



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Zuzana Komárková

**Studium tenkovrstvových katalyzátorů
pro redukci kyslíku na katodách
palivových článků s polymerní
membránou**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Praha 2017

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

V dne

Podpis autora

Děkuji svému vedoucímu prof. RNDr. Vladimíru Matolínovi, DrSc. za vedení a odborné rady během tvorby diplomové práce. Dále děkuji kolektivu Katedry fyziky povrchů a plazmatu za přátelský a vstřícný přístup, jmenovitě potom Mgr. Romanu Fialovi za užitečné rady a trpělivou pomoc během měření výsledků. V neposlední řadě děkuji svým rodičům za finanční i morální podporu během celého mého studia.

Název práce: Studium tenkovrstvových katalyzátorů pro redukci kyslíku na katodách palivových článků s polymerní membránou

Autor: Zuzana Komárková

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc, Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: V této práci prezentujeme výzkum vlivu *crossoveru* metanolu, který výrazně snižuje výkon v DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) a navíc způsobuje otravu na katodě. Odolnost katodového katalyzátoru je studována pomocí vystavení katodového katalyzátoru metanolovým parám. Během měření byla pozorována částečná regenerativní schopnost katalyzátoru po expozici metanolovými parami. Testován byl jak komerčně vyráběný katalyzátor tak námi připravené tenké vrstvy Pt, PtCo a PtRu pomocí magnetronového naprašování. Získané výsledky ukazují, že použití PtCo na katodové straně článku, je rozumným kompromisem mezi čistou Pt, která vykazuje nejvyšší výkon, a PtRu, která je odolná na otravu metanolem. Nahrazení ruthenia kobaltem je navíc výhodné i z ekonomického hlediska. V dalším výzkumu bychom se rádi zaměřili na ověření pozitivního vlivu PtCo v katalytických vrstvách připravených standardními postupy.

Klíčová slova: palivový článek, otrava metanolem, naprašovaná katalytická vrstva

Title: Study of thin film catalysts for oxygen reduction reaction on proton exchange membrane fuel cell cathode

Author: Zuzana Komárková

Department: Department of Surface and Plasma Science

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

Abstract: In this thesis, we present the investigation of influence of methanol crossover, which significantly decreases the performance of DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). Additionally the poisoning effect occurs on the cathode side. The durability of cathode catalyst exposed by methanol vapor is studied. Moreover, the regenerative behavior after exposition has been found. The comparison of commercial catalyst with our own sputtered Pt and PtCo and PtRu thin layers as catalyst is presented. Obtained results have shown that PtCo is reasonable compromise between pure Pt, which has high performance, and PtRu, which is tolerant to methanol poisoning. Future research should further evaluate the advantages of PtCo cathode catalyst prepared by standard procedures and its market potential in comparison with PtRu.

Keywords: fuel cell, methanol poisoning, sputtered catalytic layer

Obsah

Úvod	2
1 Teorie	4
1.1 Palivové články s polymerní membránou	4
1.1.1 Princip	4
1.1.2 Katalyzátor	6
1.1.3 Difúzní vrstva	8
1.1.4 Membrána	9
1.2 Další typy palivových článků	10
2 Experimentální část	12
2.1 Metody měření	12
2.1.1 Polarizační křivky	12
2.1.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie	13
2.1.3 Cyklická voltametrie	17
2.2 Příprava vzorků	21
2.2.1 Příprava substrátu	21
2.2.2 Magnetronové naprašování	23
2.3 Schémata měřících aparatur	24
2.3.1 Měření s metanolem	24
2.3.2 Měření otravy katalyzátoru	24
2.4 Chyby měření	26
3 Výsledky a diskuze	27
3.1 Výběr substrátu	27
3.2 Otrava katalyzátoru metanolem	32
3.2.1 Hledání reference	32
3.2.2 Otrava referenčního katalyzátoru	34
3.2.3 Otrava naprašovaných vrstev	43
Závěr	75
Seznam použité literatury	76
Seznam použitých zkratk	80

Úvod

První náznak koncepce palivových článků můžeme najít již v roce 1839. Právě v tomto roce provedl sir William Grove experiment, ve kterém za pomoci platinových elektrod umístěných v kyselině sírové, vodíku a kyslíku produkoval elektrický proud [1]. Od té doby uběhlo již 178 let a moderní palivové články došly velkých změn, je myšlenka palivových článků aktuálnější než kdy dříve.

V roce 2015 činila světová spotřeba energie [2] 13 423 Mtoe¹ (asi $5,6 \cdot 10^{20}$ J), vydělíme-li toto číslo světovou populací (7,3 miliardy [3]) a množstvím energie, kterou je člověk schopen za rok vyprodukovat ($365 \times 2,7 \cdot 10^6$ J), dojdeme k číslu 78. To znamená, že na každého z nás pracuje 77 energetických otroků. Dle současných průzkumů [4] zůstanou i nadále dominantními zdroji energie fosilní paliva v čele s ropou a zemním plynem. Ty mají pokrýt až 60 % světové poptávky. V dalších 20 letech by pak jejich podíl měl narůst až na 80 %. S mírnou nadsázkou tedy můžeme říct, že ačkoli je za posledních 40 let odhadováno, že zásoby ropy vydrží dalších 50 let, smutnou pravdou zůstává, že ač se tato magická hranice s každým rokem stále posouvá a jak se zdá, nezmenšuje se, jednoho dne ropa dojde. Se zmenšujícími se zásobami ropy bude vzrůstat náročnost těžby a s tím i spojené ekonomické náklady. Není tedy překvapením, že energetická návratnost² se bude stále zmenšovat.

Energetická návratnost je limitním faktorem u všech energetických zdrojů. Národným příkladem zdroje s žalostnou energetickou návratností je např. tzv. *zelená nafta*, jejíž energetická návratnost je dle některých zdrojů [5] uváděna jako cca 1. To by znamenalo, že na výrobu 1 l zelené nafty je spotřebován 1 l konvenční nafty. Obdobně je to s bioetanolem. Vidíme tedy, že biopaliva jsou silně závislá na podmínkách pěstování a proto nejsou vždy plnohodnotnou náhradou fosilních paliv.

Jednu z možných náhrad fosilních paliv pak představují právě palivové články. Elegantním řešením je tzv. vodíkové hospodářství. Tento koncept kombinuje technologii vodíkového palivového článku a elektrolyzátoru. Myšlenka je následující: Přebytek elektrické energie z obnovitelných zdrojů (větrné či solární elektrárny) je uložen pomocí elektrolyzátoru do vodíku. To zároveň pomáhá řešit situaci, kdy je produkován nadbytek energie, který nelze spotřebovat. Takto uložená energie, je v případě potřeby pomocí palivového článku opět přetransformována v energii elektrickou. Vzhledem k tomu, že produkty vodíkového článku jsou pouze voda a zbytkové teplo, jedná se o šetrný zdroj energie. To je další z mnoha důvodů, proč jsou palivové články - obzvláště pak ty vodíkové - opět v centru dění. Dalším elegantním řešením, zejména v místech která nejsou zasíťovaná, je použití metanolového palivového článku. Ačkoli v tomto případě není produktem pouze voda ale i CO₂, nejedná se tedy o čistě bez-emisní technologii. Na druhou stranu dle některých studií [6] odpadá v metanolovém článku problém se skladováním

¹Jednotka energie odkazující na množství energie, které získáme spálením jedné tuny ropy, TOE = tonne of oil equivalent

²Energetickou návratností myslíme poměr získané energie k energii, kterou je nutno vynaložit na těžbu

a převážením vodíku. Rovněž výroba metanolu, použijeme-li například biomasu, je úspornější co se produkce CO₂ týče, než výroba vodíku, která se dnes získává převážně z ropných surovin. Z tohoto hlediska metanolvý článek nepředstavuje o nic větší ekologické zatížení než článek vodíkový. Je to právě metanolvý článek, jež představuje ideálního kandidáta pro napájení menších elektronických zařízení jako jsou mobily, notebooky či mp3 přehrávače. Zařízení využívající metanolvý článek mohou být na rozdíl od zařízení používající baterie, snadno doplněna metanolem a tím pádem takřka okamžitě v provozuschopném stavu. Teoretická výtěžnost energie metanolu (6000 Wh/kg) je navíc mnohem vyšší než u nejlepších lithiových baterií (600 Wh/kg) [7]. Jak je vidět největší světové korporace si potenciál palivových článků již nějakou dobu uvědomují a snaží se ho naplno využít. Vodíkové články jsou hojně vyvíjeny pro automobilový průmysl [8] a metanolvé články, které byly dlouho dobu zastíněny svým "vodíkovým bratrem", zažívají renesanci - objevují se v mobilních zařízeních, v automobilech a předpokládá se, že jejich trh do pěti let zdvojnásobí svůj kapitál (USD 92,65 milionu USD v roce 2015 na 188,82 milionu USD do roku 2020 [9]).

Než však bude možné fosilní zdroje energie úplně nahradit a ve velkém měřítku začít využívat palivové články, je nutné učinit ještě několik nezbytných kroků. Hlavní a nepopiratelnou překážkou pro širokou komercializaci palivových článků je vysoká cena katalyzátoru, bez kterého se článek neobejde. Nejběžněji užívaným katalyzátorem je platina. Ačkoliv se její potřebné množství v palivovém článku za posledních několik let mnohonásobně zmenšilo, stále je třeba v tomto duchu pokračovat, popřípadě se pokusit platinu úplně nahradit. S rozvíjejícím se trhem totiž lze předpokládat, že cena platiny bude v budoucnu ještě růst.

V této diplomové práci je důraz kladen na studium tzv. ORR - oxygen reduction reaction neboli redukci kyslíku - což je reakce probíhající na katodách palivových článků s polymerní membránou (PEMFC). Je to právě katodový katalyzátor na jehož výrobu připadá hlavní část spotřeby platiny (popřípadě jejích slitin) a který tak představuje nejdražší položku ve výrobě PEMFC (zejména v případě článku používající vodík). Z hlediska výroby efektivního článku je tedy průběh a efektivita ORR zásadní.

Cíle práce

Cílem práce bude na základě testů vybrat nejvhodnější řešení MEA s tenkovrstvovými katalyzátory pro ORR s malým obsahem Pt z hlediska specifického výkonu (W/mg(Pt)) a provést materiálové, strukturní a elektrochemické analýzy těchto materiálů.

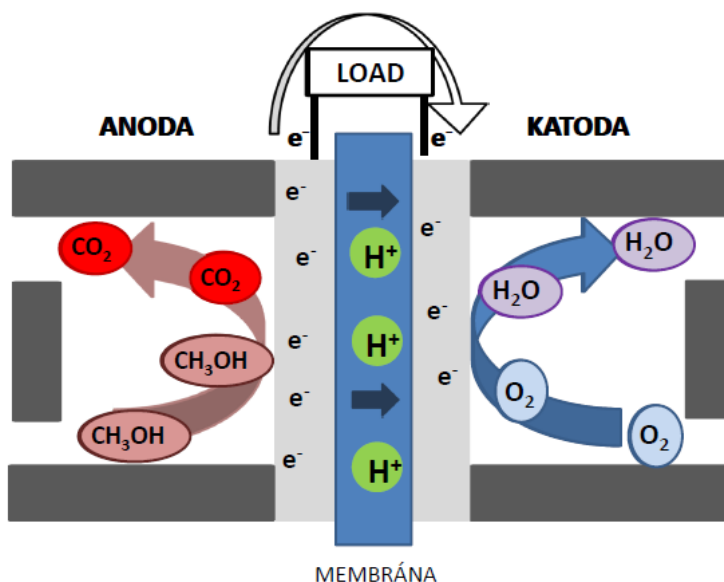
- Výběr a příprava vhodných nanoporézních nosičů vrstev.
- Příprava vrstev katalyzátorů magnetronovým naprašováním s obsahem Pt nižším než 200 $\mu\text{g Pt}/\text{cm}^2$.
- Studium parametrů článků metodami elektrochemické analýzy pro různé typy vrstev.

1. Teorie

1.1 Palivové články s polymerní membránou

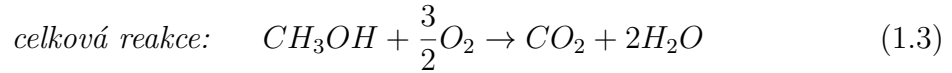
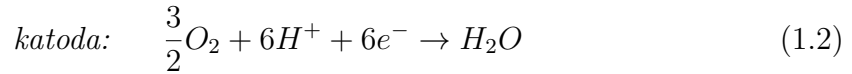
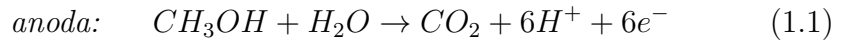
1.1.1 Princip

Termínem palivový článek označujeme zařízení, které chemickou energii svých reaktantů přeměňuje na energii elektrickou (a popřípadě tepelnou). Nejrozšířenějším typem palivového článku je článek používající jako elektrolyt protonově vodivou membránu. V tomto typu článku můžeme za palivo zvolit buď vodík (běžně značen jako PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell) nebo metanol (označován jako DMFC = Direct Methanol Fuel Cell). Palivový článek je konstruován do tzv. sendvičové struktury, složené ze dvou porézních elektrod (anody a katody) a elektrolytu umístěného mezi nimi. Princip fungování je pro oba typy (vodíkový i metanolový) obdobný.

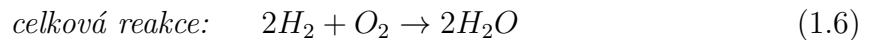
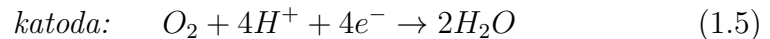
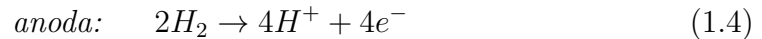


Obrázek 1.1: K principu metanolového článku

Na obrázku 1.1 vidíme metanolový článek, jehož reaktanty jsou roztok metanolu a kyslík. Roztok metanolu je přiváděn na anodu, kde dochází k jeho oxidaci. Probíhá reakce dle rovnice 1.1. Elektrolyt je vodivý pouze pro kation vodíku a je mu dovoleno projít skrz membránu ke katodě. Tím vzniká spád potenciálu a vzniklé elektrony jsou nuceny pokračovat vnějším okruhem, aby rozdíl potenciálu vyrovnaly. Oxid uhličitý je z článku odveden ven. Z druhé strany je na katodu přiváděn kyslík, ten reaguje podle rovnice 1.2. Membránou prošlé protony se na katodě opět sloučí s elektrony prošlými vnějším polem a s kyslíkem dodávaným na katodu za vzniku vody. Celkově v článku probíhá reakce dle rovnice 1.3.



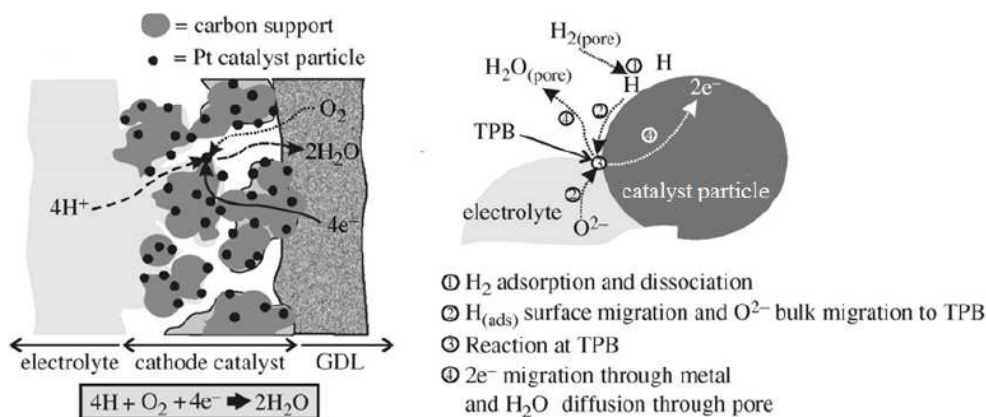
V případě vodíkového článku je uspořádání shodné, pouze místo metanolu je na anodu dodáván vodík. Reakce v článku pak probíhají dle následujících rovnic.



Jak je vidět, v případě vodíkového článku vzniká pouze voda, v případě DMFC vzniká navíc i CO_2 . Jedná se tedy o alternativní zdroje energie s minimální ekologickou zátěží (produkce CO_2 během výroby a transportu metanolu je zase nižší než u PEMFC).

Princip fungování je teoreticky velmi jednoduchý. Bohužel v praxi se objevují jistá úskalí, která toto teoreticky bezproblémové fungování značně komplikují. Pojďme se blíže zaměřit na to, co se děje, když se reaktanty dostanou na elektrodu. Místo, kde se reaktant, elektrolyt a elektroda setkávají, nazýváme tzv. *třífázové rozhraní* (setkává se zde pevná elektroda, plynný reaktant a kapalný elektrolyt). Od této oblasti očekáváme, že bude mít dobrou porozitu, aby skrz ni mohly reaktanty dobře proudit, a musí být dobře elektronově (odvod elektronů) a iontově vodivá (odvod protonů). Dále očekáváme, že bude mít dobrou tepelnou vodivost, neb reakce, která na elektrodě probíhá, je exotermická a je třeba teplo z článku odvádět. V neposlední řadě musí být i dostatečně pevná, protože jednotlivé komponenty článku jsou stlačovány k sobě do tzv. *sendvičové struktury*. Třífázové rozhraní je znázorněno na obrázku 1.2.

Dalším problémem, se kterým se u palivových článků setkáváme jsou tzv. *crossovery*. Rozlišujeme *crossover* vody a *crossover* metanolu. *Crossoverem* metanolu nazýváme děj, kdy molekuly metanolu pronikají skrz membránu na katodu, kde oxidují a způsobují jak úbytek paliva tak snížení celkového napětí na článku. V případě DMFC se jedná o velký problém, který si stále vyžaduje naši pozornost. V případě vodíkového článku ke *crossoveru* paliva téměř nedochází, neboť vodík se ve vodě nerozpouští (podrobnosti ohledně transportu reaktantů membránou viz 1.1.4). Problém u obou typů článků způsobuje výše zmiňovaný *crossover* vody a s ním úzce spojené tzv. *vodním hospodářství* v palivovém článku. Jak se později dozvíme, ke správné iontové vodivosti membrány je nutná její dobrá hydratace. Protože průchodem iontů membránou jsou strhávány zároveň molekuly vody, stává se, že zatímco na straně anody je vody nedostatek, katoda je vodou zatopená. To způsobí, že voda blokuje přístup ke katalyticky aktivním místům, což brání reakci a výkon článku rychle klesá.



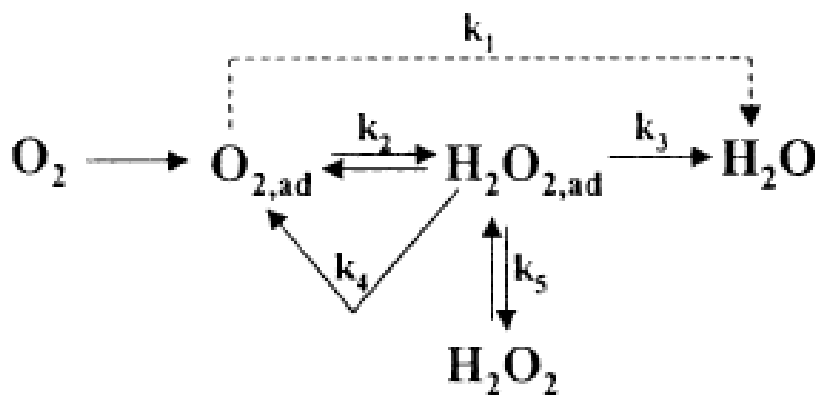
Obrázek 1.2: Vlevo: Znázornění děje na anodě vodíkového článku. Vpravo:Detail třífázového rozhraní (označení TPB = Three Phase Boundary značí třífázové rozhraní).(Převzato a upraveno z [10])

1.1.2 Katalyzátor

Podívejme se nyní, jak přesně dochází k redukci kyslíku a oxidaci metanolu/vodíku na katalytických vrstvách elektrod.

Redukce kyslíku

Elektrodu palivového článku si můžeme zjednodušeně představit jako porézní vrstvu, na které je nanášena katalytická vrstva (podrobněji viz 1.1.3). Protože reakce ORR je mnohem pomalejší než HOR (HOR = Hydrogen Oxidation Reaction), je obzvláště nutné použít velmi aktivní katodový katalyzátor. Nejběžněji používaným katodovým katalyzátorem jsou nanočástice Pt nanášená na uhlíku (ozn. Pt/C). Z toho důvodu je redukce kyslíku na platině hojně studovaným mechanismem - jedná se o více-elektronový proces, který probíhá v několika krocích a zahrnuje různé reakční meziprodukty. Zjednodušený diagram reakce, lze vidět na obrázku 1.3.

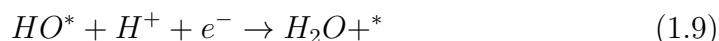


Obrázek 1.3: Schéma průběhu ORR ([11])

Kyslík může být přímo redukován na vodu (přímá 4-elektronová redukce

s rychlostní konstantou k_1) nebo může být adsorbován a přes 2-elektronovou redukci přejít na H_2O_2 (rychlostní konstanta k_2). Odtud může být H_2O_2 desorbováno (rychlostní konstanta k_5), chemicky rozloženo (k_4) či dále redukováno na vodu (k_3). Přesnější popis mohou poskytnout následující mechanismy [12]:

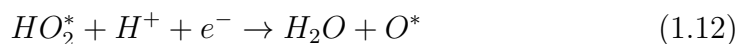
- Disociativní mechanismus



kde * označuje místo na povrchu Pt. Jak je vidět v tomto mechanismu se žádné H_2O_2 neprodukuje. Adsorpcí O_2 na povrchu Pt se přerušuje vazba mezi atomy kyslíku a vzniká adsorbovaný atomární kyslík. Z atomárního kyslíku vzniká ve dvou po sobě následujících krocích voda. Na tento disociativní mechanismus můžeme nahlížet jako na detailněji popsanou 4-elektronovou redukci.

Zbytek tvorby meziproductů můžeme vysvětlit pomocí asociativního mechanismu. V rovnici 1.12 může místo vody vzniknout peroxid vodíku.

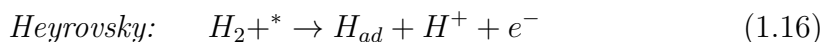
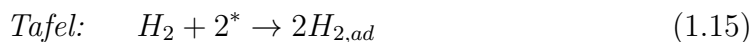
- Asociativní mechanismus



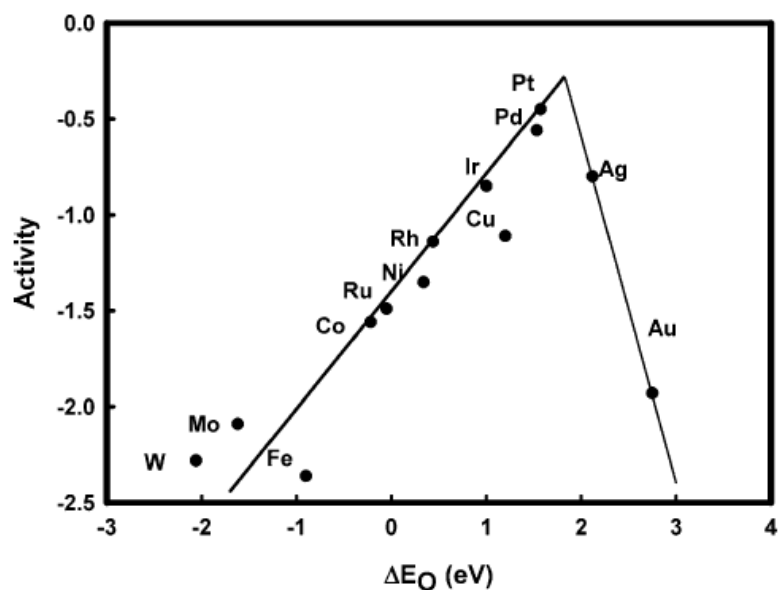
Mimo platinu byla zkoumána oxidace i na jiných drahých kovech. Ty však vykazovaly menší katalytickou aktivitu a byly méně elektrochemicky stabilní. Jejich srovnání je na obrázku 1.4.

Oxidace vodíku

Oxidace vodíku na Pt probíhá v palivovém článku následovně (např. z [13]).



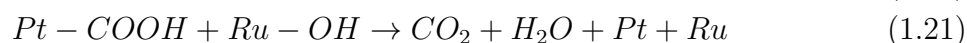
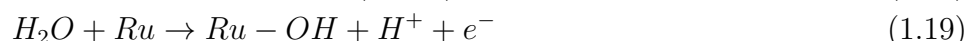
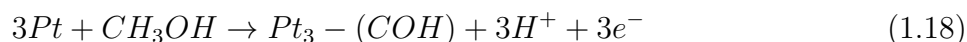
Proces oxidace vodíku v kyselém prostředí je poměrně rychlý a nepotřebuje takové množství katalyzátoru v porovnání s ORR, která probíhá mnohem pomaleji. Problémem však může být otrávení katalyzátoru oxidem uhelnatým. Je tedy nutné dbát na dostatečnou čistotu reakčního plynu.



Obrázek 1.4: Srovnání katalytické aktivity drahých kovů pro ORR ([12])

Oxidace metanolu

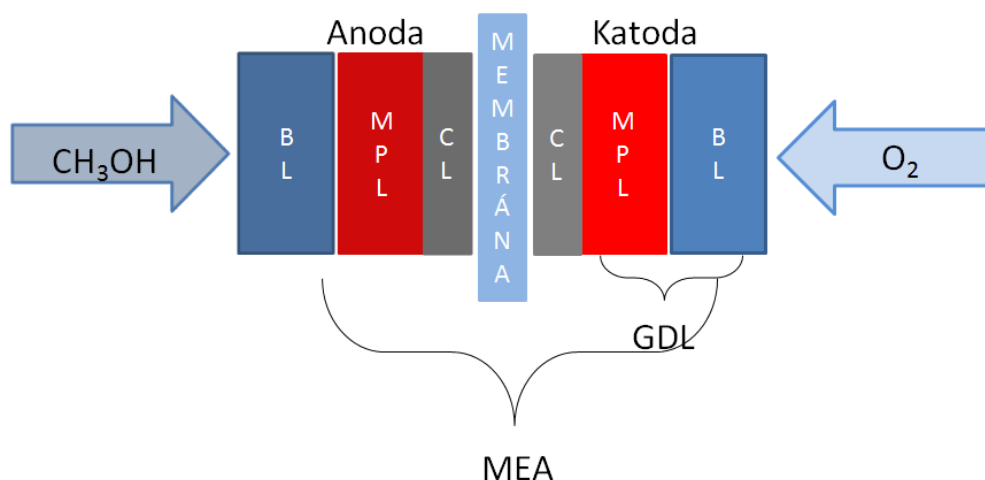
V případě DMFC se na anodě místo vodíku oxiduje metanol. Samotná reakce MOR (MOR = Methanol Oxidation Reaction) je poměrně složitý proces s různými kanály reakce, podrobný popis samotné oxidace metanolu lze nalézt například v [15] či [14]. Protože čistá platina je velmi náchylná k otravě CO, jako zažitý standard se v katalytické vrstvě anody metanolového článku používá PtRu. Přidáním Ru dojde ke snížení potenciálu pro přechod CO na CO_2 . Oxidace poté probíhá dle následujících rovnic [15]:



1.1.3 Difúzní vrstva

Jak již bylo zmíněno výše, difúzní vrstva tvoří podstatnou část obou elektrod. Shrňme si ještě jednu požadavku na materiál, jež má tuto porézní vrstvu tvořit. Očekáváme, že bude dostatečně porézní kvůli přísunu paliva do místa reakce. Dále musí mít dostatečnou elektronovou a iontovou vodivost a zároveň musí dobře odvádět teplo. V neposlední řadě musí být dostatečně pevný, aby vyhověl nárokům na sendvičovou strukturu. Nejběžněji používaným materiálem je uhlíkový papír (*carbon paper*) nebo uhlíkové tkaniny (*carbon cloth*). Komerčně vyráběné GDL (Gass Diffusion Layer) se liší hlavně v obsahu PTFE (Polytetrafluorethylen), který vrstvu zpevňuje, a velikostí pórů. Kvůli vyváženému vod-

nímu hospodářství v článku se v difuzních vrstvách začaly dělat různé úpravy. V několika studiích (např. [16] či [17]), byl zkoumán vliv přidaných hydrofobních vrstev uvnitř GDL. GDL se tak skládá z vrstvy BL (Back Layer), kterou se obvykle myslí právě zmiňovaný uhlíkový papír, a další vrstvy MPL (Microporous Layer), která bývá tvořena směsí amorfního uhlíku a NAFION[®]u (viz dále). Obě tyto vrstvy mohou, ale i nemusí obsahovat PTFE. Je-li na katodě použito GDL s větším obsahem PTFE, pak lze očekávat, že přirozený tok vody z anody na katodu bude přeměrován zpět k anodě. Tím se tedy docílí toho, aby se jinak zaplavovaná katoda zbavila přebytečné vody a zároveň je vysychající anoda opět vlhčena. Je však třeba hledat optimální množství PTFE, neboť přestože zvyšuje hydrofobicitu, zároveň také ucpává póry, čímž zvyšuje odpor pro průchod paliva a následně snižuje výkon článku. Výsledné složení palivového článku z takto vylepšených elektrod je schématicky znázorněno na obrázku 1.5 - vrstva značená jako CL (Catalyst Layer) může a nemusí být součástí MPL (záleží na způsobu nanesení CL).

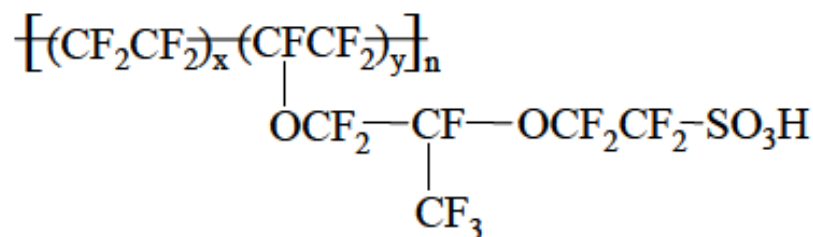


Obrázek 1.5: Umístění vrstev GDL v palivovém článku

1.1.4 Membrána

Další důležitou částí palivového článku je již výše zmiňovaná protonově vodivá membrána. Nejčastěji se používá materiál vystupující pod obchodní značkou NAFION[®], který vyrábí firma DuPont. Jedná se o kopolymer tetrafluorethylenu s kyselinou perfluor-3,6-dioxa-4-methyl-7-oktosulfonovou. Jeho chemický vzorec lze vidět na obrázku 1.6.

Materiál je tvořen hydrofobním řetězcem polytetrafluoretylenu (známo jako PTFE nebo Teflon), ke kterému byly přidány postranní sulfonické skupiny HSO_3^- . Protože mezi vodíkem a kyselinovým zbytkem vzniká iontová vazba, končí postranní řetězec *de facto* skupinou SO_3^- . Tyto kyselinové zbytky jsou silně hydrofilní, jelikož je však hlavní řetězec tvořen PTFE, který je naopak silně hydrofobní, vytvářejí molekuly vody okolo hydrofilních zbytků tzv. *klastry*. Uvnitř hydratovaných klastrů je vazba působící mezi SO_3^- a H^+ relativně slabá a ionty vodíku se tak stávají mobilními. Hydratace membrány je tedy z hlediska vodivosti membrány



Obrázek 1.6: Chemický vzorec NAFIONu®

velmi důležitá . Aby membrána dosahovala vodivosti $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^2$ musí na každou sulfátovou skupinu připadat 20 molekul vody [20].

