohonásobně mění svůj objem a případná manipulace s ním není úplně jednoduchá, provedli jsme před začátkem měření drobný mechanický experiment: článek byl složen s NAFIONem NR-212 a místo katalyzátorů bylo použito pouze GDL (bez katalyzátoru). Smyslem experimentu bylo zjistit, jak se membrána bude chovat pouze v lehce stlačené celé. Při přetlaku 1 bar docházelo k vytékání paliva z článku, po zvýšení tlaku na 2 bary ale vytékání ustalo. Lze tedy konstatovat, že



Obrázek 2.5: Cela palivového článku

ačkoliv NAFION vlivem „nabobtnání“ vodou mění svůj objem, při dostatečném tlaku na deskách článku je jeho těsnost dobrá.

2.3 Měřicí aparatura



Obrázek 2.6: Schéma aparatury

Na obrázku 2.6 je schématicky znázorněné zapojení měřicí aparatury.

Konkrétně byly použity následující komponenty:

- Elektronická zátěž: BK Precision BK-8500 (se zabudovaným A/D převodníkem)
- Cella DMFC: GREENLIGHT INNOVATION (TP5 Research Cell)
- Regulátor teploty: Selec PID500
- Flowmeter: ALICAT SCIENTIFIC (MASS CONTROLLER 0-100 SCCM)
- Termočlánek: standardní typ T
- 2x Topná patrona: NORDIC (součást cely:150W - průměr 10 mm, 300 W - průměr 10 mm)
- Čerpadlo: Bürkert Fluid Control Systems (typ 7604)

2.3.1 Chyby měření

Elektronická zátěž měřila stejnosměrný proud v rozsahu 1 mA až 30 A (s krokem 1 mA, přesnost $\pm (0,2 \% + 0,15 \% \text{ FS})$) a napětí 1 až 18 V (krok 1mV, přesnost $\pm (0,02 \% + 0,02 \% \text{ FS})$). S přihlédnutím k dalším okolnostem odhadujeme chybu měření u obou veličin na méně než 1 %. Tato chyba je ve srovnání se směrodatnou odchylkou zanedbatelná, ta se pohybuje kolem 10 %, v extrémních případech může být až 18 % (měření PtRu).

Přístrojovou chybu určení teploty můžeme rovněž zanedbat, neboť vlivem předpokládaného nehomogenního ohřevu hliníkových bloků cely, kterému se nedalo předejít, lze výslednou chybu určení teplotních bodů odhadnout na $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.4 Parametry měřených článků

Pro lepší orientaci je v tabulce 2.1 seznam testovaných MEA a popis jejich jednotlivých částí.

| Označení | PEM | Katoda | Anoda |
|----------|---------------|-------------|-------------|
| MEA #1 | NAFION NR-212 | ref. katoda | ref. anoda |
| MEA #2 | NAFION N117 | ref. katoda | ref. anoda |
| MEA #3 | NAFION NR-212 | Pt (22) | ref. anoda |
| MEA #4 | NAFION NR-212 | Pt (44) | ref. anoda |
| MEA #5 | NAFION NR-212 | PtCo | ref. anoda |
| MEA #6 | NAFION NR-212 | PtNi | ref. anoda |
| MEA #7 | NAFION NR-212 | ref. katoda | ref. katoda |
| MEA #8 | NAFION NR-212 | ref. katoda | PtRu |

Tabulka 2.1: komponenty jednotlivých MEA

Tabulka 2.2 zobrazuje parametry jednotlivých katalyzátorů. V případě práškových vrstev shrnuje tloušťku naprášené vrstvy a obsah Pt, jež vrstva obsahuje. V případě komerčních katalyzátorů zobrazuje pouze obsah platiny (nejedná se

| Označení katalyzátoru | tloušťka vrstvy [nm] | $[\frac{mg}{cm^2}]$ (Pt) |
|-----------------------|----------------------|--------------------------|
| ref. katoda | - | 2 |
| ref. anoda | - | 2,7 |
| Pt (22) | 22 | 0,05 |
| Pt(44) | 44 | 0,09 |
| PtCo | 50 | 0,08 |
| PtNi | 50 | 0,08 |
| PtRu | 100 | 0,12 |

Tabulka 2.2: Parametry katalyzátorů

o naprášenou vrstvu ale o vrstvu tvořenou nanočásticemi a její tloušťku výrobce neuvádí).

Všechny binární naprašované vrstvy jsou v atomovém poměru 1:1. Tloušťka vrstvy byla dána předem zkalibrovanou depoziční rychlostí a následně byla ověřována pomocí AFM, atomový poměr byl zkontrolován v XPS.

3. Naměřené výsledky a diskuze

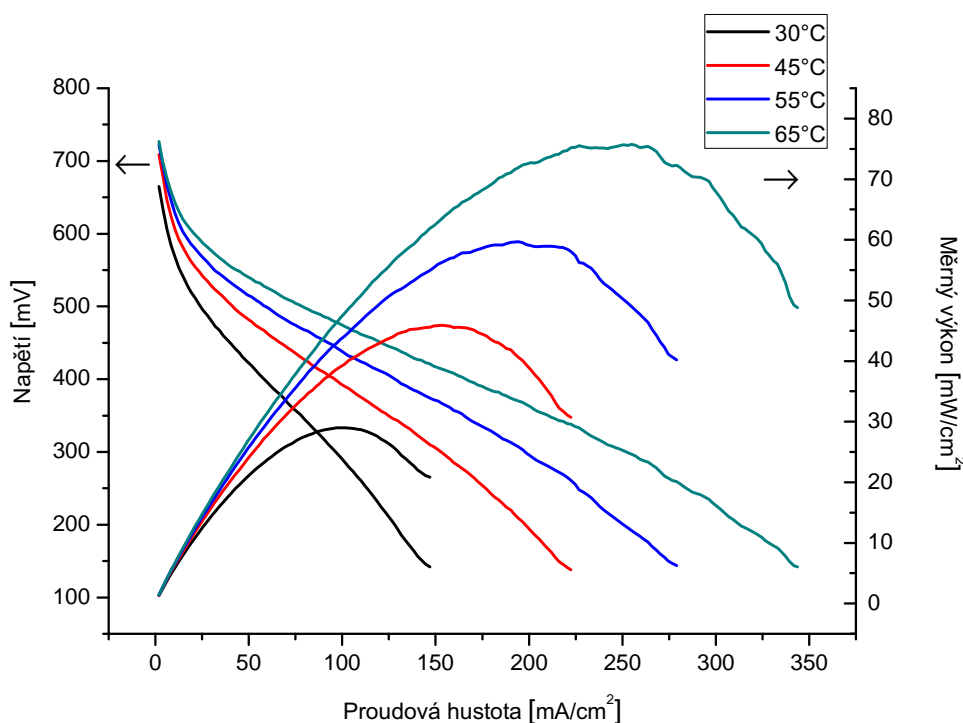
3.1 Referenční měření

Připravené katalyzátory byly testovány s využitím různých molárních koncentrací metanolu (1M, 2M, 3M, 4M a 6M) pro různé pracovní teploty (30 °C, 45 °C, 55 °C a 65 °C). U všech měření byl shodně zvolen průtok kyslíku $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ¹ a průtok paliva $3,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Tlak tlačící pístem na celu byl 8 bar.

Referenčními vzorky rozumíme MEA #1 a MEA #2 (viz 2.1 a 2.2), u obou byly použity komerčně vyráběné katalyzátory od firmy ALFA AESAR: DMFC Cathode a DMFC Anode.

3.1.1 Vliv teploty

Vliv teploty na výkon DMFC demonstrujeme na MEA #1 (referenční katalyzátory, membrána NAFION NR-212). Zobrazená VA charakteristika na obrázku 3.1 je měřena pro 1M koncentraci metanolu. Z grafu lze vidět, že se vzrůstající teplotou roste proudová hustota i měrný výkon.



Obrázek 3.1: VA charakteristiky MEA #1 v závislosti na teplotě (1M)

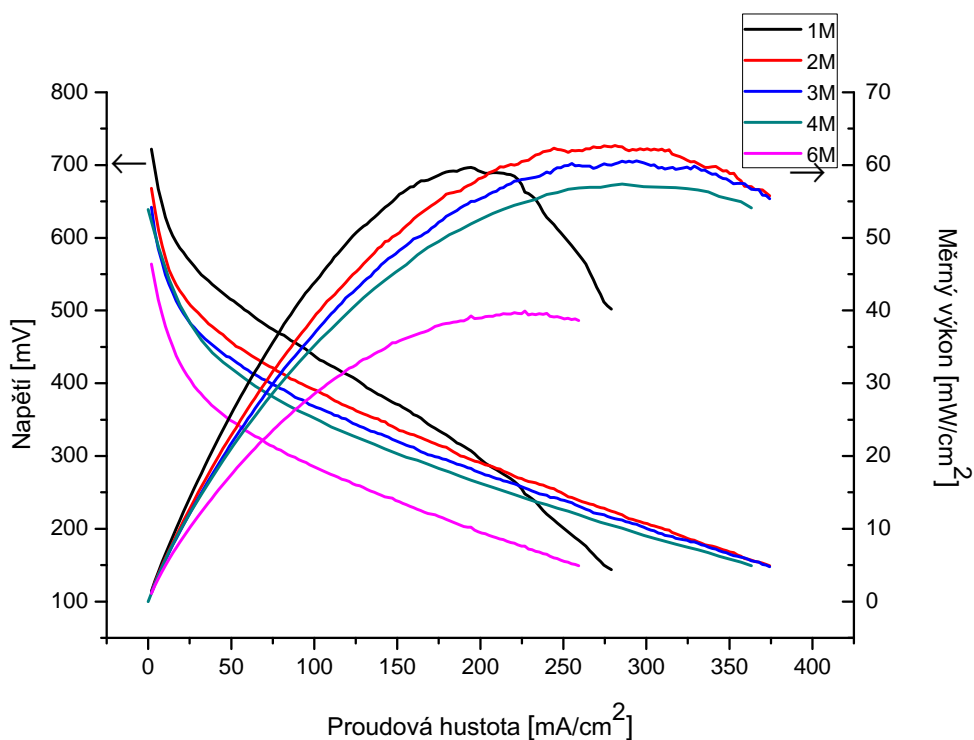
Naměřené výsledky jsou v souladu s publikovanými studiemi (např. [12]). Rostoucí teplota zvyšuje kinetiku chemických reakcí probíhající na anodě a katodě. Naproti tomuto má však i negativní vliv na výkon DMFC — se zvyšující se teplotou se zvyšuje i velikost crossoveru metanolu membránou (viz. kapitola 1.1.3).

¹Měřeno při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku

V případě zvyšování provozní teploty článku jdou proti sobě pozitivní a negativní účinky teploty a rozhodujícím faktorem je, který ze zmíněných efektů převládne. Zvýšení teploty tedy zlepšuje výkon palivového článku pouze do určité míry a závislost výkonu na teplotě tedy není obecně monotónní funkcí.

3.1.2 Vliv koncentrace

Obdobným způsobem jako v případě teploty lze demonstrovat i vliv koncentrace paliva na výkon DMFC. Použita byla opět ME #1 a všech pět koncentrací bylo měřeno při 55 °C.



