

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Analýza provozních stavů palivového článku PEM**

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr KADLEC**  
Osobní číslo: **E12N0017P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Název tématu: **Analýza provozních stavů palivového článku PEM**  
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

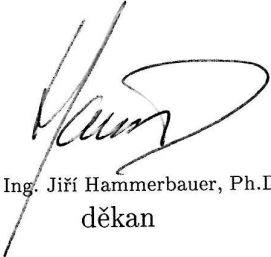
1. Popište konstrukci a proveďte rozbor základních elektrochemických procesů v PEM palivových článcích včetně přípravy plynného paliva.
2. Při analýze hlavních částí PEM palivových článků z materiálového hlediska se zaměřte i na membrány a katalytické vrstvy.
3. Při popisu parametrů prostředí v uzavřeném okruhu laboratorního PEM článku se zaměřte na využití H<sub>2</sub>O v okruhu s elektrolyzérem. Proveďte měření pH, vodivosti a teplotních změn vody v okruhu při provozu článku.
4. Analyzujte děje probíhající v okruhu palivového článku a zaměřte se na zhodnocení vlivu zatížení, doby provozu a kvality vody pro přípravu vodíku.
5. Na základě provedených měření stanovte několik základních pravidel efektivního provozu PEM článku s využitím elektrolyzéru.

Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**  
Rozsah pracovní zprávy: **30 - 40 stran**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:


**Student si vhodnou literaturu vyhledá v dostupných pramenech podle doporučení vedoucího práce.**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Štekl, Ph.D.**  
Katedra teoretické elektrotechniky

Datum zadání diplomové práce: **14. října 2013**  
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2014**

  
Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.  
děkan



  
Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 14. října 2013



## Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá vodíkovými palivovými články s polymerní iontově propustnou membránou. V první části práce jsou uvedeny základní informace o vodíkových palivových článcích a je řešena problematika jejich konstruování. Ve stručnosti jsou popsána nejběžnější konstrukční uspořádání včetně rozboru použitých komponentů. Diplomová práce poskytuje v první části také úvod do elektrochemických procesů probíhajících v palivových článcích daného typu. Jsou uvedeny základy termodynamiky a stručně zmíněn postup určování účinnosti palivového článku. V následující části práce jsou podrobně charakterizovány hlavní komponenty vodíkového palivového článku. Charakterizace je provedena z funkčního a materiálového hlediska. Důraz se klade na polymerní iontově (protonově) propustné membrány, katalytické vrstvy a difuzní vrstvy. Pro získání představy o zmíněných komponentech jsou využity moderní diagnostické a zobrazovací metody. Třetí část diplomové práce se věnuje podrobné specifikaci laboratorních vodíkových palivových článků, které jsou instalované v univerzitní laboratoři. Na těchto palivových článcích je provedena řada měření směřujících k ověření teoretických předpokladů. Velká důležitost je přikládána měření voltampérových a výkonových charakteristik. Výsledky měření jsou hodnoceny v závislosti na konstrukčním uspořádání palivových článků a v závislosti na použitém oxidačním činidlu. Hodnocen je též vliv přítomnosti vody a vývoj tlaku v systému palivového článku. V neposlední řadě je část práce věnována hodnocení teplotního pole palivových článků a měření parametrů provozních tekutin. V závěru práce je na základě realizovaných měření navržen optimální provoz palivových článků v univerzitní laboratoři.

## Klíčová slova

Palivový článek, FC, vodík, struktura MEA, protonově výměnná membrána, PEM, Nafion, Fumapem, difuzní vrstva, GDL, katalyzátor, katalytická vrstva, CL, měření pH, měření elektrické vodivosti, strukturální analýzy, test hydrofobnosti, účinnost palivového článku, napětí naprázdno palivového článku, OCV, volt-ampérová charakteristika, výkonová charakteristika, elektrolyzér

## **Abstract**

The master thesis deals with hydrogen fuel cells with a polymer ion-exchange membrane. The first part provides basic information on hydrogen fuel cells and the issue of their design is solved. Briefly the most common structural arrangement is described including a discussion on the used components. In the first part this thesis provides an introduction to the electrochemical processes in that type of fuel cells too. The principles of thermodynamics are briefly shown and a procedure for determining the efficiency of the fuel cell is mentioned. In the following part main components of a hydrogen fuel cell are characterized in more detail. The characterization is carried out in a functional and material point of view. The accent is put on the polymeric ion (proton) exchange membrane, catalyst layer and diffusion layer. To analyse those components modern diagnostic and imaging methods are used. The third part of the thesis is devoted to a detailed specification of laboratory hydrogen fuel cells, which are installed in the university laboratory. With those fuel cells a series of measurements is realized aimed at verifying theoretical assumptions. Great importance is placed on measuring performance and current-voltage characteristics. The results of measurements are evaluated according to the construction of the fuel cell and in dependence on the used oxidant. The influence of the presence of water and the trend of pressure in the fuel cell system is evaluated too. Last but not least, the part of thesis is devoted to the evaluation of the temperature field of fuel cells and to the measurement of parameters of working/operating fluids. In the conclusion the optimal operation of fuel cells is proposed in a university laboratory under realized measurements.

## **Key words**

Fuel cell, FC, hydrogen, MEA, proton exchange membrane, PEM, Nafion, Fumapem, gas diffusion layer, GDL, catalyst, catalyst layer, CL, pH measurement, electric conductivity measurement, structural analysis, hydrophobicity test, efficiency of the fuel cell, open circuit voltage of the fuel cell, OCV, current-voltage characteristic, power curve, electrolyser

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 12.5.2014

Petr Kadlec

## Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. P. Šteklovi, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Dále bych rád poděkoval Doc. Ing. R. Polanskému, Ph.D. za umožnění měření vlastností polymerních membrán v laboratoři termických analýz a za konzultace dané problematiky, Ing. T. Džuganovi, Ph.D. za pořízení mikroskopických fotografií uhlíkových materiálů, Ing. M. Bartůňkové za pomoc při měření mechanických vlastností polymerních membrán a Ing. P. Prosrovi, Ph.D. za pomoc při měření infračervených spekter. Poděkování patří též Ing. P. Novotnému a PhDr. M. Tomášovi, Ph.D. za odborné konzultace o problematice měření palivových článků a umožnění exkurze v laboratoři polymerních technologií v NTC a Ing. T. Gregorovi, Ph.D. za nasnímání vzorku struktury MEA s použitím mikrotomografu. V neposlední řadě bych rád poděkoval rodině za poskytnutí zázemí při studiu a tvorbě diplomové práce.

Část této diplomové práce, která je věnována rozboru komponentů palivových článků z materiálového hlediska, vznikla s podporou Evropského fondu pro regionální rozvoj a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu Regionální inovační centrum elektrotechniky (RICE), číslo projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0094.

# Obsah

<b>SEZNAM SYMBOLŮ</b> .....	<b>10</b>
<b>SEZNAM ZKRATEK</b> .....	<b>12</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>13</b>
<b>1 ZÁKLADNÍ POZNATKY O VODÍKOVÝCH PALIVOVÝCH ČLÁNCÍCH</b> .....	<b>14</b>
1.1 KONSTRUKCE A TECHNOLOGICKÉ PŘEVEDENÍ PEM PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ .....	15
1.2 ZÁKLADY UPLATŇOVANÝCH ELEKTROCHEMICKÝCH PROCESŮ.....	19
1.3 NAPĚTÍ A ÚČINNOST PEM PALIVOVÉHO ČLÁNKU .....	21
<b>2 ROZBOR KOMPONENTŮ ČLÁNKU Z MATERIÁLOVÉHO HLEDISKA</b> .....	<b>28</b>
2.1 POLYMERNÍ IONTOVÉ VÝMĚNNÉ MEMBRÁNY .....	30
2.1.1 Dělení polymerních iontově výměnných membrán.....	30
2.1.2 Základy strukturální analýzy membrán.....	32
2.2 KATALYTICKÉ VRSTVY .....	36
2.3 DIFUZNÍ VRSTVY.....	38
<b>3 MĚŘENÍ NA LABORATORNÍCH PALIVOVÝCH ČLÁNCÍCH</b> .....	<b>41</b>
3.1 PŘEVEDENÍ LABORATORNÍCH SYSTÉMŮ .....	43
3.1.1 Podrobný popis konstrukce systému StaXX .....	44
3.1.2 Konstrukční převedení palivového článku v systému StaXX.....	48
3.1.3 Konstrukční převedení systému palivového článku Premium 1911.....	50
3.2 ELEKTROLYZÉR JAKO ZDROJ VODÍKU PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY.....	54
3.2.1 Technická specifikace elektrolyzérů.....	56
3.2.2 Charakteristiky využitých elektrolyzérů .....	59
3.3 ROZBOR VYUŽÍVANÝCH MĚŘICÍCH PŘÍSTROJŮ .....	64
3.3.1 Příkladové vybavení pro měření vlastností okolní atmosféry .....	65
3.3.2 Příkladové vybavení pro měření tlaku vodíku .....	66
3.3.3 Příkladové vybavení pro měření elektrické vodivosti a pH vody.....	67
3.3.4 Příkladové vybavení pro měření elektrického napětí a proudu .....	70
3.3.5 Příkladové vybavení pro měření teplotního pole .....	71
3.4 MĚŘENÍ VOLT-AMPÉROVÝCH A VÝKONOVÝCH CHARAKTERISTIK.....	72
3.4.1 Rozbor charakteristik systému StaXX .....	74
3.4.2 Rozšiřující údaje o měření charakteristik FC Premium 1911.....	77
3.4.3 Hodnocení vlivu saturace struktury MEA vodou na výkon FC.....	78
3.4.4 Vliv rozdílného oxidačního činidla .....	80
3.4.5 Porovnání charakteristik FC Premium 1911 a FC Tandem – TP50.....	82
3.5 MĚŘENÍ ČASOVÝCH PŘEBĚHŮ ELEKTRICKÉHO NAPĚTÍ A PROUDU.....	83

3.5.1	Provoz palivového článku při proměnném zatížení.....	84
3.5.2	Provoz palivových článků při konstantním zatížení.....	86
3.6	HODNOCENÍ SPOTŘEBY VODÍKU V SOUVISLOSTI S TLAKEM V SYSTÉMU.....	87
3.7	MĚŘENÍ TEPLOTNÍHO POLE.....	88
3.8	MĚŘENÍ PARAMETRŮ VODY.....	90
3.8.1	Měření elektrické vodivosti.....	91
3.8.2	Měření pH.....	92
3.9	ŽIVOTNOST PEM PALIVOVÉHO ČLÁNKU.....	94
3.10	NÁVRH OPTIMÁLNÍHO PROVOZU LABORATORNÍCH PEM PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....	95
3.10.1	Návrh optimálního provozu systému StaXX Exhibition 3050.....	96
3.10.2	Návrh optimálního provozu PEM FC Premium 1911.....	97
<b>ZÁVĚR.....</b>		<b>100</b>
<b>SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ.....</b>		<b>101</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>		<b>112</b>
PŘÍLOHA A	ZÁKLADY TERMODYNAMIKY.....	113
PŘÍLOHA B	ZÁKLADY ELEKTROCHEMIE.....	118
B.1	Elektrochemický článek.....	118
B.2	Rychlost chemických reakcí.....	120
B.3	Elektrochemické reakce a Faradayovy zákony.....	122
PŘÍLOHA C	DOPLŇUJÍCÍ INFORMACE K ELEKTROCHEMICKÝM ČLÁNKŮM.....	124
PŘÍLOHA D	LABORATORNÍ REVERZNÍ PALIVOVÝ ČLÁNEK.....	126
PŘÍLOHA E	LABORATORNÍ MODULÁRNÍ PALIVOVÝ ČLÁNEK STACK.....	132
PŘÍLOHA F	DOPLŇUJÍCÍ INFORMACE K MĚŘENÍ SYSTÉMU STAXX.....	135
F.1	Rozbor náběhů.....	135
F.2	Vybraný soubor výsledků měření.....	137
PŘÍLOHA G	SKUTEČNÝ A NORMÁLNÍ OBJEMOVÝ PRŮTOK TEKUTIN.....	140
PŘÍLOHA H	FOTOGRAFICKÁ DOKUMENTACE MĚŘENÍ.....	143
PŘÍLOHA I	PODROBNOSTI K MĚŘENÍ TEPLOTY PALIVOVÉHO ČLÁNKU.....	146
I.1	Termovizní technika.....	147
I.2	Termočlánky.....	152

## Seznam symbolů

$a$		aktivita
$A$		absorbance
$A_e$	[kg·C <sup>-1</sup> ]	elektrochemický ekvivalent látky
$A_f$	[s <sup>-1</sup> ]	předexponenciální faktor (frekvenční)
$c$		koncentrace
$E$	[Pa], [MPa]	Youngův modul
$EW$	[g·mol <sup>-1</sup> ]	ekvivalentní hmotnost
$\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ}$	[J·mol <sup>-1</sup> ]	změna standardní molární volné Gibbsovy energie
$G$	[J]	volná Gibbsova energie
$\Delta \bar{h}_{f(r)}^{\circ}$	[J·mol <sup>-1</sup> ]	standardní molární reakční entalpie (změna entalpie)
$H$	[J]	entalpie
$I$	[A], [mA]	elektrický proud
$J$	[A·m <sup>-2</sup> ], [mA·cm <sup>-2</sup> ]	proudová hustota
$k$		rychlostní konstanta
$m$	[kg]	hmotnost (vyloučené látky)
$m_{\%}$	[%]	hmotnost vzorku, úbytek hmotnosti (měřeno pomocí TG)
$M_m$	[kg·mol <sup>-1</sup> ]	molární hmotnost
$n$	[mol]	látkové množství
$p$	[Pa], [bar], [atm]	tlak
$P$	[W], [mW]	elektrický výkon
$P_p$	[W], [mW]	elektrický příkon
$pH$		záporný logaritmus koncentrace oxoniových iontů
$Q$	[C]	elektrický náboj
$Q_v$	[m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> ], [cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	objemový průtok vodíku generovaného elektrolyzérem
$Q_{v(spot)}$	[m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> ], [cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	objemový průtok spotřebovávaného vodíku
$R$	[Ω]	elektrický odpor
$RH$	[%]	relativní vlhkost
$\Delta \bar{s}_{(r)}^{\circ}$	[J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	standardní molární entropie (změna entropie)
$S$	[J·K <sup>-1</sup> ]	entropie
$t$	[s]	čas

$t_{v50}$	[min]	čas plnění zásobníku o objemu 50 ml
$T$	[C], [K]	teplota
$U$	[V]	elektrické napětí
$U_H^\circ$	[V]	maximální teoreticky dosažitelné elektrické napětí
$U_N$	[V]	Nernstovo napětí
$U_{rev}^\circ$	[V]	standardní reverzibilní napětí
$\bar{v}$	[cm <sup>-1</sup> ]	vlnočet
$V$	[m <sup>3</sup> ]	objem
$V_{(spot)}$	[cm <sup>3</sup> ]	objem spotřebovaného vodíku
$w$	[W·m <sup>-2</sup> ], [mW·cm <sup>-2</sup> ]	výkonová hustota
$W_e$	[J]	elektrická práce
$z$		počet elektronů přenesených při reakci
$\gamma$	[S·m <sup>-1</sup> ], [ $\mu$ S·cm <sup>-1</sup> ]	elektrická vodivost (konduktivita)
$\varepsilon$	[%]	relativní deformace
$\Phi$	[W·kg <sup>-1</sup> ], [W·g <sup>-1</sup> ]	tepelný tok (měřeno pomocí DSC)
$\sigma$	[Pa], [MPa]	mechanické napětí v tahu
$\nu$		stechiometrický koeficient
$\lambda$	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	součinitel tepelné vodivosti
$\eta_a$		aktivační ztráty
$\eta_{ohm}$		ohmické ztráty
$\eta_{konc}$		koncentrační ztráty
$\eta_{th}$		termodynamická účinnost
$\eta_U$		napěťová účinnost
$\eta_{FC}$		účinnost palivového článku
$\eta_F$		Faradayova účinnost
$F$	= 9,648 C·mol <sup>-1</sup>	Faradayova konstanta
$R_u$	= 8,31447 J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	molární (univerzální) plynová konstanta
$V_{mn}$	= 22,414·10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	normální molární objem
$N_a$	= 6,022045·10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>	Avogadrova konstanta
$e$	= 1,6021892·10 <sup>-19</sup> C	elementární náboj elektronu



## Seznam zkratek

CL	katalytická vrstva
aCL	anodická katalytická vrstva
cCL	katodická katalytická vrstva
CCM	spojení polymerní membrány a katalytické vrstvy
CCS	spojení difuzní a katalytické vrstvy
DMA	dynamická mechanická analýza
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
FC	palivový článek
FS	chyba z měřicího rozsahu
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GDL	difuzní vrstva, porézní vrstva propustná pro plyny
HHV	horní úroveň výhřevnosti paliva
HOR	oxidace vodíku
LHV	dolní úroveň výhřevnosti paliva
MEA	sestava protonově propustné membrány, katalytických vrstev a porézních vrstev propustných pro plyny
MLP	mikroporézní vrstva
ORR	redukce kyslíku
OCV	obecné označení napětí naprázdno
PEM	protonově výměnná membrána, elektrolyt v podobě polymerní membrány
PFSA	perfluorosulfonovaná kyselina
PMMA	polymethylmetakrylát
rdg	chyba z naměřené hodnoty
TG	termogravimetrie
VA	volt-ampérová (charakteristika)
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
CO	oxid uhelnatý
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	oxoniový iont (kationt)
OH <sup>-</sup>	hydroxylový iont (aniont)
Pt/C	spojení platinového katalyzátoru a uhlíkového nosiče

## Úvod

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na problematiku vodíkových palivových článků s pevným elektrolytem. Tento typ palivových článků patří v současné době mezi nejperspektivnější a do budoucna by mohl ovlivnit vývoj např. v oblasti energetiky a automobilového průmyslu. Podrobným popisem dějů probíhajících ve vodíkovém palivovém článku, vývojem nových materiálů a konstrukčních řešení se zabývá řada vědců po celém světě. Díky intenzivnímu výzkumu se vodíkové palivové články stále zdokonalují a zároveň se snižují jejich výrobní náklady. Snižováním výrobních nákladů, které udává především vysoká cena některých použitých materiálů a náročnost některých výrobních technologických procesů, se postupně odstraňuje největší překážka masového rozšíření palivových článků.

Na základě historického vývoje a současného stavu lze konstatovat, že palivových článků se skutečně vyrábí stále více a klesají celkové finanční náklady vynaložené na jejich realizaci i provoz. Do budoucna je možné předpokládat, že vodíkový palivový článek se stane často využívaným energetickým zdrojem. Sice asi nikdy plně nenahradí konvenční zdroje elektrické energie (např. v automobilu spalovací motor), ale bude plnohodnotnou a cenově dostupnou alternativou. Vzhledem k této prognóze mě problematika vodíkových palivových článků velmi zaujala a rozhodl jsem se jí v rámci studia věnovat. Vzhledem k zaměření studovaného oboru jsem si pro vypracování diplomové práce vybral téma týkající se měření elektrických a neelektrických veličin a také materiálového výzkumu. Diplomová práce je částečně koncipována jako studijní materiál umožňující seznámit čtenáře jak se samotnými palivovými články umístěnými v univerzitní laboratoři, tak s použitou měřicí technikou. V diplomové práci jsou použity pouze dosud nepublikované fotografie. Veškeré obrázky jsou buď vlastní tvorbou, nebo jsou převzaté z odborné literatury a vloženy v překreslené podobě.

Problematika palivových článků je zajímavá nejen z hlediska perspektivního vývoje, ale také z hlediska propojení mnoha vědních oborů. Palivový článek lze zařadit mezi elektrochemické články, které umožňují přímou přeměnu chemické energie paliva na energii elektrickou. Samotný palivový článek není zdrojem elektrické energie, který by mohl fungovat samostatně. Chemické látky potřebné pro průběh reakcí uvnitř palivového článku jsou přiváděny z vnějšího prostředí. Délka provozu palivového článku tedy není závislá na množství chemických látek uložených v určitém omezeném prostoru. Při zajištění dlouhodobého přívodu provozních látek je toto jedna z hlavních výhod palivového článku.

# 1 Základní poznatky o vodíkových palivových člancích

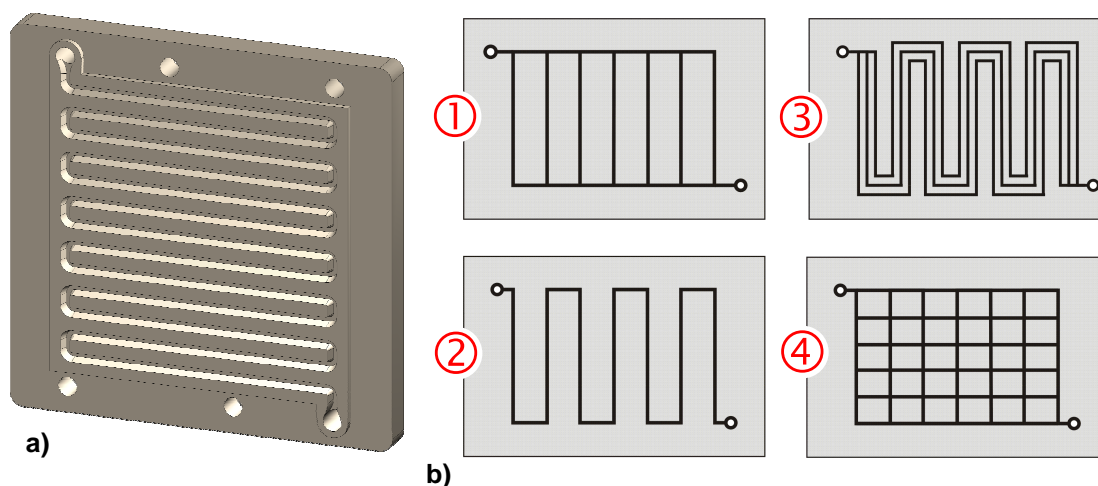
Palivový článek (FC – *Fuel Cell*) je elektrochemickým článkem, který umožňuje při plynulém kontinuálním dodávání paliva a oxidačního činidla (okysličovadla) v podstatě nepřetržitou výrobu elektrické energie. V této diplomové práci je řešena pouze problematika palivových článků, u kterých je palivem vodík a oxidačním činidlem kyslík. Kyslík může být přiváděn v čisté formě (např. z elektrolyzátoru) nebo může být přiváděn vzduch, v kterém je kyslík obsažen (vzdušný kyslík). Palivo a oxidační činidlo jsou dále často označovány jako provozní plyny. Dle používaného paliva se tyto palivové články označují jako vodíkové. Výhodou vodíkového palivového článku je jeho ekologický provoz.[1] Jediným přímým produktem provozu vodíkového FC je voda. Stejně jako u ostatních elektrochemických článků je jeho výhodou neslyšný provoz. Jedinými zdroji hluku mohou být přídatné systémy pro chlazení a rozvod provozních látek. Pokud nejsou uvažovány přídatné systémy, lze navíc samotný vodíkový FC považovat za zdroj elektrické energie s relativně malými rozměry. Za výhodu palivového článku může být do určité míry považována také jeho životnost, která je diskutována v kapitole 3.9. Vodíkové palivové články jsou provozovány při nízkém tlaku, který se může blížit tlaku atmosférickému.

Vodíkové palivové články, kterým se věnuje tato diplomová práce, využívají jako elektrolyt pevný polymerní materiál se specifickými vlastnostmi. Vrstva tohoto pevného polymerního elektrolytu se označuje zkratkou PEM a vodíkové palivové články se poté mohou označovat jako PEM palivové články (PEM FC). Zkratku PEM lze obecně používat pro elektrolyt v podobě polymerní membrány (*Polymer Electrolyte Membrane*), ale význam zkratky není jednoznačný a bude přesněji vysvětlen v kapitole 1.2. Popisované vodíkové palivové články lze považovat za nízkoteplotní. Pokud je PEM palivový článek označen za nízkoteplotní, znamená to, že jeho provozní teplota standardně nepřevyšuje 90 °C. Kromě nízkoteplotních PEM palivových článků existují také vysokoteplotní, jejichž provozní teplota se pohybuje v intervalu od 90 °C do 200 °C. U vysokoteplotních palivových článků lze zaznamenat řadu výhod (např. v souvislosti s transportem vody a kinetikou probíhajících reakcí). Poměrně důležitou skutečností je, že s rostoucí teplotou klesá nutnost využívat finančně nákladné katalyzátory. Provoz při vyšších teplotách však obecně způsobuje výraznější degradaci použitých materiálů, především pevného polymerního elektrolytu.[2]

## 1.1 Konstrukce a technologické provedení PEM palivových článků

Dle celkové konstrukce lze palivové články rozdělit na individuální a skupinové<sup>1</sup>. Individuální palivový článek (*Single Cell*) tvoří jen jedna základní struktura, která je podrobněji popsána níže. Skupinový palivový článek je složen z jednotek až desítek základních struktur obdobných jako v individuálním palivovém článku. Základní struktury jsou ve skupinových článcích standardně vkládány mezi sekundární elektrodové systémy a je tak tvořena sestava těsně spojených dílů. Takto tvořené palivové články se často označují jako tzv. sendvičové struktury, pro které se vžil z angličtiny převzatý název *Stack*.

Individuální palivový článek se skládá minimálně ze čtyř základních komponentů. Těmito komponenty jsou sekundární elektrodové systémy<sup>2</sup>, primární elektrodové systémy, aktivní katalytické vrstvy a středová vrstva elektrolytu. Vzhledem ke středové vrstvě je na jednu stranu realizována anodová část palivového článku a na druhou stranu část katodová. Obě tyto části mohou být konstrukčně zcela shodné, ale v řadě případů se od sebe liší (viz dále). Primární elektrodový systém tvoří difuzní vrstvy. Sekundární elektrodové systémy jsou nejčastěji tvořeny sběracími elektrodami a bipolárními deskami (*Bipolar Plates*). Sběrací elektrody slouží pro připojení vodičů vnějšího elektrického obvodu.



**Obr. 1: Příklady bipolárních desek.[3]**

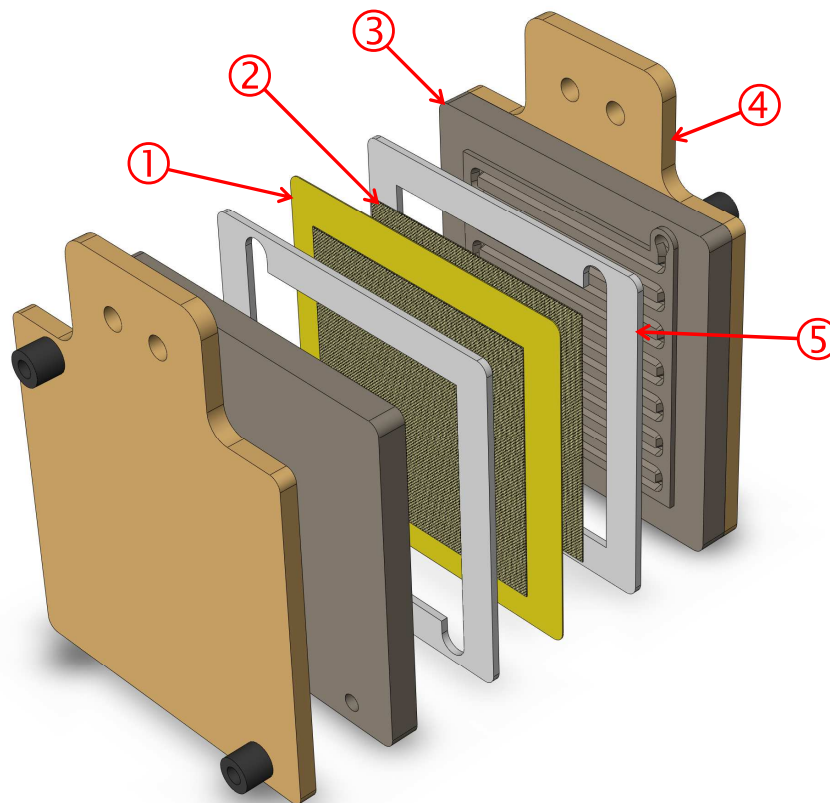
a) model reálné bipolární desky, b) základní tvary rozvodných kanálků v bipolárních deskách.

1) paralelní tvar, 2) vlnitý tvar, 3) vlnitý paralelní tvar, 4) mřížkový tvar.

<sup>1</sup> Dělení na individuální a skupinové palivové články není převzaté z konkrétního informačního zdroje, ale je zvoleno v rámci této práce pro jednoduché základní rozlišení PEM palivových článků.

<sup>2</sup> Pojmenování primární a sekundární elektrodové systémy není převzaté z konkrétního informačního zdroje, ale je použito v rámci této práce pro jednoznačnější oddělení jednotlivých komponentů.

Bipolární desky zajišťují elektricky vodivé spojení sběracích elektrod s difuzními vrstvami a zároveň umožňují díky integrovaným kanálkům rozvod provozních plynů a odvod odpadní vody. Sekundární elektrodové systémy tvoří objemově i hmotnostně nejvýznamnější část palivového článku. Sběrací elektrody se standardně vyrábí z kovů s vysokou elektrickou vodivostí. Na výrobu bipolárních desek se nejčastěji využívají uhlíkové kompozitní materiály nebo vůči korozi odolné kovy. V bipolárních deskách jsou vytvořeny kanálky, které zajišťují co nejrovnoměrnější rozvod reaktantů a následný odvod produktů. Kanálky mohou být různě tvarované a mohou mít odlišný průřez.[2] Základní tvary kanálků jsou uvedeny na Obr. 1 společně s modelem reálné bipolární desky. Pro zajištění optimální distribuce plynů v celé ploše přiléhající difuzní vrstvy jsou kanálky umístěny často velmi hustě a jejich šířka i vzájemná vzdálenost může být i menší než 1 mm.[2]



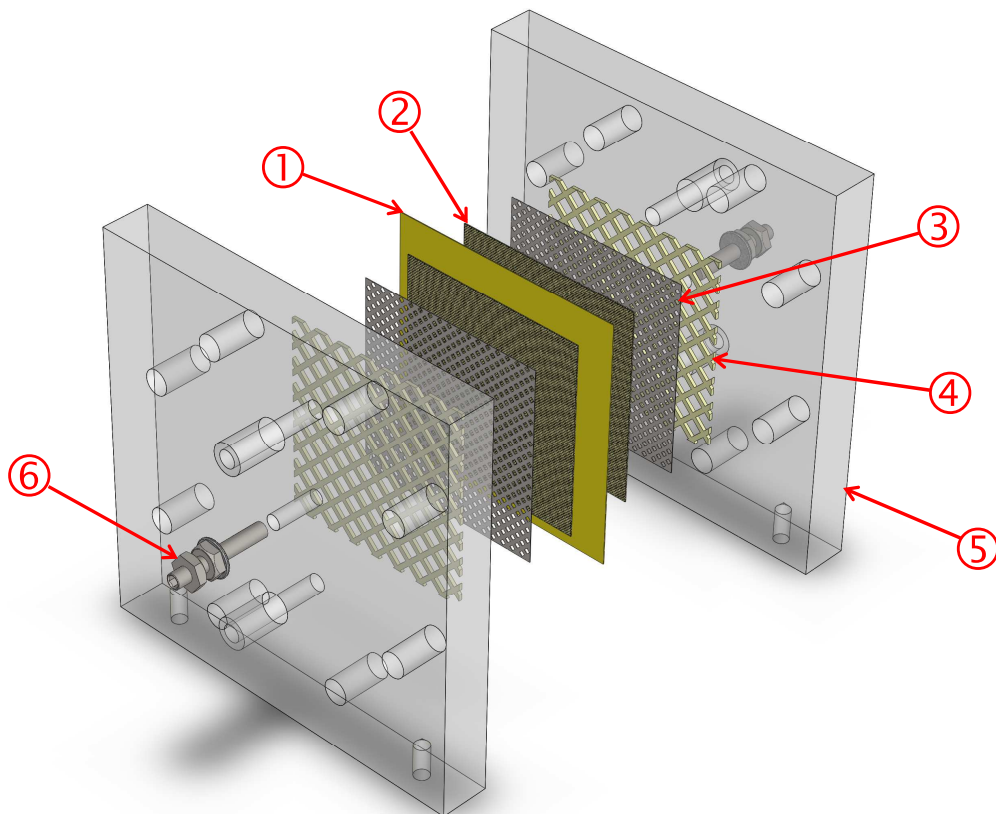
**Obr. 2: Základní struktura palivových článků větších výkonů bez fixační konstrukce.**

1) polymerní membrána, 2) katalytická a difuzní vrstva, 3) grafitová deska s rozvodnými kanálky, 4) sběrná kovová elektroda, 5) těsnění.

V přímém kontaktu s popsaným sekundárním elektrodovým systémem jsou difuzní vrstvy (GDL – *Gas Diffusion Layers*). Tyto vrstvy jsou tvořené elektricky vodivým porézním materiálem a zajišťují transport elektronů z aktivní vrstvy k sekundárnímu elektrodovému systému. Zároveň umožňují průchod plynů a vody. K difuzním vrstvám přiléhají směrem ke středové vrstvě elektrolytu katalytické vrstvy (CL – *Catalyst Layers*) obsahující katalyzátor.

Uprostřed celé sestavy je umístěna vrstva elektrolytu v podobě polymerní membrány (PEM), která je společná pro anodickou i katodickou část. Spojením polymerní membrány s katalytickými a difuzními vrstvami vznikne základní struktura označovaná zkratkou MEA (*Membrane Electrode Assembly*). Nejběžnější provedení individuálního palivového článku pro vyšší výkony je uvedeno na Obr. 2. Na obrázku jsou kromě dosud popsaných komponentů znázorněna ještě těsnění. Tato těsnění jsou důležitá pro zamezení úniku provozních plynů a vody z vnitřního prostoru palivového článku do okolí. Zároveň zajišťují, aby nedocházelo k promíchávání plynů. Těsnění se nejčastěji vyrábí z mechanicky odolného a teplotně stabilního silikonu nebo teflonu.[4]

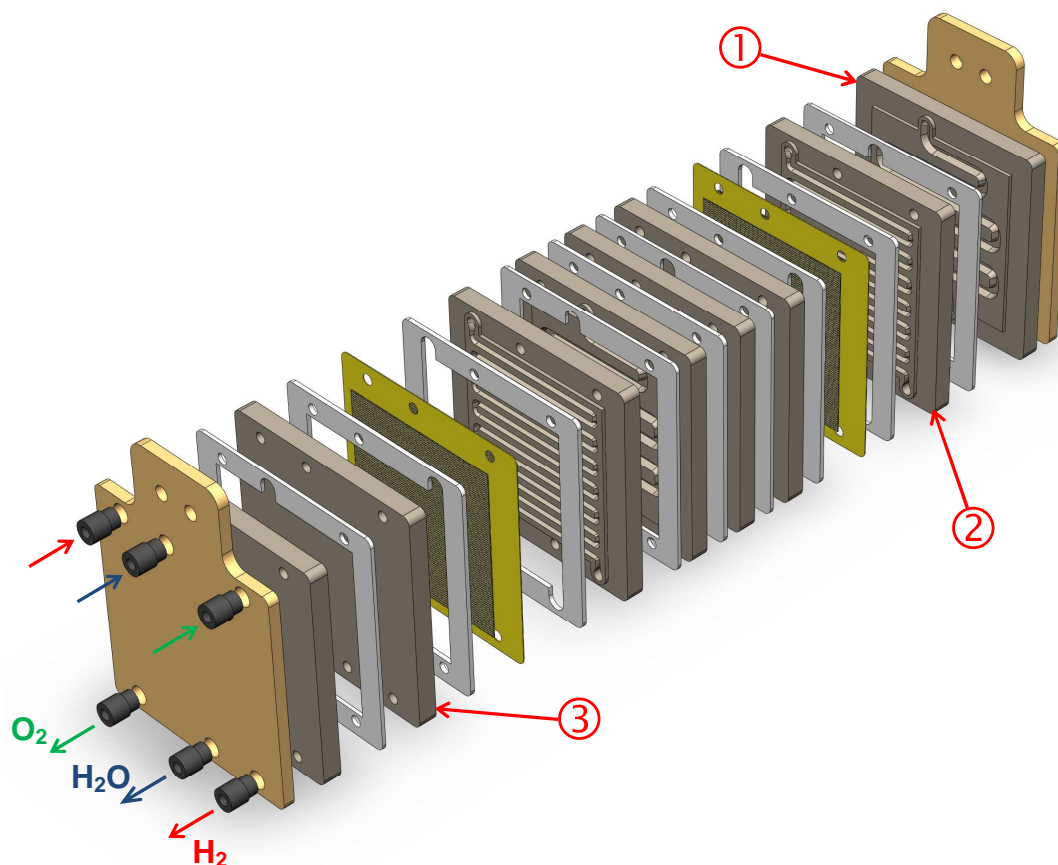
U palivových článků s malým výkonem (v kapitole 3 popisované laboratorní palivové články) lze vytvořit sekundární elektrodový systém pouze z konstrukčně jednoduchých kovových mřížek. Otvory v těchto kovových mřížkách slouží pro rozvod provozních plynů a vody místo kanálků v bipolárních deskách. Uspořádání palivového článku s kovovými mřížkami znázorňuje Obr. 3. Pro účinnější a rovnoměrnější rozvod plynů a vody jsou před kovové mřížky ještě předřazeny plastové mřížky s většími otvory (podrobněji viz kapitola 3).



**Obr. 3: Příklad uspořádání palivového článku s nízkým výkonem (viz kapitola 3).**  
1) polymerní membrána, 2) difuzní a katalytická vrstva, 3) kovová mřížka, 4) plastová mřížka, 5) plastová část fixační konstrukce, 6) vývod elektrody (v dotyku s kovovou mřížkou).

Jak již bylo zmíněno, tak provedení anodové a katodové části palivového článku nemusí být shodné. Největší rozdíl v konstrukci nastává, pokud je katodová část realizována jako otevřená. V tomto případě je oxidačním činidlem vzduch, který neproudí uzavřeným okruhem, ale k aktivní katalytické vrstvě v prostoru katody prostupuje přímo z okolního prostředí. Proudění tohoto vzduchu může být podpořeno vnějším ventilátorem. V případě článků využívajících bipolární desky s kanálky pro rozvod plynů se může lišit provedení kanálků pro rozvod vodíku a oxidačního činidla. Za rozdíl v provedení kanálků se považuje jejich průřez, hustota a směrová orientace. Další rozdíl mezi anodovou a katodovou částí palivového článku může spočívat v použití rozdílných katalytických vrstev (struktura a chemické složení). Vhodnost použití odlišných katalytických vrstev na anodě a na katodě souvisí s odlišným mechanismem probíhajících chemických reakcí (viz dále).[2]

V případě skupinových palivových článků s větším výkonem mohou být kromě zmíněných komponentů v sestavě použity ještě segmenty pro rozvod chladicího média. Chladicím médiem je běžně voda. Segmenty pro rozvod chladiva jsou velmi podobné bipolárním deskám, ale obvykle jsou v nich realizovány kanálky s větším průřezem, než jaké jsou v bipolárních deskách použity pro rozvod plynů.