Hlavními výhodami NAFION®ových membrán jsou chemická odolnost, mechanická pevnost, a v případě dobré hydratace jsou i dobrými iontovými vodiči. Navíc mohou tvořit tenké filmy (do $50 \mu\text{m}$).

Membrány od firmy DuPont se prodávají pod označením třech čísel. První dvě číslice označují tzv. *ekvivalentní hmotnost* membrány EW (Equivalent Weight) — jedná se o hmotnost suché membrány dělené počtem kyselinových skupin. Poslední číslice označuje tloušťku membrány v suchém stavu. Vezmeme-li si jako příklad NAFION® 117 znamená to, že $11 = \text{EW} = 1100$ a tloušťku $7 \text{ mil} = 0,007 \text{ palce} = 178 \mu\text{m}$.

1.2 Další typy palivových článků

Ačkoliv do této doby byla řeč pouze o palivových člancích využívající iontově vodivou membránu, typů palivových článků existuje mnohem víc. Každý z těchto článků má své výhody i nevýhody. Můžeme je dělit na základě jejich provozní teploty nebo použitého elektrolytu. V následujícím textu probereme ty nejčastěji používané. V tabulce 1.1 je shrnutí jejich základních vlastností a možnosti použití.

Palivové články s alkalickým elektrolytem (AFC = Alkaline Fuel Cell) Jak již název napovídá, jedná se o palivový článek využívající alkalický elektrolyt, nejčastěji roztok nebo taveninu (v závislosti na provozní teplotě) KOH. Jeho nespornou výhodou je, že reakce ORR probíhá v alkalickém prostředí mnohem snadněji než v prostřední kyselém, proto tento článek dosahuje vysokých výkonů a má širší výběr potencionálních katalyzátorů (kromě platiny je možné použít Ni, Ag, jejich oxidy či ušlechtilé kovy). Jako palivo se používá čistý vodík a kyslík nebo vzduch zbavený CO_2 (kvůli reakci s elektrolytem a jeho následnému znehodnocení). Jedná se o středo-teplotní článek pracující v rozsahu teplot $70 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$.

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC = Phosphoric Acid Fuel Cell) Jako elektrolyt palivového článku lze použít i kyselinu fosforečnou. 100 % kyselina fosforečná je v palivovém článku uložena v matici vyrobené z PTFE, SiC, nebo azbestu, popřípadě PolyBenziImidazolu. Použitý elektrolyt zároveň způsobuje korozi a oxidaci těch komponent článku, které jsou kyselině vystaveny. Tyto palivové články pracují při teplotách $150 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$. Vyšší teplota

umožňuje snadnější přeměnu CO na CO₂, částečně tak odpadá problém s otravou katalyzátoru a jako palivo může být použit vodík připravený parním reformingem fosilních paliv a jako okysličovadlo vzduch, katalyzátorem je platina. Jeho provozní teplota se pohybuje kolem 200 °C.

Palivové články s tavenými uhličitany (MCFC = Molten Carbonate Fuel Cells) V těchto palivových člancích se jako elektrolyt využívá tavenina směsi alkalických (Li, Na, K) uhličitánů fixovaná v matrici tvořené nejčastěji směsí oxidů lithia a hliníku (LiAlO₂). Provozní teplota je 600 - 700 °C. Díky vysoké teplotě je možné přímého využití zemního plynu nebo jiných plynných uhlovodíkových paliv v důsledku vnitřního reformingu paliva. Odpadá tak nutnost používat jako katalyzátor drahé kovy. Anoda bývá tvořena slitinami niklu (např. s chromem nebo hliníkem) a katoda oxidy niklu s příměsí lithia.

Palivové články s tuhými oxidy (SOFC = Solid Oxide Fuel Cells) V tomto případě slouží jako pevný elektrolyt keramické membrány na bázi ZrO₂ stabilizované Y₂O₃. Jedná se o vysokoteplotní článek pracující při teplotě až 1000 °C. I v tomto případě není nutné používat jako katalyzátor drahé kovy. Nevýhodou je teplotní odolnost kladená na konstrukční materiály - obzvláště problematické bývá těsnění a teplotní dilatace materiálu. Jako palivo může sloužit celá řada plynů: zemní plyn, bioplyn, plyn z parního reformingu fosilních paliv a bioplynu. Jako oxidační činidlo se používá vzduch.

V tabulce 1.1 je shrnutí jednotlivých typů článků a jejich vlastností.

Typ článku		Elektrolyt	Nosič náboje	Provozní teplota	Účinnost	Výkon
Vodíkový palivový článek	PEMFC	Protonově vodivá membrána	H ⁺	30 – 100 °C	60 %	<250 kW
Metanolový palivový článek	DMFC	Protonově vodivá membrána	H ⁺	30 – 90 °C	30 %	<1kW
Alkalický palivový článek	AFC	Roztok KOH	OH ⁻	70 – 240 °C	60 %	<5kW
Palivový článek s kyselinou fosforečnou	PAFC	Kyselina fosforečná v matrici z karbidu křemíku	H ⁺	150 – 220 °C	40 %	200kW
Palivový článek s tavenými uhličitany	MCFC	Uhličitánové soli zatavené v matrici z oxidu lithia a hliníku (LiAlO ₂)	CO ₃ ²⁻	600 – 700 °C	45-50 %	2 – 100 MW
Palivový článek s tuhými oxidy	SOFC	Keramika z oxidu zirkonia a yttria	O ²⁻	600 – 1000 °C	60 %	2kW – 100 MW

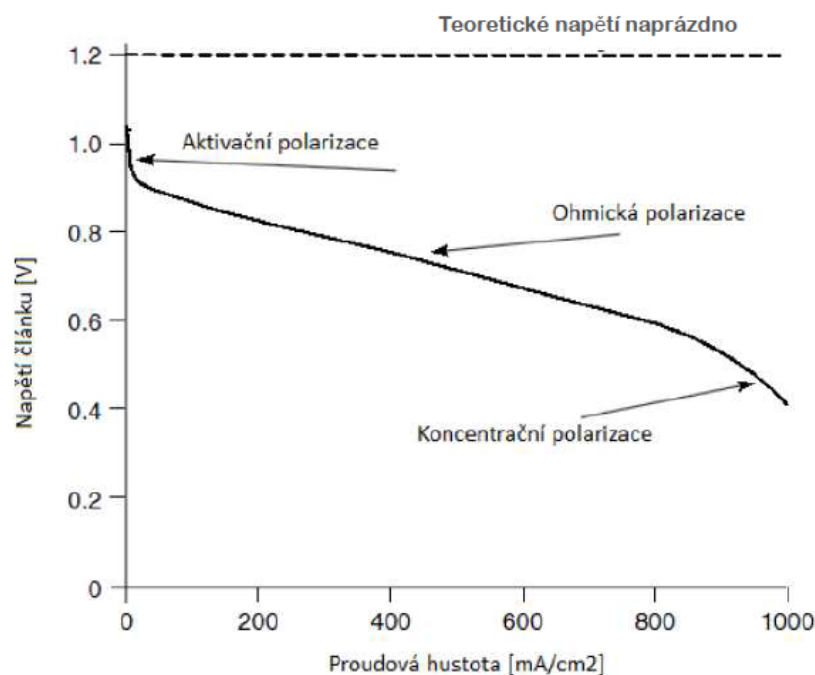
Tabulka 1.1: Souhrn vlastností jednotlivých typů palivových článku, údaje jsou čerpány např. z [1] nebo [20].

2. Experimentální část

2.1 Metody měření

2.1.1 Polarizační křivky

Jak již bylo řečeno, elektrickou energii z palivového článku získáváme z chemické energie reaktantů. S použitím termodynamiky, lze spočítat (postup lze nalézt např. v [20]), že tzv. *napětí naprázdno* (OCP = Open Circuit Potential) ¹ vychází v případě metanolového článku 1,21 V a v případě vodíkového článku dokonce 1,23 V. Tato teoreticky spočtená napětí však v praxi téměř nikdy nepozorujeme. Vlivem *crossoveru* metanolu, popřípadě dalších ztrát se napětí DMFC resp. PEMFC pohybuje okolo 0,6 - 0,9 V resp. 0,8 - 1 V. V palivovém článku dochází vlivem elektrochemických procesů ke ztrátám (obvykle označovaným jako polarizace). Rozlišujeme tři druhy polarizačních ztrát. Jednotlivé ztráty si lze ukázat za pomoci volt-ampérových charakteristik (VA charakteristik). ² Typický příklad VA charakteristiky lze vidět na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Obecná VA Charakteristika (převzato a upraveno z [20])

- *Aktivační (ztráty) polarizace*

Aktivační ztráty jsou dominantní zpočátku VA charakteristiky. Na obrázku 2.1 se jedná o konvexní část grafu vyznačující se tím, že při nízké proudové hustotě dochází k relativně velkému poklesu napětí. Ztráty jsou spojeny s aktivační energií potřebnou k zahájení elektrochemické reakce na povrchu

¹Článek je nezatížen a neteče jím žádný proud.

²Jedná se o měření závislosti změny velikosti napětí na proudu (popřípadě proudové hustotě).

elektrody, kdy je nutné k zahájení reakce překonat aktivační bariéru. Použitý katalyzátor silně ovlivňuje velikost aktivační bariéry.

- *Ohmické ztráty*

Jedná se o lineární část grafu. Příčinnou těchto ztrát je iontový odpor elektrolytu a rezistance elektrod. Ohmické ztráty se řídí Ohmovým zákonem a jsou závislé na teplotě. Chceme-li tyto ztráty snížit, je nutné zvýšit iontovou vodivost elektrolytu popřípadě snížit přechodový odpor elektrod, který však bývá řádově menší než rezistivita elektrolytu.

- *Koncentrační polarizace*

Koncentrační ztráty pozorujeme na konci VA charakteristiky (konkávní část) při vyšších proudových hustotách. Tyto ztráty jsou způsobené nedostatečně rychlým přenosem paliva, který celou reakci limituje - reaktanty jsou v této oblasti spotřebovávány rychleji než mohou být dodávány. Transport paliva je limitován zejména strukturou difúzní vrstvy.

Mimo VA charakteristiky můžeme u palivového článku měřit výkonové charakteristiky (závislost výkonu na proudu) a s tím spojený nejvyšší dosažený výkon nebo — podobně jako u jiných zdrojů stejnosměrného napětí — vnitřní odpor článku. Další zkoumané veličiny jsou měrný výkon ($PD = \text{Power Density}$), což je výkon vztažený na jednotku aktivní plochy, a specifický výkon ($SP = \text{Specific Power}$), jedná se o výkon vztažený na miligram platiny, tedy dosažený výkon podělen celkovým množstvím platiny v katalytické vrstvě.

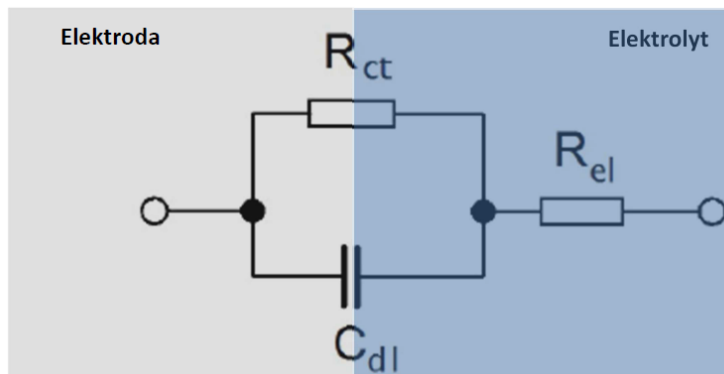
2.1.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie [21] (EIS = Electrochemical Impedance Spectroscopy) v tzv. *potenciostatickém módu*³ je metoda, kdy na systém aplikujeme konstantní potenciál se superponovaným střídavým napětím o určité amplitudě (tato amplituda se obvykle volí do 10 mV, takže vlivem měření nedochází k narušení systému) a měříme proudovou odezvu systému. Frekvence střídavého napětí se během měření mění. Měříme tedy komplexní impedanci v závislosti na frekvenci aplikovaného napětí.

Při vyhodnocení impedančních spekter se hledá tzv. *ekvivalentní obvod*, který popisuje chování systému. Naměřená data poté prokládáme křivkou, kterou získáme ze sestavené rovnice pro ekvivalentní obvod. Navržený model by měl být co nejjednodušší a každý prvek by měl mít svou fyzikální interpretaci. Obvody se nejčastěji skládají z paralelně či sériově složených rezistorů a kondenzátorů (fyzikální interpretace cívky je nejednoznačná)

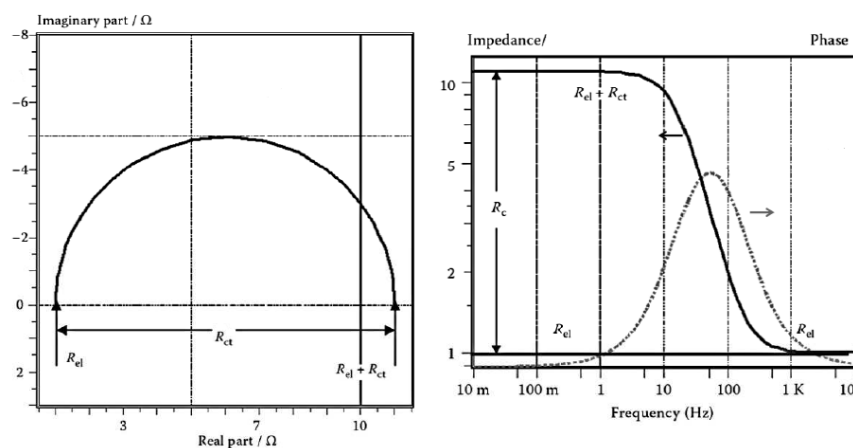
Nejpoužívanějším modelem pro rozhraní elektrolytu a elektrody je tzv. *zjednodušená Radlesova cela*. Schéma jejího obvodu je na obrázku 2.2. Skládá se z rezistoru R_{el} který představuje odpor elektrolytu, paralelně zapojeného odporu R_{ct} a kondenzátoru C_{dl} , kde R_{ct} interpretujeme jako odpor přenosu náboje rozhraním a C_{dl} je kapacita nábojové dvojvrstvy. Model je dobrou aproximací v případě planárních elektrod v elektrolytu. Bohužel pro porézní elektrody, které se

³EIS je možné měřit ještě v galvanostatickém módu, kdy je na systém naopak aplikován konstantní proud se superponovaným střídavým proudem a měříme napětovou odezvu. Tento mód je méně častý.



Obrázek 2.2: Elektrický obvod pro zjednodušenou Radlesovu celu (převzato a upraveno z [21])

v elektrochemických experimentech vyskytují častěji, je třeba složitějších obvodů.



Obrázek 2.3: Nyquistův graf (*vlevo*) a Bodeho graf (*vpravo*) pro zjednodušenou Radlesovu celu (převzato a upraveno z [21])

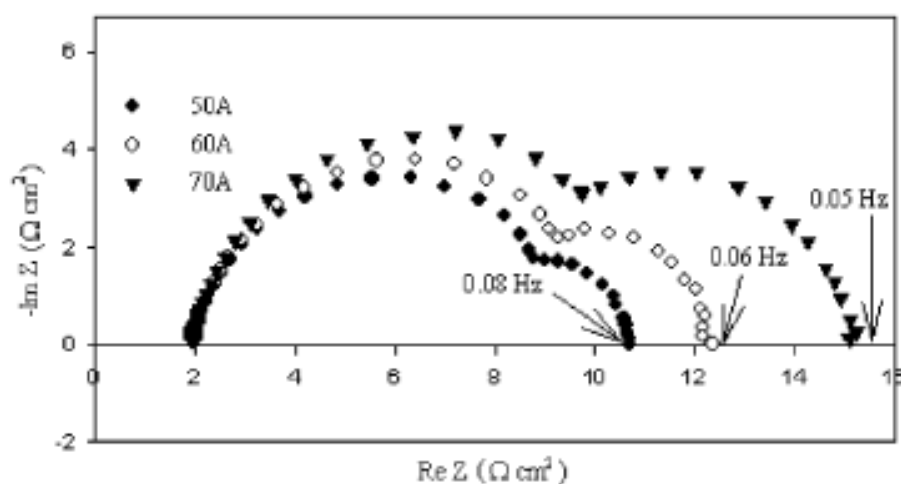
Impedanční spektra se nejčastěji vynášejí ve dvou typech grafů - tzv. *Nyquistův graf* a *Bodeho graf*. V případě Nyquistova grafu je vynášena závislost imaginární části impedance na její reálné části. A v případě Bodeho grafu je vynášena absolutní hodnota impedance a fázový posun na logaritmu frekvence. Příklady obou typů grafů jsou (pro případ zjednodušené Radlesovy cely) na obrázku 2.3,

Interpretace EIS v palivových článcích

Metoda EIS představuje silný nástroj k vyšetřování palivových článků. Poskytuje informace o přenosu náboje na rozhraní elektroda/elektrolyt, reakčním mechanismu, difuzních dějích atd.

Vodíkový článek

Pojďme se nyní podívat, jak budou impedanční charakteristiky vypadat v případě palivových článků. Ačkoliv interpretace impedančního spektra není vždy úplně jednoznačná - problémem je již pouhé odlišení jednotlivých impedančních příspěvků z anody a katody - u vodíkového článku, kde je použita silná anoda, můžeme vzhledem k rychlosti oxidace vodíku na anodě považovat impedanční spektrum rovné impedanci na katodě [22]. U vodíkového článku pozorujeme v impedančním spektru (Nyquistově grafu) dva frekvenční oblouky (viz obrázek 2.4): tzv. *vysokofrekvenční* a *nízkofrekvenční* oblouk.



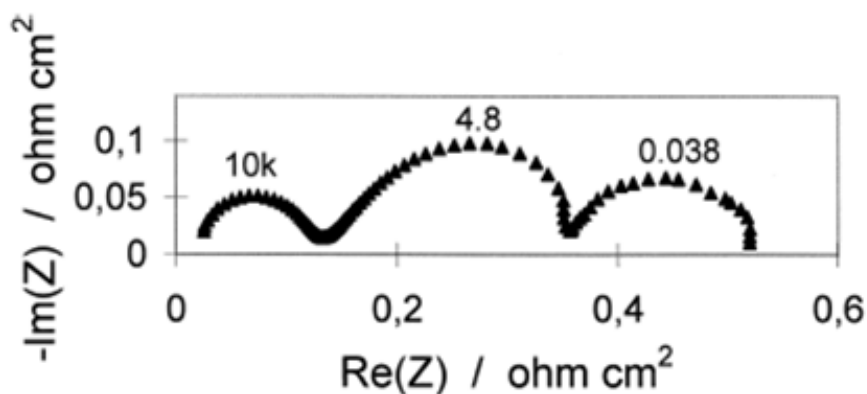
Obrázek 2.4: Příklad typického impedančního spektra vodíkového palivového článku (převzato z [21])

Vysokofrekvenční oblouk určuje míru odporu náboje katodovou katalytickou vrstvou, tento odpor se snižuje se zvyšující se polarizací, což odpovídá kinetice elektrochemické reakce. Jednoduše řečeno, čím menší průměr vysokofrekvenčního oblouku, tím rychlejší je kinetika reakce. Dále lze určit hodnotu ohmického odporu, jež zahrnuje odpor membrány, GDL i bipolárních desek a samozřejmě i kontaktní odpor - tedy celkový vnitřní odpor článku, který se projeví posunem počátku průsečíku vysokofrekvenčního oblouku s reálnou složkou impedance. Dojde-li během měření ke změně vnitřního odporu, bývá to změna membránové vodivosti vlivem její hydratace. Měřením EIS při vysokých frekvencích tedy lze získat informace o obsahu vody uvnitř článku [22]. Objeví-li se v impedančním měření nízkofrekvenční oblouk, je to známka toho, že reakci limituje difuze kyslíku difúzní vrstvou, která může být způsobena příliš tlustou difúzní vrstvou či ucpáním pórů vodou [22].

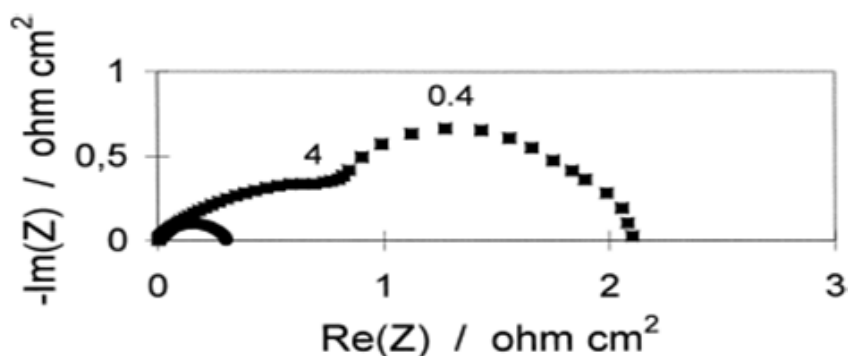
V některých případech nelze oba impedanční oblouky jednoznačně oddělit, což ještě víc znemožňuje detailnější analýzu. V nízkofrekvenčním oblouku se navíc projevují další efekty jako je například adsorpce. V některých případech se dokonce difúzní limitace neprojevuje jako oblouk, ale jako přímka se sklonem 45° od reálné osy (to se obvykle stává v případě rovinných elektrod v elektrolytu).

Metanolvý článek

U metanolvého článku zanedbání anodové impedance nelze provést. Pro jednoznačné odlišení je tedy třeba měřit zvlášť anodové a katodové impedanční charakteristiky. Anodovou impedanční charakteristiku lze měřit pomocí tzv. *dynamickej vodíkovej elektrody* (DHE = Dynamic Hydrogen Electrode). DHE vznikne z katody, pokud na ni místo kyslíku pouštíme vodík. Tím eliminujeme impedanční příspěvek katody do impedančního spektra (protony jsou redukovány a dochází k evoluci vodíku na katodě).



Obrázek 2.5: Příklad typického anodového impedančního spektra metanolvého palivového článku, čísla nad oblouky označují frekvence v Hz, při kterých oblouk dosáhl svého vrcholu (převzato z [28])



Obrázek 2.6: Příklad typického katodového impedančního spektra metanolvého palivového článku, čísla nad oblouky označují frekvence v Hz, při kterých oblouk dosáhl svého vrcholu (převzato z [28])

V anodovém impedančním spektru (které je měřeno mezi anodou a DHE) pozorujeme v Nyquistově grafu tři oblouky (viz obrázek 2.5). Označme je *vysokofrekvenční* (65 kHz - 900 Hz)⁴, *středofrekvenční* (900 Hz - 1 Hz) a *nízkofrekvenční* (< 1 Hz). Bylo vypořazováno (viz [23]), že vysokofrekvenční oblouk

⁴Uváděné frekvenční rozsahy byly měřeny na článku s aktivní plochou 59 cm², naše plocha je více než 10× menší, což způsobí, že naše frekvenční rozsahy budou jiné a sice takové že všechny tři oblouky budou posunuty k vyšším frekvencím

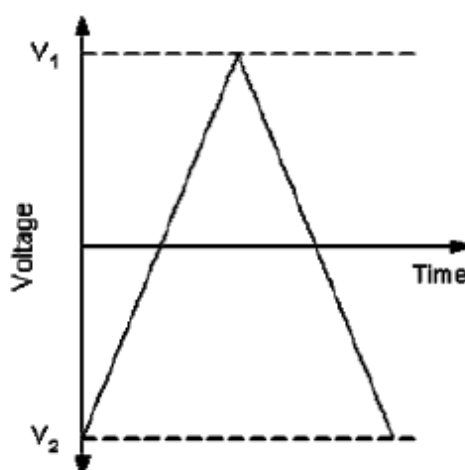
souvisí s iontovým odporem membrány. Ohmický a kontaktní odpor se projeví průsečíkem počátku vysokofrekvenčního oblouku s osou reálné části impedance. Středo-frekvenční oblouk je výsledkem impedance způsobené kinetikou oxidace metanolu. A nízkofrekvenční oblouk souvisí s přenosem metanolu k anodě.

Katodové spektrum lze získat tak, že od celkového impedančního spektra (kdy na katodu je přiváděn kyslík) odečteme anodové spektrum (kdy použijeme DHE). V katodovém impedančním spektru (viz obrázek 2.6) pozorujeme pouze středo-frekvenční a nízkofrekvenční oblouk. Vysokofrekvenční oblouk vztahující se k iontové vodivosti membrány v katodovém spektru z principu chybí (byl odečten). Ke středo-frekvenčnímu oblouku (3kHz - 1 Hz) přispívá kinetika ORR a transportní vlastnosti kyslíku v katalytické vrstvě katody. Nízkofrekvenční oblouk (< 1 Hz) je pozorován pouze v případě, že na katodu je přiváděn vzduch (pokud je přiváděn kyslík, oblouk pozorován není). K jeho oblouku přispívá odpor přenosu kyslíku v zadní vrstvě (BL) katody, jež je o to větší, když je na katodu přiváděn vzduch, neboť molekulám kyslíku konkurují v transportu další molekuly obsažené ve vzduchu.

Podrobněji rozebrané závislosti jednotlivých oblouků lze nalézt např. v [23].

2.1.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV = Cycling Voltammetry) je další elektrochemickou metodou, s pomocí níž lze studovat výkon palivového článku. Na měřený systém je přiváděno napětí, které je s časem postupně lineárně zvyšováno, až dojde do "zlomového" napětí, odkud se zase začne lineárně snižovat až do původní hodnoty napětí (viz 2.7). Proud který systémem v daných okamžicích protéká je zaznamenávám a vzniká tzv. *voltamogram*.

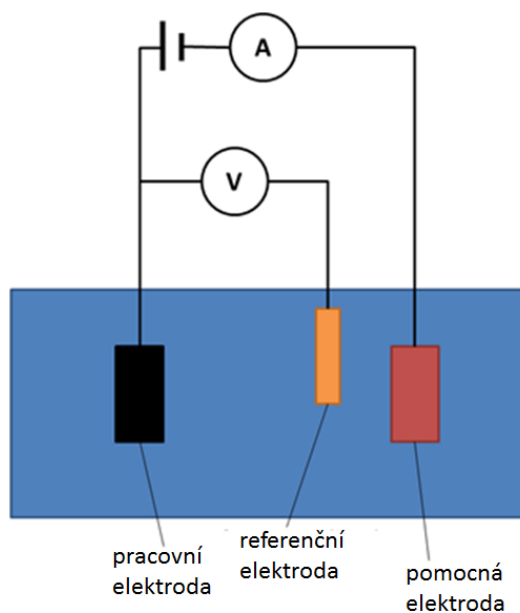


Obrázek 2.7: Průběh napětí během scanování (převzato z [24])

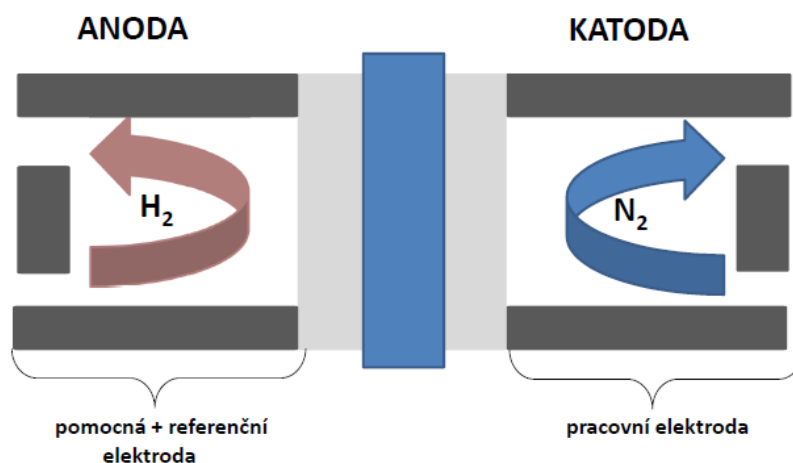
Celý cyklus se tedy skládá z dopředného skenu (z počáteční hodnoty napětí se zvyšuje do "zlomového" napětí) a zpětného skenu (napětí ze "zlomové" hodnoty klesá opět do počáteční hodnoty napětí). Rychlost změny potenciálu určuje časové okno experimentu. Měření obvykle probíhá s potenciostatem a využívá se tzv. *tříelektrodového zapojení*. Jednotlivé elektrody nazýváme:

- pracovní
- referenční
- pomocná

Potenciostat nutí procházet mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referenční elektrodou byl dodržen požadovaný potenciálový rozdíl. CV poskytuje jak informace o elektrochemické aktivní ploše či o kinetice reakcí, jež na elektrodách probíhají tak relativní srovnání jednotlivých katalyzátorů.



Obrázek 2.8: Uspořádání *ex situ* při měření cyklické voltametrie (převzato z [26]).

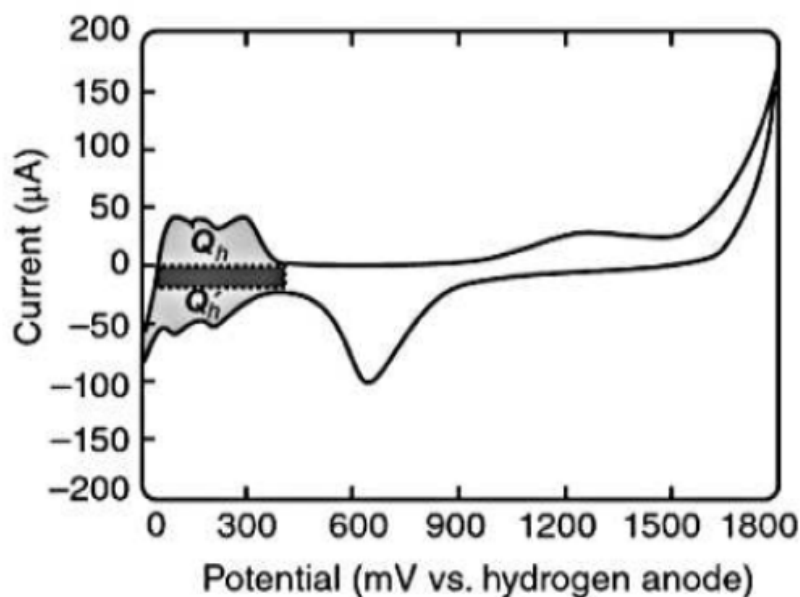


Obrázek 2.9: Uspořádání *in situ* při měření cyklické voltametrie.

Pomocí CV lze měřit elektrochemickou plochu povrchu (ECA = Electrochemical Area) přímo v palivovém článku (tzv. *in situ*) nebo mimo něj (tzv. *ex*

situ). Měříme-li mimo člunek (viz obrázek 2.8), je pracovní elektrodou zkoumaný povrch a pomocnou elektrodou platinový plíšek či drátek, jako referenční elektroda může sloužit například Ag-Ag/Cl. Všechny elektrody musí být ponořeny do elektrolytu.

Pokud katalytickou vrstvu zkoumáme přímo v palivovém člunku, je třeba na jednu stranu palivového člunku přivádět H_2 (anoda) - tato elektroda pak slouží zároveň jako pomocná a referenční elektroda - a na druhou elektrodu (katodu) palivového člunku přivádíme dusík nebo argon - tím získáme pracovní elektrodu (viz obrázek 2.9).



Obrázek 2.10: Příklad voltamogramu, který byl změřen na vodíkovém člunku dle uspořádání *in situ*. Píky označené jako Q_h resp. $Q_{h'}$ reprezentují desorpci resp. adsorpci vodíku na platině. (Převzato z [24].)