Obrázek 3.2: VA charakteristiky MEA #1 v závislosti na koncentraci (55°C)

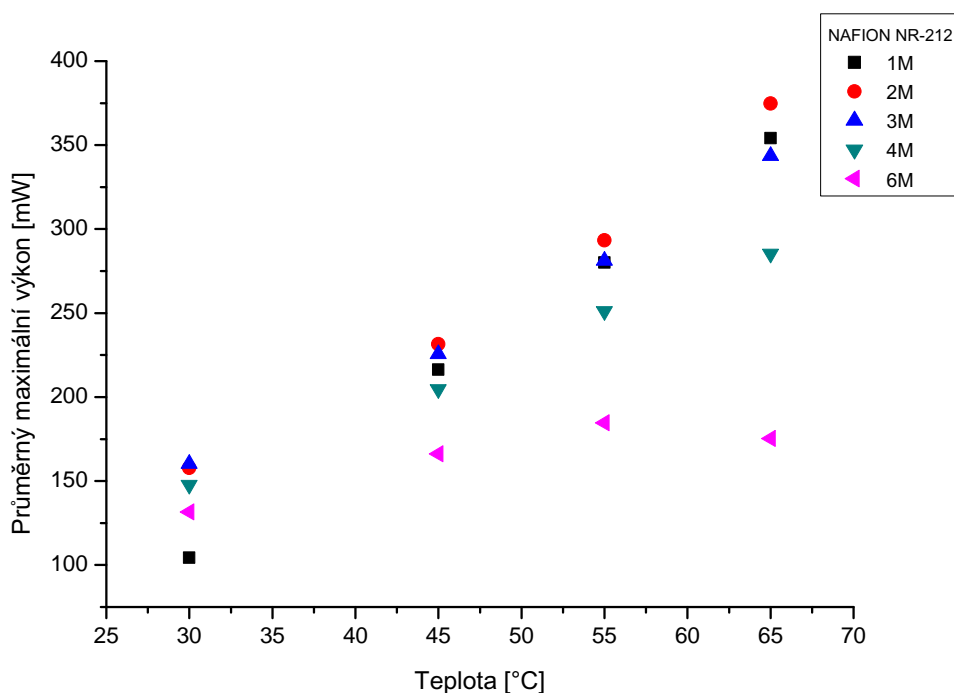
V grafu na obrázku 3.2 je ukázán průběh VA a výkonových charakteristik v závislosti na koncentraci použitého paliva. Lze si všimnout, že v případě 1M roztoku jsou citelné koncentrační ztráty. Optimální koncentrace v odborné literatuře se v závislosti na uspořádání pohybuje v rozmezí 0,5-2,5 M [12]. V tomto uspořádání je dosažen nejvyšší výkon při koncentraci 2M, jak je snadno vidět na obrázku 3.2. Důvodem proč se výkon článku s rostoucí koncentrací snižuje, je rostoucí crossover metanolu s jeho větší koncentrací. Výsledky studie [12] však naznačují, že při nastavení vhodných katodových podmínek, lze optimální koncentraci zvýšit. Zvýšení optimální koncentrace by výrazně snížilo celkovou váhu paliva, což by se pozitivně projevilo při aplikování DMFC do přenosných elektronických zařízení.

3.1.3 Porovnání membrán

Před měřením vlastních katalyzátorů, bylo nutné vyhodnotit rozdíly v použité komerční membráně. Testovány byly dva druhy membrány — NAFION NR-212 a NAFION N177. Obě membrány se liší svou tloušťkou a EW (viz kap. 1.1.3). NAFION NR-212 je tenčí a má vyšší EW než NAFION N177.

Vyšší EW znamená menší počet kyselinových skupin, což vede k horší iontové vodivosti, zároveň to však znamená větší odolnost vůči crossoveru metanolu [13]. I tloušťka membrány se podstatným způsobem projevuje na míře crossoveru — čím tenčí membrána je, tím snadněji dochází ke crossoveru a naopak čím tenčí membrána, tím vyšší je iontová vodivost.

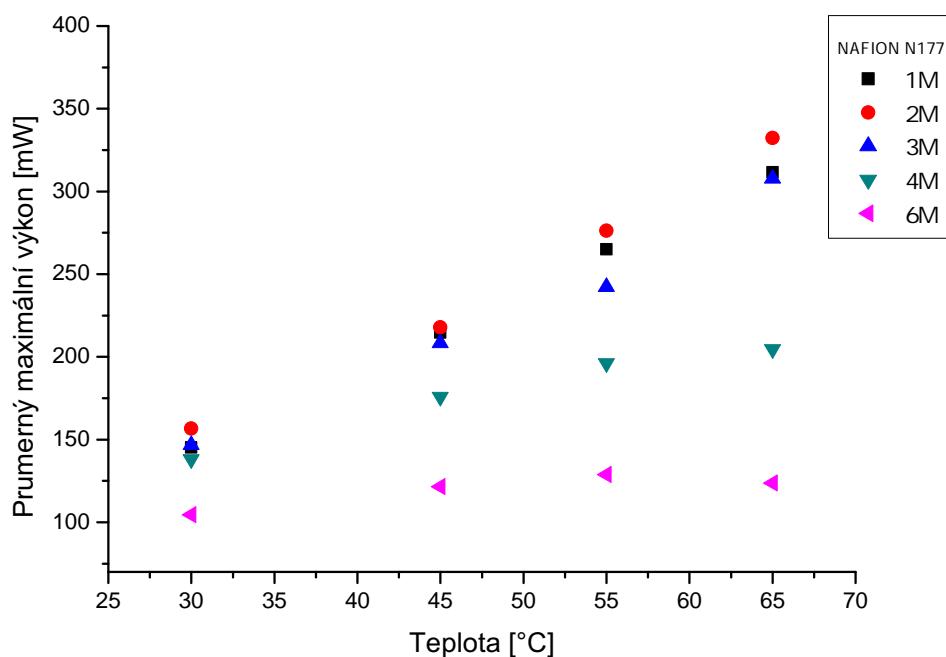
Obrázek 3.3 shrnuje průměrný maximální výkon jednotlivých měření v závislosti na teplotě a ohledem na koncentraci. Hodnoty průměrného výkonu byly získány průměrem typicky ze tří měření. Na obrázku 3.4 je obdobný graf tentokrát pro MEA #2.



Obrázek 3.3: Průměrný maximální výkon MEA #1 (ref. katalyzátory a membrána NAFION NR-212) v závislosti na teplotě

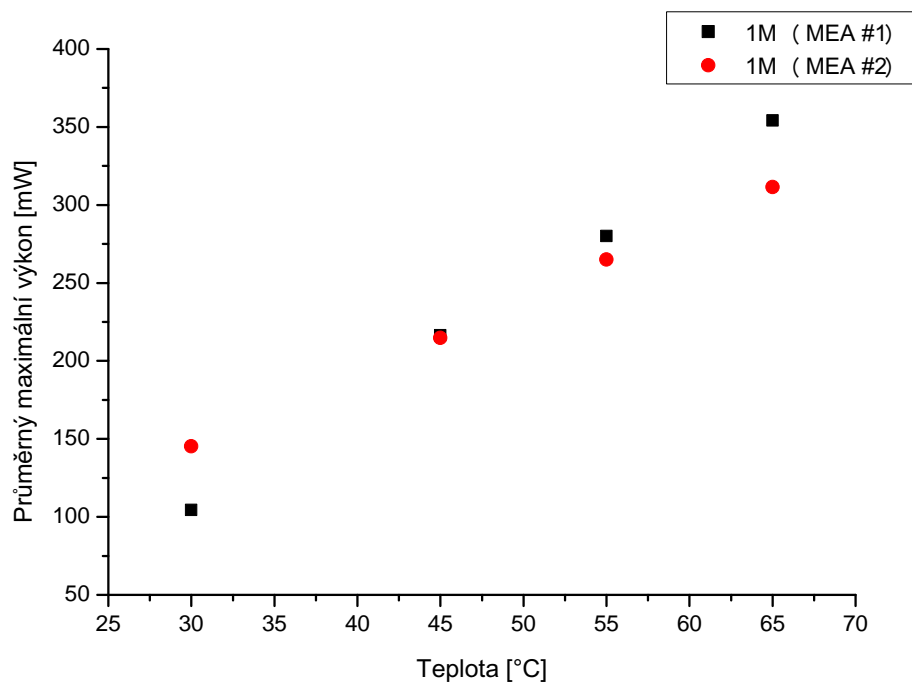
Z obou grafů je vidět, že nejvyšších maximálních výkonů dosahuje nejčastěji 2M koncentrace. Zatímco u koncentrací 1-3M je nárůst maximálního výkonu téměř lineární, u vyšších koncentrací — zejména u 6M — je od určitého bodu dobře patrná klesající tendence — v tomto bodě patrně převládá negativní efekt teploty a zvýšená kinetika elektrochemických reakcí, již nedokázala kompenzovat vzrůstající crossover metanolu (zapříčiněn jak vysokou teplotou tak koncentrací).

Porovnáním obou grafů vidíme, že klesající tendence 4M koncentrace je více patrná u MEA #2. Rovněž si lze povšimnout, že hodnoty, kterých dosahuje MEA #1, jsou celkově vyšší než u MEA #2. Tyto rozdíly jsou tím markantnější, čím vyšší koncentrace spolu u obou článků porovnáváme (viz obrázky 3.5 a 3.6).

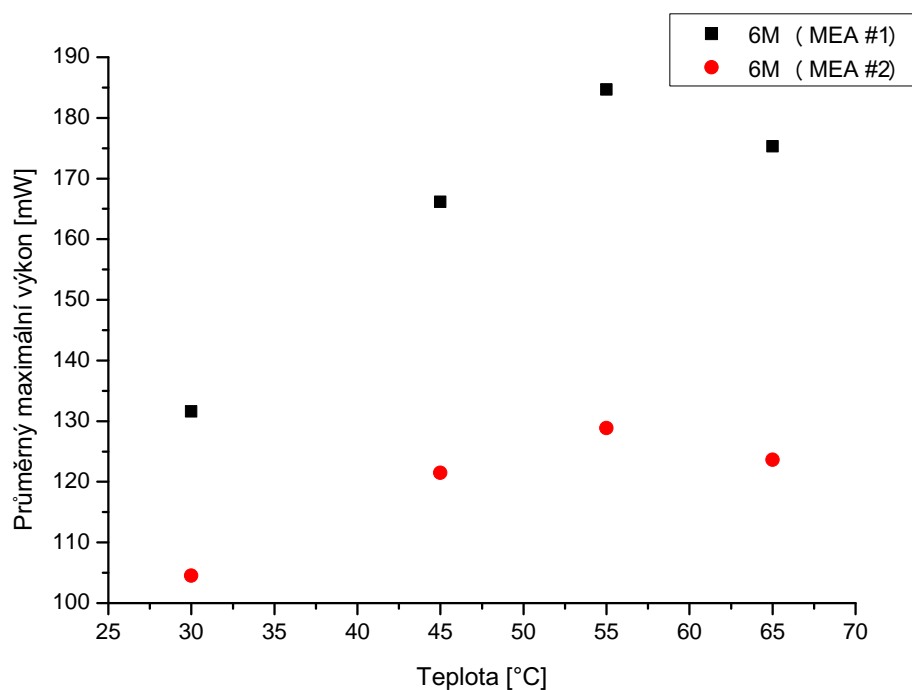


Obrázek 3.4: Průměrný maximální výkon MEA #2 (ref. katalyzátory a membrána NAFION N177) v závislosti na teplotě

Lze tedy konstatovat, že v případě MEA #1, tedy membrány NAFION NR - 212, se jedná o vhodněji zvolený kompromis mezi mírou crossoveru a iontové vodivosti a v tomto uspořádání dosahuje celkově lepších výsledků než NAFION N177. Z těchto důvodů, byla v dalších měřeních preferována membrána NAFION NR - 212, ačkoli v odborné literatuře bývá doporučována spíše NAFION N177 coby optimální PEM do DMFC.