**Obr. 4: Sestava reálného skupinového palivového článku s přívody i vývody na jedné straně.**

- 1) koncová deska s kanálkem pro rozvod chladiva, 2) deska pro rozvod vodíku (dle označení vstupů), 3) deska pro rozvod kyslíku/vzduchu (dle označení vstupů).

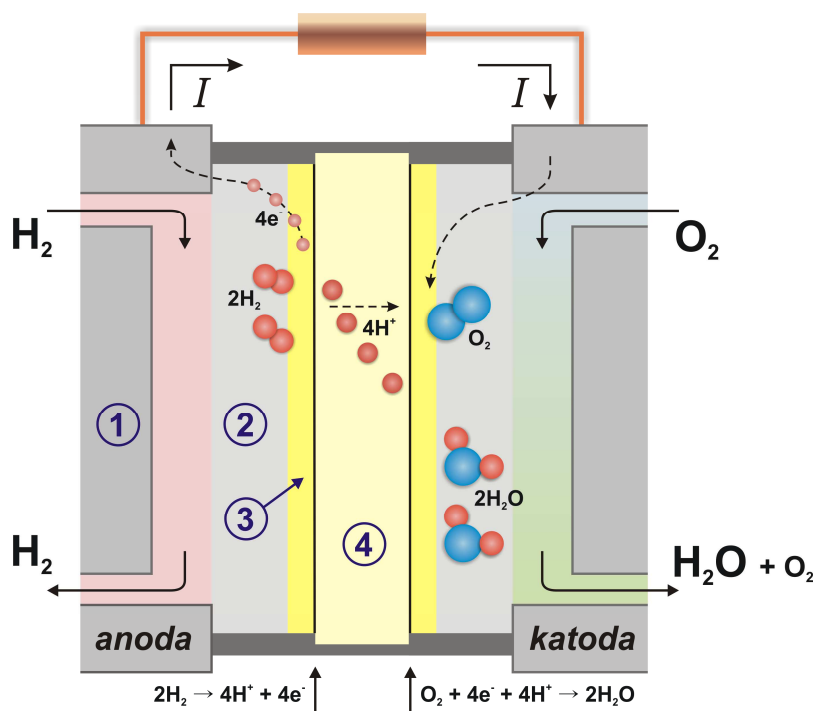
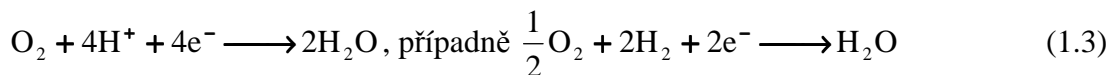
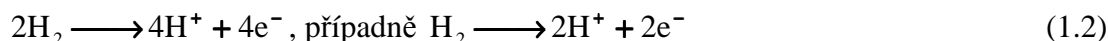
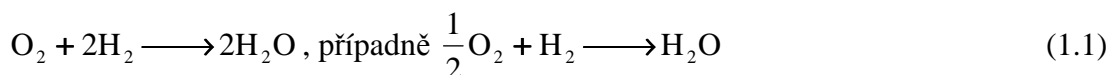
Segmenty pro rozvod chladiva se umísťují mezi bipolární desky pro rozvod provozních plynů dvou sousedních elementárních palivových článků v sestavě. Lze se také setkat s bipolárními deskami, které slučují funkci standardních bipolárních desek pro rozvod plynů a segmentů pro rozvod chladiva.[3] Složitější uspořádání skupinového palivového článku včetně bipolárních desek a oddělených segmentů pro rozvod chladiva ukazuje Obr. 4.

## 1.2 Základy uplatňovaných elektrochemických procesů

Elektrochemické reakce probíhající ve vodíkovém palivovém článku s polymerní membránou jsou dány souhrnnou chemickou rovnicí (1.1). Tato chemická rovnice popisuje slučování vodíku a kyslíku za vzniku vody. Vzhledem k tomu, že je řešena pouze problematika nízkoteplotních palivových článků, tak se jedná o reakci, při které se slučují plyny ( $H_2$ ,  $O_2$ ) a vzniká kapalina ( $H_2O$ ). V případě vysokoteplotních palivových článků vzniká voda v plynném skupenství. V následujícím textu je rovnice (1.1) označována jako základní rovnice PEM palivového článku. Reakce může probíhat i v opačném směru, čehož se využívá v PEM elektrolyzérech (viz Příloha C). Souhrnnou redoxní chemickou reakci lze rozdělit na dvě dílčí reakce, kdy každá probíhá vždy na jedné elektrodě. Jedna z elektrodových reakcí má oxidační charakter a probíhá na anodě. Druhá reakce představuje redukci a probíhá na katodě palivového článku.

Dílčí reakce probíhají v závislosti na typu použitého elektrolytu v podobě polymerní membrány. Existují polymerní membrány kyselého typu a alkalického (zásaditého) typu. Zmíněné typy polymerních membrán se od sebe liší tím, jakou umožňují iontovou výměnu. Na základě skutečnosti, že polymerní membrány umožňují právě iontovou výměnu, lze pro ně bez ohledu na typ použít souhrnné označení iontově výměnné polymerní membrány. Místo iontové výměny se také uvádí iontová propustnost. Polymerní membrány kyselého typu jsou propustné pro protony (vodíkové kationty  $H^+$ ) a proto se pro tento typ polymerních membrán používá termín protonově výměnné membrány (PEM – *Proton Exchange Membranes*). Pro palivové články s kyselou membránou probíhá oxidační reakce (HOR – *Hydrogen Oxidation Reaction*) dle chemické rovnice (1.2). U palivových článků s membránou kyselého typu probíhá redukční reakce (ORR – *Oxygen Reduction Reaction*) dle chemické rovnice (1.3). Průběh reakcí je graficky znázorněn na Obr. 5.[2]





Obr. 5: Zobrazení základního principu fungování vodíkového PEM palivového článku s vyznačením hlavních komponentů.

- 1) bipolární deska, 2) difuzní vrstva, 3) katalytická vrstva,
- 4) protonově propustná polymerní membrána.

V polymerních membránách alkalického typu probíhá transport hydroxylových iontů (aniont  $\text{OH}^-$ ). V palivových článcích s polymerní membránou alkalického typu poté probíhají odlišné elektrodové reakce než u palivového článku s polymerní membránou kyselého typu. Tyto reakce jsou popsány chemickými rovnicemi v následujících tvarech (1.4), (1.5). Rovnice (1.4) popisuje anodickou reakci a rovnice (1.5) popisuje reakci katodickou [5]. Souhrnná redoxní rovnice již není uvedena, protože je shodná s rovnicí (1.1).



### 1.3 Napětí a účinnost PEM palivového článku

Průběh chemických reakcí obecně souvisí s uvolňováním nebo dodáváním energie. V případě palivového článku a výše uvedených reakcí dochází k uvolňování energie. Teoreticky lze uvažovat situaci, kdy nedochází k tepelné výměně mezi reakčním prostředím (izolovanou soustavou) a okolím. V takovéto situaci by docházelo k přeměně veškeré energie uvolněné chemickou reakcí (entalpie) na užitečnou formu energie, kterou je v případě palivového článku energie elektrická. V reálném světě však takováto situace nenastane a vždy je potřeba uvažovat určité snížení maximální teoreticky využitelné energie, které je způsobené tepelnou výměnou mezi reakčním prostředím a okolím. Energie, která je poté reálně využitelná, se nazývá Gibbsovou volnou energií. V literatuře [3] je Gibbsova volná energie popsána jako *“energie dostupná pro konání vnější práce při zanedbání jakékoliv práce vykonané změnami tlaku nebo objemu”*. Pokud nedochází k žádným ztrátám (probíhající reakce je vratným procesem), tak nastává úměra mezi uvolněnou Gibbsovou volnou energií a vykonanou elektrickou prací. Elektrická práce je vykonána elektrony v elektrickém obvodu palivového článku a je dána vztahem (1.6).[1, 3, 6]

$$W_e = Q \cdot U = -z \cdot F \cdot U, \quad (1.6)$$

kde  $W_e$  [J] je elektrická práce,  $U$  [V] je obecné elektromotorické napětí,  $z$  [-] vyjadřuje počet elektronů přenesených při reakci a  $F$  [ $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] představuje Faradayovu konstantu.

Pro chemickou reakci popsanou rovnicí (1.1) lze díky uvedeným předpokladům (případně doplněných z Přílohy A) vypočítat základní hodnoty elektromotorického napětí (*Electromotive Force*) palivového článku. Elektromotorické napětí charakterizuje obecně rozdíl elektrodových potenciálů anody a katody elektrochemického článku. Pro elektromotorické napětí se standardně ve výpočtových vztazích využívá značení  $E$ . Za účelem sjednocení značení napětí v teoretické a praktické části diplomové práce je používáno i pro elektromotorické napětí v následujících vztazích značení  $U$ . Značení  $U$  se využívá např. i v literatuře [7][6] a [8].

První základní hodnotu napětí (elektromotorického) palivového článku je možné označit za maximální teoreticky dosažitelné napětí (termoneutrální  $U_m^\circ$  [7], entalpické  $U_H^\circ$  [9]). Toto napětí vycházející z entalpie se pro FC stanovuje na základě vztahu (1.7).[9]

$$U_H^\circ = \frac{-\Delta \bar{h}_{f(r)}^\circ}{z \cdot F}, \quad (1.7)$$

kde  $U_H^\circ$  [V]<sup>3</sup> je maximální teoreticky dosažitelné napětí za standardních podmínek,  $\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ$  [J·mol<sup>-1</sup>] představuje standardní molární reakční entalpii (změnu entalpie),  $z$  [-] je počet elektronů přenesených při reakci a  $F$  [C·mol<sup>-1</sup>] značí Faradayovu konstantu.

Pro reakci (1.1) může  $\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ$  nabývat dvou základních hodnot, které souvisejí se skupenstvím vody (produktu reakce). Pokud probíhá reakce za nižších teplot (do 100 °C), tak je uvažována voda pouze v kapalném skupenství. V případě vyšších teplot je produktem reakce voda v plynném skupenství (vodní pára). Aby proběhla reakce za teplot, kdy je voda kapalinou, je uvažována vyšší hodnota  $\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ$  než v případě vodní páry. Hodnota  $\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ$  pro kapalnou vodu charakterizuje horní úroveň výhřevnosti paliva (vodíku), která se standardně označuje zkratkou HHV (*Higher Heating Value*). Hodnota  $\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ$  pro vodní páru je charakteristikou dolní úrovně výhřevnosti paliva LHV (*Lower Heating Value*). [3, 6] Rozdíl mezi hodnotami  $\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ$  pro HHV a LHV představuje molární entalpie vypařování (molární latentní teplo) a dle literatury [3] činí za standardních podmínek 44,01 kJ·mol<sup>-1</sup>. Vzhledem k tomu, že je v této práci řešena problematika pouze nízkoteplotních palivových článků a za produkt reakcí je považována voda v kapalném skupenství, tak je vždy uvažována horní úroveň výhřevnosti vodíku (HHV).

Standardní molární entalpie  $\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ$  reakce (1.1) je vypočítána v Příloze A, kde je získána hodnota  $\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ \cong -285,83$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Tato hodnota entalpie je stanovena pro reakci, v které vystupuje voda v kapalném skupenství (HHV). Při reakci (1.1) dochází vždy k přenesení dvou elektronů a platí tedy  $z = 2$ . Faradayova konstanta má hodnotu  $F = 96484,56$  C·mol<sup>-1</sup> a je definována jako součin Avogadrovy konstanty  $N_a = 6,022045 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup> a elementárního náboje elektronu o velikosti  $e = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$  C [10].

Číselný výpočet maximálního teoreticky dosažitelného napětí pro nízkoteplotní vodíkový palivový článek je tedy následující:

$$U_H^\circ = \frac{-\Delta\bar{h}_{f(r)}^\circ}{z \cdot F} = \frac{285,83 \cdot 10^3}{2 \cdot 96484,56} = 1,481 \text{ V.}$$

Pokud je uvažováno maximální teoreticky dosažitelné napětí, tak v elektrochemickém článku probíhá adiabatický děj. [11] Při tomto ději neprobíhá tepelná výměna mezi

<sup>3</sup>Výslednou fyzikální jednotku napětí lze odvodit z jednotek veličin použitých ve vztahu (1.7) následovně: [V] = [J·C<sup>-1</sup>], kde [J] = [N·m] = [C·V]. [12]

termodynamickou soustavou (palivovým článkem) a okolním prostředím. Jak již bylo uvedeno, takováto situace však reálně nenastává a je potřeba s určitou tepelnou výměnou počítat.

Pokud je uvažována nenulová tepelná výměna ( $T \cdot \Delta S$  viz Příloha A), tak je teoreticky dosažitelné napětí palivového článku nazýváno standardním napětí naprázdno  $U_{OCV}^{\circ}$  (OCV – *Open Circuit Voltage*)[13]. Při výpočtu tohoto napětí je v čitateli výpočtového vztahu místo změny entalpie změna volné Gibbsovy energie představující změnu entalpie sníženou o součin  $T \cdot \Delta S$ . [9] Změna volné Gibbsovy energie je tedy závislá na teplotě. V Příloze A je tato změna  $\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ}$  vypočítána při standardních podmínkách (při teplotě 25 °C) a její hodnota činí  $-237,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pro teoretické standardní napětí naprázdno se v literatuře [7, 9] používá termín standardní reverzibilní napětí  $U_{rev}^{\circ}$ , které definuje vztah (1.8).

$$U_{rev}^{\circ} = \frac{-\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ}}{z \cdot F}, \quad (1.8)$$

kde  $U_{rev}^{\circ}$  [V] je reverzibilní napětí za standardních podmínek,  $\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ}$  [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] představuje změnu standardní molární volné Gibbsovy energie,  $z$  [-] je počet elektronů přenesených při reakci a  $F$  [ $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] značí Faradayovu konstantu.

Číselný výpočet reverzibilního napětí pro vodíkový palivový článek je tedy následující:

$$U_{rev}^{\circ} = \frac{-\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ}}{z \cdot F} = \frac{237,66 \cdot 10^3}{2 \cdot 96484,56} = 1,232 \text{ V}.$$

V případě, že není palivový článek provozován za standardních podmínek, je pro získání přesné hodnoty napětí naprázdno (reverzibilního napětí) potřeba provést korekci pro skutečné podmínky. Tato korekce se provádí zavedením Nernstovy rovnice. Tato rovnice se udává v základním tvaru (1.9)[14] a skládá ze dvou členů. První člen Nernstovy rovnice představuje napětí palivového článku definované vztahem (1.8), které se nazývá také jako napětí rovnovážné.[14] Druhý člen vyjadřuje diferencii výsledného napětí palivového článku vypočítaného z Nernstovy rovnice od napětí rovnovážného. Velikost druhého členu závisí na teplotě a na aktivitách jednotlivých reaktantů a produktů chemické reakce. Pokud je rovnovážné napětí výsledným napětím palivového článku, tak jsou aktivity výchozích látek a produktů chemické reakce jednotkové, tedy  $a(i) = 1$ . Výchozí látky a produkty se v tomto případě nachází ve svých standardních stavech. Napětí vypočítané z Nernstovy rovnice se v některé literatuře nazývá Nernstovo napětí  $U_N$  [15] nebo reverzibilní napětí za skutečných podmínek  $U_{rev(T,p)}$  [7].

$$U_N = U_{rev}^\circ - \frac{R_u \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \prod_i a_i^{v(i)}, \quad (1.9)$$

kde symbol  $\prod_i$  vyjadřuje součin jednotlivých aktivit  $a(i)$  umocněných příslušnými stechiometrickými koeficienty  $v(i)$ . Stechiometrické koeficienty představují čísla před reaktanty a produkty ve vyčíslené chemické reakci. Pro reakci (1.1) jsou stechiometrické koeficienty:  $v(H_2) = 1$ ,  $v(O_2) = 1$ ,  $v(H_2O) = 1/2$ . Stechiometrické koeficienty jsou dle konvence u reaktantů záporné a u produktů kladné.[14]. Pro chemickou reakci (1.1) probíhající v palivovém článku lze sestavit Nernstovu rovnici ve tvaru (1.10).[3] Oproti základnímu tvaru je před druhým členem rovnice kladné znaménko. Tato změna znaménka souvisí se záměnou produktů za reaktanty v čitateli logaritmu. (Nernstova rovnice se záporným znaménkem před druhým členem a s reaktanty ve jmenovateli se nachází např. v literatuře [6].)

$$U_N = U_{rev}^\circ + \frac{R_u \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a^1(H_2) \cdot a^{1/2}(O_2)}{a^1(H_2O)} \right), \quad (1.10)$$

kde  $U_N$  [V] je Nernstovo napětí,  $U_{rev}^\circ$  [V] je reverzibilní napětí za standardních podmínek,  $R_u$  se značí univerzální plynová konstanta, jejíž hodnota je  $8,31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . V rovnici se vyskytuje také termodynamická teplota  $T$  [K], Faradayova konstanta  $F$ , počet elektronů přenesených při reakci ( $z = 2$ ) a v logaritmu se nacházejí aktivity  $a(i)$  daných látek.

U nízkoteplotních vodíkových palivových článků lze považovat plyny vstupující do reakce za ideální plyny a zavést tak aktivity ve zjednodušeném pojetí. Aktivitu daného plynu (vodíku a oxidantu) lze pro ideální plyn nahradit poměrem parciálního tlaku daného plynu a standardního tlaku. Pro vodu jako kapalný produkt reakce se běžně uvažuje aktivita rovná jedné. Po zavedení těchto zjednodušení lze Nernstovu rovnici zapsat ve tvaru (1.11).[3]

$$U_N = U_{rev}^\circ + \frac{R_u \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{\frac{p(H_2)}{p^\circ} \cdot \left( \frac{p(O_2)}{p^\circ} \right)^{1/2}}{\frac{p(H_2O)}{p^\circ}} \right), \quad (1.11)$$

kde  $p(i)$  jsou parciální tlaky reaktantů a produktů a  $p^\circ$  je hodnota standardního tlaku. Ostatní použité veličiny jsou obdobné jako u vztahu (1.10).

Nernstovu rovnici lze také využít pro zjištění úbytku napětí palivového článku vlivem použitého paliva a oxidačního činidla. Např. je možné uvažovat rozdíl parciálního tlaku pro

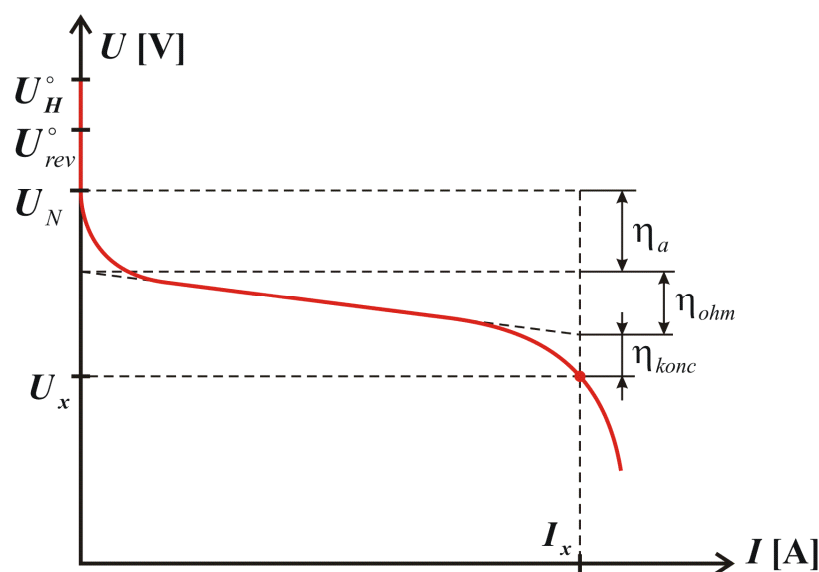
vzdušný kyslík a tlaku kyslíku čistého. Tento rozdíl je však tak malý, že Nernstovo napětí se od reverzibilního napětí za standardních podmínek liší řádově jen v setinách voltu. Rozbor vlivu použití oxidačního činidla v podobě vzduchu (21 % kyslíku) místo čistého kyslíku uvádí konkrétně literatura [3, 16].

Dosud byla řešena pouze napětí palivového článku vycházející z termodynamických výpočtů. Proto uvedené snížení maximálního teoreticky dosažitelného napětí palivového článku je dáno jen termodynamickými korekcemi. Tyto korekce souvisejí především s teplotou a také s koncentracemi (odchylkami tlaků od standardních podmínek) reaktantů a produktů probíhající chemické reakce. K poklesu elektrického napětí stanoveného na základě výše uvedených vztahů dochází v případě zatíženého i nezatíženého stavu. Pokud je k palivovému článku připojen spotřebič, tak vždy dochází k dalšímu poklesu napětí vůči napětí určenému při nezatíženém stavu. Pokles elektrického napětí na výstupních svorkách palivového článku oproti napětí stanovenému při uvažování všech termodynamických korekcí způsobuje nevratné děje. Tyto nevratné děje lze charakterizovat jako ztráty. Vznikající ztráty jsou primárně děleny na ztráty aktivační, ohmické a koncentrační. Dále lze uvažovat ztráty způsobené průchodem paliva elektrolytem a vnitřním proudem. Úbytek napětí způsobený aktivačními, ohmickými a koncentračními ztrátami lze vyznačit ve VA charakteristice uvedené na Obr. 6.

Aktivační ztráty  $\eta_a$  přímo souvisejí s kinetikou probíhajících reakcí na anodě a katodě palivového článku. Aktivační ztráty, které jsou charakterizovány aktivačním přepětím na povrchu elektrod, vyvolává pomalý průběh elektrochemických reakcí probíhajících na povrchu elektrod (aktivních vrstev). Velikost přepětí se pro anodu a katodu standardně liší, přičemž přepětí na anodě je výrazně nižší než přepětí na katodě. Snížení aktivačních ztrát lze způsobit nárůstem provozní teploty a tlaku palivového článků, zvětšením specifického povrchu elektrod nebo využitím lepšího katalyzátoru. Účinek na snížení těchto ztrát má i zvýšení koncentrace reaktantů, k čemuž může dojít např. náhradou vzduchu za čistý kyslík ve funkci oxidačního činidla. V průběhu VA charakteristiky na Obr. 6 se aktivační ztráty projevují relativně strmým poklesem napětí palivového článku již v počáteční části charakteristiky (při nízkých hodnotách elektrického proudu). Velikost poklesu napětí v počáteční části VA charakteristiky má však vliv na celý průběh charakteristiky. Podrobně lze aktivační ztráty hodnotit pomocí Tafelovy rovnice a odvozených vztahů uvedených např. v literatuře [3].

Ohmické ztráty  $\eta_{ohm}$  jsou dány elektrickým odporem komponentů palivového článku, které zajišťují transport elektronů. Souvisí také s celkovým provedením palivového článku a použitým elektrolytem. Velikost ohmických ztrát je úměrná proudové hustotě. Nárůst ohmických ztrát s rostoucí proudovou hustotou je na Obr. 6 patrný ve střední části VA charakteristiky. Změnu ohmických ztrát lze standardně uvažovat jako lineární. Snížení ohmických ztrát je možné dosáhnout především tím, že jsou při výrobě elektrodoových systémů použity materiály s co nejvyšší elektrickou vodivostí.[3]

Koncentrační ztráty  $\eta_{konc}$  se projevují především při vysokých proudových hustotách (při zatížení spotřebičem s nízkým elektrickým odporem). Při těchto ztrátách dochází ke snížení napětí palivového článku vlivem nedostatku reaktantů potřebných pro optimální průběh chemických reakcí. Nedostatek reaktantů lze popsat změnami koncentrací na povrchu elektrod. Jak již bylo uvedeno výše, koncentrace látky může být vyjádřena prostřednictvím tlaků. Kromě množství využitelných reaktantů má na koncentrační ztráty ve vodíkovém palivovém článku vliv i přítomnost vody, která je produktem probíhajících reakcí a může být přiváděna i z vnějšího prostředí. Vliv přítomnosti vody může být značný, což je dokázáno v kapitole 3.4.3. Ztráty způsobené průchodem paliva elektrolytem a vnitřním proudem nejsou pro vytvoření základní představy o ztrátách v PEM palivovém článku uvažovány. Lze však alespoň ve stručnosti uvést, že tyto ztráty souvisejí s nedokonalostí polymerní membrány, která je v minimální míře propustná pro palivo (vodík) a vykazuje minimální elektrickou vodivost.[1, 3] Více informací o ztrátách vznikajících v PEM palivových článcích se lze dozvědět z informačních zdrojů [2, 17]



Obr. 6: Volt-ampérová charakteristika nízkoteplotního PEM palivového článku.[15]

Kromě uvedeného členění ztrát v palivovém článku se objevuje členění na ztráty ohmické, anodické a katodické. Ohmické ztráty jsou opět dány odpory komponentů palivového článku. Ztráty anodické představují celkové přepětí na anodě a ztráty katodické jsou dány celkovým přepětím na katodě. V případě palivového článku se úbytky elektrického napětí vycházející z uvedených ztrát (důsledek nevratných procesů) odečítají od napětí získaného po provedení termodynamických korekcí.[7, 17]

Důležitým ukazatelem při hodnocení chování palivového článku a při jeho porovnávání s jiným palivovým článkem je účinnost. Pro palivový článek se v literatuře definuje několik účinností. Standardně se udává termodynamická účinnost  $\eta_{th}$ , která se také nazývá ideální účinností energetické přeměny.[18, 19] Termodynamická účinnost se v základním tvaru definuje jako poměr změny volné Gibbsovy energie a reakční entalpie dle vztahu (1.12).[18] Termodynamická účinnost vyjadřuje maximální teoreticky dosažitelnou účinnost palivového článku. Hodnota termodynamické účinnosti pro konkrétní FC se liší především v závislosti na teplotě a skupenství produktové vody. S rostoucí teplotou termodynamická účinnost klesá. Při uvažování standardních podmínek a hodnot volné Gibbsovy energie a reakční entalpie vypočítaných v Příloze A činí  $\eta_{th}$  pro nízkoteplotní PEM palivový článek cca 0,83.

Dále se určuje napěťová účinnost  $\eta_U$ . [15][20] Tato účinnost se také nazývá účinností dle druhého zákona termodynamiky.[21] Napěťová účinnost představuje podíl skutečně změřeného elektrického napětí  $U$  a reverzibilního napětí při standardních podmínkách dle (1.13). Součin termodynamické a napěťové účinnosti se udává jako účinnost palivového článku  $\eta_{FC}$ . [15, 16] Účinnost palivového článku je podílem skutečně změřeného napětí a maximálního teoreticky dosažitelného napětí. Výpočet účinnosti palivového článku lze provést na základě vztahu (1.14). Kromě zmíněných základních účinností se stanovuje ještě Faradayova účinnost v souvislosti s využitím paliva (viz Příloha D).

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} = \frac{U_{rev}^\circ}{U_H^\circ}, \quad (1.12)$$

$$\eta_U = \frac{U}{U_{rev}^\circ}, \quad (1.13)$$

$$\eta_{FC} = \eta_{th} \cdot \eta_U = \frac{U}{U_H^\circ}, \quad (1.14)$$

kde  $U_{rev}^\circ$  je reverzibilní napětí za standardních podmínek,  $U_H^\circ$  představuje maximální dosažitelné napětí palivového článku a  $U$  je skutečně změřené napětí při konkrétním zatížení.



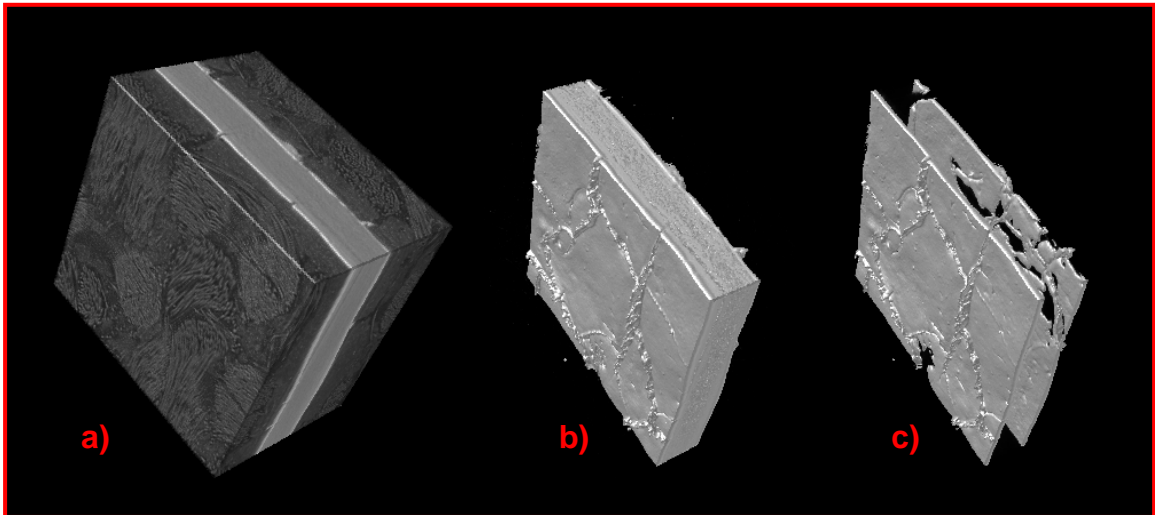
## 2 Rozbor komponentů článku z materiálového hlediska

Volba vhodných materiálů pro jednotlivé komponenty palivového článku je velmi důležitá. Materiály použité v základní struktuře, v které probíhají samotné chemické reakce, rozhodují o funkčnosti celého systému. Již od objevu a sestrojení prvního vodíkového palivového článku hraje významnou roli platina. První vodíkový palivový článek sestrojený Williamem Robertem Grovem roku 1839 využíval právě platinové elektrody. V tomto prvním vodíkovém palivovém článku konkrétně probíhaly chemické reakce na rozhraní platinových elektrod a elektrolytu tvořeného roztokem kyseliny sírové. Postupem doby byly elektrody vyráběné z jednoho kovu nahrazeny konstrukčně složitějšími elektrodovými systémy. Volba vhodných elektrodových systémů je velmi důležitá pro co nejvýraznější omezení aktivační energie probíhající chemické reakce.[14]

Elektrodové systémy jsou tvořeny několika vrstvami odlišných materiálů. Jednou z vrstev je katalytická vrstva, ve které jsou rozptýleny drobné částice katalyzátoru (kovu s katalytickými vlastnostmi). Tímto katalyzátorem je stále nejčastěji platina, ale vzhledem k její vysoké ceně směřuje výzkum v oblasti vodíkových palivových článků k nahrazení platiny dostupnějšími materiály s podobnými katalytickými účinky. Problematice katalytických vrstev se věnuje kapitola 2.2. Další důležitou vrstvou je difuzní vrstva. Této vrstvě se často nevěnuje taková pozornost jako vrstvě katalytické, přesto je velmi důležitá. Tato vrstva je téměř výhradně tvořena uhlíkovými vlákny, takže z hlediska materiálového složení není příliš zajímavá. Velmi zajímavá je však z hlediska struktury (uspořádání uhlíkových vláken). Vzhledem k tomu, že tato práce se věnuje palivovým článkům s velmi specifickým elektrolytem, tak je poměrně velká pozornost věnována i problematice použitého elektrolytu. Palivové články popisovaného typu totiž neobsahují nejrozšířenější kapalné elektrolyty, ale obsahují elektrolyt tvořený pevnou látkou (PEM). Jak již bylo uvedeno v kapitole 1.1, pro spojení polymerní membrány, dvou katalytických vrstev a dvou difuzních vrstev se používá termín struktura MEA.

Struktura MEA se standardně sestavuje dvěma odlišnými způsoby. V případě prvního způsobu se nejdříve nanáší katalytická vrstva na difuzní vrstvu a poté se spojení katalytické a difuzní vrstvy přikládá na polymerní membránu. Spojení difuzní a katalytické vrstvy se označuje zkratkou CCS (*Catalyst Coated Substrate*). Spojení CCS a polymerní membrány se provádí za zvýšené teploty a tlaku. Druhou možností je nanést nejdříve katalytickou vrstvu na polymerní membránu a poté při zvýšené teplotě a tlaku přiložit difuzní vrstvu. Spojení

polymerní membrány s katalytickými vrstvami se označuje zkratkou CCM (*Catalyst Coated Membrane*). Výrobci komponentů pro palivové články mají často ve své nabídce samostatné CCS a CCM. Stejně tak nabízejí i kompletní struktury MEA.[4]

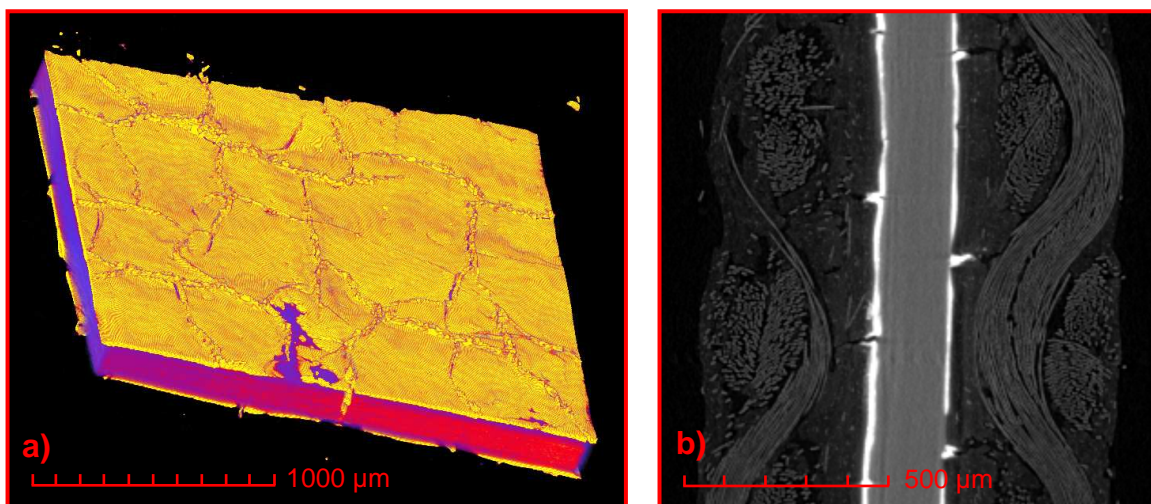


**Obr. 7: Struktura MEA naskenovaná pomocí Micro CT.**

a) celá struktura MEA, b) softwarově vybrané katalytické vrstvy a polymerní membrána, c) softwarově vybrané pouze katalytické vrstvy. (GDL - uhlíková tkanina, CL – 0,5 mg Pt/cm<sup>2</sup>, PEM – Nafion N-117)

Pro získání lepší představy o použitých materiálech a propojení jednotlivých vrstev bylo provedeno nasnímání dostupné struktury MEA (*5Layer SL-117, fuelcellstore.com*) přístrojem Xradia Micro XCT. Na Obr. 7 jsou uvedeny tři odlišné pohledy na jednotlivé vrstvy struktury MEA v 3D zobrazení. Obr. 7a představuje výřez ze struktury MEA, přičemž jsou zobrazeny všechny vrstvy. Na Obr. 7b jsou pomocí softwarových nástrojů odstraněny difuzní vrstvy a Obr. 7c ukazuje pouze katalytické vrstvy. Ze zobrazení katalytických vrstev je patrná jejich nerovnoměrnost, která může ovlivnit výsledné vlastnosti struktury MEA. Provedení struktury MEA může následně ovlivnit provoz palivového článku.

Pro zvýraznění hranic mezi polymerní membránou a katalytickými vrstvami je na Obr. 8a zobrazeno spojení polymerní membrány a katalytických vrstev v barevném spektru. Tomogram na Obr. 8b podává dostatečnou představu o difuzních vrstvách, které jsou vyrobeny z uhlíkové tkaniny. V rámci snímání dostupné struktury MEA bylo provedeno i několik měření rozměrů. Při těchto měřeních bylo např. zjištěno, že tloušťka uhlíkových vláken v difuzních vrstvách je 8  $\mu\text{m}$  až 10  $\mu\text{m}$ , průměr svazků uhlíkových vláken je 80  $\mu\text{m}$  až 115  $\mu\text{m}$ , tloušťka katalytické vrstvy činí 22,1  $\mu\text{m}$  až 28,7  $\mu\text{m}$  a tloušťka struktury MEA se pohybuje v intervalu od 950  $\mu\text{m}$  do 1020  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 8: Zobrazení struktury MEA pomocí Micro CT.**

a) 3D zobrazení polymerní membrány a katalytických vrstev v barevném spektru, b) příčný řez strukturou MEA.

## 2.1 Polymerní iontově výměnné membrány

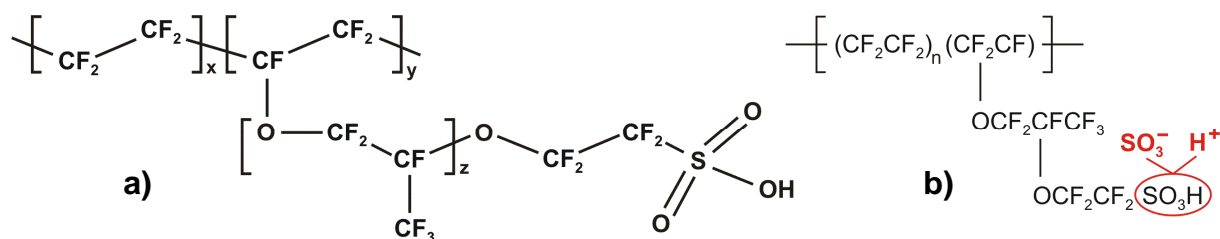
Jedním z klíčových komponentů každého palivového článku je elektrolyt. V případě vodíkových palivových článků je elektrolytem polymerní membrána propustná pro určitý typ iontů. Jak již bylo uvedeno v kapitole 1.2, tak ve vodíkových palivových člancích lze využít polymerní membrány alkalického nebo kyselého typu. Polymerní membrána alkalického typu zajišťuje přenos záporných iontů ( $\text{OH}^-$ ). Pokud je polymerní membrána kyselého typu, tak je propustná pro kladné ionty ( $\text{H}^+$ ). Polymerní membrány kyselého typu jsou ve vodíkových palivových člancích (nízkoteplotních) nejběžnější. Jak již bylo též uvedeno, tak polymerní membrány kyselého typu jsou nazývány protonově výměnné membrány (PEM). Pokud by se o těchto polymerních membránách hovořilo jako o elektrolytu, tak je možné použít také označení protolyt. Za protolyt se považuje elektrolyt, v kterém probíhá protolytická reakce (navázání a odštěpení protonu).[22, 23]

### 2.1.1 Dělení polymerních iontově výměnných membrán

V literatuře se lze setkat s relativně velkým množstvím polymerních membrán s odlišným označením. Na základě částečného zmapování maloobdobětratského trhu s iontově výměnnými membránami určenými pro palivové články (nízkoteplotní) však lze uvést, že skutečně dostupných polymerních membrán je výrazně méně. Dominantní postavení stále zaujímají polymerní membrány s obchodním názvem Nafion<sup>®</sup>. Majoritní část nabízených polymerních iontově výměnných membrán tvoří membrány kyselého typu, mezi které patří právě i Nafion.