Příklad voltamogramu z uspořádání podle *in situ* lze nalézt na obrázku 2.10. Jedná se o voltamogram změřený na platinové elektrodě, který si můžeme popsat podrobněji (viz např. [25]). Rozsah skenovaného napětí je 0 až 1,8 V. Šedě vybarvená oblast označuje oxidaci Pt-H a desorpci vodíku z platiny. Zvyšujeme-li dále potenciál, dostáváme se do oblasti, kde je proud přibližně konstantní a nedochází zde k žádným procesům, u kterých by docházelo k výměně náboje. Tuto oblast označujeme jako nabíjení kapacitní dvojvrstvy. Přesuneme-li se dále k vyšším potenciálům, proud nám začne opět stoupat, při potenciálu asi 1 V a 1,4 V dochází k oxidaci Pt a formování oxidů platiny. Při potenciálu vyšším než je 1,5 V dochází k nereverzibilnímu vývoji O_2 . Při zpětném skenu dochází u cca 0,6 V k redukcí oxidů platiny a okolo 0,3 V dochází k adsorpci vodíku na platině a formaci Pt-H, při dalším snižování potenciálu dochází k nereverzibilnímu vývoji H_2 (na obrázku 2.10 pouze naznačeno).

Reálný povrch katalyzátoru S_{Pt-H} je povrch, na kterém může dojít k elektrochemické reakci. Tento povrch můžeme vypočítat pomocí CV z přenosu náboje

během adsorpce vodíku na platině dle následujícího vztahu:

$$S_{Pt}(cm^2) = \frac{Q_h(\mu C)}{210(\mu C/cm^2)} \quad (2.1)$$

kde S_{Pt} je celková plocha platiny a Q_h je celková výměna náboje při adsorpci (viz 2.10) a hodnota $210 \mu C/cm^2$ je přenos náboje při adsorpci jedné monovrstvy vodíku na ideálně hladkém povrchu Pt.

ECA určíme tak, že 2.1 vydělíme celkovým množstvím platiny m_{Pt} v katalytické vrstvě přepočtené na cm^2 . Tedy [22]:

$$ECA(cm^2Pt/gPt) = \frac{S_{Pt}(cm^2)}{m_{Pt}(gPt)} \quad (2.2)$$

V našich experimentech bylo CV i EIS měřeno pomocí potenciostatu SP-150 od firmy Bio-Logic. K rozšíření proudu až do 10 A byl použit Booster VMP3B-10 také od Bio-Logic. Skenovací rychlost u cyklické voltametrie byla 100 mV/s.

2.2 Příprava vzorků

2.2.1 Příprava substrátu

V první fázi byly testovány jednotlivé komerčně dostupné substráty. Jednalo se o plynové difuzní vrstvy od firmy SIGRACET[®], která používá označení znázorněné na obrázku 2.11. K testování byly použity dva typy GDL: AA 25 a BC 25. V prvním případě se tedy jedná o naprosto základní uhlíkový papír, který nebyl podroben žádným vylepšujícím procedurám (neobsahuje žádné zpevňující PTFE ani dodatečnou MPL). Oproti tomu BC 25 je hydrofobizovaný uhlíkový papír, který ve své BL obsahuje 5 % PTFE, s MPL ve složení 77 %wt⁵ C + 23 %wt PTFE [30].



Obrázek 2.11: Schématické znázornění označení GDL od firmy SIGRACET[®]. AA znamená obyčejný uhlíkový papír, BA je hydrofobizovaný substrát s 5 % PTFE a BC je hydrofobizovaný substrát s 5 % PTFE a standardní MPL na jedné straně (převzato z [29])

Na tyto substráty se dále nanášely další vrstvy ve snaze upravit vodní hospodářství uvnitř palivového článku. Obdobné výzkumy lze nalézt např. [16], [17],[18] či[19], na základě výsledků těchto studií jsme se inspirovali způsobem přípravy a složení jednotlivých roztoků, ze kterých posléze vznikaly jednotlivé vrstvy.

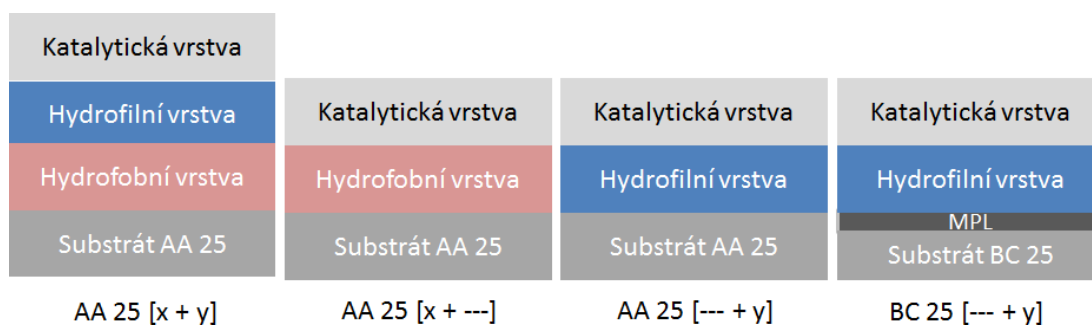
Hydrofilní roztok obsahovala 50 %wt uhlíku a 50 %wt NAFION[®]u. Postup přípravy: nejprve se dohromady míchalo 15 mg C (uhlíkový nanoprášek) s 4 ml isopropanolu po dobu alespoň 30 min v ultrazvukové lázni. Do vzniklého tzv. inkoustu se poté přidalo 15 mg NAFION[®]u (což odpovídá 0,3 ml 5 %wt NAFION[®]u, Du Pond) a vzniklá suspenze se míchala další 2 h.

Hydrofobní roztok byl namíchán ve složení 60 %wt uhlík a 40 %wt FEP (Fluorinated ethylene propylene ⁶). Postup přípravy: v tomto případě se míchalo nejprve 15 μ l FEP, 2 ml isopropanolu a 2 ml deionizované vody. Po asi 2 h míchání v ultrazvukové lázni bylo do suspenze přidáno 20 mg C. Celý roztok byl ještě nějakou dobu rozmícháván, aby se vytvořil dostatečně homogenní inkoust.

⁵Jedná se o hmotnostní procenta

⁶Jedná se o sloučeninu, která je svými vlastnostmi velmi podobná PTFE - liší se například v nižším bodu tání či větší měkkosti(FEP)

Jednotlivé vrstvy vznikaly tak, že se pokud možno rovnoměrně pomocí pipety nakapal příslušný inkoust na příslušný substrát a nechal se zaschnout - tím vznikla příslušná vrstva. Zvážením substrátu před a po této proceduře se určil hmotnostní nárůst substrátu, který odpovídal právě vzniklé vrstvě (v odborné literatuře značeno jako tzv. *loading*) Na obrázku 2.12 je vysvětleno použité značení pro jednotlivé vzorky. Na jednotlivé substráty byla poté nanášena katalytická vrstva (viz 2.2.2).



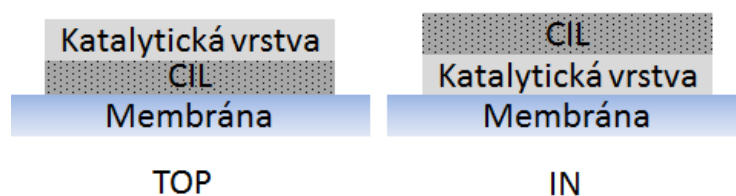
Obrázek 2.12: Schéma složení vrstev, popisek pod jednotlivými kombinacemi [x + y] znamená *loading* v miligramech jednotlivých vrstev, kde x se vztahuje k hydrofobní a y k hydrofilní vrstvě. V případě substrátu BC 25 je naznačena již přítomná komerčně vyrobená mikroporózní vrstva.

Dále jsme testovali tzv. vrstvy CIL (carbon ionomer layer), které se pomocí tzv. metody *Hot press* obtisknou přímo na membránu. Testovány byly jak komerčně dostupné CIL od firmy Solvicore, tak vlastní vrstvy CIL, které byly připraveny z hydrofilního roztoku, jehož složení je uvedeno výše.

Postup přípravy byl následující: Na teflonovou folii (rozměr 2,1 cm × 2,1 cm) byl nanášen hydrofilní roztok, po jeho zaschnutí se vytvořila vrstva z uhlíku a ionomeru (vrstva obsahovala asi $2 \frac{mg}{cm^2}$ C, což zhruba odpovídá tloušťce vrstvy 20 μm a dle [16] se jedná o optimální množství). Tato vrstva byla následně přenesena na membránu (NAFION® NR212).

Membrána i vrstva na teflonové folii byly vloženy do lisu a při teplotě 120 °C byly po dobu 3 minut tlačeny k sobě silou 5 kN. Po vychladnutí bylo možné teflonovou folii odstranit a původní vrstva zůstala zachycena na membráně.

Existují dva typy možného uspořádání vrstev CIL: tzv. *TOP* a *IN* uspořádání (viz obrázek 2.13). *TOP* uspořádání vznikne přenesením CIL na membránu a následným naprášením katalytické vrstvy (viz další podkapitola 2.2.2). V případě uspořádání *IN* je nejdříve na CIL (stále ještě na teflonové folii) naprášen katalyzátor a až poté je obtisknuta na membránu.



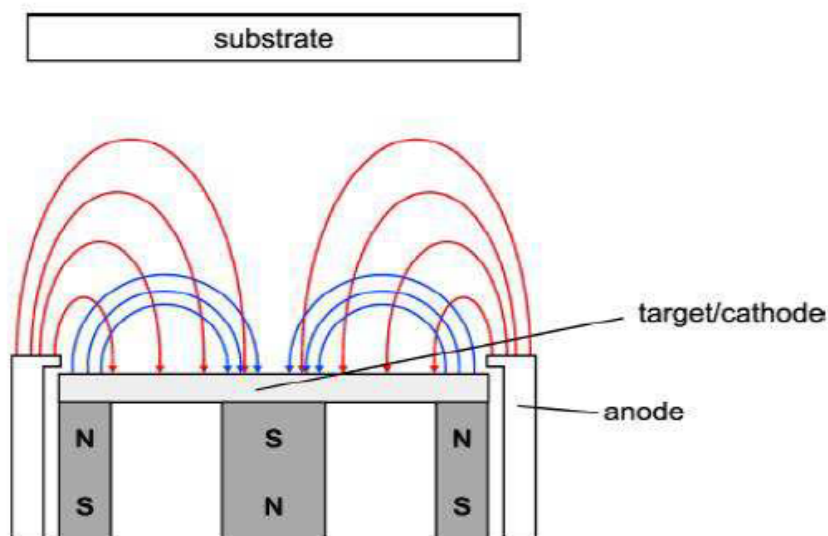
Obrázek 2.13: Uspořádání CIL vrstev: *TOP* a *IN*.

2.2.2 Magnetronové naprašování

Katalytické vrstvy měřených vzorků byly připravovány pomocí magnetronového naprašování. Princip této metody je poměrně jednoduchý. Ve vakuové komoře je umístěn terč materiálu, který hodláme naprašovat. Na terč je přivedeno záporné napětí (funguje jako katoda) a naproti němu je umístěn substrát, který je spojen s komorou a uzemněn, a na který se má daný materiál deponovat. Kvůli čistotě vzorků je požadováno vakuum alespoň 10^{-4} Pa. Po dosažení požadované hodnoty vakua je do komory napuštěn pracovní plyn (např. Ar). Plyn se v prostoru mezi terčem a substrátem ionizuje a tvoří se doutnavý výboj v argonu (použitý pracovní tlak cca 0,5 Pa). Nabité ionty Ar^+ jsou urychlovány směrem k terči a bombardují jeho povrch. Uvolněné atomy terče jsou odprašovány a následně deponovány na povrch substrátu.

V blízkosti katody jsou rovněž umístěny permanentní magnety (či elektromagnety), které vytváří magnetické pole definovaného tvaru. Výsledkem je, že trajektorie nabitých částic jsou vlivem Lorentzovy síly zakřivovány, což se nejvíce projeví u lehkých elektronů, jejichž dráha je tak výrazně prodloužena. Zvyšuje se tak doba jejich setrvání v oblasti výboje a tedy i pravděpodobnost další ionizace argonu.

Celý proces tak probíhá při nižším tlaku (desetiny Pascalu) a napětí (stovky voltů), což umožňuje vyšší depoziční rychlosti. Schéma uspořádání magnetronu lze vidět na obrázku 2.14.

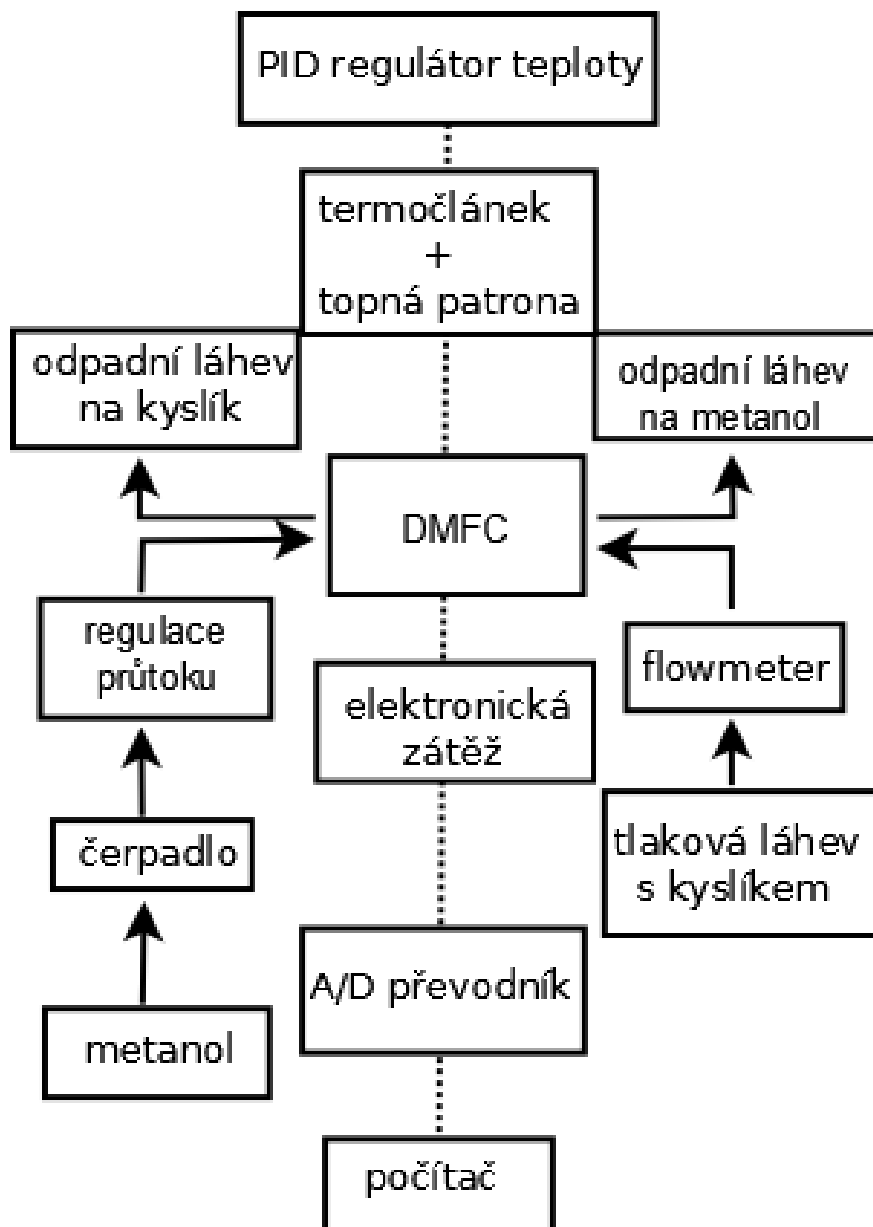


Obrázek 2.14: Schéma uspořádání magnetronu s vyznačenými siločárami magnetického a elektrického pole (převzato z [27])

2.3 Schémata měřících aparatur

2.3.1 Měření s metanolem

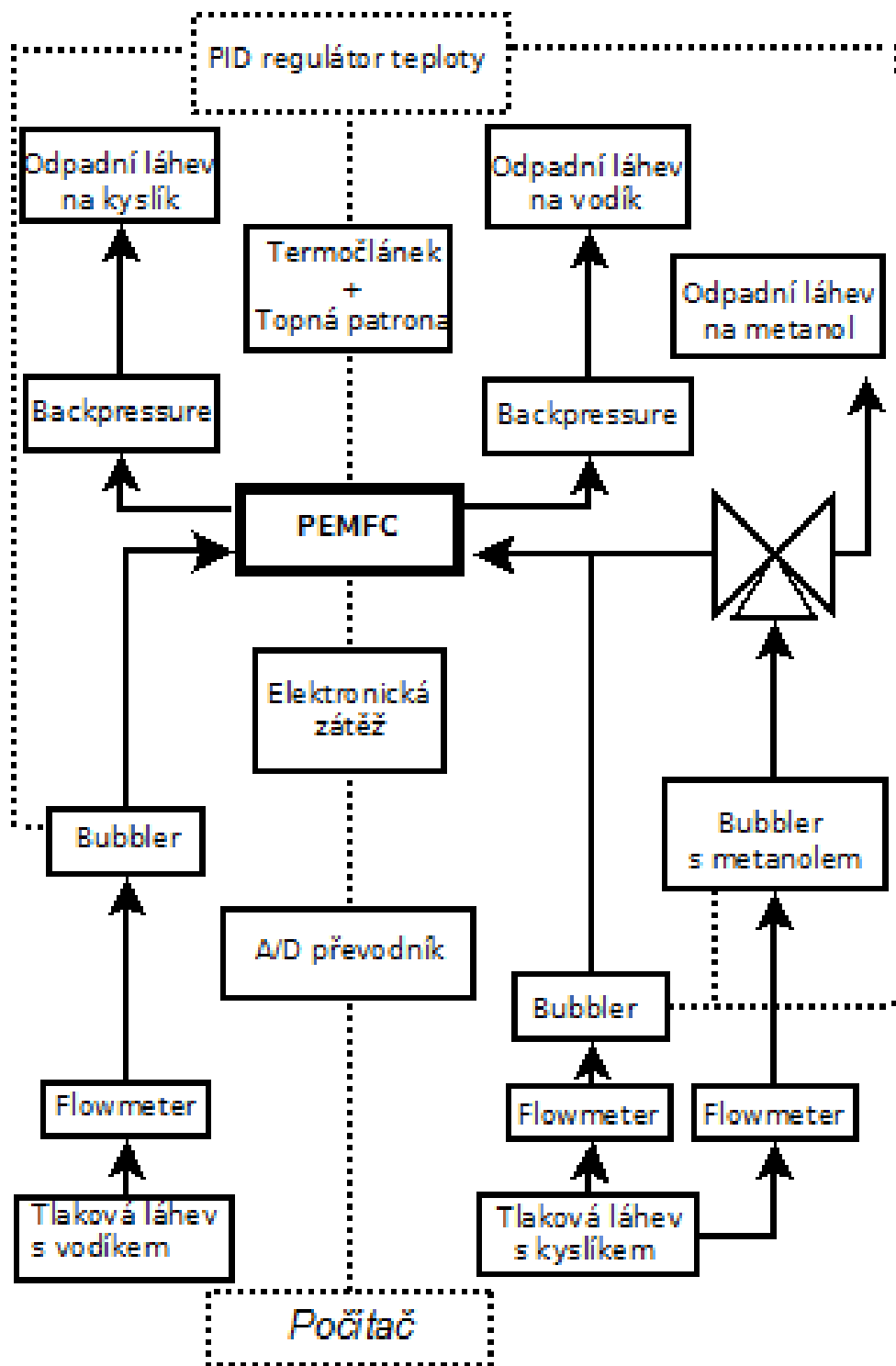
Na obrázku 2.15 je schématicky znázorněné zapojení měřící aparatury metanolového článku.



Obrázek 2.15: Schéma uspořádání měřící aparatury na metanolový článek (převzato z [31]).

2.3.2 Měření otravy katalyzátoru

Na obrázku 2.16 je schématicky znázorněné zapojení měřící aparatury vodíkového článku. Na první pohled si lze povšimnout, že schéma vodíkové aparatury se od té metanolové příliš neliší — přibyly komponenty jako je *bubbler* či *backpressure*, základní schéma však zůstává stejné, navíc přibyla část, která umožňuje



Obrázek 2.16: Schéma uspořádání měřící aparatury na vodíkový palivový článek a testování otravy katalyzátoru metanolovými parami.

definovaně otravovat katodový katalyzátor pomocí metanolových par. Hlavní funkcí *bubleru* (česky můžeme říct zvlhčovače či probublávače) je vlhčení reakčních plynů před vstupem do palivového článku. To je důležité z hlediska správného vodního hospodářství, kvůli zabránění vysychání anody (z těchto důvodů je také vlhčení vodíku mnohem důležitější než vlhčení kyslíku [32]). Plyn prochází skrz

trubičku, kterou tvoří hydratovaná NAFION[®]ová membrána. *Backpressure* zase zajišťuje vyšší tlak reakčních plynů, což vede ke zvýšení celkového výkonu článku. Podrobnější informace, o tom jak *Backpressure* ovlivňuje výkon článku, lze nalézt např. v [33].

2.4 Chyby měření

Elektronické zátěže v obou aparaturách měřily 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 1 mV, 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 5 %, v extrémních případech může být až 30 %.

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 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Výsledky a diskuze

3.1 Výběr substrátu

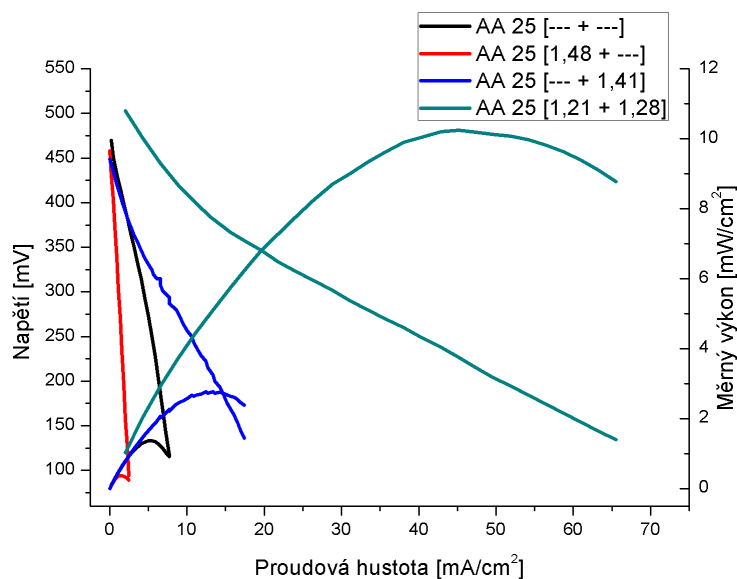
V uspořádání dle obrázku 2.15, byly v metanolovém článku na katodě testovány různé substráty s katalytickou vrstvou platiny tlustou 50 nm (viz 2.2.2), což odpovídá cca $0,11 \frac{mg}{cm^2}$. Příprava jednotlivých substrátů je popsána v sekci 2.2.1. Jako anoda byla ve všech případech použita komerční DMFC Anoda od firmy Alfa Aesar (PtRu s obsahem platiny $2,7 \frac{mg}{cm^2}$). Aktivní plocha všech vzorků byla $4,41 cm^2$. Všechny substráty byly testovány s 1 M roztokem metanolu při průtoku cca $3 ml \cdot min^{-1}$ a při pracovní teplotě $65 \text{ }^\circ C$. Průtok kyslíku na katodu byl $30 sccm^1$. Substráty byly testovány pomocí VA charakteristik a dosaženého nejvyššího výkonu, a rovněž na nich byla měřena impedanční spektroskopie.

Z podkapitoly o impedanční spektroskopii, víme, že v případě metanolového článku nelze na rozdíl od vodíkového článku zanedbat anodové impedanční spektrum. Z tohoto důvodu se jednotlivá impedanční spektra někdy měří pomocí DHE a spektra se od sebe odčítají (viz 2.1.2). Protože však v našem případě je jediné, co se mění katoda a anoda zůstává stále stejná, můžeme k relativnímu srovnání katodových substrátů použít celková spektra.

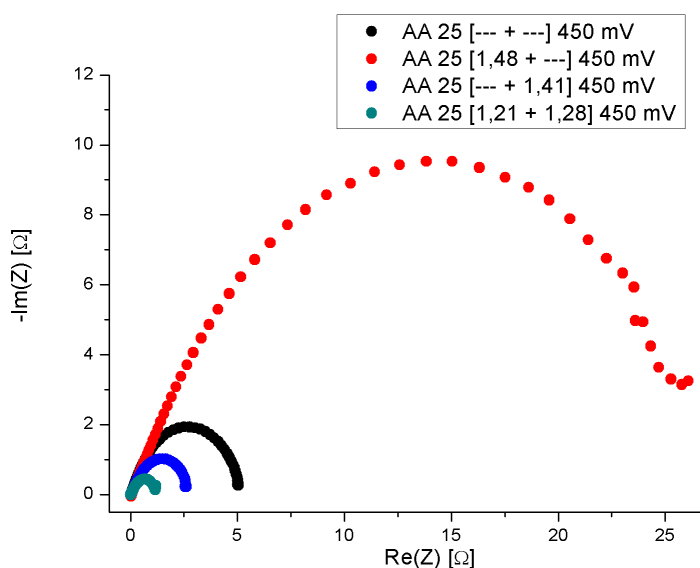
Na obrázku 3.1 jsou vykresleny jednotlivé VA a výkonnostní charakteristiky pro ty substráty, jejichž základ tvoří uhlíkový papír (AA 25). Z naměřených charakteristik vidíme, že obyčejný neupravený uhlíkový papír (AA 25 [— + —]) je silně nedostatečným substrátem a je s ním dosahováno pouze nepatrných výkonů. Situace se nezlepší ani po přidání hydrofobní vrstvy (AA 25 [1,48 + —]), výkon je naopak ještě menší než v případě čistého uhlíkového papíru. Mírného zlepšení si lze povšimnout v případě, že je na uhlíkový papír aplikována hydrofilní vrstva (AA 25 [— + 1,41]). Použitím jak hydrofobní tak hydrofilní vrstvy (AA 25 [1,21 + 1,28]) ale dojde k nárůstu výkonu o 650 % oproti použití pouze uhlíkového papíru.

Výsledky získané pomocí VA charakteristik korespondují s výsledky impedanční spektroskopie. Na obrázku 3.2 vidíme impedanční spektra jednotlivých vzorků. Aplikováno bylo napětí 450 mV se superponovanou složkou střídavého napětí o amplitudě 10 mV. Frekvence střídavého napětí byla od 200 kHz do 500 mHz. V impedančním spektru se u všech vzorků objevuje pouze jeden oblouk, který pokrývá celou měřenou frekvenční oblast, a je-li ve spektru přítomno více oblouků, pak není možné je od sebe navzájem odlišit. Průměry jednotlivých oblouků odpovídají výsledkům z výkonových charakteristik - největší oblouk byl naměřen u vzorku AA 25 [1,48 + —] a je tedy zřejmé, že v tomto případě je článek silně limitován jak kinetikou ORR tak pravděpodobně i transportem kyslíku v katalytické vrstvě. V případě AA 25 [— + —] je průměr oblouku menší, což se projevilo větším dosaženým výkonem, a dochází zde buď k rychlejší kinetice ORR nebo snadnějšímu transportu kyslíku katalytickou vrstvou. Vzhledem k tomu, že AA 25 [— + —] neobsahuje na rozdíl od AA 25 [1,48 + —] hydrofobní vrstvu, je pravděpodobné, že hydrofobní vrstva (jež je tvořena z roztoku obsahující FEP) mohla způsobit ucpání póru, což se projevilo snížením výkonu a zvětšením průměru oblouku v impedančním spektru u AA 25 [1,48 + —].

¹sccm = Standard Cubic Centimeters per Minute



Obrázek 3.1: Výkonové srovnání substrátů se základem AA 25



Obrázek 3.2: Srovnání impedančních spektrech jednotlivých substrátů se základem AA 25 při napětí 450 mV.

U vzorků AA 25 [— + 1,41] a AA 25 [1,21 + 1,28] dochází k dalšímu snížení průměru oblouku a tedy k zlepšení v jednom či obou z parametrů: kinetika ORR či poréznost. Čím menší průměr oblouku byl naměřen, tím vyššího bylo u daného vzorku dosaženo výkonu. Konkrétní parametry naměřených oblouků lze nalézt v tabulce 3.1.

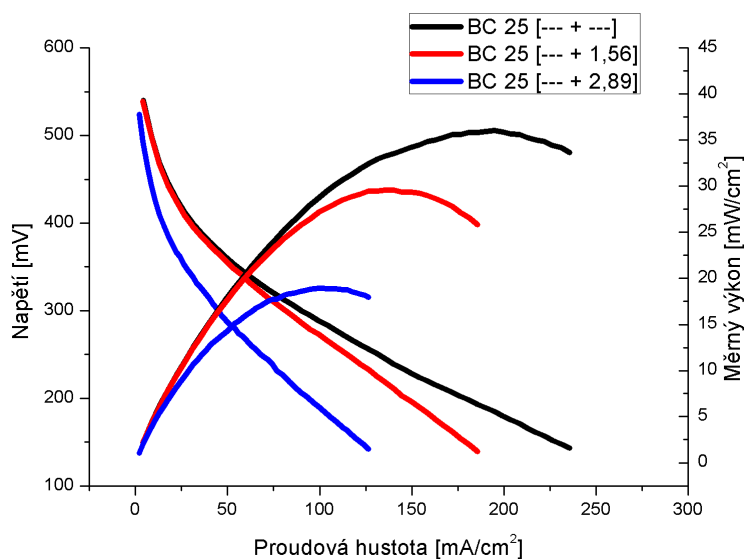
S pomocí nanesených vrstev dochází k usměrnění vodního hospodářství uvnitř palivového článku a tedy k nárůstu výkonu. Zlepšení výkonu na základě takto uspořádaných vrstev je ve shodě s literaturou např. [19]. Přestože výkonnostní zlepšení je znatelné, výkon metanolového článku je ve srovnání s výkony dosahovanými pomocí komerčních katalyzátorů příliš malý. Proto lze konstatovat, že

Vzorek	Vnitřní odpor [Ω]	Průměr oblouku [Ω]	Přibližný vrchol oblouku [Hz]	Frekvenční rozsah oblouku	Maximální výkon [mW/cm ²]
AA 25 [---+---	0,026	5,1	40	200 kHz - 500 mHz	1,4
AA 25 [1,48 + ---]	0,051	27,1	7	200 kHz - 500 mHz	0,4
AA 25 [--- + 1,41]	0,023	2,7	16	200 kHz - 500 mHz	2,8
AA 25 [1,21 + 1,28]	0,022	1,2	27	200 kHz - 500 mHz	10,7
BC 25 [---+---	0,031	0,49	233	200 kHz - 8 Hz	36,5
BC 25 [--- + 1,56]	0,022	0,62	108	200 kHz - 5 Hz	30
BC 25 [--- + 2,89]	0,024	1,16	27	200 kHz - 2 Hz	19,5
Solvicore TOP	0,033	0,85	7	200 kHz - 1 Hz	29
Solvicore IN	0,038	1,1	6	200 kHz - 1 Hz	12,5
CIL [--- + 1,4] TOP	0,032	0,51	68	200 kHz - 3 Hz	31,6
CIL [---+ 1,12] IN	0,025	2,02	20	200 kHz - 1 Hz	9,5

Tabulka 3.1: Srovnání parametrů jednotlivých substrátů

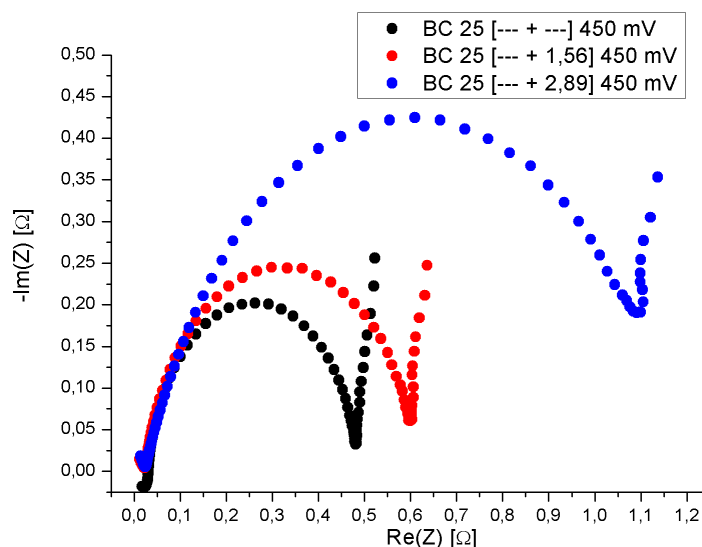
použití substrátu AA 25 není zcela vhodné.