Obrázek 3.5: Srovnání průměrného maximálního výkonu MEA #1 (referenční katalyzátory a membrána NAFION NR-212) a MEA #2 (referenční katalyzátory a membrána NAFION N117) při koncentraci 1M



Obrázek 3.6: Srovnání průměrného maximálního výkonu MEA #1 (referenční katalyzátory a membrána NAFION NR-212) a MEA #2 (referenční katalyzátory a membrána NAFION N117) při koncentraci 6M

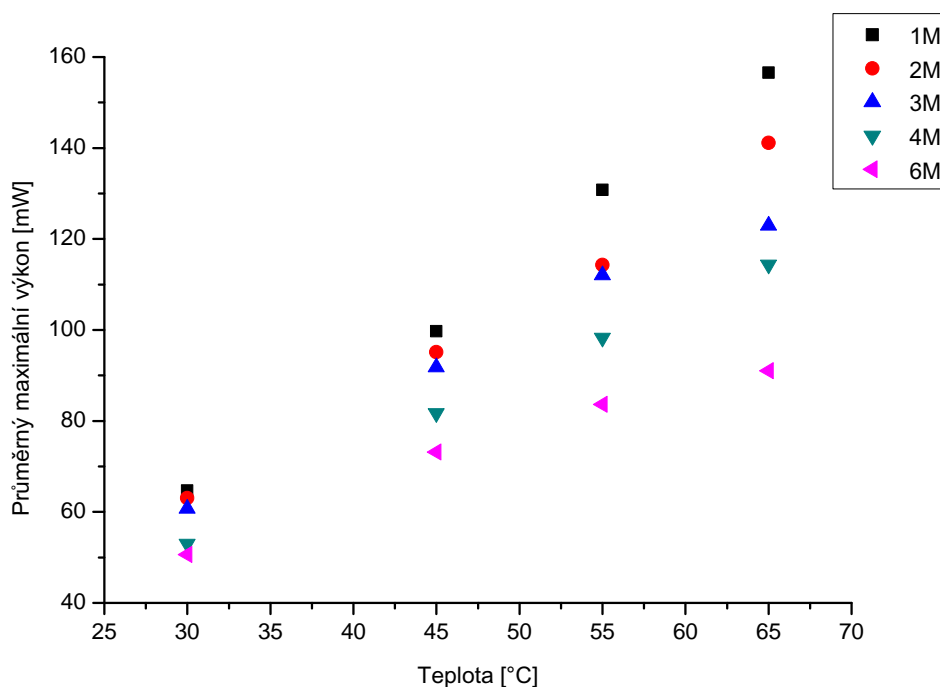
3.2 Naprášená tenká vrstva na katodě

3.2.1 Naprášená katalytická vrstva s malým obsahem Pt

Tloušťka 22 nm

V MEA #3 byla použita referenční anoda a místo referenční katody 22 nm prášková vrstva čisté platiny, která byla připravena magnetronovou depozicí na nano-GDL v naší laboratoři. Cílem experimentu bylo zjistit jestli technologie přípravy katalyzátorů s malým obsahem Pt, která byla již na našem pracovišti úspěšně vyzkoušena v případě vodíkových článků, může být použita i v případě DMFC. Tato vrstva obsahuje oproti referenční katodě 40krát méně platiny. Parametry průtoku paliva a kyslíku byly voleny shodně s parametry použitými při referenčních měřeních. Závislost průměrného maximálního výkonu lze vidět na obrázku 3.7.

Výkony jednotlivých koncentrací jsou ve shodě s referenčním měřením. Jediným rozdílem je, že v tomto experimentálním uspořádání dosahuje nejvyššího výkonu koncentrace metanolu 1M a u koncentrace 6M není pokles maximálního výkonu článku s rostoucí teplotou tolik markantní. Lze zde však pozorovat trend, že při dalším zahřívání článku by maximální výkon 6M začal klesat.

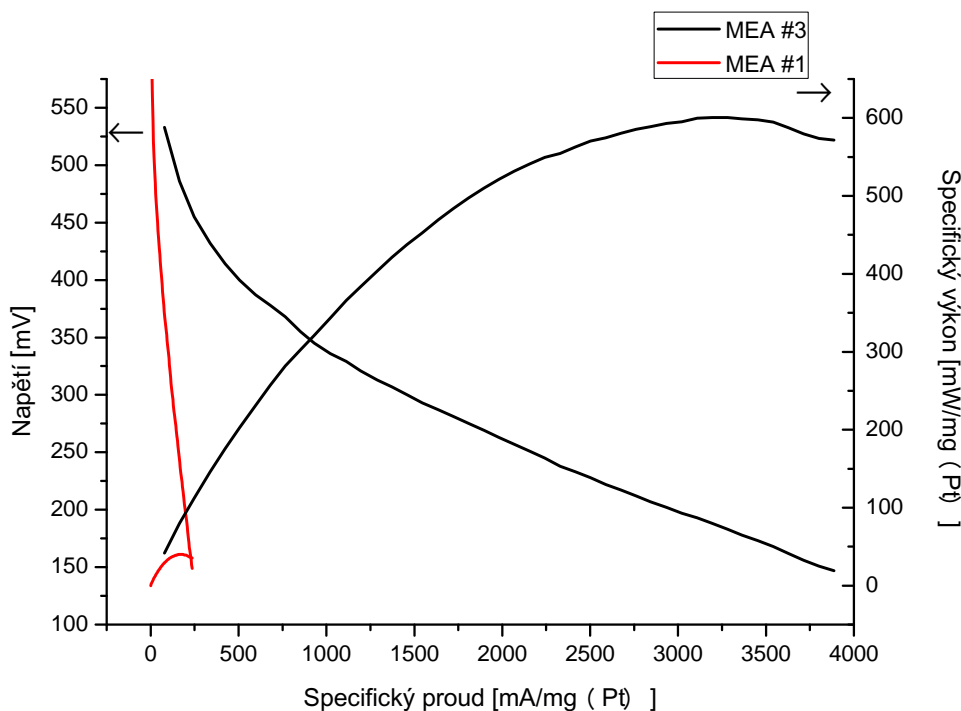


Obrázek 3.7: Průměrný maximální výkon MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) v závislosti na teplotě

MEA #3 dosahuje v porovnání s MEA #1 podstatně nižších absolutních výkonů (viz tabulka 3.1). Srovnáme-li však jejich specifické výkony (specifický výkon je parametr ukazující na cenu katalyzátoru, určuje se jako výkon připadající na jednotku hmotnosti katalyzátoru) situace se rázem mění. Srovnání 2M

| | Průměrný max. výkon při 65 °C [mW] | | | | |
|----------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Označení | 1M | 2M | 3M | 4M | 6M |
| MEA #1 | 354 | 375 | 344 | 285 | 175 |
| MEA #3 | 157 | 141 | 123 | 114 | 91 |

Tabulka 3.1: Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #1 a MEA #3



Obrázek 3.8: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) a MEA #1 (reference) pro 2M koncentraci metanolu při 65 °C

koncentrace při 65 °C je pro představu vynesena na obrázku 3.8. Maximální specifický výkon MEA #3 je 15krát větší, díky malému množství použité Pt, než v případě referenční MEA #1. Jelikož srovnáváme nejlepší průměrný maximální výkon MEA #1 se zdaleka ne nejlepším výkonem MEA #3, můžeme předpokládat, že srovnání ostatních teplot a koncentrací dopadne obdobně.

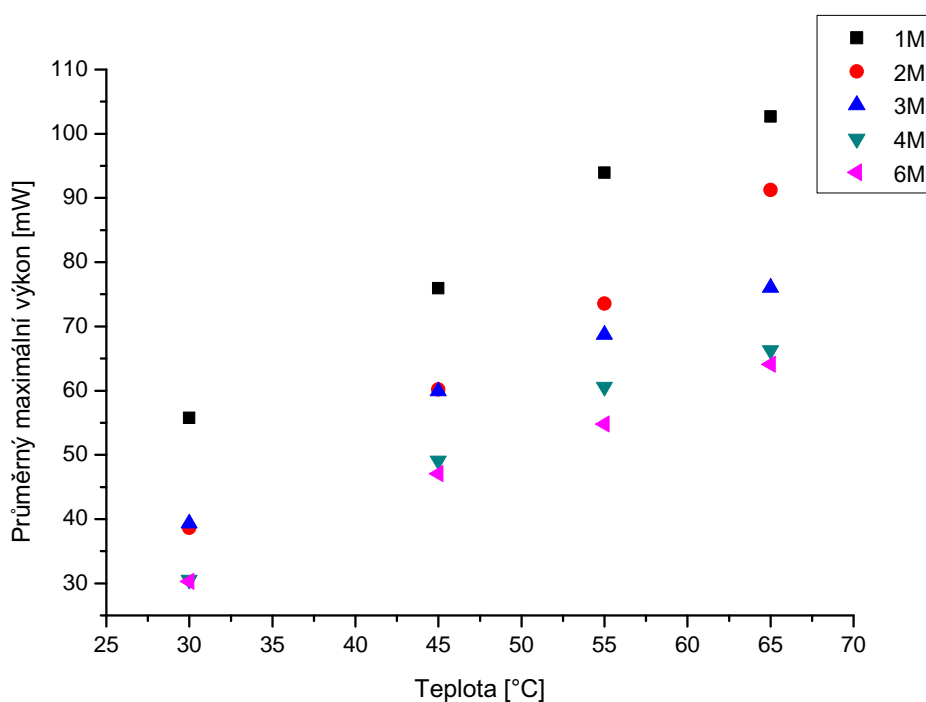
Závěrem této části práce můžeme konstatovat, že náš tenkovrstvový katalyzátor je schopen z 1 mg Pt generovat 15krát větší výkon i proud než komerční katalyzátor.

Tloušťka 44 nm

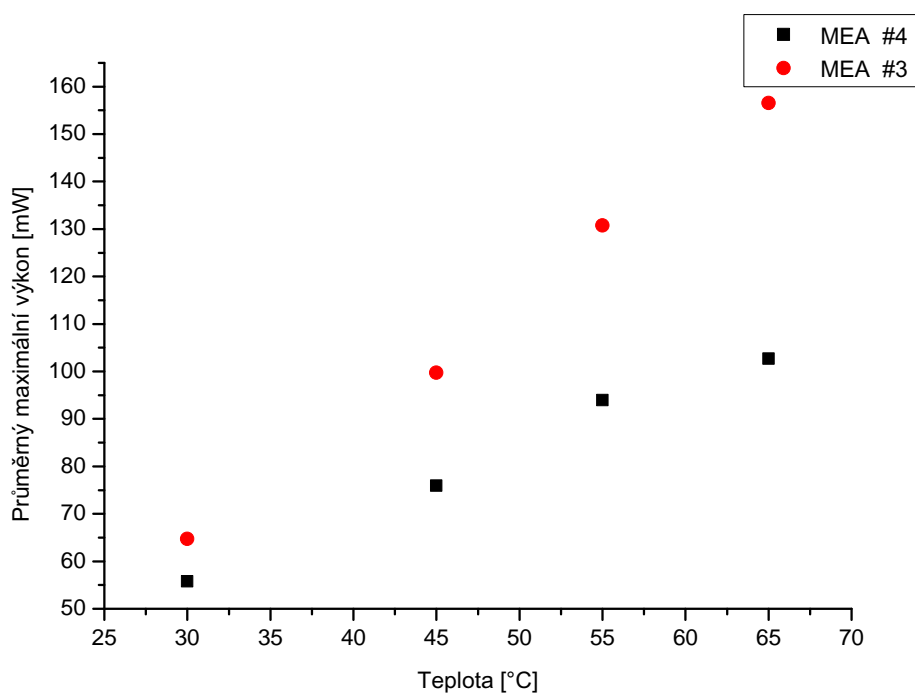
Jako další byla testována naprášená vrstva čisté platiny na GDL tentokrát o tloušťce 44 nm, která obsahuje již „jen“ 22krát méně platiny než komerční katoda. Jako anoda byla v MEA #4 opět použita reference.

