



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Martin Orság

Svíčkové saze jako nosič katalyzátorů pro palivové články s polymerní membránou

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.
Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2021

Rád bych poděkoval všem pedagogům, kteří mi pomáhali budovat znalosti obecné fyziky i spolužákům, kteří studiem kráčeli po mém boku, jakož i rodičům, kteří mě psychicky podporovali. Zvláště bych chtěl poděkovat vedoucímu práce Mgr. Ivanu Khalakhanovi, Ph.D. za nekonečnou trpělivost, za užitečné rady i cenné připomínky. Také bych chtěl poděkovat Mgr. Xianxian Xie za obětavou spolupráci v laboratoři a prof. Mgr. Ivě Matolínové, Dr. za podnětné připomínky.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval 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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 26. 5. 2021

podpis

Martin Orság

Název práce: Svíčkové saze jako nosič katalyzátorů pro palivové články s polymerní membránou

Autor: Martin Orság

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Spalování fosilních paliv k pohonu dopravních prostředků způsobuje emise oxidu uhličitého a v důsledku globální oteplování, které způsobuje tání ledovců, vymírání živočišných druhů a další negativními důsledky. Jedinou cestou k omezení emisí oxidu uhličitého je přechod k bezemisním zdrojům energie, jakými jsou například palivové články. Slibným typem palivových článků jsou vodíkové palivové články s polymerní membránou (PEMFC). Jednou z hlavních překážek jejich masivnímu komerčnímu využití je vysoká cena a nízká životnost sestav katalyzátor/nosič. Tato práce se zaměřuje na možnost využití svíčkových sazí (CS) jakožto efektivního a cenově dostupného nosiče katalyzátoru a porovnává výkonové charakteristiky palivového článku využívajícího svíčkové saze s palivovým článkem, který využívá komerční nosič katalyzátoru. Výsledky ukazují, že sestavy Pt/CS se vyznačují srovnatelnými nebo dokonce vyššími výkonovými hustotami oproti sestavám Pt / komerční nosič katalyzátoru, což ze svíčkových sazí dělá slibný typ nosiče katalyzátoru pro PEMFC.

Klíčová slova: svíčkové saze, PEMFC, nosič katalyzátorů

Title: Candle soot as a support for proton exchange membrane fuel cell catalysts

Author: Martin Orság

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Burning of fossil fuels to power vehicles causes emissions of carbon dioxide and in consequence the global warming which, in turn, causes melting of glaciers, extinction of species and various other negative consequences. The only way to decrease the harmful emissions is a transition to emission-free energy sources such as fuel cells. A promising type of such fuel cells are hydrogen fueled proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). One of the main obstacles hindering their widespread commercialization is the production cost and poor durability of catalyst/support assemblies. The present thesis focuses on the possibility to use candle soot (CS) as an efficient and low-cost catalyst support and compares the power characteristics of the fuel cell utilising the candle soot support with the one utilizing a commercial catalyst support. The results show that Pt/CS assemblies exhibit comparable or even better power densities than Pt / commercial catalyst support, which makes candle soot a promising type of the support for PEMFCs catalyst.

Keywords: candle soot, PEMFC, support for catalysts

Obsah

Úvod	1
1 Teoretická část	2
1.1 Palivové články	2
1.1.1 Princip palivových článků	2
1.1.2 Nosiče katalyzátorů v palivových člancích	5
1.2 Svíčkové saze	6
2 Experimentální metody	8
2.1 Magnetronové naprašování	8
2.2 Řádkovací elektronový mikroskop	10
2.3 Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie	13
2.4 Fotoelektronová spektroskopie rentgenového záření	14
2.5 Měření výkonových charakteristik palivových článků	15
3 Výsledky	18
3.1 Příprava vzorků	18
3.1.1 GDL	18
3.1.2 GDL s komerčním nosičem katalyzátoru	18
3.1.3 GDL se svíčkovými sazemi	18
3.2 Analýza vzorků na SEM, EDX a XPS	20
3.2.1 GDL	20
3.2.2 GDL s komerčním nosičem katalyzátoru	21
3.2.3 GDL se svíčkovými sazemi	24
3.3 Sestavení palivových článků	29
3.4 Měření a zpracování výkonových charakteristik palivových článků	30
Diskuse	33
Závěr	34
Seznam použité literatury	35

Seznam grafů.....	38
Seznam obrázků	39
Seznam tabulek	41
Seznam použitých zkratk.....	42

Úvod

Při spalování fosilních paliv vzniká oxid uhličitý, který přispívá ke globálnímu oteplování. Globální oteplování může způsobit tání ledovců, stoupání hladiny moří, změny rozložení srážek, vymírání živočišných druhů a šíření některých nemocí [1]. Zmírnění globálního oteplování přechodem k bezemisní ekonomice do roku 2050 je cílem Zelené dohody pro Evropu, která je součástí politiky Evropské unie [2]. Vodíkové palivové články s polymerní membránou (PEMFC) jsou vhodnou volbou, jak daného cíle dosáhnout, díky jejich ekologické udržitelnosti, efektivitě a nízkým provozním teplotám. Mohou sloužit k pohonu dopravních prostředků, jako zdroj energie pro přenosnou elektroniku i jako záložní zdroj energie v případě blackoutu. Palivové články jsou tiché a mají oproti spalovacím motorům méně pohyblivých částí a větší účinnost [3]. Technologie palivových článků již byla úspěšně realizována ve vozech Toyota Mirai [4].

Při provozu vodíkových palivových článků vzniká pouze čistá voda a teplo. PEMFC potřebují k navození reakce vodíku s kyslíkem katalyzátor, přičemž obvykle se používá drahá platina. Ke zvětšení reakční plochy je platina deponována na nosič katalyzátoru, který má velký povrch. Jako nosič katalyzátoru se obvykle používají uhlíkové nanočástice [5].

Tato práce si klade za cíl prozkoumat možnosti nahrazení komerčního nosiče katalyzátoru svíčkovými sazemi (*candle soot*, CS), které je možné oproti komerčním nanočásticím připravit levněji a snadněji. Práce porovnává charakteristiky článku se svíčkovými sazemi jako nosičem katalyzátoru s článkem, pro který byl použit komerční nosič katalyzátoru. Díky jednoduché a rychlé přípravě, vysokému poměru povrchu k objemu a dobré vodivosti jsou svíčkové saze slibným typem nosiče katalyzátoru pro PEMFC.

1 Teoretická část

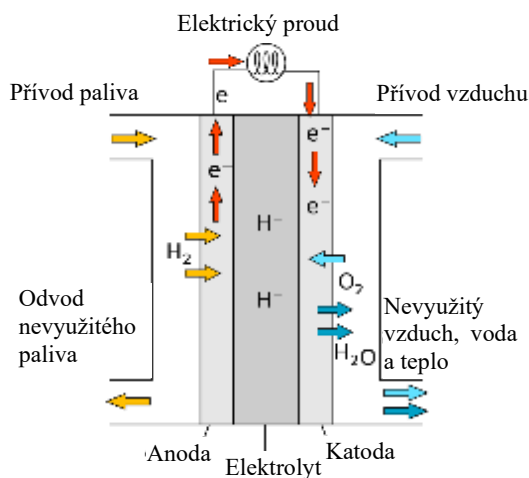
1.1 Palivové články

1.1.1 Princip palivových článků

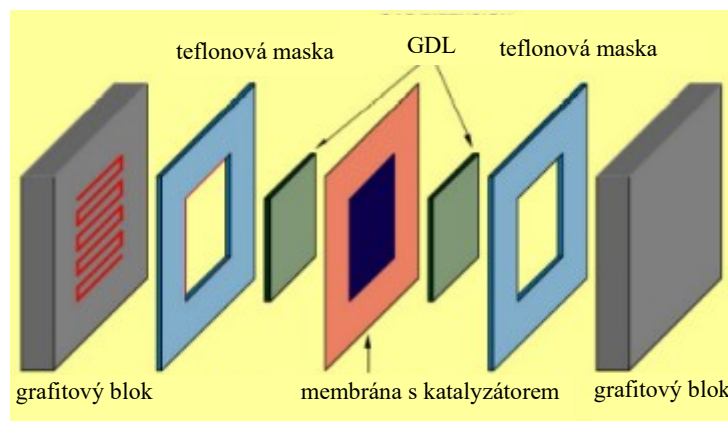
Palivový článek s polymerní membránou je zařízení, které slouží k výrobě elektrické energie slučováním vodíku a kyslíku podle rovnice [6]:



Princip PEMFC je znázorněn na obr. 1. Na jednu stranu palivového článku přiveden vodík (anoda) a na druhou kyslík nebo vzduch (katoda). Palivový článek je z obou stran obklopen grafitovými bloky (viz obr. 2), ve kterých jsou drážky, kterými mohou proudit plyny. Geometrické uspořádání drážek je zvoleno tak, aby byla délka dráhy plynu drážkou co největší. Drážka má tvar připomínající obdélníkovou vlnu. Z drážky mohou plyny vstupovat do plynově difúzní vrstvy (*gas diffusion layer*, GDL). Na vnitřní straně této vrstvy je nosič katalyzátoru, na kterém je obvykle nanesen katalyzátor [6].



Obrázek 1: Schéma palivového článku s polymerní membránou. Převzato z [7].



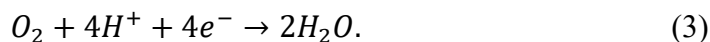
Obrázek 2: Složení PEMFC. Zde je katalyzátor vyznačen na polymerní membráně, ten ovšem může být i na GDL. Převzato z [6].

GDL slouží jako mechanická podpora katalyzátoru, k vedení elektrického proudu, umožňuje průchod plynů a odvádí vodu z článku. Vyrábí se z uhlíkových vláken pokrytých hydrofobním materiálem, např. polytetrafluorethylenem (známým pod názvem teflon). Hydrofobní materiál zabraňuje zaplavení GDL vodou, které by jinak znemožnilo proudění plynů ke katalyzátoru [6].

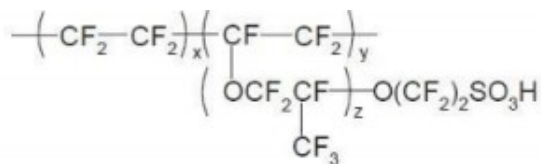
Na anodě vodíkového palivového článku probíhá protonizace vodíku [6]:



Na katodě probíhá reakce redukce kyslíku [6]:



Katodu a anodu odděluje polymerní membrána, která je vodivá pro protony, ale nikoliv pro elektrony. Zatímco protony tečou skrze membránu, elektrony vlivem napěťového rozdílu mezi elektrodami putují z anody ke katodě elektrickým obvodem, čímž vytváří požadovaný proud. Proudění protonů napříč membránou se realizuje skrze iontové skupiny v polymeru. Používá se polymer kyseliny perfluorsulfonové (chemický vzorec na obr. 3), který se vyznačuje se velkou chemickou a teplotní stabilitou [6]. Protonovou vodivost zajišťuje sulfonová skupina SO_3H , kde se proton může pohybovat membránou díky silné kyselosti sulfonové kyseliny. Jedná se o kationtovou vodivost [8].



$$x = 6-10, y = z = 1$$

Obrázek 3: Struktura polymeru kyseliny perfluorsulfonové. Převzato z [8].

Výhodou palivových článků s polymerní membránou je, že mohou pracovat při relativně nízké teplotě 60 až 80 °C. Díky nízké provozní teplotě je možný rychlý start palivového článku [6].