Polymerní membrány alkalického typu nejsou stále v oblasti palivových článků příliš rozšířeny a jsou často určeny pro jiné aplikace. Alkalického typu jsou např. polymerní membrány Fumasep FAS a Fumasep FAB, které jsou však primárně určené pro elektrodialýzu. Tyto polymerní membrány jsou využity při měření uvedeném v informačním zdroji [5]. Alkalického typu je také např. polymerní membrána Ralex AM použitá pro palivový článek v informačním zdroji [20].

Z hlediska podrobnější chemické struktury patří mezi nejběžnější polymerní membrány skupina perfluorosulfonovaných kyselých membrán (PFSA – *Perfluorosulfonic Acid*). Nejrozšířenějším zástupcem této skupiny polymerních membrán pro palivové články je již zmíněný Nafion. Kromě Nafionu však do této skupiny patří řada dalších materiálů, které sice mají velmi podobnou strukturu, ale shoda není nikdy úplná. Díky tomu vykazuje každý PFSA materiál mírně odlišné vlastnosti a může být nevhodnější pro určitou aplikaci. Mezi PFSA polymerní membrány se řadí např. Aciplex<sup>®</sup>, Aquivion<sup>®</sup> E, Fumapem<sup>®</sup> F, Flemion<sup>®</sup> nebo Hyflon<sup>®</sup>. [2, 24] Materiály pro výrobu PFSA polymerních membrán lze rozdělit na dvě hlavní podskupiny podle délky postranního řetězce. První podskupinu tvoří polymerní materiály s krátkým postranním řetězcem (*Short-Side-Chain*) a do druhé skupiny se zařazují polymerní materiály s dlouhým postranním řetězcem (*Long-Side-Chain*). Nafion patří mezi polymerní materiály s dlouhým postranním řetězcem. Chemickou strukturu PFSA polymerní membrány Nafion uvádí Obr. 9. Pokud by byl z chemické struktury odstraněn úsek ohraničený závorkou s indexem  $z$ , tak by vznikl polymerní materiál s krátkým postranním řetězcem. [13, 24, 25]



**Obr. 9: Chemická struktura PFSA polymerní membrány Nafion.**[21, 26]

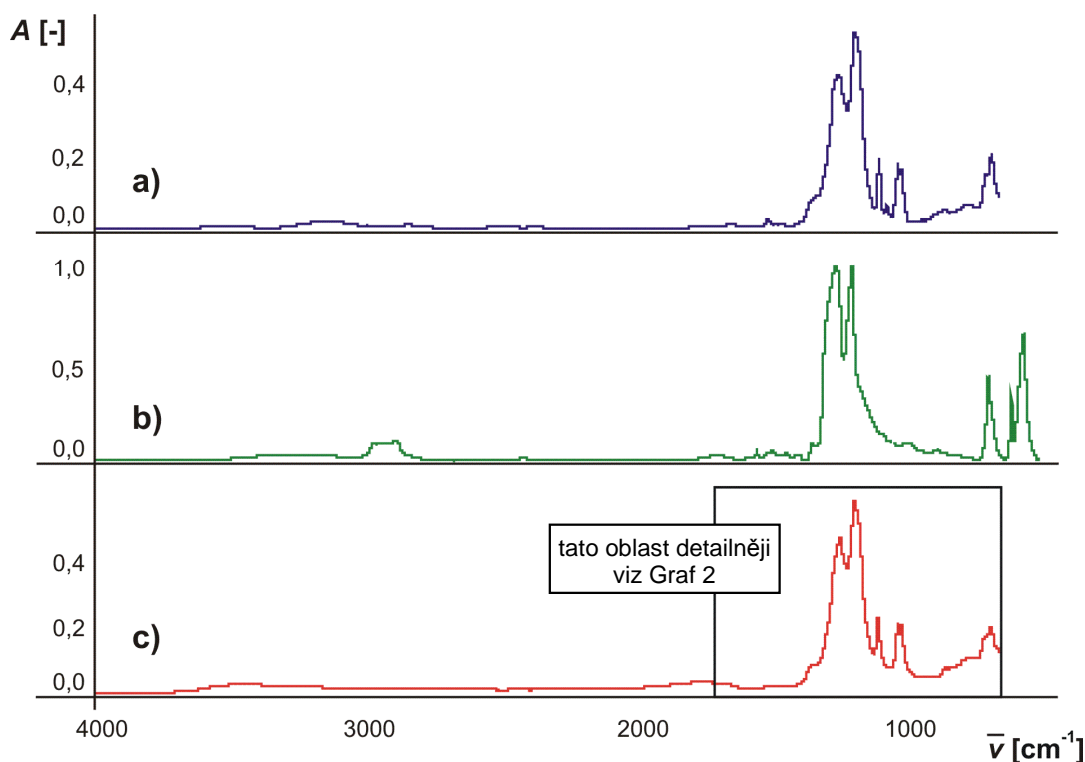
- a) detailní chemická struktura (šestivazná síra),  
b) zjednodušená chemická struktura s červeně vyznačenou hydrofilní skupinou.

PFSA Polymerní membrány se charakterizují především tloušťkou a ekvivalentní hmotností ( $EW$  – *Equivalent Weight*). Ekvivalentní hmotnost vyjadřuje hmotnost suchého polymeru vztaženou ku jednomu molu skupiny  $SO_3$ . [27] Pro názornost jsou uvedeny tyto základní parametry pro Nafion N-117 a Fumapem F-930, u kterých jsou v následující kapitole provedeny vybrané strukturální analýzy. Tloušťka polymerní membrány Nafion N-117 činí

183  $\mu\text{m}$  (kondicionováno při  $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$  a  $RH = 50\%$ ) a udávaná ekvivalentní hmotnost je  $1100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{SO}_3$ . [28, 29] Tloušťka polymerní membrány Fumapem F-930 činí  $25\text{ }\mu\text{m}$  až  $35\text{ }\mu\text{m}$  (pro suchý materiál) a udávaná ekvivalentní hmotnost je  $900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{SO}_3$ . [30]

## 2.1.2 Základy strukturální analýzy membrán

V této kapitole je realizován stručný přehled vybraných strukturálních analýz, kterými lze získat důležité informace o polymerních membránách. Pro teoreticky představené strukturální analýzy jsou uvedeny i výsledky prakticky provedených analýz s polymerními membránami vyrobenými z materiálu Nafion N-117 a Fumapem-930. Pro rychlou analýzu chemického složení materiálů je možné využít infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FT-IR). Tato metoda je založena na „schopnosti organických látek pohlcovat různé vlnové délky infračerveného záření“. [31] Na základě teorie molekulových vibrací lze při analýze infračervených spekter odlišit dva základní typy vibrací. Jedná se o vibrace valenční (*Stretching*) a vibrace deformační (*Bending*). Valenční vibrace lze dále dělit na symetrické a antisymetrické. V případě valenčních vibrací dochází ke změně délky vazeb. Deformační vibrace způsobují změnu vazebního úhlu. [31] Interpretace vybraných vibrací pro analýzu materiálu Nafion N-117 je uvedena v Tab. 1.



**Graf 1: Spektra FT-IR pro vybrané materiály.**

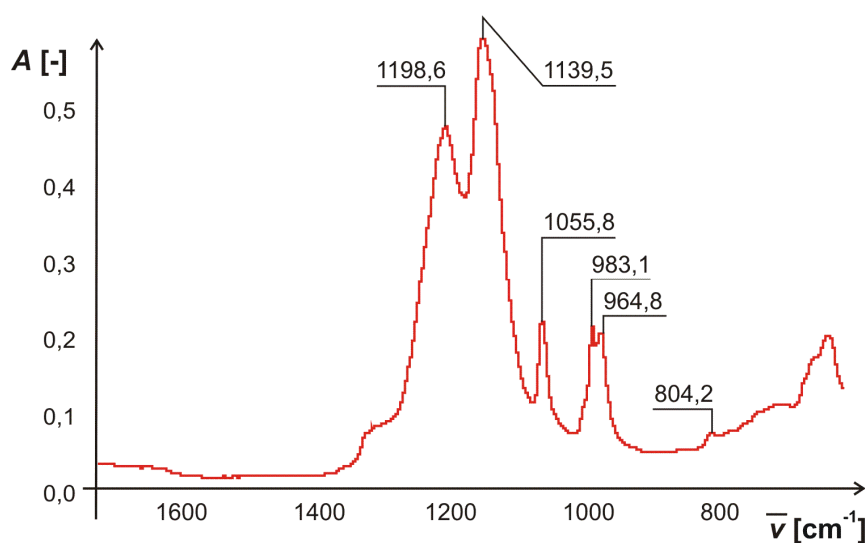
- a) spektrum změřené pro Fumapem F-930, b) spektrum pro Teflon získané z knihovny spekter, c) spektrum změřené pro Nafion N-117.

Z naměřených spekter pro materiál Nafion N-117 a Fumapem F-930 uvedených v grafu 1 lze zjistit podobnost chemické struktury těchto materiálů. Shoda spekter těchto materiálů je při použití porovnávacího algoritmu korelace přibližně 91 %. V případě použití algoritmu absolutní změny jsou spektra materiálů shodná přibližně z 67 %. Na základě výše uvedených informací se z obou materiálů vyrábí PFSA polymerní membrány se shodným základním chemickým vzorcem uvedeným na Obr. 9. Na základě infračervené spektroskopie však není shoda absolutní.

**Tab. 1: Výběr vazeb ve struktuře materiálu Nafion N-117.[32]**

$\bar{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Typ vazby (vibrace)
805	valenční CS
956 - 970	symetrická valenční C-O-C
983 - 993	asymetrická valenční C-O-C
1156	valenční $\text{SO}_3$
1132	valenční a deformační F-C-F
1196	valenční $\text{CF}_2$

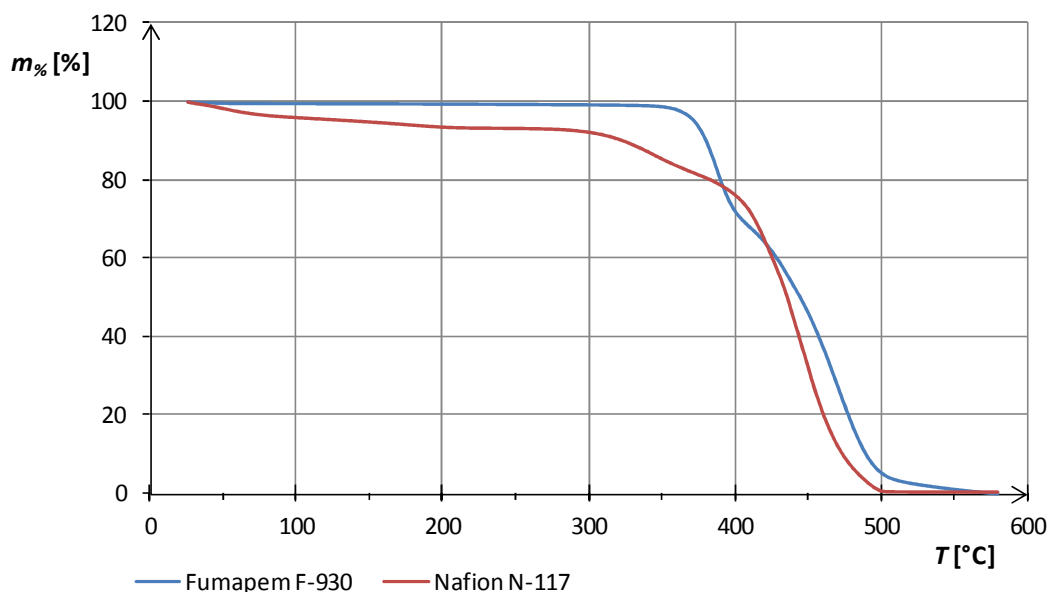
Pozn.:  $\bar{\nu}$  - vlnčet (Wavenumbers)



**Graf 2: Část spektra materiálu Nafion N-117.**  
Uvedeny hodnoty vlnčetů významných vrcholů ve spektru.

Po provedení infračervené spektroskopie byla provedena termogravimetrická analýza (TGA). Touto strukturální analýzou se zjišťuje hmotnostní úbytek analyzovaného materiálu v závislosti na teplotě. Termogravimetrickou analýzu lze použít pro hodnocení hmotnostní stability v závislosti na teplotě. V grafu 3 jsou zaznamenány průběhy vývoje hmotnosti v závislosti na teplotě pro materiály Nafion N-117 a Fumapem F-930. S využitím nástrojů

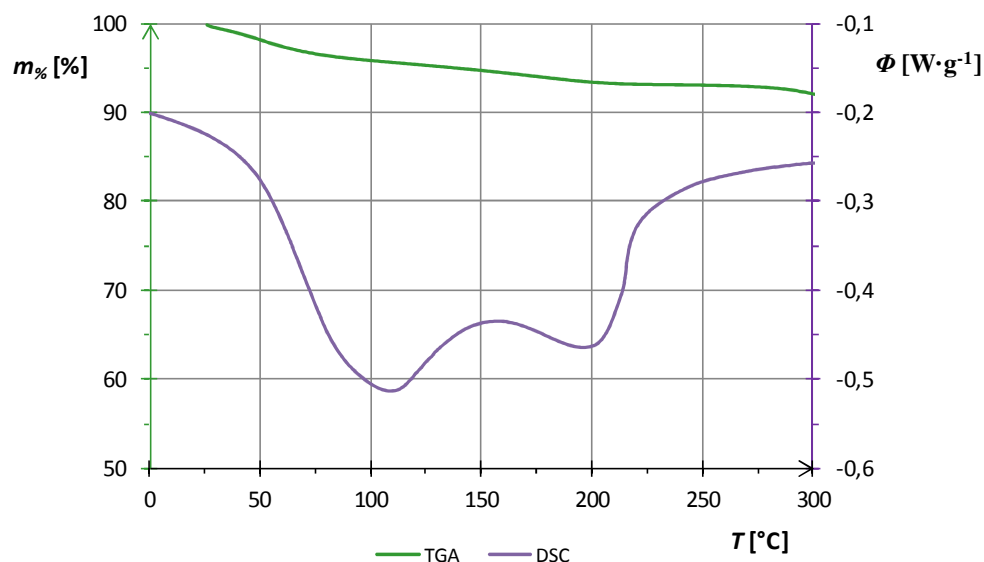
softwaru TA Universal Analysis byly zjištěny konkrétní hodnoty úbytků hmotnosti. Při dosažení teploty 100 °C je u Nafionu N-117 zaznamenán hmotnostní úbytek 4,122 % a u Fumapemu F-930 je zjištěn úbytek pouze 0,5 %. Při teplotě 200 °C dosahuje hmotnostní úbytek u Nafionu hodnoty 6,555 % a u Fumapemu hodnoty 0,616 %. Při teplotě 300 °C dosahuje hmotnostní úbytek u Nafionu hodnoty 7,846 % a u Fumapemu hodnoty 0,819 %. Při vyšších teplotách dochází k hoření a následnému dohořívání sazí. Z uvedených údajů je patrné, že hmotnostně stabilnější je materiál Fumapem F-930.



Graf 3: Porovnání průběhů úbytku hmotnosti pro Fumapem F-930 a Nafion N-117.

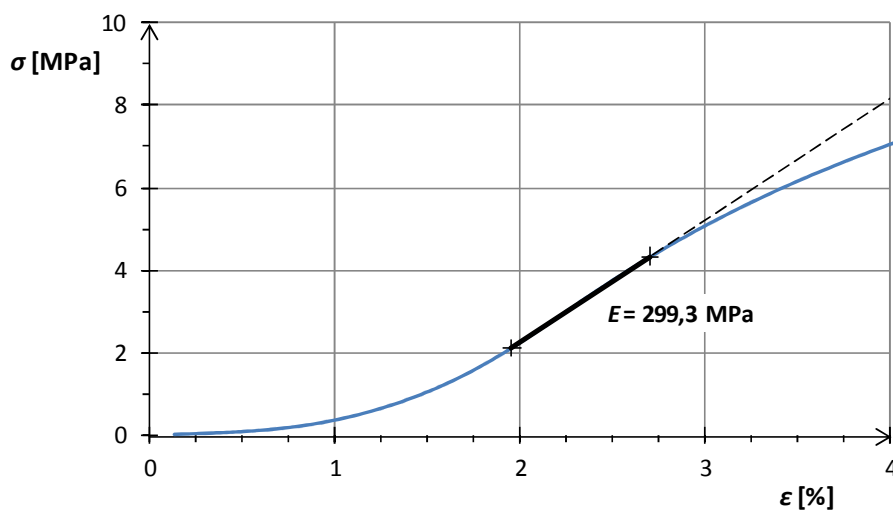
Dále se pro zjišťování chování materiálů v závislosti na teplotě používá metoda nazývaná diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Tato metoda umožňuje měřit „rozdíl v energii vstupující do látky a teplotně inertního standardu jako funkci teploty“ [31]. Měření probíhá při řízeném teplotním programu a strukturální parametr představuje tepelný tok.[31] Na grafu 4 je znázorněn průběh křivky TGA a DSC pro Nafion N-117 v teplotním intervalu od 0 °C do 300 °C. Vzhledem k patrnému úbytku hmotnosti a propadu hodnot tepelného toku  $\Phi$ , je zřejmé, že již od teplot nižších než 100 °C dochází k vypařování (evaporaci) určité složky materiálu. Na základě známé struktury materiálu i výsledků měření lze dále říci, že společně s odpařováním dochází již při teplotách nižších než 100 °C také k částečnému tavení materiálu. Velmi podobný průběh křivky DSC pro daný teplotní rozsah uvádí např. informační zdroj [33].





Graf 4: Průběh tepelného toku a hmotnosti pro Nafion N-117.

Kromě určování teplotních závislostí je důležitým kritériem pro hodnocení materiálů jejich mechanická odolnost. Pro testování mechanické odolnosti materiálů lze využít řadu metod a postupů. Jednou z často využívaných metod je dynamická mechanická analýza (DMA). V rámci hodnocení mechanické odolnosti polymerních membrán je tato analýza

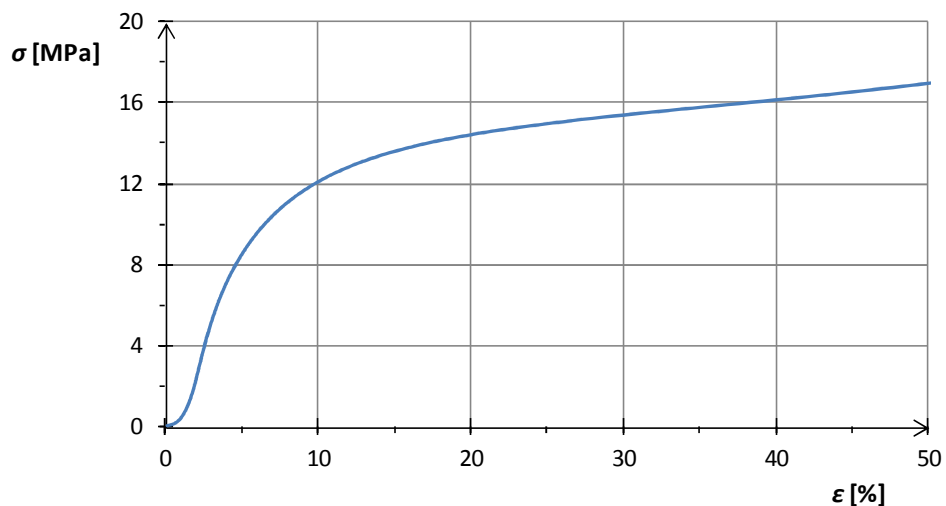


Graf 5: Znázornění Youngova modulu pro Nafion N-117.

použita pro stanovení Youngova modulu také nazývaného modulem pružnosti v tahu (*Tensile Modulus*). Velikost tohoto modulu lze vypočítat při znalosti mechanického napětí v tahu  $\sigma$  (*Stress*) a relativní deformace  $\varepsilon$  (*Strain*). Youngův modul se stanovuje v oblasti pružných deformací, kdy je průběh závislosti mechanického napětí na relativní deformaci lineární. Hodota Youngova modulu vyznačená v grafu 5 byla vypočítána pro zvolený úsek průběhu (zvolenou strmost lineární závislosti) s pomocí softwaru TA Universal Analysis.[31]



Vypočítaná hodnota  $E = 299,3$  MPa pro Nafion N-117 je relativně blízká hodnotě uvedené v technické specifikaci polymerních membrán Nafion.[28] V technické specifikaci je uvedena hodnota  $E = 249$  MPa (kondicionováno při  $T = 23$  °C a  $RH = 50\%$ ) pro Nafion N-115, jehož tloušťka je  $127$   $\mu\text{m}$ , což je méně než u Nafionu N-117. Na grafu 6 je ještě pro úplnost uveden celý změřený průběh závislosti mechanického napětí na relativní deformaci, z kterého je pořízen výřez počátečního úseku pro stanovení Youngova modulu.



Graf 6: Průběh mechanického namáhání v tahu pro Nafion N-117.

## 2.2 Katalytické vrstvy

Katalytické vrstvy jsou standardně tvořeny katalyzátorem, nosičem katalyzátoru a polymerním materiálem, který je obvykle shodný s materiálem použité iontově výměnné membrány. Jako katalyzátor je pro vodíkové palivové články stále nejčastěji používána platina. Stále více se ale využívají i jiné kovy a jejich sloučeniny, které vykazují významné katalytické účinky. Katalyzátor v podobě částic o velmi malých rozměrech je fixován na nosič, kterým je běžně elektricky vodivý uhlíkový materiál. Uhlíkový nosič je tvořen také velmi malými částicemi, které jsou však řádově větší než částice katalyzátoru. Uhlíkové částice nesoucí částice katalyzátoru jsou rozptýleny v polymerním materiálu, který zastává funkci iontového vodiče (elektrolytu). Kromě základních zmíněných složek může katalytická vrstva obsahovat hydrofobní složku tvořenou teflonem. Tato složka (aditivum) zajišťuje dostatečnou porositu katalytické vrstvy a tedy dostatečnou propustnost pro plynné reaktanty.

Zatím byla řešena problematika katalytické vrstvy jen z pohledu celku bez zaměření se na konkrétní složky. Vzhledem ke klíčové úloze použitého katalyzátoru je v následujícím textu

proveden stručný rozbor právě této složky katalytických vrstev. Volba vhodného katalyzátoru velmi výrazně ovlivňuje výsledný výkon palivového článku. Veškeré využívané katalyzátory lze považovat za drahé materiály, přičemž platina patří mezi ty úplně nejdražší. Vzhledem k velmi významnému katalytickému účinku platiny je její vysoká cena do určité míry akceptovatelná. Přesto je každé snížení ceny vítáno a jsou tak stále více používány i jiné katalyticky dostatečně aktivní kovy a jejich sloučeniny. Význam katalyzátoru roste při nižších teplotách, a proto je volba vhodného katalyzátoru velmi důležitá právě u nízkoteplotních palivových článků.

Oxidace vodíku na anodě (HOR) vykazuje nižší přepětí a vyšší rychlost reakce než redukce kyslíku na katodě (ORR). Pro omezení výraznějších ztrát na katodě může obsahovat katodická katalytická vrstva více katalyzátoru nebo katalyzátor více podporující katodické reakce oproti katalyzátoru použitému v anodické katalytické vrstvě. První generace vodíkových palivových článků používala katalyzátor v podobě platinové černi vázané na PTFE. Výhodou takového provedení katalytické vrstvy byla dlouhá výkonová stálost. Nevýhodou však byly velmi vysoké náklady. V současné době se vyvíjejí technologie umožňující vyrábět funkční katalytické vrstvy s obsahem platiny pouze  $0,014 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Větší pozornost se věnuje konstruování katodové katalytické vrstvy, protože kinetika reakce ORR je v porovnání s kinetikou anody (HOR) pomalejší.[17]

Snížení množství platiny se zajišťuje využíváním co nejmenších částic, které mají ve výsledku co největší plochu povrchu. Dnes je možné využívat platinové částice o rozměrech pouhých několik nanometrů (2 nm až 5 nm).[29] Poměrně často se využívají katalyzátory, které netvoří pouze jeden kov s katalytickými účinky (Pt), ale jsou spojením více kovů. Může docházet ke spojení dvou kovů (PtM kde M je např. Cr, Fe, Ni, Co, Mn, Cu nebo Ti). Případně může výsledný katalyzátor tvořit i spojení tří kovů (PtM<sup>1</sup>M<sup>2</sup> kde M<sup>1</sup> a M<sup>2</sup> jsou např. Co, Ir, Cr, Rh, Fe, Cu nebo Ni). Vyskytují se i případy katalyzátorů tvořených ze čtyř kovů.[29] Jako velmi perspektivní se v současné době ukazují katalyzátory obsahující oxid ceru (Pt-CeO<sub>2</sub>). V katalyzátoru je sice stále přítomná platina, ale její množství se výrazně snižuje.[34, 35]

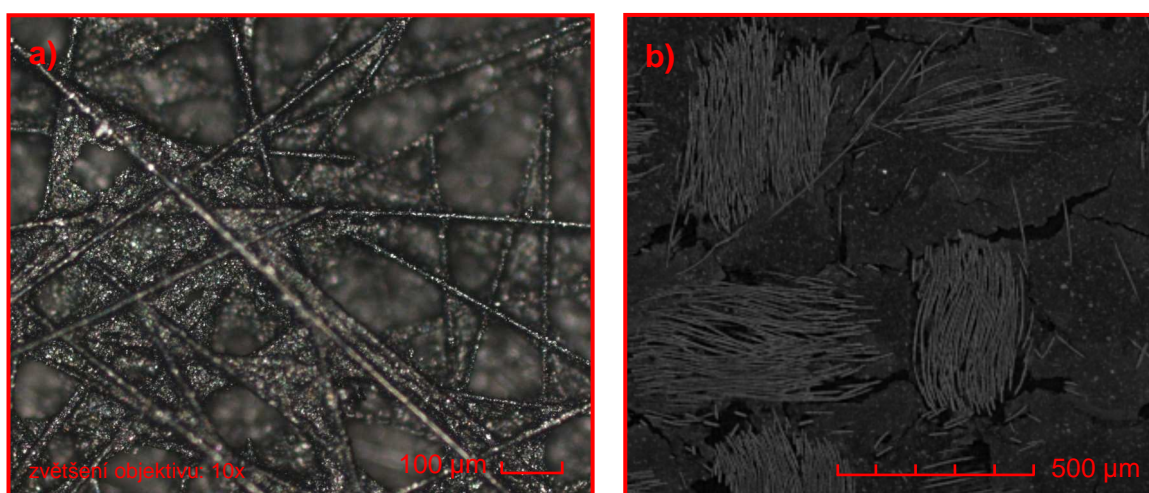
Kromě dosud uváděných výjimečných vlastností katalyzátorů je třeba zmínit i jejich náchylnost na přítomnost některých chemických látek v okolním prostředí. Platina jako katalyzátor je velmi náchylná na přítomnost oxidu uhelnatého (CO), který patří mezi katalytické jedy. Náchylnost je u PEM palivových článků významná díky relativně nízké provozní teplotě. Dále je Pt náchylná na přítomnost oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>), který se může do

palivového článku dostat především s vodíkem připraveným reformingem. Po přivedení určitého množství CO se stane katalyzátor na bázi Pt povrchově neaktivní.[5] Ztráta výkonu související s přítomností CO<sub>2</sub> v řádech procent je menší než ztráta výkonu způsobená přítomností CO v řádech ppm. Konkrétně závisí snížení výkonu na použitém katalyzátoru (Pt, PtRu, PtMo). Přítomnost CO na anodě omezuje průběh oxidace vodíku (HOR). Pro lepší představu lze uvést, že při přítomnosti 1 % CO ve směsi přiváděného paliva (H<sub>2</sub>) dojde při teplotě 25 °C k zablokování cca 98 % aktivní plochy katalyzátoru v podobě platinových částic. Na výkon palivového článku může mít vliv již 10 ppm CO v palivu.[29]

V souvislosti s rozdílnou odolností jednotlivých katalyzátorů především vůči CO a CO<sub>2</sub> jsou v některých případech používány dvouvrstvé katalytické vrstvy. V literatuře [29] je uveden příklad katalytické dvojvrstvy tvořené vnější vrstvou s katalyzátorem PtMo (odolnější vůči CO) a vnitřní vrstvou umístěnou blíže k polymerní membráně PtRu (odolnější vůči CO<sub>2</sub>).

### 2.3 Difuzní vrstvy

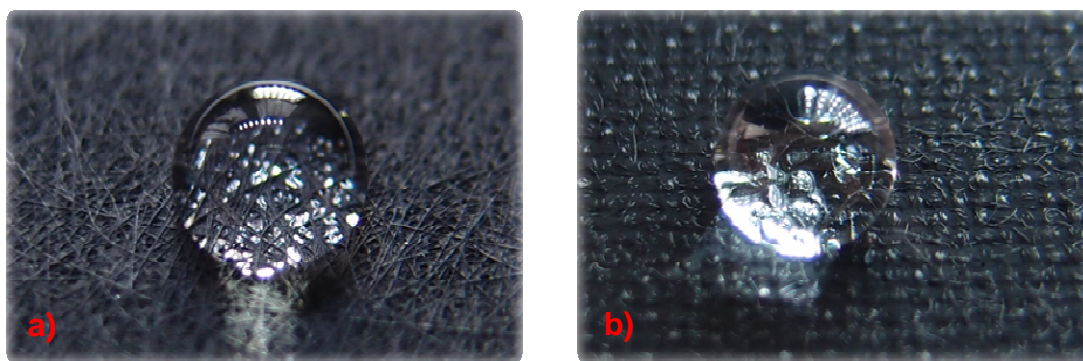
Podle anglického názvu *Gas Diffusion Layers* se v doslovném překladu jedná o plynově difuzní vrstvy. V této práci je však používán zkrácený název difuzní vrstvy. Uhlíkové materiály využívané pro realizaci difuzních vrstev v palivových článcích jsou tvořeny uhlíkovými vlákny o průměru řádově v jednotkách mikrometrů. Použitá vlákna jsou standardně vyráběna z polyakrylonitrilové suroviny. O uhlíkových vláknech lze získat více informací z informačních zdrojů [36, 37].



**Obr. 10: Zobrazení povrchů uhlíkových materiálů.**

- a) mikroskopická fotografie uhlíkového papíru (mikroskop Olympus MX51, snímací kamera DP73),
- b) tomogram povrchové vrstvy uhlíkové tkaniny (Xradia MicroXCT).

Z hlediska provedení může být difuzní vrstva uhlíkovým papírem nebo tkaninou. Při výrobě uhlíkového papíru jsou vlákna kladena neuspořádaně, jak je patrné z Obr. 10a. Uhlíková tkanina je tvořena uspořádanými svazky vláken, které tvoří klasickou proplétanou strukturu tkaniny. Povrch uhlíkové tkaniny je znázorněn na Obr. 10b. Častěji se používají difuzní vrstvy tvořené uhlíkovým papírem, který je finančně dostupnější než uhlíková tkanina. Velmi rozšířeným je např. uhlíkový papír Toray. Pro zlepšení hydrofobnosti difuzních vrstev se do uhlíkových materiálů může přidávat určité množství teflonu. Především pro zlepšení transportu reaktantu a vody mezi bipolárními deskami a katalytickými vrstvami se v některých případech začleňuje ještě mikroporézní vrstva (MLP – *Microporous Layer*). Tato vrstva se umísťuje mezi difuzní vrstvu a katalytickou vrstvu. Tloušťka této vrstvy s velmi malými póry je přibližně 5  $\mu\text{m}$  až 20  $\mu\text{m}$ . Mikroporézní vrstvy mohou být vyrobeny ze směsi uhlíkových částic, polymerního pojiva a teflonu (polytetrafluorethylenu).[4, 29]



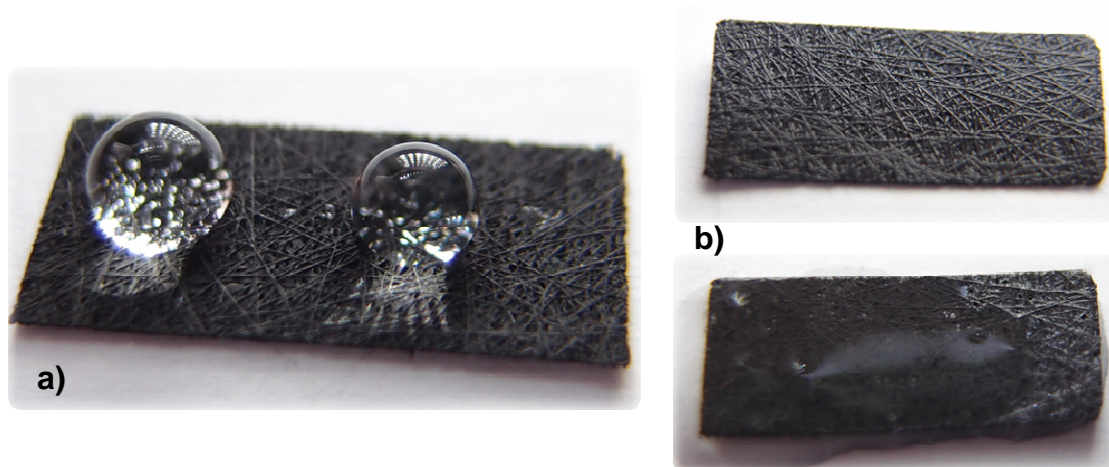
**Obr. 11: Fotografie hydrofobních povrchů uhlíkových materiálů.**

a) povrch uhlíkového papíru, b) povrch uhlíkové tkaniny.

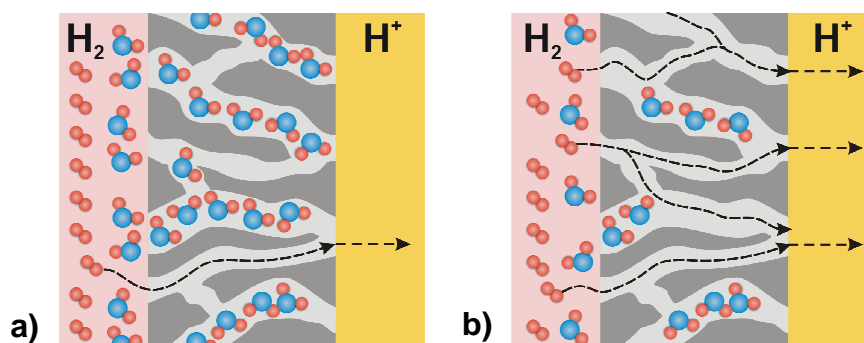
U uhlíkových materiálů používaných na výrobu difuzních vrstev je důležité jejich chování při kontaktu s kapalinou (vodou). Uhlíkové materiály se standardně chovají hydrofobně a jejich povrch je tak pro vodu nesmáčivý. Pokud se umístí na povrch uhlíkového materiálu kapka vody, tak je běžně zjištěn tupý kontaktní úhel smáčení (větší než  $90^\circ$ ).[14] Na Obr. 11 je uvedeno srovnání kontaktu vodní kapky s povrchem uhlíkového papíru a uhlíkové tkaniny.

Pro získání představy o skutečném chování vybraného materiálu určeného pro výrobu difuzní vrstvy byl proveden jednoduchý test hydrofobnosti. Test byl proveden s uhlíkovým papírem AvCarb P75. Tloušťka tohoto uhlíkového materiálu činí cca 230  $\mu\text{m}$ . [41] Test probíhal tak, že nejdříve byla na povrch uhlíkového materiálu umístěna kapka vody (viz Obr. 12a) a byla potvrzena vysoká úroveň hydrofobnosti. Následně byl vzorek uhlíkového

materiálu umístěn do improvizované tlakové nádoby, kterou byla velká injekční stříkačka s uzavíratelnou špičkou. Tato injekční stříkačka byla naplněna vodou a byl vložen vzorek. Injekční stříkačka byla uzavřena a na určitou dobu stlačena. Poté byl vzorek vyjmut a byla na něj opět aplikována kapka vody (viz Obr. 12b). V tomto případě však již došlo ke smáčení a dokonce k rozestření vodní kapky. Lze tedy říci, že po vystavení uhlíkového materiálu dlouhodobějšímu působení vody a zvýšenému tlaku, dochází k porušení hydrofobnosti (vliv mezifázových energií).[14] Názorně je vliv snížení hydrofobnosti difuzní vrstvy ukázán na Obr. 13. Na tomto obrázku představuje difuzní vrstva střední šedivou část s kanálky. Čárkované čáry vedou kanálky, které jsou v daném případě propustné pro reakční plyny ( $H_2$ ).



**Obr. 12: Počáteční a konečný stav testu hydrofobnosti uhlíkového papíru AvCarb P75.**  
a) počáteční stav – papír se chová hydrofobně, b) konečný stav – papír se chová spíše hydrofilně.



**Obr. 13: Vliv hydrofobnosti materiálu GDL na zásobování aktivní oblasti vodíkem.**  
a) GDL při nízké úrovni hydrofobnosti, b) GDL při vyšší úrovni hydrofobnosti.



### 3 Měření na laboratorních palivových článcích

Experimentální měření prováděná v rámci předkládané diplomové práce byla realizována s využitím dvou laboratorních systémů určených pro praktické studium PEM<sup>4</sup> palivových článků. Hlavními komponenty obou systémů je PEM palivový článek a elektrolyzér. Konkrétně se jedná o systém StaXX Exhibition 3050 [38] a systém obsahující palivový článek Premium 9011 [39]. Systém StaXX Exhibition 3050, palivový článek Premium 9011 I ostatní použité komponenty vyrábí společnost H-TEC (H-TEC EDUCATION GmbH [40]). Systém StaXX byl použit pro komplexní analýzu dějů probíhajících při provozu i odstávce palivového článku otevřené konstrukce (H<sub>2</sub>/vzduch). Na základě provedené analýzy je možné nastavit optimální provozní parametry (viz kapitola 3.10) a udržovat systém dlouhodobě provozuschopný. Systém s palivovým článkem Premium 9011 byl použit především pro hodnocení chování palivového článku při použití odlišného oxidačního činidla a při odlišné saturaci struktury MEA vodou (zavlhčení). Palivový článek Premium 1911 má uzavřenou konstrukci a umožňuje provoz v režimu H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> i v režimu H<sub>2</sub>/vzduch.

Systém StaXX se primárně skládá z pěti vzájemně propojených PEM palivových článků a kompaktního elektrolyzéry. Tyto základní prvky systému však nemohou fungovat bez podpůrných subsystémů. Podpůrný subsystém palivového článku zajišťuje především přívod paliva (vodíku) a udržování optimálního zavlhčení struktur MEA. Podpůrný subsystém elektrolyzéry slouží pro přivádění vody na vstupy elektrolyzéry a pro odvod vygenerovaných plynů a přebytečné a reakční vody. Výukový systém StaXX je konstruován tak, aby byl po připojení zdroje stejnosměrného napětí ke vstupním napájecím svorkám plně provozuschopný a nevyžadoval žádné další doplňkové komponenty. Jedinou provozní látkou, jejíž stav je potřeba sledovat, je destilovaná voda. Tato kapalina umožňuje provoz elektrolyzéry a zároveň slouží pro zajištění potřebného mikroklimatu v uzavřeném systému. Mikroklima se specifikuje především relativní vlhkostí a výrazně ovlivňuje průběh elektrochemických dějů v palivových článcích.