Graf 3.9 zobrazuje závislost průměrného maximálního výkonu na teplotě pro jednotlivé koncentrace. Na první pohled jsou výkony MEA #4 a MEA #3 (22 nm Pt na katodě) srovnatelné. Při bližším srovnání je však MEA #3 s nižším obsahem platiny výkonnostně lepší. Na obrázcích 3.10 a 3.11 je pouze porovnání pro 1M a 6M koncentrace, ale MEA #4 dosahuje vyšších výkonů ve všech měřených koncentracích. Jelikož jsou tedy absolutní výkony MEA #4 horší a zároveň obsahuje více platiny, je zřejmé, že i její specifický výkon bude horší. Konkrétně je měrný výkon MEA #4 3,5krát nižší a specifický výkon 6,4krát vyšší než u referenční MEA #1 (porovnávané výkony jsou pro 1M koncentraci a 65 °C)

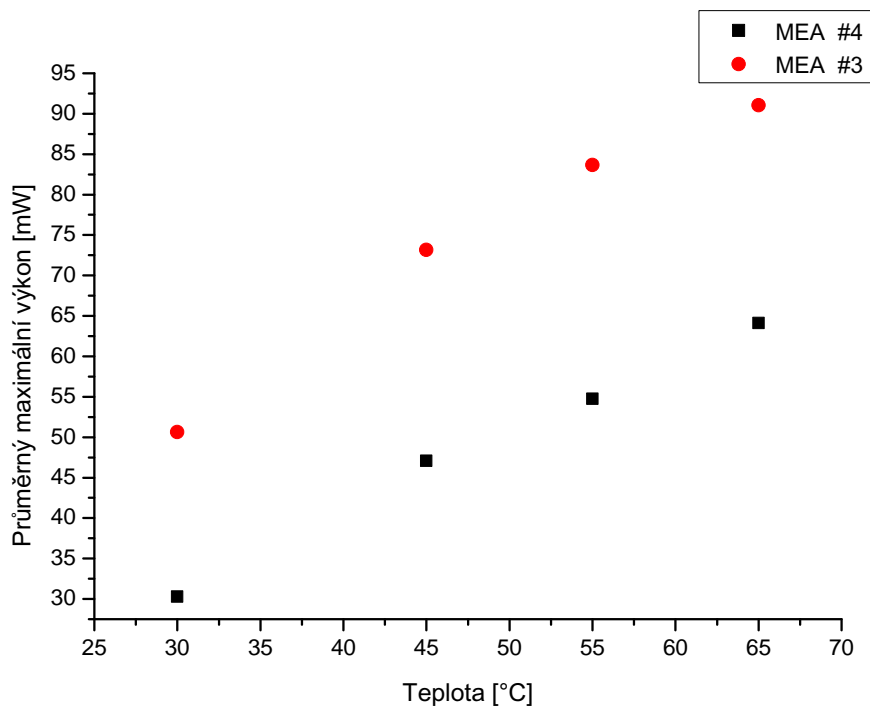
Tloušťka 44 nm čisté platiny pravděpodobně tvoří již příliš tlustou a málo porézní vrstvu, skrz kterou molekula kyslíku špatně difunduje k povrchu. To způsobí, že ačkoli by větší množství platiny naznačovalo lepší výkon palivového článku, nedostatečná pórovitost katalytické vrstvy výkon článku snižuje.



Obrázek 3.9: Průměrný maximální výkon MEA #4 (44 nm Pt na katodě, ref. anoda) v závislosti na teplotě a ohledem na koncentraci



Obrázek 3.10: Srovnání průměrného maximálního výkonu MEA #4 (44 nm Pt na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) při koncentraci 1M

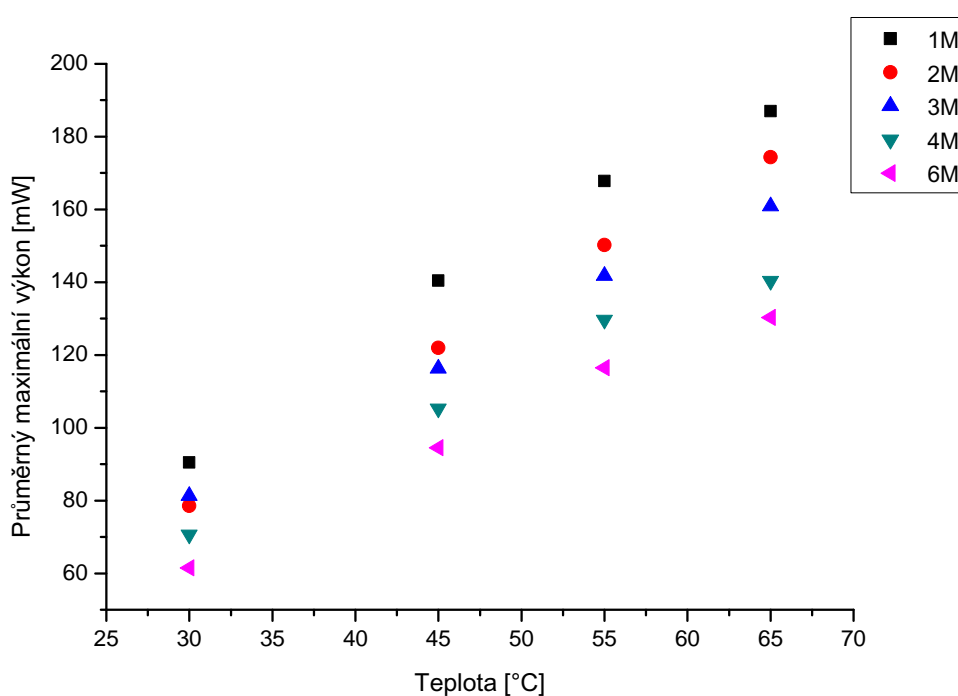


Obrázek 3.11: Srovnání průměrného maximálního výkonu MEA #4 (44 nm Pt na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, referenční anoda) při koncentraci 6M

3.2.2 Naprašovaná katalytická vrstva PtCo

Předešlé tenké vrstvy čisté platiny byly v MEA #5 nahrazeny platinovými vrstvami modifikovanými přidáním kobaltu. Pomocí magnetronového naprašování byla vytvořena 50 nm vrstva PtCo s atomárním poměrem 1:1. Tato vrstva obsahovala $0,08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ platiny, což je 25krát méně než komerční katalyzátor.

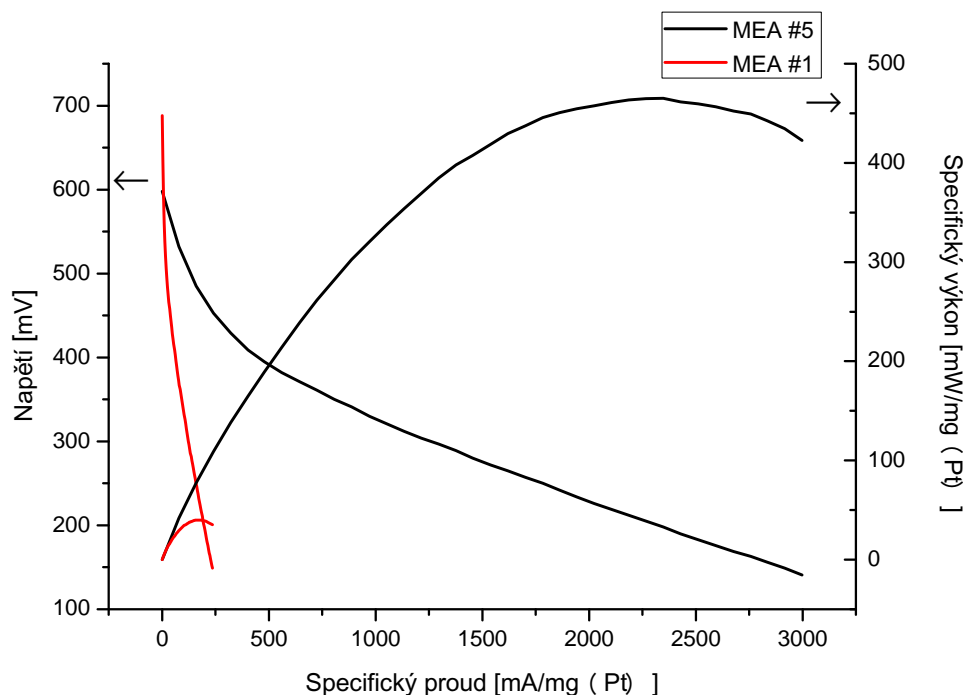
Obrázek 3.12 zobrazuje závislost průměrného maximálního výkonu MEA #5 na teplotě. V tomto uspořádání vidíme, že nejlepších výsledků, stejně jako v případě předchozích prášených vrstev, dosahuje koncentrace 1M, což pro pozdější aplikace není zcela ideální. Na druhé straně lze vidět, že ani u nejvyšší 6M koncentrace metanolu nedošlo k poklesu výkonu a v celém změřeném teplotním rozsahu měla tedy teplota převládající pozitivní efekt. Můžeme tedy předpokládat, že ve vyšších teplotách by bylo možné dosáhnout ještě větších výkonů.



Obrázek 3.12: Průměrný maximální výkon MEA #5 (50 nm PtCo na katodě, ref. anoda) v závislosti na teplotě a ohledem na koncentraci

I v tomto případě můžeme provést srovnání specifického výkonu a proudu mezi MEA #5 a referenční MEA #1. Shodně jako v případě MEA #3 (22 nm Pt) zobrazíme pouze pro představu srovnání 2M při 65 °C (nejlepší výkon MEA #1), které je na obrázku 3.13. Maximální specifický výkon MEA #5 je konkrétně pro vyobrazenou závislost na obrázku 3.13 12krát větší a specifický proud 13krát větší než u MEA #1.

Nás však více zajímá srovnání s naprašovanými platinovými vrstvami (MEA #3 a MEA #4), protože právě o jejich vylepšení jsme se přidáním Co pokoušeli. Obsahem platiny se MEA #5 řadí mezi ně, přičemž tloušťkou (50 nm a 44 nm) a obsahem platiny ($0,08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0,09 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) se téměř shoduje s MEA #4 (44 nm Pt na katodě). Důležité je ale i to, že její maximální (průměrné) výkony



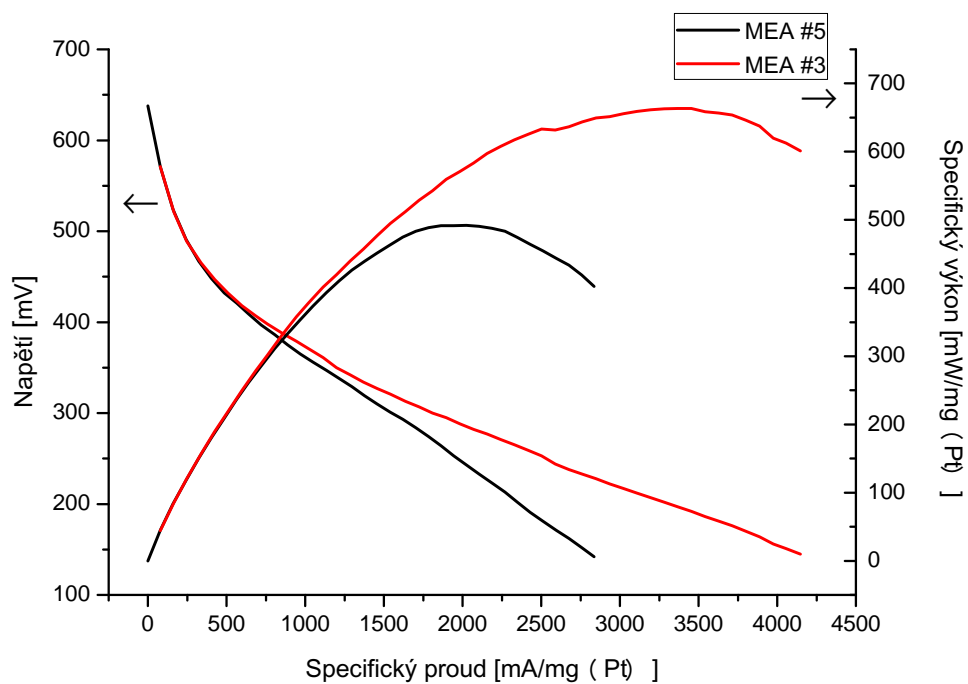
Obrázek 3.13: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #5 (50 nm prášená PtCo na katodě, ref. anoda) a MEA #1 (reference) pro 2M koncentraci metanolu při 65 °C

ze zmíněných MEA jsou nejvyšší (viz tabulka 3.2). To je významné, protože ideální katalyzátor má vysoký jak specifický výkon, určující cenu, tak i měrný výkon určující velikost palivového článku.