Maximální možná účinnost palivového článku je dána poměrem rozdílů Gibbsovy energie a entalpie [6]:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \approx 0,83. \quad (4)$$

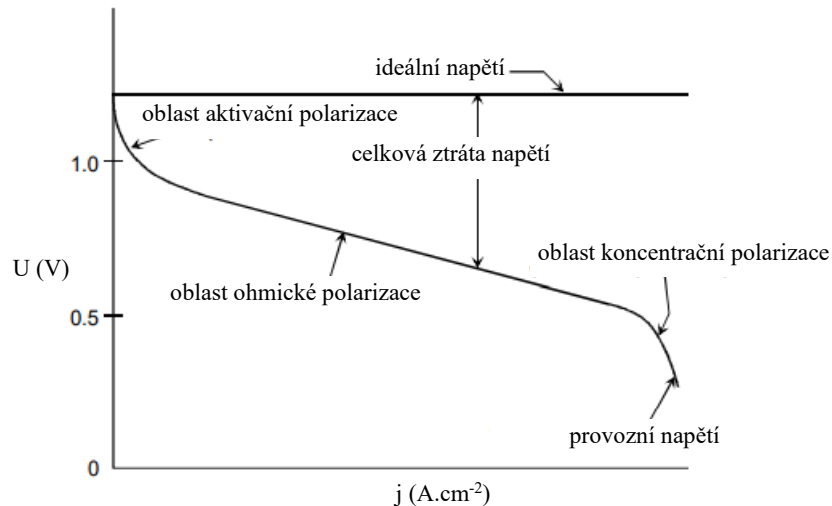
Maximální teoreticky dosažitelná účinnost palivového článku pracujícího při teplotě 80 °C je tedy mnohem vyšší než například maximální teoreticky dosažitelná účinnost tepelného stroje pracujícího mezi lázněmi o teplotách $T_1 = 353 \text{ K}$ a $T_2 = 293 \text{ K}$ [9]:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \approx 0,17. \quad (5)$$

Palivové články lze popsat pomocí jejich výkonové charakteristiky (viz obr. 4). Se vzrůstajícím proudem klesá napětí palivového článku. Napětí při malých proudech se vzrůstajícím proudem rychle klesá v důsledku aktivační polarizace. Při dalším zvyšování proudu se pokles napětí zpomalí, dominují ohmické ztráty. Při vysokých proudech napětí opět rychle klesá vlivem koncentrační polarizace [10]. Pro výkonovou hustotu palivového článku (výkon na jednotku plochy) pak platí:

$$p = Uj, \quad (6)$$

kde U značí napětí a j proudovou hustotu. Výkon při nízkých proudových hustotách roste s rostoucí proudovou hustotou, při dalším zvyšování proudové hustoty pak dosahuje svého maxima. Je žádoucí, aby palivový článek dodával vysoký výkon, nicméně nižší napětí při vysokých proudových hustotách znamená nižší účinnost, která je přímo úměrná napětí [6].



Obrázek 4: Typická výkonová charakteristika palivového článku. Převzato z [10].

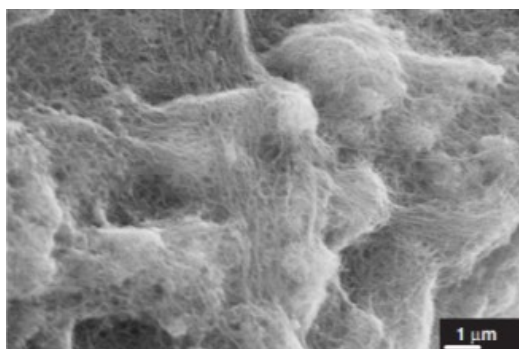
1.1.2 Nosiče katalyzátorů v palivových člancích

Nejčastěji je jako nosič katalyzátoru pro PEMFC používána uhlíková čern, kterou je možné získat pyrolýzou různých materiálů obsahujících uhlík. Výsledkem je vznik sférických uhlíkových částic o průměru od 10 do 400 nm [5]. Primární částice se mohou spojovat, čímž vznikají agregáty různé velikosti. Tvoří se vlákna a mezery mezi nimi, čímž klesá hustota částic. Pro uhlíkovou čern je typický povrch 10 až 1500 $m^2 \cdot g^{-1}$ [5]. Mezi nejpoužívanější typy patří acetylenová čern, Vulcan XC-72 a Ketjenblack [5].

Jako nosič katalyzátoru mohou být použity uhlíkové nanotrubičky (viz obr. 5). Uhlíkové nanotrubičky jsou široké do 100 nm, jedná se tedy o druh nanomateriálu [5]. Na rozdíl od uhlíkových vláken obsahují dutinu. Uhlíkové nanotrubičky mohou být jedностěnné i víceštěnné. Jedностěnné nanotrubičky se skládají ze srolované vrstvy grafenu uzavřené uhlíkovými polokoulemi. Vícestěnné nanotrubičky se skládají z několika jedностěnných nanotrubic v sobě [5]. Délky uhlíkových nanotrubic se mohou pohybovat od několika nanometrů do 55 cm [11]. Vlivem vysoké povrchové energie se uhlíkové nanotrubičky často vyskytují ve skupinách. Uhlíkové nanotrubičky je možné vytvořit obloukovým výbojem pomocí vypařování grafitu [5].

První použití uhlíkových nanotrubic jako nosiče katalyzátorů se datuje k roku 1994 [5]. Výhodou uhlíkových nanotrubic jako nosiče katalyzátorů je jejich tepelná stabilita, odolnost vůči abrazi a vysoká vodivost [5]. Nevýhodou je, že

uhlíkové nanotrubičky nemají na svém povrchu dostatek funkčních skupin, na kterých by se mohl katalyzátor uchytit, tudíž se nanese jen malé množství katalyzátoru. Uhlíkové nanotrubičky je možné upravit oxidací, která ovšem mění jejich vlastnosti, například po oxidaci pomocí HNO_3 přestávají být uhlíkové nanotrubičky hydrofobní [5].



Obrázek 5: Uhlíkové nanotrubičky. Převzato z [5].

Jako nosič katalyzátoru je možné použít také aktivovaný uhlík, který lze získat vysokoteplotní pyrolýzou vegetačních zbytků (např. uhlí, dřevo, skořápky ořechů). Během aktivace shoří nejreaktivnější amorfni uhlík a zůstane pórovitá struktura vyznačující se velkým povrchem a velkým množstvím mikroskopických pórů [5]. Na atomární úrovni se skládá ze zakřivených vrstev atomů uhlíku v pětiúhelníkové a šestiúhelníkové struktuře [12]. Ročně je vyroben přibližně 1 milion tun aktivovaného uhlíku, přičemž jen malá část se používá jako nosič katalyzátoru [5].

Grafen představuje další slibný materiál, který lze použít jako nosič katalyzátoru. Grafen je tvořen monoatomární vrstvou uhlíku s hexagonální mříží podobnou plástvi medu. Má perfektní atomární strukturu, velkou pevnost a chemickou i teplotní stabilitu. Jakožto nosič katalyzátoru disponuje velkým povrchem a vysokou vodivostí. Kromě palivových článků je zkoumáno též použití například v bateriích, superkondenzátorech, ve fotovoltaických člancích nebo v nanoelektronice [13].

1.2 Svíčkové saze

Svíčkové saze (*candle soot*, CS) jsou zdrojem znečištění vzduchu, ale mají také využití například v senzorech vlhkosti, k detekci stopových prvků, v bateriích a superkondenzátorech [14]. Svíčkové saze vznikají při hoření svíčky a hrají klíčovou

roli v odvádění tepla ze svíčky. Saze vznikají vlivem nekompletního spalování vosku, který je dodáván do knotu kapilárním vztlínáním. Saze se skládají z uhlíkových nanočástic typicky o průměru od 20 do 55 nm. Velikost částic závisí na proudění vzduchu, nejmenší částice vznikají při téměř nulovém proudění vzduchu. Při nenulové rychlosti vzduchu mohou vznikat částice o velikosti od 100 do 400 nm, při sfouknutí svíčky pak částice od 400 do 800 nm. Dalším faktorem ovlivňujícím velikost nanosených částic je, zdali je substrát, na který jsou saze deponovány, držen v horní části plamene svíčky, kde je teplota vyšší (okolo 700 °C), nebo v části spodní, kde se teplota pohybuje níže (kolem 400 °C). V případě pozice substrátu v horní části svíčky se produkují částice o velikosti od 20 do 35 nm, při poloze substrátu v dolní části plamene se jedná o velikosti od 20 do 55 nm [14]. Tloušťka vrstvy sazí lineárně závisí na čase depozice. Rychlost depozice je přibližně 217 nm.s⁻¹ [15].

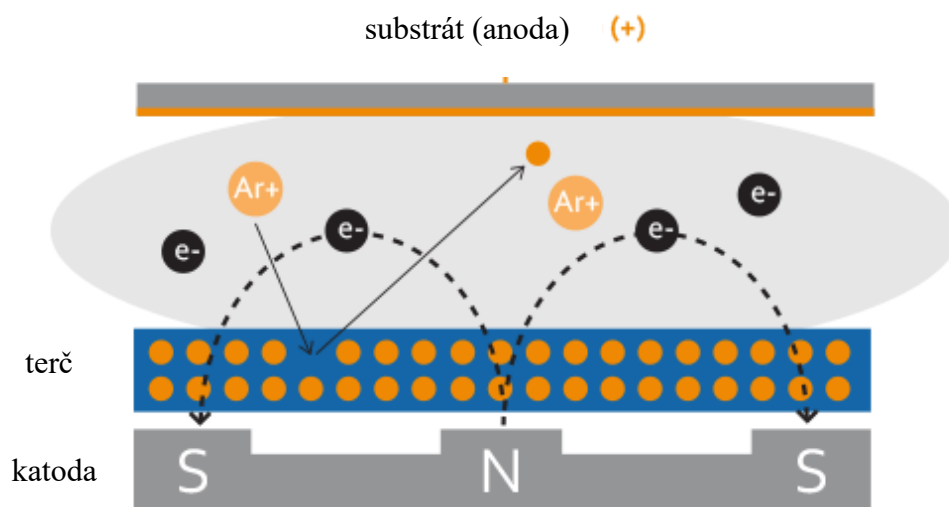
Svíčkové saze již byly použity jako nosič katalyzátoru pro palivový článek. Jednalo se konkrétně o anodový nosič katalyzátoru, přičemž jako katalyzátor byla použita platina o tloušťce 5 nm. Bylo zde dosaženo výkonové hustoty 0,71 W.cm⁻², která je srovnatelná s hodnotou 0,92 W.cm⁻² získanou pro komerční nosič katalyzátoru [16].

2 Experimentální metody

2.1 Magnetronové naprašování

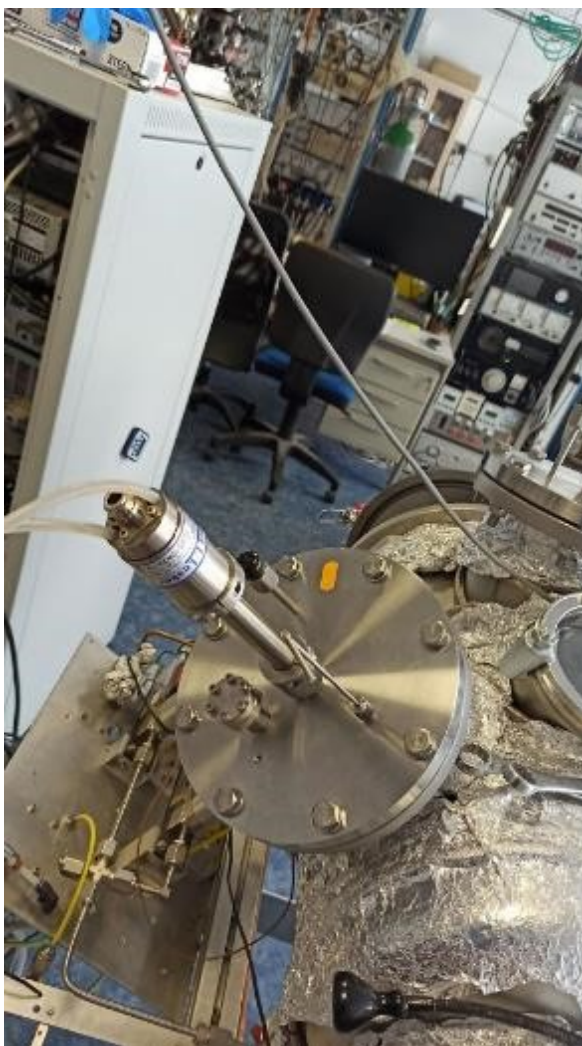
Magnetronové naprašování je metoda nanesení tenké vrstvy materiálu na vzorek, která byla v této práci použita k depozici katalyzátoru na vrstvu sazí a na komerční nosič katalyzátoru. Proces probíhá ve velmi řídké atmosféře plynu, typicky argonu (s tlakem před začátkem naprašování řádově 10^{-4} Pa) [17]. Nízký tlak je důležitý pro redukci ztrát energie kolizemi naprašovaných atomů s částicemi plynu v aparatuře. Přílišný tlak by také mohl způsobit zabudování částic plynu do naprašovaného materiálu. V případě vodivých vzorků se při naprašování používá stejnosměrný proud, v případě nevodivých lze použít radiofrekvenční střídavý proud [18].