Testovány byly i substráty s označením BC 25. Výkonové a VA charakteristiky shrnuje obrázek 3.3. Protože substráty s označením BC 25 obsahují již komerční MPL a jejich BL obsahuje PTFE byla na substrát aplikována pouze hydrofilní vrstva (ve shodě s [18]). Efekt této hydrofilní vrstvy byl zkoumán ve dvou variantách resp. ve dvou tloušťkách (dva různé *loadingy* nakapané vrstvy). Nejvyššího výkonu dosahuje substrát BC 25. Niemeně čím tlustší vrstva je na substrát aplikována, k tím většímu poklesu výkonu dochází.



Obrázek 3.3: Výkonové srovnání substrátů se základem BC 25

Změřený výkon je opět ve shodě se změřenými impedančními spektry, viz ob-



Obrázek 3.4: Srovnání impedančních spektrech jednotlivých substrátů se základem BC 25 při napětí 450 mV

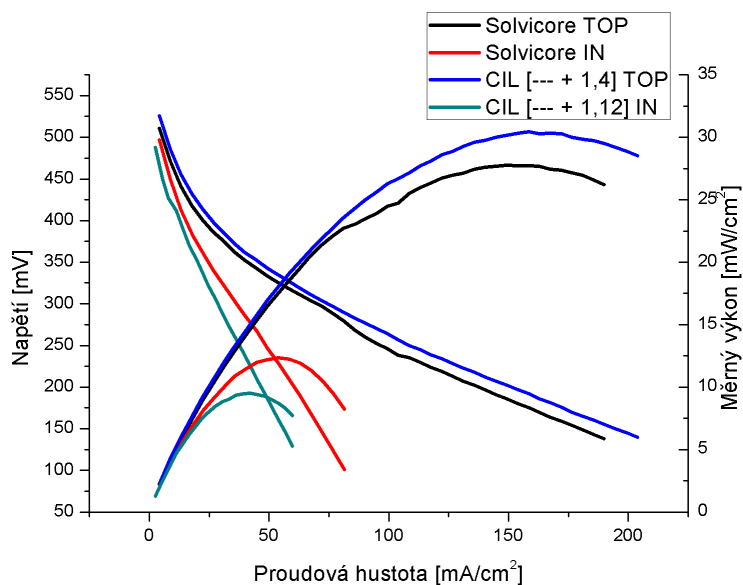
rázek 3.4. Pro všechny vzorky opět platí, že čím vyššího výkonu bylo dosaženo, tím menší průměr jejich oblouku byl naměřen impedanční spektroskopii. Lze si všimnout, že hodnoty průměrů jednotlivých vzorků se pohybují v podstatně menších hodnotách než u vzorků, které měly za základ substrát AA 25 (obrázek 3.2).

I v tomto případě je v impedančním spektru pozorovatelný pouze jeden celý oblouk. Pokud bychom se však drželi frekvenčních rozsahů uváděných v 2.1.2, mohli bychom si povšimnout, že tento oblouk končí při vyšších frekvencích než je 1 Hz (viz tabulka 3.1). V tom případě bychom se mohli domnívat, že onen jediný oblouk, jenž je ve spektru znatelný, je středo-frekvenční oblouk a vyjadřuje kinetiku ORR. Protože však tušíme, že se v našem případě nemůžeme těchto rozsahů striktně držet a naše frekvenční rozsahy budou posunuty k vyšším frekvencím, vyjadřuje pozorovaný oblouk opět jak kinetiku ORR tak difuzi kyslíku katalytickou vrstvou. Nejmenší poloměr oblouku má samotného BC 25, což se projevuje nejvyšším výkonem.

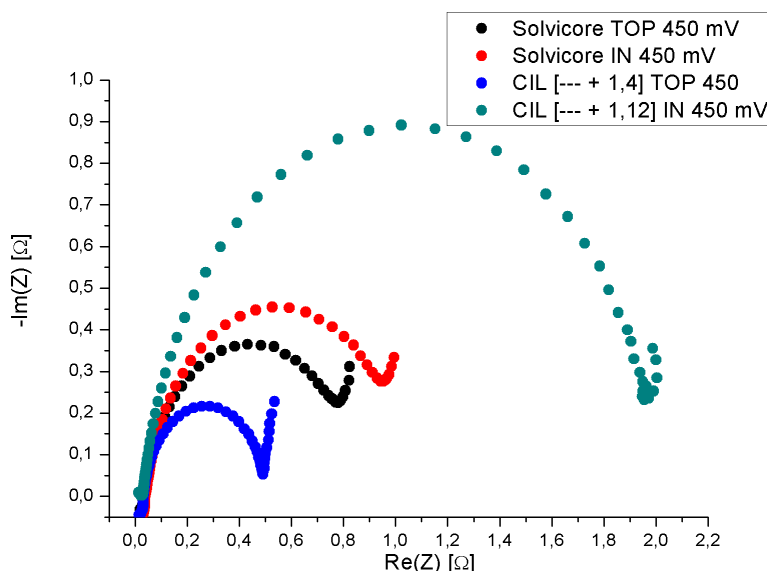
Nižší výkon vzorků BC 25 [— + 1,56] a BC 25 [— + 2,89] může být způsoben špatnou homogenitou nakapaných vrstev. Navíc je tento typ uspořádání vrstev v literatuře doporučován zejména pro vyšší koncentrace metanolu. V neposlední řadě si lze povšimnout, že se substrátem BC 25 je dosahováno více než $3\times$ vyššího výkonu než se substrátem AA 25.

Posledním typem substrátu, který byl testován, jsou vrstvy označované jako CIL, které byly metodou *hot press* přeneseny přímo na membránu. Více o přípravě a možném uspořádání daných vrstev lze nalézt v 2.2.1. Testovány byly jako komerčně vyráběné CIL od firmy Solvicore tak vlastní vrstvy připravené z hydrofilního roztoku diskutovaného výše.

Obrázky 3.5 a 3.6 zobrazují výsledky měření výkonnostních charakteristik a impedančních spekter substrátů s CIL. Vidíme, že celkově lepších výkonů dosahuje uspořádání typu TOP. Jedná se o případ, kdy je vrstva nejdříve obtisknuta na membránu a teprve poté je na ní nanášena katalytická vrstva. Výkony ko-



Obrázek 3.5: Výkonové srovnání substrátů s CIL



Obrázek 3.6: Srovnání impedančních spektrech jednotlivých substrátů s CIL při napětí 450 mV

měřících a připravených CIL jsou srovnatelné. Naše připravené vrstvy dokonce dosahují o něco vyššího výkonu a dosahují lepších výsledků i z pohledu impedanční spektroskopie.

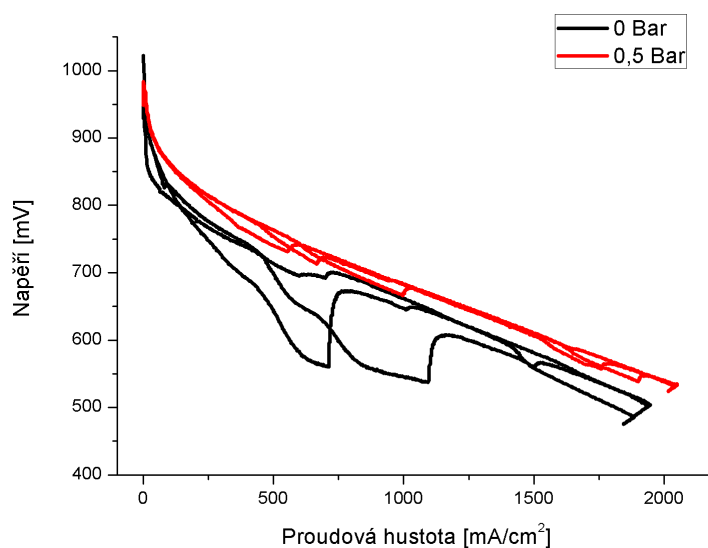
Dále se nabízí porovnat mezi sebou CIL vrstvy a substrát BC 25, zjistíme, že i tomto případě jsou výkony srovnatelné, avšak v případě substrátu BC 25 je výkon přece jen asi o $10 \frac{mW}{cm^2}$ vyšší. Během procesu *hot press* navíc může dojít k degeneraci membrány vlivem vysokých teplot a přenesení jednotlivých vrstev nemusí být vždy stoprocentně úspěšné. Z těchto důvodů bylo jako nejvhodnější substrát vyhodnoceno komerčně vyráběné GDL s označením BC. Tento substrát je v rámci diplomové práce používán ve všech dalších měřeních.

3.2 Otrava katalyzátoru metanolem

3.2.1 Hledání reference

Katalytické vrstvy připravené magnetronovým naprašováním byly dále testovány na odolnost vůči otravě metanolem procházejícím membránou z anody na katodu. Simulace *crossoveru* metanolu probíhala na standardní testovací stanici vodíkových palivových článků za parametrů: teplota cely 70 °C, teplota vodíkového a kyslíkového zvlhčovače 70 °C, průtoky plynů: 80 sccm vodíku a 65 sccm kyslíku. Vzorek byl v pneumatické cele stlačen tlakem 8 bar.

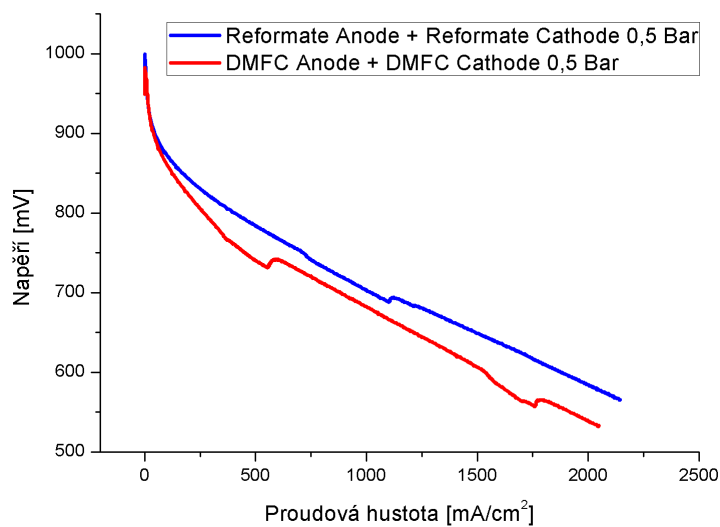
Před zahájením cyklů otravy katody metanolem bylo nutné změřit vhodné referenční katalyzátory. S ohledem na předešlá měření jsme proto začali s referenčními "DMFC Cathode"(obsah platiny $2 \frac{mg}{cm^2}$) a "DMFC Anode"(obsah platiny $2,7 \frac{mg}{cm^2}$) od firmy Alfa Aesar a testovali jsme je ve vodíkovém palivovém článku. Tyto katalyzátory obsahují ve srovnání s komerčně vyráběnými katalyzátory pro vodíkové články relativně velké množství platiny. I přes toto velké množství platiny však takto složený článek vykazoval značnou nestabilitu. Na obrázku 3.7 vidíme několik voltampérových charakteristik měřených po sobě, za stejných podmínek s přetlakem a bez přetlaku kyslíku a vodíku.



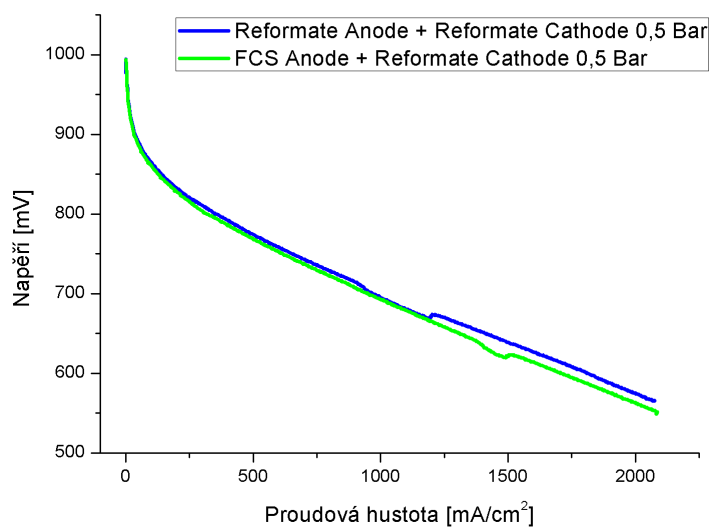
Obrázek 3.7: Srovnání VA charakteristik pro různé přetlaky, DMFC komerční katalyzátor.

Počáteční měření probíhala při nulovém přetlaku plynů, tak jak jsme byli zvyklí z měření z metanolového článku, kde přetlak rovněž nebyl. Na obrázku 3.7 vidíme, že VA charakteristika měřená bez přetlaku (černá křivka) se podstatně liší od ideální VA křivky a článek vykazuje silnou nestabilitu. Dalším krokem tedy bylo změřit DMFC referenci při přetlaku (v našem případě 0,5 Bar). Vidíme, že ani v tomto případě nebyl článek úplně stabilní (nestabilita se poté projevila ještě silněji, když na článku bylo změřeno několik otrav). Zdá se tedy, že způsob, jakým jsou vyráběné komerční katalyzátory pro metanolový palivový článek, nejsou příliš vhodné pro článek vodíkový. Vlivem špatného vodního hospodářství v katalytických vrstvách určených pro DMFC dochází k nestabilitám.

V dalším kroku ke změření ryze vodíkové reference jsme použili "reformate Cathode" (obsah platiny $0,4 \frac{mg}{cm^2}$) a "reformate Anode" (obsah platiny $0,4 \frac{mg}{cm^2}$) opět od firmy Alfa Aesar.



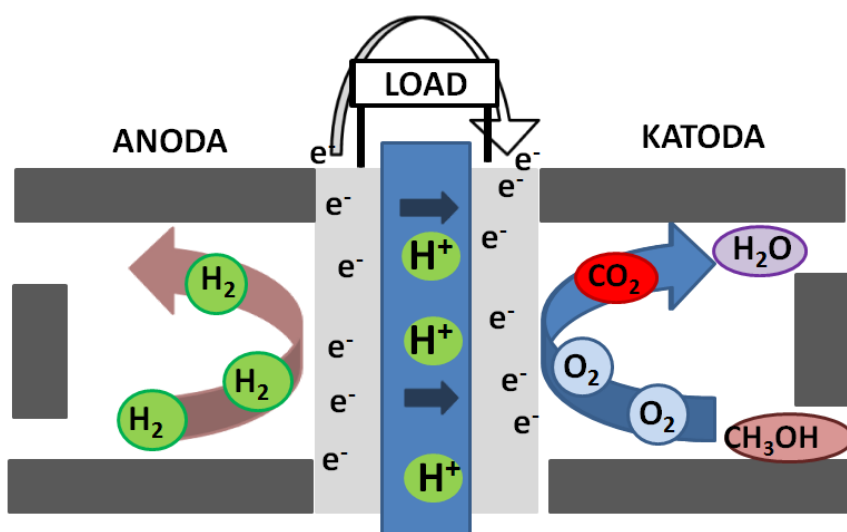
Obrázek 3.8: Srovnání VA charakteristik pro komerční katalyzátory DMFC a reformate.



Obrázek 3.9: Srovnání VA charakteristik pro Reformate a FCS (Fuel Cell Store) komerční anodový katalyzátor.

Na obrázku 3.8 vidíme příklad VA charakteristiky, tentokrát při přetlaku 0,5 Bar pro katalyzátory DMFC a Reformate používané v PEMFC. Vidíme, že VA charakteristiky mají již běžný tvar bez větších nestabilit. Reformate katalyzátory dosahují navíc s podstatně nižším množstvím platiny větších proudových hustot a větší stability. Bohužel v době měření přestala firma Alfa Aesar vyrábět katalyzátor reformate Anode. Proto byl jako reference změřen článek obsahující reformate Cathode jako katodu a anodu z Fuel Cell Store (značit budeme jako FCS Anode) obsahující $0,3 \frac{mg}{cm^2}$ Pt. Srovnání Reformate anode a FCS anody je na obrázku 3.9. Vidíme, že proudové hustoty i stabilita obou katalyzátorů je srovnatelná.

3.2.2 Otrava referenčního katalyzátoru



Obrázek 3.10: Schéma palivového článku na němž se měří otrava

Otravy metanolovými parami probíhaly na aparatuře znázorněné na 2.16. K lepší orientaci a pochopení situace v palivovém článku slouží obrázek 3.10. Otrava katalytických vrstev probíhala v cyklech skládajících se ze dvou fází. V první fázi byl článek aktivně otravován, ve druhé fázi pak probíhala tzv. rekonvalescence, kdy byl přísun metanolových par do článku zastaven.

Fáze otravy probíhala tak, že do článku byly kromě vodíku a kyslíku vpouštěny ještě páry metanolu. K tomu sloužil speciální probublávač, který byl naplněný roztokem metanolu. Probublávač byl zahřátý na 50 °C, metanolové páry byly unášeny nosným plynem (kyslíkem) do článku. Množství par, které je do článku unášeno, lze ovlivňovat průtokem nosného plynu.

Jak je vidět na obrázku 3.11, nejdříve byla na článku změřena sada tří VA charakteristik, poté byl článek zatížen proudem 1 A (cca $230 \frac{mA}{cm^2}$) po 3 h, následovaly opět tři VA charakteristiky, další tříhodinové zatížení proudem 1 A a na závěr další tři VA charakteristiky. Poté byla otrava zastavena, změřena CV a celý testovací protokol byl na článku zopakován, tentokrát bez přítomnosti metanolových par. Poté bylo na článku opět změřena CV.

Na referenčním článku proběhlo celkem 9 otravovacích a následných detoxikačních cyklů. První otrava probíhala za parametrů 80 sccm vodíku, 57,5 sccm

kyslíku. Současně 7,5 sccm kyslíku proudilo do probublávače jako nosný plyn (značit budeme jako 7,5 sccm CH₃OH). Rekonvalescence probíhala za podmínek 80 sccm vodíku a 65 sccm kyslíku. Všechny další otravy pak probíhaly za 80 sccm vodíku, 55 sccm kyslíku a 10 sccm CH₃OH.

Provedme nyní výpočet množství metanolu pouštěného na katodu. Roztok metanolu v probublávači byl namíchan z 700 ml metanolu a 300 ml vody. Molární zlomek kapalné směsi je tedy $0,51 \frac{mol}{mol}$. Z experimentálních dat v [36], zjistíme, že pro 50°C odpovídá tomuto kapalnému molárnímu zlomku plynný molární zlomek $0,82 \frac{mol}{mol}$ a tlak sytých par směsi metanol-voda 37,7 kPa. Tento tlak odpovídá 0,37 baru. Naše měření probíhá při přetlaku 0,5 bar kyslíku - dohromady tedy 1,5 bar - z čehož 0,37 bar tvoří metanol a 1,13 bar kyslík. Poměr kyslík ku metanolu je tedy 3,1 ku 1. Proudí-li tedy do probublávače 7,5 sccm resp. 10 sccm kyslíku pak:

$$\frac{7,5}{3,1} \times 0,82 = 2 \quad (3.1)$$

resp.

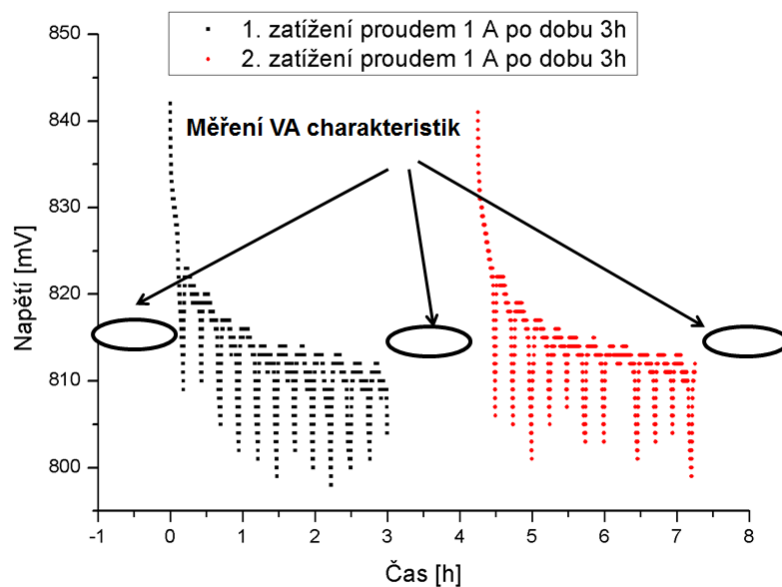
$$\frac{10}{3,1} \times 0,82 = 2,6 \quad (3.2)$$

Tedy při průtoku nosného plynu 7,5 sccm proudí na katodu 2 sccm metanolových par, metanol tedy tvoří 3 % přiváděné směsi na katodu. Obdobně při průtoku nosného plynu 10 sccm proudí na katodu 2,6 sccm metanolových par, což činí 4 % přiváděné směsi. Toto množství přiváděného metanolu odpovídá celkem dobře skutečným hodnotám crossoveru uvnitř metanolového článku. V [37] se uvádí hodnota změřeného crossoveru v metanolovém článku pro NAFION N115 jako $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$, což odpovídá 1 sccm. Vezmeme-li v úvahu, že NAFION N115 má více než dvojnásobnou tloušťku než námi používané membrány NAFION NR212, jsou použité průtoky metanolu na katodu poměrně reálné. To platí hlavně v případě první otravy, v dalších otravách byl proud metanolu na katodu lehce navýšen, aby se efekty otravy více projevíly.

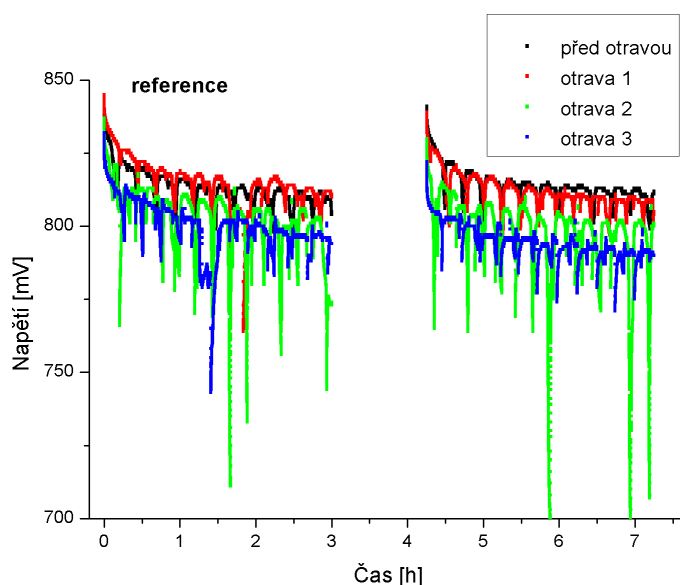
Průtok plynu na katodu byl navíc zkontrolován pomocí měření objemu za čas v objemném válci. Tento proud se v ustáleném stavu rovnal průtoku nosného plynu přiváděného do probublávače.

Nyní již přistupme k výsledkům. Na obrázku 3.11 vidíme záznam v čase měněního se napětí při zatížení 1 A, zobrazená data jsou změřena před první otravou. Vidíme, že dlouhodobé zatížení článku proudem se projevuje periodickými změnami napětí. Tento fakt je způsoben vodním hospodářstvím článku a nejedná se o nic neobvyklého.

Na obrázku 3.12 jsou data z prvních třech otrav, která jsou srovnána s daty před otravou. Vidíme, že periodický charakter napětí je zachován, a průměrné napětí se se zvyšujícím počtem oprav snižuje. Výjimku tvoří data z první otravy, ta jsou srovnatelná s hodnotami z doby před otravou a v některých případech je dosahováno dokonce vyšších hodnot. To můžeme vysvětlit tak, že první otrava byla slabší než otravy následující a na článku se první otrava ještě neprojevila. Vyšší hodnoty napětí naznačují, že nejenom že se první otrava na článku neprojevila, ale navíc byl článek stále ještě ve stádiu výkonnostního vývoje a laicky řečeno se ještě "rozjížděl".

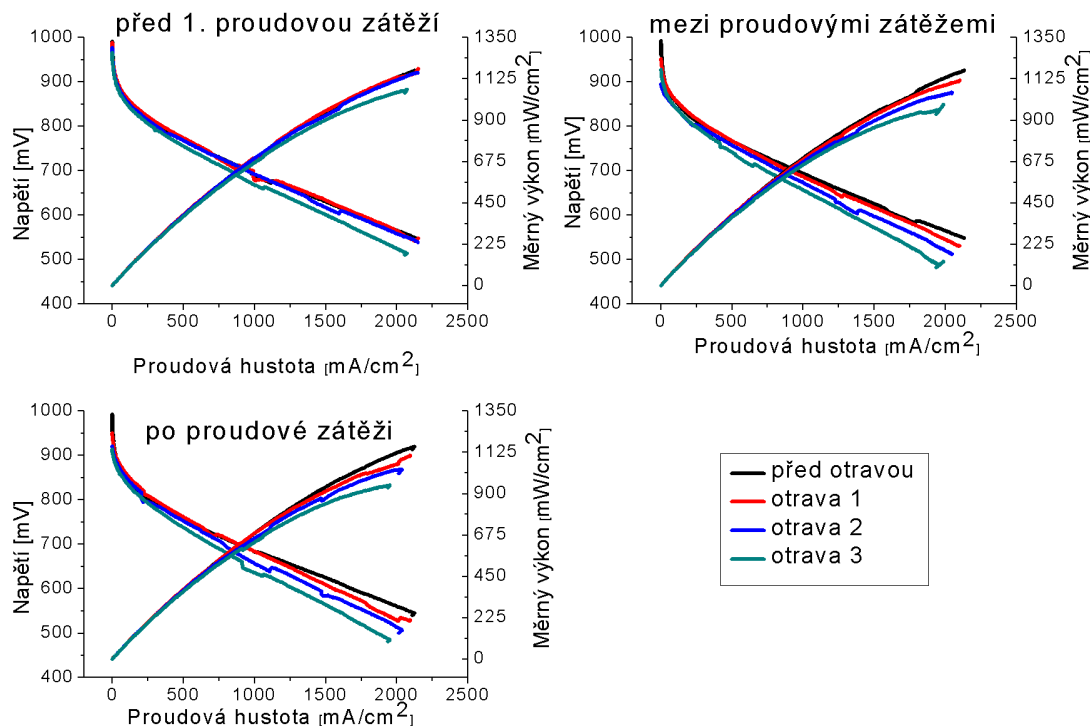


Obrázek 3.11: Závislost napětí v čase pro referenční článek (před otravou metanolem) při zatížení 1 A. Naznačeny jsou jednotlivé procedury, které tvoří testovací cyklus.



Obrázek 3.12: Závislost napětí v čase při zatížení proudem 1 A pro první tři otravy, referenční článek.

Na obrázku 3.13 je série volt-ampérových a výkonnostních charakteristik doplňující data z obrázku 3.12. Výsledky korespondují s tím, co bylo řečeno dříve. Na obrázku 3.13 (*vlevo nahoře*) jsou VA charakteristiky měřené před prvním zatížením, důležité je si uvědomit, že tyto charakteristiky byly měřeny bezprostředně po CV, které, jak uvidíme, má zásadní vliv na odbourávání následku otravy. Z tohoto důvodu jsou výkonové charakteristiky prvních dvou otrav téměř totožné s výkonem před otravami. Ačkoliv je tedy do článku již pouštěn meta-



Obrázek 3.13: Srovnání VA a výkonnostních charakteristik pro článek měřený před otravami a pro první tři. Vlevo nahoře: charakteristiky měřeny před prvním 3 h zatížením článku proudem 1 A. Vpravo nahoře: mezi dvěma proudovými zatíženími. Vlevo dole: po proudovém zatížení.

nol, jedná se o krátkodobé působení, které se na výkonu zatím neprojevuje a předchozí otrava je odbourána za pomoci detoxikačních cyklů a cyklické voltametrie. U otravy 3 se již projevuje působení prvních dvou otrav (zejména tedy působení otravy 2), které se již nepodařilo zcela odbourat. Obrázek 3.13 (vpravo nahoře) již dokumentuje situaci, kdy je katodový katalyzátor vystavován metanolovým parám několik hodin, což se v případě otravy 2 a 3 projevuje snížením výkonu oproti datům před otravou. V případě otravy 1 k poklesu výkonu téměř nedochází, protože otrava katalyzátoru je zatím natolik malá, že se ještě neprojevuje (totéž jsme pozorovali v 3.12). Poslední obrázek 3.13 (vlevo dole) zobrazuje charakteristiky z konce otravovacích cyklů. Vidíme, že i v případě otravy 1 je už pokles výkonu znatelný, neboť katalyzátor byl vystaven metanolovým parám více než 7 h (na obrázku 3.12 vidíme pokles napětí zhruba od 6. h). Se zvyšujícím se počtem cyklů tak dochází stále k většímu poklesu výkonu.

Kvůli lepší přehlednosti byly další data zpracována do tabulky 3.2. Hodnoty napětí ze zátěžových testů jsou vyjádřeny střední hodnotou (v tomto případě aritmetickým průměrem z naměřených dat), stejně tak výkon je počítán jako průměrný maximální výkon v jednotlivých fázích cyklu. Zobrazeny jsou i údaje z detoxikačních cyklů.