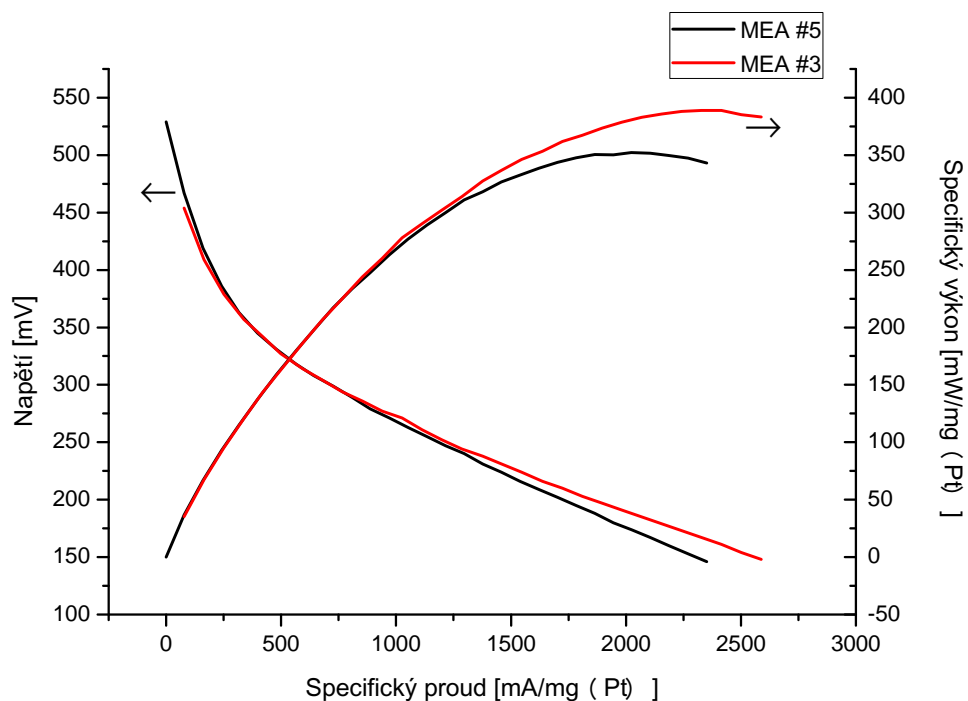
| Označení | Průměrný max. výkon při 65 °C [mW] | | | | |
|----------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 1M | 2M | 3M | 4M | 6M |
| MEA #3 | 157 | 141 | 123 | 114 | 91 |
| MEA #4 | 102 | 91 | 76 | 66 | 64 |
| MEA #5 | 187 | 174 | 161 | 140 | 130 |

Tabulka 3.2: Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #3 až MEA #5

Přidáním kobaltu do platiny jsme vlastnosti katodového katalyzátoru vylepšili — konkrétně pro 1M při 65 je měrný výkon PtCo 1,2krát resp. 1,8 krát vyšší než Pt(22 nm) resp. Pt(44 nm), při přepočtu na specifický výkon získáváme u PtCo 2,1krát vyšší výkon než u 44 nm Pt a 0,7krát nižší než u 22 nm Pt. Při srovnání MEA #5 (PtCo) s MEA #4 (44 nm Pt) je zlepšení tedy zřejmé (došlo k zvýšení jak specifického tak měrného výkonu). Protože porovnáváme vrstvy o téměř stejné tloušťce, můžeme říci, že přidáním kobaltu jsme jednak dokázali snížit podíl platiny a jednak se přimícháním jiného prvku pomohlo rozrušit souvislou vrstvu platiny. Kyslík tak mohl mít lepší přístup k povrchu katalytické vrstvy. V neposlední řadě kobalt zrychluje kinetiku reakce běžící na katodě a brání oxidaci metanolu [10].



Obrázek 3.14: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #5 (50 nm PtCo na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) pro 6M koncentraci metanolu při 65 °C



Obrázek 3.15: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #5 (50 nm PtCo na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) pro 6M koncentraci metanolu při 65 °C

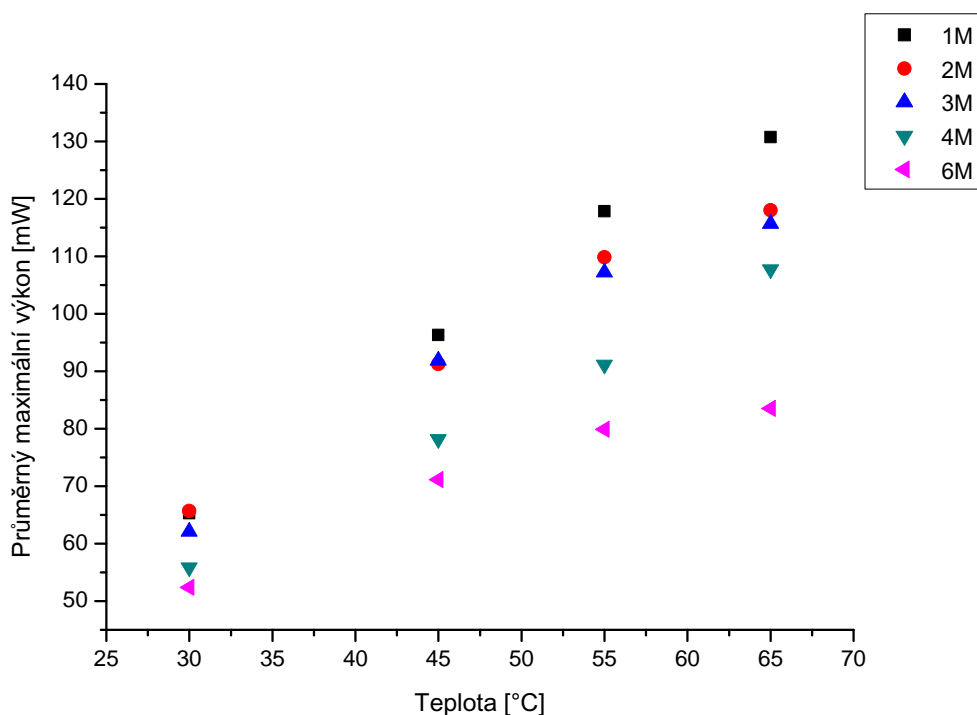
Ohledně MEA #3 (22 nm Pt) je třeba případné vylepšení ještě ověřit. Zvýšení výkonu může být vlivem většího množství platiny. Porovnejme tedy jejich specifické výkony — obrázky 3.14, 3.15.

Ačkoliv je MEA #3 v přepočtu na specifické výkony lepší než MEA #5, nelze si nevšimnout, že zatímco při 1M koncentraci je specifický výkon MEA #3 lepší 1,3krát, u 6M koncentrace je lepší již jen 1,1krát. Rozdíly mezi specifickými výkony a proudy se tedy se vzrůstající koncentrací snižují, což potvrzuje větší odolnost naprašené vrstvy PtCo vůči molekulám metanolu.

Na základě lepších absolutních výkonů, větší odolnosti vůči crossoveru a tedy možnosti lepšího fungování při vyšší koncentraci, hodnotíme MEA #5 jako doposud nejlepší z měřených naprašovaných vrstev.

3.2.3 Naprášená katalytická vrstva PtNi

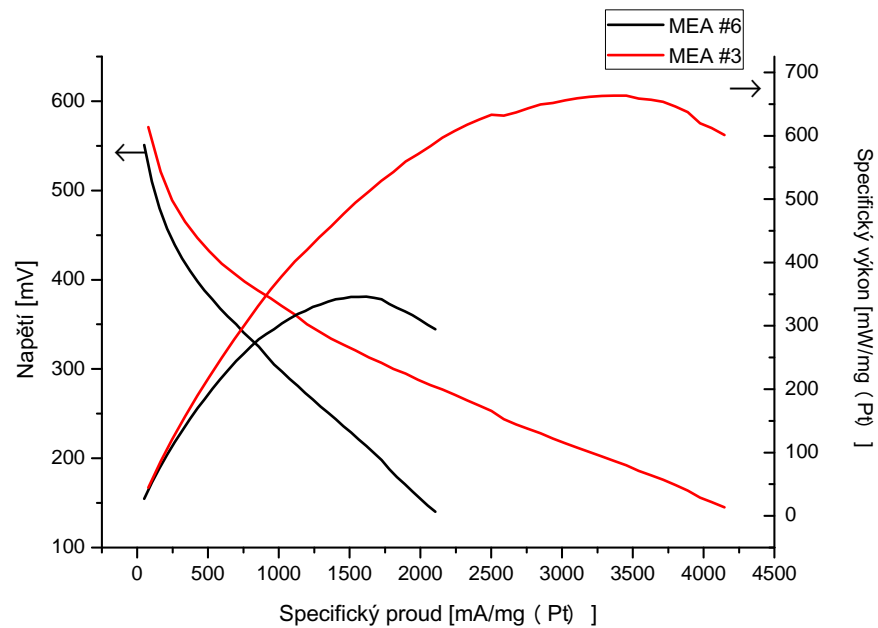
Testována byla i naprášená vrstva platiny s kombinací niklu. MEA #6 tvořila referenční anoda a na pozici katody byla umístěna 50 nm prášená vrstva PtNi opět s atomárním poměrem 1:1. Vrstva obsahovala shodné množství platiny jako MEA #5 (50 nm PtCo na katodě) tedy $0,08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Graf závislosti průměrného maximálního výkonu na teplotě a ohledem na koncentraci lze vidět na obrázku 3.16.



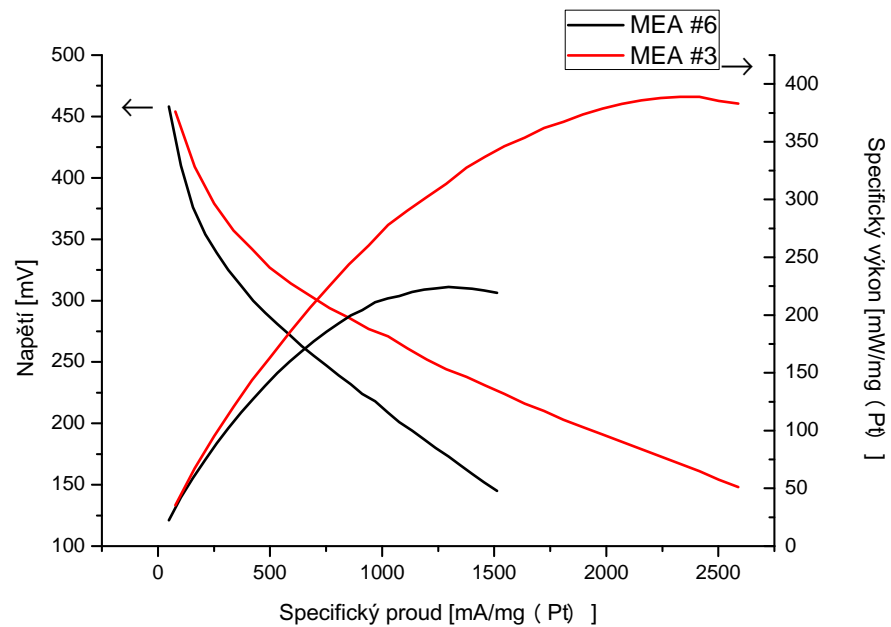
Obrázek 3.16: Průměrný maximální výkon MEA #6 (50 nm PtNi na katodě, ref. anoda) v závislosti na teplotě a ohledem na koncentraci

| Označení | Průměrný max. výkon při 65 °C [mW] | | | | |
|----------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 1M | 2M | 3M | 4M | 6M |
| MEA #3 | 157 | 141 | 123 | 114 | 91 |
| MEA #4 | 102 | 91 | 76 | 66 | 64 |
| MEA #5 | 187 | 174 | 161 | 140 | 130 |
| MEA #6 | 131 | 118 | 116 | 108 | 84 |

Tabulka 3.3: Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #3 až MEA #6



Obrázek 3.17: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #6 (50 nm PtNi na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) pro 1M koncentraci metanolu při 65 °C



Obrázek 3.18: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #6 (50 nm PtNi na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) pro 6M koncentraci metanolu při 65 °C

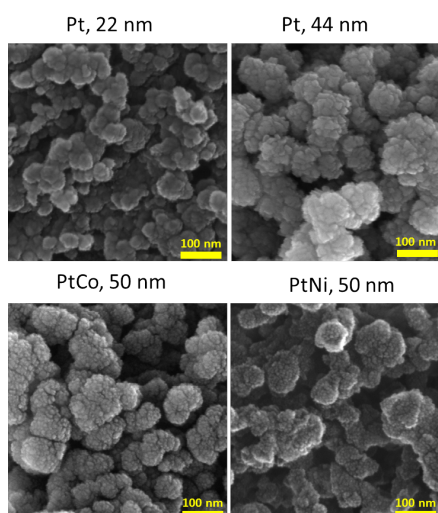
Průměr maximálních výkonů při 65 °C pro jednotlivé koncentrace shrnuje tabulka 3.3. MEA #6 je lepší pouze v porovnání s MEA #4 (44 nm Pt) tedy srovnáváme téměř stejné tloušťky (50 nm a 44 nm) s obdobným obsahem platiny ($0,08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0,09 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Přidáním niklu jsme narušili jednotnou vrstvu platiny, stejně jako tomu bylo při přidání kobaltu, a docílili jsme tak větší pórovitosti vrstvy - to je pravděpodobně důvodem, proč je MEA #6 lepší než MEA #4.