Princip magnetronového naprašování je znázorněn na obr. 6. Z katody (terče), která je vytvořena z materiálu, který chceme naprašovat, vylétají elektrony, které se vlivem přítomnosti magnetického pole pohybují po šroubovicích. Díky tomu je délka jejich trajektorií větší než v případě, kdy by se pohybovaly bez magnetického pole. Elektrony na své dráze ionizují atomy argonu, které jsou urychlovány ke katodě coulombickou silou, protože jsou kladně nabité. Při interakci iontu argonu s terčem dochází k uvolnění atomů z terče a tyto atomy se následně v plynné fázi pohybují komorou. Část atomů terče je nanášena na vzorek podrobovaný naprašování (substrát). Tím se na vzorku vytváří vrstva požadovaného materiálu [17].

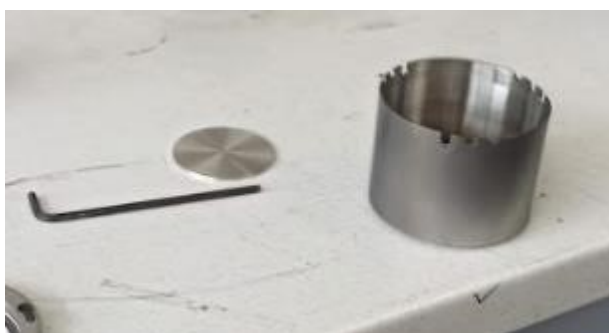


Obrázek 6: Princip magnetronového naprašování. Převzato z [19].

Magnetron, který byl užit k experimentu, je znázorněn na obr. 7. Vakuum v magnetronu zajišťuje turbomolekulární vývěva, která je chlazena vodou. Platinový terč, který byl v experimentu použit k naprašování, je zobrazen na obr. 8. Tvar terče je válcový.

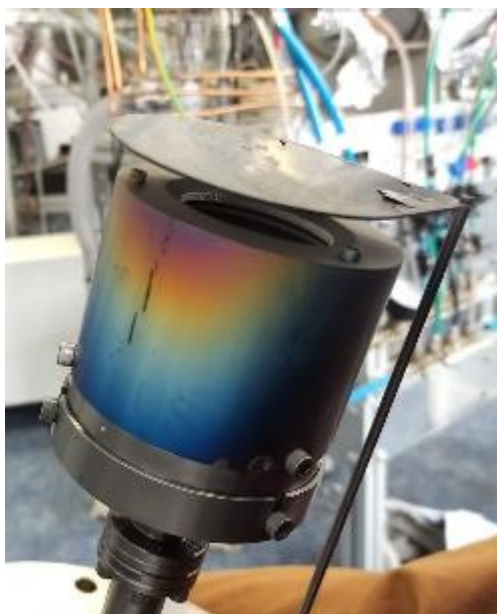


Obrázek 7: Použitý magnetron zapuštěný do vakuové komory. Skříň vlevo nahoře slouží k ovládání přístroje. Vpravo uprostřed se nalézá okénko, skrze které lze kontrolovat činnost magnetronu.



Obrázek 8: Platinový terč (vlevo) pro magnetron. Fotografie byla pořízena při výměně terčů.

Tloušťku nanesené vrstvy lze kontrolovat změnou doby naprašování nebo výkonu. Je možné naprašovat i více typů materiálu najednou, použije-li se více terčů. Je-li v komoře více terčů, je nutné přikrýt ty nepoužívané clonou, aby nebyly kontaminovány (viz obr. 9).



Obrázek 9: Zakrytí terče clonou.

2.2 Řádkovací elektronový mikroskop

Řádkovací elektronový mikroskop (*scanning electron microscopy*, SEM) je zařízení, které umožňuje s velmi vysokým rozlišením zobrazit strukturu povrchu látek. Na rozdíl od optických mikroskopů nevyužívá k zobrazení struktury povrchu zkoumaného vzorku světlo, nýbrž elektrony, díky čemuž dosahuje řádově vyššího rozlišení. Toto rozlišení d je dáno krátkou de Broglieho vlnovou délkou elektronů podle Abbeova vztahu [20]:

$$d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}, \quad (7)$$

kde n značí index lomu, λ de Broglieho vlnovou délku elektronu a α označuje aperturní úhel.

V SEM se nachází zdroj elektronů, které jsou urychlovány napětím U , které lze nastavit v intervalu 1 kV až 30 kV, a následně procházejí soustavou elektromagnetických čoček a clon. Podle de Broglieho hypotézy platí [20]:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (8)$$

kde h označuje Planckovu konstantu a p hybnost elektronu, pro niž platí [20]:

$$p = \sqrt{\left(\frac{E_k}{c}\right)^2 + 2m_e E_k}, \quad (9)$$

kde E_k , c a m_e jsou postupně kinetická energie elektronu, rychlost světla a klidová hmotnost elektronu, přičemž

$$E_k = eU, \quad (10)$$

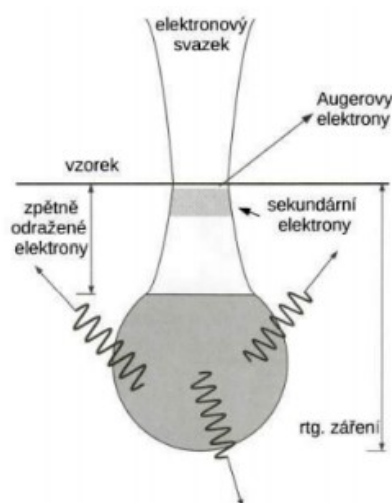
kde e značí elementární náboj. De Broglieho vlnová délka elektronu je tedy s urychlovacím napětím svázána vztahem

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\left(\frac{eU}{c}\right)^2 + 2m_e eU}}, \quad (11)$$

a při vyšším urychlovacím napětí se proto dosahuje vyššího rozlišení.

V komoře SEM je udržováno vakuum. Při pozorování vzorku je svazek elektronů je zaostřen na povrch vzorku, který se nachází v pracovní vzdálenosti (*working distance*, WD) od objektivu [20]. Program Mira 1C, skrze který je mikroskop ovládán, zobrazuje ohniskovou vzdálenost objektivu. Je-li na vzorek zaostřeno, pak se tato vzdálenost rovná WD.

Při použití SEM můžeme vzorek zkoumat několika různými způsoby, neboť elektrony interagují s materiálem vícero způsoby (viz obr. 10). Použití různých metod (detektorů) dává různé informace o vzorku.



Obrázek 10: Interakce elektronů ze SEM s materiálem vzorku. Převzato z [20].

Při interakci primárních elektronů se vzorkem vznikají Augerovy elektrony v tenké vrstvě na povrchu vzorku. Vysokoenergetický elektron ionizuje atom vyražením elektronu z některého z vnitřních orbitalů. Po ionizaci atomu vzorku přeskočí na volné místo v elektronovém obalu elektron z vyšší energetické hladiny. Svou energii předá jinému elektronu, který je vymrštěn z atomu [20].

Při interakci se zkoumaným vzorkem se primární elektrony neelasticky rozptylují. Při svém pohybu vzorkem předávají energii atomům vzorku, které excitují, a při tom dochází k uvolnění elektronů, které můžeme detekovat jako sekundární elektrony (*secondary electrons, SE*). Energie sekundárních elektronů je malá, pohybuje se kolem 50 eV. Z tohoto důvodu dokážou ze vzorku vystoupit pouze elektrony z tenké podpovrchové oblasti (viz obr. 10) [20]. Z důvodu nízké energie jsou tyto elektrony nejdříve urychleny, typicky na energii 10 keV. Pak detektor elektrony zaznamenává, následně ve scintilátoru vznikne světelný signál, který je pomocí fotonásobiče zesílen [21]. Dopadne-li svazek elektronů do prohlubně, dostane se k detektoru SE pouze malé množství elektronů [21]. Naopak zasáhne-li svazek vyvýšené místo nebo hranu, detektor zaznamená velké množství SE [21]. SEM tak může zaznamenávat topografii povrchu, je tedy možné získat informaci o 3D struktuře povrchu podle intenzity toku SE z jednotlivých částí vzorku [20].

Kromě sekundárních elektronů je možné zkoumat vlastnosti vzorku pomocí zpětně rozptýlených elektronů (*backscattered electrons, BSE*). Jedná se o primární elektrony, jejichž trajektorie jsou silně zakřiveny elektrickým polem jader ve vzorku, v důsledku čehož se vrací nad povrch vzorku. Jejich energie je blízká energii primárních elektronů, tedy mnohem vyšší než energie SE, a proto vystupují ze vzorku z větších hloubek (řádově μm). Intenzita BSE roste s protonovým číslem prvku, ze kterého je složen vzorek, proto snímky pořízené pomocí detekce BSE vykazují materiálový kontrast. Při detekci BSE jsou oblasti tvořené těžšími atomy světlejší [20].

SEM pohybuje svazkem elektronů po povrchu vzorku po řádcích, čímž se postupně vytváří jeho obraz. Kvalita nasnímaného obrazu SEM závisí na rychlosti skenování. Rychlé skenování je vhodné pro zaostření na vzorek, ale poměr signálu vůči šumu je nižší. Pro pořizování snímků je proto vhodné pomalé skenování, při kterém je kvalita obrazu vyšší za cenu delšího času nutného k pořízení snímku [21].

V experimentu byl použit mikroskop Tescan MIRA 3, který lze vidět na obr. 11. Pro náš experiment byla nastavena WD okolo 5 mm. Bylo zvoleno

urychlovací napětí $U = 30$ kV, neboť při vyšším urychlovacím napětí je de Broglieho vlnová délka elektronu kratší, tudíž je možné dosáhnout vyššího rozlišení. Pozorování bylo prováděno pomocí detekce SE, a to v módu RESOLUTION k dosažení vysoké ostrosti. Pro orientaci na velkém vzorku naopak byl použit mód WIDE FIELD, který poskytuje široké zorné pole.



Obrázek 11: Řádkovací elektronový mikroskop Tescan MIRA 3 použitý v experimentu.

2.3 Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie

Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) je metoda, pomocí které lze zjistit prvkové složení vzorku. Svazek elektronů interaguje s atomy ve vzorku za vyzáření rentgenového záření (viz obr. 10). Ve spektru rentgenového záření detekovaném prostřednictvím detektoru EDX v závislosti na energii se vyskytuje brzdné rentgenové záření i rentgenové záření charakteristické [20].

Pro charakteristické rentgenové záření jsou typické ostré píky, které vznikají vyzářením energie ve formě fotonu při přeskoku elektronu mezi hladinami v elektronovém obalu. Při přeskoku je zaplněno volné místo v elektronovém obalu.

Jev je analogický vzniku Augerových elektronů. Protože energie hladin v atomu jsou diskrétní, je diskrétní i výsledné rentgenové spektrum. Rentgenové záření vzniká oproti SE a BSE ve větší hloubce (řádově μm). Oblast, ze které fotony vylétají, je tedy mnohem větší než oblast, odkud vylétají sekundární elektrony, a větší než oblast, odkud vycházejí zpětně odražené elektrony (viz obr. 10) [20]. Píky jsou charakteristické pro daný prvek díky jeho jedinečné elektronové konfiguraci a lze je porovnáním s databází spekter prvků přiřadit jednotlivým chemickým prvkům. Díky tomu lze analyzovat prvkové složení vzorku.

Brzdné rentgenové záření vzniká při zpomalování elektronů ve vzorku a k analýze prvkového složení není vhodné, neboť jeho spektrum je spojité. Při analýze spektra je třeba tuto složku tvořící pozadí odečíst [20].

EDX lze použít k mapování prvkového složení vzorku. Při mapování je analyzováno spektrum v každém pixelu výsledného snímku. V každém bodě zkoumané oblasti je zjištěno lokální prvkové složení. Ze získaných dat lze vytvořit mapy prvkového složení, které zobrazují oblasti s různým prvkovým složením různou barvou v závislosti na zastoupení jednotlivých prvků.

V experimentu byl pro EDX použit detektor Bruker XFlash, který se nachází ve stejné komoře jako použitý SEM (viz obr. 11). Analyzována je pomocí EDX ta část vzorku, kterou vidíme na SEM.

2.4 Fotoelektronová spektroskopie rentgenového záření

Fotoelektronová spektroskopie rentgenového záření (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) je založena na ozáření vzorku rentgenovým zářením a následné analýze vylétávajících elektronů [22]. XPS potřebuje ultravysoké vakuum (*ultra high vacuum*, UHV), aby byly střední volné dráhy elektronů a rentgenových fotonů dostatečné a minimalizoval se počet jejich srážek s molekulami přítomnými v aparatuře [23].