Vykreslíme-li data z tabulky 3.2 získáme další zajímavé trendy. Tyto grafy jsou shrnuty na obrázku 3.14

Obrázek 3.14 (vlevo nahoře) vyjadřuje závislost průměrného maximálního výkonu na počtu jednotlivých cyklů. Výkony jsou počítány z VA charakteristik,

Reference – změřené hodnoty výkonu a napětí					
Cyklus	Měrný výkon před 1. proud. zátěží [mW/cm ²]	Napětí při 1. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon mezi proud. zátěžemi [mW/cm ²]	Napětí při 2. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon po 2. proud. zátěži [mW/cm ²]
Před otravou	1174	813	1168	814	1170
Otrava 1	1194	815	1113	812	1104
Detox. 1	1143	811	1127	813	1117
Otrava 2	1149	802	1052	797	1029
Detox. 2	1103	808	1089	807	1087
Otrava 3	1082	800	985	794	946
Detox. 3	999	800	991	799	991
Otrava 4	939	793	894	786	850
Detox. 4	922	791	905	790	913
Otrava 5	888	784	805	778	771
Detox. 5	818	783	807	779	796
Otrava 6	725	772	690	765	654
Detox. 6	717	771	702	769	691
Otrava 7	663	755	574	746	538
Detox. 7	607	760	605	760	603
Otrava 8	557	747	492	737	446
Detox. 8	533	748	528	748	535
Otrava 9	489	728	427	712	379
Detox. 9	449	732	439	730	437

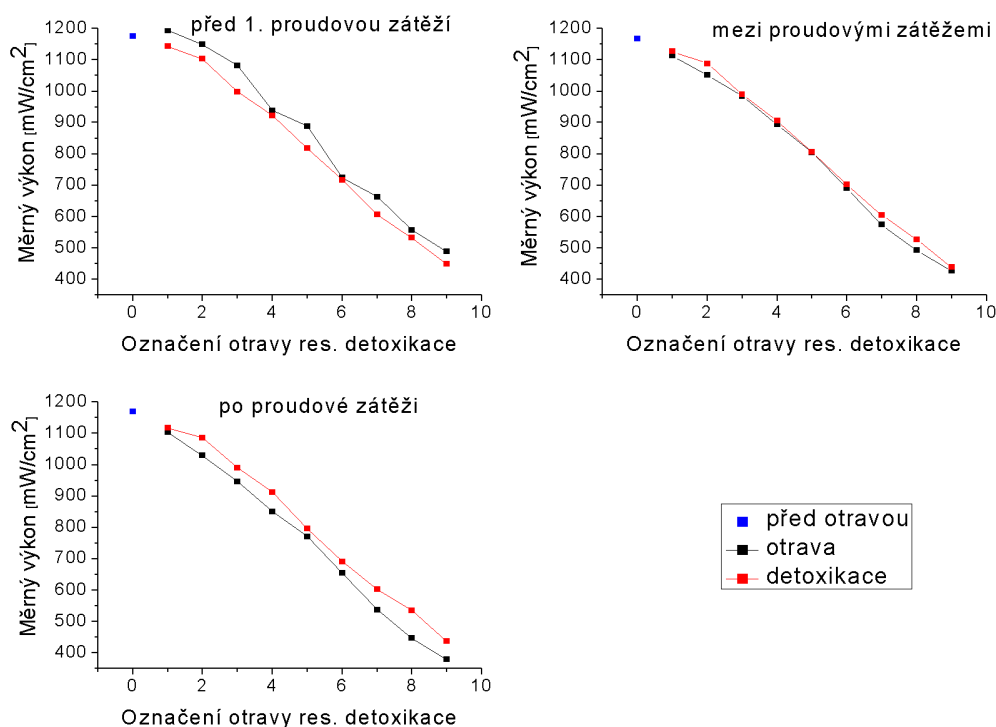
Tabulka 3.2: Tabulka celkových výsledků otrav referenčního katalyzátoru. Měrný výkon je počítán jako průměr z maximálního dosaženého výkonu VA charakteristik, napětí je určeno jako průměrná hodnota z naměřených dat během 3 h proudového zatížení

které byly měřeny na počátku cyklu, před prvním proudovým zatížením. Vidíme, že trochu překvapivě, vycházejí vyšší výkony pro cykly otrav než u detoxikačních cyklů. Na tento trend jsme již narazili při diskuzi grafu 3.14 (*vlevo nahoře*). Jak již bylo zmíněno výše, bezprostředně před měřením VA charakteristik bylo změřeno i CV. Tedy černá křivka na obrázku 3.14 (*vlevo nahoře*) uvažuje výkony, kterých článek dosahoval po dlouhém detoxikačním cyklu a čištění katalytické vrstvy pomocí CV, zatímco je článek krátkodobě vystavován metanolovým páram - doba působení metanolových par na katalyzátor je v této fázi méně než 1 h (v závislosti na síle jednotlivých článků a délce trvání jejich VA charakteristik). V druhém případě bylo na otráveném článku změřeno CV a následně byly měřeny VA charakteristiky — jejichž průměrné výkony tvoří červenou křivku.

Graf 3.14 (*vpravo nahoře*) je podobného charakteru. V tomto případě se jedná o stejné srovnání, tentokrát jsou vypočítaná data získaná z VA charakteristik měřených mezi dvěma proudovými zatíženími. Obě křivky se téměř shodují,

černá křivka dosahuje nepatrně menších výkonů, což je zřejmě projevem působení otravy, které v této fázi cyklu působí již déle než 3 h.

Závislost průměrného maximálního výkonu z konce jednotlivých cyklů vykresluje graf 3.14 (*vlevo dole*). Otrava v tomto okamžiku trvá již déle než 6 h a rozdíl mezi otravovacím cyklem a detoxikačním se zvětšuje.

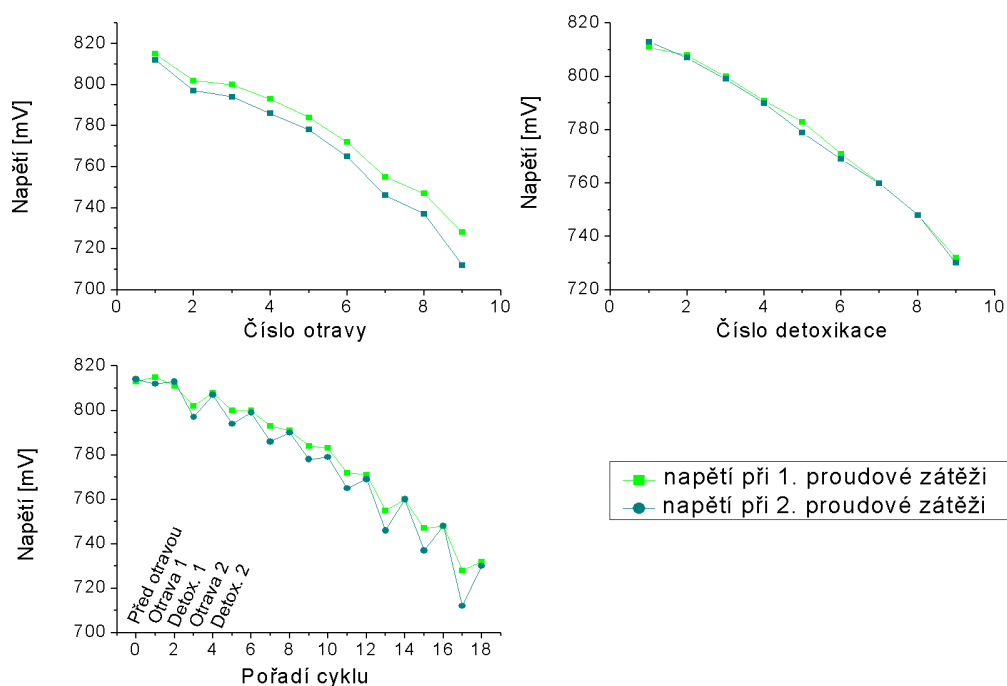


Obrázek 3.14: Závislost maximálního výkonu charakteristik na počtu cyklů. Vlevo nahoře: charakteristiky měřeny před prvním 3 h zatížením článku proudem 1 A. Vpravo nahoře: mezi dvěma proudovými zatíženími. Vlevo dole: po proudovém zatížení.

Grafy na obrázku 3.15 porovnávají střední hodnoty napětí při 1. a 2. proudové zátěži. Vidíme, že v otravovacích cyklech (viz 3.15 (*vlevo nahoře*)) je napětí při 1. proudovém zatížení prokazatelně vyšší než při 2. zatížení. To lze uspokojivě vysvětlit právě působící otravou, která ve fázi 2. proudového zatížení působí delší čas a více se projevuje. Při rekonvalescenčním cyklu (obrázek 3.15 (*vpravo nahoře*)) je situace jiná, střední hodnoty napětí vychází obdobně pro obě proudové zátěže, vidíme tedy, že při detoxikaci dochází k napěťové stabilizaci.

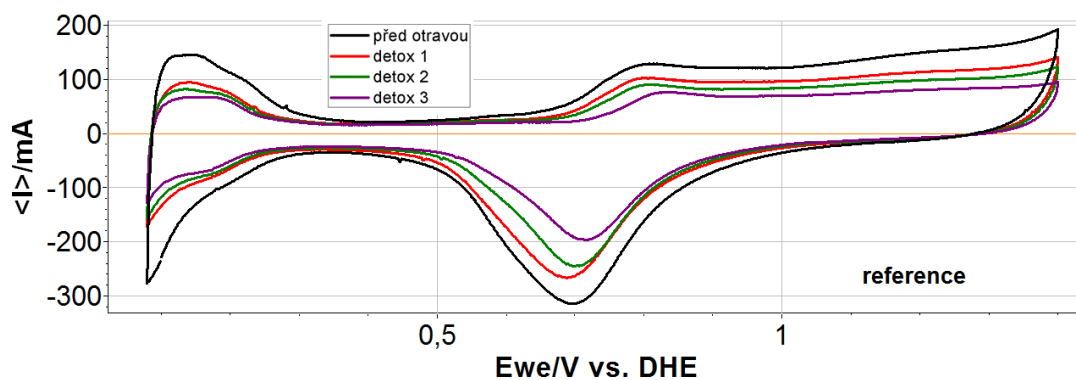
Na závěr ještě zobrazme dva horní grafy z 3.15 do jednoho 3.15 (*vlevo dole*), přičemž nyní v závislosti na pořadí jednotlivých cyklů (tedy v závislosti na tom, jak jednotlivé cykly následovaly za sebou). Z toho vidíme, že celkový trend je klesající, tedy stejný jako když byla data vykreslena samostatně, nově však vidíme, jak detoxikační cykly napětí opět zvyšují, ačkoli ho nedokáží vrátit na původní hodnotu před otravou. Vidíme však, že ačkoliv vlivem přítomností metanolových par dochází k otravě katalyzátoru a snížení výkonu, je tato otrava částečně vratná.

Pojďme nyní porovnat voltamogramy z cyklické voltametrie. Na obrázku 3.16 vidíme několik voltamogramů změřených v rámci detoxikačních cyklů. Vidíme trend poklesu chemické aktivní plochy (viz 2.1.3) s počtem měřených cyklů.



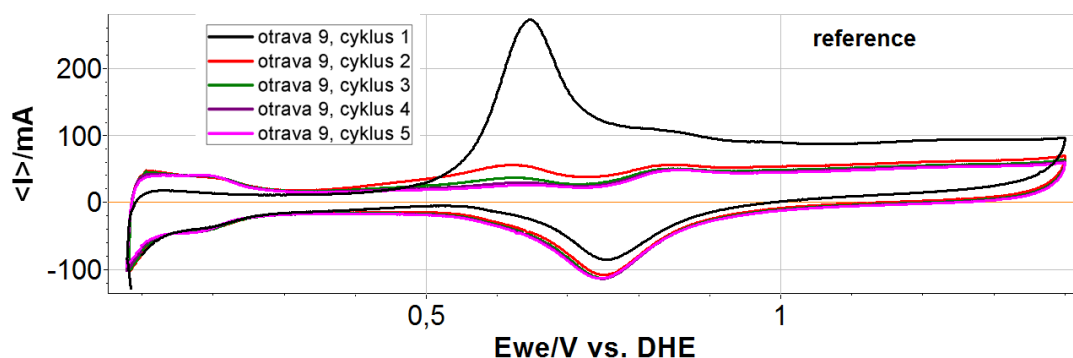
Obrázek 3.15: Závislost průměrného napětí při proudové zátěži 1 A na počtu: otravovacích (vlevo nahoře), detoxikačních (vpravo nahoře) a měřících (vlevo dole) cyklů.

Pro větší přehlednost jsou v 3.16 pouze detoxikační cykly, protože mají od sebe větší časový odstup. V tabulce jsou zaznamenány vypočítané plochy adsorbovaného vodíku (v 2.10 označeno jako Q_h) pro jednotlivé otravovací a detoxikační cykly.

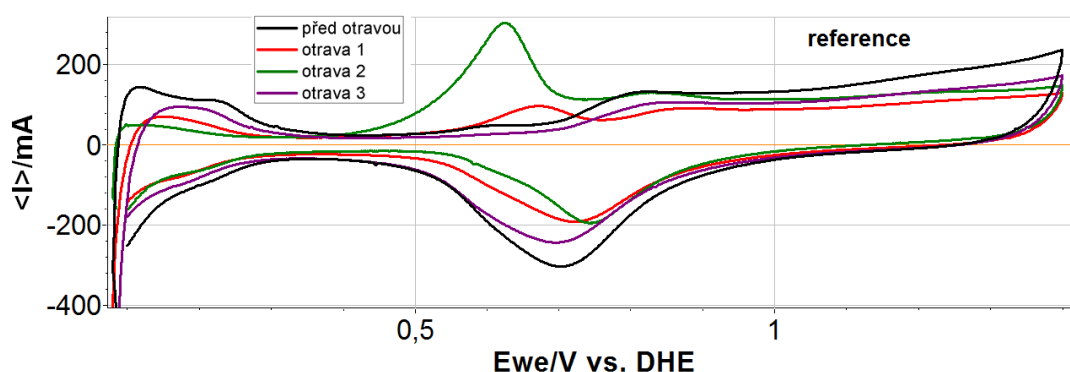


Obrázek 3.16: Voltamogram měřený pro první tři detoxikační cykly, referenční vzorek.

Voltamogramy se během cyklování vyvíjely. Proto jsme se snažili určovat plochu Q_h) z některého z počátečních cyklů a takového, kde nebyla dvojrstva příliš zdeformována (v případě referenčního článku se dařilo určovat plochu Q_h) hned z 2. voltamogramu). Chyba určení Q_h je však poměrně velká, pohybuje se kolem 10% a jde-li o voltamogramy měřené v otravovacích cyklech může chyba



Obrázek 3.17: Ukázka vývoje voltamogramu během cyklické voltametrie (otrava 9), referenční vzorek.



Obrázek 3.18: Voltamogramy prvních třech otrav, referenční vzorek.

dosahovat vlivem deformace voltamogramu až 25%. Největších rozdílů ve vývoji voltamogramů si lze všimnout právě v CV měření na konci otravovacího cyklu. Na obrázku 3.17, je znázorněno prvních 5 cyklů, tak jak vznikaly během cyklické voltametrie. Vidíme, že první cyklus má na cca 0,65 V pík, který označuje oxidaci metanolu a formování CO_2 [34]. Tedy čím, vyšší pík bude, tím více metanolu bylo v katalyzátoru na-adsorbováno.

Na obrázku 3.18 vidíme první cykly cyklické voltametrie z prvních třech otrav. Lze si všimnout, že při první otravě není vidět žádný metanolový pík, náznak se objevuje při otravě 2 a teprve při otravě 3 je pík znatelný. To je ve shodě s výsledky diskutovanými výše.

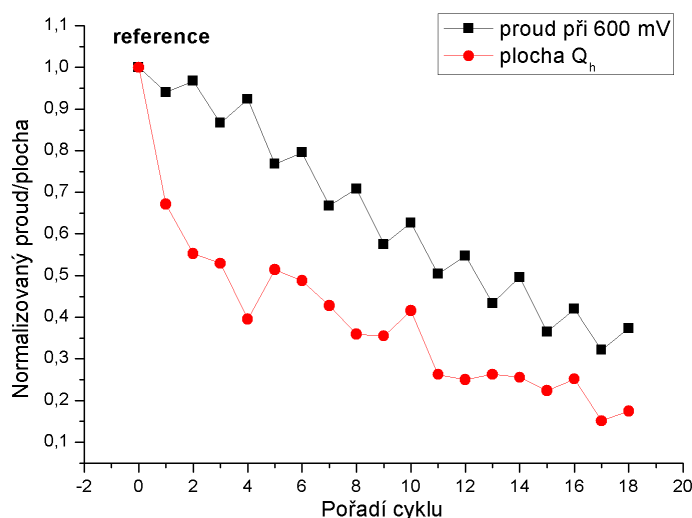
V tabulce 3.3 jsou uváděny plochy desorpce vodíku Q_h (ze které lze vypočítat ECA) pro jednotlivá otravovací a detoxikační měření. Tato plocha by měla co nejvíce odpovídat proudu rovněž uváděného v tabulce. Proud je určen z VA charakteristiky, která byla měřena před cyklickou voltametrií (tedy obvykle poslední z VA charakteristik, které byly označeny jako VA po 2. zátěži viz 3.11), a jedná se o proud, který ve VA charakteristice odpovídal napětí 600 mV.

Vyneseme-li normované plochy a proudy uváděné v tabulce 3.3, získáme graf 3.19. Vidíme, že proud opět vykazuje poklesy a nárůsty v závislosti na tom, zda se jedná o otravu či detoxikaci. Naproti tomu plocha tyto poklesy a nárůsty jednoznačně nevykazuje, jejich náznak se objeví až v pozdějších měřeních. Navíc můžeme vidět, že v prvních měřeních dochází k rapidnímu poklesu plochy, zatímco proud klesá více méně stejně rychle během celého měření.

Reference – plocha Q_h a odpovídající proud				
Cyklus	Plocha Q_h [mC]	Proud I při 600 mV [mA]	Normovaná plocha	Normovaný proud
Před otravou	185,5	7339	1	1
Otrava 1	124,6	6900	0,67	0,94
Detox. 1	102,5	7100	0,55	0,97
Otrava 2	98,21	6360	0,53	0,87
Detox. 2	73,32	6780	0,40	0,92
Otrava 3	95,34	5639	0,51	0,77
Detox. 3	90,52	5839	0,49	0,80
Otrava 4	79,39	4900	0,43	0,67
Detox. 4	66,64	5200	0,36	0,71
Otrava 5	65,86	4219	0,36	0,57
Detox. 5	77,17	4600	0,42	0,63
Otrava 6	48,65	3699	0,26	0,50
Detox. 6	46,37	4020	0,25	0,55
Otrava 7	48,76	3179	0,26	0,43
Detox. 7	47,39	3639	0,26	0,50
Otrava 8	41,52	2679	0,22	0,37
Detox. 8	46,71	3080	0,25	0,42
Otrava 9	28,05	2360	0,15	0,32
Detox. 9	32,36	2739	0,17	0,37

Tabulka 3.3: Tabulka změřených ploch Q_h referenčního katalyzátoru pro jednotlivé otravovací a detoxikační cykly.

To může být způsobeno tím, že v komerčním katalyzátoru je obsah platiny naddimenzován. Tato platina tvoří velkou aktivní plochu, která není celá využita k tomu, aby vytvářela proud. Proud může být limitován jak difuzí reaktantů do místa reakce tak i omezenou iontovou vodivostí membrány. Proud, který článkem teče je v saturaci, stále však zbývá spousta nevyužitá aktivní plochy, která se na proudu výrazně nepodílí, a proto se její úbytek na proudu dominantně neprojevuje. Ze závěrečných testování referenčního článku vidíme, že když aktivní plocha dostatečně poklesne a proud není limitován difúzními procesy ale čistě aktivní plochou, pak se proud koreluje s plochou. Tuto korelaci lze vyjádřit korelačním koeficientem. Počítáme-li korelační koeficient mezi plochou a proudem pro všechna měření, vyjde nám korelační koeficient 0,87. Vynecháme-li hodnoty pro první čtyři měření a korelační koeficient počítáme až od otravy 3 (včetně), získáme korelační koeficient 0,94. Proud tedy klesá lineárně s aktivní plochou.



Obrázek 3.19: Závislost normované plochy Q_h resp. normovaného proudu (při 600 mV) na počtu cyklů u referenčního katalyzátoru.

3.2.3 Otrava naprašovaných vrstev

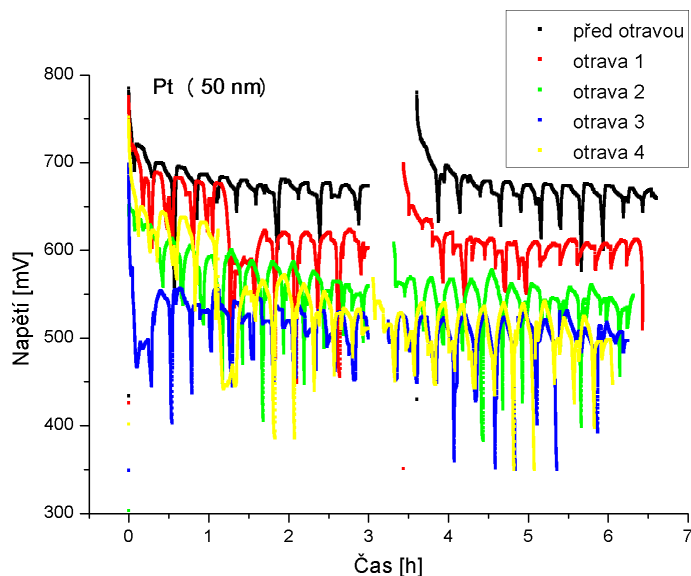
Otrava naprašovaných vrstev Pt

Naprašované vrstvy obsahující pouze Pt byly připraveny a následně testovány ve třech různých tloušťkách: 50 nm ($0,11 \frac{mg}{cm^2}$ Pt), 25 nm ($0,054 \frac{mg}{cm^2}$ Pt) a 10 nm ($0,021 \frac{mg}{cm^2}$ Pt). Aktivní plocha byla u všech měřených vzorků $4,41 \text{ cm}^2$. Stejně jako v případě referenčního měření, byla první otrava slabší (3 % metanolu ve směsi přiváděné na katodu) než následující (4 % metanolu) a měření probíhalo ve stejném testovacím protokolu jako u referenčního článku.

Na obrázku 3.20 vidíme průběh jednotlivých otrav během zatížení proudem 1 A. Souhrnná data jsou v tabulce 3.4. Z grafu 3.20 vidíme, že u 50 nm naprašované vrstvy Pt se stejně jako u reference projevuje vodní hospodářství periodami v napětí. Dále si může všimnout, že článek reaguje už na první slabší otravu (červená křivka), kdy zhruba po hodině působení metanolových par dochází k markantnímu poklesu napětí. Dále vidíme, že se článek chová dle očekávání - při každé další otravě postupně klesá napětí. Mírně nestandardní chování vykazuje napětí při 4. otravě. Vidíme, že při 1. zátěži proudem je napětí celkově výše než u otravy 3 a u 2. zatížení napětí v podstatě kopíruje průběh otravy 3.

Vyneseme-li opět data z tabulky 3.4 získáme obr. 3.21, který zobrazuje závislost napětí na pořadí cyklu (přičemž nula označuje měření před otravou, liché číslo určuje otravu, sudé je rekonvalescence). Stejně jako v případě reference (obrázek 3.15 vidíme, že k vyšším propadům napětí dochází při 2. proudové zátěži, protože otrava působí na článek déle a také vidíme, že detoxikační cykly napětí opět zvyšují, avšak nejsou ho schopny vrátit na původní před-otravovou hodnotu. Celkový trend je tedy klesající. Do trendu nezapadá bod, který udává průměrné napětí z 1. proudové zátěže při otravě 4, což odpovídá konstatování u 3.20.

Obdoby grafů na obrázku 3.14, zde ani nezobrazujeme, neboť neobsahují v případě naprašované 50 nm Pt vrstvy dostatek bodů (u reference bylo měřeno více



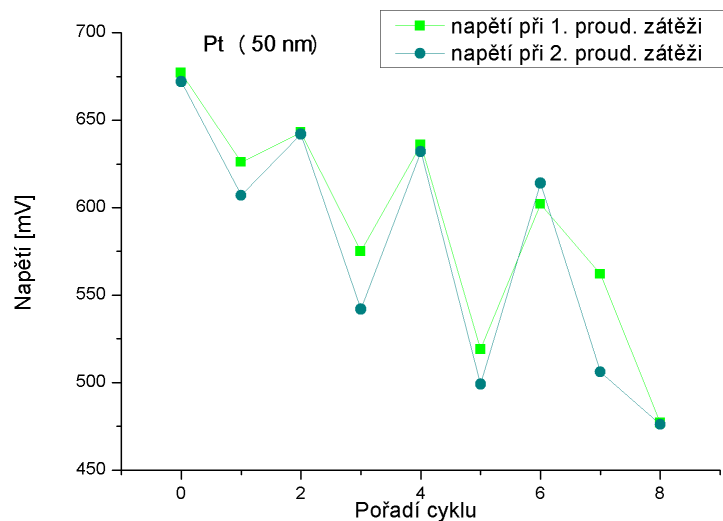
Obrázek 3.20: Závislost napětí na čase při zatížení proudem 1 A u naprašované vrstvy Pt (50 nm).

Pt (50 nm) – změřené hodnoty výkonu a napětí					
Cyklus	Měrný výkon před 1. proud. zátěží [mW/cm ²]	Napětí při 1. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon mezi proud. zátěžemi [mW/cm ²]	Napětí při 2. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon po 2. proud. zátěži [mW/cm ²]
Před otravou	414	677	404	672	399
Otrava 1	424	626	282	607	286
Detox. 1	376	643	383	642	361
Otrava 2	311	575	200	542	186
Detox. 2	359	636	329	632	331
Otrava 3	341	519	157	499	144
Detox. 3	254	602	311	614	307
Otrava 4	349	562	176	506	159
Detox. 4	234	477	202	476	205

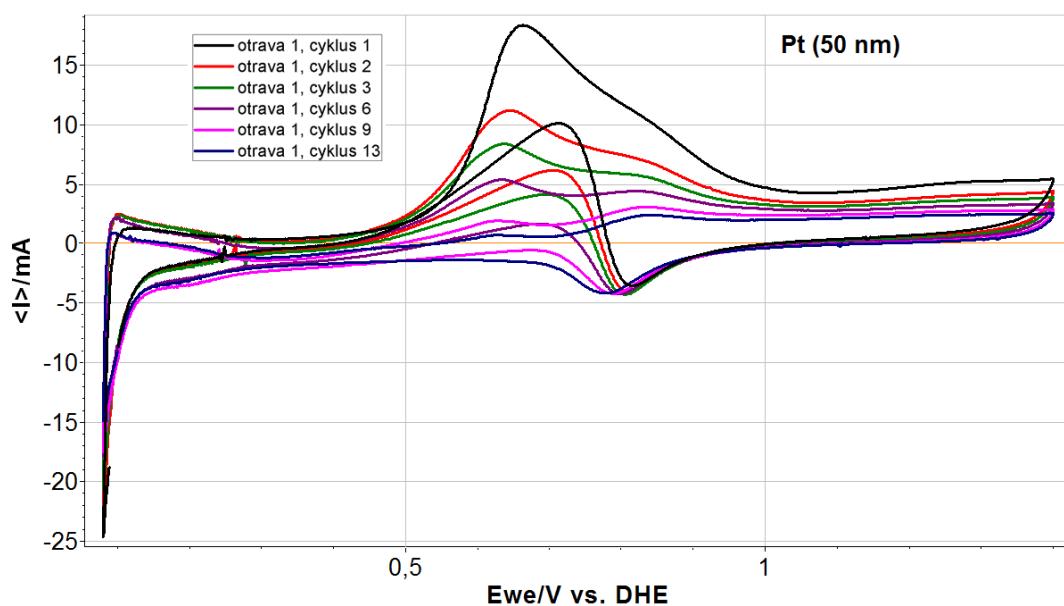
Tabulka 3.4: Tabulka celkových výsledků otrav 50 nm naprašované vrstvy Pt. Měrný výkon je počítán jako průměr z maximálního dosaženého výkonu VA charakteristik, napětí je určeno jako průměrná hodnota z naměřených dat během 3 h proudového zatížení (vysvětlení jednotlivých údajů viz 3.11).

než dvakrát tolik otrav) a jejich trend je nevyovídající.

Testovací protokol obsahoval i měření cyklické voltametrie po každém otravovacím resp. detoxikačním cyklu. Na obrázku 3.22 vidíme ukázkou vývoje voltamogramu z první otravy. Voltamogramy mají v dopředném skenu na cca 0,65 V

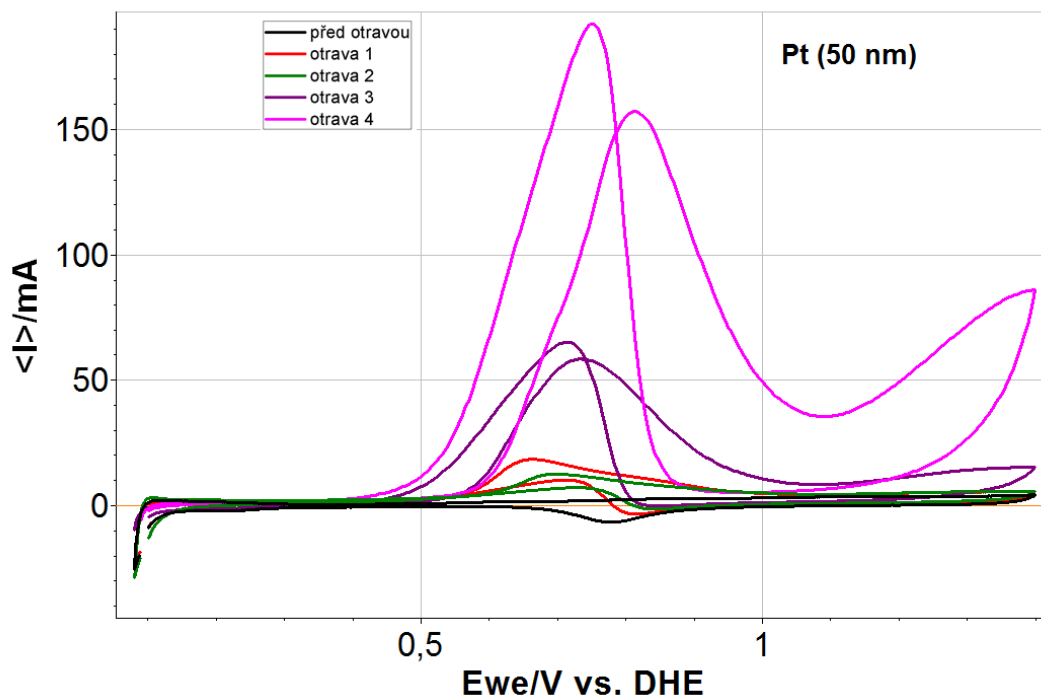


Obrázek 3.21: Závislost průměrného napětí naprašované 50 nm vrstvy Pt při proudové zátěži 1 A na pořadí cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci).



Obrázek 3.22: Ukázka vývoje voltamogramu během cyklické voltametrie (otrava 1), vzorek Pt (50 nm).

oxidační pík metanolu I_f (podobně jako v případě 3.17), navíc je přítomen další pík I_r , který se objevuje při zpětném skenu. Tento pík je na pozici cca 0,7 V a vyjadřuje dodatečnou oxidaci uhlíkových zbytků zformovaných během dopředného skenu. Z poměru píku I_f ku I_r lze určit odolnost katalyzátoru na CO [34]. Čím vyšší tento poměr vyjde, tím odolnější daný katalyzátor je. V případě referenčního článku, kdy I_r nebyl pozorován (jeho výška je nulová) je katalyzátor velmi odolný na CO. V případě naprašované vrstvy Pt (50 nm) je I_r přítomen, jeho



Obrázek 3.23: Voltamogramy měřené po jednotlivých otravách, vzorek Pt (50 nm).

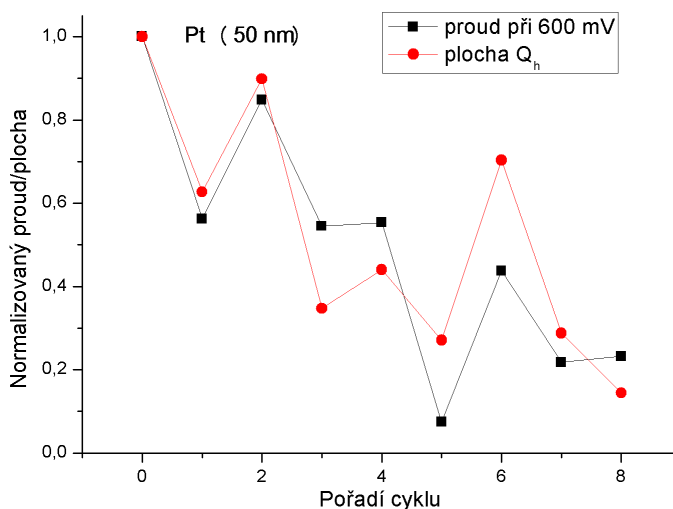
výška je menší než I_f , vykazuje tedy rovněž jistou odolnost na CO.