V případě srovnání MEA #6 s MEA #3 (22nm Pt) je opět zbytečné srovnávat specifické výkony, protože MEA #3 obsahuje méně platiny a dosahuje o něco vyšších absolutních výkonů, tudíž i specifické výkony budou vyšší. Zajímavé je však srovnání poklesu výkonu při vyšších koncentracích. Provedeme-li obdobné srovnání, jako jsme učinili u vrstvy PtCo, zjistíme, že zatímco při 1M koncentraci je specifický výkon MEA #3 1,9krát vyšší (než MEA #6), u 6M koncentrace je vyšší již jen 1,7krát. I zde je tedy patrné, že přidáním niklu do platiny, jsme omezili vliv crossoveru při vyšších koncentracích stejně tak, jako tomu bylo v případě vrstvy PtCo. Grafické srovnání specifických výkonů vidíme na obrázcích 3.17 a 3.18.

Jelikož MEA #5 (PtCo) a MEA #6 (PtNi) obsahují shodné množství platiny a jsou stejné tloušťky, můžeme už na základě absolutních výkonů soudit, že kobalt je pro katodu katalytickou vrstvu vhodnější než nikl, neboť dosahuje vyšších výkonů. K volbě PtCo oproti PtNi se přiklánějí i jiné výzkumy katalyzátorů připravených odlišnými technologiemi, kde bylo zjištěno, že PtCo je stabilnější než PtNi (např. [10]).

3.2.4 Morfologie vrstev

Morfologie naprášených vrstev byla studována v rastrovacím elektronovém mikroskopu, snímky z něj lze vidět na obrázku 3.19. Vidíme, že vrstvy jsou velmi porézní (zejména při srovnání s obyčejným GDL viz obrázek 1.2).

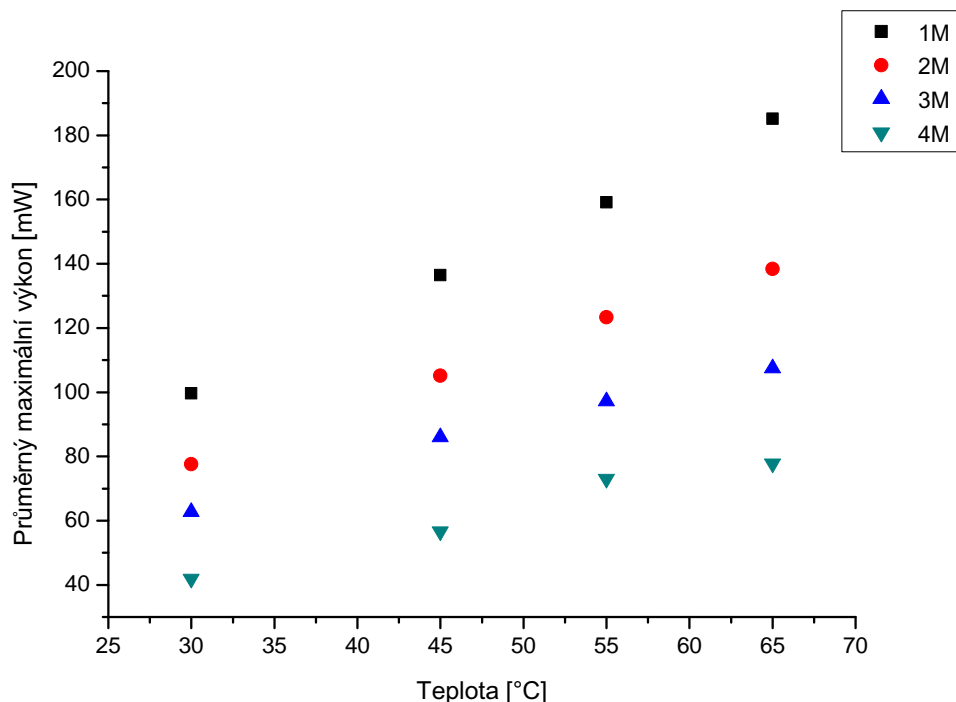


Obrázek 3.19: Srovnání naprášených katalytických vrstev na nanoGDL

3.3 Naprašovaná tenká vrstva na anodě

3.3.1 PtRu

K demonstraci pozitivních účinků přidání Ru do anodové katalytické vrstvy, známých z přípravy běžných standardních katalyzátorů, jsme připravili MEA #7, kde byl použit referenční katodový katalyzátor na katodové i anodové straně. Na obrázku 3.20 je opět závislost průměrného výkonu na teplotě, pro různé koncentrace.

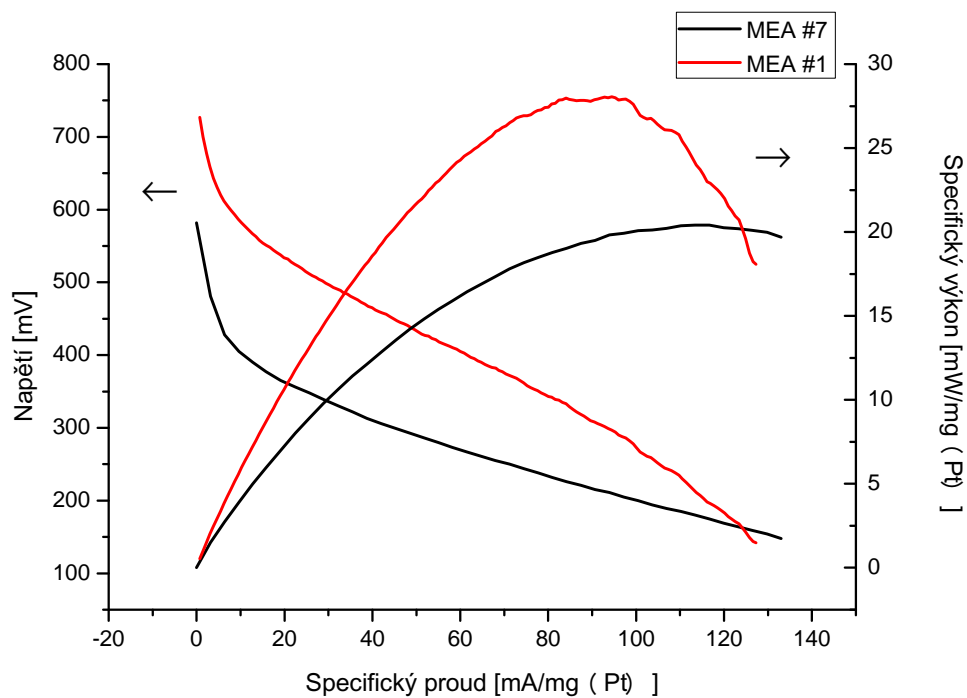


Obrázek 3.20: Průměrný maximální výkon MEA #7 (referenční katoda na katodě i anodě) v závislosti na teplotě

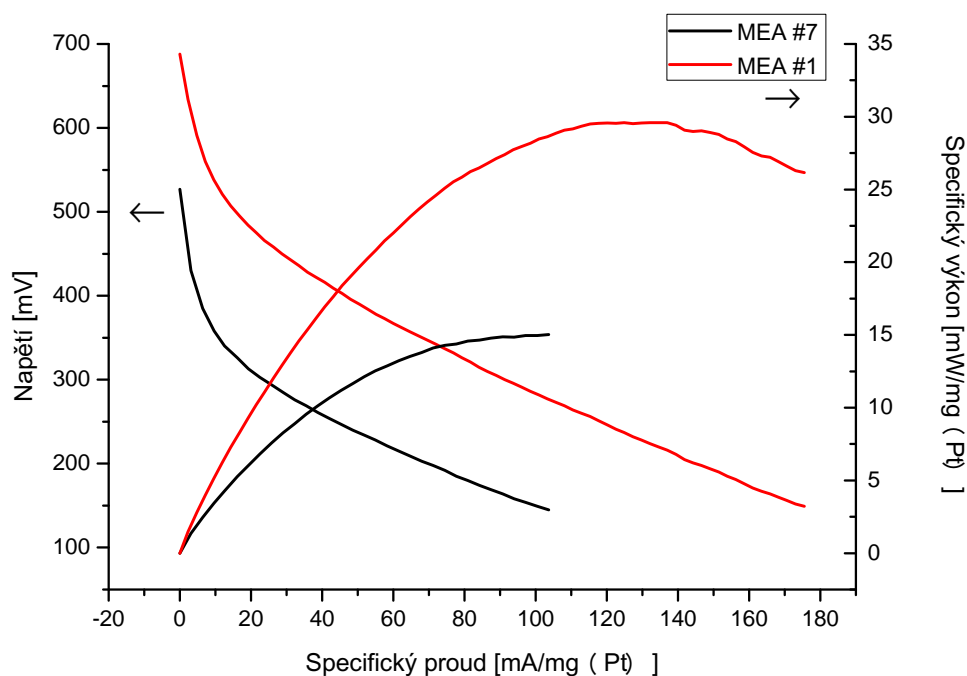
| | Průměrný max. výkon při 65 °C [mW] | | | |
|----------|------------------------------------|-----|-----|-----|
| Označení | 1M | 2M | 3M | 4M |
| MEA #1 | 354 | 375 | 344 | 285 |
| MEA #7 | 185 | 138 | 107 | 78 |

Tabulka 3.4: Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #1 (reference) a MEA #7 (ref. katoda na katodě i anodě)

Lze si povšimnout, že i v tomto uspořádání dosahuje nejlepších výkonů koncentrace 1M (na rozdíl od MEA #1 jejíž optimální koncentrace byla 2M). Při srovnání MEA #7 s MEA #1 — a porovnáním grafů z obrázků 3.1 a 3.20 nebo jednoduše pohledem do tabulky 3.4 je také vidět, že MEA #7 dosahuje menších absolutních výkonů. Jelikož však referenční katoda ($2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) obsahuje méně platiny než referenční anoda ($2,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), k porovnání výkonů použijeme opět přepočítání na specifický výkon.



Obrázek 3.21: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #7 (ref. katoda na katodě i anodě) a MEA #1 (reference) pro 1M koncentraci metanolu při 65 °C



Obrázek 3.22: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #7 (ref. katoda na katodě i anodě) a MEA #1 (reference) pro 2M koncentraci metanolu při 65 °C

Na obrázcích 3.21 a 3.22 jsou srovnání specifických výkonů pro 1M a 2M koncentraci metanolu při 65 °C. Z grafů je dobře patrné, že i při srovnání 1M koncentrace, kdy MEA #7 dosahovala nejvyšších výkonů (3.21 je specifický výkon MEA #1 1,4krát vyšší. Pro koncentraci 2M je rozdíl ještě značnější (viz obrázek 3.22) - specifický výkon MEA #1 je už 2krát vyšší než u MEA #7. Naměřené výsledky, tedy ukazují, že přidání Ru do anodové katalytické vrstvy má pozitivní vliv na výkon článku a má tedy význam připadávat Ru do anodové katalytické vrstvy DMFC i v případě naší technologie naprašovaných tenkých vrstev s malým obsahem Pt.