Fotony rentgenového záření mohou proniknout 1 až 10 μm do nitra vzorku. Interakcí fotonů s materiálem dochází k fotoelektrickému jevu, při němž foton předá elektronu svou energii. Elektron tím unikne z atomu a pohybuje se s kinetickou energií [22]

$$E_k = hf - W - \varphi, \quad (12)$$

kde f označuje frekvenci fotonu a W značí vazebnou energii pro daný elektron, φ jest pracovní funkce spektrometru. Protože pro daný atom existuje několik možných energetických hladin elektronů v jeho elektronovém obalu, W může nabývat více hodnot. Kinetická energie fotoelektronů je měřena pomocí analyzátoru elektronů. Protože množina energetických hladin je pro každý chemický prvek unikátní, je možné podle spektra identifikovat prvky, ze kterých je vzorek složen [22].

Spektrum XPS umožňuje kromě druhu atomu určit též jeho chemický stav. Energetické hladiny atomů (např. uhlíku) záleží na typu vazeb, kterými se atom váže na okolí. Pík uhlíku se může ve spektru vyskytovat několikrát, je-li ve zkoumaném materiálu uhlík přítomen v několika neekvivalentních polohách [23].

V experimentu byl k XPS použit přístroj na obr. 12, který se skládá z hlavní UHV komory (základní tlak $2 \cdot 10^{-8}$ Pa) vybavené analyzátozem Specs Phoibos 150 a dvojitým Mg/Al rentgenovým zdrojem. Pro měření byl použit hliníkový zdroj s energií záření 1486,6 eV.



Obrázek 12: Přístroj pro XPS použitý v experimentu.

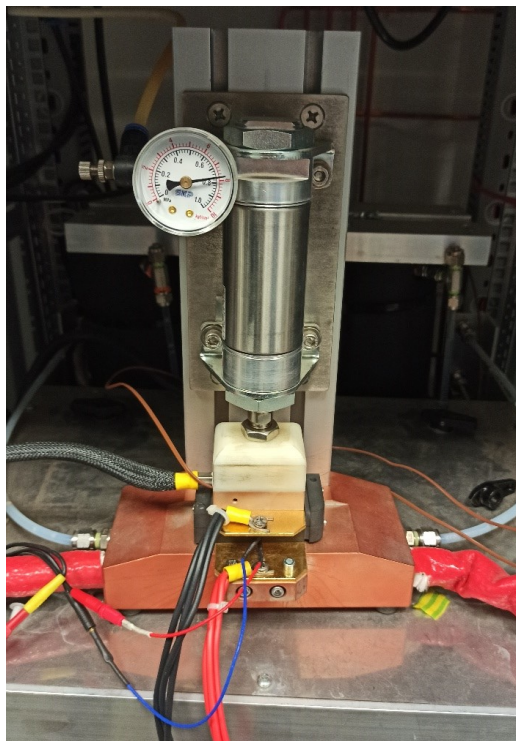
2.5 Měření výkonových charakteristik palivových článků

Ke změření výkonové charakteristiky palivového článku byla v experimentu použita testovací souprava Greenlight TP5 Research Cell (viz obr. 13). Palivové články byly sestaveny z grafitové vnější vrstvy, na kterou byla vložena vrstva GDL

s nosičem katalyzátoru a vlastním katalyzátorem, polymerní membrána, vrstva GDL s nosičem katalyzátoru a katalyzátorem a opět vnější vrstva. Sestavený palivový článek (viz obr. 14) je vložen do soupravy Greenlight TP5 Research Cell a stlačen tlakem 8 barů. Tlak je měřen manometrem, který je součástí testovací soupravy. Zajištěn je i odvod vody, která v článku vzniká. Palivový článek je zahříván na provozní teplotu 70 °C. Tato teplota je během měření monitorována a udržována.

V testovací soupravě je zajištěn přívod plynů (H_2 , O_2 , N_2) do palivového článku. Průtok plynů je regulován. Před zahájením měření výkonové charakteristiky je článek pročištěn dusíkem, po pročištění je do článku dodáván vodík a kyslík.

Měření probíhá pro každý palivový článek zvlášť, automaticky a výsledky měření jsou průběžně ukládány do datového souboru. Měřenými veličinami jsou čas měření, napětí, hustota proudu, hustota výkonu a několik desítek dalších, pro experiment méně významných, parametrů, mezi něž patří například tlak pístu nebo průtok dusíku (který je během měření výkonové charakteristiky palivového článku nulový). Pro každou měřenou sestavu je prováděno několik cyklů, kdy je zvyšován proud, dokud nezačne klesat výkon článku. Cykly se liší dobou trvání vzrůstu proudu.



Obrázek 13: Testovací souprava Greenlight TP5 Research Cell pro palivové články.



Obrázek 14: Sestavený palivový článek použitý v experimentu.

3 Výsledky

3.1 Příprava vzorků

3.1.1 GDL

Vzorky GDL byly připraveny nařezáním nožem z velké role materiálu. Čtvercové vzorky byly připraveny se stranou 1 cm pro analýzu v SEM a EDX a sada vzorků se stranou 2 cm byla připravena za účelem použití v palivových článcích. Byla také připravena sada vzorků s rozměry 8×10 mm pro použití v XPS.

3.1.2 GDL s komerčním nosičem katalyzátoru

Vzorky GDL s komerčním nosičem katalyzátoru alias nanostrukturovaná GDL (nGDL) byly připraveny z velké role materiálu. Čtvercové vzorky byly připraveny se stranou 1 cm pro analýzu v SEM a EDX a dále byla připravena sada vzorků se stranou 2 cm pro použití v palivových článcích a sada vzorků s rozměry 8×10 mm pro použití v XPS. Vzorky byly nařezány nožem.

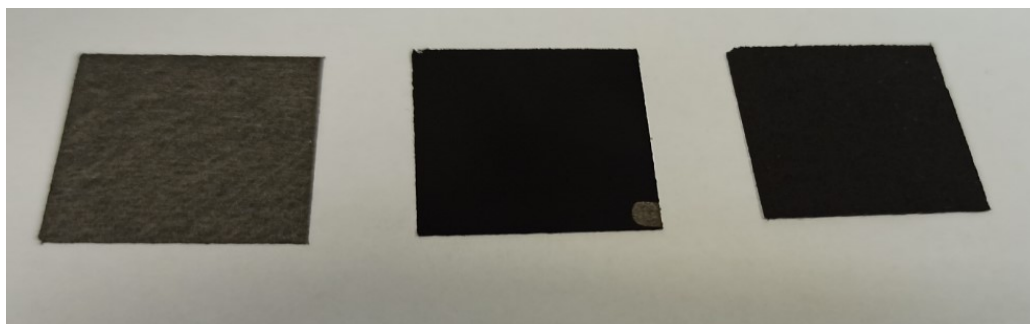
3.1.3 GDL se svíčkovými sazezi

Na vzorek GDL byly deponovány svíčkové saze pomocí svíčky. Použitá metoda depozice sazí je znázorněna na obr. 15. Vzorek byl držen v horní části plamene svíčky. Hoření svíčky probíhalo v klidné atmosféře bez výrazného proudění vzduchu.



Obrázek 15: Depozice sazí na vzorek.

Vzorek byl držěn pinzetou, aby se minimalizovala zacloněná plocha vzorku, která není pokryta sazemi. Při zaclonění příliš velké části vzorku by mohly být nezacloněnou částí ovlivněny jeho vlastnosti. Jak lze pozorovat na obr. 16, plocha zastíněná pinzetou (světle šedá) je malá oproti celkové ploše využívané v palivovém článku, která je tedy z většiny pokryta černými CS. Během depozice sazí bylo se vzorky GDL hýbáno, aby bylo pokrytí sazemi co nejvíce rovnoměrné. Doba depozice byla zvolena nejprve tak, aby přes GDL pokrytou CS (*candle soot covered gas diffusion layer*, CSGDL) nebyl plamen svíčky viditelný, tedy přibližně 3 minuty, značíme CSGDL (3 min). Později byla doba depozice zkrácena na přibližně 30 sekund, aby bylo možné plamen svíčky skrze vzorek ještě slabě vidět, značíme CSGDL (30 s). Svíčka byla uhašena po skončení depozice sazí na vzorek, aby větší nanočástice vznikající při sfouknutí svíčky nebyly nanесeny na GDL.



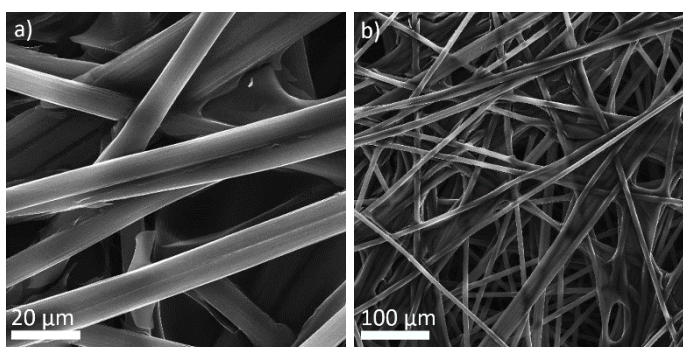
Obrázek 16: Vzorky GDL (vlevo), CSGDL (3 min) (uprostřed) a nGDL (vpravo).

3.2 Analýza vzorků na SEM, EDX a XPS

3.2.1 GDL

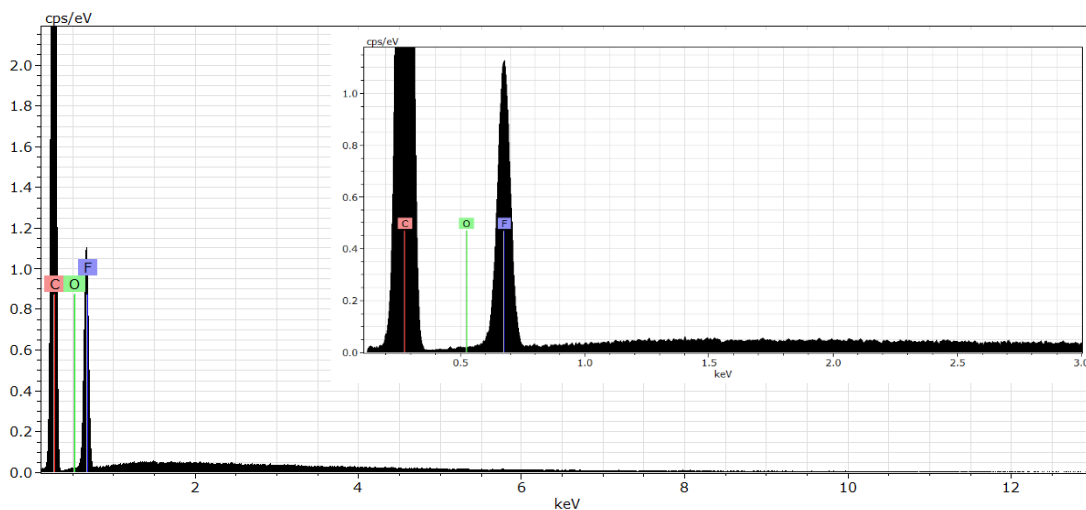
Vzorky byly přilepeny na podstavce a vloženy do SEM. Po vytvoření vakua a zaostření byly pořízeny snímky vzorků při různých stupních zvětšení, konkrétně se zorným polem od 1 μm do 500 μm .

Měření povrchu GDL ukázalo vláknitou strukturu, která je zobrazena na obr. 17.



Obrázek 17: Povrch GDL pozorovaný pomocí SEM: a) detail, b) pohled na menší měřítko.

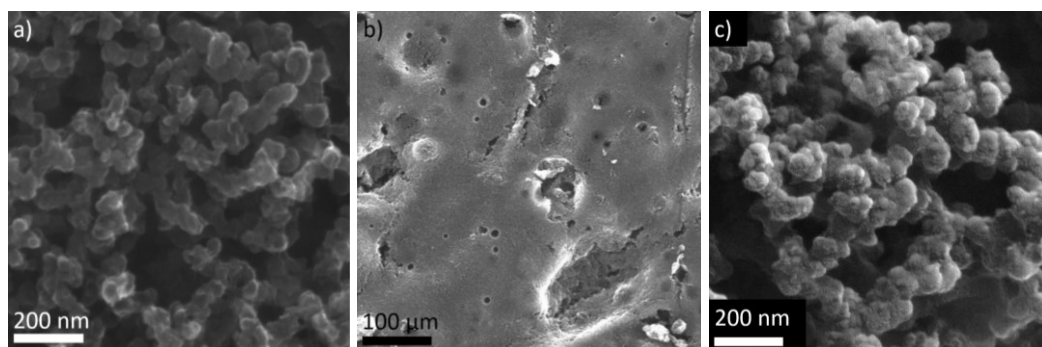
Vzorek GDL byl podroben analýze na EDX, která odhalila, že vzorek je složen z uhlíku a fluoru. Tyto prvky byly identifikovány podle jejich výrazných spektrálních čar. V Grafu 1 je zobrazeno spektrum od 0 do 13 keV, do něhož je vložen detail pro nízké energie (do 3 keV), kde jsou spektrální čáry lépe rozeznatelné. Kyslík ve vzorku nebyl zjištěn, ale v Grafu 1 je pro srovnání s dalšími vzorky znázorněna poloha spektrální čáry kyslíku.