Pt (50 nm) – plocha Q_h a odpovídající proud I				
Cyklus	Plocha Q_h [mC]	Proud I při 600 mV [mA]	Normovaná plocha	Normovaný proud
Před otravou	3,36	2358	1,00	1,00
Otrava 1	1,89	1479	0,56	0,63
Detox. 1	2,85	2119	0,85	0,90
Otrava 2	1,83	819	0,54	0,35
Detox. 2	1,86	1039	0,55	0,44
Otrava 3	0,25	639	0,07	0,27
Detox. 3	1,47	1659	0,44	0,70
Otrava 4	0,73	678	0,22	0,29
Detox. 4	0,78	340	0,23	0,14

Tabulka 3.5: Tabulka změřených ploch Q_h naprašované vrstvy Pt (50 nm) pro jednotlivé otravovací a detoxikační cykly.

Na obrázku 3.23 jsou k vidění první skeny ze CV pro jednotlivé otravy. Do konce vidíme, že metanolové píky se s rostoucím počtem otrav zvětšují (ačkoliv později ukážeme, že absolutní výška píku není úplně směrodatná, neboť vždy

záleží za jak dlouho po zastavení otravy je CV měřeno). Data získaná z cyklické voltametrie jsou pro větší přehlednost uspořádána do dvou tabulek.



Obrázek 3.24: Závislost normované plochy Q_h resp. normovaného proudu (při 600 mV) na počtu cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci) pro naprašovanou vrstvu Pt (50 nm).

Pt – oxidační píky metanolu									
	Pt (50 nm)			Pt (25 nm)			Pt (10 nm)		
	I_f [mA]	I_r [mA]	I_f/I_r	I_f [mA]	I_r [mA]	I_f/I_r	I_f [mA]	I_r [mA]	I_f/I_r
Otrava 1	16,24	10,26	1,58	70,73	70,29	1,01	*	*	*
Otrava 2	9,1	6,5	1,40	32,22	28,18	1,14	42,21	51,69	0,82
Otrava 3	52,8	66,2	0,80	44,71	63,58	0,70	28,22	31,27	0,90
Otrava 4	136,1	188,4	0,72	66,97	97,23	0,69			

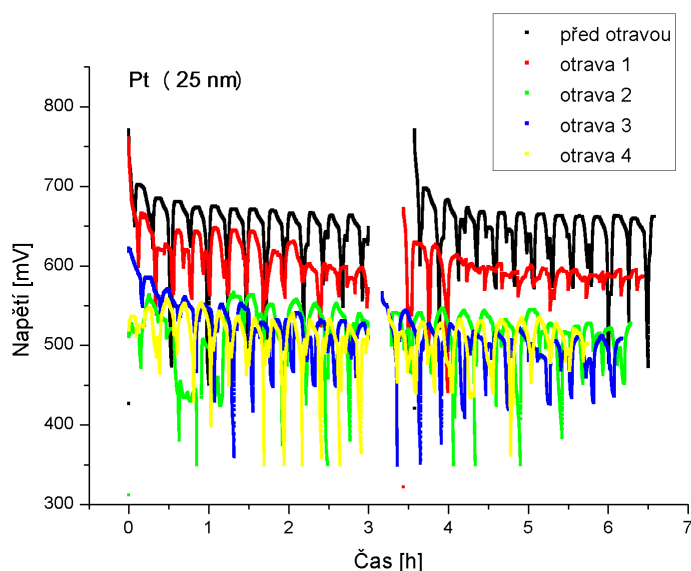
Tabulka 3.6: Tabulka velikostí metanolových oxidačních píků v dopředném I_f a zpětné I_r skenu a jejich poměrů pro naprašované vrstvy Pt. (* Výšky píků nebylo možné určit.)

První tabulka 3.5 obsahuje určené hodnoty plochy Q_h a dále hodnoty proudu, který by měl této ploše odpovídat. Závislost normované plochy Q_h a normovaného

proudu na pořadí cyklu je na 3.24. Vidíme, že poklesy a nárůsty během otrav resp. detoxikačních cyklů se projevují jak u plochy Q_h tak u proudu. Korelační koeficient pro tyto dvě veličiny vychází 0,88. Navíc si lze všimnout, že plocha Q_h pro otravu 4 je větší než v případě otravy 3, což koresponduje s konstatováním výše, že napětí během 1. proudové zátěží bylo u otravy 4 větší než u otravy 3.

V druhé tabulce 3.6 jsou změřené výšky oxidačních píků v dopředném i zpětném skenu pro všechny tloušťky naprašovaných vrstev Pt, uvedeny jsou i jednotlivé poměry I_f ku I_r .

Dále byl testován článek s 25 nm naprašované platiny na katodě. Výsledný záznam průběhu napětí při zatížení 1 A vidíme opět na obrázku 3.25. Konkrétní data jsou v tabulce 3.7. Na obrázku 3.25 je opět znázorněn průběh napětí pro dané otravy. Můžeme vidět, že první otrava se na článku projevila velmi brzy. Rozdíl mezi otravami 2, 3 a 4 ale není příliš markantní.



Obrázek 3.25: Závislost napětí na čase při zatížení proudem 1 A u naprašované vrstvy Pt (25 nm).

V grafu 3.26 potom opět vidíme závislost napětí na pořadí cyklu. Napětí během jednotlivých otrav klesá a při detoxikačním cyklu je do jisté míry navyšováno zpět.

Na obrázku 3.27 jsou voltamogramy z jednotlivých otrav. Jak vidíme, píky pocházející z poslední otravy 4 jsou opět největší avšak druhé místo obsazuje otrava 1. Tato srovnání absolutních výšek metanolových píků jsou však spíše orientační, aby mohlo být toto srovnání použito, muselo by se dbát na to, aby měření oxidačních píků probíhala vždy ve stejném časovém odstupu od ukončení přívodu metanolových par na katodu článku. V opačném případě totiž hrozí, že proudí-li článkem kyslík popřípadě dusík je metanol z povrchu katalyzátoru desorbován a odnášen proudícím plynem pryč, čímž dochází ke zkreslení výsledků - je jasné, že čím déle budeme s měřením cyklické voltametrie po ukončení otravy otálet, tím menší výšku metanolového píku naměříme.

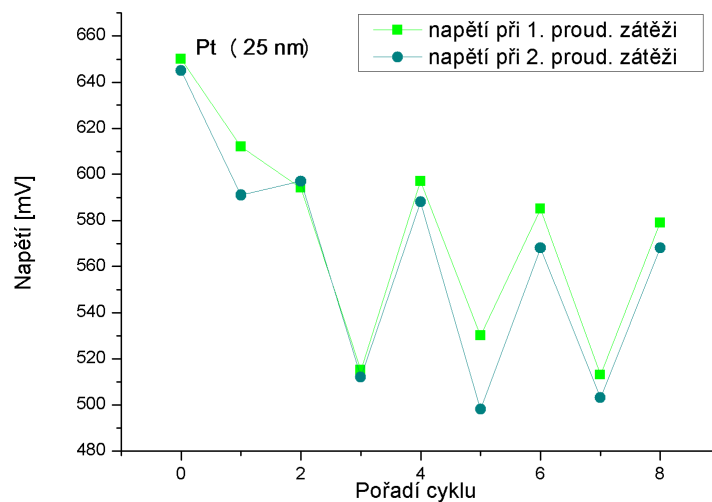
Výšky jednotlivých metanolových píků a jejich poměr je opět v tabulce 3.6.

Hodnoty ploch Q_h a jim příslušející hodnoty proudu jsou v samostatné tabulce 3.8

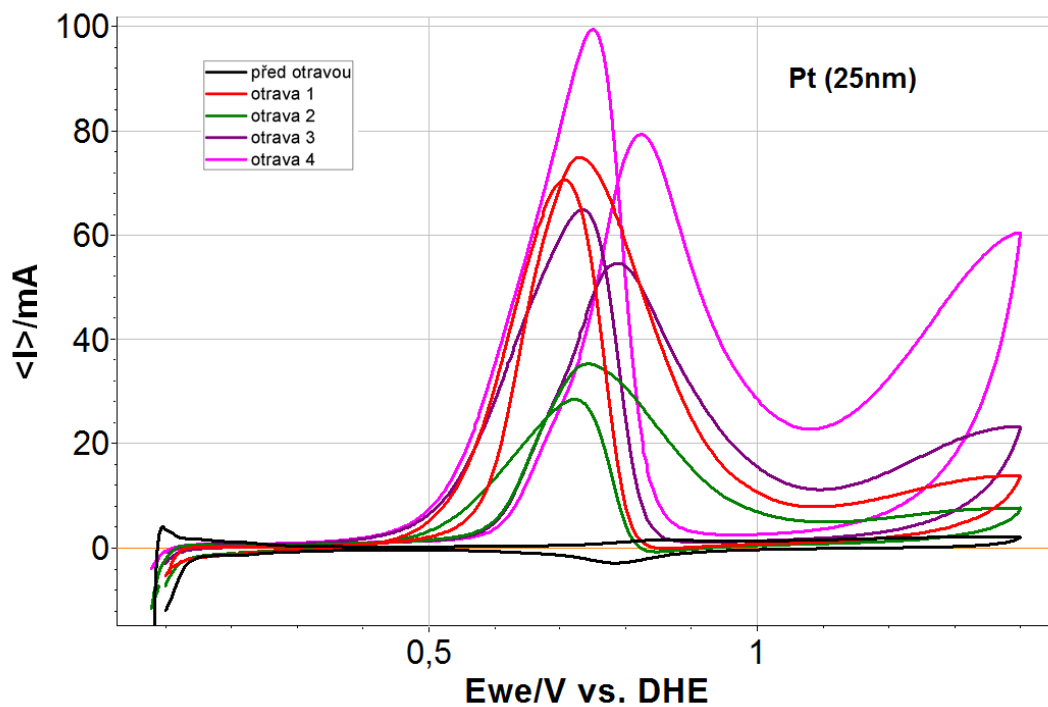
Pt (25 nm) – změřené hodnoty výkonu a napětí					
Cyklus	Měrný výkon před 1. proud. zátěží [mW/cm²]	Napětí při 1. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon mezi proud. zátěžemi [mW/cm²]	Napětí při 2. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon po 2. proud. zátěži [mW/cm²]
Před otravou	394	650	379	645	378
Otrava 1	374	612	282	591	277
Detox. 1	319	594	295	597	301
Otrava 2	120	515	179	512	178
Detox. 2	82	597	269	588	263
Otrava 3	277	530	178	498	176
Detox. 3	283	585	269	568	264
Otrava 4	297	513	165	503	146
Detox. 4	269	579	237	568	232

Tabulka 3.7: Tabulka celkových výsledků otrav 25 nm naprašované vrstvy Pt. Měrný výkon je počítán jako průměr z maximálního dosaženého výkonu VA charakteristik, napětí je určeno jako průměrná hodnota z naměřených dat během 3 h proudového zatížení

Závislost normovaného proudu při 600 mV a normované plochy na pořadí cyklů je na 3.32. Vidíme, že jak proud tak plocha reagují na detoxikaci resp. otravu nárůstem resp. poklesem. Korelační koeficient mezi proudem a plochou Q_h je v tomto případě 0,75.



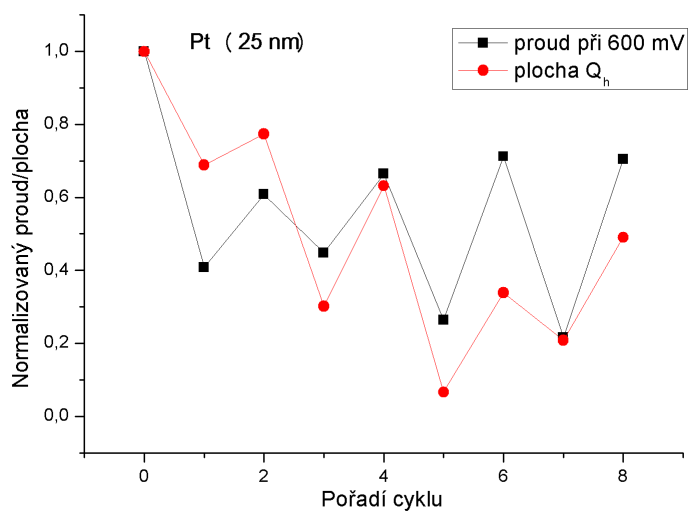
Obrázek 3.26: Závislost průměrného napětí naprašované 25 nm vrstvy Pt při proudové zátěži 1 A na pořadí cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci).



Obrázek 3.27: Voltamogramy měřené po jednotlivých otravách, vzorek Pt (25 nm).

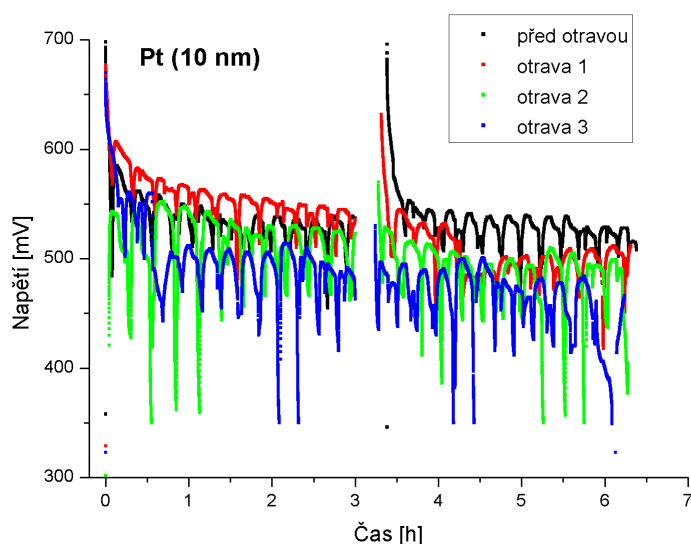
Pt (25 nm) – plocha Q_h a odpovídající proud I				
Cyklus	Plocha Q_h [mC]	Proud I při 600 mV [mA]	Normovaná plocha	Normovaný proud
Před otravou	1,25	2119	1,00	1,00
Otrava 1	0,51	1459	0,41	0,69
Detox. 1	0,76	1639	0,61	0,77
Otrava 2	0,56	639	0,45	0,30
Detox. 2	0,83	1339	0,66	0,63
Otrava 3	0,33	140	0,26	0,07
Detox. 3	0,89	718	0,71	0,34
Otrava 4	0,27	441	0,22	0,21
Detox. 4	0,88	1039	0,70	0,49

Tabulka 3.8: Tabulka změřených ploch Q_h naprašované vrstvy Pt (25 nm) pro jednotlivé otravovací a detoxikační cykly.



Obrázek 3.28: Závislost normované plochy Q_h resp. normovaného proudu (při 600 mV) na počtu cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci) pro naprašovanou vrstvu Pt (25 nm).

Poslední z testovaných platinových vrstev byla vrstva Pt s 10 nm. Záznam napětí na čase během jednotlivých otrav vidíme na 3.29. Zde si můžeme všimnout, že při 1. zátěži článkem proudem 1 A jsou hodnoty napětí paradoxně vyšší u první otravy než při měření před otravou. To můžeme vysvětlit tak, že otrava se ještě neprojevila a článek se stále "rozbíhal". Při 2. zátěži se začíná projevovat otrava a napětí klesá pod hodnoty, které jsme získali při měření před otravou. Druhá otrava se začíná rovněž viditelně projevovat až při 2. proudové zátěži.



Obrázek 3.29: Závislost napětí na čase při zatížení proudem 1 A u naprašované vrstvy Pt (10 nm).

Průměrná napětí a výkony z VA doplňujících cykly jsou opět shrnuty v tabulce 3.9. Závislost napětí na pořadí cyklu vidíme na 3.30. Lze si všimnout, že průměrné napětí z 2. zátěže vykazují stejný trend chování jako v případě vrstev s tloušťkou 50 a 25 nm, popřípadě jako referenční článek. Během otravy dochází k poklesu výkonu a při detoxikaci k jeho opětovnému navýšení. Hodnoty z 1. zátěže se tak na první pohled nechovají. Při bližším ohledání zjistíme, že ve většině případech také kopírují trend poklesu od detoxikace k otravě a vzrůstající trend od otravy k detoxikačnímu cyklu. Výjimku tvoří bod náležící v pořadí třetímu cyklu (tedy otravě 2). Od otravy 2 k detoxikaci 2 by mělo napětí stoupat, zde je však situace opačná. Z toho lze usuzovat, že se otrava 2 v 1. zátěži vůbec neprojevila, což je vidět i z 3.29, a nedošlo tedy k žádnému poklesu, napětí bylo výše než při měření před otravou. Celkově můžeme říci, že se otravy projevovaly až po delší době.

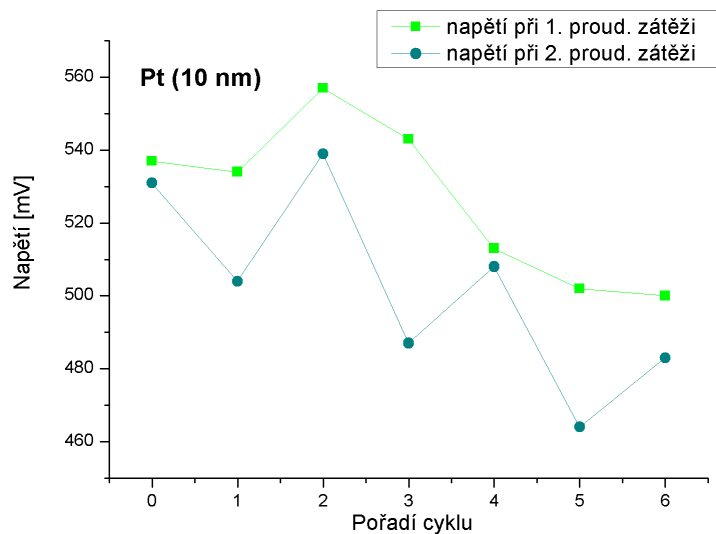
To potvrzují i data z cyklické voltametrie. Na obrázku 3.31 si můžeme všimnout, že ve voltamogramu patřícímu k otravě 1 není žádný metanolový pík. To však neznamená, že by k otravě metanolem nedošlo, pouze u tohoto vzorku vznikla delší prodleva (cca 30 min) mezi ukončením přísunu metanolových par do článku a měřením cyklické voltametrie. Došlo tedy k tomu, co bylo diskutováno výše a metanol byl nosným plynem odveden z povrchu katalytické vrstvy. K deformaci voltamogramu však došlo (viz obrázek 3.31, již však nebylo možné dostatečně přesně určit výšky jednotlivých píků a tedy ani jejich vzájemný poměr. Výšky ostatních píků a jejich poměry u jednotlivých otrav jsou opět v tabulce

Pt (10 nm) – změřené hodnoty výkonu a napětí					
Cyklus	Měrný výkon před 1. proud. zátěží [mW/cm²]	Napětí při 1. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon mezi proud. zátěžemi [mW/cm²]	Napětí při 2. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon po 2. proud. zátěži [mW/cm²]
Před otravou	250	537	244	531	245
Otrava 1	268	534	200	504	188
Detox. 1	263	557	217	539	216
Otrava 2	272	543	177	487	114
Detox. 2	217	513	185	508	189
Otrava 3	239	502	153	464	123
Detox. 3	185	500	143	483	154

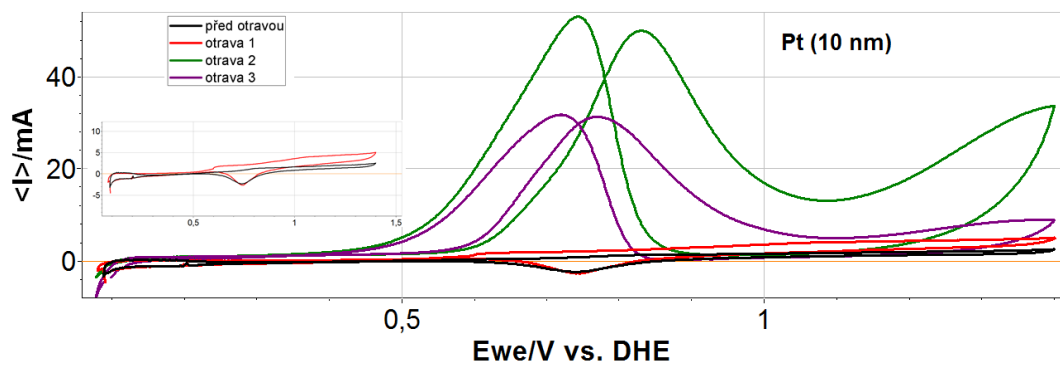
Tabulka 3.9: Tabulka celkových výsledků otrav 10 nm naprašované vrstvy Pt. Měrný výkon je počítán jako průměr z maximálního dosaženého výkonu VA charakteristik, napětí je určeno jako průměrná hodnota z naměřených dat během 3 h proudového zatížení.

3.6.

Hodnoty změřených ploch Q_h a odpovídajících proudů (při napětí 600 mV) jsou shrnuty v tabulce 3.10. Závislost normované plochy Q_h a normovaného proudu na počtu cyklů je vynesena v grafu 3.32. I zde můžeme vidět, že jak plocha tak proud reagují na otravu resp. detoxikaci poklesem resp. nárůstem hodnoty. Korelační koeficient mezi plochou a proudem je 0,84.



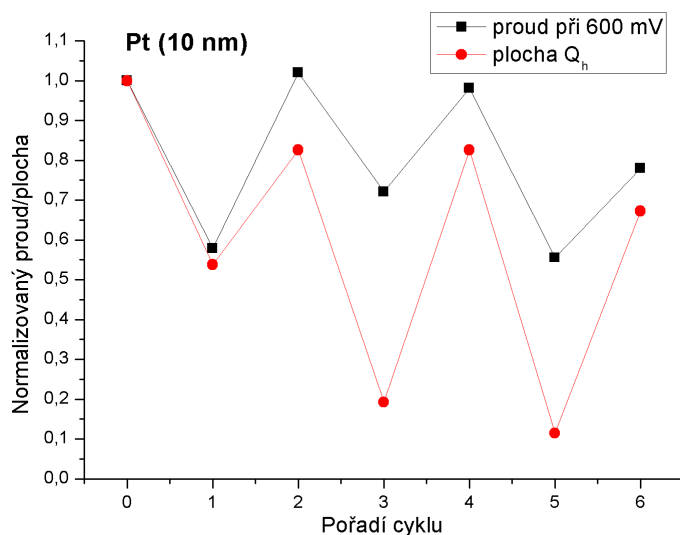
Obrázek 3.30: Závislost průměrného napětí naprašované 10 nm vrstvy Pt při proudové zátěži 1 A na pořadí cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci).



Obrázek 3.31: Voltamogramy měřené po jednotlivých otravách, vzorek Pt (10 nm). *Výřez*: detail srovnání dat před otravou s otravou 1.

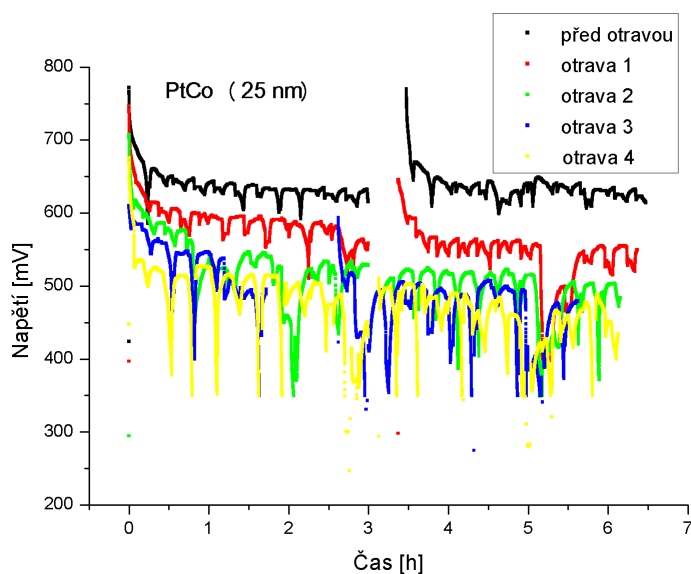
Pt (10 nm) – plocha Q_h a odpovídající proud I				
Cyklus	Plocha Q_h [mC]	Proud I při 600 mV [mA]	Normovaná plocha	Normovaný proud
Před otravou	0,85	1039	1,00	1,00
Otrava 1	0,49	559	0,58	0,54
Detox. 1	0,86	858	1,02	0,83
Otrava 2	0,61	200	0,72	0,19
Detox. 2	0,83	858	0,98	0,83
Otrava 3	0,47	119	0,56	0,11
Detox. 3	0,66	699	0,78	0,67

Tabulka 3.10: Tabulka změřených ploch Q_h naprašované vrstvy Pt (10 nm) pro jednotlivé otravovací a detoxikační cykly.



Obrázek 3.32: Závislost normované plochy Q_h resp. normovaného proudu (při 600 mV) na počtu cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci) pro naprašovanou vrstvu Pt (10 nm).

Otrava naprašovaných vrstev s PtCo



Obrázek 3.33: Závislost napětí na čase při zatížení proudem 1 A u naprašované vrstvy PtCo (25 nm).

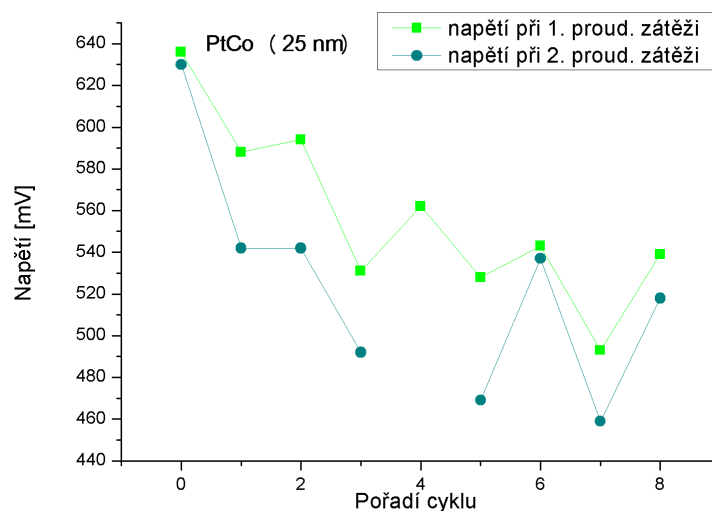
PtCo (25 nm) – změřené hodnoty výkonu a napětí					
Cyklus	Měrný výkon před 1. proud. zátěží [mW/cm ²]	Napětí při 1. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon mezi proud. zátěžemi [mW/cm ²]	Napětí při 2. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon po 2. proud. zátěži [mW/cm ²]
Před otravou	328	636	311	630	302
Otrava 1	297	588	236	542	219
Detox. 1	290	594	260	542	253
Otrava 2	267	531	105	492	166
Detox. 2	250	562	---	---	207
Otrava 3	239	528	158	469	139
Detox. 3	209	543	200	537	189
Otrava 4	222	493	81	459	116
Detox. 4	218	539	179	518	178

Tabulka 3.11: Tabulka celkových výsledků otrav 25 nm naprašované vrstvy PtCo. Měrný výkon je počítán jako průměr z maximálního dosaženého výkonu VA charakteristik, napětí je určeno jako průměrná hodnota z naměřených dat během 3 h proudového zatížení

Katalytická vrstva tvořená PtCo byla do testování zahrnuta, protože v dřívějších měřeních [31] v metanolovém článku byl tento typ katalyzátoru pro ORR

hodnocen jako velmi nadějný. Proto jsme se rozhodli otestovat jeho odolnost proti otravě metanolem.

Testovány byly vrstvy s PtCo ve dvou tloušťkách - 25 nm ($0,036 \frac{mg}{cm^2}$ Pt) a 10 nm ($0,014 \frac{mg}{cm^2}$ Pt) s atomárním poměrem 1:1.

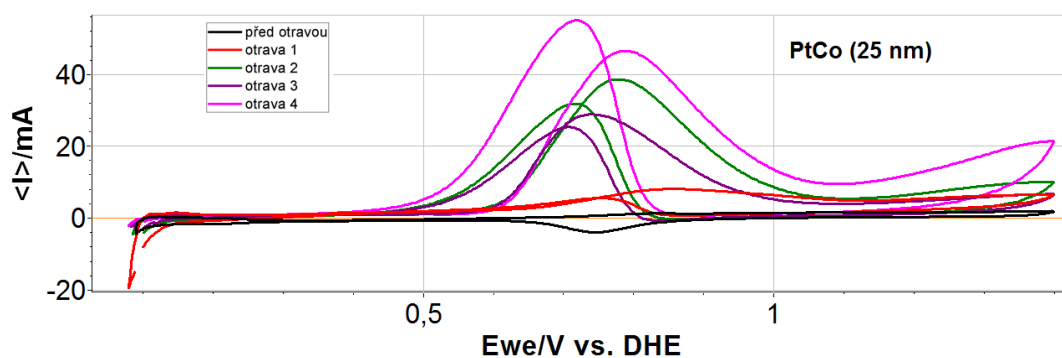


Obrázek 3.34: Závislost průměrného napětí naprašované 25 nm vrstvy PtCo při proudové zátěži 1 A na pořadí cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci).

Na obrázku 3.33 je opět časová závislost napětí během dvou zátěží článku 1 A u jednotlivých otravovacích cyklů pro katalytickou vrstvu PtCo 25 nm. Vidíme, že již první otrava (které byla i v tomto případě slabší než další otravy) se na článku projevila znatelným poklesem napětí. Napětí pak klesá i pro všechny další otravy. Konkrétní hodnoty a doplňující data z výkonnostních charakteristik jsou v tabulce 3.11. Bohužel během měření druhého detoxikačního cyklu došlo k technickým potížím a ztratě dat, proto v řádku detoxikace 2 chybí některé údaje. Vyneseme-li závislost průměrného napětí během 1. a 2. proudové zátěže na pořadí jednotlivých měřících cyklů, dostaneme graf 3.26. I zde se projevuje regenerační schopnost detoxikačních cyklů, které po otravě opět zvyšují napětí. Ani zde se však napětí nevrací na původní hodnotu a napětí má klesající trend.

Na obrázku 3.35 jsou voltamogramy měřené během jednotlivých otrav. Vidíme, že v případě otravy 1 není pík sice tak výrazný jako v případě dalších otrav nicméně k otravě katalyzátoru došlo i během otravy 1.

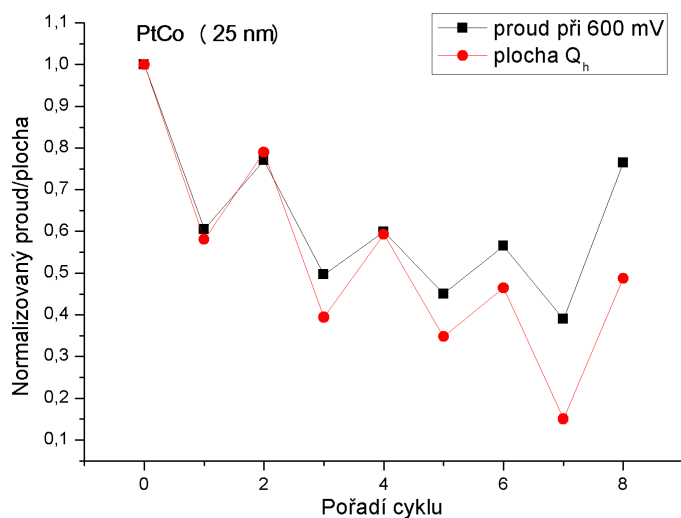
Další údaje z měření cyklické voltametrie jsou opět pro přehlednost rozděleny do dvou tabulek. Tabulka 3.12 shrnuje hodnoty Q_h a jim odpovídajícího proudu. Závislost normované plochy Q_h a normovaného proudu při napětí 600 mV z VA charakteristiky, která by dané ploše měla nejvíce odpovídat, lze nalézt na obrázku 3.28. Zde si lze povšimnout, že úbytek a nárůst plochy Q_h si odpovídá s poklesem a nárůstem normovaného proudu. Korelační koeficient mezi plochou a proudem je 0,92. V další tabulce 3.13 jsou výšky změřených metanolových píků u jednotlivých otrav a jejich poměry.