3.3.2 Naprášená katalytická vrstva PtRu

Vzhledem k výsledkům předešlé podkapitoly, byly naprášeny vrstvy PtRu v atomovém poměru 1:1, jež byly umístěny na anodové straně - katoda zůstala referenční. Vrstvy byly připraveny v tloušťkách 25 nm, 50 nm a 100 nm.

Jak se během měření ukázalo, DMFC dosahuje podstatně horších výsledků, umístíme-li naprašované vrstvy na anodovou stranu, než když zůstane anoda referenční a alternativní naprášená vrstva je umístěna na katodě. V případě 25 nm a 50 nm na palivovém článku nenaběhlo téměř žádné napětí naprázdno (tzv. open voltage). Hodnoty napětí na prázdno shrnuje tabulka 3.5. Jak je vidět, až 100 nm vrstva poskytuje relativně dostatečné napětí — je však nutno přejít k vyšším teplotám.

| Tloušťka [nm] | Napětí na prázdno [mV] | |
|---------------|------------------------|-------|
| | 30 °C | 90 °C |
| 25 | 21 | 280 |
| 50 | 50 | 300 |
| 100 | 125 | 550 |

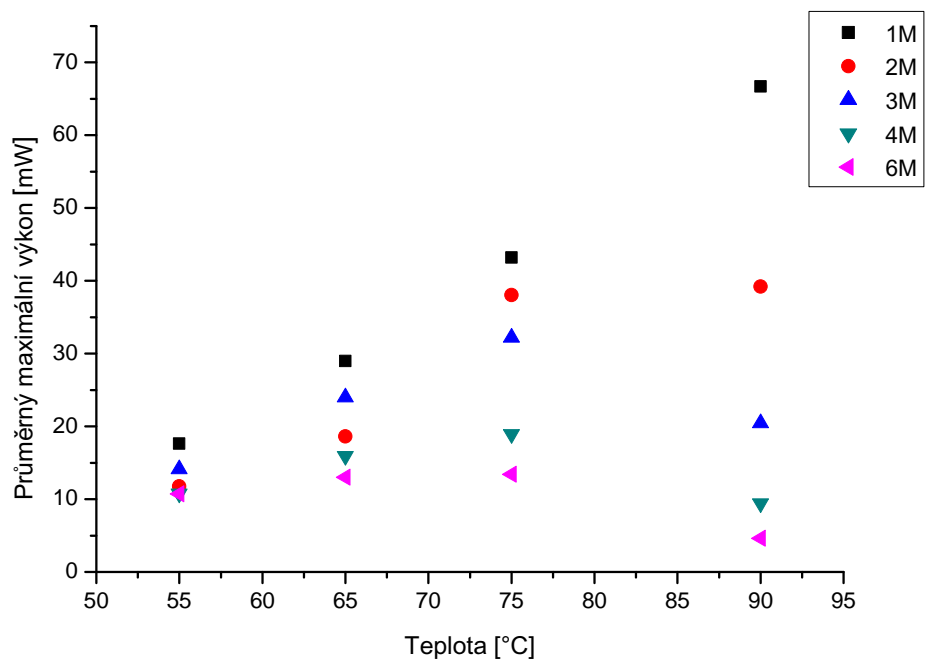
Tabulka 3.5: Napětí na prázdno pro jednotlivé tloušťky PtRu

MEA #8 (100 nm PtRu na anodě, ref. katoda) byla měřena v teplotních bodech : 55 °C, 65 °C, 75 °C, a 90 °C pro různé koncentrace (hodnoty koncentrací zůstaly zachovány shodně s předchozími měřeními). Závislost maximálních průměrných výkonů (počítaných opět typicky alespoň ze tří měření) na teplotě a koncentraci zobrazuje graf 3.23. Vidíme, že i v tomto uspořádání dosahuje nejvyšších výkonů koncentrace 1M. U vyšších koncentrací je již znatelný převládající negativní vliv teploty.

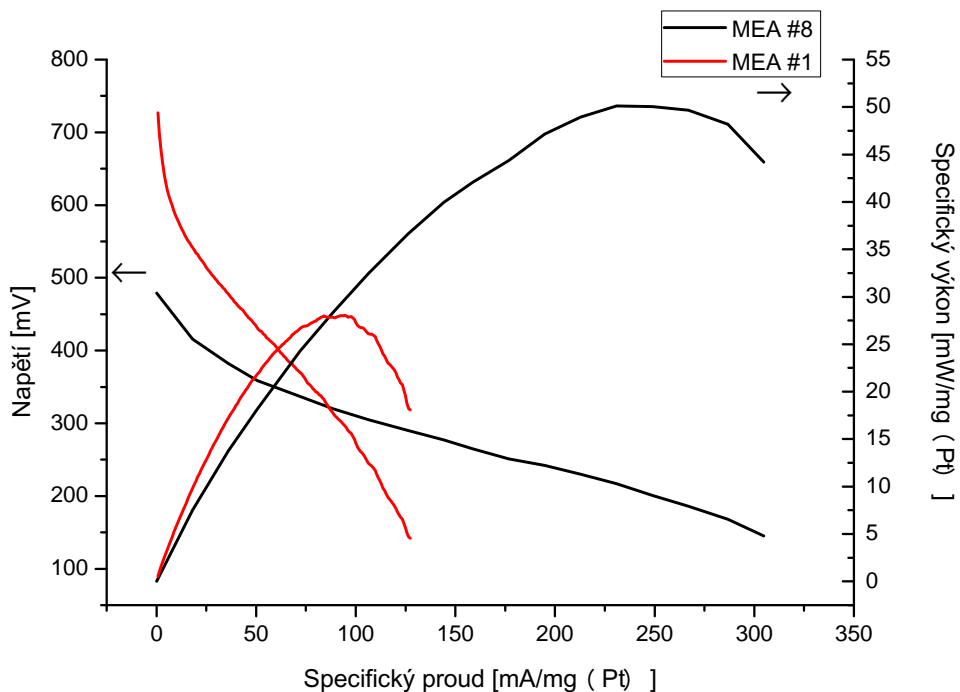
Naprášený katalyzátor MEA #8 jsme porovnali opět s MEA #1 jejíž referenční katalyzátor obsahuje více než 20krát více platiny než naprášená vrstva. Porovnali jsme specifický výkon a proud při koncentracích 1M a 2M (koncentrace jež dosahovaly nejlepších výkonů u jednotlivých MEA) a 6M (nejhorší výkony u jednotlivých MEA) při teplotě 65 °C.

Zmiňované závislosti jsou na obrázcích 3.24, 3.25, 3.26. Opět vidíme, že ačkoliv jsou absolutní výkony MEA #8 (viz tabulka 3.6) podstatně nižší, při přepočtu na specifický výkon se role obrací a vyšších hodnot dosahuje MEA #8.

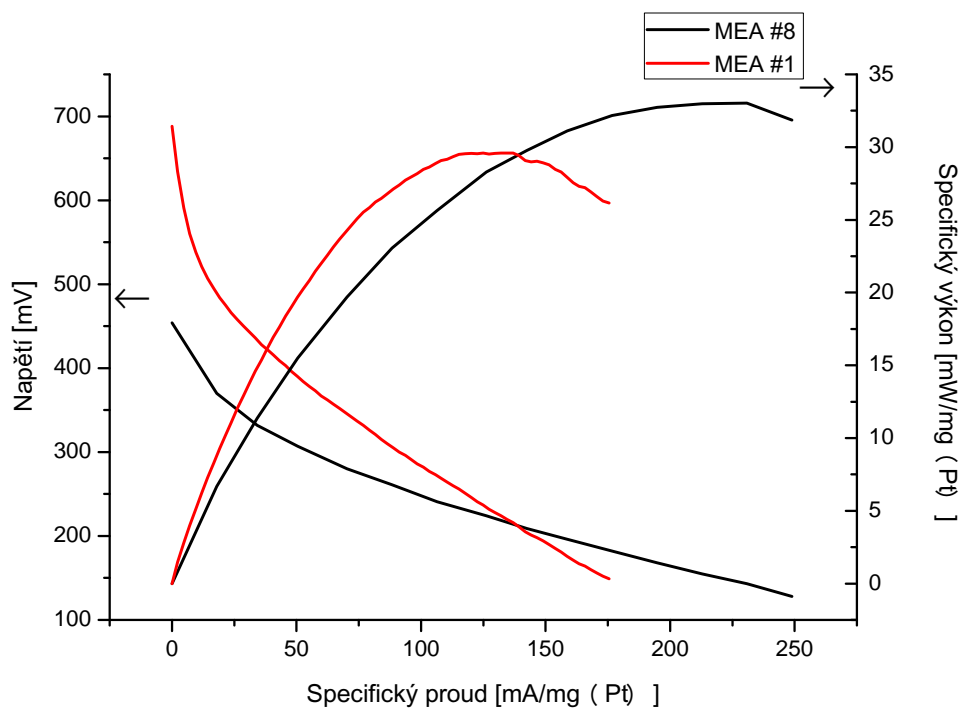
MEA #8 dosahuje pro 1M resp. 2M resp. 6M 1,8krát resp. 0,9krát resp. 1,6krát lepších specifických výkonů než MEA #1.



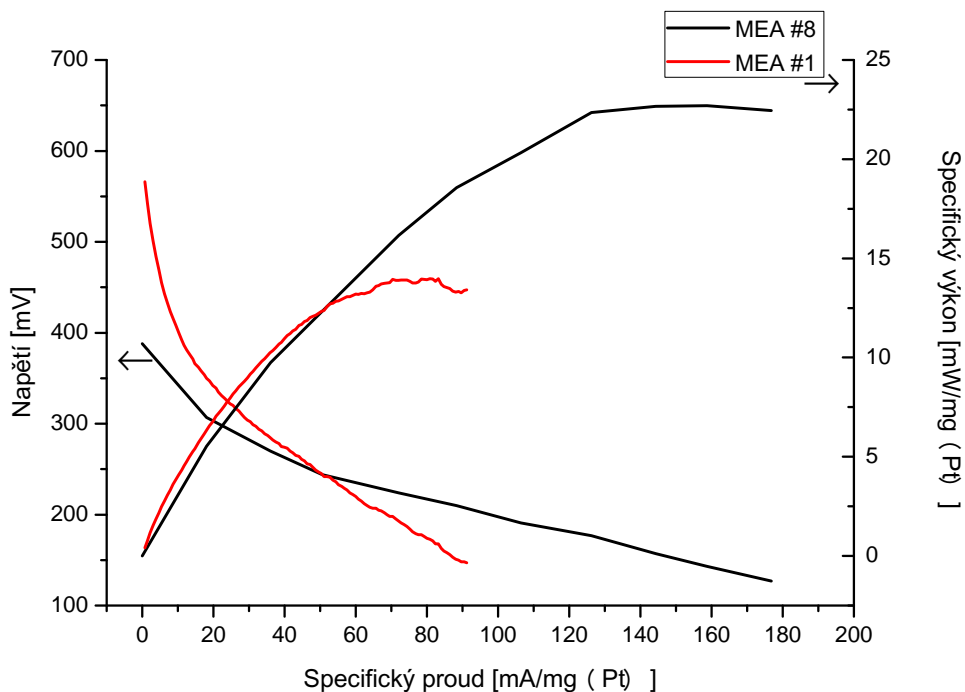
Obrázek 3.23: Průměrný maximální výkon MEA #8 (100 nm PtRu na anodě, referenční katoda) v závislosti na teplotě



Obrázek 3.24: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #8 (100 nm Pt-Ru na anodě, ref. katoda) a MEA #1 (reference) pro 1M koncentraci metanolu při 65 °C



Obrázek 3.25: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #8 (100 nm Pt-Ru na anodě, ref. katoda) a MEA #1 (reference) pro 2M koncentraci metanolu při 65 °C



Obrázek 3.26: Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #8 (100 nm Pt-Ru na anodě, ref. katoda) a MEA #1 (reference) pro 6M koncentraci metanolu při 65 °C

| Označení | Průměrný max. výkon při 65 °C [mW] | | | | |
|----------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 1M | 2M | 3M | 4M | 6M |
| MEA #1 | 354 | 375 | 344 | 285 | 175 |
| MEA #8 | 29 | 19 | 24 | 16 | 13 |

Tabulka 3.6: Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #1 a MEA #8

Zároveň však nesmíme opomínat počáteční problémy s napětím naprázdno a faktem, že MEA #8 při pokojové teplotě nedává prakticky žádný proud, což nás nutí pracovat ve vyšších teplotách. Z těchto důvodů je nutné se problematikou prášených vrstev na anodové straně DMFC do budoucna dále zabývat a celou technologii ještě vylepšit.