Graf 1: Spektrum EDX vzorku GDL.

3.2.2 GDL s komerčním nosičem katalyzátoru

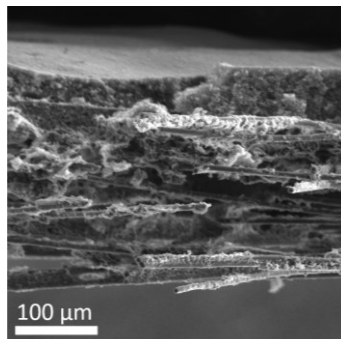
Pro porovnání s CSGDL byl pomocí SEM také zkoumán povrch komerční nGDL. Na obr. 18 a) je ukázána nanostruktura nGDL. Velikost struktur na povrchu nGDL je přibližně od 40 nm do 80 nm. Obr. 18 b) ukazuje otvory v nGDL, které mají velikost v řádu desítek mikrometrů. Nanostruktura nGDL byla nasnímána též po pokrytí Pt (viz obr. 18 c)).



Obrázek 18: Povrch nGDL pozorovaný v SEM: a) nanostruktura, b) mikrostruktura, c) nanostruktura po nanesení Pt.

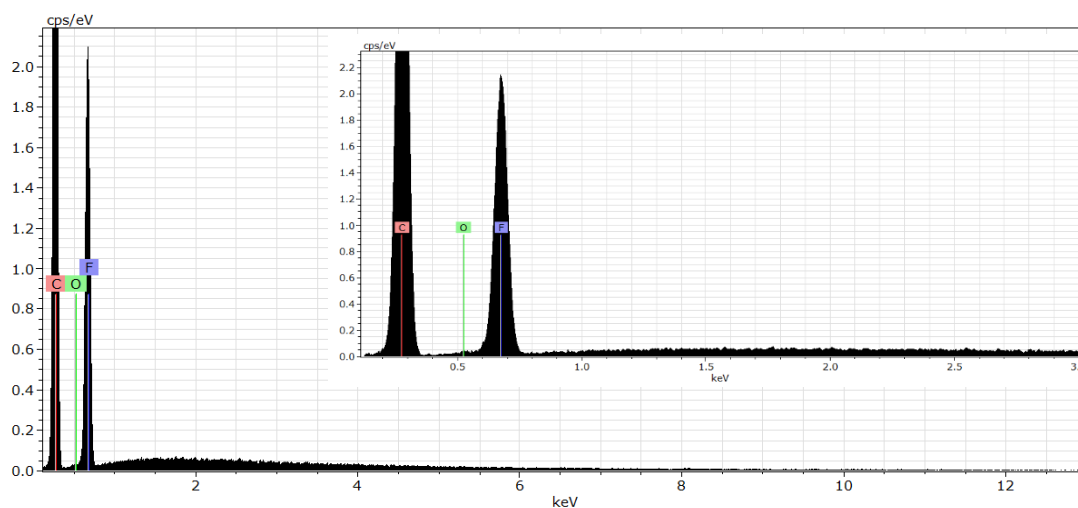
Vzorek nGDL byl rozlomen, aby bylo možné prozkoumat strukturu nGDL při bočním pohledu (viz obr. 19). Pro zkoumání průřezu nGDL byl vzorek nalepen na podstavec tak, aby byla zlomová rovina umístěna horizontálně a orientována směrem k elektronovému svazku. Rovina zlomu nebyla rovinou, ale vyskytovaly se na ní drobné nerovnosti, které ovšem výrazně neovlivňovaly pozorování. Mikroporézní

vrstva na povrchu vzorku se vyznačuje houbovitou strukturou. Na snímku lze pozorovat, že se pod mikroporézní vrstvou o tloušťce cca 60 μm vyskytují vlákna GDL.



Obrázek 19: nGDL, boční pohled, pozorováno v SEM.

Vzorek komerční nGDL byl následně analyzován pomocí EDX. Vzhledem k nehomogenitě povrchu by mohla spektrum EDX ovlivnit přítomnost otvorů. Při pořizování spektra EDX bylo proto dbáno na to, aby paprsek elektronů nesměřoval do otvoru v nGDL. Spektrum EDX (viz Graf 2) ukázalo prvkové složení obdobné jako v případě GDL.

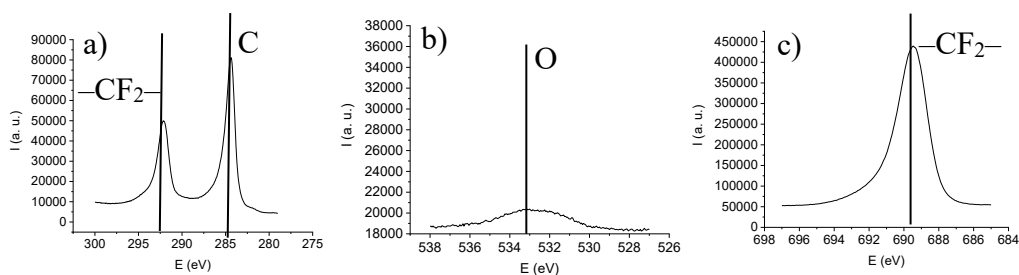


Graf 2: Spektrum EDX pro nGDL.

Vzorek nGDL byl následně zkoumán pomocí XPS. Ve spektru XPS byly identifikovány spektrální čáry uhlíku, kyslíku a fluoru. Jedná se o rozdílný výsledek oproti analýze pomocí EDX, kterou kyslík nebyl detekován (viz Graf 2 a Graf 3 b)).

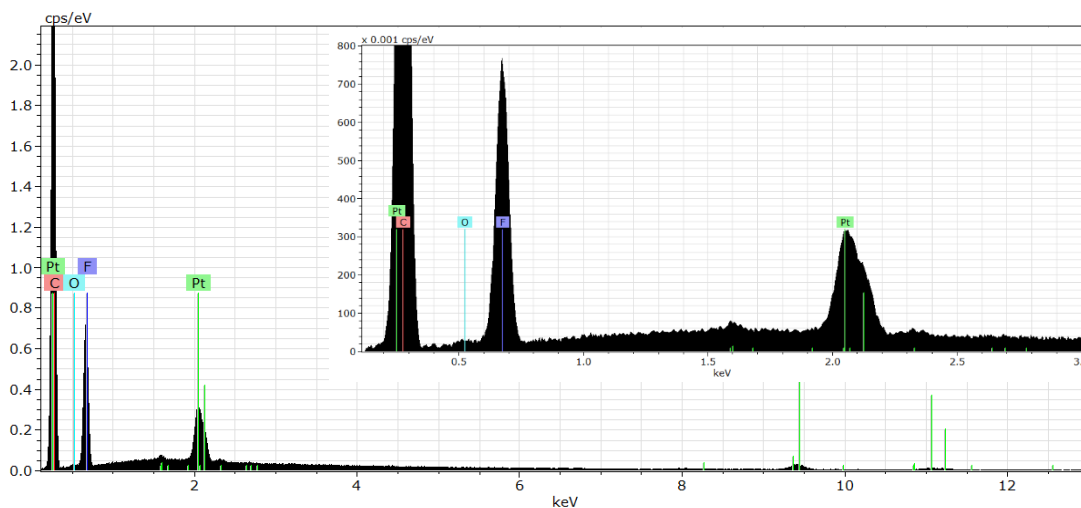
V případě uhlíku (viz Graf 3 a)) se ve spektru XPS objevují dvě spektrální čáry, resp. stavy. Spektrální čára o energii 284,4 eV přísluší samostatnému uhlíku a čára o energii 292,0 eV přísluší uhlíku ve skupině $-\text{CF}_2-$ v teflonu, přičemž v obou případech se jedná o spektrum C 1s [24]. Přítomnost dalších chemických stavů uhlíku způsobuje asymetrii spektrálních čar o energiích 284,4 a 292,0 eV, tyto spektrální čáry jsou však slabé a špatně identifikovatelné. Například kolem energie 287 eV pozorujeme, že je spektrum méně konvexní. Může se jednat například o uhlík ve skupině C=O (energie 287,2 eV) nebo C–O (energie 287,0 eV) [24]. Ve spektru kyslíku, O 1s, se vyskytuje slabá spektrální čára o energii 533 eV (viz Graf 3 b)), která poukazuje na přítomnost molekul vody ve vzorku [24]. Byla zjištěna i čára o energii 689,4 eV (viz Graf 3 c)), jedná se o spektrum F 1s ve skupině $-\text{CF}_2-$ v teflonu [24].

Protože XPS zkoumá pouze tenkou podpovrchovou vrstvu vzorku o tloušťce cca 3 až 5 nm, fluor detekovaný pomocí XPS pochází z útvarů na povrchu nGDL namíchaných s naíonem, který obsahuje fluor.



Graf 3: Spektra XPS měřená na nGDL, a) C 1s, b) O 1s, c) F 1s, E značí vazebnou energii elektronu, intenzita je v umělých jednotkách (a. u.)

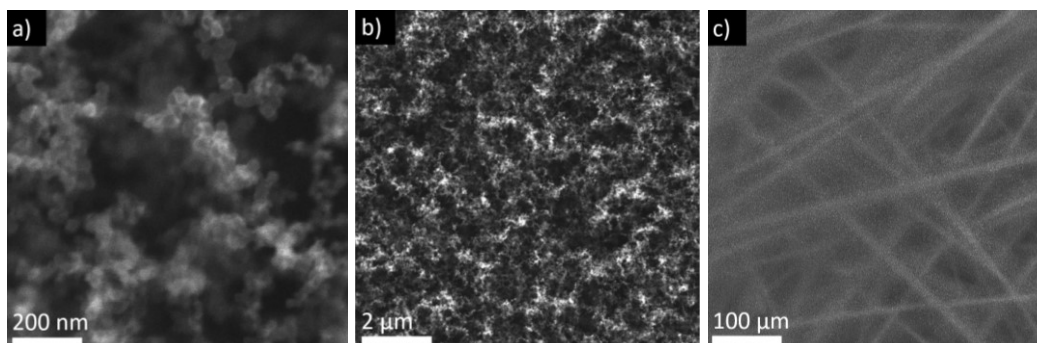
Po pokrytí vzorku 20 nm Pt se ve spektru EDX vedle čar uhlíku a fluoru vyskytly spektrální čáry platiny, jak je zřejmé z Grafu 4. Výrazné jsou čáry Ma_1 (energie 2,050 5 keV), La_1 (9,442 3 keV), $\text{L}\beta_1$ (11,070 7 keV) a $\text{L}\beta_2$ (11,250 5 keV) [25].



Graf 4: Spektrum EDX vzorku nGDL pokrytého 20 nm Pt.