Obrázek 3.35: Voltamogramy měřené po jednotlivých otravách, vzorek PtCo (25 nm).

PtCo (25 nm) – plocha Q_h a odpovídající proud I				
Cyklus	Plocha Q_h [mC]	Proud I při 600 mV [mA]	Normovaná plocha	Normovaný proud
Před otravou	1,17	1719	1,00	1,00
Otrava 1	0,71	998	0,61	0,58
Detox. 1	0,90	1358	0,77	0,79
Otrava 2	0,58	678	0,50	0,39
Detox. 2	0,70	1019	0,60	0,59
Otrava 3	0,53	598	0,45	0,35
Detox. 3	0,66	799	0,57	0,46
Otrava 4	0,46	259	0,39	0,15
Detox. 4	0,89	838	0,76	0,49

Tabulka 3.12: Tabulka změřených ploch Q_h naprašované vrstvy PtCo (25 nm) pro jednotlivé otravovací a detoxikační cykly.



Obrázek 3.36: Závislost normované plochy Q_h resp. normovaného proudu (při 600 mV) na počtu cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci) pro naprašovanou vrstvu PtCo (25 nm).

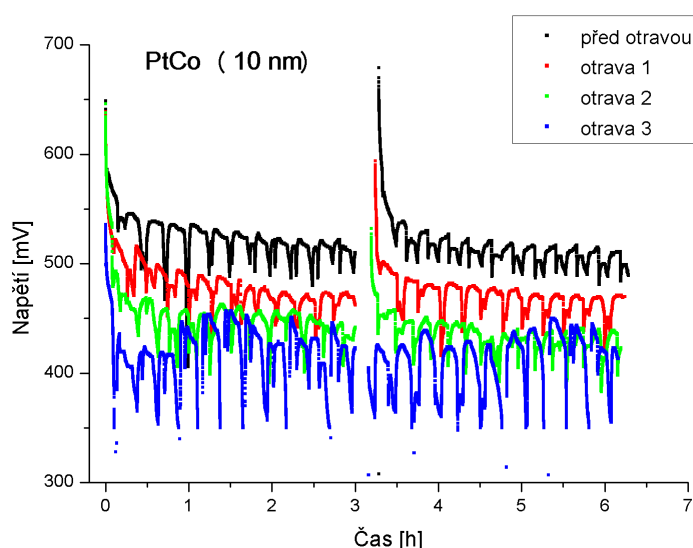
PtCo – oxidační píky metanolu						
	PtCo (25 nm)			PtCo (10 nm)		
	I_f [mA]	I_r [mA]	I_f/I_r	I_f [mA]	I_r [mA]	I_f/I_r
Otrava 1	4,53	4,99	0,91	70,65	86,54	0,82
Otrava 2	35,47	31,69	1,12	4,05	4,12	0,98
Otrava 3	26,51	24,64	1,08	27,20	34,13	0,80
Otrava 4	40,86	53,77	0,76			

Tabulka 3.13: Tabulka velikostí metanolových oxidačních píků v dopředném I_f a zpětné I_r skenu a jejich poměrů pro naprašované vrstvy PtCo .

Druhý vzorek PtCo měl tloušťku 10 nm. Na tomto vzorku byly měřeny pouze tři otravovací a tři detoxikační cykly. Jejich napěťový záznam v čase je na obrázku 3.37. I zde se projevila už první slabší otrava znatelným poklesem napětí. K dalšímu poklesu došlo při otravě 2, avšak ke konci otravy 3 se zdá, že na konci druhého proudového zatížení již k dalšímu poklesu oproti otravě 2 nedochází.

Konkrétní hodnoty průměrného napětí během jednotlivých proudových zátěží a doplňující data z výkonnostních charakteristik shrnuje tabulka 3.14 (vidíme, že v grafu 3.37 napětí v závěru druhé proudové zátěže sice kopíruje data z otravy 2, ve výpočtu průměru se tato skutečnost však neprojeví.)

Jak ukazuje graf 3.38 i zde dochází k částečnému navýšení napětí během detoxikačního cyklu, není však již tak výrazné jako v případě 25 nm PtCo a pozoruje spíše klesající trend napětí.



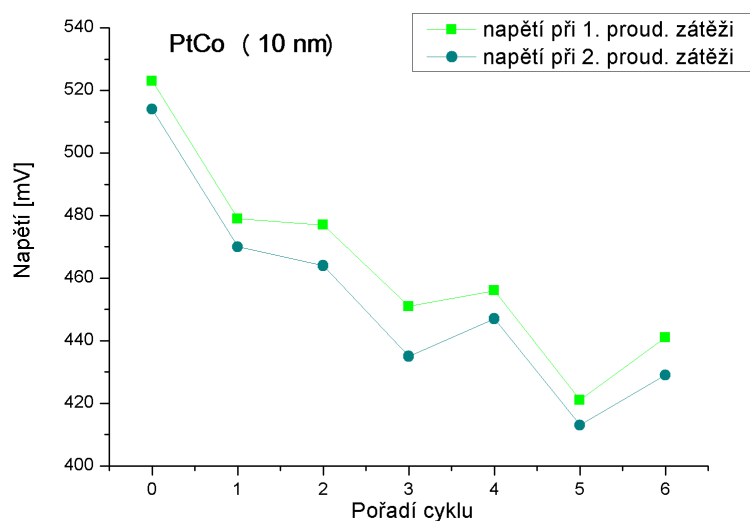
Obrázek 3.37: Závislost napětí na čase při zatížení proudem 1 A u naprašované vrstvy PtCo (10 nm).

I v tomto případě byla měřena cyklická voltametrie. Bohužel jsme již kvůli deformaci voltamogramu nebyli schopni určit plochu Q_h . Deformace voltamogramu se projevovala ve všech skenech a byla nejspíše způsobena příliš malou koncentrací platiny ve vzorku. Příklad voltamogramu PtCo (10 nm) měřeného v předotravovém cyklu je na obrázku 3.39. Dochází k náklonu celého voltamogramu a dopředný a zpětný sken se kříží. Jelikož není možné určit kapacitní dvojvrstvu, nelze dostatečně přesně určit ani plochu Q_h .

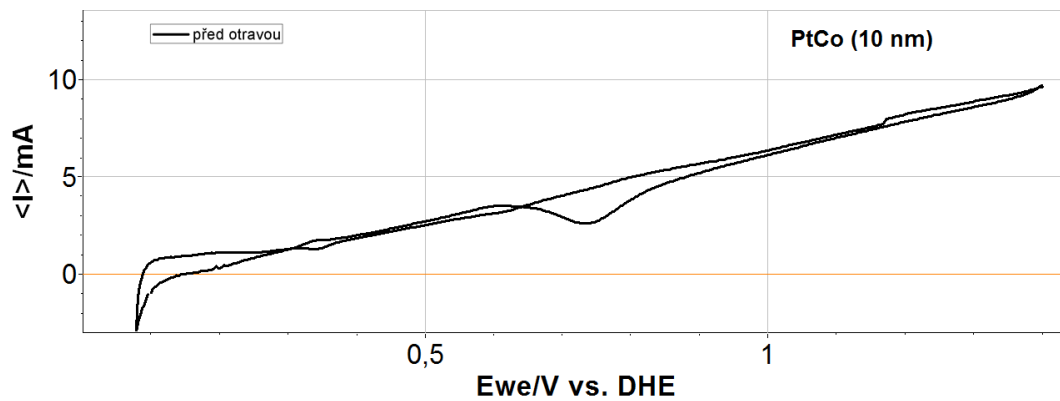
Za pomoci CV bylo však stále možné zjistit přítomnost metanolu na povrchu katalytické vrstvy v podobě metanolových oxidačních píků. Voltamogramy z jednotlivých otrav jsou na obrázku 3.40 a výšky metanolových oxidačních píků a jejich poměry v tabulce 3.13.

PtCo (10 nm) – změřené hodnoty výkonu a napětí					
Cyklus	Měrný výkon před 1. proud. zátěží [mW/cm ²]	Napětí při 1. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon mezi proud. zátěžemi [mW/cm ²]	Napětí při 2. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon po 2. proud. zátěži [mW/cm ²]
Před otravou	193	523	186	514	181
Otrava 1	186	479	154	470	100
Detox. 1	164	477	140	464	141
Otrava 2	183	451	123	435	120
Detox. 2	146	456	128	447	150
Otrava 3	154	421	122	413	93
Detox. 3	13	441	106	429	116

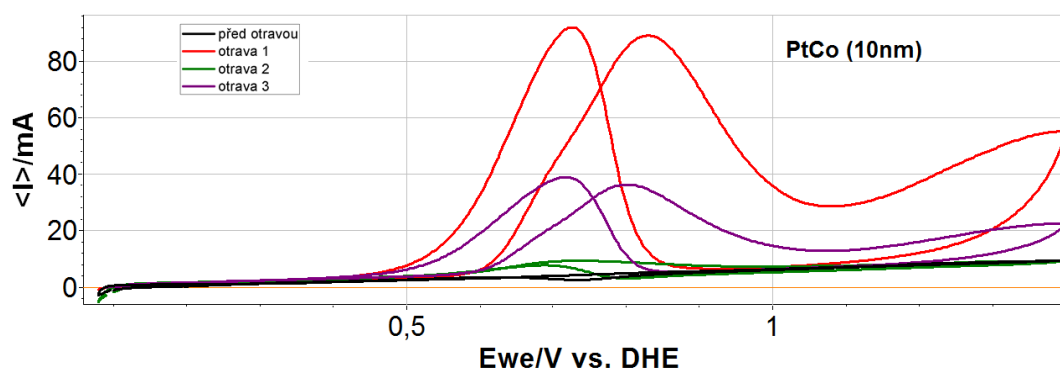
Tabulka 3.14: Tabulka celkových výsledků otrav 10 nm naprašované vrstvy PtCo. Měrný výkon je počítán jako průměr z maximálního dosaženého výkonu VA charakteristik, napětí je určeno jako průměrná hodnota z naměřených dat během 3 h proudového zatížení



Obrázek 3.38: Závislost průměrného napětí naprašované 10 nm vrstvy PtCo při proudové zátěži 1 A na pořadí cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci).

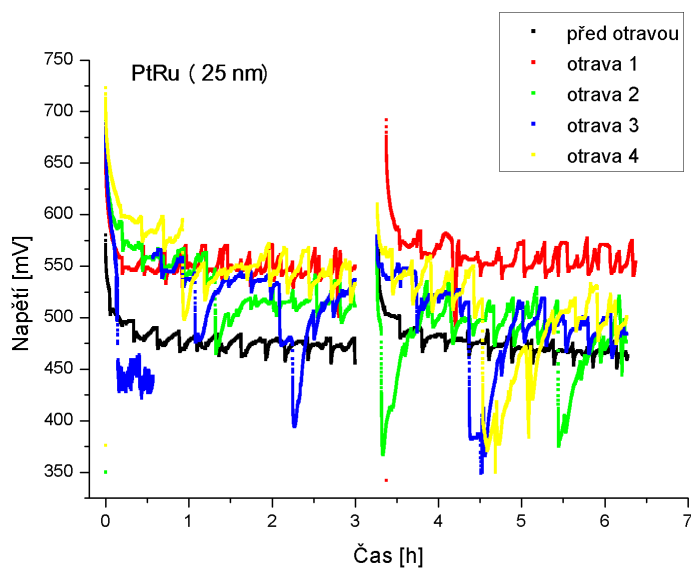


Obrázek 3.39: Ukázka deformace voltamogramu vzorek PtCo (10 nm), před otravou.



Obrázek 3.40: Voltamogramy měřené po jednotlivých otravách, vzorek PtCo (10 nm).

Otrava naprašovaných vrstev s PtRu



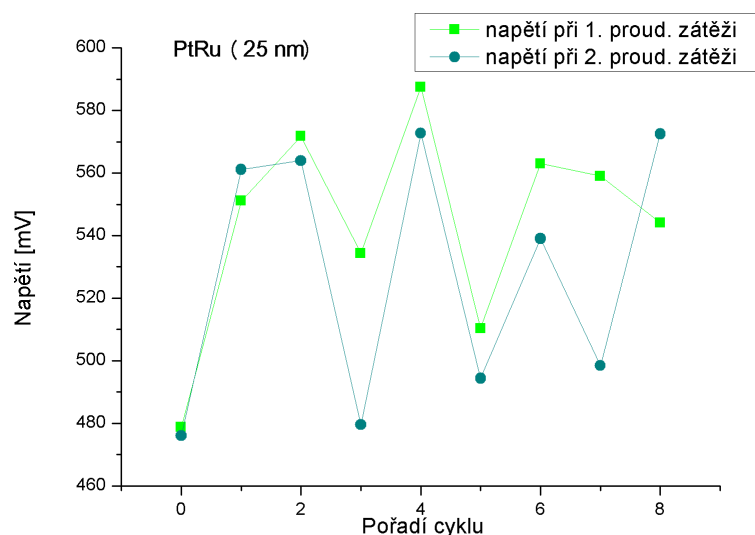
Obrázek 3.41: Závislost napětí na čase při zatížení proudem 1 A u naprašované vrstvy PtRu (25 nm).

PtRu (25 nm) – změřené hodnoty výkonu a napětí					
Cyklus	Měrný výkon před 1. proud. zátěží [mW/cm ²]	Napětí při 1. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon mezi proud. zátěžemi [mW/cm ²]	Napětí při 2. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon po 2. proud. zátěži [mW/cm ²]
Před otravou	170	479	180	476	177
Otrava 1	237	551	237	561	242
Detox. 1	252	572	223	564	221
Otrava 2	247	534	172	480	154
Detox. 2	251	588	226	573	217
Otrava 3	246	510	174	494	141
Detox. 3	225	563	189	539	190
Otrava 4	227	559	170	498	151
Detox. 4	194	544	233	572	199

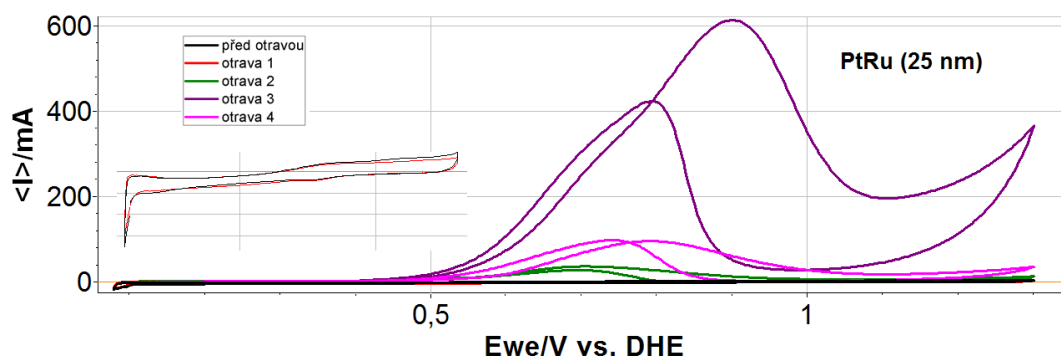
Tabulka 3.15: Tabulka celkových výsledků otrav 25 nm naprašované vrstvy PtRu. Měrný výkon je počítán jako průměr z maximálního dosaženého výkonu VA charakteristik, napětí je určeno jako průměrná hodnota z naměřených dat během 3 h proudového zatížení.

Posledním typem testovaného katalyzátoru byla PtRu. PtRu se běžná používá

na anodě metanolového palivového článku, právě pro schopnost Ru snížit potenciál při reakce přechodu CO na CO₂ při oxidaci metanolu, čímž se katalytická vrstva stává odolnější na otravu. Zajímavé tedy bylo zjistit na kolik bude PtRu fungovat na katodě. Testovány byly vrstvy v tloušťkách 25 nm (0,030 $\frac{mg}{cm^2}$ Pt) a 10 nm (0,012 $\frac{mg}{cm^2}$ Pt), opět v atomárním poměru 1:1. Testovací protokol probíhal opět stejně jako v předcházejících případech.



Obrázek 3.42: Závislost průměrného napětí naprašované 25 nm vrstvy PtRu při proudové zátěži 1 A na pořadí cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci).

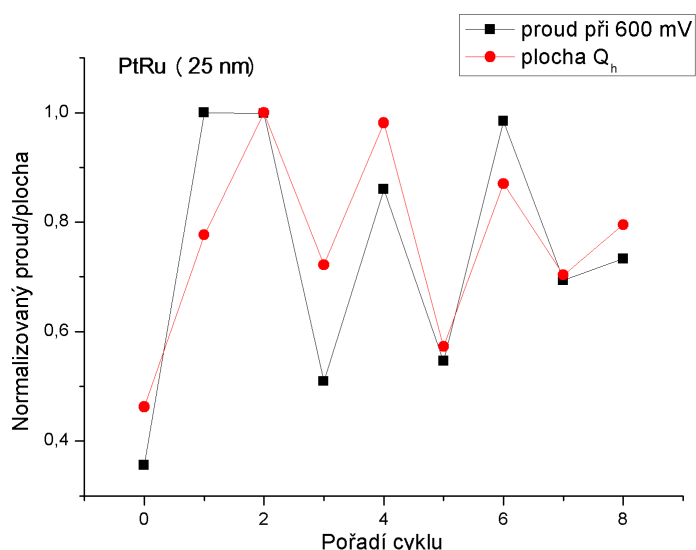


Obrázek 3.43: Voltamogramy měřené na jednotlivých otravách, vzorek PtRu (25 nm). *Výřez*: detail srovnání dat před otravou s otravou 1.

Na obrázku 3.41 je průběh napětí během 1. a 2. proudové zátěže pro jednotlivé otravy. Překvapivý je rozdíl v hodnotách napětí během otravy 1 a daty změřenými před otravou. Vidíme, že během otravy dosahoval článek vyššího napětí než před otravou. Můžeme usuzovat, že článek ještě nebyl plně "rozběhnutý" a býval by potřeboval delší čas než se na něm začnou měřit otravovací cykly. Z tabulky 3.15 doplňující měření na obrázku 3.41, vidíme, že všechny před-otravové hodnoty jsou celkově nižší. Z nějakého důvodu, tedy článku s PtRu na katodě, trvá delší

PtRu – oxidační píky metanolu						
	PtRu (25 nm)			PtRu (10 nm)		
	I_f [mA]	I_r [mA]	I_f/I_r	I_f [mA]	I_r [mA]	I_f/I_r
Otrava 1	---	---		12,78	13,68	0,93
Otrava 2	32,51	28,37	1,15	31,77	34,19	0,93
Otrava 3	470,50	404,40	1,16	17,37	17,04	1,02
Otrava 4	84,43	96,30	0,88			

Tabulka 3.16: Tabulka velikostí metanolových oxidačních píků v dopředném I_f a zpětné I_r skenu a jejich poměrů pro naprašované vrstvy PtRu.



Obrázek 3.44: Závislost normované plochy Q_h resp. normovaného proudu (při 600 mV) na počtu cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci) pro naprašovanou vrstvu PtRu (25 nm).

čas než dosáhne svých maximálních výkonů, neboť testovací protokol byl u všech testovaných vrstev stejný a nikde jinde takto výrazný rozdíl mezi před-otravovými hodnotami a hodnotami z otravovacích cyklů nepozorujeme.

V grafu 3.42 se nezvykle nižší hodnoty projevují nárůstem napětí mezi nultým (před-otravovým cyklem) a prvním (otrava 1) měřícím cyklem a ne poklesem, jak jsme byli zvyklí u předchozích vzorků. Od otravy 1 však pozorujeme již typické chování, kdy dochází k nárůstu či poklesu průměrné hodnoty napětí v závislosti na tom, zda se jedná o detoxikaci či otravu.

PtRu (25 nm) – plocha Q_h a odpovídající proud I				
Cyklus	Plocha Q_h [mC]	Proud I při 600 mV [mA]	Normovaná plocha	Normovaný proud
Před otravou	0,27	499	0,36	0,46
Otrava 1	0,76	838	1,00	0,78
Detox. 1	0,76	1079	1,00	1,00
Otrava 2	0,39	779	0,51	0,72
Detox. 2	0,66	1059	0,86	0,98
Otrava 3	0,42	618	0,55	0,57
Detox. 3	0,75	939	0,98	0,87
Otrava 4	0,53	759	0,69	0,70
Detox. 4	0,56	858	0,73	0,80

Tabulka 3.17: Tabulka změřených ploch Q_h naprašované vrstvy PtRu (25 nm) pro jednotlivé otravovací a detoxikační cykly.

Voltamogramy z jednotlivých otrav jsou na obrázku 3.43. Vidíme, že u otravy 1 není viditelný žádný metanolový oxidační pík a k otravě katalyzátoru tedy dochází až od otravy 2. Výšky metanolových oxidačních píků jsou pro přehlednost opět v tabulce 3.16.

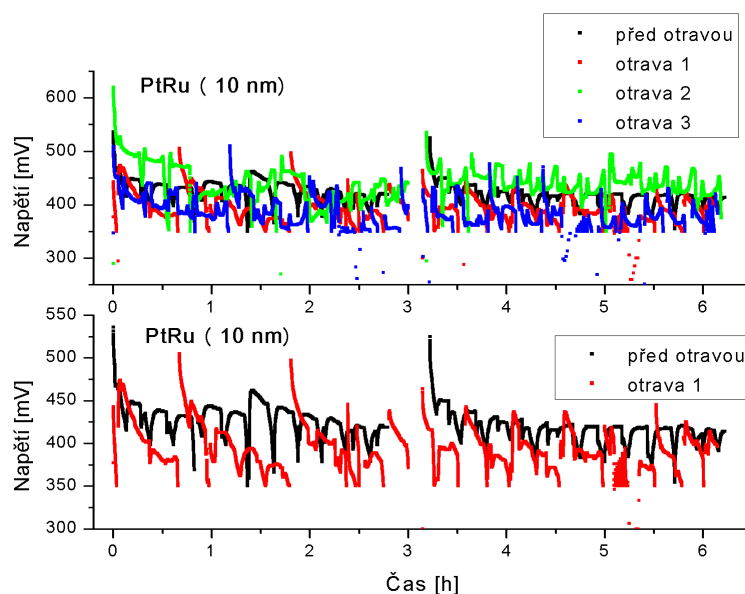
Změřené plochy Q_h a jim odpovídající velikost proudu shrnuje tabulka 3.17. Můžeme vidět, že hodnoty změřené před otravou jsou opět nižší než hodnoty z následujících měřících cyklů. To má za následek, že v grafu 3.44 normovaná hodnota napětí zpočátku roste a neklesá mezi nultým (před-otravovým) a prvním (otrava 1) cyklem, jak jsme byli zvyklí z předešlých měření. Vidíme však, že korelace mezi plochou a proudem byla do jisté míry zachována. Korelační koeficient je 0,84.

Posledním testovaným vzorkem byla prášená vrstva PtRu (10 nm). Na obrázku 3.45 je závislost napětí v čase během proudového zatížení. Vidíme, že charakter dat se od předchozích vzorků dost liší. Relativně pravidelný periodický vývoj napětí, jak jsme na něj byli zvyklí z předchozích měření, se vyskytuje pouze v před-otravovém cyklu, data změřená při otravách se vyznačují špičkami napětí a v mnoha případech dochází k tomu, že napětí spadlo pod určitou limitní hodnotu. V tom případě byla proudová zátěž přerušena a po několika sekundách opět zaktivována - tyto přerušování se projevují chybějícími daty v grafu. V grafu 3.45 (*nahoře*), je záznam všech otravovacích cyklů, který je velmi nepřehledný. Pro lepší přehlednost a pro demonstraci změny charakteru jednotlivých průběhů napětí během otravovacích cyklů je v obrázku 3.45 (*dole*) záznam napětí v čase pro data změřená před otravou a během otravy 1.

Hodnoty průměrného napětí během proudového zatížení a údaje VA charakteristik, které doplňovaly měřící cyklus, jsou vypsány v tabulce 3.18.

Na obrázku 3.46 je vynesena závislost průměrného napětí na pořadí měřícího cyklu. Opět můžeme vidět pokles resp. nárůst napětí v závislosti na tom, zda se jedná o otravu nebo o detoxikaci. Na rozdíl od ostatních vzorků však celkový

trend napětí není klesající a v případě detoxikace 1 a detoxikace 2 je napětí dokonce vyšší než před otravou.

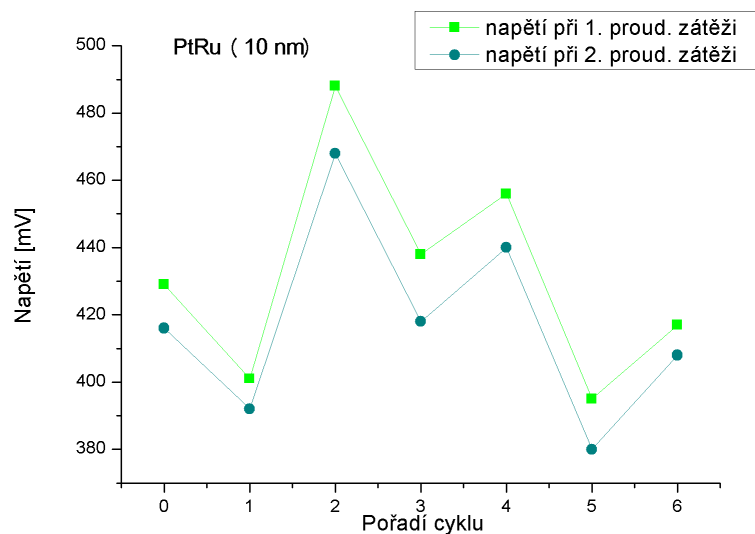


Obrázek 3.45: *Nahoře*: závislost napětí v čase při zatížení proudem 1 A u naprašované vrstvy PtRu (10 nm) pro jednotlivé otravy. *Dole*: závislost napětí v čase při zatížení proudem 1 A u naprašované vrstvy PtRu (10 nm) - hodnoty před otravou a otrava 1.

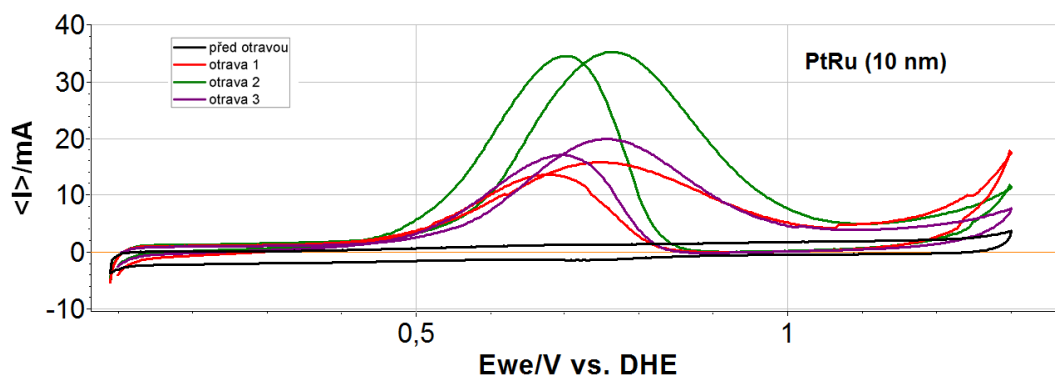
PtRu (10 nm) – změřené hodnoty výkonu a napětí					
Cyklus	Měrný výkon před 1. proud. zátěží [mW/cm²]	Napětí při 1. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon mezi proud. zátěžemi [mW/cm²]	Napětí při 2. proud. zátěži [mV]	Měrný výkon po 2. proud. zátěži [mW/cm²]
Před otravou	134	429	141	416	138
Otrava 1	133	401	92	392	94
Detox. 1	174	488	154	468	143
Otrava 2	173	438	116	418	105
Detox. 2	69	456	131	440	93
Otrava 3	128	395	94	380	91
Detox. 3	117	417	113	408	110

Tabulka 3.18: Hodnoty výkonu a napětí pro 10 nm naprašovanou vrstvu PtRu. Měrný výkon je počítán jako průměr z maximálního dosaženého výkonu VA charakteristik, napětí je určeno jako průměrná hodnota z naměřených dat během 3 h proudového zatížení.

Voltamogramy z jednotlivých otrav jsou na obrázku 3.47 a konkrétní hodnoty jednotlivých píků a jejich vzájemný poměr jsou v tabulce 3.16. Z voltamo-



Obrázek 3.46: Závislost průměrného napětí naprašované 10 nm vrstvy PtRu při proudové zátěži 1 A na pořadí cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci).

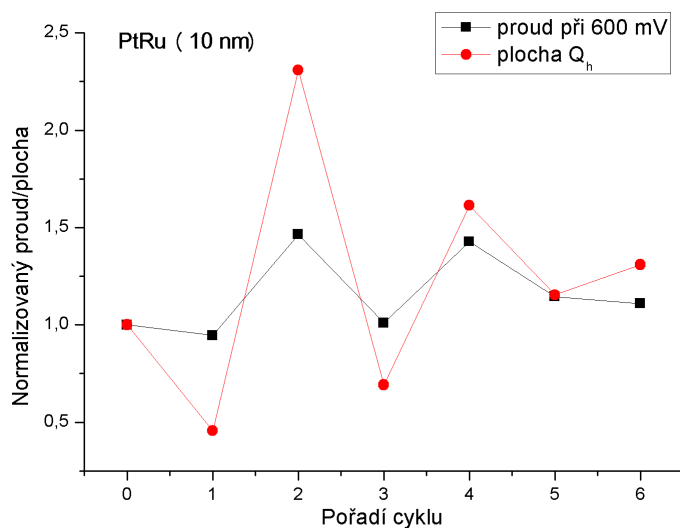


Obrázek 3.47: Voltamogramy měřené na jednotlivých otravách, vzorek PtRu (10 nm).

gramů měřených v rámci jednotlivých měřících cyklů byly určovány i plochy Q_h a z VA charakteristik, které CV časově nejbližše předcházelo, byl dané ploše přiřazen proud I při 600 mV. Tyto hodnoty lze nalézt v tabulce 3.19. Závislost normované plochy a normovaného proudu vykresluje graf 3.48. Vidíme, že poklesy a plochy a proudu si vzájemně odpovídají. Korelační koeficient je v tomto případě 0,93.