PEM palivové články použité v systému StaXX jsou konstruovány jako prostorově oddělené samostatně funkční bloky, které jsou sériově spojeny do výsledné sestavy. Každý funkční blok začleňuje dva PEM elementární palivové články. Každý elementární palivový článek je reprezentován primárně jednou strukturou MEA. V každé struktuře MEA tvoří

---

<sup>4</sup> Zkratka PEM je v rámci celé kapitoly 3 použita ve významu polymerní protonově výměnné membrány.

prostřední vrstvu polymerní membrána. V následujícím textu lze tedy označovat samostatně funkční bloky laboratorního systému StaXX jako dvou-membránové PEM palivové články. Stejného označení dle počtu polymerních membrán je využito i u dalších zmiňovaných palivových článků a elektrolyzérů.

Uspořádání, kdy tvoří výslednou sestavu prostorově oddělené bloky elementárních článků, není v komerční energetické praxi běžně využíváno. Pro výukovou a experimentální praxi je však toto uspořádání výhodné. Umožňuje totiž připojení spotřebiče nejen k výsledné sestavě, ale také ke konkrétnímu dvou-membránovému bloku, nebo i jen k elementárnímu PEM článku. Při měřeních byla využita možnost měřit výstupní parametry výsledné sestavy a samostatných dvou-membránových bloků. Výstupní parametry palivových článků představuje elektrické napětí a proud. Jako spotřebič byla při níže uváděných měřeních použita zátěž s odporovým charakterem reprezentovaná analogovou odporovou dekádou (ohmická zátěž). Kromě měření elektrického napětí a proudu byly u systému StaXX měřeny i další veličiny. Bylo provedeno měření vývoje tlaku vodíku v uzavřeném systému při odlišných provozních stavech. Vývoj tlaku byl sledován v závislosti na příkonu elektrolyzérů a v závislosti na velikosti připojené ohmické zátěže. Dále bylo snímáno teplotní pole sestavy palivových článků a elektrolyzérů a hodnocen vliv teploty okolí. V neposlední řadě byla realizována měření  $pH$  a elektrické vodivosti použité destilované vody.

Vzhledem ke zmíněnému speciálnímu uspořádání sestavy palivových článků nelze závěry vyvozené z měření na laboratorním výukovém systému StaXX plně ztotožnit s poznatky získanými při měření průmyslových PEM palivových článků. Průmyslové články využívají těsného spojení všech elementárních PEM článků [3], které má za následek výraznější vzájemné ovlivňování elementárních článků. Dochází např. k vytváření odlišného teplotního pole a je třeba uvažovat komplikovanější distribuci vodíku. Je třeba si také uvědomit, že využívané laboratorní palivové články mají v porovnání s průmyslovými palivovými články (neuvažovány speciální miniaturní články) velmi nízký výkon. Řádově se výkon pohybuje v desetinách wattu. Z uvedených informací vyplývá, že využitý systém StaXX je sice pro možnost vytvoření uceleného přehledu o klíčových principech velmi dobře zvolen, ale výsledky měření nelze hodnotit primárně na základě absolutních hodnot měřených veličin. Za nejdůležitější lze považovat především získané trendy vývoje měřených veličin.

Druhý využívaný laboratorní systém s palivovým článkem Premium 1911 má jednodušší konstrukci než systém StaXX. Palivový článek Premium 1911 je tvořen pouze jednou strukturou MEA a představuje tak základní provedení palivového článku. Obdobné provedení

má i použitý elektrolyzér, který se od palivového článku liší pouze velikostí plochy, na které probíhají elektrochemické reakce. Při měření s FC Premium 1911 bylo kromě příkonu elektrolyzéro a parametrů prostředí zaznamenáváno jen elektrické napětí a proud.

Na výsledky měření obou systémů má vliv aktuální stav funkčnosti palivových článků (saturace membrán vodou, doba nepřetržitého provozu), příkon elektrolyzéro, realizace měřicího obvodu, charakter připojeného spotřebiče, celkové mikroklima v systému a v minimální míře i parametry okolního prostředí. Téměř každé měření probíhalo při odlišné vlhkosti a teplotě okolí. Mezi měřeními v letním a zimním období dochází ke kolísání teploty maximálně o 5 °C a difference relativní vlhkosti činí až 20 %. Mírně se mění i atmosférický tlak. Větší vliv má okolní prostředí na sestavu palivových článků v systému StaXX, protože se jedná o články s otevřenou konstrukcí. Na základě naměřených hodnot elektrického napětí a proudu však nelze jednoznačně vliv okolí na provoz palivových článků prokázat, a proto je v následujících úvahách zanedbán. Pro úplnost jsou však parametry okolí uváděny u všech měření. Pro dosažení maximální vypovídací hodnoty výsledků je vždy uveden co nejpřesnější postup realizace měření a jsou specifikovány použité měřicí přístroje.

### 3.1 Provedení laboratorních systémů

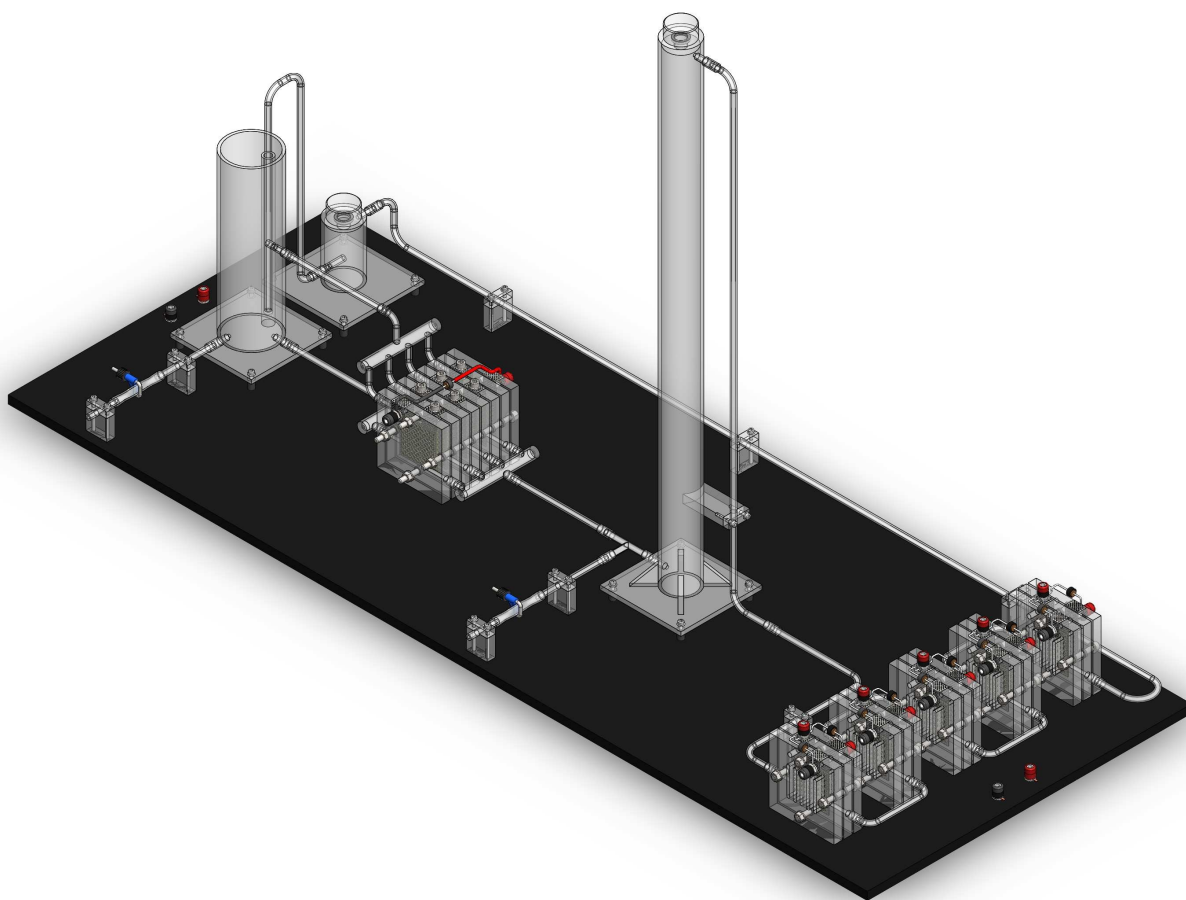
Laboratorní systém StaXX i komponenty pro systém s palivovým článkem Premium 1911 jsou vyráběny stejným výrobcem a jedná se o produkty ze stejné modelové řady. Jedná se tedy o systémy, pro jejichž sestavení jsou použity komponenty vyrobené z velmi podobných základních dílů. Tyto základní díly jsou u obou systémů vyrobeny ze shodných materiálů. Oba systémy lze označit za modulární a je tedy možné provést výměnu palivového článku, elektrolyzéro i ostatních komponentů. Systém StaXX je při laboratorních měřeních využíván v podobě, v jaké byl zakoupen a před několika lety sestaven v laboratoři.

Druhý zmiňovaný systém je sestaven ze samostatně dodávaného PEM palivového článku Premium 1911 a ze samostatné sestavy s označením Premium 1910. Sestavu Premium 1910 tvoří elektrolyzér a podpůrný subsystém. Účelem podpůrného subsystému je distribuce vody a odvod vygenerovaných plynů na vstupy palivového článku. Tato sestava je modifikována výměnou standardního elektrolyzéro za elektrolyzér ze systému Premium XL 1800.[42] Tento elektrolyzér je vhodnější vzhledem k větší aktivní ploše. Systém StaXX je dlouhodobě provozován a lze předpokládat výraznější degradaci struktur MEA. FC Premium 1911 dosud nebyl téměř vůbec požit, ale byl zakoupen stejně jako systém StaXX již před několika lety.



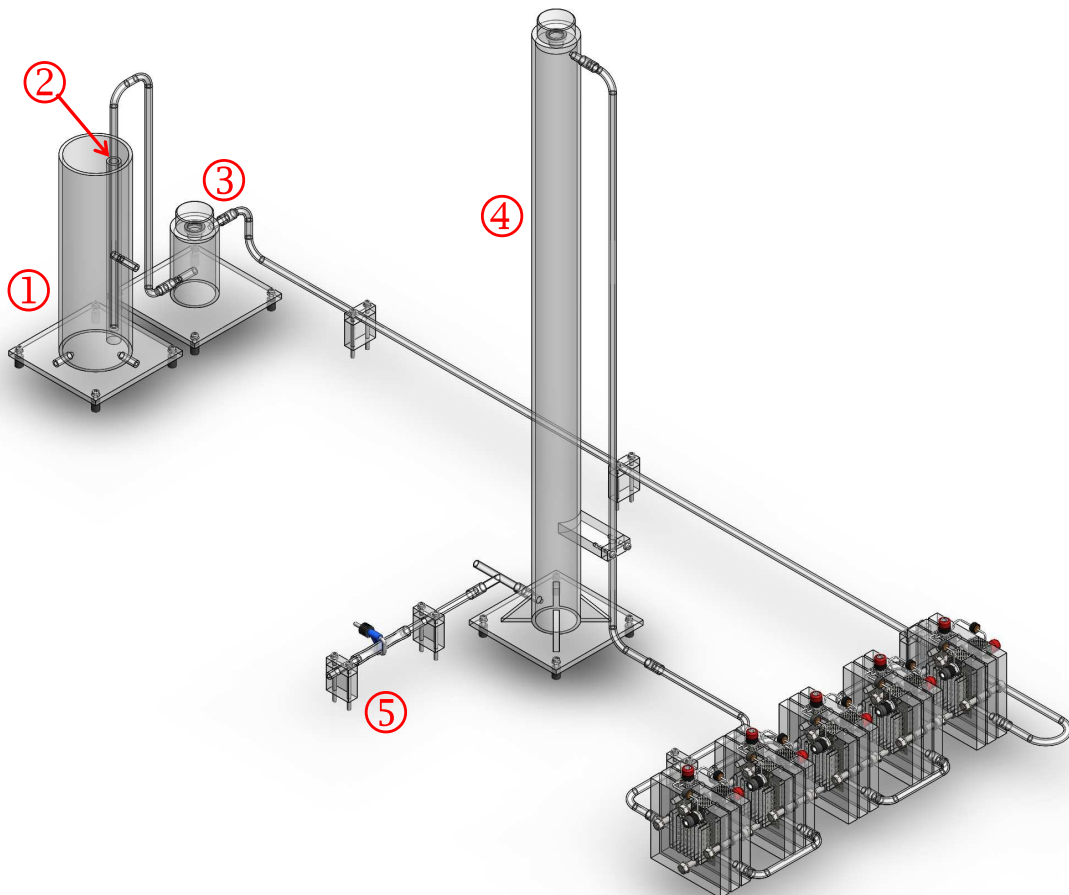
### 3.1.1 Podrobný popis konstrukce systému StaXX

Z hlediska měření je nejdůležitější součástí popisovaného laboratorního systému sestava PEM palivových článků. Jedná se, jak již bylo uvedeno, o pěti sériově propojených dvou-membránových PEM palivových článků. Palivové články plní funkci elektrochemického zdroje. V rámci systému je neméně důležitý sedmi-membránový elektrolyzátor, který slouží jako generátor vodíku a v tomto případě tedy jako zdroj paliva pro palivové články. Propojením pouze těchto dvou zařízení by však nebylo možné vytvořit funkční systém a je třeba do systému implementovat několik komponentů, které umožní optimální provoz elektrolyzátoru a palivových článků. Tyto komponenty lze rozdělit do dvou subsystémů, kdy jeden je možné označit jako podpůrný subsystém elektrolyzátoru a druhý jako podpůrný subsystém palivového článku. Všechny níže popisované hlavní komponenty podpůrných subsystémů jsou vyrobeny z transparentního (průhledného) polymerního materiálu, což je pro studijní účely velmi výhodné. Pouze některé vedlejší komponenty podpůrných systému (např. svorky u výpustí či šroubové spoje s podložkami) jsou vyrobeny z netransparentní polymerní hmoty nebo kovu. Kompletní systém StaXX Exhibition 3059 názorně ukazuje Obr. 14.



Obr. 14: Model kompletního systému StaXX Exhibition 3050 v izometrickém zobrazení.

Podpůrný subsystém elektrolyzáru je tvořen otevřeným zásobníkem vody, propojovacími trubičkami a výpustí. Funkcí tohoto subsystému je přivedení vody na vstupy elektrolyzáru a zajištění odvodu produktů rozkladné reakce (elektrolýzy) probíhající v elektrolyzáru. Elektrolyzáru má ve své spodní části celkem čtyři přívody vody, které jsou sloučeny do jediného, a ten je přívodní trubičkou spojen s otevřeným zásobníkem. V horní části elektrolyzáru jsou na straně přívodů vody umístěny vývody kyslíku. V rámci tohoto systému se kyslík nevyužívá a je odváděn do otevřeného zásobníku vody, kde volně probublává vodním sloupcem o výšce několika centimetrů a následně reaguje s okolní atmosférou. V horní části protilehlé stěny těla elektrolyzáru se opět čtyřmi následně spojenými vývody odvádí vygenerovaný vodík, který vstupuje do podpůrného subsystému palivového článku. Výpust' slouží k odvedení vody z otevřeného zásobníku při čištění a pravidelné výměně znečištěné vody. (Znečištění vody je definováno v kapitole 3.8.) Výpust' je realizována trubičkou připojenou k otevřenému zásobníku v jeho dolní části. Tato trubička je přerušena pružným elementem, který je otevírán a uzavírán šroubovou svorkou. Pro vypouštění vody není potřeba provádět jakoukoliv demontáž systému.



**Obr. 15: Model sestavy palivových článků s podpůrným subsystémem v izometrickém zobrazení.**  
1) otevřený zásobník, 2) regulátor tlaku, 3) vyrovnávací nádobka, 4) uzavřený zásobník - zvlhčovač, 5) výpust'.

Podpůrný subsystém palivového článku je rozsáhlejší a tvoří ho tři hlavní komponenty, propojovací trubičky a výpusť (viz Obr. 15). Na vstupu tohoto subsystému je umístěn vysoký uzavřený zásobník, který je téměř celý naplněn vodou. Zásobník je uzavřen závitovou zátkou s těsněním, čímž je zamezeno kontaktu vnitřního prostředí zásobníku s okolní atmosférou. Zátka je možné snadno vyšroubovat a doplnit do zásobníku vodu. Ve spodní části tohoto zásobníku se nachází přívod vodíku. Blízko dna uzavřeného zásobníku je také výpusť realizovaná shodně jako v podpůrném subsystému elektrolyzéro.

V části systému mezi elektrolyzérem a uzavřeným zásobníkem je tlak stále vyšší než tlak atmosférický. Celkový tlak je zde daný součtem tlaku atmosférického a tlaku hydrostatického, jehož hodnota je přímo úměrná výšce vodního sloupce v uzavřeném zásobníku. Tato výška je při standardním provozu větší než 0,5 m. Vodík přicházející do spodní části zásobníku a překonávající přetlak prostupuje (probublává) vodním sloupcem až k jeho hladině. První bubliny vygenerovaného vodíku dosáhnou vodní hladiny již po několika sekundách od zapnutí zdroje a začátku fungování elektrolyzéro. Vlivem probublávání vodíku se vodní hladina mírně zvýší a v optimálním případě se ustálí jen několik milimetrů pod vývodem vodíku ze zásobníku. Vodík tedy téměř okamžitě po překonání vodního sloupce vstupuje do trubičky spojující uzavřený zásobník s prvním dvou-membránovým palivovým článkem. Pro provoz PEM palivového článku a konkrétně pro správnou funkci protonově propustné membrány je potřeba zajistit dostatečnou vlhkost prostředí.

K dosažení potřebné vlhkosti výrazně přispívá právě uzavřený zásobník s vodou, který lze označovat také jako zvlhčovač. Společně se shluky pohybujících se molekul vodíku (viditelné bubliny v prostoru vyplněném vodou) jsou totiž ze zásobníku odváděny i molekuly vody. Vlhkost v systému se zvyšuje i samovolným odpařováním vody v uzavřeném systému. Žádoucí vysokou vlhkost v uzavřeném systému lze dokázat tvorbou kondenzovaných vodních kapek<sup>5</sup> na stěnách trubiček, které jsou přítomny i po několikadenní odstavce systému. Zvlhčený vodík po vstupu do prvního dvou-membránového palivového článku prochází středovým elementem, který představuje první stupeň přívodu vodíku ke struktuře MEA. Distribuce vodíku uvnitř konstrukce palivového článku je podrobněji popsána v následující kapitole 3.1.2. Vodík z prvního palivového článku vystupuje opět středovým elementem a spojovací trubičkou je přiváděn na vstup dalšího dvou-membránového článku. Na výstupu

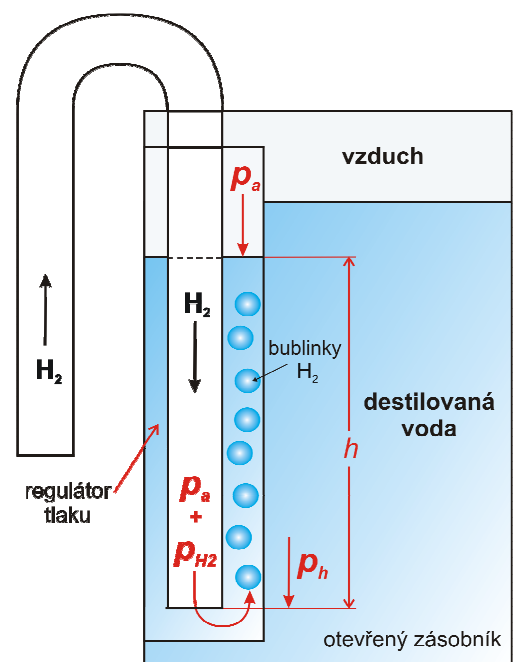
---

<sup>5</sup> Ke kondenzaci dochází při poklesu teploty prostředí (povrchu) pod teplotu rosného bodu, při které je dosažena 100% relativní vlhkost a začne docházet ke shlukování molekul vody ve vzduchu obsažených do větších viditelných celků (kapek). [43]

z posledního dvou-membránového palivového článku směruje přebytečný vodík do trubičky, která jej odvádí do zátkou uzavřené vyrovnávací nádoby. Společně s vodíkem odchází z palivových článků i reakční voda. Trubička odvádějící vodík z palivových článků ústí do vyrovnávací nádoby v její horní části. Vyrovnávací nádoba je částečně naplněna vodou, přičemž výška vodní hladiny se při standardním provozu ustálí těsně pod vývodem z nádoby. Tento vývod je umístěn přibližně v jedné třetině výšky nádoby. Na vývod z vyrovnávací nádoby je připojena trubička tvořící část posledního komponentu podpůrného podsystemu palivového článku.

Poslední komponent podpůrného subsystému palivového článku je umístěn uvnitř otevřeného zásobníku podpůrného subsystému elektrolyzérů. Jedná se o trubici, která je na spodní straně uzavřena a je přímo spojena s vnitřní stěnou otevřeného zásobníku. Do této trubice je až k samotnému dnu zavedena trubička vedoucí z vyrovnávací nádoby. Popsané zakončení subsystému palivového článku je uvedeno na Obr. 16. Při provozu systému prochází vodík trubičkou a prostupuje (probublává) vodním sloupcem v trubici. Hladina vody v trubici se ustálí v určité výšce dle rychlosti proudění<sup>6</sup> vodíku. Rychlost proudění vodíku v uzavřeném systému zjednodušené závisí na příkonu elektrolyzérů.

Přebytečná voda přeteče přes okraj trubice do otevřeného zásobníku. V závislosti na výšce hladiny v úzkém zásobníku se ustálí v určitém intervalu tlak vodíku v celém podpůrném subsystému palivového článku (od zvlhčovače až k výstupu do trubice v otevřeném zásobníku). Vzhledem k jeho funkci lze trubici označit jako regulátor tlaku vodíku. Pro dosažení vždy přibližně stejného tlaku v systému při daném příkonu elektrolyzérů je vhodné před každým spuštěním systému dolít do zásobníku vodu po okraj a nechat přebytečnou vodu samovolně přetéct.



Obr. 16: Zakončení uzavřeného systému distribuce vodíku.

<sup>6</sup> Pro zjednodušení je uvažováno jednorozměrné proudění. V tomto případě se částice plynu pohybují stejným směrem a pro popis rychlosti stačí znát pouze její velikost.[44] Více o proudění je uvedeno v Příloze G.

Při standardním provozu je v systému udržován přetlak. Pokud je však zastaveno generování vodíku elektrolyzérem (vypnut zdroj napětí), tak dochází a postupnému poklesu tlaku v podpůrném subsystému palivového článku. Hodnoty měřeného diferenčního tlaku<sup>7</sup> po čase klesnou pod nulu a dojde tedy ke vzniku podtlaku. Vznikající podtlak vyvolá zpětné nasávání vody z regulátoru tlaku vodíku do vyrovnávací nádoby. Hladina vody ve vyrovnávací nádobě se zvýší až nad úroveň výstupu z této nádoby a systém se uzavře. Je tedy zajištěno, že téměř vždy<sup>8</sup> je z obou stran sestavy palivového článku zajištěno udržování vlhkosti v systému a zamezeno přístupu vzduchu do systému. Vývoj tlaku v systému a funkce regulátoru tlaku vodíku jsou podrobněji popsány v kapitole 3.6.

### 3.1.2 Konstrukční provedení palivového článku v systému StaXX

Jak již bylo výše uvedeno, tak v systému StaXX je použita sestava pěti dvou-membránových PEM palivových článků. Každý tento složený palivový článek slučuje dvojici elementárních palivových článků. Elementární palivový článek tvoří především struktura MEA a kovové sběrací elektrody. Použité struktury MEA mají čtvercový tvar a jsou vyrobeny tak, že protonově propustná polymerní membrána má větší plochu než katalytická a difuzní vrstva. Plocha katalytické vrstvy je 16 cm<sup>2</sup> a v ideálním případě ji lze považovat za aktivní plochu elementárního palivového článku PEM.[38] Sběrací elektrody slouží k propojení struktury MEA a výstupních svorek a umožňují tak po připojení spotřebiče vytvoření uzavřeného elektrického obvodu. Tyto elektrody jsou vyrobeny z kovové sítě s oky o rozměrech řádově v desetinách milimetru. Použitým materiálem je s pravděpodobně nerezová ocel s příměsí niklu a tloušťka sítě změřená mikrometrem činí 0,1 mm.

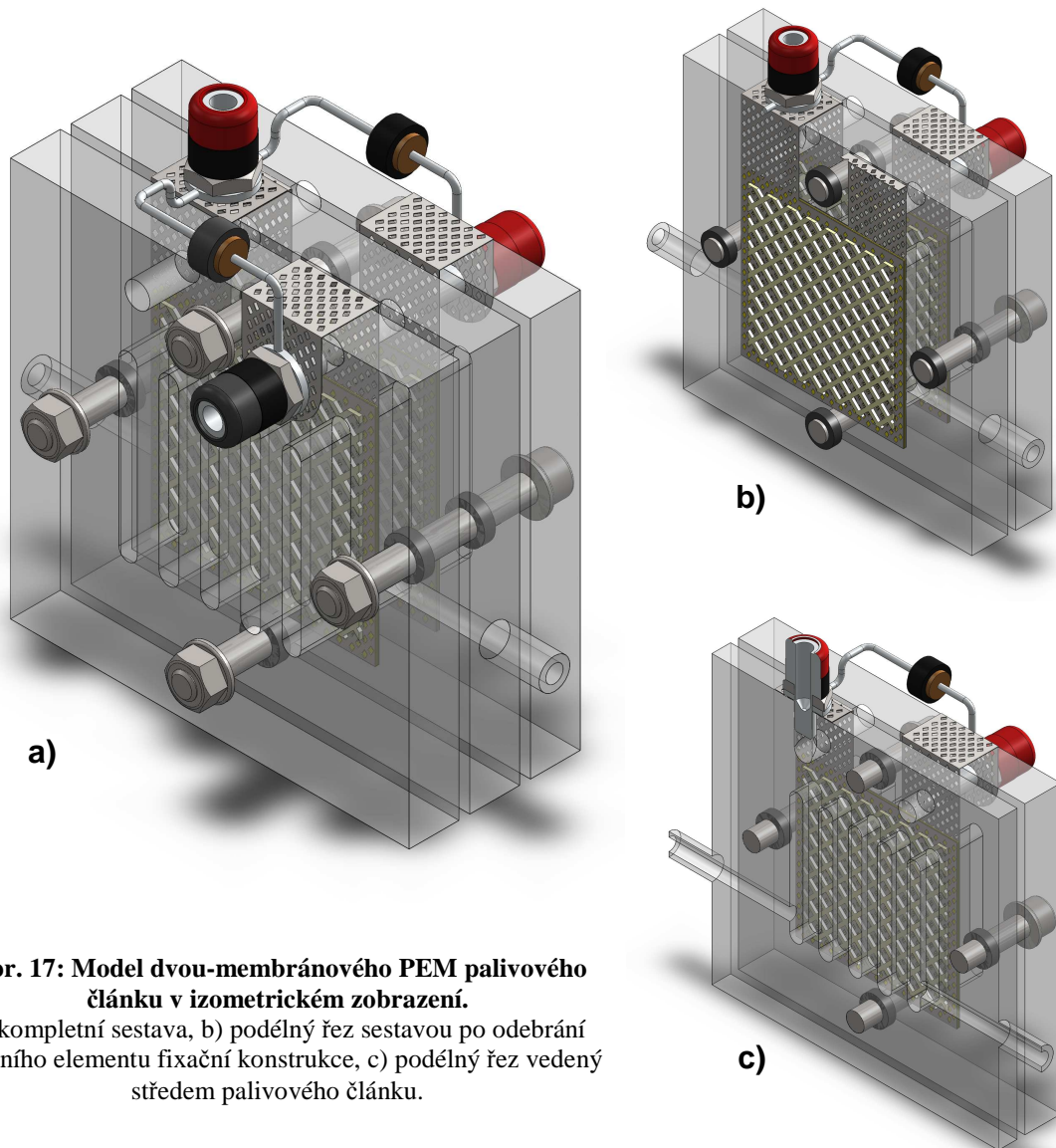
Pro zajištění funkčnosti složeného palivového článku je potřeba umístit elementární palivové články do fixační konstrukce a zajistit přívod paliva a oxidačního činidla. Použitá fixační konstrukce je tvořena stahovacími šrouby (svorníky) a elementy vyrobenými z transparentního polymerního materiálu. Na základě provedené analýzy složení materiálu pomocí infračervené spektroskopie se jedná o polymetylmetakrylát (PMMA), který patří do skupiny termoplastů [45, str. 168 – 172). Fixační konstrukce zajišťuje optimální stlačení všech dílů umístěných mezi plastovými elementy. Při optimálním stlačení by mělo být

---

<sup>7</sup> Diferenční nebo také rozdílový tlak je definován jako „rozdíl hodnot dvou současně působících tlaků“ [46]. Při prováděných měřeních je jedním tlakem tlak atmosférický a druhým tlakem celkový tlak v uzavřeném systému.

<sup>8</sup> Tento stav je zajištěn mimo případů velmi dlouhé odstavky nebo dlouhodobé odstavky při zvýšené teplotě a snížené relativní vlhkosti okolí, kdy s velkou pravděpodobností dojde k odpaření vody z koncových komponentů.

zajištěno rovnoměrné utažení jednotlivých stahovacích šroubů. Struktury MEA by navíc neměly být vystaveny příliš velkému tlaku. Špatné stažení konstrukce by mohlo např. vyvolat nežádoucí pnutí v polymerní membráně při změnách jejího zvlhčení. Jednoduchým prostředkem pro rovnoměrné stlačení pod potřebným tlakem jsou pryžové podložky o přesně dané tloušťce, které jsou umístěné mezi plastovými elementy.



**Obr. 17: Model dvou-membránového PEM palivového článku v izometrickém zobrazení.**

a) kompletní sestava, b) podélný řez sestavou po odebrání předního elementu fixační konstrukce, c) podélný řez vedený středem palivového článku.

Plastové elementy fixační konstrukce slouží zároveň také pro přívod potřebných plynů k aktivním částem (katalytické vrstvy a protonově propustné membrány) elementárních palivových článků. Prostřednictvím vertikálních průřezů v elementech je zajištěn první stupeň přívodu provozních plynů. Vnější plastové elementy zajišťují přívod vzduchu (oxidačního činidla) a středový díl slouží k distribuci vodíku. Druhý stupeň přívodu plynů umožňují plastové mřížky, které lze zároveň považovat za ochranné prvky zajišťující mezeru mezi

sběracími elektrodami a stahovací konstrukcí. Třetím stupněm přívodu plynů lze označit prostup plynů sběracími elektrodami. Následně již plyny vstupují do struktury MEA, kde probíhají reakce. Složené dvou-membránové palivové články systému StaXX jsou z hlediska přívodu oxidačního činidla konstruovány jako otevřené. Vzhledem k otevřené konstrukci může být bez dodatečné úpravy systému oxidačním činidlem pouze vzduch okolního prostředí. Zároveň však nelze bez složitých úprav ovlivnit vlhkost a tlak tohoto vzduchu.

Správná funkčnost PEM palivového článku je zajištěna v případě, že nedochází k průniku oxidačního činidla na anodu, kde má být přítomen pouze vodík. Proto je potřeba zajistit co nejdokonalejší uzavření systému pro distribuci vodíku (prostoru anody). Slabým místem jsou u dvou-membránových FC mezery mezi vnějšími plastovými elementy fixační konstrukce a středovým dílem. Tyto mezery je potřeba utěsnit. Utěsnění mezer je zajištěno vrstvou tmelu vtačeného mezi plastové elementy při montáži článku. Ve středové části se kromě vodíku vyskytuje při zavlhčování membrán i voda a vrstva tmelu tedy brání i jejímu prosakování. Celkový pohled na dvou-membránový palivový článek v systému StaXX včetně částečného zobrazení vnitřní struktury uvádí Obr. 17.

V plastových elementech fixační konstrukce jsou zašroubovány jako výstupní svorky zdířky, jejichž vodivá středová část je spojena s páskovými vývody příslušných sběracích elektrod. Zdířky umožňují připojit spotřebič či měřicí přístroj jednoduše pomocí banánků. Výstupní svorky jsou propojeny polovodičovými usměrňovacími diodami [47] takovým způsobem, aby bylo zabráněno případnému zkratu. V nesprávně zapojeném elektrickém obvodu jsou diody orientovány v závěrném směru a obvodem protéká jen téměř zanedbatelný závěrný proud. Celý složený palivový článek je konstruován jako rozebíratelná sestava. Je třeba si ale uvědomit, že v případě rozebrání budou s velkou pravděpodobností porušeny stlačené struktury MEA a při opětovném složení by již palivový článek nefungoval dle očekávání.

### 3.1.3 Konstrukční provedení systému palivového článku Premium 1911

Systém s palivovým článkem Premium 1911 je konstrukčně velmi jednoduchý. Jak již bylo zmíněno v úvodu kapitoly 3.1, tak je systém tvořen třemi hlavními komponenty. Jedná se o jedno-membránový FC uzavřené konstrukce, jedno-membránový elektrolyzér a podpůrný subsystém pro rozvod provozních plynů a vody. Konstrukční provedení samotného PEM palivového článku je z hlediska použitých dílů velmi podobné jako u složených palivových článků v systému StaXX. Jsou použity obdobné struktury MEA, sběrací elektrody, plastové



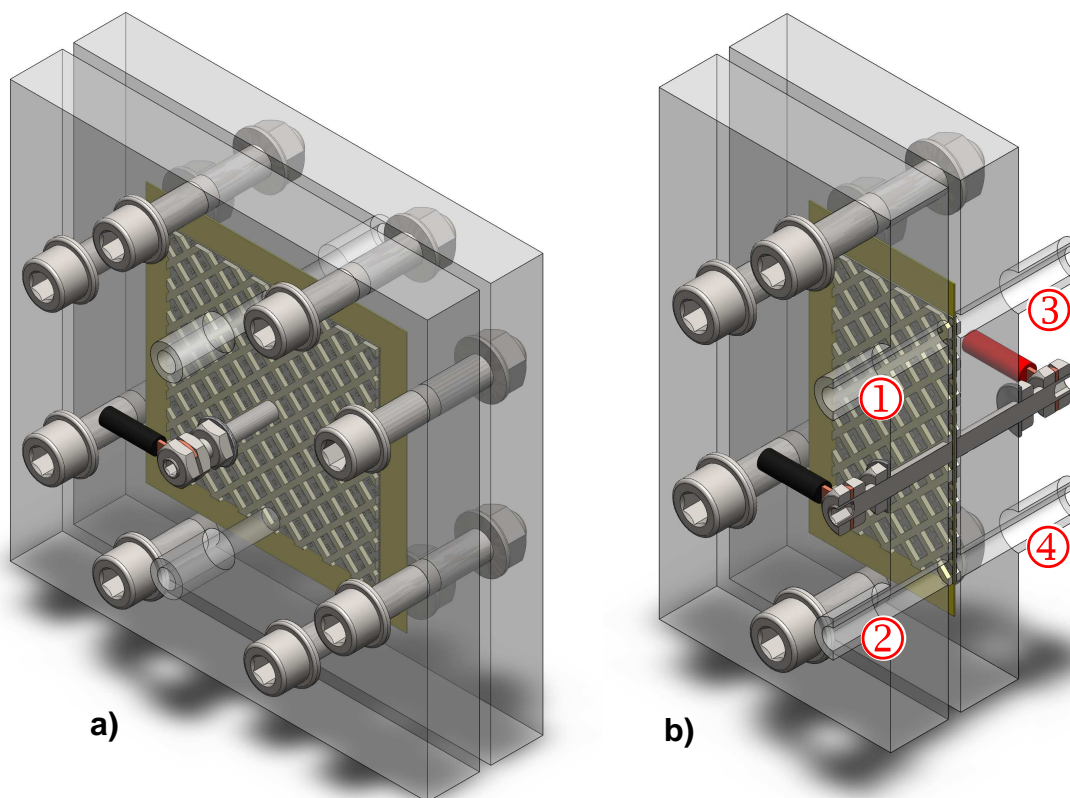
mřížky a těsnicí tmel. Fixační konstrukce je vyrobena ze shodných materiálů, ale je modifikována. Skládá se ze dvou plastových elementů a osmi stahovacích šroubových spojů. V plastových elementech jsou otvory po trubičce vstupu a výstupu plynu a otvory pro šrouby.

Odlišné od systému StaXX jsou vývody sběracích elektrod. Každý vývod je realizován kovovým trnem zašroubovaným ve středu plastového elementu fixační konstrukce. Trn se těsně dotýká sběrací elektrody. Největší odlišností palivového článku Premium 1911 od palivového článku systému StaXX je však absence průduchů pro vstup vzduchu v plastových elementech stahovací konstrukce. Průduchy jsou nahrazeny otvory pro připojení trubiček a konstrukce se označuje jako uzavřená.

Uzavřená konstrukce palivového článku umožňuje výrazně ovlivnit jeho chování přiváděným oxidačním činidlem. Ve výše popsaném systému StaXX je u všech elementárních palivových článků uzavřený pouze prostor anody, do kterého je nuceně přiváděn vodík. Palivový článkem Premium 1911 znázorněný na Obr. 18 má uzavřený i prostor katody, do kterého vstupuje oxidační činidlo. Palivový článek lze tedy z hlediska konstrukce přivodů provozních látek na obou stranách polymerní membrány označit za symetrický. Palivový článek Premium 1911 je symetrický i z hlediska použité struktury MEA, kterou tvoří shodné katalytické a difuzní vrstvy na straně anody a katody. Při uplatnění takovéto struktury MEA a uzavřené konstrukce palivového článku není jednoznačně odlišen vstup vodíku od vstupu oxidačního činidla.

Ve vytvořeném laboratorním systému lze odlišit vstup vodíku a oxidačního činidla dle připojení elektrolyzérů a realizace elektrického obvodu. Při popisu propojení komponentů systému se vychází od palivového článku. Podle základní teorie palivových článků je pro zajištění funkčnosti palivového článku potřeba přivádět do prostoru anody vodík a do prostoru katody oxidační činidlo (kyslík). Na základě podstaty redoxního děje (redoxních reakcí) dochází na anodě ke generování elektronů a na katodě k jejich spotřebě. Po připojení spotřebiče k palivovému článku dojde k uzavření vnějšího elektrického obvodu s pevně daným směrem toku elektronů. U palivového článku je ke sběrací elektrodě v prostoru anody připojena záporná svorka vnějšího elektrického obvodu. Sběrací elektroda v prostoru katody palivového článku je spojena s kladnou výstupní svorkou. Svorka (zdířka) s vodičem záporné polarity jsou vždy označeny černě a svorka s vodičem s kladnou polaritou vždy červeně. Na Obr. 18 je znázorněn popisovaný palivový článek, přičemž je uvedeno i barevné značení výstupních svorek.