3.2.3 GDL se svíčkovými sazemi

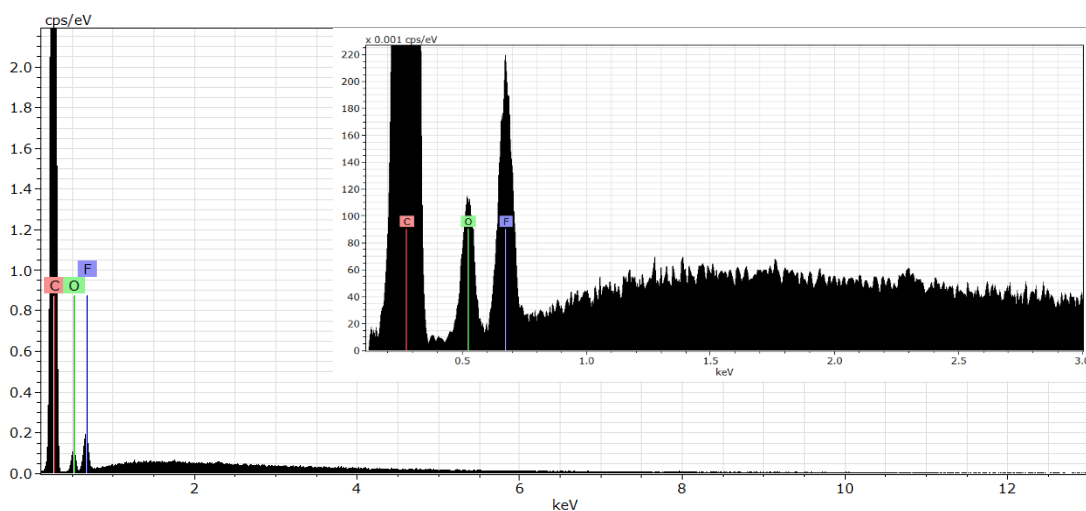
Pomocí SEM byly pořízeny snímky CSGDL (3 min) a CSGDL (30 s). Na obr. 20 je struktura vzorku CSGDL (3 min) pro tři různá měřítka. Je možné pozorovat částice o velikosti přibližně 20 nm nanesené na povrch GDL. Ty se spojují ve vláknité struktury, které připomínají pavučiny. Zaměříme-li se pak na měřítko stovek mikrometrů, rozpoznáme vláknitou strukturu GDL, na kterou byly saze naneseny. Pokrytí vzorku sazemi je kompletní. Pozorování na SEM byly podrobeny dva vzorky CSGDL (3 min), v obou případech mikroskop ukázal obdobnou nanostrukturu i mikrostrukturu. Mikrostruktura CSGDL (3 min) se tedy zásadně liší od mikrostruktury nGDL (viz obr. 20 c) a obr. 18 b)).



Obrázek 20: CSGDL (3 min) pozorováno na SEM: a) detail, b) střední měřítko, c) mikrostruktura.

Vzorek CSGDL (3 min) byl poté analyzován pomocí EDX. Vzhledem k homogenitě vzorku je možné předpokládat, že chemické složení nezávisí na konkrétním místě na povrchu vzorku, neboť všude je vrstva CS, pod kterou se nachází GDL.

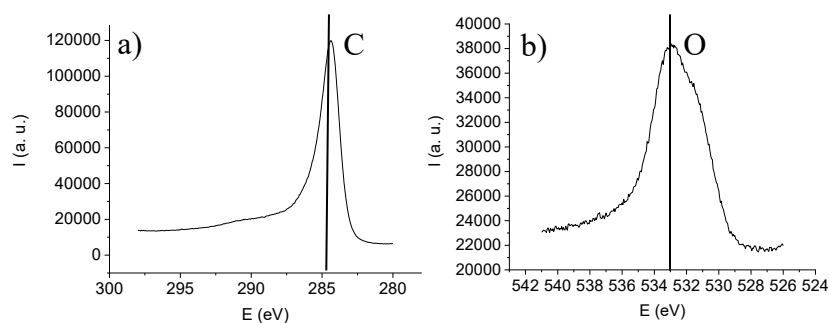
Spektrum EDX získané ze vzorku CSGDL (3 min) a prezentované v Grafu 5 ukazuje vysoké zastoupení uhlíku a dále kyslík a fluor. Ve spektru se projevuje i brzdné rentgenové záření. Drobné fluktuace v intenzitě brzdného záření nejsou statisticky významné, pravděpodobně se jedná o šum. Kyslík a uhlík pocházejí ze svíčekových sazí, přičemž intenzita píku uhlíku výrazně převyšovala intenzity píků ostatních prvků. Fluor pravděpodobně pochází z GDL, neboť se ve svíčke ani ve vzduchu nevyskytuje. Jak je zřejmé z obr. 10, rentgenového záření, které je zachyceno prostřednictvím EDX, pochází z větších hloubek než SE zaznamenané SEM jako obraz povrchu vzorku. Je tedy možné, že část rentgenových fotonů přichází z GDL, která je pod vrstvou CS.



Graf 5: Spektrum EDX vzorku CSGDL (3 min).

Ve spektru XPS ze vzorku CSGDL (3 min) byly identifikovány prvky uhlík a kyslík. V případě uhlíku lze ve spektru C 1s identifikovat spektrální čáru o energii 284,4 eV (viz Graf 6 a)) [24]. Spektrální čára kyslíku (viz Graf 6 b)) je intenzivnější než v případě nGDL. Jedná se o spektrum O 1s [24], které se vzhledem k jeho asymetrii zřejmě skládá z více čar, které odpovídají kyslíku v různých chemických skupinách. Fluor ve spektru XPS vzorku CSGDL (3 min) nebyl zaznamenán, neboť

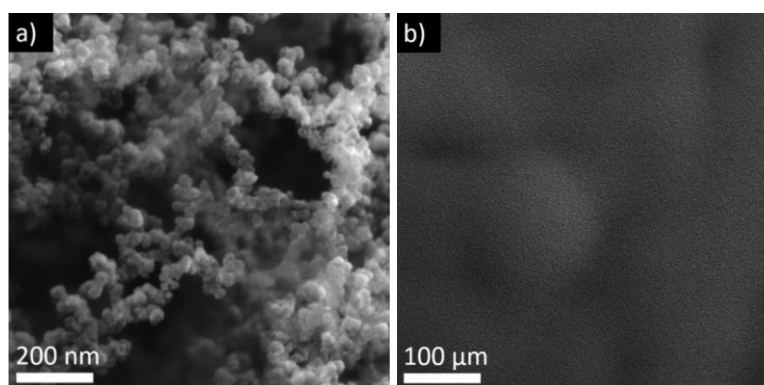
prostřednictvím XPS zkoumáme pouze vrstvu CS na povrchu vzorku a nikoli GDL. Vrstva CS fluor neobsahuje.



Graf 6: Spektra XPS změřená na CSGDL (3 min): a) C 1s, b) O 1s

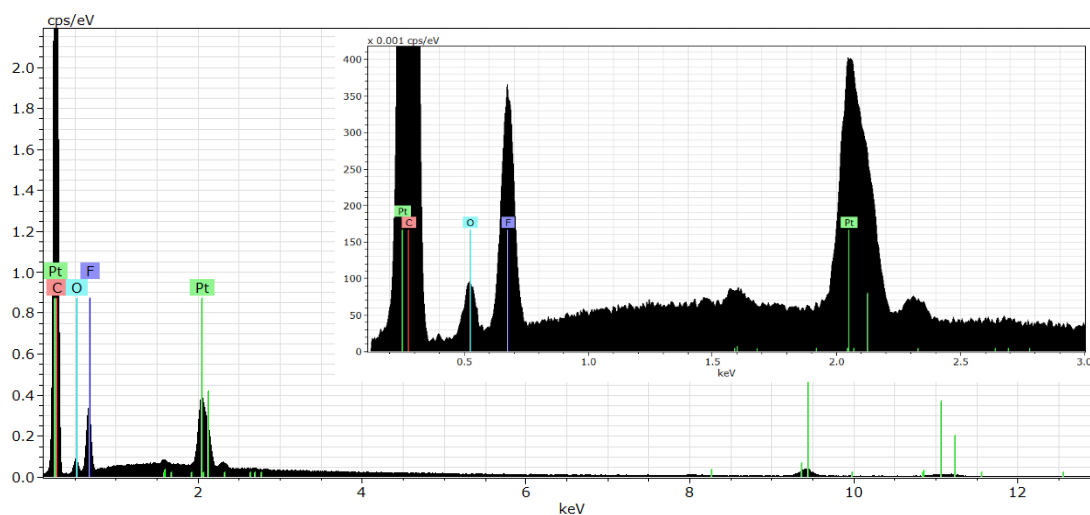
Na vzorek CSGDL (3 min) pak byla nanášena vrstva 20 nm Pt katalyzátoru pomocí magnetronového naprašování. Vzorek CSGDL (3 min) byl nasnímán SEM i po pokrytí platinou (viz obr. 21 a)). Se vzorkem pokrytým platinou bylo možné dosáhnout lepší kvality snímků. Nanostruktura je obdobná (lze porovnat obr. 21 a) s obr. 20 a)), ale zřetelnější. Téměř jistě bylo snímáno jiné místo na vzorku než před pokrytí platinou, neboť byl vzorek vyjmut z mikroskopu a po pokrytí 20 nm vrstvou platiny byl do SEM opět vložen, přičemž byl pravděpodobně v mírně odlišné pozici. Nicméně bylo pozorováno, že se různá místa vzorku zásadně neliší ve struktuře povrchu, tudíž nezáleží, na jakou část vzorku se zaměříme.

Zaměříme-li se na mikrostrukturu vzorku CSGDL (3 min) pokrytého Pt, pak se vláknitá struktura GDL zdánlivě vytratila a není možné ji pozorovat (viz obr. 21 b), lze porovnat s obr. 20 c)). Na škálách stovek mikrometrů je vzorek téměř homogenní.



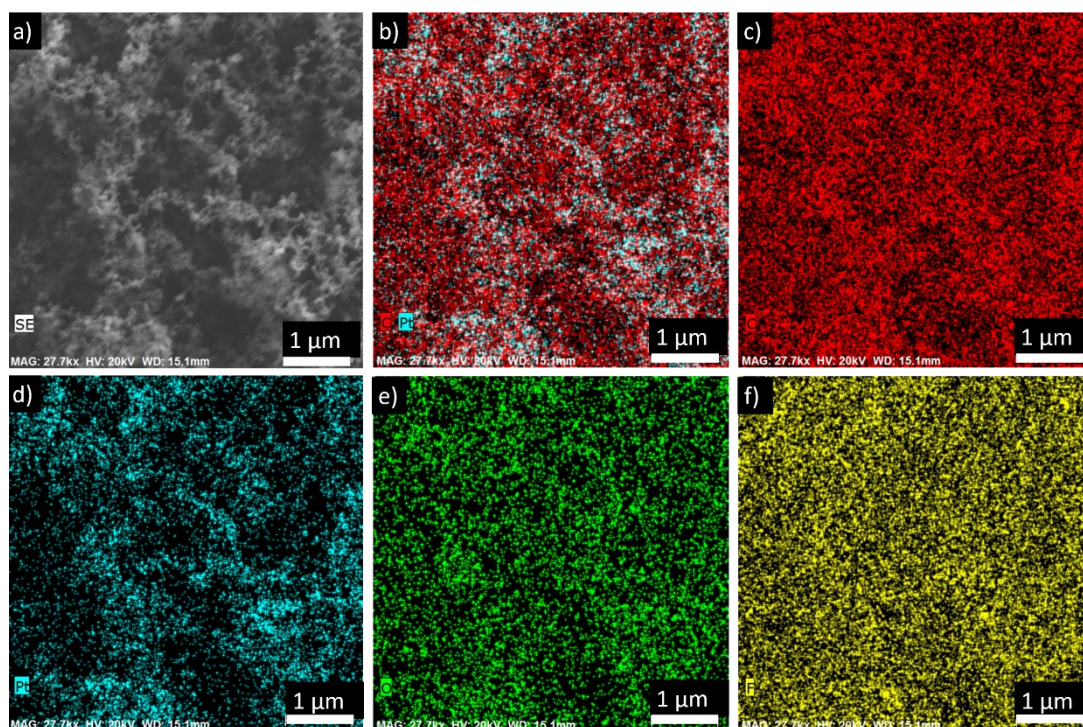
Obrázek 21: CSGDL (3 min) pokrytá Pt a pozorovaná v SEM: a) nanostruktura, b) mikrostruktura.

Vzorek CSGDL (3 min) pokrytý 20 nm Pt byl pak zkoumán prostřednictvím EDX (viz Graf 7). Vedle brzděného záření se ve spektru vyskytují píky uhlíku, fluoru, kyslíku a platiny. Jedná se o očekávatelný výsledek, neboť platina byla deponována na vzorek obsahující uhlík, fluor a kyslík. Přítomnost platiny je potvrzena tím, že bylo zaznamenáno několik spektrálních čar platiny (stejných jako v případě vzorku nGDL) a dobře odpovídají svým teoretickým pozicím.



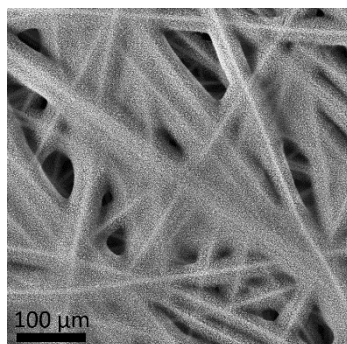
Graf 7: Spektrum EDX z CSGDL (3 min) pokryté 20 nm vrstvou Pt.