PtRu (10 nm) – plocha Q_h a odpovídající proud I				
Cyklus	Plocha Q_h [mC]	Proud I při 600 mV [mA]	Normovaná plocha	Normovaný proud
Před otravou	0,22	259	1,00	1,00
Otrava 1	0,21	118	0,95	0,46
Detox. 1	0,32	598	1,46	2,31
Otrava 2	0,22	179	1,01	0,69
Detox. 2	0,31	418	1,43	1,61
Otrava 3	0,25	299	1,15	1,15
Detox. 3	0,24	339	1,11	1,31

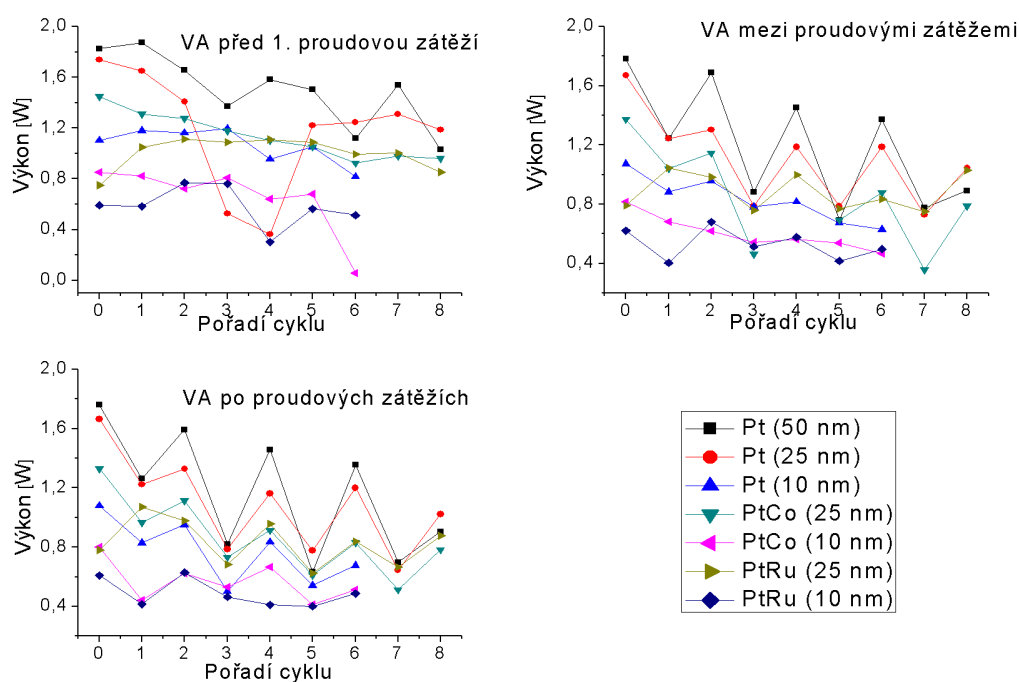
Tabulka 3.19: Tabulka změřených ploch Q_h naprašované vrstvy PtRu (10 nm) pro jednotlivé otravovací a detoxikační cykly.



Obrázek 3.48: Závislost normované plochy Q_h resp. normovaného proudu (při 600 mV) na počtu cyklů (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci) pro naprašovanou vrstvu PtRu (10 nm).

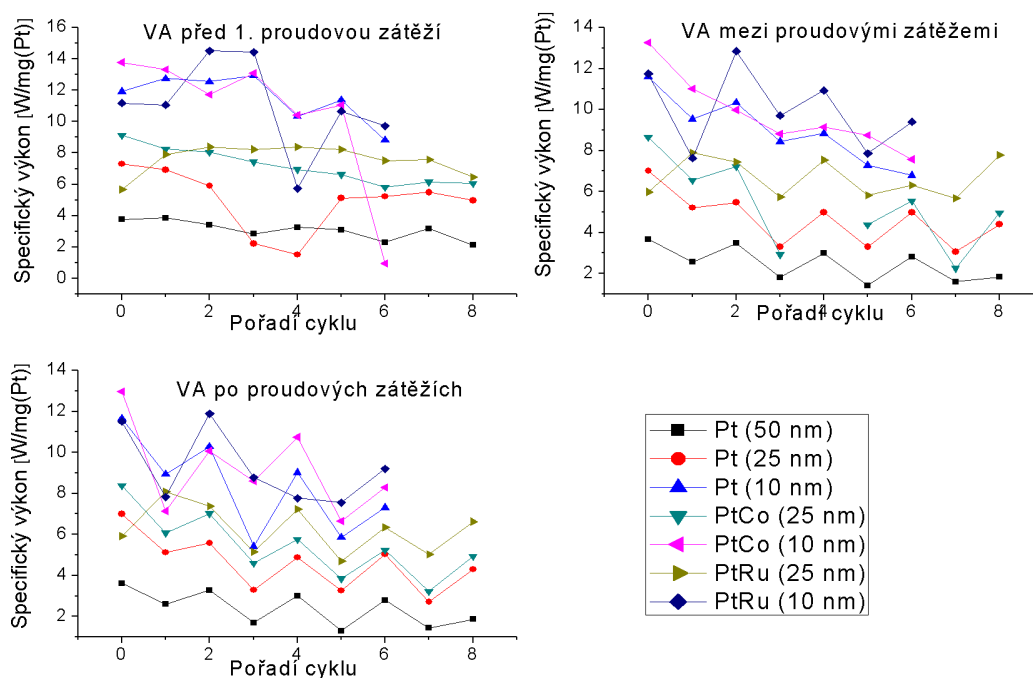
Srovnání vrstev

Nyní již tedy zbývá vyhodnotit vrstvu, která vykazovala pokud možno co největší výkon a byla nejvíce odolná vůči otravě metanolem. Graf na obrázku 3.49 ukazuje závislost nejvyšších výkonů v jednotlivých měřících cyklech. Vidíme, že u všech třech grafů platí, že nejvyšších výkonů dosahují naprašované vrstvy s největším obsahem platiny (tedy Pt (50 nm) a Pt (25 nm)). Naopak nejnižších výkonů dosahují tenké vrstvy, zejména PtRu (10 nm) a PtCo (10 nm). V případě výkonů z VA, které byly měřeny na začátku měřícího protokolu před proudovým zatížením (obrázek 3.49 *(vlevo nahoře)*), nemůžeme jednoznačně určit trend. V případě dalších dvou charakteristik (3.49 *(vpravo nahoře)* a *(vlevo dole)*) se již projevují poklesy a nárůsty dané typem měřícího cyklu (otrava či detoxikace). Přepočítáme-li však výkony na specifické, přejde graf 3.49 na graf 3.50. Díky malému obsahu platiny v 10 nm vrstvách dosahují nejvyššího specifického výkonu právě tyto vrstvy.

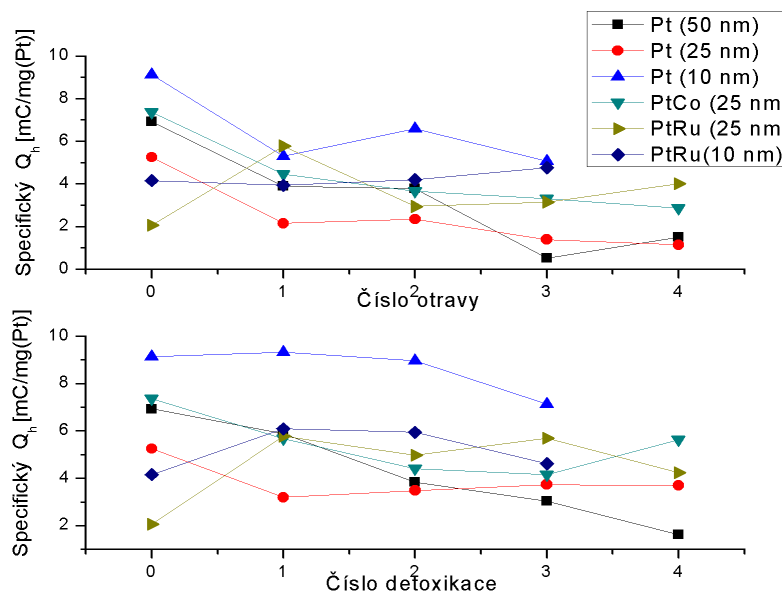


Obrázek 3.49: Závislost maximálních výkonů na jednotlivých měřících cyklech (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci). *Vlevo nahoře*: maximální výkony počítány z VA charakteristik měřených před 1. proudovou zátěží. *Vpravo nahoře*: maximální výkony počítány z VA charakteristik měřených mezi proudovými zátěžemi. *Vlevo dole*: maximální výkony počítány z VA charakteristik měřených po proudových zátěžích.

Další veličinou, kterou můžeme jednotlivé vrstvy mezi sebou porovnávat, je specifický náboj, tedy plocha Q_h podělená celkovým obsahem platiny v jednotlivých vrstvách. Na obrázku 3.51 vidíme vývoj specifického náboje na počtu otrav resp. počtu detoxikací, data ke vzorku PtCo (10 nm) chybí, neboť nebylo možné určit samotný náboj Q_h . Nejlépe vyšla vrstva Pt (10 nm) a to jak při otravovacích tak detoxikačních cyklech. Nadějně však vypadá i PtRu (10 nm). Vrstvy PtCo



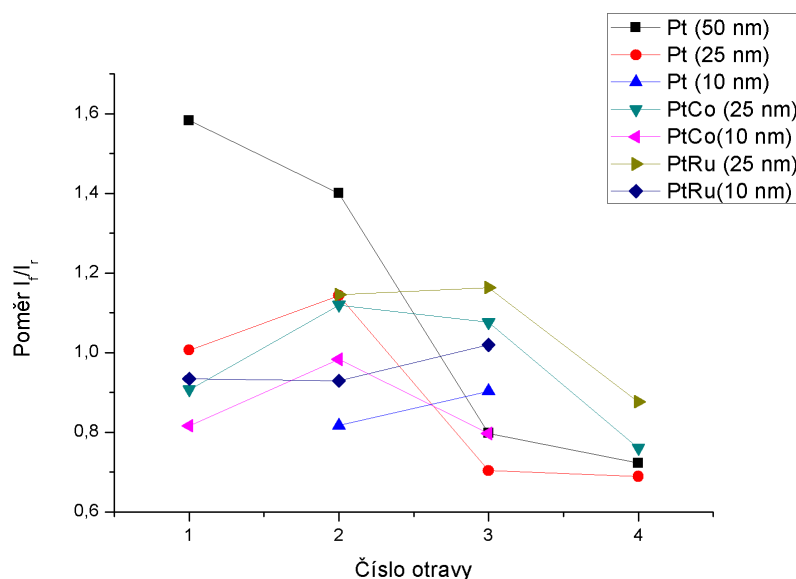
Obrázek 3.50: Závislost specifických maximálních výkonů na jednotlivých měřících cyklech (nultý cyklus jsou data měřená před otravou, liché číslo značí otravu, sudé detoxikaci). *Vlevo nahoře*: maximální výkonů počítány z VA charakteristik měřených před 1. proudovou zátěží. *Vpravo nahoře*: maximální výkonů počítány z VA charakteristik měřených mezi proudovými zátěžemi. *Vlevo dole*: maximální výkonů počítány z VA charakteristik měřených po proudových zátěžích.



Obrázek 3.51: Závislost specifického náboje Q_h na počtu otrav (*nahoře*) resp. detoxikací (*dole*).

a PtRu o tloušťce 25 nm se zdají rovnocenné. Nejhuře tedy vychází vrstvy Pt o 25 nm a 50 nm. Jak již však bylo diskutováno výše, určení náboje Q_h a potažmo tedy i specifického náboje je velmi přibližné a je zatíženo velkou chybou. Hodnoty lze brát pouze jako orientační.

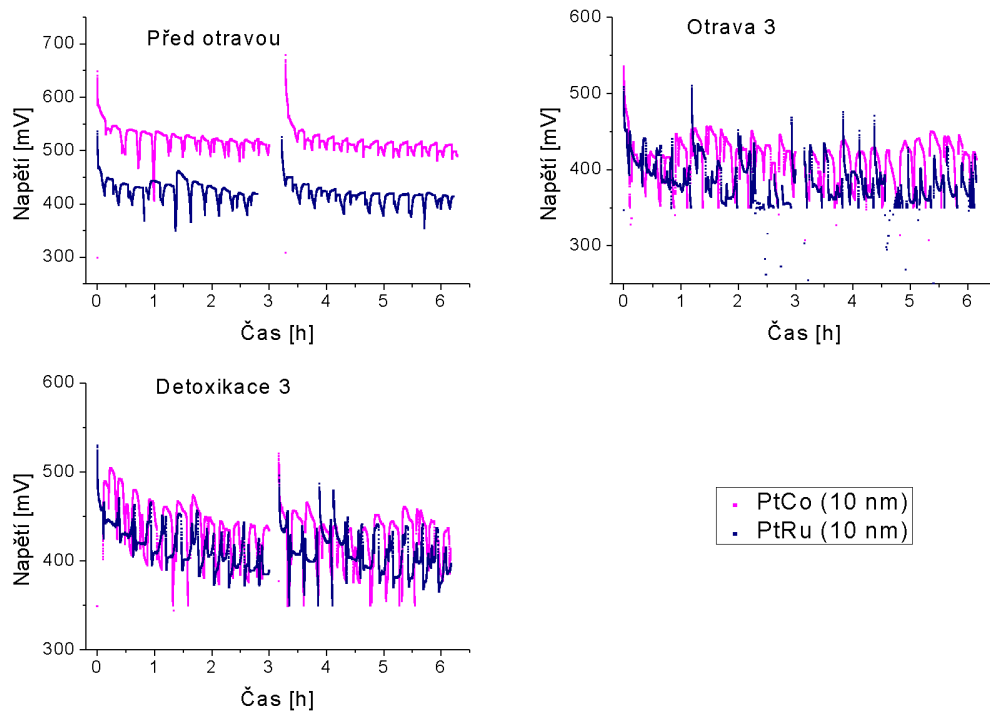
Přesnější informace o odolnosti katalyzátoru na oxidaci metanolu resp. odolnosti na CO získáme z poměru výšky píku I_f ku I_r , které lze určit podstatně přesněji. Vývoj poměru I_f ku I_r na počtu měřících cyklů je na obrázku 3.52. Z těchto závislostí vychází nejlépe PtRu (25 nm) (první bod není vykreslen, protože vlivem velkého časového rozestupu mezi přívodem metanolových par do článku a měřením cyklické voltametrie nebyly metanolové píky ve voltagramu detekovány) a PtCo (25 nm). Vzorek Pt (50 nm) sice také vykazuje u prvních dvou otrav vysoký poměr I_f ku I_r poté však rychle padá.



Obrázek 3.52: Závislost poměru I_f ku I_r na počtu otrav.

Jak se zdá, nelze určit vzorek, který by jednoznačně vynikal ve všech požadovaných vlastnostech. Rozumným kompromisem se jeví PtCo (25 nm) popřípadě PtRu (25 nm) výkonově se pohybuje někde kolem středu a vykazují větší odolnost na otravu metanolem než čistá Pt.

Zatím jsme mezi sebou neporovnávali vývoj napětí během proudového zatížení, jelikož nemá smysl napětí dělit celkovým obsahem Pt jako jsme tak udělali u specifického výkonu a specifického náboje. Můžeme však provést ještě jedno srovnání, které by nám mohlo pomoci rozhodnout mezi PtCo a PtRu. Jelikož 10 nm vrstvy obsahují velmi podobný obsah Pt $14 \frac{\mu g}{cm^2}$ resp. $12 \frac{\mu g}{cm^2}$ v případě PtCo resp. PtRu, předpokládejme, že tento rozdíl můžeme zanedbat. Na obrázku 3.53 je srovnání vývoje napětí během proudového zatížení pro měření před otravou, během otravy 3 a na konci měření tedy během detoxikace 3. Vidíme, že při měření před zahájením otravovacích cyklů dosahuje podstatně vyššího napětí vrstva PtCo. Po otravovacích cyklech se tento napěťový rozdíl zmenšuje. Přičemž hodnoty pro PtCo zůstávají na konci měření i tak vyšší (lze se tak přesvědčit i porovnáním průměrných hodnot z tabulek 3.14 a 3.18). Samozřejmě je to právě PtCo, která obsahuje ve své vrstvě více platiny, i tak ale můžeme sou-

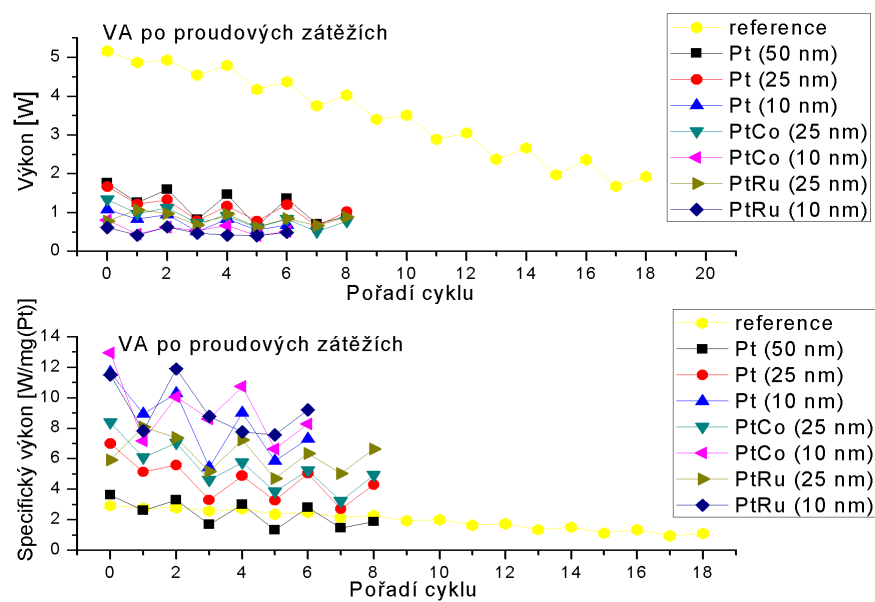


Obrázek 3.53: Srovnání vývoje napětí při proudové zátěži pro vzorky PtCo (10 nm) a PtRu (10 nm), *nahoře vlevo*: data změřená před otravou; *nahoře vpravo*: data z otravy 3; *dole vlevo*: data z detoxikace 3.

dit, že bez přítomnosti metanolových par by na katodě fungoval lépe katalyzátor PtCo než PtRu. Jak ukazuje i odborná literatura [35] Co má podobné vlastnosti jako Ru a také snižuje potenciál při reakci přechodu CO na CO₂. Efektivnost PtCo při ORR a jeho vhodnost jako katalyzátoru katody demonstruje řada publikací např. [38]. Naše výsledky navíc naznačují, že v případě kobaltu se jedná o rozumný kompromis mezi výkonem a odolností katalyzátoru na CO.

Co se srovnání s referencí týče, viděli jsme, že na voltamogramech referenčního vzorku z jednotlivých fází měření není přítomen I_r , což ukazuje silnou odolnost katalyzátoru na CO. Dále porovnáme-li hodnoty Q_h referenčního vzorku s prášenými vrstvami (viz tabulky 3.3,3.5, 3.8,3.10, 3.12, 3.17,3.19) zjistíme, že reference vykazuje podstatně větší hodnoty. Tento rozdíl se zmenší přepočítáme-li Q_h na specifický náboj i tak však zůstanou referenční hodnoty vyšší. Na obrázku je ukázka srovnání naprašovaných vrstev s referencí, srovnání je provedeno na analogických grafech k 3.49 (*vlevo dole*) a 3.50 (*vlevo dole*). Jak je tedy vidět, reference dosahuje na podstatně vyšších výkonů než naprašované vrstvy, u specifického výkonu je tomu naopak.

Dále se tedy nabízí, připravit naprašované vrstvy PtCo a PtRu tak, aby obsahovali shodný obsah platiny a potvrdit tak přidanou hodnotu PtCo oproti PtRu. V případě pozitivního výsledku by pak bylo zajímavé připravit katalytickou vrstvu PtCo ne naprašováním, ale způsobem jako se připravuje referenční vzorek avšak s nižším obsahem platiny.



Obrázek 3.54: *Nahoře*: Srovnání výkonů naprašovaných vrstev s referencí. *Dole*: Srovnání specifických výkonů naprašovaných vrstev s referencí. Výkony jsou v obou případech počítány z VA charakteristik měřených po proudovém zatížení.

Závěr

Bylo testováno několik substrátů, na které byla nanесena vrstva 50 nm Pt pomocí magnetronového naprašování. U komerčně vyráběného substrátu AA 25 se podařilo nanесením hydrofobní a hydrofilní vrstvy zvýšit výkon o 650 %. Nými připravené vrstvy CIL jsou srovnatelné s komerčně vyráběnými CIL vrstvami od firmy Solvicore a v tzv. *TOP* uspořádání jsou naše vrstvy dokonce lepší. Nejvyšších výkonů však dosahoval komerčně vyráběný substrát (GDL) BC 25. Tento substrát byl používán při dalších měřeních, konkrétně při testování odolnosti katalyzátoru na otravu metanolovými parami.

Odolnost katalyzátoru na přítomnost metanolu byla testována jak u referenčního článku sestaveného z komerčně vyráběných katalyzátorů tak u sedmi vzorků připravených pomocí magnetronového naprašování: jednalo se o vzorky: naprašovaná Pt (50 nm, 25 nm a 10 nm), naprašovaná PtCo (25 nm a 10 nm) a naprašovaná PtRu (25 nm a 10 nm). U jednotlivých vzorků byla ověřena korelace mezi úbytkem ECA (resp. nábojem Q_h) a velikostí proudu. Nejvyšší měrný výkon vyšel v případě referenčního článku, který obsahoval největší množství platiny. V případě specifického výkonu vychází lépe (s výjimkou vzorku Pt (50 nm), který byl srovnatelný) všechny nými připravené vrstvy. Nejvyššího specifického výkonu dosáhly vrstvy PtCo (10 nm) a PtRu (10 nm). PtCo se ukázalo jako vhodný katalyzátor nejen ze známých důvodů lepší ORR ve srovnání s čistou Pt, ale i proto, že zvyšuje odolnost vůči otravě. Náš závěr podporuje také publikace [35], která vyšla měsíc před dopsáním práce. Avšak oproti tomuto článku jsme provedli dlouhodobé charakteristiky a použili doplňkové metody navíc.

Seznam použité literatury

- [1] HOOGER, Gregor (ed.). *Fuel Cell Technology Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2002. ISBN 142004155X, 9781420041552.
- [2] World Energy Statistics. *World Energy Consumption & Stats*. [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: <https://yearbook.enerdata.net/>
- [3] World Population Clock: 7.5 Billion People (2016). *Worldometers*. [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: <http://www.worldometers.info/world-population/#table-historical>
- [4] MAJLING, Eduard . Globální spotřeba energie vzroste do roku 2035 o třetinu, uvádí studie BP. *OENERGETICE.CZ*. [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: <http://oenergetice.cz/zahranicni/globalni-spotreba-energie-vzroste-do-roku-2035-o-tretinu-uvadi-studie-bp/>
- [5] LINHART, Igor. Jak dlouho nám ještě vydrží ropa?. *TZB – info*. [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: <http://energetika.tzb-info.cz/9959-jak-dlouho-nam-jeste-vydrzi-ropa>
- [6] RYAN, Marge. Methanol – Clean Fuel for the Future?. *FuelCellToday*. [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: <http://www.fuelcelltoday.com/analysis/analyst-views/2013/13-05-08-methanol-%96-clean-fuel-for-the-future>
- [7] ARICÒ, Antonino Salvatore; BAGLIO, Vincenzo; ANTONUCCI, Vincenzo. Direct methanol fuel cells: history, status and perspectives. *Wiley-VCH, Weinheim, Germany*, 2009.
- [8] List of fuel cell vehicles. *Wikipedia*. [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_fuel_cell_vehicles
- [9] Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) Market worth 188.82 Million USD by 2020 . *MarketsandMarkets*. [online]. [cit. 2016-10-29]. Dostupné z: <http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/direct-methanol-fuel-cells-market.asp>
- [10] BRANDON, N. P.; BRETT, D. J. Engineering porous materials for fuel cell applications. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2006, 364.1838: 147-159
- [11] MARKOVIĆ, N. M.; ROSS, Philip N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*, 2002, 45.4: 117-229.
- [12] NØRSKOV, Jens Kehlet, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108.46: 17886-17892.

- [13] DE CHIALVO, María R. Gennero; CHIALVO, Abel C. Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction. Part I. Theoretical aspects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6.15: 4009-4017
- [14] METIKOS-HUKOVIC, M.; BABIC, R.; PILJAC, Y. KINETICS AND ELECTROCATALYSIS OF METHANOL OXIDATION ON ELECTRODEPOSITED PT AND PT_70RU_30 CATALYSTS. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2004, 7.3: 179-190.
- [15] SUNDMACHER, KAI, ET AL. DYNAMICS OF THE DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC): EXPERIMENTS AND MODEL-BASED ANALYSIS. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56.2: 333-341.
- [16] XU, CHAO; ZHAO, T. S.; HE, Y. L. EFFECT OF CATHODE GAS DIFFUSION LAYER ON WATER TRANSPORT AND CELL PERFORMANCE IN DIRECT METHANOL FUEL CELLS. *Journal of Power Sources*, 2007, 171.2: 268-274.
- [17] PARK, GU-GON, ET AL. EFFECT OF PTFE CONTENTS IN THE GAS DIFFUSION MEDIA ON THE PERFORMANCE OF PEMFC. *Journal of Power Sources*, 2004, 131.1: 182-187.
- [18] PARK, YOUNG-CHUL, ET AL. DESIGN OF A MEA WITH MULTI-LAYER ELECTRODES FOR HIGH CONCENTRATION METHANOL DMFCs. *international journal of hydrogen energy*, 2012, 37.5: 4717-4727.
- [19] LEE, KISE, ET AL. EFFECTS OF HYBRID CATALYST LAYER DESIGN ON METHANOL AND WATER TRANSPORT IN A DIRECT METHANOL FUEL CELL. *Electrochimica Acta*, 2015, 177: 209-216.
- [20] LARMINIE, JAMES; DICKS, ANDREW; MCDONALD, MAURICE S. *Fuel cell systems explained*. NEW YORK: WILEY, 2003.
- [21] WANG H, YUAN XZ, LI H. *PEM fuel cell diagnostic tools*. BOCA RATON: CRC PRESS, 2011. ISBN 1439839190, 9781439839195.
- [22] WU, JINFENG, ET AL. DIAGNOSTIC TOOLS IN PEM FUEL CELL RESEARCH: PART I ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES. *International journal of hydrogen energy*, 2008, 33.6: 1735-1746.
- [23] MÜLLER, JENS T.; URBAN, PETER M. CHARACTERIZATION OF DIRECT METHANOL FUEL CELLS BY AC IMPEDANCE SPECTROSCOPY. *Journal of Power Sources*, 1998, 75.1: 139-143.
- [24] O'HAYRE, RYAN, SUK-WON CHA, FRITZ B. PRINZ AND WHITNEY COLELLA. *Fuel Cell Fundamentals*. NEW YORK: JOHN WILEY & SONS, 2016. ISBN 1119113806, 9781119113805.
- [25] KUMSA, DOE W., ET AL. ELECTRON TRANSFER PROCESSES OCCURRING ON PLATINUM NEURAL STIMULATING ELECTRODES: A TUTORIAL ON THE I (VE) PROFILE. *Journal of Neural Engineering*, 2016, 13.5: 052001.

- [26] CYKLIČKÁ VOLTAMETRIE. *KFPP MFF UK*. [ONLINE]. [CIT. 2016-11-24]. DOSTUPNÉ Z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/cv>
- [27] MAGNETRON SPUTTERING PRINCIPLE. *KFPP MFF UK*. [ONLINE]. [CIT. 2016-11-24]. DOSTUPNÉ Z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/method/magsputt-principles>
- [28] SONG, CHAOJIE, HAIJIANG WANG A JIUJUN ZHANG. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. LONDON: SPRINGER, 2009. ISBN 978-184-8828-469.
- [29] GAS DIFFUSION LAYERS. *Fuel Cell Markets* [ONLINE]. [CIT. 2017-02-25]. DOSTUPNÉ Z: http://www.fuelcellmarkets.com/content/images/articles/GDL_24_25_Series_Gas_Diffusion_Layer.pdf
- [30] SIGRACET[®] FUEL CELL COMPONENTS. *SGL GROUP THE CARBON COMPANY* [ONLINE]. [CIT. 2017-03-02]. DOSTUPNÉ Z: http://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/products/product-groups/su/fuel-cell-components/White-Paper-SIGRACET-GDL-for-Fuel-Cells.pdf
- [31] BAKALÁŘSKÁ PRÁCE: STUDIUM TENKÝCH VRSTEV PRO VODÍKOVÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY, KOMÁRKOVÁ Z., KATEDRA FYZIKY POVRCHŮ A PLAZMATU MFF UK, 2015
- [32] SRIDHAR, P., ET AL. HUMIDIFICATION STUDIES ON POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL. *Journal of Power Sources*, 2001, 101.1: 72-78.
- [33] ZHANG, JIUJUN, ET AL. UNDERSTANDING THE EFFECTS OF BACKPRESSURE ON PEM FUEL CELL REACTIONS AND PERFORMANCE. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 688: 130-136.
- [34] FIALA, R., ET AL. ELECTRO-OXIDATION ACTIVITY OF Pt-CeO_x CARBON SUPPORTED CATALYSTS. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2013, 8: 10204-10218.
- [35] BARONIA, RICHA, ET AL. EFFICIENT ELECTRO-OXIDATION OF METHANOL USING PtCo NANOCATALYSTS SUPPORTED REDUCED GRAPHENE OXIDE MATRIX AS ANODE FOR DMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.
- [36] VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA OF METHANOL + WATER FROM DORTMUND DATA BANK. *DDBST-DDBST GmbH* [ONLINE]. COPYRIGHT © [CIT. 05.05.2017]. DOSTUPNÉ Z: [HTTP://WWW.DDBST.COM/EN/EED/VLE/VLE%20METHANOL%3BWATER.PHP](http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20METHANOL%3BWATER.PHP)
- [37] ARICÒ, ANTONINO S., ET AL. SELECTIVITY OF DIRECT METHANOL FUEL CELL MEMBRANES. *Membranes*, 2015, 5.4: 793-809.

- [38] STAMENKOVIC, VOJISLAV R.; MUN, BONGJIN SIMON; ARENZ, MATTHIAS; MAYRHOFER, KARL J. J.; LUCAS, CHRISTOPHER A.; WANG, GUOFENG; ROSS, PHILIP N.; MARKOVIC, NENAD M. TRENDS IN ELECTROCATALYSIS ON EXTENDED AND NANOSCALE PT-BIMETALLIC ALLOY SURFACES. *Nat Mater.* 2007-03, VOL. 6, NO. 3, PP. 241-247. ISSN 1476-1122.

Seznam použitých zkratek

- AC — **A**lternating **C**urrent
- AFC — **A**lkaline **F**uel **C**ell
- BL — **B**ack **L**ayer
- CIL — **C**arbon **I**onomer **L**ayer
- CL — **C**atalyst **L**ayer
- CV — **C**ycling **V**oltammetry
- DC — **D**irect **C**urrent
- DHE — **D**ynamic **H**ydrogen **E**lectrode
- DMFC — **D**irect **M**ethanol **F**uel **C**ell
- ECA — **E**lectrochemical **A**ctivity **A**rea
- EIS — **E**lectrochemical **I**mpedance **S**pectroscopy
- EW — **E**quivalent **W**eight
- FEP — **F**luorinated **E**thylene **P**ropylene
- GDL — **G**as **D**iffusion **L**ayer
- HOR — **H**ydrogen **O**xydation **R**eaction
- MCFC — **M**olten **C**arbonate **F**uel **C**ell
- MEA — **M**embrane **E**lectrode **A**ssembly
- MOR — **M**ethanol **O**xydation **R**eaction
- MPL — **M**icro**P**orous **L**ayer
- OCP — **O**pen **C**ircuit **P**otential
- ORR — **O**xygen **R**eduction **R**eaction
- PAFC — **P**hosphoric **A**cid **F**uel **C**ell
- PD — **P**ower **D**ensity
- PEM — **P**roton **E**xchange **M**embrane
- PEMFC — **P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell
- PTFE — **P**oly**T**etra**F**luor **E**thylen
- SCCM — **S**tandard **C**ubic **C**entimeters per **M**inute

- SOFC — **S**olid **O**xide **F**uel **C**ell
- SP — **S**pecific **P**ower
- TPB — **T**hree **P**hase **B**oundary
- VA — **V**olt-**A**mpérová