**Obr. 18: Model palivového článku Premium 1911v izometrickém zobrazení.**

a) celkový pohled, b) poloviční řez;

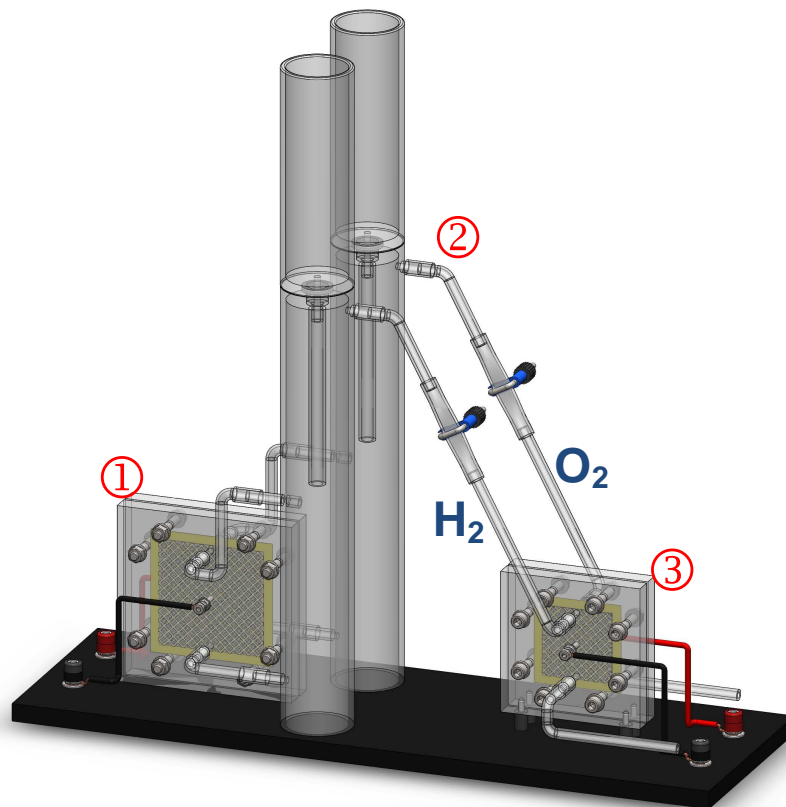
1) přívod vodíku, 2) odvod vodíku, 3) přívod kyslíku nebo vzduchu, 4) odvod kyslíku nebo vzduchu

Správné přivádění provozních plynů z elektrolyzéry do palivového článku je zajištěno správným připojením elektrolyzérů ke stejnosměrnému zdroji elektrické energie. Zapojení musí být takové, aby byl z elektrolyzéry do prostoru anody palivového článku přivádět vodík a do prostoru katody kyslík. V elektrolyzéry dochází k rozkladu molekul vody na vodík a kyslík. Vodík je odváděn na straně katody a kyslík na straně anody. Vstup vodíku do palivového článku je potřeba připojit k vývodu elektrolyzéry, který vystupuje z prostoru elektrody spojené se záporným pólem stejnosměrného zdroje. Graficky je popsán systém prezentován na Obr. 19.

Na Obr. 19 je navíc spojen vstup oxidačního činidla do palivového článku s výstupem kyslíku z elektrolyzéry (na straně elektrody připojené ke kladnému pólu zdroje). V tomto případě se jedná o standardní zapojení systému vodík/kyslík. Kyslík generovaný elektrolyzérem však není nutné využívat, stejně jako u systému StaXX. Některá měření na palivovém článku Premium 1911 byla tedy provedena s odpojeným přívodem kyslíku. Místo přívodu kyslíku lze připojit přívod vzduchu a zajistit i regulaci rychlosti proudění vzduchu. Poměrně jednoduchou úpravou zapojení je takto možné vytvořit systém vodík/vzduch. Bez ohledu na využívané oxidační činidlo má důležitou roli níže zmíněný podpůrný subsystem.

Mezi výstupy provozních plynů z elektrolyzérů a jejich vstupy do palivového článku se nachází podpůrný subsystém. Tento subsystém slučuje funkci podpůrného subsystému elektrolyzérů a palivového článku. Hlavními komponenty subsystému jsou dva zásobníky vody spojené s otevřenými nástavci. Do jednoho zásobníku ústí výstup vodíku z elektrolyzérů a do druhého ústí výstup kyslíku. Zásobníky jsou naplněny vodou a minimální množství vody se nachází i v otevřených kompenzačních nástavcích.

Po spuštění elektrolyzérů začnou generované plyny vytlačovat část vody ze zásobníků do otevřených nástavců. Horní část zásobníků, kde jsou umístěny vstupy do palivového článku, se vyplní plyny a vytvoří se zde minimální přetlak. Udržení dostatečného přetlaku plynů je důležité pro zajištění stability proudění plynů v systému. Stabilita systému by byla porušena vnikem vody do palivového článku při jeho provozu a vyprázdněním kompenzačních nástavců. Voda v nástavcích slouží jako určitá tlaková bariéra před vstupem vzduchu z okolí do uzavřeného systému. Přetlak se zajistí zavedením výstupů palivového článku do kádínek částečně naplněných vodou. (Kádinky nejsou součástí modelu na Obr. 19.) Při odpojení přívodu kyslíku k palivovému článku pro účely měření s přívodem vzduchu je potřeba vyšroubovat otevřený nástavec. Poté kyslík volně probublává vodním sloupcem v zásobníku obdobně jako v systému StaXX a nedojde ke změně funkčnosti elektrolyzérů.



**Obr. 19: Model systému s palivovým článkem Premium 1911 v dimetrickém zobrazení.**  
1) elektrolyzér, 2) systém pro rozvod provozních plynů a vody, 3) palivový článek

### 3.2 Elektrolyzátor jako zdroj vodíku pro palivové články

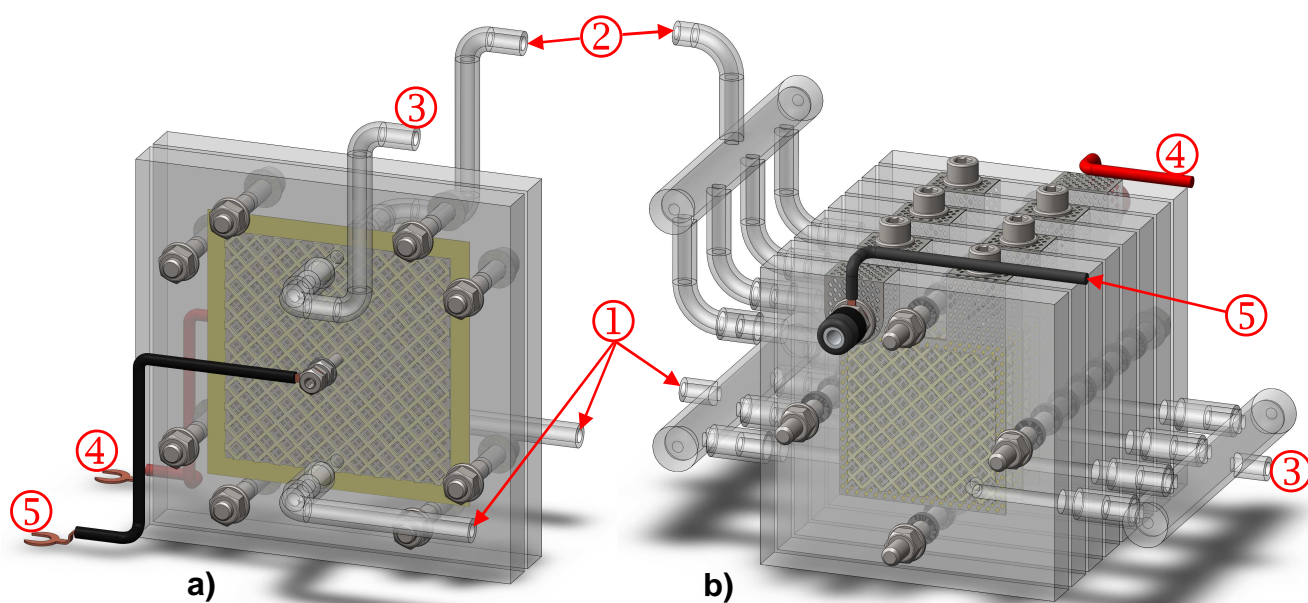
V obou popisovaných laboratorních systémech jsou začleněny elektrolyzéry, které využívají stejnou technologickou koncepci jako použité palivové články. Jedná se o elektrolyzéry s protonově výměnnou polymerní membránou (PEM elektrolyzátor). Rozdíl PEM elektrolyzátoru a PEM palivového článku je ve využití a zapojení. Palivový článek je zdrojem elektrické energie a pro svůj provoz potřebuje vodík a oxidační činidlo (kyslík, vzduch). Elektrolyzátor je spotřebičem elektrické energie a umožňuje rozkládat molekuly vody na molekuly vodíku a kyslíku. Vzhledem k tomu, že elektrochemické procesy v palivovém článku a v elektrolyzátoru probíhají odlišně, dochází k rozdílnému popisu elektrod. Obecně platí, že na anodě probíhají oxidační reakce a na katodě reakce redukční. Na rozdíl od charakteru probíhajících reakcí nelze anodě a katodě jednoznačně přiřadit polaritu. Pro určení polarity elektrod je potřeba definovat, zda je zařízení zdroj nebo spotřebič elektrické energie.

Elektrolyzátor jako spotřebič elektrické energie má anodu připojenou ke kladné vstupní svorce a katodu k záporné. U palivového článku, zdroje elektrické energie, je připojena kladná výstupní svorka ke katodě a záporná svorka k anodě. Tato inverze v zapojení je typická nejen pro palivový článek a elektrolyzátor, ale obecně pro zařízení umožňující reverzní přeměnu chemické energie na elektrickou. Často uváděným příkladem je vybíjení (kladná katoda) a nabíjení (záporná katoda) olověného akumulátoru.[48, 49] V případě elektrolyzátoru lze odlišit anodu od katody i v případě neznámé polarity výstupních svorek připojeného stejnosměrného zdroje. Odlišení anody a katody je možné povést na základě množství vygenerovaných plynů.

Podle teoretických předpokladů je za určitý čas vygenerován vždy dvojnásobný objem vodíku než kyslíku. Každá molekula vody se elektrolyzou rozkládá na dvě molekuly vodíku a jednu molekulu kyslíku. Molekuly vodíku i kyslíku jsou dvouatomové ( $H_2$  a  $O_2$ ). Za normálních atmosférických podmínek je dle Avogadrova zákona (viz Příloha G) molární objem vodíku a kyslíku stejný. Liší se však látkové množství a tedy i celkový objem. Na základě výpočtů uvedených např. v informačním zdroji [50] je poměr objemu vodíku a kyslíku roven převrácenému poměru počtu elektronů potřebných pro odštěpení molekuly daného plynu. Odštěpení molekuly kyslíku vyžaduje čtyři elektrony a odštěpení molekuly vodíku dva elektrony.[50, 51] Elektrolyzou získaný dvojnásobný objem vodíku oproti objemu kyslíku lze dokázat i s použitím laboratorního systému s palivovým článkem Premium 1911. V systému stačí pouze uzavřít svorky přívodů k palivovému článku a v zásobnících pozorovat

rozdíl objemu plynů vytlačujících vodu do otevřených nástavců. Názorně je rozdílný objem vodíku a kyslíku v zásobnících systému FC Premium 1911 znázorněn na Obr. 21a.

V laboratorním systému s palivovým článkem Premium 1911 je použit jednoduchý jedno-membránový elektrolyzátor, který graficky znázorněn Obr. 20a. Složitější provedení elektrolyzátoru lze ukázat na elektrolyzátoru v systému StaXX, který je na Obr. 20b. Základní díly, z kterých jsou elektrolyzátor sestaveny, jsou shodné nebo velmi podobné jako u výše popsaných palivových článků. Celkové konstrukční provedení elektrolyzátoru je v případě systému StaXX odlišné oproti provedení použitého palivového článku. Elektrolyzátor v systému s palivovým článkem Premium 1911 je konstrukčně shodný s palivovým článkem. V případě shodného uspořádání může PEM palivový článek při úpravě zapojení (viz výše) fungovat jako elektrolyzátor.



**Obr. 20: Modely použitých elektrolyzátorů se vstupy a výstupy v dimetrickém zobrazení.**

a) jedno-membránový elektrolyzátor, b) sedmi-membránový elektrolyzátor systému StaXX

1) vstupy vody, 2) výstupy kyslíku, 3) výstupy vodíku, 4) kladné svorky pro připojení elektrického zdroje, 5) záporné svorky pro připojení elektrického zdroje

PEM palivový článek doplněný o specifický podpůrný subsystem lze také provozovat přímo jako reverzní. V tomto případě je v systému sloučena funkce elektrolyzátoru a palivového článku do jednoho prvku. V daném okamžiku je tedy možné provozovat systém jako elektrolyzátor nebo jako palivový článek využívající plyny nashromážděné v zásobnících. Příklad takto realizovaného palivového článku je uveden v Příloze D.

### 3.2.1 Technická specifikace elektrolyzérů

Každý PEM elektrolyzér je charakterizován především na základě elektrického příkonu, parametrů provozní kapaliny a parametrů vystupujících (produkovaných) plynů. Při bližší specifikaci elektrolyzérů může být hodnoceno např. chlazení nebo možnosti propojení elektrolyzérů s dalšími zařízeními. Elektrický příkon udávaný v technické dokumentaci elektrolyzérů standardně reprezentuje maximální příkon, pro který je elektrolyzér konstruován (např. z hlediska odvodu tepla).[4]

Mezi parametry provozní kapaliny, kterou je u popisovaných PEM elektrolyzérů voda, patří primárně její kvalita [4]. Pojem kvalita má velmi široký význam. V daném kontextu ji lze označit za čistotu a pro účely popisované problematiky postačí čistotu vody charakterizovat pouze jedinou veličinou. Touto veličinou je měrná elektrická vodivost  $\gamma$ , někdy také označovaná jako konduktivita.[52] Elektrická vodivost kapalin je podrobněji vysvětlena v kapitole 3.8. Parametry vody vyžadované pro dlouhodobý provoz elektrolyzérů a dosažení výrobcem deklarované čistoty produkovaného vodíku mohou být specifikovány i přesněji. Čistotu vody pro laboratorní účely lze charakterizovat např. dle mezinárodního standardu ASTM D1193 [53, 54, 55]. Určení parametrů vody dle tohoto standardu se používá především v případě elektrolyzérů poskytujících vodík s vysokou čistotou. V technické specifikaci některých elektrolyzérů (např. podle [56]) je doporučeno používat vodu odpovídající ASTM 2. typu. Pro optimální provoz elektrolyzérů v laboratorních systémech využívaných při měření však není nutné věnovat čistotě vody takovou pozornost.

Jako doplňkovou veličinu lze uvádět teplotu vody. Při níže prováděných měřeních má voda v subsystému elektrolyzérů před zahájením elektrolýzy přibližně teplotu okolí. V průběhu měření je v systému s palivovým článkem Premium 1911 ohřívána maximálně o jednotky stupňů. V systému StaXX je ohřívání vody výraznější, ale i při dlouhodobém provozu nevzroste průměrná teplota vody v subsystému o více než o 10 °C. Většímu nárůstu teploty vody zabraňuje její neustálé ochlazování okolním prostředím. Ve vnitřním prostoru elektrolyzérů se však udržuje teplota výrazněji vyšší, což bude diskutováno v kapitole 3.7.

Při hodnocení elektrolyzérů z hlediska produkce plynů, kterými je vodík a kyslík, je důležitý především objemový průtok a tlak plynu na výstupu z elektrolyzérů. Primárně se uvádí parametry vodíku, který je často jediným dále využívaným plynem. Lze však využívat i kyslík a někdy se tedy v technické specifikaci elektrolyzérů udává i objemový průtok generovaného kyslíku [4]. Pokud jsou však udávány objemové průtoky vodíku a kyslíku při stejném tlaku a teplotě a plyny jsou považovány za ideální, tak je objemový průtok kyslíku

v podstatě nadbytečným údajem. V takovémto případě je totiž vždy poloviční než objemový průtok vodíku (viz kapitola 3.2). Vodík se standardně z elektrolyzéro odvádí při zvýšeném tlaku a přímo k dalšímu zařízení (palivový článek) nebo je jímán do tlakových lahví. V technické specifikaci elektrolyzéro se uvádí maximální přípustná hodnota tlaku vodíku, pod kterým je elektrolyzér schopen vodík generovat. Nejběžněji se tlak vodíku udává v pascálech. V technické dokumentaci k elektrolyzérům se lze také setkat také s fyzikální jednotkou bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ). Případně se používá i anglosaská jednotka PSI (*Pound-force per Square Inch*), pro kterou platí  $1 \text{ PSI} = 6894,76 \text{ Pa}$ . [57] Maximální tlak se standardně pohybuje v jednotkách až desítkách barů. [4, 58, 143] Kyslík může, pokud není dále využit, opouštět prostor elektrolyzéro při tlaku okolního prostředí. [144]

Především u průmyslových elektrolyzéro s vyšším elektrickým příkonem se uvádí čistota produkovaného vodíku. Čistota se běžně udává v procentech nebo číselným kódem (znakem jakosti [60]). Uváděná procentní hodnota značí objemový podíl vodíku v plynu produkovaném elektrolyzéro. Doplněk do 100 % je objemový podíl nečistot. U průmyslových elektrolyzéro se často vyskytuje čistota 99,99 % (číselný kód 4.0) nebo 99,999 % (číselný kód 5.0). Především u laboratorních elektrolyzéro určených pro produkci vodíku pro chemické analýzy je již běžná i čistota 99,9999 % (číselný kód 6.0). Procentní hodnota čistoty vodíku nemusí být zakončena pouze devítkou. Čistota může být např. i 99,9993 % (číselný kód 5.3). V technických specifikacích elektrolyzéro jsou však uváděné procentní hodnoty čistoty vodíku devítkou zakončeny nejčastěji. Mezi nečistoty se řadí např. molekuly  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ . Tyto nečistoty se kvantifikují nejčastěji v objemových ppm (*Parts per Milion*), přičemž platí  $\text{ppm obj.} = \text{ml} \cdot \text{m}^{-3}$  [59]. Standardně se udávají maximální přípustné hodnoty objemového podílu konkrétních nečistot při dané čistotě. Složení nečistot plynů se stejnou čistotou může být mírně odlišné (dle výroby). [4, 58 – 62]

Posledním uváděným, ale přesto velmi důležitým parametrem elektrolyzéro, je objemový průtok produkovaných plynů. Sleduje se a v technické specifikaci uvádí především objemový průtok vodíku. V souvislosti s využitím v palivovém článku lze brát vodík jako hlavní produkt elektrolýzy vody. Kyslík odváděný z elektrolyzéro se využívá jen v nižším procentu případů, ale v případě využití pro něj platí analogické teoretické poznatky jako pro vodík. Velikost objemového průtoku vodíku (a případně kyslíku) přiváděného do palivového článku může poměrně výrazně ovlivnit jeho funkčnost. Pokud je elektrolyzér umístěn přímo v systému s palivovým článkem a není použita žádná regulační jednotka pro rozvod vodíku, tak je objemový průtok vodíku závislý primárně na elektrickém příkonu a konstrukci

elektrolyzéro. Závislost objemového průtoku vodíku na příkonu elektrolyzérů v obou popisovaných laboratorních systémech je na základě měření hodnocena v kapitole 3.2.2. Pokud se plyny z elektrolyzéro plní zásobníky (tlakové lahve), tak není velikost objemového průtoku v návaznosti na další technologické systémy takto důležitá. Objemový průtok elektrolyzéro však udává rychlost plnění zásobníků.

Při plnění zásobníků jsou plyny odváděny z elektrolyzéro obvykle při výrazně vyšším tlaku, než je tlak atmosférický. V takovémto případě dochází na výstupech elektrolyzéro ke změně objemového průtoku plynů vůči objemovému průtoku při atmosférickém tlaku. Vliv na změnu objemového průtoku může mít i teplota. Aby bylo možné eliminovat chyby měření objemového průtoku způsobené distribucí plynů při rozdílných tlacích a teplotách, tak se zavádí normální objemový průtok. Lze se také setkat s označením objemový průtok při normálních (standardních) podmínkách. Rozbor významu využívání normálního objemového průtoku a jeho přepočítání na skutečný objemový průtok je uveden v Příloze G.

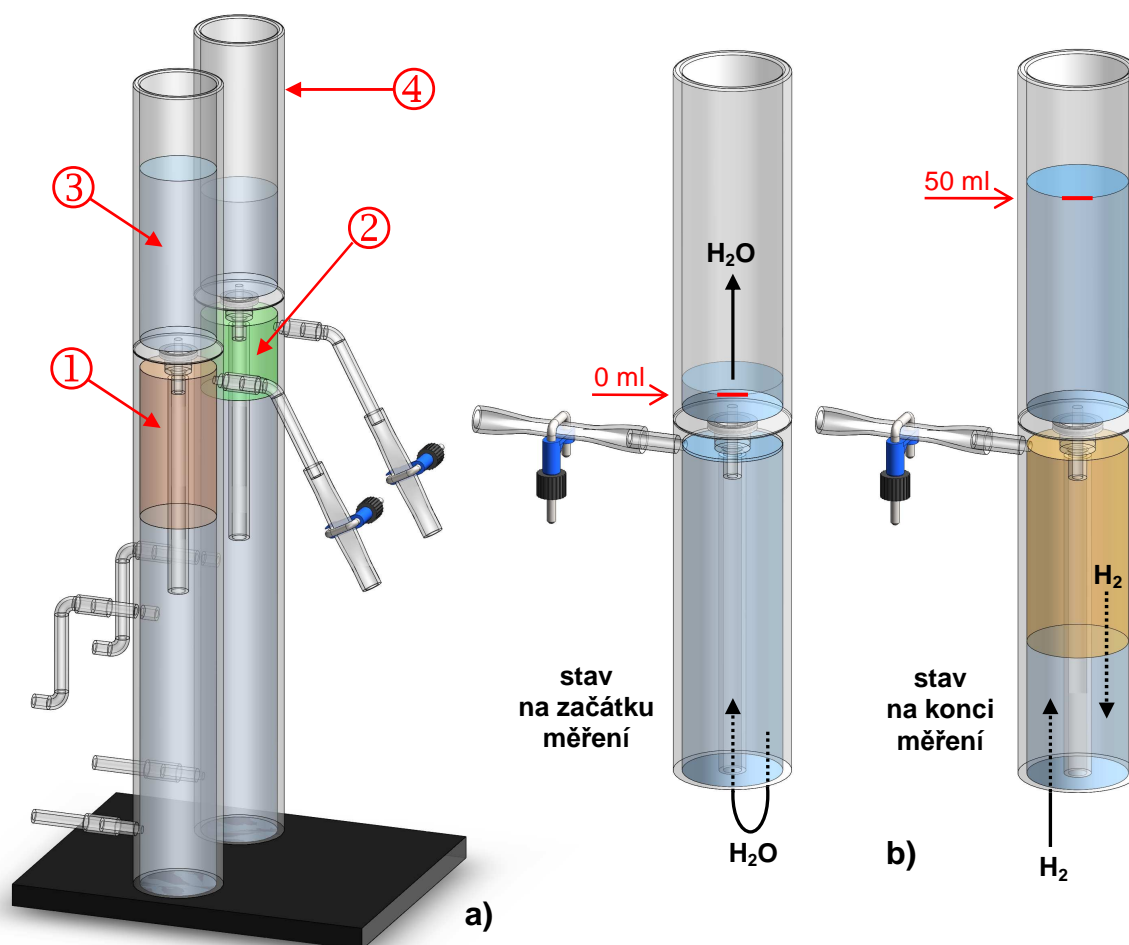
Palivové články často využívají provozních plynů přiváděných pod tlakem, který je jen mírně vyšší než tlak atmosférický. Větší rozdíl oproti atmosférickým podmínkám lze často zaznamenat u teploty přiváděných plynů. Teplota přiváděných plynů se u průmyslových palivových článků konstruovaných pro dosažení maximálního výkonu standardně pohybuje mezi 70 a 80 °C. V systému StaXX i v systému s palivovým článkem Premium 1911 mají však provozní plyny na vstupu do palivových článků přibližně teplotu okolí. V obou popisovaných laboratorních systémech nedochází k vytvoření výraznější tlakové ani teplotní difference mezi provozními plyny a okolní atmosférou. Konkrétně v systému Staxx se do prostorů katod elementárních palivových článků přivádí oxidační činidlo (vzduch), který tvoří přímo okolní atmosféru. Do prostorů anod vstupuje vodík pod tlakem navýšeným díky podpůrnému subsystému přibližně o  $10^3$  Pa (cca setina atmosférického tlaku). Rozdíl teploty vodíku v uzavřeném systému a teploty okolí je s využitou technikou neměřitelný.

Pokud je zanedbán rozdíl mezi normálními podmínkami a atmosférickými podmínkami v laboratoři, tak lze přibližně ztotožnit skutečný objemový průtok s normálním objemovým průtokem a hovořit pouze o objemovém průtoku (více viz Příloha G). Takovéto zjednodušení je použito při následujících měřeních objemového průtoku plynů generovaných elektrolyzéro v obou laboratorních systémech.



### 3.2.2 Charakteristiky využitých elektrolyzérů

Měření v této kapitole jsou zaměřena na stanovení objemového průtoku vodíku generovaného elektrolyzérem v systému StaXX a v systému s palivovým článkem Premium 1911. Objemový průtok vodíku se měří v závislosti na příkonu elektrolyzéru. Získané hodnoty jsou následně použity při hodnocení vlivu objemového průtoku paliva (vodíku) na výkon PEM palivových článků. Měření objemového průtoku bylo možné provést díky zásobníkům v podpurných subsystémech. Podpurný subsystém palivového článku Premium 1911 znázorňuje Obr. 21a. Modifikovaná část podpurného subsystému StaXX je na Obr. 21b.



**Obr. 21: Sestavy pro měření objemu vodíku v popisovaných systémech v izometrickém zobrazení.**

- podpurný subsystém FC Premium 1911 a elektrolyzérů upravený pro měření objemu vodíku,
  - pro měření objemu vodíku upravená horní část uzavřeného zásobníku v systému StaXX;
- 1) vodík, 2) kyslík, 3) destilovaná voda, 4) kompenzační nástavec.

V systému s palivovým článkem Premium 1911 nebylo nutné provádět pro potřeby měření téměř žádné konstrukční úpravy. Bylo pouze potřeba uzavřít svorky na přívozech vodíku a kyslíku k palivovému článku a vyznačit rysky hraničních objemů na kompenzačním (odměrném) nástavci. Prvním hraničním objemem je objem považovaný za nulový. Druhým



hraničním objemem je objem 50 ml, který je měřený od rysky nulového objemu. V systému StaXX bylo potřeba nahradit zátku zvlhčovače kompenzačním nastavcem s ryskami hraničních objemů. Zároveň bylo potřeba uzavřít vývod vodíku v horní části zvlhčovače. Při měření je zanedbán vliv malého nárůstu tlaku působícího na objem vodíku zadržného ve zvlhčovači. Nárůst tlaku způsobuje růst výšky vodního sloupce v kompenzačním nastavci.

Měření je vždy zahájeno zapnutím zdroje elektrické energie, na kterém je nastavena určitá hodnota elektrického napětí a proudu. Elektrolyzér začne generovat vodík, který vytlačuje vodu ze zásobníku do kompenzačního nastavce. Když dosáhne vodní hladina v kompenzačním nastavci rysky pro zdánlivě nulový objem, tak se spustí měření času. Měření času se ukončí v okamžiku, kdy vodní hladina dosáhne rysky pro objem 50 ml. Pro určité elektrické napětí a proud se zaznamená hodnota změřeného času. Měření času se pro dosažení vyšší přesnosti opakuje pro stejné elektrické napětí a proud ještě dvakrát. Ze tří časů změřených digitálními stopkami při stejném příkonu elektrolyzéro se vypočítá aritmetický průměr. Požadovaná hodnota napětí a proudu se nastavuje na stejnosměrném napájecím zdroji Motech LPS-304. Napětí a proud se odečítá přímo z LCD displeje zdroje.

V následujících tabulkách (Tab. 2 a 3) jsou zaznamenány hodnoty elektrického napětí, proudu, času a následně vypočítané hodnoty příkonu elektrolyzéro a objemového průtoku vodíku. Příkon elektrolyzéro  $P_p$  je dán součinem elektrického napětí  $U$  a proudu  $I$ . Objemový průtok je dle informačního zdroje [44] definován jako „*objem tekutiny  $\Delta V$ , který proteče určitou plochou (průtočným průřezem) za časový interval  $\Delta t$* “. Tekutinou může být kapalina, plyn nebo pára.[44] Doplnující informace o tekutinách jsou uvedeny v Příloze G. Popisovaným měřením je objemový průtok vodíku zjišťován nepřímou metodou. Vypočítaný objemový průtok  $Q_V$  představuje podíl konstantního objemu vody ( $V = 50 \text{ ml} = 50 \text{ cm}^3$ ) vytlačené do kompenzačního nastavce a času  $t_{(50)}$  potřebného pro vytlačení tohoto objemu vody. Dle teoretických předpokladů je uvažováno, že vypočítaný objemový průtok vody je shodný s objemovým průtokem vodíku. Objemový průtok je počítán ze vztahu (3.2) upraveného ze základního vztahu (3.1).

$$Q_V = \frac{\Delta V}{\Delta t}, \text{ kdy } [Q_V] = \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (3.1)$$

kde  $Q_V$  – objemový průtok,  $\Delta V$  – objem,  $\Delta t$  – časový interval.

$$Q_V = \frac{50}{t_{(50)}}, \text{ kdy } [Q_V] = \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}. \quad (3.2)$$

Názorně jsou výsledky měření zobrazeny v následujících grafech 7 a 8. Body, které reprezentují objemové průtoky při daných příkonech, lze poměrně přesně proložit regresní přímkou. Z grafů je tak patrné, že v intervalu využitých příkonů má u obou elektrolyzérů závislost objemového průtoku generovaného vodíku na příkonu přibližně lineární trend.

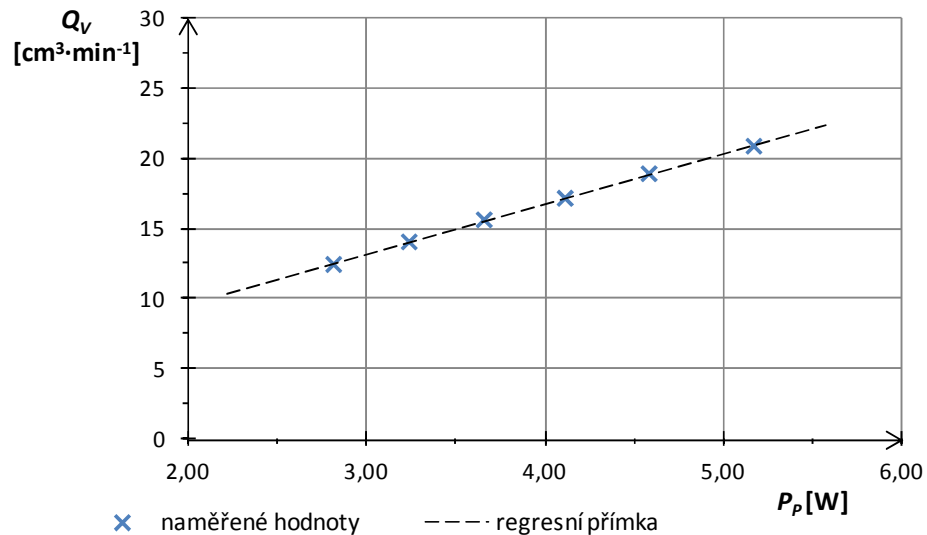
### Elektrolyzér v systému s palivovým článkem Prémium 1911

Elektrolyzér v sestavě s palivovým článkem Premium 1911 tvoří jediná struktura MEA čtvercového tvaru, jejíž plocha pokrytá katalytickou vrstvou a GDL je dle návodu k obsluze  $40 \text{ cm}^2$ . [42] Tato plocha odpovídá ploše přilehlých kovových elektrod. V návodu k obsluze je uvedeno, že při maximálním přípustném příkonu 10 W (2 V, 5 A) dosahuje objemový průtok vodíku hodnoty  $43 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . [42] Z důvodu prodloužení životnosti elektrolyzérů nebylo takového příkonu a tedy ani objemového průtoku dosaženo. Při přibližně polovičním příkonu byl však stanoven přibližně poloviční objemový příkon.

**Tab. 2: Hodnoty naměřené a vypočítané pro elektrolyzér v systému s FC Premium 1911.**

$U$ [V]	$I$ [A]	$P_P$ [W]	$t_{(50)}$ [s]	$t_{(50)}$ [min]	$Q_V$ [cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
1,76	1,60	2,82	241,80	4,03	12,41
1,80	1,80	3,24	214,00	3,57	14,02
1,83	2,00	3,66	192,45	3,21	15,59
1,87	2,20	4,11	175,20	2,92	17,12
1,91	2,40	4,58	159,00	2,65	18,87
1,97	2,625	5,17	143,95	2,40	20,84

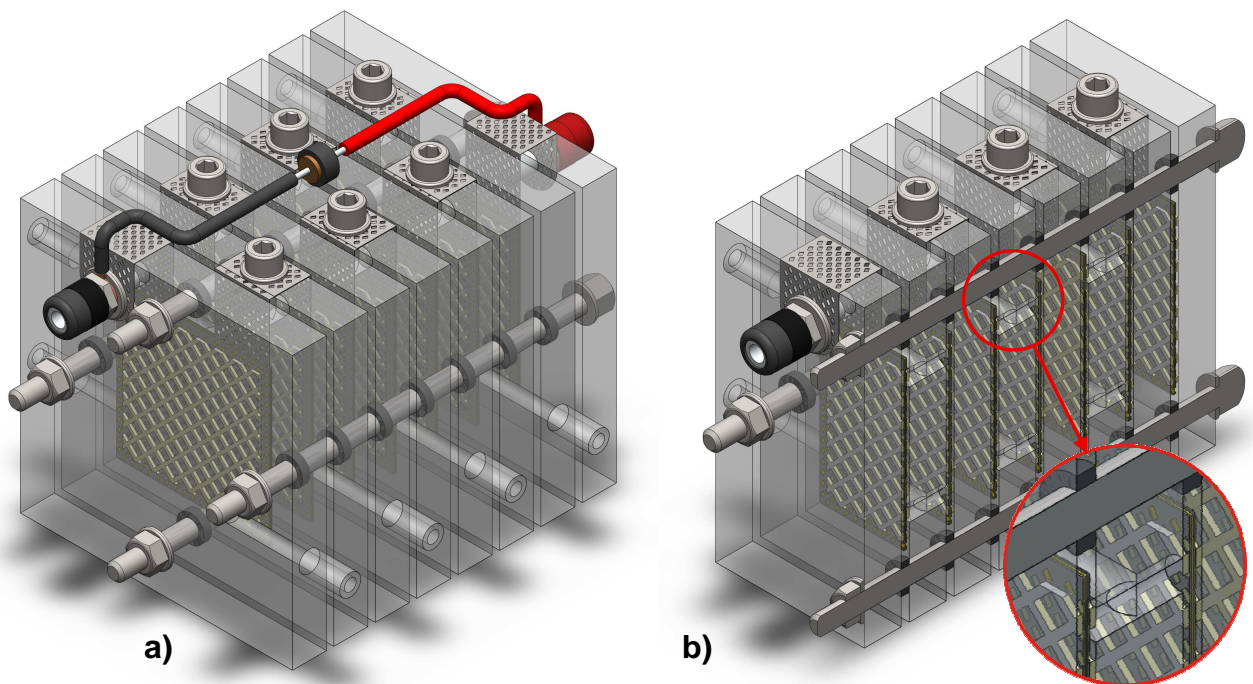
Podmínky okolí:  $T = 23,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $RH = 44,9 \text{ } \%$ ;  $p = 970,5 \text{ hPa}$ .



Graf 7: Závislost objemového průtoku vodíku na příkonu elektrolyzáru (Premium).

### Elektrolyzér v systému StaXX

Elektrolyzér v systému StaXX je již konstrukčně velmi podobný velkým průmyslovým elektrolyzérům. Kompaktní sestavu elektrolyzáru tvoří sedm struktur MEA čtvercového tvaru. Katalytické vrstvy a GDL pokrývají u použitých struktur MEA na anodické i katodické straně plochu  $16 \text{ cm}^2$ . [38] Shodnou plochu mají i přiložené kovové elektrody. Celková využívaná plocha elektrod jedné polarity je tedy  $112 \text{ cm}^2$ .



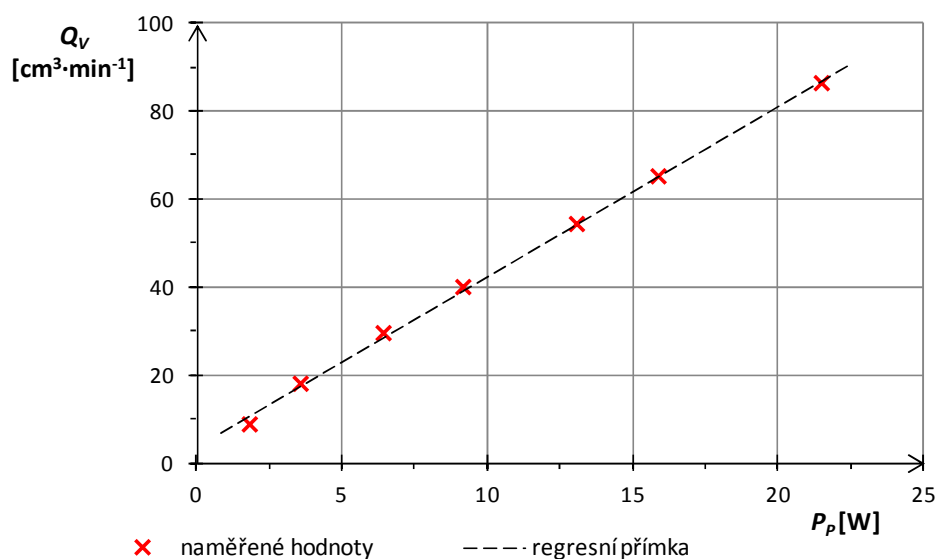
Obr. 22: Model sedmi-membránového PEM elektrolyzáru v izometrickém zobrazení.  
a) kompletní sestava, b) podélný řez vedený elektrolyzérům v rovině přívodů vody a vývodů kyslíku s detailem na vývod vodíku.

V technické specifikaci elektrolyzáru se uvádí, že při maximálním přípustném příkonu 50 W je objemový průtok generovaného vodíku  $230 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . [38] Opět z důvodu prodloužení životnosti nebyl takto velký příkon pro napájení elektrolyzáru využit. Maximálního dovoleného napětí 14 V bylo při měření dosaženo, ale nebyl dosažen maximální proud. Výstupní napětí zdroje naprázdno se pohybovalo v intervalu od 11 V do 14 V a bylo od hodnoty 11 V postupně zvyšováno s krokem 0,5 V. Po připojení napájecího zdroje k elektrolyzáru dochází k velmi malému poklesu napájecího napětí oproti napětí zdroje naprázdno. Při napětí nižším než 11 V již téměř neprobíhá rozklad vody a tedy ani generování vodíku. Pro lepší představu o vnitřní struktuře elektrolyzáru je ještě zařazen Obr. 22.