Vzorek CSGDL (3 min) pokrytý 20 nm Pt byl dodatečně podroben mapování prostřednictvím EDX, aby bylo zjištěno rozložení jednotlivých chemických prvků. Byl pořízen snímek v módu SE (užitím SEM) a mapy prvkového složení pro prvky C, O, F, Pt, které byly zaznamenány ve spektru EDX. Snímek v módu SE (viz obr. 22 a) byl pořízen při větší WD oproti obr. 21, proto je kvalita snímku nižší, ale pro účely mapování prvkového složení dostatečná. Platina a kyslík se vyskytovaly ve zvýšené míře tam, kde byly pozorovány CS v SEM, ovšem v menší míře se vyskytovaly i jinde (viz obr. 22 d), e)). To je dáno tím, že platina se na vystouplé části vzorku deponuje snadněji a rentgenové záření se z těchto míst snadněji dostane k detektoru. Fluor a uhlík byly rozloženy na pozorovaném místě vzorku téměř rovnoměrně, což je způsobeno výskytem fluoru pouze v GDL a nikoli v CS a výskytem uhlíku v GDL i CS (viz obr. 22 b), c), f)). Vzhledem k zornému poli 5 μm nelze v mapě fluoru pozorovat vláknitou strukturu GDL, neboť vlákna GDL jsou větší než toto zorné pole (lze porovnat obr. 17 a) a obr. 22 f)).



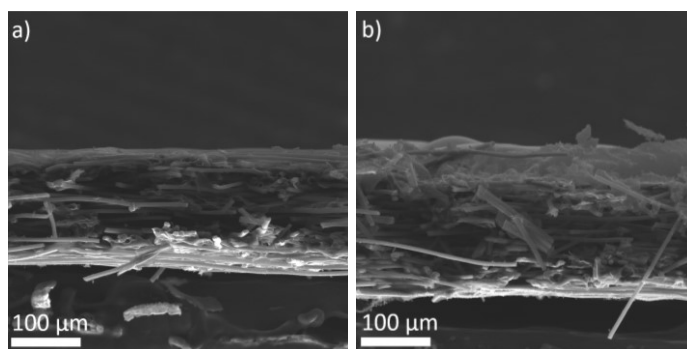
Obrázek 22: Mapa chemického složení vzorku CSGDL (3 min) pokrytého 20 nm Pt: a) obraz v módu SE, b) rozložení uhlíku (červeně) a platiny (modře), c) rozložení uhlíku, d) rozložení platiny, e) rozložení kyslíku, f) rozložení fluoru.

Pomocí SEM byl poté pozorován i vzorek CSGDL (30 s). Na rozdíl od CSGDL (3 min) není GDL pokrytá sazemí zcela. Saze obklopují vlákna GDL a v CSGDL (30 s) zůstávají mezery nepokryté CS, jak lze vidět na obr. 23. Při depozici svíčkových sazí se otvory mezi vlákny GDL postupně zaplňují. Tento vzorek ani stejný vzorek pokrytý platinou nebyly zkoumány pomocí EDX, neboť spektrum by ukázalo stejné prvky jako v případě CSGDL (3 min) a sestavy Pt/CSGDL (3 min).



Obrázek 23: CSGDL (30 s) pozorovaná v SEM.

Dva vzorky CSGDL (jeden podrobený 30s depozici, druhý 3min depozici) byly rozlomeny v půli, aby bylo možné pozorovat tloušťku vrstvy CS. Boční strany vzorků se při přípravě CSGDL pokrývají sazezi, tudíž při pozorování bočních stran původních vzorků bychom pozorovali saze, které by zakrývaly vertikální strukturu vzorku. Do SEM byly vzorky vloženy přilepeny na speciální držák vzorků, díky kterému byly roviny lomu vzorků natočeny horizontálně. Na obr. 24 je zobrazen a) vzorek CSGDL (30 s) i b) vzorek CSGDL (3 min). CS tvoří viditelnou vrstvu na povrchu GDL a do hlubších částí GDL nezasahuje. V hlubších částech GDL byla zaznamenána vlákna GDL nepokrytá CS. Při 30s depozici se tloušťka vrstvy CS pohybuje okolo 8 μm . Při 3min depozici vrstva CS výrazně narůstá přibližně na 50 μm a na povrchu se vyskytuje více nerovností.



Obrázek 24: Snímky SEM ze vzorků CSGDL: a) 3 min, b) 30 s, při pohledu z boku.

3.3 Sestavení palivových článků

Palivový článek (viz obr. 14) byl sestaven ze dvou vnějších grafitových vrstev s drážkami pro proudění plynů, dvou vrstev GDL s nosičem katalyzátoru pokrytým katalyzátorem, polymerní membrány a plastových tyčinek. Při měření zkoumaných vzorků (nGDL nebo CSGDL pokrytých Pt) na katodové straně článku byl na anodě použit komerčně vyráběný katalyzátor typu „0,3 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 40% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode“, který obsahuje platinu ve formě nanočástic. Naopak při měření zkoumaných vzorků na anodové straně článku byl katalyzátor typu „0,3 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 40% Platinum on Vulcan – Carbon Paper Electrode“ použit na katodě.

Na katodovou vnější vrstvu palivového článku byl do prohlubně umístěn vzorek GDL o straně 2 cm s nosičem katalyzátoru pokrytým platinou tak, aby GDL s nosičem katalyzátoru a katalyzátorem byla otočena katalyzátorem ke středu palivového článku. Dalším krokem bylo přidání polymerní membrány. Polymerní membrána byla uchovávána mezi dvěma vrstvami plastové fólie, které chrání membránu před prachem. Před sestavením palivového článku byla takto obalená membrána přiložena na palivový článek. Na ochranné folii byly fixem označeny pozice otvorů ve vnější vrstvě palivového článku. Obalená membrána byla v místě označených pozic proděravěna pomocí děrovacích kleští. Následně byly vrstvy ochranné plastové fólie odstraněny. Takto izolovaná polymerní membrána byla umístěna na GDL s nosičem katalyzátoru a katalyzátorem tak, aby se otvory v membráně opět překrývaly s otvory ve vnější vrstvě. Do otvorů byly vloženy plastové tyčinky, aby držely polymerní membránu na místě. Palivový článek byl uzavřen zrcadlově anodovou částí stejným principem.

3.4 Měření a zpracování výkonových charakteristik palivových článků

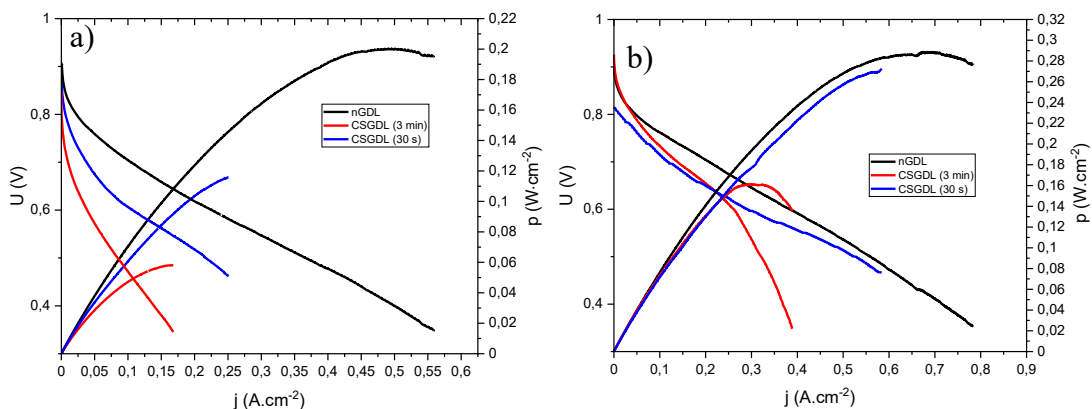
Palivové články byly vloženy do testovací soupravy Greenlight TP5 Research Cell (viz obr. 13). Při měření charakteristik palivových článků bylo použito několik souprav stejného typu. Předpokládáme, že použití různých souprav neovlivnilo výsledky měření.

Pro každý článek byla změřena výkonová charakteristika palivového článku. Pro vybraný měřicí cyklus byly do grafu zaneseny závislosti napětí a výkonu na proudu procházejícím palivovým článkem. Výkonové charakteristiky byly zpracovány v programu Origin [26].

Naměřené výkonové charakteristiky při použití zkoumaných vzorků na katodě jsou uvedeny v Grafu 8, kde Graf 8 a) zobrazuje výkonové charakteristiky vzorků s 5 nm tlustou vrstvou Pt naprášenou na nGDL, CSGDL (30 s) a CSGDL (3 min). Přestože se vzorek CSGDL (30 s) ukázal jako účinnější než CSGDL (3 min), na vzorku s komerčním nosičem katalyzátoru (nGDL) byl naměřen téměř dvojnásobný výkon.

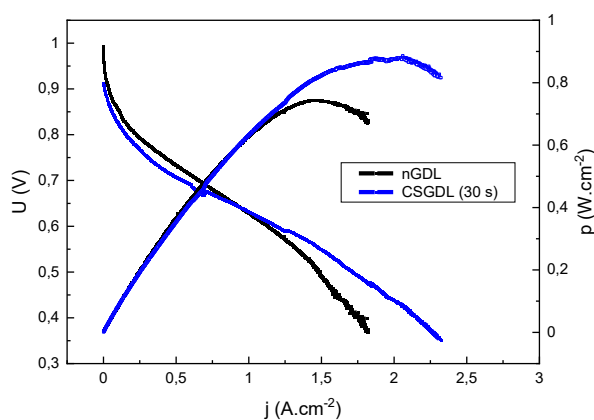
Při nanesení 20 nm Pt (viz Graf 8 b)) byla výkonová hustota pro sestavu Pt (20 nm) / CSGDL (30 s) srovnatelná s výkonovou hustotou palivového článku

s komerční nGDL. Zároveň vzorek CSGDL (3 min) vykázal nejmenší výkonovou hustotu. Celkově při nanesení 20 nm Pt bylo vždy dosaženo vyšší výkonové hustoty než v případě nanesení 5 nm Pt a nosič katalyzátoru CSGDL (30 s) vždy vykazoval větší výkonovou hustotu než nosič katalyzátoru CSGDL (3 min).



Graf 8: Výkonové charakteristiky pro palivové články s nosiči katalyzátoru použitými na katodě při pokrytí: a) 5 nm Pt, b) 20 nm Pt.

Pro měření výkonové charakteristiky CSGDL s Pt použité na anodě (viz Graf 9) byla zvolena konfigurace, která při použití na katodě dávala nejvyšší výkonovou hustotu, a byla srovnatelná s výkonovou hustotou článku s komerčním nosičem katalyzátoru, tedy CSGDL (30 s) pokrytá 20 nm Pt, a byla porovnávána s článkem s nGDL pokrytou 20 nm Pt na anodě. Použití CSGDL (30 s) v tomto případě vedlo k vyšší dosažené výkonové hustotě oproti nGDL.



Graf 9: Výkonové charakteristiky pro palivové články s nosiči katalyzátoru CSGDL (30 s) a nGDL použitými na anodě při pokrytí 20 nm Pt.

Maximální naměřené hustoty výkonu pro zkoumané konfigurace palivových článků jsou zaneseny do tab. 1.

Tabulka 1: Maximální dosažené výkonové hustoty pro různé kombinace nosičů katalyzátoru a tloušťky vrstvy platiny. Kombinace CSGDL (3 min) a 20 nm Pt nebyla zkoumána na anodě z důvodu nízké účinnosti palivových článků s CSGDL (3 min) na katodě.

elektroda	tloušťka Pt	p (W.cm ⁻²)		
		CSGDL		nGDL
		doba depozice CS		
		30 s	3 min	
katoda	5 nm	0,12	0,06	0,20
	20 nm	0,27	0,16	0,29
anoda	20 nm	0,88	-	0,74

Diskuse

Při použití CSGDL jako nosiče katalyzátoru na katodě bylo vyšších výkonových hustot dosaženo při depozici 20 nm Pt oproti 5 nm Pt a při 30s depozici CS oproti 3min depozici. Při dané tloušťce Pt bylo vždy v PEMFC s komerčním nGDL dosaženo nejvyšších výkonových hustot, nicméně při depozici 20 nm Pt na CSGDL (30 s) se maximální dosažená výkonová hustota $0,27 \text{ W.cm}^{-2}$ blížila hodnotě $0,29 \text{ W.cm}^{-2}$ pro 20 nm Pt na nGDL. Při použití na anodě pak bylo při použití PEMFC s CSGDL (30 s) dosaženo maximální výkonové hustoty $0,88 \text{ W.cm}^{-2}$ oproti $0,74 \text{ W.cm}^{-2}$ pro PEMFC s 20 nm Pt na nGDL. Navíc jsou dosažené výkonové hustoty v případě CSGDL o $0,17 \text{ W.cm}^{-2}$ větší než hodnoty dosažené v dřívějším výzkumu [16], což je zřejmě způsobeno použitím 20 nm Pt oproti 5 nm Pt.