Možným odůvodněním, proč prášené anodové vrstvy v DMFC nefungují tak dobře, je podobně jako u katodových vrstev malá porozita. Molekula metanolu je však mnohem větší než molekula kyslíku a problém difuze k povrchu katalytické vrstvy je tak ještě markantnější.

Závěr

Studium přímého metanolového článku, které je předmětem bakalářské práce, bylo prvním uceleným a systematickým měřením DMFC na pracovišti KFPP, které se doposud zabývalo hlavně vodíkovými články. Cílem práce bylo ověřit možnost nahrazení standardních komerčních katalyzátorů tenkovrstvovými katalyzátory nového typu s malým obsahem Pt. Z tohoto důvodu byla práce rozdělena do dvou částí. V první části jsme proměřovali DMFC vyrobené z komerčních materiálů, membrán a katalyzátorů při různých teplotách a koncentracích metanolu. V této části jsme získali závislosti výkonu na provozních parametrech pro různé materiály a tím i nezbytná referenční data pro následné srovnání s články s našimi katalyzátory — kterými jsme se zabývali v druhé části práce.

Na základě referenčních měření s komerčními katalyzátory byla PEM membrána NAFION NR-212 vyhodnocena jako optimální pro použití v DMFC. Dále byly testovány naprášené katodové katalytické vrstvy — ve všech případech dosahovala nejlepších výkonů 1M koncentrace metanolu a nejvyšší měřená teplota 65 °C.

Z testovaných katodových katalyzátorů byla jako nejlepší vyhodnocena 50 nm vrstva PtCo, tato vrstva dosahovala 13krát lepšího specifického výkonu oproti referenci, zatímco její měrný výkon byl pouze 1,9krát menší než u komerčního katalyzátoru. Ve srovnání s ref. katalyzátorem byl navíc u PtCo (stejně jako v případě PtNi) pozorován menší pokles výkonu se vzrůstající koncentrací paliva. Tato skutečnost je důležitým přínosem pro pozdější aplikace článků do praxe. Kvůli snížení hmotnosti bude požadována vysoká aktivita katalyzátoru při vyšších koncentracích paliva.

Anodové katalytické PtRu připravené magnetronovým naprašováním vykazovaly srovnatelný specifický výkon ve srovnání se komerčními referenčními anodami. Během testování těchto naprašovaných anodových vrstev v palivovém článku vyvstala komplikace s nedostatečným napětím na prázdno při pokojových teplotách. MEA s naprášeným anodovým katalyzátorem tedy musela být testována až při vyšších teplotách, aby bylo dosaženo vyššího napětí na prázdno a efektivnějšího pracovního bodu DMFC. Anoda DMFC připravovaná magnetronovým naprašováním musí být dále modifikována a její výzkum není ještě ukončen. Již nyní však bylo s těmito vrstvami dosaženo srovnatelného specifického výkonu ve srovnání s komerční referencí.

Podářilo se tedy podstatným způsobem snížit podíl platiny na katodové straně (PtCo obsahuje 25krát méně platiny než reference) a zredukovat pokles výkonu při vyšších koncentracích. Anodové naprášené vrstvy zatím nefungují v DMFC zcela uspokojivě.

Závěrem lze konstatovat, že naprašované katalyzátory s malým obsahem Pt, jak z čisté Pt tak i ve slitině s Co nebo Ni, představují perspektivní cestu ke snížení obsahu Pt v DMFC, především na katodě. Zároveň bylo ale ukázáno, že použití těchto katalyzátorů podléhá jiným mechanismům, než je tomu ve vodíkových článcích, což platí především o anodě, kde je použito kapalné palivo. Práce přinesla nové důležité poznatky a zároveň její výsledky budou základem pro další pokračování výzkumu alternativních katalyzátorů pro metanolové palivové články. Tomuto výzkumu bych se proto ráda nadále věnovala i formou práce diplomové.

Seznam použité literatury

- [1] HOOGER, Gregor (ed.). Fuel cell technology handbook. CRC press, 2014
- [2] KAMARUDIN, SK; ACHMAD, F.; DAUD, WRW. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34.16: 6902-6916.
- [3] LARMINIE, James; DICKS, Andrew; MCDONALD, Maurice S. *Fuel cell systems explained*. New York: Wiley, 2003.
- [4] STAUFFER, D. B.; ENGLEMAN, R. R.; KLETT, M. G. Fuel cell handbook. 1998.
- [5] ZHAO, T. S., et al. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. *Progress in energy and Combustion Science*, 2009, 35.3: 275-292.
- [6] DELUCA N.W.: *Nafion Blend Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell*, Drexel University, 2006.
- [7] NEBURCHILOV, Vladimir, et al. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007, 169.2: 221-238.
- [8] LIU, Hansan, et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2006, 155.2: 95-110.
- [9] WASMUS, S.; KÜVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 461.1: 14-31.
- [10] ANTOLINI, Ermete; SALGADO, Jose RC; GONZALEZ, Ernesto R. The stability of Pt–M (M= first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: a literature review and tests on a Pt–Co catalyst. *Journal of Power Sources*, 2006, 160.2: 957-968.
- [11] SCHMIDTOVÁ, Tereza. *Magnetronové naprašování* [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/magnetronove-naprasovani>
- [12] GE, Jiabin; LIU, Hongtan. Experimental studies of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2005, 142.1: 56-69.
- [13] NARAYANAN, S. R., et al. Recent advances in PEM liquid-feed direct methanol fuel cells. In: *Battery Conference on Applications and Advances, 1996., Eleventh Annual*. IEEE, 1996. p. 113-122.

Seznam obrázků

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Princip funkce DMFC ([5]) | 3 |
| 1.2 | Zobrazení GDL v rastrovacím elektronovém mikroskopu | 4 |
| 1.3 | Chemický vzorec NAFIONU ([6]) | 5 |
| 2.1 | Obecná VA Charakteristika [4] | 7 |
| 2.2 | Struktura nanoGDL (vlevo) a Pt naprášená na nanoGDL (vpravo) | 9 |
| 2.3 | Zakládání cely: spodní deska s katodovým katalyzátorem | 9 |
| 2.4 | „Sendvič“ | 9 |
| 2.5 | Cela palivového článku | 10 |
| 2.6 | Schéma aparatury | 10 |
| 3.1 | VA charakteristiky MEA #1 v závislosti na teplotě (1M) | 13 |
| 3.2 | VA charakteristiky MEA #1 v závislosti na koncentraci (55°C) | 14 |
| 3.3 | Průměrný maximální výkon MEA #1 (ref. katalyzátory a membrána NAFION NR-212) v závislosti na teplotě | 15 |
| 3.4 | Průměrný maximální výkon MEA #2 (ref. katalyzátory a membrána NAFION N117) v závislosti na teplotě | 16 |
| 3.5 | Srovnání průměrného maximálního výkonu MEA #1 (referenční katalyzátory a membrána NAFION NR-212) a MEA #2 (referenční katalyzátory a membrána NAFION N117) při koncentraci 1M | 17 |
| 3.6 | Srovnání průměrného maximálního výkonu MEA #1 (referenční katalyzátory a membrána NAFION NR-212) a MEA #2 (referenční katalyzátory a membrána NAFION N117) při koncentraci 6M | 17 |
| 3.7 | Průměrný maximální výkon MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) v závislosti na teplotě | 18 |
| 3.8 | Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) a MEA #1 (reference) pro 2M koncentraci metanolu při 65 °C | 19 |
| 3.9 | Průměrný maximální výkon MEA #4 (44 nm Pt na katodě, ref. anoda) v závislosti na teplotě a ohledem na koncentraci | 20 |
| 3.10 | Srovnání průměrného maximálního výkonu MEA #4 (44 nm Pt na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) při koncentraci 1M | 21 |
| 3.11 | Srovnání průměrného maximálního výkonu MEA #4 (44 nm Pt na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, referenční anoda) při koncentraci 6M | 21 |
| 3.12 | Průměrný maximální výkon MEA #5 (50 nm PtCo na katodě, ref. anoda) v závislosti na teplotě a ohledem na koncentraci | 22 |
| 3.13 | Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #5 (50 nm prášená PtCo na katodě, ref. anoda) a MEA #1 (reference) pro 2M koncentraci metanolu při 65 °C | 23 |
| 3.14 | Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #5 (50 nm PtCo na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) pro 6M koncentraci metanolu při 65 °C | 24 |

| | |
|--|----|
| 3.15 Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #5 (50 nm PtCo na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) pro 6M koncentraci metanolu při 65 °C | 24 |
| 3.16 Průměrný maximální výkon MEA #6 (50 nm PtNi na katodě, ref. anoda) v závislosti na teplotě a ohledem na koncentraci | 26 |
| 3.17 Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #6 (50 nm PtNi na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) pro 1M koncentraci metanolu při 65 °C | 27 |
| 3.18 Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #6 (50 nm PtNi na katodě, ref. anoda) a MEA #3 (22 nm Pt na katodě, ref. anoda) pro 6M koncentraci metanolu při 65 °C | 27 |
| 3.19 Srovnání naprášených katalytických vrstev na nanoGDL | 28 |
| 3.20 Průměrný maximální výkon MEA #7 (referenční katoda na katodě i anodě) v závislosti na teplotě | 29 |
| 3.21 Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #7 (ref. katoda na katodě i anodě) a MEA #1 (reference) pro 1M koncentraci metanolu při 65 °C | 30 |
| 3.22 Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #7 (ref. katoda na katodě i anodě) a MEA #1 (reference) pro 2M koncentraci metanolu při 65 °C | 30 |
| 3.23 Průměrný maximální výkon MEA #8 (100 nm PtRu na anodě, referenční katoda) v závislosti na teplotě | 32 |
| 3.24 Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #8 (100 nm PtRu na anodě, ref. katoda) a MEA #1 (reference) pro 1M koncentraci metanolu při 65 °C | 32 |
| 3.25 Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #8 (100 nm PtRu na anodě, ref. katoda) a MEA #1 (reference) pro 2M koncentraci metanolu při 65 °C | 33 |
| 3.26 Srovnání specifického výkonu a proudu MEA #8 (100 nm PtRu na anodě, ref. katoda) a MEA #1 (reference) pro 6M koncentraci metanolu při 65 °C | 33 |

Seznam tabulek

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | komponenty jednotlivých MEA | 11 |
| 2.2 | Parametry katalyzátorů | 12 |
| 3.1 | Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #1 a MEA #3 | 19 |
| 3.2 | Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #3 až MEA #5 | 23 |
| 3.3 | Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #3 až MEA #6 | 26 |
| 3.4 | Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #1 (reference) a MEA #7 (ref. katoda na katodě i anodě) | 29 |
| 3.5 | Napětí na prázdno pro jednotlivé tloušťky PtRu | 31 |
| 3.6 | Shrnutí průměrných maximálních výkonů při 65 °C pro MEA #1 a MEA #8 | 34 |

Seznam použitých zkratek

DMFC — **D**irect **M**ethanol **F**uel **C**ell

PEMFC — **P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell

PEM — **P**roton **E**xchange **M**embrane

DL — **D**iffusion **L**ayer

CL — **C**atalyst **L**ayer

GDL — **G**as **D**iffusion **L**ayer

EW — **E**quivalent **W**eight

VA — **V**olt-**A**mpéro**v**á

SP — **S**pecific **P**ower

PD — **P**ower **D**ensity

MEA — **M**embrane **E**lectrode **A**ssembly