Tab. 3: Hodnoty naměřené a vypočítané pro elektrolyzáru v systému StaXX.

$U$ [V]	$I$ [A]	$P_p$ [W]	$t_{(50)}$ [s]	$t_{(50)}$ [min]	$Q_v$ [cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
10,96	0,169	1,85	342,80	5,71	8,75
11,47	0,314	3,60	166,90	2,78	17,97
11,97	0,539	6,45	101,73	1,70	29,49
12,47	0,737	9,19	75,10	1,25	39,95
12,96	1,010	13,09	55,27	0,92	54,28
13,47	1,180	15,89	46,07	0,77	65,12
13,97	1,540	21,51	34,82	0,58	86,25

Podmínky okolí:  $T = 21,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $RH = 38,1 \text{ \%}$ ;  $p = 967,8 \text{ hPa}$ .



Graf 8: Závislost objemového průtoku vodíku na příkonu elektrolyzáru (StaXX).

### 3.3 Rozbor využívaných měřicích přístrojů

Při měřeních prováděných v rámci této diplomové práce je použito poměrně velké množství měřicích přístrojů pro měření elektrických i neelektrických veličin. Všechny využívané měřicí přístroje jsou digitální a většina z nich umožňuje připojení k počítači. U některých přístrojů je této možnosti využito, ale větší část měřicích přístrojů je použita samostatně a hodnoty měřené veličiny jsou odečítány přímo z displeje přístroje. Připojení k počítači je konkrétně uplatněno u přístrojů pro měření elektrického napětí a proudu. V následujícím textu jsou uvedeny především základní informace o technickém provedení měřicích přístrojů. Jsou zmíněny měřicí rozsahy a u některých přístrojů jsou popsány měřicí snímače.

Problematika přesnosti (hodnocení chyb) měřicích přístrojů je zmíněna u všech přístrojů, u kterých byly potřebné informace zjistitelné. Standardně se pro digitální přístroje udává chyba z naměřené hodnoty (značena % rdg) a chyba z měřicího rozsahu (značena FS).[63] Chyba z měřicího rozsahu je u některých přístrojů dána pevnou hodnotou, procentuální hodnotou (% FS) nebo počtem digitů. Na základě návodů s technickými parametry lze uvést, že chyby (základní) všech měřicích přístrojů jsou v rámci měřicích rozsahů a rozlišení, které umožňují přístroje využít, dostatečně malé. Obecně lze říci, že základní chyby samotných měřicích přístrojů jsou ve většině případů převyšovány chybami vzniklými při realizaci měření, tedy chybami metody a pozorovatele. Největší přesnosti je dosahováno při měření elektrického napětí a proudu multimetry a měřicími kartami. Nižší přesnosti se dosahuje při standardním měření neelektrických veličin, kdy měření výrazněji ovlivňuje okolí a nedokonalé provedení měřicích aparatur.

Chyby měření (chyby metody a pozorovatele), které jsou specifické pro jednotlivá prováděná měření, jsou uvedeny níže přímo při popisu těchto měření. Jen pro názornost je uvedeno několik problémů souvisejících s měřeními již teď. Např. při měření tlaku vodíku v systému StaXX dochází při většině měření k výraznému kolísání a tedy i k rychlým změnám hodnot zobrazovaných na displeji měřicího přístroje. Při odečítání hodnot z displeje poté dochází k chybě způsobené pozorovatelem, která jednoznačně převyšuje chybu způsobenou měřicím přístrojem. Při měření parametrů okolní atmosféry (teplota a vlhkost) lze chyby měřicích přístrojů zanedbat vzhledem k proměnlivosti naměřených hodnot na základě prostorového umístění snímače.

Kromě případů, kdy může výsledky měření výrazně ovlivnit chyba pozorovatele (např. čtení hodnot obsluhou přístroje, umístění snímače) nebo chyba metody, se vyskytuje ještě jeden případ vzniku i výrazné chyby měření. Může dojít k nežádoucímu ovlivnění výsledků měření přídatnou chybou měřicího přístroje. V tomto případě dochází k nárůstu celkové chyby měřicího přístroje vůči chybě uvedené v technické dokumentaci (základní chyba měřicího přístroje). Tento nárůst chyby měřicího přístroje v některých případech nelze jednoznačně zjistit. Může být způsobený např. stárnutím snímače (elektrochemického) nebo mechanickým poškozením. U použitých přístrojů pro měření napětí a proudu byla alespoň přibližně ověřena jejich bezvadnost porovnáním změřených hodnot s hodnotami změřenými několika dalšími obdobnými přístroji. U přístrojů pro měření pH a elektrické vodivosti se provádí kalibrace s pomocí dostupných pufrů.

### 3.3.1 Přístrojové vybavení pro měření vlastností okolní atmosféry

Za vlastnosti okolní atmosféry (prostředí) je primárně považována teplota, relativní vlhkost a atmosférický tlak. Vzhledem k dostupné technice je možné průběžně sledovat i koncentraci kyslíku ve vzduchu (saturaci vzduchu kyslíkem). Teplota a atmosférický tlak jsou měřeny přístrojem Greisinger GTD 1100. Jedná se o přístroj slučující funkci teploměru, barometru (měří atmosférický tlak) a výškoměru. Měřené hodnoty se zobrazují na 4½ displeji. Pro měření atmosférického tlaku je v přístroji umístěn tenzometrický senzor absolutního tlaku [64], jehož princip je založen na změně elektrického odporu kovového elementu (měřicí pásky). Ke změně elektrického odporu elementu dochází jeho mechanickým roztážením (deformací) vlivem působení síly. Působící síla je úměrná atmosférickému tlaku v daném okamžiku. Více informací o měření tlaku tímto způsobem se lze dozvědět z [65 – 68]. Rozsah pro měření teploty je od -10 °C do 50 °C s rozlišením 0,1 °C a s přesností  $\pm 1 \% \text{ FS} \pm 1 \text{ digit}$ . Atmosférický tlak lze měřit v intervalu od 300 mbar do 1100 mbar (1 mbar = 100 Pa) s rozlišením 0,1 mbar. Přesnost  $\pm 1,5 \text{ mbar} \pm 1 \text{ digit}$  je definována pro interval 750 mbar až 1100 mbar při teplotě 25 °C. Další informace o přístroji Greisinger GTD 1100 lze zjistit z informačních zdrojů [64, 69].

Vlhkost se měří pomocí přístroje Comet S3121, který je vybaven externí sondou a třímístným displejem. Přístroj Comet umožňuje měřit relativní vlhkost v plném rozsahu (od 0 % do 100 %) a má rozlišení 0,1 %. V návodu k použití pro přístroj Comet je deklarována přesnost  $\pm 2,5 \%$  (v rozsahu 5 až 95 % při teplotě 23 °C).[70]

Pro měření koncentrace kyslíku ve vzduchu je určen přístroj Greisinger GMH 3691 GL (analyzátor plynu), který umožňuje měřit koncentraci kyslíku v rozsahu od 0 % do 100 % s přesností  $\pm 0,1$  %  $O_2 \pm 1$  digit.[71] Přístroj pro měření koncentrace kyslíku se také označuje jako oxymetr. K přístroji GMH 3691 je připojena měřicí sonda GGO 370, v které je umístěn vyměnitelný chemický senzor. Použitý chemický senzor má označení GOEL 370 a jedná se o elektrochemický senzor s alkalickým elektrolytem. Podrobné informace o senzoru GOEL 370 lze získat z návodu k použití [72]. Senzor je založen na principu měření parciálního tlaku kyslíku.[73] Koncentrace kyslíku se následně stanoví na základě parciálního tlaku. Elektrochemické senzory se obecně dělí na ampérmetrické, galvanometrické a elektrochemické senzory s pevným elektrolytem (Solid-state senzory).[75, 76] Ampérmetrické senzory jsou standardně vybaveny třemi vývody a galvanometrické senzory (fungující na principu galvanického článku) mají běžně jen dva vývody.[77] Použitý senzor má dva vývody a funguje tedy jako galvanický článek. Generované napětí se pohybuje v intervalu od 7 mV do 13 mV.[72] Více informací o chemických senzorech lze nalézt např. v literatuře [74]. (V bakalářské práci [78] je uveden podrobný popis konstrukce přístroje pro měření koncentrace kyslíku se senzorem GOEL 369.)

Naměřená koncentrace kyslíku v laboratoři se pohybuje v rozmezí od 20,9 % do 21,7 %, přičemž se hodnoty nejčastěji přibližují 21 %. Měřeními získané koncentrace jsou tedy velmi blízké standardně udávané koncentraci kyslíku ve vzduchu, pro kterou se uvádí např. dle informačního zdroje [79] hodnota 20,948 % objemových (příp. 20,946 % [80]). Koncentrace kyslíku ve vzduchu má vliv na výkon palivových článků otevřené konstrukce, u kterých je okolní vzduch oxidačním činidlem. Minimální zaznamenané kolísání koncentrace se však na výkonu palivového článku neprojeví a není tedy nutné koncentraci  $O_2$  dále uvádět.

### 3.3.2 Přístrojové vybavení pro měření tlaku vodíku

Pro měření tlaku vodíku v uzavřeném laboratorním systému StaXX se používá měřicí přístroj Almemo 2390-5 vyráběný společností Ahlborn. Jedná se o univerzální přístroj umožňující měřit řadu fyzikálních, chemických i elektrických veličin. Tento přístroj nabízí více než 65 měřících rozsahů (pro různé veličiny). Měřenými veličinami může být např. síla, tlak, vlhkost, teplota, otáčky koncentrace plynů nebo pH. K samotnému přístroji (základní jednotce) se připojují speciální moduly (též označované jako konektory nebo snímače). Jednotlivé moduly jsou určeny pro měření odlišných veličin. Některé moduly umožňují měřit i více veličin, přičemž měřené veličiny spolu často souvisejí. Přístroj je vybaven  $8\frac{1}{2}$

displejem, třemi vstupy pro připojení modulů a dvěma výstupy, které umožňují např. připojení k počítači pomocí datového kabelu.[81]

Pro účely prováděných měření je použit modul FDA602-M1K, který je opatřen dvěma přívody tekutiny (plynu). Jedná se o snímač umožňující měření rychlosti proudění plynu a rozdílového (diferenčního) tlaku. Rychlost proudění se zobrazuje na displeji přístroje na prvním kanálu a rozdílový tlak na druhém kanálu. Měřicí rozsah modulu pro rozdílový tlak je  $\pm 1250$  Pa a rychlost proudění může být měřena v rozsahu od 0,5 do 40  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . [82] (Informace o modernějším provedení modulu určeného pro shodná měření lze nalézt v informačních zdrojích [83, 84]. Sestavu přístroje Almemo 2390-5 a modulu FDA602-M1K je možné považovat za digitální diferenční tlakoměr (manometr, mikromanometr).[85, 86]

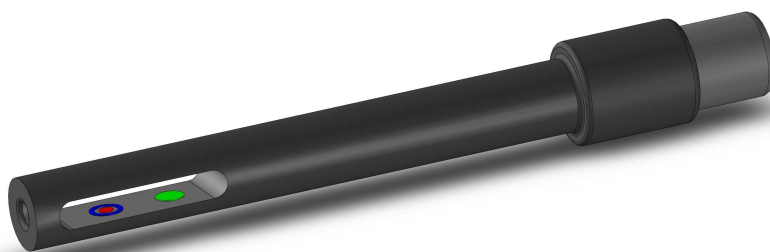
### 3.3.3 Přístrojové vybavení pro měření elektrické vodivosti a pH vody

Pro měření elektrické vodivosti (konduktivity) vody se používá přístroj inoLab Cond 730 vybavený měřicí sondou TetraCon 325. Aparaturu pro měření elektrické vodivosti vyrábí společnost WTW. Přístroj inoLab 730 umožňuje měřit elektrickou vodivost v rozsahu od 0,000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  do 500  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Maximální rozlišení je tedy 0,001  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a přesnost dosahuje  $\pm 0,5$  % rdg  $\pm 1$  digit.[87] Měřicí rozsah sondy TetraCon 325 je však od 1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  do 2  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Použitou měřicí aparaturou je tedy možné měřit elektrickou vodivost přibližně v intervalu od 1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  do 500  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Tento rozsah je v případě měření elektrické vodivosti destilované či mírně znečištěné vody plně dostačující.

Sonda TetraCon 325 představuje čtyř-elektrodové uspořádání určené pro kontaktní nízkofrekvenční konduktometrii (měření elektrické vodivosti). Elektrodové dvojice jsou uspořádány do soustředných elementů umístěných proti sobě na stěnách štěrby v těle sondy. Měřicí napěťové elektrody kruhového tvaru jsou umístěny uprostřed elementů a okolo nich jsou prstencové proudové elektrody.[88] Elektrody jsou společně s integrovaným teplotním senzorem barevně zvýrazněny na Obr. 23. K elektrodám je připojen střídavý napájecí zdroj, jehož frekvence se reguluje tak, aby nedocházelo ke zkreslení naměřené hodnoty konduktivity vlivem polarizačních dějů v měřené látce. Více o problematice vlivu frekvence měřicího signálu se lze dozvědět např. z bakalářské práce [89]. Zajímavé informace o realizaci měřicích sond jsou uvedeny v informačních zdrojích [90 – 92].



Důležitým parametrem sondy pro měření elektrické vodivosti (vodivostní sondy) je konstanta  $k$ , která se nazývá konstantou vodivostní sondy [89] nebo též konstantou vodivostní nádoby (*Cell Constant*)[92]. Konstanta je dána geometrií sondy a lze ji zjednodušeně vypočítat jako poměr vzdálenosti elektrod  $l$  a plochy elektrody  $A$ . Hodnota konstanty  $k$  se zadává do měřicího přístroje při kalibraci sondy. Konstanta pro sondu TetraCon 325 má hodnotu  $0,475 \text{ cm}^{-1} \pm 1,5 \%$ . [88] Měřicí sonda je vybavena integrovaným teplotním senzorem NTC 30, který slouží k automatické teplotní kompenzaci s přesností  $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . [93] Přístroj pro měření elektrické vodivosti je kalibrován s využitím kalibračního roztoku dodávaného výrobcem WTW. Jedná se o 0,01 mol roztok KCl (chloridu draselného), jehož elektrická vodivost při teplotě  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  činí  $1278 \text{ } \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  má roztok vodivost  $1413 \text{ } \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Kalibrace je provedena v souladu s normou ISO 7888.

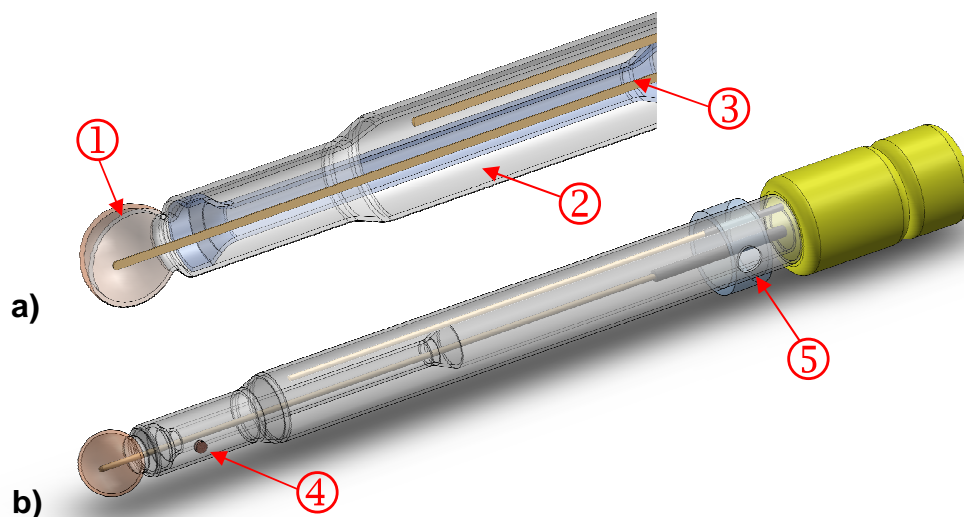


**Obr. 23: Sonda pro měření elektrické vodivosti TetraCon 325.**  
zelená – teplotní senzor, červená – napěťová elektroda, modrá – proudová elektroda.

Pro měření  $pH$  (potenciometrické) se používá přístroj PHI 04 MG (pH metr) od společnosti Labio, ke kterému jsou připojeny dvě měřicí sondy. Sonda s označením HC 103 umožňuje měřit hodnotu  $pH$  a sonda TC 605/Pt1000 slouží pro doplňkové měření teploty analyzované látky. Obě sondy dodává společnost THETA '90, která se zabývá elektrochemickými čidly. Přístroj Labio umožňuje zobrazit na displeji hodnotu  $pH$  s rozlišením 0,001 a teplotu s rozlišením  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . K přístroji je možné připojit  $pH$  elektrodu (měrnou) a referenční elektrodu odděleně nebo lze využít kombinovanou elektrodu. [94]

Sonda HC 103 představuje kombinovanou  $pH$  elektrodu, kterou tvoří skleněná  $pH$  elektroda a referenční argentchloridová (chloridostříbrná) elektroda. Chloridostříbrná elektroda využívá referenční systém Ag/AgCl. Naměřená hodnota  $pH$  závisí na rozdílu potenciálů  $pH$  a referenční elektrody. Potenciál  $pH$  elektrody je závislý na koncentraci vodíkových iontů v měřeném roztoku. Potenciál referenční elektrody naopak na koncentraci vodíkových iontů nezávisí a měl by být co nejvíce stálý, konstantní. Je potřeba zajistit kontakt mezi referenčním elektrolytem (roztok KCl) v prostoru referenční elektrody a měřeným

roztokem. Tento kontakt zajišťuje u sondy HC 103 keramická diafragma (porézní část stěny). Kontakt mezi pH elektrodou a měřeným roztokem umožňuje velmi tenká skleněná membrána, přes kterou pronikají (difundují) vodíkové ionty. Vodíkové ionty pronikají membránou na základě úrovně kyselosti nebo zásaditosti měřeného roztoku. Toto pronikání (difuze) vodíkových iontů zapříčiňuje vytvoření rozdílu náboje na vnějším a vnitřním povrchu membrány. Rozdíl nábojů udává velikost potenciálu pH elektrody.



**Obr. 24: Kombinovaná pH elektroda (sonda HC 103).**

a) detail měřicí části sondy v řezu, b) model kompletní sondy;

- 1) skleněná membrána, 2) prostor referenční elektrody, 3) prostor pH elektrody, 4) keramická diafragma, 5) otvor pro doplňování referenčního elektrolytu.

Sondu HC 103 lze využít pro měření  $pH$  v plném rozsahu ( $pH$  od 0 do 14).[95] Interval pracovních teplot je dle [95] od 0 °C do 90 °C (jen do 70 °C). Sonda HC 103 je graficky znázorněna na Obr. 24. Sonda TC 605 obsahuje odporové čidlo Pt 1000 (platinovou vložku). Teplotu lze měřit v rozsahu od -20 °C do 100 °C. Elektrický odpor čidla se mění v závislosti na teplotě, přičemž při teplotě 0 °C má v ideálním případě hodnotu 1000  $\Omega$ . Teplotní součinitel (koeficient) odporu je dle technické specifikace  $TK_{1000} = 0,003851$ .[96]

Kádinka s analyzovaným roztokem (vodou) je umístěna na plotýnce magnetické míchačky Lavat MM7. Uvnitř kádinky je umístěno magnetické míchadlo (míchací váleček tvořený neodymovým magnetem), které se otáčí shodně s magnetickým polem vytvářeným v míchačce. Míchačka umožňuje plynulou regulaci otáček (max. 800 ot·min<sup>-1</sup>) a plynulou regulaci teploty (max. 370 °C).[97] Možnost zahřívání míchaného roztoku není využita. Otáčky jsou při všech měřeních shodné a jsou nastaveny tak, aby docházelo k dostatečnému promíchávání látky a přitom nevznikal vír. Spodní část sondy HC 103 (skleněná membrána)

je vždy umístěna do přibližně stejné vzdálenosti ode dna kádinky s analyzovaným roztokem. Před měřením byl do prostoru referenční elektrody v sondě HC 103 doplněn referenční elektrolyt KCl ( $c = 3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Také byla provedena kalibrace pomocí tří pH pufrů vyráběných společností Elektrochemické detektory. Konkrétně byl použit ftalátový ( $pH = 4,01$ ), fosfátový ( $pH = 7,0$ ) a borátový ( $pH = 9,18$ ) pufr. Hodnoty  $pH$  jsou udávány pro teplotu  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.4 Přístrojové vybavení pro měření elektrického napětí a proudu

Pro měření elektrického napětí se používá buď multimetr Metex M-3660D nebo měřicí karty NI USB-6008. Elektrický proud se měří buď multimetrem Protek 506 nebo Metex M-3660D. Konkrétně v systému s palivovým článkem Premium 1911 se využívá pro měření napětí multimetr Metex M-3660D a pro měření proudu multimetr Protek 506. V systému StaXX se napětí snímá pomocí dvou měřících karet NI USB-6008 (technické parametry viz [98]) a proud se měří multimetrem Metex M-3660D. Měřicí karty jsou trvale propojeny USB kabely s počítačem a snímané hodnoty jsou zobrazovány v programu vytvořeném v prostředí LabView. Měřicí karty snímají napětí na jednotlivých dvou-membránových palivových článcích a v okně programu se zobrazuje odděleně pět hodnot napětí. Zároveň je zobrazována i hodnota celkového napětí (součet dílčích napětí). Multimetry Metex M-3660D a Protek 506 se připojují k počítači dle potřeby. Připojení k počítači se využívá v případě, že je potřeba ukládat velké množství hodnot. Pro záznam hodnot získaných z multimetrů slouží program vytvořený v prostředí LabView v rámci diplomové práce [99].

Multimetr Metex-3660D má  $3\frac{1}{2}$  LCD místný displej s pomocným displejem. Přístroj umožňuje zobrazit zároveň dvě měřené veličiny. Přístrojem lze podle technické specifikace snímat až deset hodnot za sekundu. V rámci realizovaných měření je pro záznam naměřených hodnot využívána nižší rychlost snímání. Při připojení multimetru k počítači je ukládána hodnota měřené veličiny vždy jednou za sekundu. Maximální měřitelný proud dosahuje  $20 \text{ A}$  a minimální proudy měřitelné tímto přístrojem se pohybují v jednotkách mikroampérů (rozsah  $2 \text{ mA}$  s rozlišením  $1 \text{ } \mu\text{A}$ ). Pro měření napětí je využit měřicí rozsah  $2 \text{ V}$  poskytující rozlišení  $1 \text{ mV}$  s přesností  $\pm 0,3 \text{ \% rdg} + 1 \text{ digit}$ . Odpor napěťové cívky multimetru Metex M-3660D činí  $10 \text{ M}\Omega$ . Proud je standardně měřen při nastaveném rozsahu  $200 \text{ mA}$  s rozlišením  $100 \text{ } \mu\text{A}$  a s přesností  $\pm 1,2 \text{ \% rdg} + 1 \text{ digit}$ . Při měření nízkých proudů (počáteční část VA a výkonové charakteristiky) je využit i rozsah  $2 \text{ mA}$  s rozlišením  $1 \text{ } \mu\text{A}$  a s přesností  $\pm 0,5 \text{ \% rdg} + 1 \text{ digit}$ . [100, 101] Při měřeních systému s palivovým článkem Premium 1911 se využívá pro měření elektrického proudu multimetr Protek 506. Tento měřicí přístroj umožňuje měřit stejně

jako Metex-3660D proud až do hodnoty 20 A. Minimální měřitelný proud udávaný v technické dokumentaci je však nižší a může se pohybovat v desetinách mikroampérů (rozsah 400  $\mu\text{A}$  s rozlišením 0,1  $\mu\text{A}$ ). Pro měření proudu v obvodu s palivovým článkem Premium pomocí multimetru Protek 506 je optimální využít rozsah 400 mA, v kterém lze měřit proud s rozlišením 0,1 mA a s přesností  $\pm 1 \% \text{ rdg} + 1 \text{ digit}$ . [102]

### 3.3.5 Přístrojové vybavení pro měření teplotního pole

Ke kontaktnímu měření teploty na povrchu komponentů palivových článků se používá přístroj Greisinger GMH 3230. Jedná se o digitální teploměr vybavený dvěma vstupy pro termočlávkové teplotní sondy. Přístroj je přizpůsoben pro termočlávkový typy J, K, N, S, T (podle ČSN EN 60584). Pro termočlánek typu K (viz dále) lze využít měřicí rozsah od  $-199,99\text{ }^\circ\text{C}$  do  $999,99\text{ }^\circ\text{C}$  s rozlišením 0,1  $^\circ\text{C}$  nebo rozsah od  $-220\text{ }^\circ\text{C}$  do  $1370\text{ }^\circ\text{C}$  s rozlišením 1  $^\circ\text{C}$ . Přesnost pro omezený rozsah od  $-199,9\text{ }^\circ\text{C}$  do  $999,9\text{ }^\circ\text{C}$  je  $\pm 0,03 \% \text{ rdg} \pm 0,05 \% \text{ FS}$  a pro rozsah od  $-220\text{ }^\circ\text{C}$  do  $1370\text{ }^\circ\text{C}$  činí přesnost  $\pm 0,08 \% \text{ rdg} \pm 0,1 \% \text{ FS}$ . K uvedeným přesnostem se ještě přidává  $\pm 1$  digit. Pro první zmíněný rozsah je přesnost garantována pro teploty vyšší než  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  a pro druhý rozsah pro teploty nad  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ . [103] Pro provádění měření jsou k dispozici dvě shodné teplotní sondy GTF 400. Sonda GTF 400 představuje termočlánek typu K, který je konstruován jako ponorný. Měřicí spoj termočlávkové sondy GTF 400 je uložen v ocelové jímce o průměru 1,5 mm. Sonda GTF 400 je určena pro měření teploty v intervalu od  $-65\text{ }^\circ\text{C}$  do  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . [105] Více o principu termočlávků uvádí Příloha I.2.

Pro bezkontaktní snímání teplotního pole je využita termokamera (termovize) Fluke Ti55FT (*Infrared Camera*). Termokamera umožňuje měřit teplotu v kalibrovaném intervalu od  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  do  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Tento maximální kalibrovaný interval je rozdělen na tři měřicí rozsahy. Pro měření nižších teplot v laboratoři je využíván rozsah od  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  do  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Přesnost měření je  $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  nebo  $2 \% \text{ rdg}$  (vždy uvažována vyšší hodnota). [104] Termokamera je osazena tepelným senzorem (detektorem) infračerveného záření, který nevyžaduje chlazení. Současně s termogramem (pořízeným tepelným senzorem) je možné zaznamenat i fotografii snímané oblasti ve viditelném spektru zabudovaným digitálním fotoaparátem. Pořízené termogramy lze následně upravovat v softwaru dodávaném k termokameře (SmartView 2.0). Problematika zabývající se termovizní technikou je velmi zajímavá a pro alespoň základní přehled o současných termokamerách je práce doplněna o Přílohu I.

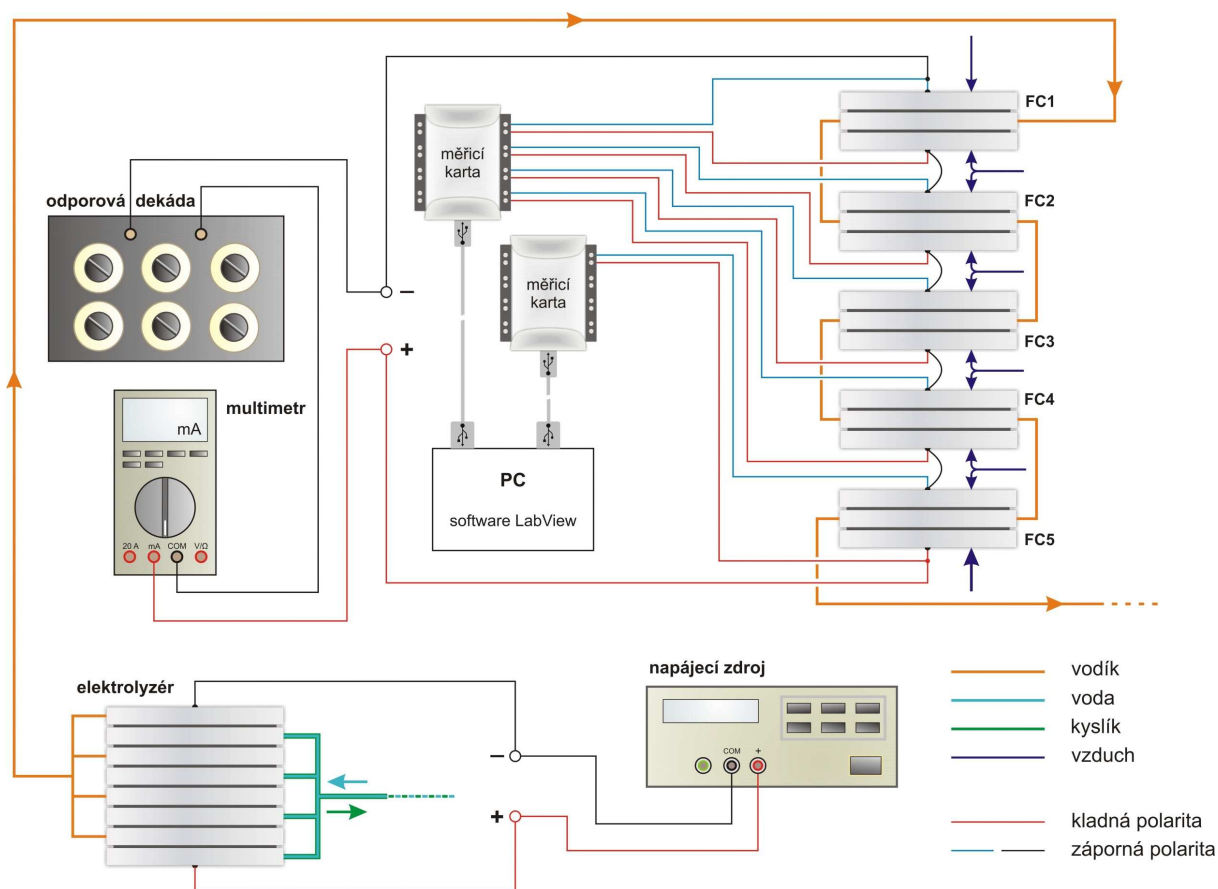
### 3.4 Měření volt-ampérových a výkonových charakteristik

Měření volt-ampérových charakteristik (dále jen VA charakteristik) a výkonových charakteristik tvoří významnou část této práce. Proto je popisu postupu měření a následnému vyhodnocení věnována dostatečná pozornost. Při konstrukci VA charakteristiky se v oblasti měření palivových článků standardně vynáší elektrické napětí na vertikální osu a proud na osu horizontální. Pro volt-ampérovou charakteristiku palivového článku se (např. v literatuře [29][2][3]) běžně používá název polarizační charakteristika (křivka). Místo elektrického proudu je v některých případech výhodné použít proudovou hustotu  $J$ , jejímž zavedením se odstraňuje závislost naměřených hodnot na ploše struktury MEA (aktivní vrstvy) palivových článků.[2] V téměř všech následujících výstupech z měření je však uváděn elektrický proud, protože vzájemně srovnávaná měření probíhala standardně s využitím stejného laboratorního systému. Nebylo tedy třeba uvažovat velikost plochy použitých struktur MEA.

Při výpočtu proudové hustoty může nastat problém se stanovením plochy, na kterou je proud vztažen. V případě nové struktury MEA, která není nijak poškozena a v palivovém článku je optimálně umístěna, lze přibližně počítat s celkovou plochou udávanou výrobcem. Pokud je však palivový článek dlouhodobě provozován, tak lze předpokládat, že vlivem degradace použitých materiálů se skutečná aktivní plocha oproti ploše celkové zmenšuje. Konkrétně u palivových článků v systému StaXX, u kterých je degradace struktury MEA prokazatelná, by mohla být proudová hustota zavádějící. Naopak u palivového článku Premium 1911 lze počítat s výrazně nižším zmenšením aktivní plochy oproti ploše udávané výrobcem. U palivového článku Premium 1911 je možné proudovou hustotu vypočítanou z celkové elektrodové plochy (plocha katalytické vrstvy) struktury MEA považovat za reálnou. Plocha struktury MEA palivového článku Premium 1911 činí  $16 \text{ cm}^2$ . [39]

Kromě VA charakteristiky je při hodnocení chování palivového článku důležitá také výkonová charakteristika, která představuje závislost výkonu  $P$  na elektrickém proudu  $I$ . Místo výkonu lze uvádět výkonovou hustotu  $w$ , která je udávána jako podíl naměřeného výkonu a elektrodové plochy struktury MEA. V rámci realizovaných měření je výkonová hustota vypočítána jen pro palivový článek Premium 1911 (společně s proudovou hustotou). V grafech se standardně zobrazují průběhy výkonové a VA charakteristiky společně.

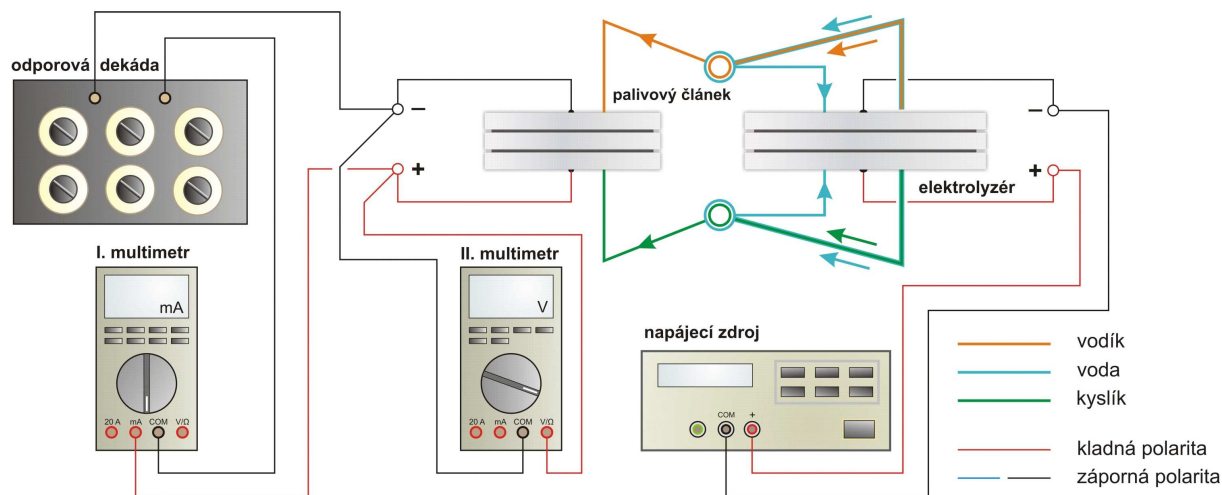
Pro systém StaXX byla veškerá měření výkonových a VA charakteristik uskutečněna v provozním režimu, který je v kapitole 3.11 označen za optimální. Pro palivový článek Premium 1911 byly naměřeny výkonové a VA charakteristiky buď při optimálním provozu, nebo při záměrně zhoršených podmínkách. Zhoršenými podmínkami je konkrétně myšleno využití oxidačního činidla v podobě vzduchu nebo přílišné saturování struktury MEA vodou. Veškerá měření výkonových a VA charakteristik proběhla pro daný systém při shodném objemovém průtoku vodíku. V systému StaXX byl objemový průtok vodíku generovaného elektrolyzérem cca  $86 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  (Tab. 3 v kapitole 3.2.2). Objemový průtok vodíku v systému palivového článku Premium 1911 činil cca  $17 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  (Tab. 2 v kapitole 3.2.2).



Obr. 25: Grafické blokové schéma obvodu pro měření charakteristik systému StaXX Exhibition 3050.

Při sestavování měřicích systémů byly použity přístroje pro měření elektrického napětí a proudu popsané v kapitole 3.3.4. V případě těchto i následujících měření je jako spotřebič použita analogová odporová dekáda Metra XL6. Pro napájení elektrolyzérů se v případě systému StaXX i v případě systému s palivovým článkem Premium 1911 využívá stejnosměrný zdroj Motech LPS-304. Kompletní zapojení měřicího obvodu společně

s palivovými články a elektrolyzérem v systému StaXX ukazuje grafické blokové schéma na Obr. 25. Kompletní měřicí obvod s palivovým článkem s palivovým článkem Premium 1911 je v podobě blokového schématu znázorněn na následujícím Obr. 26.



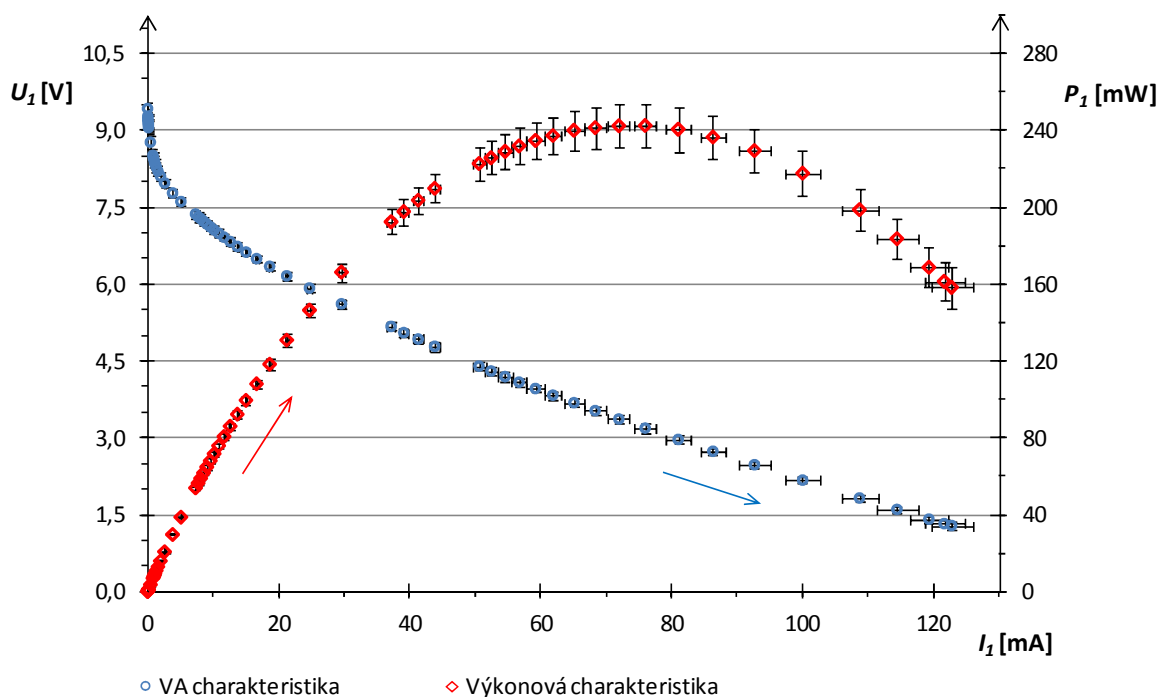
Obr. 26: Grafické blokové schéma obvodu pro měření charakteristik palivového článku Premium 1911.