Nižší dosažené výkonové hustoty pro CSGDL (3 min) jsou zřejmě způsobeny tím, že je pokrytí CS příliš velké. Po stlačení palivového článku pak může dojít k tomu, že příliš velké množství sazí zablokuje funkci palivového článku kvůli jeho zaplavení vodou, která vzniká na katodě. Vyšší výkonové hustoty při použití 20 nm Pt oproti 5 nm Pt jsou pak dány tím, že větší množství katalyzátoru umožňuje větší množství reakcí, tedy větší výkonovou hustotu.

Závěr

Na plynově difuzní vrstvu (GDL) byla nanесena vrstva svíčkových sazí (CS) různých tloušťek (~8 μm a ~50 μm). Pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) byla prozkoumána struktura CS nanесených na GDL a porovnána se strukturou komerční nanostrukturované plynově difuzní vrstvy (nGDL). Užitím energeticky disperzní rentgenové spektroskopie (EDX) a fotoelektronové spektroskopie rentgenového záření (XPS) bylo zjištěno, že se CS skládají především z C a malého množství O, kdežto nGDL se skládá především z C, F a velmi malého množství O.

GDL pokrytá vrstvou CS (CSGDL) o obou tloušťkách CS a komerční nGDL byly pokryty Pt katalyzátorem se dvěma různými tloušťkami (5 nm a 20 nm) a použity ve vodíkových palivových článcích s polymerní membránou (PEMFC) jak na katodě, tak v případě vybraných vzorků i na anodě. Byly měřeny výkonové hustoty takto sestavených palivových článků. Při depozici 20 nm Pt na CSGDL s 8 μm vrstvou CS bylo dosaženo obdobných výkonových hustot jako při depozici 20 nm Pt na komerční nGDL.

Výzkum ukázal, že při použití CS jako nosiče katalyzátoru lze dosáhnout obdobných (při použití na anodě dokonce i vyšších) výkonových hustot oproti použití komerčního nosiče katalyzátoru. Nicméně je nutný další výzkum k prozkoumání životnosti palivového článku s CS nosičem a efektivity při reálném provozu. Při depozici CS je obtížné kontrolovat množství nanесených CS a homogenitu nanесené vrstvy, což výrazně komplikuje komerční použití.

Seznam použité literatury

- [1] National Geographic, What is global warming, explained.
<https://www.nationalgeographic.com/environment/article/global-warming-overview>, 1996-2020 (citováno 1. listopadu 2020)
- [2] Evropská komise, Zelená dohoda pro Evropu.
https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_cs, 2021 (citováno 2. února 2021)
- [3] U.S. Department of Energy, Fuel cells.
<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>, 2021 (citováno 5. dubna 2021)
- [4] Toyota Mirai. <https://www.toyota.cz/world-of-toyota/news/new-toyota-mirai>, 2021 (citováno 18. dubna 2021)
- [5] P. Serp, J.L. Figueiredo, Carbon materials for catalysis, John Wiley, Hoboken, N.J., c2009. ISBN 978-0-470-17885-0.
- [6] P. Serp a J. L. Figueredo. Fuel Cell Handbook. 7. vydání. Morgantown, Západní Virginie: EGG Technical Services, 2004. ISBN 1365101134.
- [7] Mattuci. Wikimedia Commons, File: proton exchange fuel cell diagram.svg.
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Proton_Exchange_Fuel_Cell_Diagram.svg, 2015 (citováno 21. ledna 2021)
- [8] K. Feráková. Iontovýmienné homogenní membrány. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Pardubice, 2017. Vedoucí práce Ing. Jana Machotová, Ph. D.
- [9] H.B. Callen, Thermodynamics and an introduction to thermostatics, 2. vydání, Wiley, New York, c1985. ISBN 0-471-86256-8.
- [10] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer a M. G. Klett. Fuel Cell Handbook Fourth Edition. Morgantown, Západní Virginie, USA: Pearsons Corporation, 1998.
<https://doi.org/10.2172/14997>
- [11] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, F. Wei, Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution, Acs Nano. 7 (2013) 6156-6161. <https://doi.org/10.1021/nn401995z>.

- [12] P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, Imaging the atomic structure of activated carbon, *Journal Of Physics: Condensed Matter*. 20 (2008) 5 pages.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/362201>.
- [13] N.M. Julkapli, S. Bagheri, Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview, *International Journal Of Hydrogen Energy*. 40 (2015) 948-979.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.129>.
- [14] M.R. Mulay, A. Chauhan, S. Patel, V. Balakrishnan, A. Halder, R. Vaish, Candle soot: Journey from a pollutant to a functional material, *Carbon*. 144 (2019) 684-712. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.083>.
- [15] R. Li, H. Mao, Y. Yang, Y. Jia, H. Xue, J. Xiong, W. Wang, Candle soot with broadband high absorptance for applications of infrared sensors, 19Th International Conference On Solid-State Sensors, Actuators And Microsystems (Transducers), IEEE. 2017 882-885.
<https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994190>.
- [16] I. Khalakhan, R. Fiala, J. Lavková, P. Kúš, A. Ostroverkh, M. Václavů, M. Vorokhta, I. Matolínová, V. Matolín, Candle Soot as Efficient Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst, *Fuel Cells*. 16 (2016) 652-655. <https://doi.org/10.1002/fuce.201600016>.
- [17] Surface Physics Group, Magnetron sputtering principle.
<https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/magsputt-principles>, 2021 (citováno 21. května 2021)
- [18] Angstrom sciences, Magnetron Sputtering.
<https://www.angstromsciences.com/magnetron-sputtering-deposition>, 2021 (citováno 25. února 2021)
- [19] Denton Vacuum, Magnetron Sputtering Solutions.
<https://www.dentonvacuum.com/products-technologies/magnetron-sputtering/>, 2021 (citováno 2. února 2021)
- [20] S. Daniš, *Atomová fyzika a elektronová struktura látek*, Matfyzpress, Praha, 2019. ISBN 978-80-7378-376-1.
- [21] J. Nebesářová. Akademie věd České republiky, *Elektronová mikroskopie pro biology*. <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/index.html>, 13. 1. 2002 (citováno 2. února 2021)

- [22] P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. F. Moulder a W. F. Stickle. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Eden Prairie, Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corporation, 1992. ISBN 9780964812413.
- [23] J.M. Wagner, X-ray photoelectron spectroscopy, Nova Science Publishers, New York, c2011. ISBN 978-1-61668-915-5.
- [24] NIST, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.
<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>, 15. 9. 2012 (citováno 15. dubna 2021)
- [25] X-ray Data Booklet, Platinum.
https://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/Pt_Web_data.htm, 2000 (citováno 20. května 2021)
- [26] OriginLab Corporation, OriginPro 2020b (Academic) (citováno 15. března 2021), OriginLab, <https://www.originlab.com/origin>

Seznam grafů

Graf 1: Spektrum EDX vzorku GDL.	21
Graf 2: Spektrum EDX pro nGDL.	22
Graf 3: Spektra XPS měřená na nGDL, a) C 1s, b) O 1s, c) F 1s, E značí vazebnou energii elektronu, intenzita je v umělých jednotkách (a. u.)	23
Graf 4: Spektrum EDX vzorku nGDL pokrytého 20 nm Pt.....	24
Graf 5: Spektrum EDX vzorku CSGDL (3 min).	25
Graf 6: Spektra XPS změřená na CSGDL (3 min): a) C 1s, b) O 1s	26
Graf 7: Spektrum EDX z CSGDL (3 min) pokryté 20 nm vrstvou Pt.	27
Graf 8: Výkonové charakteristiky pro palivové články s nosiči katalyzátoru použitými na katodě při pokrytí: a) 5 nm Pt, b) 20 nm Pt.....	31
Graf 9: Výkonové charakteristiky pro palivové články s nosiči katalyzátoru CSGDL (30 s) a nGDL použitými na anodě při pokrytí 20 nm Pt.....	31

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma palivového článku s polymerní membránou. Převzato z [7].	2
Obrázek 2: Složení PEMFC. Zde je katalyzátor vyznačen na polymerní membráně, ten ovšem může být i na GDL. Převzato z [6].	3
Obrázek 3: Struktura polymeru kyseliny perfluorsulfonové. Převzato z [8].	4
Obrázek 4: Typická výkonová charakteristika palivového článku. Převzato z [10]....	5
Obrázek 5: Uhlíkové nanotrubičky. Převzato z [5].	6
Obrázek 6: Princip magnetronového naprašování. Převzato z [19].	8
Obrázek 7: Použitý magnetron zapuštěný do vakuové komory. Skříň vlevo nahoře slouží k ovládání přístroje. Vpravo uprostřed se nalézá okénko, skrze které lze kontrolovat činnost magnetronu.	9
Obrázek 8: Platinový terč (vlevo) pro magnetron. Fotografie byla pořízena při výměně terčů.	9
Obrázek 9: Zakrytí terče clonou.	10
Obrázek 10: Interakce elektronů ze SEM s materiálem vzorku. Převzato z [20].	11
Obrázek 11: Řádkovací elektronový mikroskop Tescan MIRA 3 použitý v experimentu.	13
Obrázek 12: Přístroj pro XPS použitý v experimentu.	15

Obrázek 13: Testovací souprava Greenlight TP5 Research Cell pro palivové články.	16
Obrázek 14: Sestavený palivový článek použitý v experimentu.	17
Obrázek 15: Depozice sazí na vzorek.	18
Obrázek 16: Vzorky GDL (vlevo), CSGDL (3 min) (uprostřed) a nGDL (vpravo).	19
Obrázek 17: Povrch GDL pozorovaný pomocí SEM: a) detail, b) pohled na menší měřítko.	20
Obrázek 18: Povrch nGDL pozorovaný v SEM: a) nanostruktura, b) mikrostruktura, c) nanostruktura po nanesení Pt.	21
Obrázek 19: nGDL, boční pohled, pozorováno v SEM.	22
Obrázek 20: CSGDL (3 min) pozorováno na SEM: a) detail, b) střední měřítko, c) mikrostruktura.	24
Obrázek 21: CSGDL (3 min) pokrytá Pt a pozorovaná v SEM: a) nanostruktura, b) mikrostruktura.	26
Obrázek 22: Mapa chemického složení vzorku CSGDL (3 min) pokrytého 20 nm Pt: a) obraz v módu SE, b) rozložení uhlíku (červeně) a platiny (modře), c) rozložení uhlíku, d) rozložení platiny, e) rozložení kyslíku, f) rozložení fluoru.	28
Obrázek 23: CSGDL (30 s) pozorovaná v SEM.	28
Obrázek 24: Snímky SEM ze vzorků CSGDL: a) 3 min, b) 30 s, při pohledu z boku.	29

Seznam tabulek

Tabulka 1: Maximální dosažené výkonové hustoty pro různé kombinace nosičů katalyzátoru a tloušťky vrstvy platiny. Kombinace CSGDL (3 min) a 20 nm Pt nebyla zkoumána na anodě z důvodu nízké účinnosti palivových článků s CSGDL (3 min) na katodě.	32
--	----

Seznam použitých zkratek

BSE – zpětně rozptýlené elektrony (*backscattered electrons*)

CS – svíčkové saze (*candle soot*)

CSGDL – plynově difúzní vrstva pokrytá svíčkovými sazemi (*candle soot covered gas diffusion layer*)

EDX – energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*)

GDL – plynově difúzní vrstva (*gas diffusion layer*)

nGDL – nanostrukturovaná plynově difúzní vrstva

PEMFC – palivový článek s polymerní membránou (*proton exchange membrane fuel cell*)

SE – sekundární elektrony (*secondary electrons*)

SEM – řádkovací elektronový mikroskop (*scanning electron microscopy*)

UHV – ultravysoké vakuum (*ultra high vacuum*)

WD – pracovní vzdálenost (*working distance*)

XPS – fotoelektronová spektroskopie rentgenového záření (*X-ray photoelectron spectroscopy*)