Jednotlivé body v grafech výkonových a VA charakteristik představují jednotlivé kroky měření. V každém kroku byla zaznamenána hodnota elektrického napětí a proudu pro příslušný odpor nastavený na odporové dekádě. Po zaznamenání napětí a proudu byl změněn nastavený odpor. Hodnoty napětí a proudu byly zaznamenávány v časovém intervalu přibližně 30 s. V případě systému StaXX byl v první části měření odpor snižován a v druhé fázi následně zvyšován. Měření s palivovým článkem Premium 1911 probíhalo pouze při snižování odporu.

### 3.4.1 Rozbor charakteristik systému StaXX

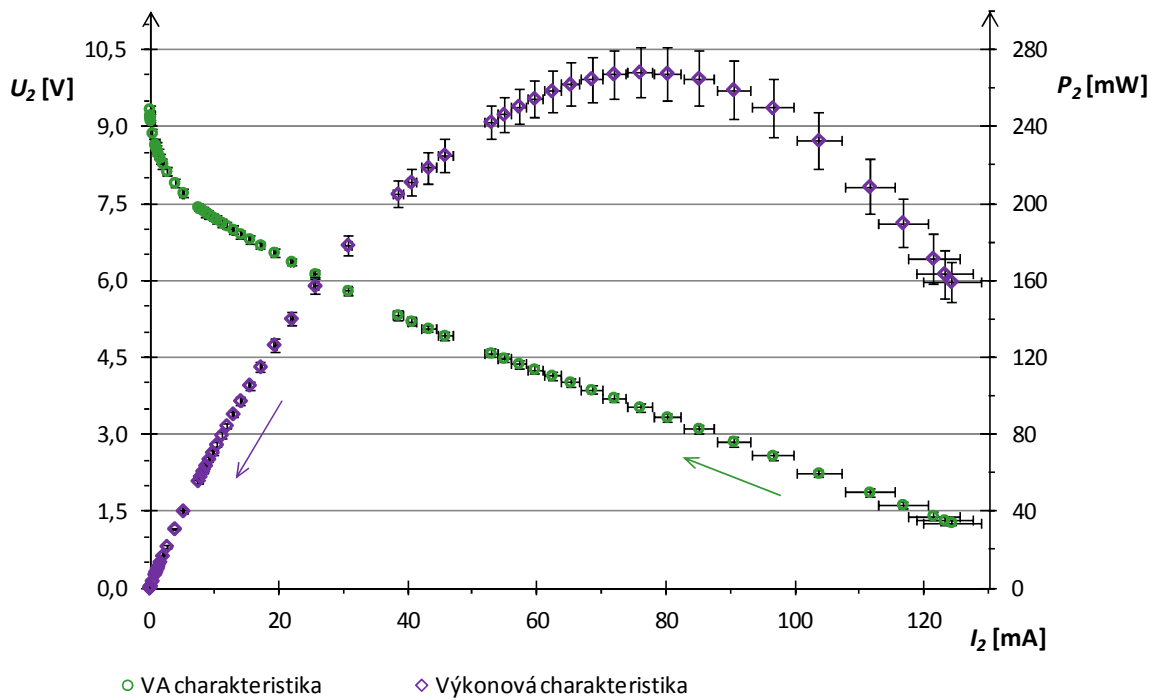
Výkonové a VA charakteristiky palivových článků v systému StaXX byly měřeny při optimálním provozu (viz kapitola 3.10). Před započítím měření bylo především sledováno, aby došlo k vyrovnání napětí jednotlivých dvou-membránových palivových článků i při připojení odporové dekády s nastaveným odporem maximálně v řádu desítek ohmů. Se systémem StaXX bylo při optimálním provozu provedeno celkově pět měření výkonových a VA charakteristik. Jednotlivá měření se uskutečnila s časovým odstupem několika dní až týdnů, přičemž mezi jednotlivými měřeními byly palivové články diskontinuálně provozovány. Každý den, ve kterém probíhalo měření, se tedy mohl systém nacházet v odlišném počátečním stavu. Následně však před každým měřením proběhlo uvedení do optimálního provozu, které zajistilo dostatečnou shodu výsledků jednotlivých měření.

Výsledky měření zobrazují grafy 9 až 11. V grafech jsou vyneseny průměrné hodnoty z pěti provedených měření. V grafech 9 a 10 jsou pro jednotlivé kroky měření vyneseny směrodatné odchylky elektrického napětí, proudu a výkonu. Část souboru dat z měření společně s vypočítanými středními hodnotami a směrodatnými odchylkami je uvedena v Příloze F.2. Graf 9 znázorňuje výsledky první části měření, kdy byl odpor připojené zátěže postupně snižován. Výsledky měření při zvyšování odporu zátěže uvádí graf 10. V grafu 11 jsou poté obě části měření zobrazeny společně a je zjištěno, že jejich průběhy nejsou identické. Při měření se projevuje hysterese. Podrobný popis problematiky hysterese u PEM palivových článků lze nalézt např. v informačním zdroji [29]. V tomto informačním zdroji je hysterese vyhodnocována v závislosti na několika faktorech. Jedním z důležitých faktorů je saturace polymerní membrány vodou. Se snižující se saturací membrány vodou (nižší vlhkostí provozních plynů) se hysterese projevuje výrazněji. Vliv na hysterese má také délka časových intervalů mezi jednotlivými kroky měření.

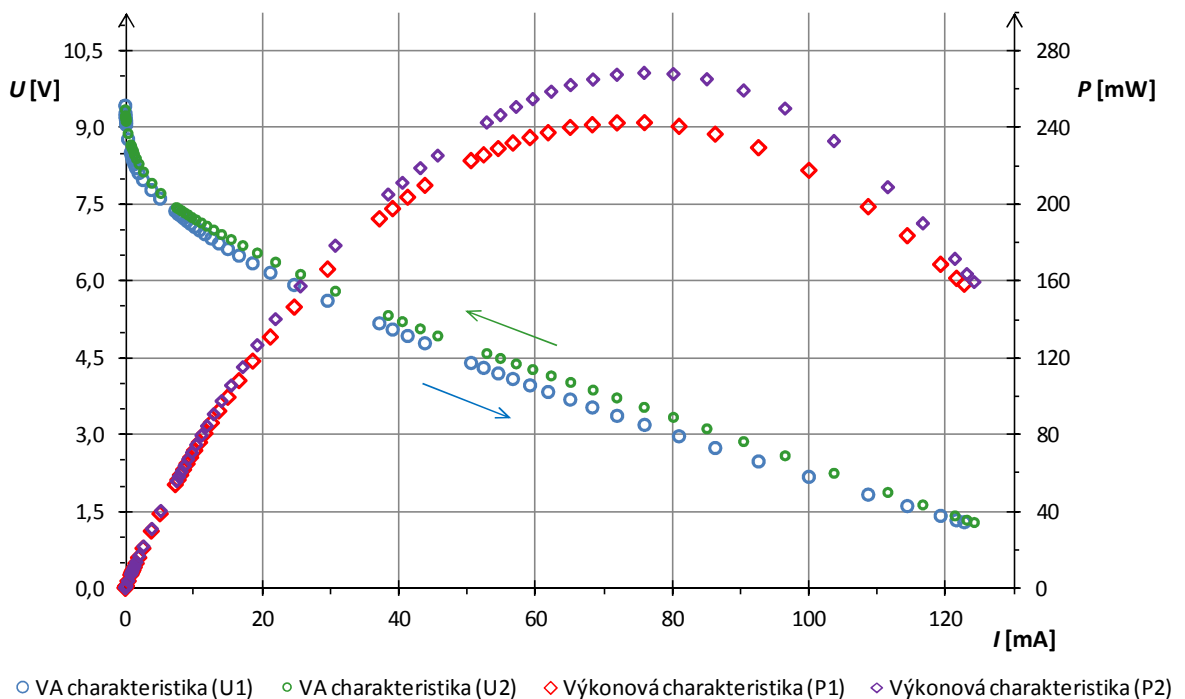


**Graf 9: Průměrná VA a výkonová charakteristika měřená při snižování odporu zátěže.**  
podmínky okolí:  $T = 22,1 - 23,3$  °C,  $RH = 24,9 - 35,2$  %,  $p = 961,6 - 976,9$  mbar.





**Graf 10: Průměrná VA a výkonová charakteristika měřená při zvyšování odporu zátěže.**  
 podmínky okolí:  $T = 22,1 - 23,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $RH = 24,9 - 35,2 \%$ ,  $p = 961,6 - 976,9 \text{ mbar}$ .



**Graf 11: Průměrné VA a výkonové charakteristiky měřené při snižování a zvyšování odporu zátěže.**  
 podmínky okolí:  $T = 22,1 - 23,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $RH = 24,9 - 35,2 \%$ ,  $p = 961,6 - 976,9 \text{ mbar}$ .

Ze získaných výkonových a VA charakteristik palivových článků v systému StaXX měřených při optimálním provozu je patrné nezanedbatelné snižování celkového napětí i při nižším zatížení. V souvislosti s uvedeným snižováním napětí dochází ke snižování celkového výkonu palivových článků již za polovinou naměřené výkonové charakteristiky. Napětí se

vyjma části VA charakteristik naměřených při velkých odporech zátěže snižuje téměř lineárně. Ani na konci měření nedochází k strmému poklesu napětí. Získané charakteristiky se tak liší od charakteristik naměřených pro FC Premium 1911 (při optimálním provozu).

### 3.4.2 Rozšiřující údaje o měření charakteristik FC Premium 1911

Vzhledem ke konstrukci palivového článku Premium 1911 byla měření výkonových a VA charakteristik koncipována jinak než u systému StaXX. Pro některá měření bylo využito citlivosti palivového článku na přítomnost vody, která je výraznější než u palivových článků v systému StaXX. Dále byla využita možnost přivádět na katodu oxidační činidlo uzavřeným okruhem. Palivový článek Pemium 1911 je pro hodnocení základních dějů probíhajících uvnitř palivového článku výhodnější než sestava palivových článků v systému StaXX, protože obsahuje pouze jednu strukturu MEA. Stav struktury MEA lze neustále sledovat ze strany katody i anody a mít tak např. pod kontrolou přítomnost vody uvnitř palivového článku.

Palivový článek Premium 1911 vykazuje výrazně nižší pokles napětí při připojení zátěže s nízkým elektrickým odporem než palivové články v systému StaXX. Aby bylo možné proměřit charakteristiky v dostatečném rozsahu, tak bylo potřeba provést částečnou úpravu v postupu měření výkonových a VA charakteristik. Při využití měřicího obvodu uvedeného na Obr. 26 není v některých případech (především při optimálním provozu) možné zaznamenat pokles výkonu palivového článku. I nejnižší dosažitelný elektrický odpor větve měřicího obvodu, v které je umístěna odporová dekáda a ampérmetr, je totiž příliš vysoký. Odpor nelze snížit přibližně pod hodnotu  $2 \Omega$  především kvůli vnitřnímu odporu měřicího přístroje.

Pro změření konečné části výkonové a VA charakteristiky byla větev s odporovou dekadou a ampérmetrem nahrazena vodiči s háčky, kterými byly do obvodu připojovány samostatné rezistory s nízkým odporem. Postupně byly připojovány rezistory s nižším elektrickým odporem až do doby, dokud nedošlo k výraznějšímu snižování napětí při konstantním zatížení. Pro měření byly k dispozici drátové rezistory s keramickým pouzdem s odporem od  $0,18 \Omega$  do  $2,2 \Omega$  (dle řady E) s tolerancí deklarovaného odporu  $\pm 5 \%$ . Pro získání konečné části charakteristik bylo tedy měřeno pouze napětí při zatížení palivového článku známým odporem. Elektrický proud byl vypočítán z měřeného napětí a známého odporu. Vzhledem k toleranci odporu rezistoru a případně i k přechodovým odporům lze počítat s určitou chybou měření. Pro účely této práce je však dostačující, že na sebe výsledky získané přímým měřením proudu a výpočtem proudu z elektrického odporu navazují.

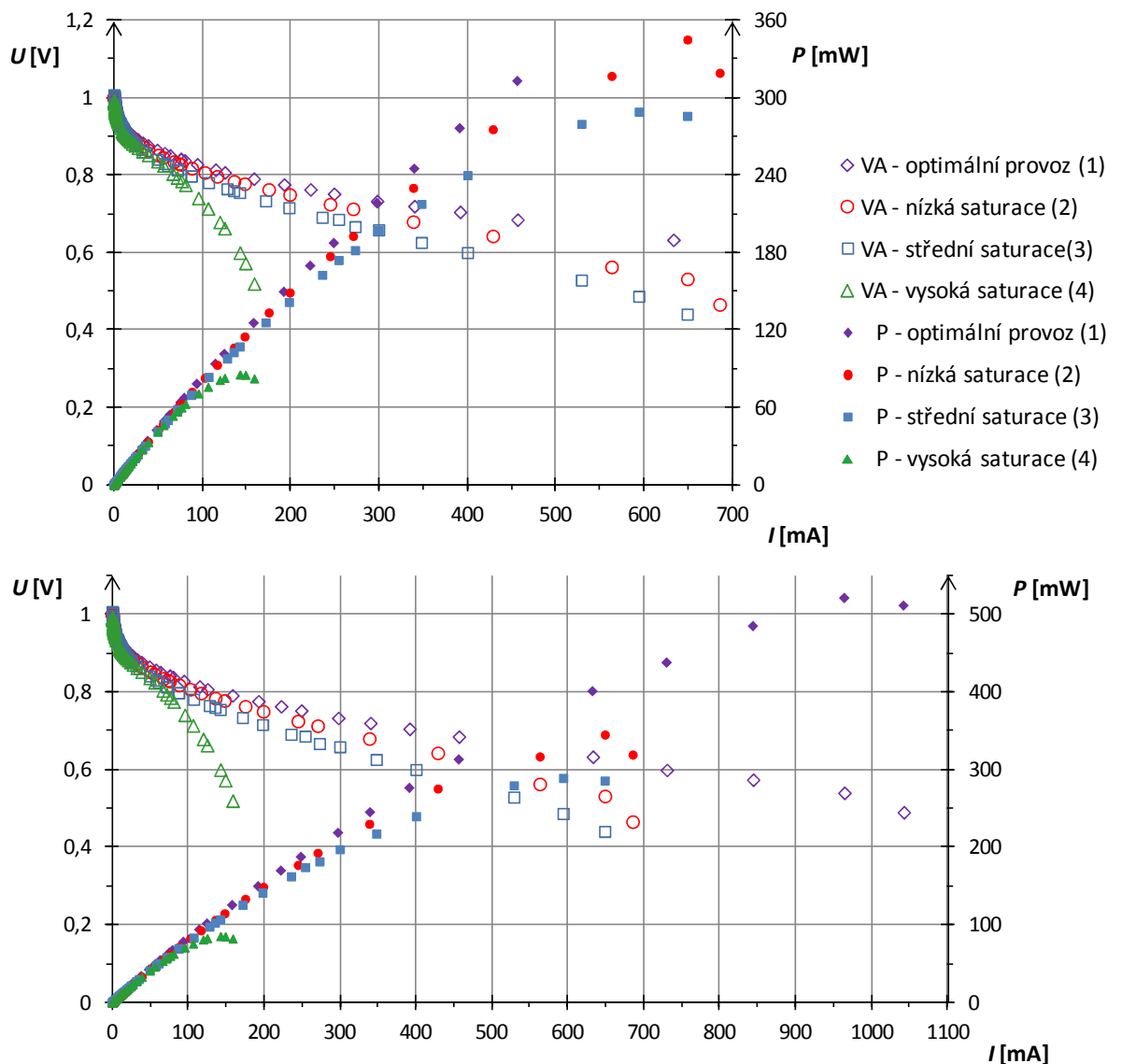
### 3.4.3 Hodnocení vlivu saturace struktury MEA vodou na výkon FC

Hodnocení vlivu saturace struktury MEA vodou na výkon palivového článku je zpracováno pro palivový článek Premium 1911. Toto hodnocení vychází z výsledků několika měření uskutečněných při záměrně zhoršených provozních podmínkách a jejich porovnání s optimálním provozem navrženým v kapitole 3.10.2. Zhoršením provozních podmínek je v této kapitole myšleno přivedení nadbytečného množství vody do vnitřního prostoru palivového článku. Měření uváděná v této kapitole, souvisí s vlastnostmi difuzních vrstev (viz kapitola 2.3). Difuzní vrstvy totiž výrazně ovlivňují, zda proniká dostatečné množství reaktantů ke katalytickým vrstvám a mohou tak v palivovém článku optimálně probíhat elektrochemické procesy. Množství reaktantů pronikajících ke katalytickým vrstvám záleží na materiálovém složení a provedení difuzních vrstev. Výrazně však také záleží na tom, zda nedochází k dodatečnému snížení propustnosti difuzních vrstev. Příčinou dodatečného snížení propustnosti GDL jsou nepříznivé provozní podmínky, a tedy i přítomnost příliš velkého množství vody ve vnitřním prostoru palivového článku.

Z uvedených informací vyplývá, že z hlediska difuzních vrstev je přítomnost vody v palivovém článku nežádoucí. Z hlediska funkčnosti polymerní membrány je však přítomnost vody nezbytná. Voda je sice produktem probíhajících reakcí, ale standardně je potřeba i tak dodávat vodu z vnějšího prostředí. Obvykle postačuje přivádět reakční plyny s vysokou vlhkostí. U použitých laboratorních palivových článků se však ukázalo, že na zvýšení výkonu má pozitivní vliv, pokud je při náběhu do vnitřního anodového i katodového prostoru palivového článku přivedena voda přímo. Vody však nesmí být příliš velké množství, aby nezablokovala póry v difuzních vrstvách. Na základě provedených měření sice nelze stanovit přesné množství vody, které je potřebné pro prvotní zvlhčení polymerní membrány. Lze však uvést, že se toto množství pohybuje řádově v jednotkách mililitrů a v grafech 12 a 13 je označeno jako nízká saturace.

V případě dlouhodobějšího vnikání vody do palivového článku při jeho náběhu již dochází k negativnímu ovlivnění následného provozu. Tento stav je označen jako střední saturace. Nejkritičtější situace nastává v případě vniknutí vody do palivového článku po ukončení jeho provozu (viz kapitola 3.10). Pokud vnikne do palivového článku jen malé množství vody v krátkém časovém intervalu po ukončení jeho provozu, tak lze i po několika dnech odstávky naměřit výkonovou a VA charakteristiku odpovídající vysoké saturaci vodou. Pokud by došlo k úplnému zaplavení palivového článku po ukončení jeho provozu a voda by

byla vypuštěna až před uvedením do provozu, tak VA charakteristika klesá ještě výrazně strměji než při vysoké saturaci a lze naměřit výkon maximálně v jednotkách až desítkách miliwattů. V rámci měření bylo zjištěno, že účinek nadměrného zavlhčení na snížení maximálního dosažitelného výkonu je poměrně dlouhodobý. I v případě, že dojde k otevření přívodů a vývodů paliva a oxidačního činidla pro atmosférický vzduch, je odpaření vody z vnitřních prostor palivového článku otázkou i několika týdnů. Bylo však prokázáno, že po dostatečném snížení saturace struktury MEA vodou je palivový článek opět schopen dosáhnout optimálního provozu.



**Graf 12: VA a výkonové charakteristiky při rozdílných provozních podmínkách PEM-FC Prémium 1911.**

a) detail charakteristik v oblasti nižších proudů, b) kompletní charakteristiky.

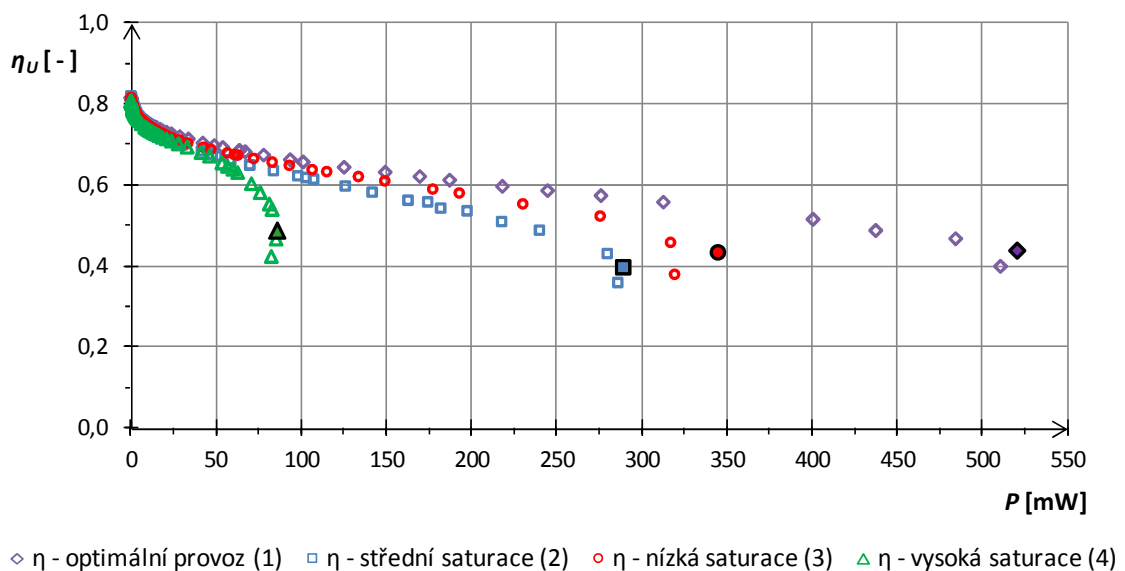
podmínky okolí: (1)  $T = 23,4 - 23,8$  °C,  $RH = 33 - 33,4$  %,  $p = 967,6 - 968,4$  mbar,

(2)  $T = 22,1 - 22,3$  °C,  $RH = 29 - 29,2$  %,  $p = 974 - 974,3$  mbar,

(3)  $T = 23 - 23,4$  °C,  $RH = 29 - 30,5$  %,  $p = 973,5 - 974$  mbar,

(4)  $T = 23,6 - 23,8$  °C,  $RH = 32,4 - 32,7$  %,  $p = 953,9 - 954$  mbar.

Společně s výkonovou a VA charakteristikou lze také sestavit závislost účinnosti na výkonu palivového článku, kterou zobrazuje graf 13. Využitá účinnost se označuje jako napěťová účinnost  $\eta_U$  (též účinnost dle druhého zákona termodynamiky). Tato účinnost udává poměr reverzibilního napětí při standardních podmínkách a napětí zjištěného v daném kroku měření (viz kapitola 1.3). Reverzibilní napětí PEM nízkoteplotního palivového článku při standardních podmínkách (a při uvažování produktové vody v kapalném skupenství) činí přibližně 1,23 V. Z grafu je patrné, že pro nezatížený palivový článek Premium 1911 je účinnost  $\eta_U$  mírně vyšší než 0,8. Účinnost dosažená v rámci jednotlivých měření při maximálním výkonu se pohybuje okolo 0,4. Účinnosti při maximálních výkonech jsou vyznačeny v grafu 13 výraznějšími body.

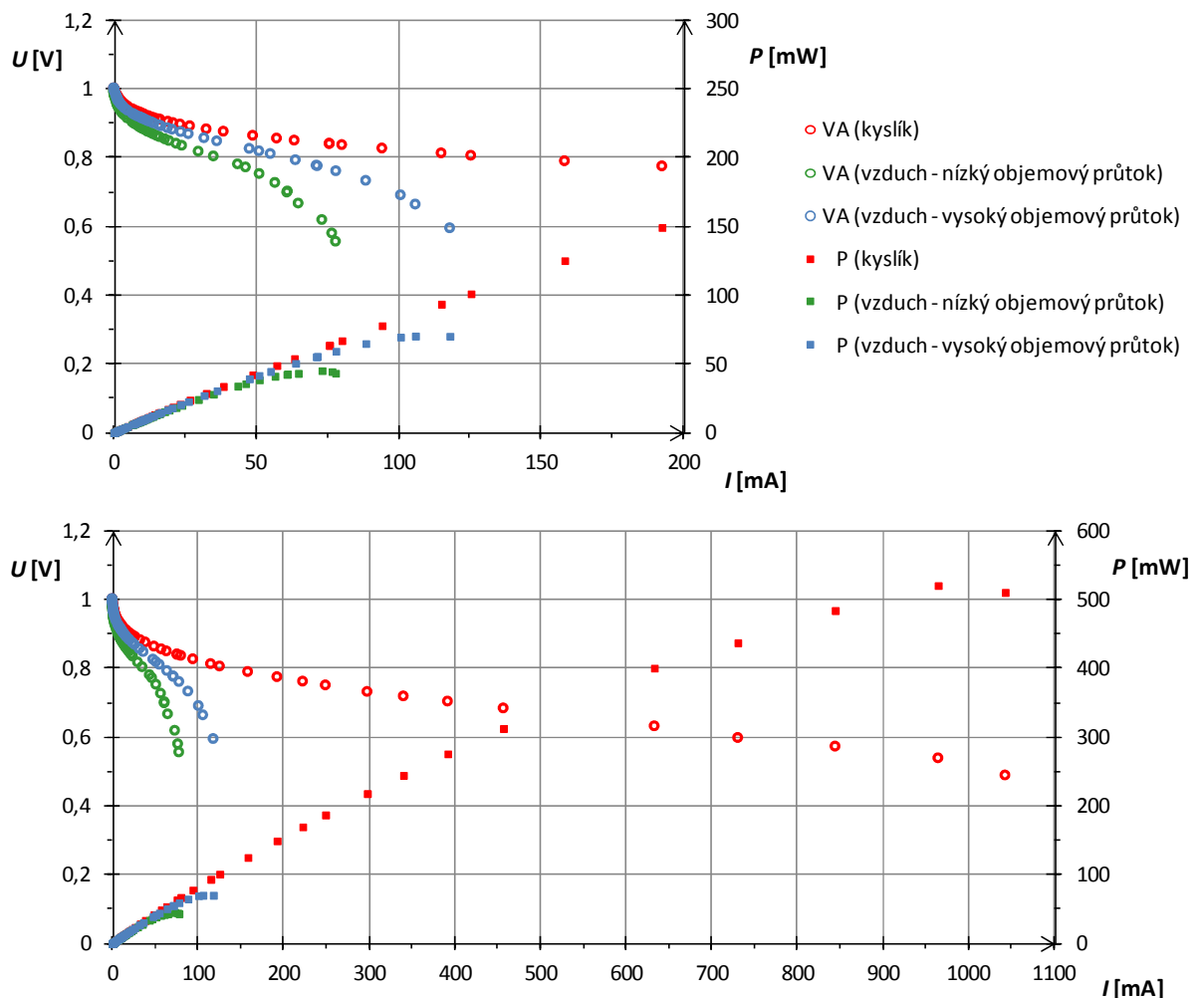


**Graf 13: Průběhy závislosti účinnosti PEM-FC Premium 1911 na výkonu.**  
 zvýrazněné body – účinnosti odpovídající při daném měření nejvyššímu výkonu.

### 3.4.4 Vliv rozdílného oxidačního činidla

Zjišťování vlivu rozdílného oxidačního činidla lze s palivovým článkem Premium 9011 uskutečnit díky jeho uzavřené konstrukci. Před provedením série měření byl palivový článek uveden do optimálního provozu (viz kapitola 3.10). Následně bylo realizováno první měření se sestavou v podobě popsané v kapitole 3.1.3. V tomto případě je oxidačním činidlem čistý kyslík generovaný elektrolyzérem. Získaná VA charakteristika je obdobná jako VA charakteristika pro optimální provoz uvedená v grafu 12. Analogie platí i pro výkonové charakteristiky.

Po ukončení měření s čistým kyslíkem byl z palivového článku odpojen přívod kyslíku z elektrolyzáru a byl připojen přívod vzduchu z kompresoru. Provoz elektrolyzáru nebyl přerušeno, aby nedošlo k porušení rovnováhy v části systému určené pro distribuci vodíku. Objemový průtok vzduchu byl nastaven přibližně na hodnotu odpovídající objemovému průtoku kyslíku generovaného elektrolyzárem v předchozím měření (jednotky  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Po provedené změně zapojení bylo uskutečněno druhé měření výkonových a VA charakteristik. Měření bylo ukončeno v okamžiku, kdy začalo napětí palivového článku klesat i bez dalšího snížení odporu zátěže. Zátěž byla odpojována a napětí stoupl na hodnotu shodnou s hodnotou napětí naprázdno naměřenou před začátkem měření. Následně byl výrazně zvýšen objemový průtok vzduchu (na hodnotu cca  $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) a bylo provedeno třetí měření.



**Graf 14: VA a výkonové charakteristiky při využití odlišného oxidačního činidla.**

a) detail charakteristik v oblasti nižších proudů, b) kompletní charakteristiky.  
podmínky okolí:  $T = 23,1 - 23,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RH = 32,6 - 33,4 \%$ ,  $p = 966,1 - 968,4 \text{ mbar}$ .

Z grafu 14 je jednoznačně patrný rozdíl mezi charakteristikami naměřenými při využití kyslíku a charakteristikami naměřenými při využití vzduchu s relativně nízkým objemovým průtokem. V tomto případě je sice patrný pozitivní účinek vyššího objemového průtoku vzduchu, ale k výraznější změně oproti měření při nízkém objemovém průtoku nedošlo. Jak již bylo uvedeno v kapitole 1.3, tak použité oxidační činidlo má vliv i na napětí nezatíženého palivového článku. Tento vliv je však tak minimální, že nebyl pozorován. Daleko výraznější je vliv oxidačního činidla na koncentrační ztráty, který je popsán v literatuře [16].

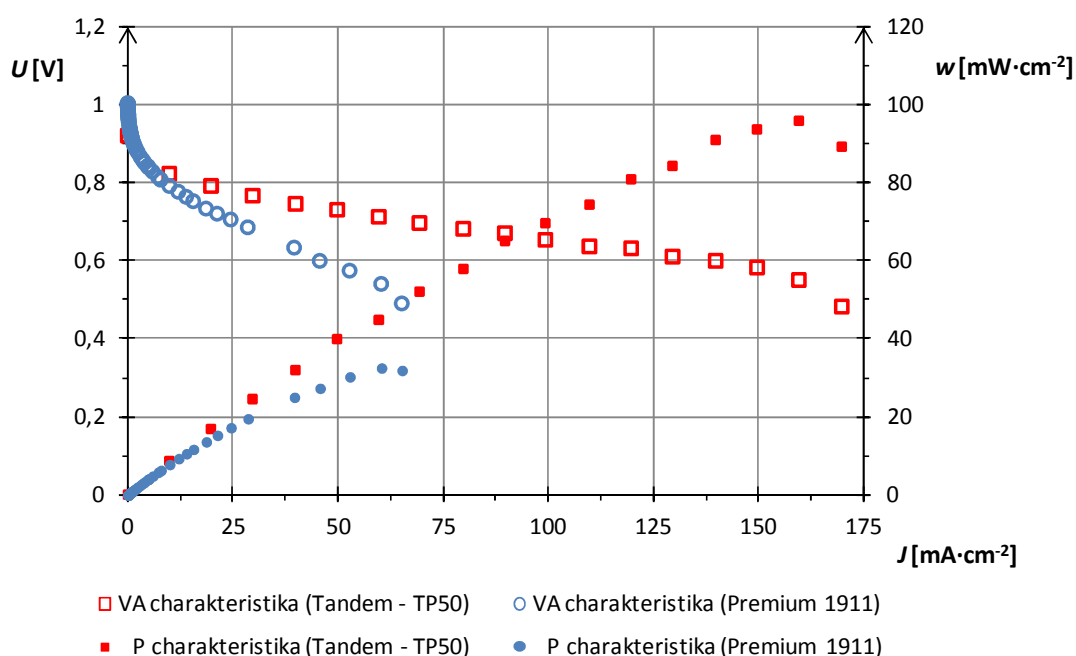
### 3.4.5 Porovnání charakteristik FC Premium 1911 a FC Tandem – TP50

Na základě této kapitoly lze získat lepší představu o tom, jak se liší výkonové a VA charakteristiky v rámci této práce využívaných laboratorních palivových článků od charakteristik palivových článků využitelných i v průmyslové praxi. Pro porovnání byl zvolen laboratorní palivový článek Premium 1911 a PEM palivový článkem Tandem – TP50 využívaný v laboratoři NTC (Nové technologie – výzkumné centrum) při řešení projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088. Konstrukci palivového článku Tandem – TP50 lze srovnávat s konstrukcí průmyslových palivových článků. Pro přívod reakčních plynů ke struktuře MEA jsou využívány bipolární desky s rozvodnými kanálky a palivový článek je vybaven i segmenty pro rozvod vody. Přiváděná voda umožňuje efektivní chlazení i zahřívání na vyšší provozní teplotu. Palivový článek Tandem je připojen k testovací stanici Greenlight Innovation G20. Tato testovací stanice zajišťuje přívod reakčních plynů, chlazení/ohřev palivového článku i samotné měření. Při měření výkonové a VA charakteristiky uvedených v grafu 15 byl nastaven objemový průtok vodíku na hodnotu  $0,05 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ . Jako oxidační činidlo se pro provoz palivového článku Tandem používá vzduch, jehož objemový průtok činil při měření  $0,17 \text{ NI} \cdot \text{min}^{-1}$ . Provozní teplota byla  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Výkonová a VA charakteristika palivového článku Premium 1911 použité pro porovnání odpovídají charakteristikám naměřeným pro optimální provoz při využití kyslíku jako oxidačního činidla. Tyto charakteristiky jsou též uvedeny v grafech 12 a 14. Pro možnost srovnání naměřených hodnot dvou PEM palivových článků s odlišnou plochou aktivních vrstev struktury MEA je však potřeba zavést místo elektrického proudu a výkonu proudovou hustotu a výkonovou hustotu. V rámci této práce se jedná o jediný případ, kdy je zavedení proudové a výkonové hustoty nezbytně nutné. Jak již bylo uvedeno v úvodu kapitoly 3.4, tak plocha aktivní vrstvy (elektrody) struktury MEA udávané výrobcem činí  $16 \text{ cm}^2$ . Plocha elektrody v FC Tandem – TP50 je  $50 \text{ cm}^2$ . V obou srovnávaných palivových člancích jsou

vrstvy GDL vyrobeny z uhlíkového papíru. Pro strukturu MEA v palivovém článku Tandem bylo také zjištěno, že jsou použity katalytické vrstvy (aCL i cCL) s obsahem Pt  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Ze srovnání výkonových a VA charakteristik uvedených v grafu 15 je vidět, že maximální proudová a výkonová hustota dosažená při měření FC Premium 1911 je výrazně nižší než u FC Tandem – TP50. Je však třeba si uvědomit vliv dokonalejšího konstrukčního řešení palivového článku Tandem a zároveň i vliv provozních podmínek, které je možné dosáhnout s využitím testovací stanice. Pokud by byl jako oxidační činidlo pro palivový článek Tandem použit kyslík, tak by byl rozdíl v maximálních naměřených proudových a výkonových hustotách ještě markantnější. Výhodou palivového článku Prémium 1911 je však jeho pořizovací cena. Pořizovací cena celého systému s palivovým článkem Premium 1911 je řádově nižší než cena samotného palivového článku Tandem – TP50.



Graf 15: Porovnání VA a výkonových charakteristik dvou rozdílných palivových článků.

### 3.5 Měření časových průběhů elektrického napětí a proudu

Kromě výkonových a VA charakteristik mohou poskytnout důležité informace o palivových článcích také průběhy elektrického napětí a proudu měřené v závislosti na čase. V rámci měření časových průběhů napětí a proudu lze především rozlišovat průběhy při proměnném zatížení a při konstantním zatížení. V případě měřicích metod využívajících proměnné zatížení lze dále specifikovat časové intervaly mezi jednotlivými změnami zatížení. Také lze definovat, mezi jakými úrovněmi zatížení se při měření přechází. Např. mohou



probíhat dlouhodobá měření, při kterých se periodicky střídá stav zatížení spotřebičem o relativně velkém příkonu se stavem bez připojené zátěže. Měření s proměnným zatížením se využívají především pro hodnocení dynamiky chování palivového článku. Za chování palivového článku lze považovat vývoj elektrického napětí a proudu v závislosti na procesech probíhajících v palivovém článku (viz dále).[13][29]

Využití konstantní zátěže má význam při dlouhodobých měřeních, která slouží k zjištění stability chování palivových článků. Vzhledem k některým dějům probíhajícím v palivovém článku se může stabilita palivového článku v dlouhodobém časovém horizontu lišit od stability sledované např. jen několik minut. Za dlouhodobá měření se považují měření probíhající minimálně několik hodin. Postup měření by měl být volen v závislosti na provozním režimu, v kterém bude testovaný palivový článek dlouhodobě využíván. Standardně se uvažují měření probíhající nepřetržitě. Pokud jsou však palivové články provozovány diskontinuálně, tak je vhodné tento fakt zohlednit i v rámci měření.[29]

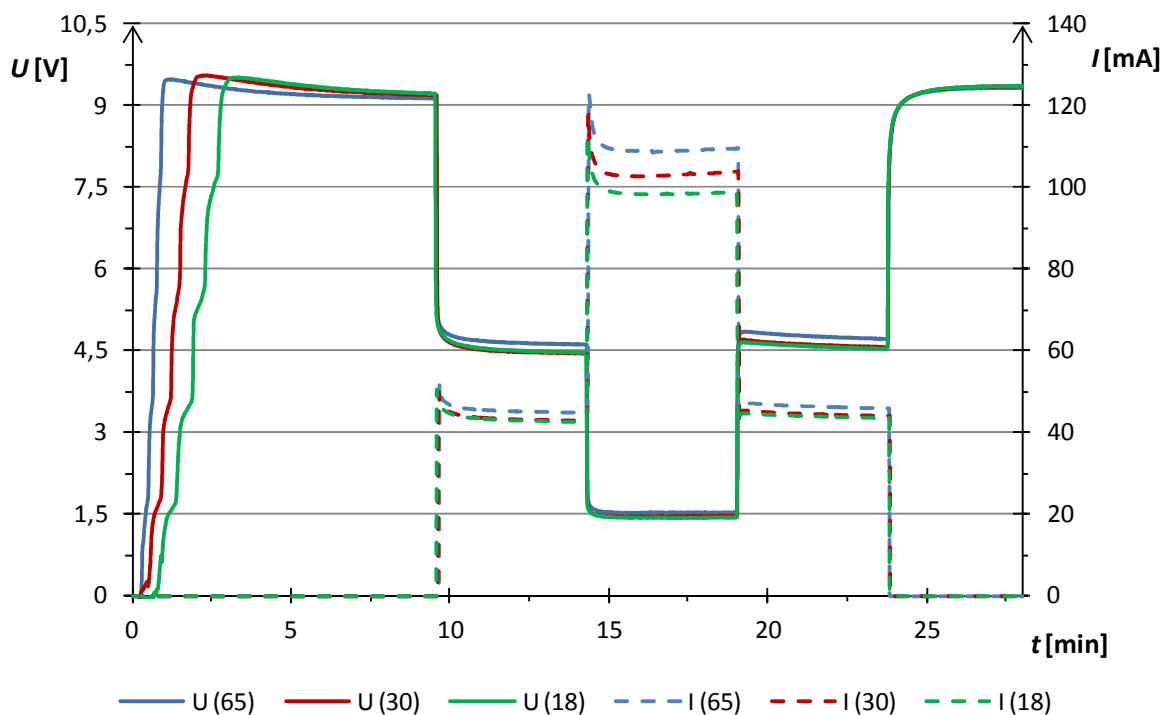
V palivovém článku probíhá velké množství procesů, přičemž jednotlivé procesy se projevují v různých dlouhých časových intervalech. Procesy související např. s difuzí reakčních plynů k aktivním vrstvám a samotným průběhem chemických reakcí probíhají velmi rychle (řádově v mikrosekundách až sekundách). V jednotkách sekund až desítkách minut se projevují procesy související se saturací polymerní membrány vodou. V těchto časech se projevuje také vliv teploty a případné změny v katalytických vrstvách způsobené větším množstvím nežádoucích příměsí v reakčních plynech (katalytickými jedy). Vliv nízké koncentrace nežádoucích příměsí v provozních plynech se může projevit až po delší době (po několika hodinách). V nejdelším časovém horizontu se projevuje stárnutí použitých materiálů způsobené běžným provozem.[29]

### 3.5.1 Provoz palivového článku při proměnném zatížení

V rámci měření provozu palivového článku při proměnné zátěži bylo navrženo několik postupů měření, které byly následně realizovány. Měření časových průběhů proběhlo s využitím systému StaXX Exhibition 3050. Pro zaznamenání všech důležitých změn v průbězích elektrického napětí a proudu v závislosti na čase se ukázal jako nejvhodnější postup měření použitý při měřeních zobrazených v grafu 16. V rámci uvedené série měření byl navíc zjišťován vliv objemového průtoku vodíku na provoz palivových článků.

Při realizaci těchto měření byl nejdříve palivový článek uveden do optimálního provozu (viz kapitola 3.10). Poté došlo k přerušení provozu palivového článku a snížení celkového

napětí na nulovou hodnotu. K tomuto snížení napětí došlo upuštěním vody, při kterém dojde také k odčerpání vodíku z uzavřeného systému. Následně byla v co nejkratším časovém intervalu voda doplněna a systém uveden do provozu. Od tohoto okamžiku došlo k měření. V první fázi měření byl zaznamenán náběh palivových článků (podrobněji viz Příloha F). Následně došlo k ustálení napětí v nezatíženém stavu. Přibližně po 10 min byla k sestavě palivových článků připojena zátěž s elektrickým odporem cca 100  $\Omega$ . Připojení zátěže vyvolalo výrazný pokles napětí a nárůst proudu. V první fázi změny napětí a proudu došlo ke skokové změně (horizontální část křivek průběhů napětí a proudu). Tato skoková změna souvisí s ohmickými ztrátami FC, které se mění téměř okamžitě po změně odporu zátěže.



**Graf 16: Průběhy napětí a proudu při odlišných objemových průtocích vodíku.**

podmínky okolí:  $T = 21 - 22$  °C,  $RH = 25,4 - 34,6$  %,  $p = 959,1 - 987,5$  mbar.

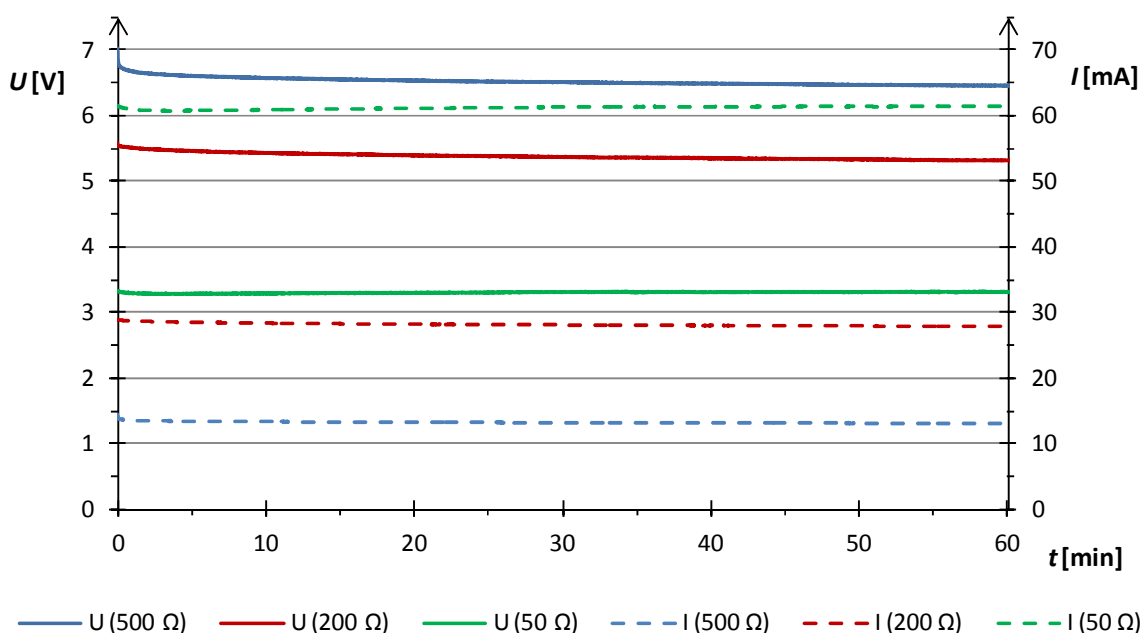
Pozn.: V závorkách v legendě grafu jsou hodnoty příslušných objemových průtoků  $Q_v$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ].

Druhá fáze znázorňuje relativně pomalý pokles napětí a proudu sestavy palivových článků související s aktivačními ztrátami.[1] Po uplynutí cca 5 min došlo ke snížení odporu připojené zátěže na hodnotu cca 10  $\Omega$ . Při tomto snížení odporu je patrný především účinek aktivačních ztrát na průběh měřeného proudu. Následně došlo k opětovnému zvýšení odporu připojené zátěže a nakonec i k jejímu úplnému odpojení od palivových článků. Při odpojení zátěže lze pozorovat nejdříve skokový nárůst napětí (snížení ohmických ztrát) a poté ještě pozvolné navyšování související s aktivačními ztrátami. Podrobný rozbor dynamiky procesů probíhajících v palivových člancích uvádí např. literatura [29, str.912 – 930].

V grafu 16 jsou uvedeny tři časové průběhy napětí a odpovídajícího proudu pro rozdílné objemové průtoky vodíku generovaného elektrolyzérem. Uvedené objemové průtoky vodíku vycházejí z měření elektrolyzéry v systému StaXX (viz kapitola 3.2.2), přičemž byly zanedbány změny objemového průtoku vodíku v řádech jednotek  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Přestože jsou objemové průtoky odlišné, tak výsledky jednotlivých měření se příliš neliší. Největší rozdíl lze mezi měřeními zaznamenat při náběžích, kdy je patrné, že při větším objemovém průtoku vodíku dojde k ustálení napětí naprázdno rychleji. V případě průběhů proudu je rozdíl patrný především při nejvyšších dosažených hodnotách elektrického proudu. Při těchto proudech spotřebovávají palivové články v měřeném rozsahu největší množství vodíku.

### 3.5.2 Provoz palivových článků při konstantním zatížení

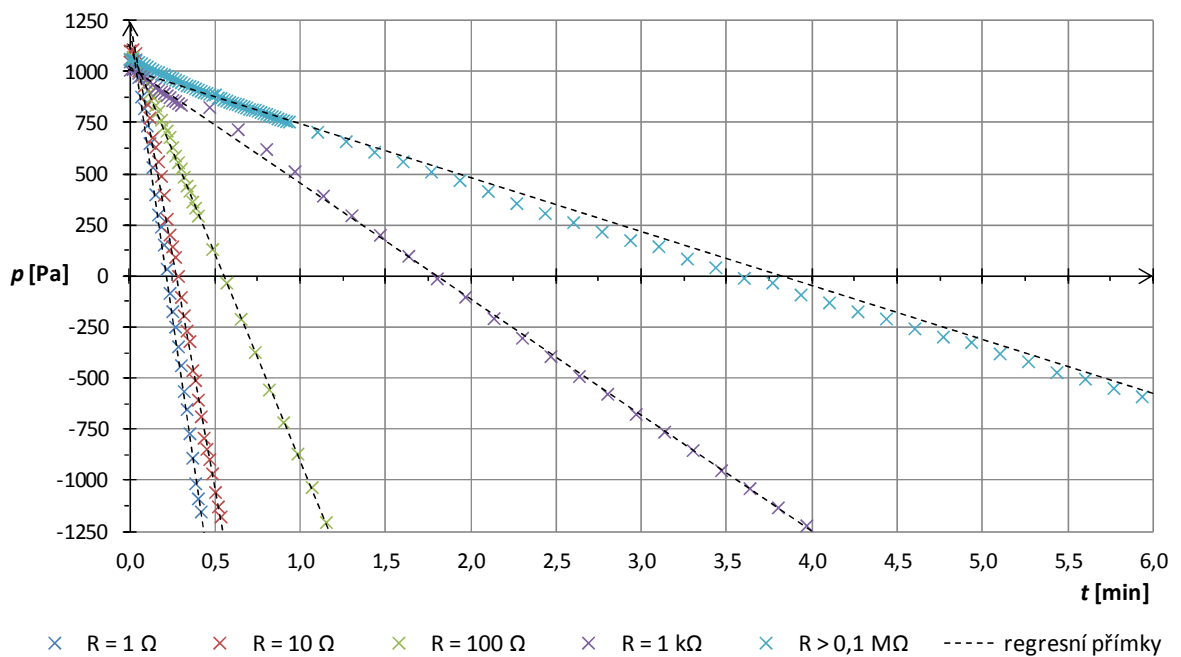
V této kapitole jsou uvedeny výsledky ze série měření časových průběhů elektrického napětí a proudu při konstantní zátěži. Před začátkem měření byl systém StaXX uveden do optimálního provozu (viz kapitola 3.10) a následně byla provedena tři měření při rozdílných odporech připojené zátěže. Všechna měření probíhala po dobu jedné hodiny. Z výsledků měření uvedených v grafu 17 je patrné, že během jedné hodiny nedošlo k výraznějšímu poklesu ani nárůstu napětí a proudu. Lze tedy konstatovat, že stabilita sestavy palivových článků v systému StaXX je při středních hodnotách zatížení dostatečná. Pro získání lepší představy o chování palivového článku při konstantním zatížení by bylo vhodné ještě prodloužit čas měření a měření realizovat pro více hodnot odporu připojené zátěže.



**Graf 17: Průběhy napětí a proudu při zatěžování spotřebičem s konstantním odporem.**  
podmínky okolí:  $T = 20,2 - 21,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $RH = 24,7 - 25,9 \%$ ,  $p = 980,4 - 988 \text{ mbar}$ .

### 3.6 Hodnocení spotřeby vodíku v souvislosti s tlakem v systému

Palivový článek při svém provozu spotřebovává určité množství paliva (vodíku). Toto množství vodíku je dáno příkonem elektrického spotřebiče, který je připojen k palivovému článku. Měření související se spotřebou vodíku jsou prováděna s laboratorním systémem StaXX. Vzhledem ke konstrukci tohoto laboratorního systému by bylo velmi obtížné měřit přímo objem spotřebovaného vodíku. Proto bylo měření přesné spotřeby vodíku při konkrétní zátěži omezeno na dokázání odlišné spotřeby při různých hodnotách ohmické zátěže.



**Graf 18: Vývoj tlaku vodíku v subsystému palivových článků systému StaXX.**  
podmínky okolí:  $T = 20,1 - 20,3$  °C,  $RH = 30,8 - 33,2$  %,  $p = 983,9 - 992,6$  mbar.

Důkaz odlišné spotřeby vodíku v souvislosti s příkonem připojeného spotřebiče lze získat z měření tlaku v subsystému palivových článků (viz kapitola 3.3.1). Subsystém umožňuje rozvod vodíku při tlaku vyšším, než je tlak atmosférický. Na začátku subsystému je umístěn uzavřený zásobník s vodou a na jeho konci je umístěn regulátor tlaku. Díky regulátoru tlaku je možné dosáhnout v subsystému tlaku vyššího i nižšího, než je tlak atmosférický, aniž by došlo k porušení rovnováhy. Dosažitelný rozsah je přibližně od -2 kPa do 1,5 kPa. Právě tohoto rozsahu změny tlaku v subsystému bylo využito při hodnocení spotřeby vodíku. V případě, že je při optimálním provozu do subsystému dodáván vodík z elektrolyzéry, se tlak v subsystému ustálí na hodnotě vyšší cca 1,1 kPa. Pokud je přerušen přívod vodíku z elektrolyzéry, ale stále dochází k jeho spotřebě, tak se tlak v subsystému postupně snižuje.

Rychlost snižování tlaku v subsystému souvisí s velikostí elektrického odporu připojené zátěže. Se snižující se hodnotou elektrického odporu zátěže roste rychlost poklesu tlaku. Minimální množství vodíku se články spotřebovává i při připojení zátěže s velmi vysokým elektrickým odporem. Na základě uvedené teorie bylo provedeno měření, které ji potvrdilo.

Pro měření tlaku bylo použito přístrojové vybavení popsané v kapitole 3.3.2. Jeden přívod plynu použitého rozdílového manometru byl otevřen a hodnota tlaku na tomto vývodu byla tedy rovna tlaku atmosférickému. Druhý přívod plynu byl připojen k subsystému palivových článků. Připojení bylo provedeno v místě spoje vyrovnávací nádoby s trubičkou vystupující z posledního palivového článku (viz Obr. 15). Provedené zapojení neumožňuje měřit rozdíl celkového a statického tlaku v uzavřeném systému a tedy ani rychlost proudění vodíku. Měří se pouze rozdíl mezi atmosférickým tlakem a celkovým tlakem v systému, což je pro účely této práce dostačující. Graf 18 zobrazuje výsledky měření tlaku v subsystému palivových článků při pěti rozdílných odporech připojené zátěže. Měření jsou prováděna od okamžiku ukončení provozu elektrolyzéry do okamžiku dosažení maximálního poklesu tlaku měřitelného použitým manometrem. Závislost rychlosti poklesu tlaku na odporu je zřejmá.

Relativně přesné měření objemu spotřebovaného vodíku lze s výhodou realizovat u reverzních palivových článků. Tyto palivové články při svém provozu spotřebovávají vodík ze zásobníku o daném objemu. Měření spotřeby vodíku reverzním PEM palivovým článkem je uvedeno v Příloze D.

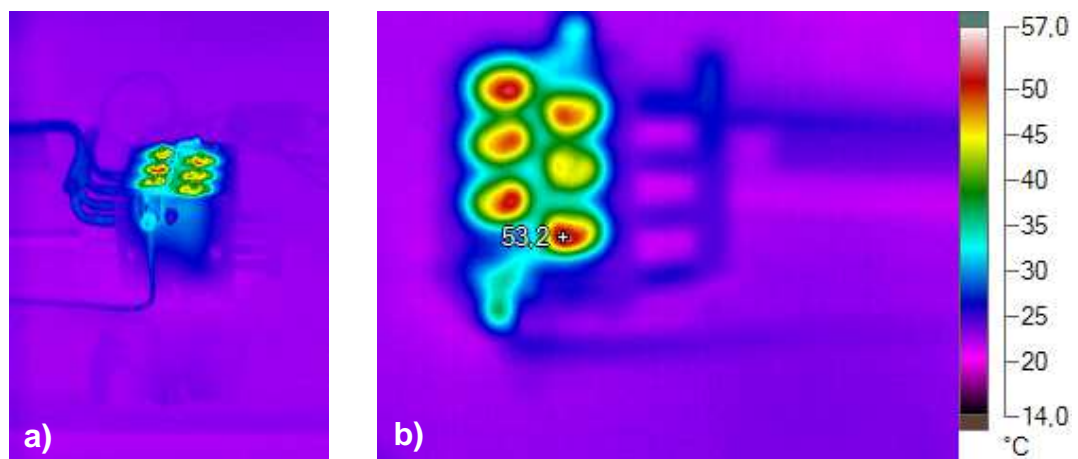
### 3.7 Měření teplotního pole

V PEM palivovém článku a elektrolyzéry dochází k uvolňování tepelné energie. Majoritně se tepelná energie uvolňuje vlivem průchodu proudu vodivými materiály a jedná se tedy o Jouleovy ztráty. Výsledná uvolněná tepelná energie způsobuje oteplení komponentů PEM elektrolyzéry i palivového článku. Oteplení se projevuje jako zvýšení teploty povrchů vnějších komponentů. Toto zvýšení teploty lze následně měřit kontaktním a bezkontaktním způsobem. U použitých palivových článků a elektrolyzéry v systému StaXX patří mezi vnější komponenty především fixační konstrukce a části sběracích elektrod.

Při měření teplotních polí palivových článků a elektrolyzéry byly nejdříve změřeny teploty na několika místech povrchu palivových článků a elektrolyzéry kontaktní metodou. Pro kontaktní měření byl využit teploměr Greisinger s měřicí sondou GTF 400 (viz kapitola 3.3.5). Při kontaktním měření teplot na povrchu palivového článku nebyly zaznamenány

odchyly od teploty okolí, které by prokazatelně souvisely s provozem palivového článku. Naopak na povrchu některých vnějších komponentů elektrolyzáru byly naměřeny teploty výrazně odlišné od teploty okolí. Následné bezkontaktní měření teplot (snímání teplotního pole) termokamerou Fluke Ti55FT bylo tedy provedeno pouze pro elektrolyzáru.

Při snímání termokamerou byla podle teplot změřených kontaktní metodou nastavena výchozí emisivita a teplota pozadí. Vzhledem k odlišným hodnotám emisivit jednotlivých materiálů použitých na výrobu elektrolyzáru však nelze považovat interpretaci teplotního pole termokamerou za jednoznačnou. Podrobnější rozbor vlivů, které ovlivňují termokamerou naměřené zdánlivé povrchové teploty, je uveden v Příloze I. Přesto získané teplotní pole dobře zobrazuje difference povrchových teplot vývodů kovových elektrod od teploty okolí. Výsledné termogramy představující záznam teplotního pole elektrolyzáru v systému StaXX jsou uvedeny na Obr. 27. Na tomto obrázku je pouze jedna číselná hodnota, která reprezentuje maximální dosaženou teplotu v rámci celého nasnímaného teplotního pole. Tato teplota se shoduje s teplotou získanou kontaktním měřením.



**Obr. 27: Termogramy elektrolyzáru v systému StaXX.**

a) boční pohled, b) horní pohled na elektrolyzáru při příkonu přibližně 22 W.

Na teplotní pole elektrolyzáru i palivového článku má vliv proudění provozních kapalin a plynů. Konkrétně v elektrolyzáru systému StaXX je prokazatelné, že voda slouží jako chladivo. Voda ochlazuje vnitřní prostor elektrolyzáru a přebytečné teplo odvádí do zásobníku subsystému elektrolyzáru, z kterého se snáze uvolňuje do okolí.

Již v úvodu kapitoly věnované laboratorním palivovým článkům bylo naznačeno, že teplotní změny v čase způsobené dlouhodobým provozem FC a difference teploty měřitelné v různých místech povrchu PEM palivového článku jsou velmi malé, maximálně v jednotkách stupňů Celsia. U snímání teplotního pole elektrolyzáru je však situace jiná. Při minimálním

příkonu elektrolyzáru potřebného k rozkladu vody není sice nárůst teploty v čase a rozdíl teplot v různých místech povrchu příliš velký, ale při zvyšování zdrojem dodávaného výkonu teploty výrazně rostou. Při maximálním přípustném provozním napětí 14 V, které dodává stejnosměrný napěťový zdroj, je příkon elektrolyzáru vyšší než 20 W. Oteplení a tedy i Jouleovo teplo jsou v tomto případě již výrazné a zaznamatelné i pouhým dotykem.

Při nastaveném maximálním provozním napětí elektrolyzáru mají povrchy komponentů vyrobené z rozdílných materiálů výrazně odlišné teploty a např. teplota kovových šroubů dosahuje i cca 54 °C. Velikost napájecího napětí (příkon) má vliv na velikost uvolňovaného Jouleova tepla a tedy také výrazně ovlivňuje i funkci elektrolyzáru (rozklad vody na vodík a kyslík). Logicky lze předpokládat, že při zvýšení příkonu elektrolyzáru (nárůstu uvolňovaného tepla) dojde na stejné aktivní ploše k nárůstu množství generovaných plynů. Tento předpoklad byl potvrzen a v souvislosti s pouhým navýšením příkonu pomocí regulovatelného zdroje je podrobněji rozveden v kapitole 3.2.2.

Při měření termokamerou je potřeba uvažovat kromě rozdílu hodnot emisivity pro různé materiály a teploty okolí (částečný vliv atmosféry) také odrazy od okolních objektů. Při měření dochází ke snímání teplotního pole relativně blízkého objektu, v jehož okolí jsou umístěny další objekty. Proto je velmi pravděpodobné, že detektor nesnímá pouze zářivý tok měřeného objektu. V literatuře [106] se též uvádí, že při měření termokamerou vzniká chyba metody zapříčiněná zanedbáním vzájemného zářivého toku mezi detektorem termokamery a měřeným objektem. Určitá chyba v naměřené hodnotě může vzniknout i vlivem tvaru měřeného objektu. V literatuře [106] je pro výpočet zářivého toku (výkon přenesený zářením) uvažováno idealizované rozvržení s rovnoběžnými zářiči.

### 3.8 Měření parametrů vody

Při měřeních parametrů vody byla sledována elektrická vodivost a *pH* vody v systému StaXX. V systému se používá voda destilovaná v laboratorním destilátoru. Destilovaná voda slouží především jako vstupní látka při výrobě vodíku elektrolyzárem a poté také zajišťuje optimální vlhkost v uzavřeném systému. S dostupnou měřicí technikou (viz kapitola 3.3.3) lze v laboratoři měřit s dostatečnou přesností elektrickou vodivost a *pH* vodných roztoků. Jedná se o dva důležité parametry charakterizující vodu, které však nepodávají celkovou informaci o probíhajících reakcích. Na základě získané hodnoty elektrické vodivosti lze do určité míry hodnotit znečištění (čistotu) vody.[107] Hodnota *pH* udává, zda je voda více kyselá nebo

zásaditá. Na základě kyselosti lze odhadnout některé reakce, které mohou ve vodě probíhat, ale nelze je potvrdit bez provedení detailnějšího chemického rozboru. Měření parametrů vody mají spíše informativní charakter a ze získaných dat nelze dokázat jejich vliv na výkon elektrolyzáru nebo dokonce samotných palivových článků. Měření elektrické vodivosti a *pH* se řadí mezi neselektivní měřicí metody.

### 3.8.1 Měření elektrické vodivosti

Elektrická vodivost (konduktivita)  $\gamma$  byla v systému StaXX měřena u vody využívané jak v subsystému elektrolyzáru, tak v subsystému palivových článků. Měření elektrické vodivosti probíhalo mimo systém s palivovými články, s čímž může být spojena určitá chyba měření. Voda byla před měřením nejdříve odpuštěna ze zásobníku v konkrétním subsystému výpustí do kádinky a až poté byla měřena její elektrická vodivost. Navíc je třeba brát v úvahu, že pro měření elektrické vodivosti byly použity vzorky vody jen o objemu přibližně 50 ml. Uvedené nedostatky měření však nejsou nijak zásadní a lze tedy výsledky měření považovat za dostatečně přesné. Pomocí využívané konduktometrie nelze zjistit, které částice (ionty) jsou obsažené ve vodě. Lze však do určité míry zjistit, zda má přítomnost vody v systému palivových článků vliv na její měřitelné parametry, tedy i na elektrickou vodivost. Účelem měření elektrické vodivosti je především stanovit trend vývoje případné změny elektrické vodivosti v závislosti na čase, po jaký se voda nachází v daném zásobníku systému palivových článků.

Měření elektrické vodivosti lze rozdělit do dvou základních skupin. Do jedné skupiny lze zařadit měření prováděná v relativně krátkých časových intervalech (řádově hodiny) od výměny vody při stálém provozu systému. Druhou skupinu tvoří měření elektrické vodivosti prováděná v dlouhých časových intervalech (dny až týdny) od výměny vody, přičemž v období mezi výměnou vody a měřením byl článek provozován diskontinuálně. Před každou výměnou vody v zásobnících byla změřena elektrická vodivost použité destilované vody. Vybrané hodnoty elektrické vodivosti používané destilované vody jsou uvedeny v Tab. 4. Následně po uplynutí určitého časového intervalu byla voda ze zásobníku vypuštěna, změřena aktuální elektrická vodivost a porovnána s elektrickou vodivostí destilované vody doplněné do zásobníků na začátku časového intervalu.

Ze získaných hodnot je patrné, že dlouhodobě roste elektrická vodivost vody jak v uzavřeném zásobníku před palivovým článkem, tak v otevřeném zásobníku před elektrolyzárem. V dlouhodobém horizontu dnů až týdnů roste elektrická vodivost



v uzavřeném zásobníku výrazně pomaleji než v otevřeném zásobníku. Tento fakt však nelze jednoznačně spojovat jen s provozem palivových článků a elektrolyzérů. Lze předpokládat také vliv stárnutí (degradace) vody, které probíhá odlišně v téměř hermeticky uzavřeném a v otevřeném zásobníku. Významné zvyšování elektrické vodivosti v otevřeném zásobníku je však jednoznačně provozem elektrolyzérů podpořeno.

Během čtyř týdnů diskontinuálního provozu systému došlo k navýšení elektrické vodivosti v otevřeném zásobníku z hodnoty  $4,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  na hodnotu  $162,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Podpoření navyšování elektrické vodivosti souvisí nejspíše se zvyšováním teploty vody v otevřeném zásobníku při provozu elektrolyzérů. Zároveň do vody v otevřeném zásobníku uniká kyslík. Zvýšená teplota a zvýšený podíl kyslíku přispívají k rozvoji biologického znečištění. Určitý podíl na zvyšování elektrické vodivosti mohou mít v otevřeném zásobníku i anorganické částice přijímané z okolí. Za stejné období došlo v uzavřeném zásobníku k navýšení elektrické vodivosti z hodnoty  $4,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  na hodnotu  $12,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . V uzavřeném zásobníku nebylo potřeba v daném období vodu doplňovat. V otevřeném zásobníku však dochází k odpařování a voda musela být několikrát doplněna. V kratším období šesti dní stoupla elektrická vodivost v otevřeném zásobníku z  $3,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  na hodnotu  $31,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . V uzavřeném zásobníku stoupla jen o  $1,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Při krátkodobých měřeních realizovaných po nepřetržitém provozu systému byly získány relativně zajímavé výsledky. V otevřeném zásobníku rostla elektrická vodivost i v krátkém časovém intervalu, ale u vody vypuštěné z uzavřeného zásobníku před palivovými články byl naměřen mírný pokles elektrické vodivosti. Pokles byl zaznamenán při několika měřeních, ale nikdy nebyl po výměně vody větší než  $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Konkrétně byl po hodině nepřetržitého provozu systému naměřen pokles z hodnoty  $4,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  na  $2,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Tento pokles elektrické vodivosti se zatím nepodařilo bez provedení podrobného chemického rozboru uspokojivě vysvětlit.

### 3.8.2 Měření pH

Výpočet  $pH$  se v současné době standardně provádí na základě vztahu (3.1). Tento vztah definuje  $pH$  jako záporný logaritmus koncentrace oxoniových iontů. Ve skutečnosti se však neměří koncentrace iontů ale jejich aktivita. Uvažování koncentrace místo aktivity je však standardně dostačující. Při neutrálním  $pH$  je koncentrace hydroxylových iontů (aniontů  $\text{OH}^-$ ) i oxoniových iontů (kationtů  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) rovná hodnotě  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . [108] Doplnující teoretický

výklad o výpočtu hodnoty  $pH$  i o provedení sond pro měření  $pH$  lze nalézt v informačním zdroji [23].

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (3.1)$$

Skupina měření  $pH$  se provádí s využitím systému StaXX. Měření elektrické vodivosti a  $pH$  se realizuje se vzorky vody vypuštěné z otevřeného zásobníku subsystému elektrolyzérů a z uzavřeného zásobníku subsystému palivového článku (Obr. 14). Jednotlivá měření probíhala v období přibližně dvou měsíců. Parametry vody se zjišťují při odlišných stavech systému. Především jsou uvažovány dva odlišné stavy, kdy v jednom stavu je systém delší dobu odstaven a v druhém stavu je delší dobu provozován. Pro získání většího počtu odlišných stavů jsou měření prováděna v rozdílných časových intervalech od výměny vody v systému a od spuštění systému.

Z naměřených dat sice nelze jednoznačně stanovit, jaký vliv má provoz PEM palivového článku na elektrickou vodivost a  $pH$  vody v systému, ale lze uvést několik zajímavých zjištění. Nejdříve je vhodné uvést, že v období, kdy byla prováděna měření, byly naměřeny rozdíly i v  $pH$  používané destilované vody. Vybrané hodnoty  $pH$  používané destilované vody uvádí Tab. 4. Z tohoto zjištění vyplývá, že po výměně vody v systému nebyly vždy identické počáteční podmínky. Z hodnot v tabulce je též patrné, že  $pH$  používané destilované vody se poměrně výrazně odchyluje od neutrální hodnoty ( $pH = 7$ ). Přesně neutrální  $pH$  vykazuje čistá voda, v které jsou oxoniové ionty v rovnováze s hydroxylovými ionty. Takováto situace je v podstatě pouze teoretická a standardně je i u čerstvě destilované vody naměřena hodnota odlišná od hodnoty neutrální. Pokud je naměřena hodnota  $pH$  nižší než hodnota neutrální, tak to znamená, že voda (vodný roztok) vykazuje vyšší koncentraci oxoniových iontů (vodíkových kationtů). Tento případ nastává právě i u používané destilované vody. Dle informačního zdroje [109] může být snížení hodnoty  $pH$  oproti neutrální hodnotě zapříčiněno záchytem molekul  $CO_2$  z okolní atmosféry.

Absolutní hodnoty  $pH$  se pro všechna měření pohybují v intervalu od 4 do 6. Pro vodu vypuštěnou z otevřeného zásobníku subsystému elektrolyzérů byly naměřeny hodnoty  $pH$  od 4 do 4,7. U vody vypuštěné z uzavřeného zásobníku se  $pH$  pohybovalo v rozmezí od 4,7 do 6. Ve všech případech bylo naměřeno  $pH$  vody v otevřeném zásobníku nižší než  $pH$  destilované vody nalité do zásobníku určitou dobu před měřením. Naopak voda vypuštěná z uzavřeného zásobníku měla ve všech případech  $pH$  vyšší než destilovaná voda použitá při jeho plnění. Rozdíl mezi hodnotami  $pH$  destilované vody použité na plnění zásobníku a hodnotami  $pH$  vody po určité době ze zásobníku vypuštěné závisí částečně na čase, po jaký byla voda

v zásobníku. Tato závislost je výraznější u otevřeného zásobníku, v kterém je voda v neustálém kontaktu s okolní atmosférou. Změna hodnoty  $pH$  je však konečná a ani v případě, když je voda v zásobnících déle než jeden měsíc (článek nárazově spouštěn a voda v otevřeném zásobníku dolévána), tak není naměřeno  $pH$  mimo zmíněný interval od 4 do 6. Pokud je systém v provozu, tak je snižování  $pH$  u otevřeného zásobníku a zvyšování  $pH$  u uzavřeného zásobníku výraznější.

**Tab. 4: Parametry používané destilované vody.**

datum	$\gamma$ [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$pH$ [-]	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
7. 10.	1,4	5,02	22,2
18. 10.	5,1	4,82	21,3
24. 10.	4,2	4,77	22,1
25. 10.	2,2	4,80	22,4
29. 10.	4,8	4,80	22,0
29. 10.	3,9	4,84	22,4
30. 10.	5,0	4,63	22,6
31. 10.	4,8	4,67	22,7
1. 11.	5,3	4,73	22,7
12. 11.	3,3	4,73	21,1

*Pozn.:* Teplota měřena konduktometrickou sondou.

### 3.9 Životnost PEM palivového článku

Na životnost PEM palivového článku může mít vliv několik faktorů. Jedním z těchto faktorů je čistota využívaného paliva (vodíku) a složení oxidačního činidla (kyslík nebo vzduch). Pokud je vodík vyráběn pomocí elektrolýzy destilované vody, tak je zajištěna jeho dostatečná čistota. Pokud je oxidačním činidlem elektrolýzou vyrobený kyslík, tak ani oxidační činidlo nemůže způsobit významnější snížení životnosti palivového článku. Pokud je použit vzduch, tak může dojít k poškození katalytických vrstev katalytickými jedy obsaženými ve vzduchu. Především je nežádoucí přítomnost oxidu uhelnatého, jehož účinek je stručně popsán v kapitole 2.2. Životnost palivového článku však mohou v závislosti na použitých materiálech limitovat i jiné chemické látky obsažené v palivu nebo oxidačním činidle. Podrobně se nežádoucím příměsím (kontaminantům) v reakčních plynech věnuje literatura [29, str. 941 – 949]. O snížení vlivu kontaminantů se vzrůstající provozní teplotou, konkrétně v případech vysokoteplotních palivových článků, se píše v literatuře [2].

Ovlivnit funkčnost a následně snížit životnost palivových článků může do určité míry také čistota vody použité pro zvlhčování systému (saturaci palivových článků). Konkrétně v systému StaXX se tatáž voda používá také pro provoz elektrolyzéry. Pro dosažení dlouhé životnosti elektrolyzéry je potřebné využívat vodu s dostatečně vysokou úrovní čistoty. Dle návodu k laboratornímu systému [38] je vyžadovaná čistota udána pouze maximální hodnotou konduktivity  $\gamma$ , která by neměla překročit  $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ve skutečnosti je používána voda, u které konduktivita naměřená před jejím nalitím do systému kolísá v intervalu dle Tab. 4. Zároveň bylo při provozu systému StaXX prokázáno zvyšování konduktivity vody využívané pro provoz elektrolyzéry. I přes nedodržení požadované konduktivity vody však nebyl prokázán přímý vliv zvýšené konduktivity na výkon elektrolyzéry. Dle výsledků měření prováděných v období několika měsíců nebyl prokázán ani vliv dalšího parametru, kterým je pH (kyselost) použité vody. Veškeré dosud uvedené závěry vycházejí z měření prováděných v relativně krátkém období (několik měsíců). Je pravděpodobné, že při dlouhodobějším využívání vody s nižší čistotou se snižuje účinnost elektrolyzéry a může docházet i ke snižování výkonu palivových článků. Vzhledem k nedostatku výsledků dříve (např. již před několika lety) naměřených zátěžových charakteristik včetně hodnot  $pH$  a konduktivity vody v systému nelze tuto teorii potvrdit. Ze tří bakalářských prací [110, str. 29], [111, str. 30], [112, str. 48 – 52] obsahujících právě i měření na tomto systému bylo však možné získat několik hodnot výkonů sestavy PEM palivových článků při připojení obdobné odporové zátěže. Z těchto hodnot lze alespoň orientačně dokázat nezanedbatelné snižování výkonu palivových článků v dlouhodobém časovém horizontu několika let.

### 3.10 Návrh optimálního provozu laboratorních PEM palivových článků

Na základě výsledků optimalizačních měření lze navrhnout optimální provozní podmínky pro systém StaXX Exhibition 3050 a pro systém s palivovým článkem Premium 1911. Navržené optimální provozní podmínky jsou využity při realizaci finálních měření. Návrh optimálního provozu sice vychází z relativně velkého počtu měření, ale přesto nemusely být některé faktory ovlivňující funkčnost palivových článků zaznamenány. Pro laboratorní a výukové účely lze však tento návrh optimálního provozu považovat za dostačující. Při navrhování optimálního provozního režimu bylo provedeno hodnocení tří na sebe navazujících provozních fází. V první fázi dochází ke spouštění systému s palivovým článkem. Za druhou fází je považován časový interval, v kterém je palivový článek v plném provozu. Plným provozem je myšlen stav, kdy jsou k elektrodám palivových článků

v dostatečné míře přiváděny provozní plyny a článek je dostatečně zavlhčen. Třetí fáze nastává po přerušení přívodu provozních plynů, které je v obou systémech způsobeno vypnutím zdroje napájecího elektrolyzér.

### 3.10.1 Návrh optimálního provozu systému StaXX Exhibition 3050

Systém StaXX Exhibition 3050 je navržen tak, aby při dodržení pokynů uvedených v návodu k použití byl plně funkční bez jakékoliv dodatečné úpravy. Na základě měření lze toto tvrzení z velké části potvrdit. Je však třeba doplnit několik drobných úkonů, které je vhodné provést především v první provozní fázi. Palivové články v tomto systému jsou konstruovány s otevřeným prostorem katody a oxidačním činidlem je tedy vzduch okolního prostředí. Uzavřený je pouze okruh pro rozvod paliva (vodíku). Tento uzavřený okruh je realizován tak, že při průchodu vodíku nedochází standardně v první provozní fázi k vniku vody do palivových článků. Pokud je systém delší dobu (několik dní) mimo provoz, tak dojde při standardních laboratorních podmínkách ke snížení zavlhčení protonově propustné membrány. Při náběhu palivového článku (viz Příloha F.1) se toto snížení saturace vody v membráně projeví pomalejším ustálením napětí naprázdno. Se snižující se saturací membrány vodou dochází po připojení zátěže k výraznějšímu poklesu výkonu (napětí). Po odpojení zátěže v takovémto stavu se napětí ustaluje na hodnotě napětí naprázdno pomaleji, než když by byl článek optimálně zavlhčen. Lze tvrdit, že po dlouhodobějším odstavení systému mimo provoz dochází ke zhoršování dynamiky probíhajících dějů. Aby nedocházelo ke zhoršování dynamiky a poklesu výkonu, tak je potřeba po spuštění systému přivést krátkodobě do vnitřního prostoru palivových článků vodu.

Přivedení vody je možné zajistit naplněním uzavřeného zásobníku před palivovými články až nad rysku maximálního objemu. Po spuštění systému dojde k samovolnému transportu přebytečné vody do vnitřních prostorů palivových článků. Případně je možné do uzavřeného zásobníku poklepat a přivést tak k palivovým článkům ještě více vody. V optimálním případě by mělo dojít k tomu, že alespoň minimální množství vody projde všemi palivovými články a je odvedeno až do otevřeného zásobníku (Obr. 13 v kapitole 3.1.1). U palivových článků v systému StaXX nedochází (díky jejich konstrukci a umístění) po přivedení vody k zamezení přístupu provozních plynů (vodíku) k aktivním strukturám. Struktury MEA jsou orientovány vertikálně a voda se dostává ve středním dílu dvou-membránových článků jen do spodní části vnitřního prostoru. Dochází tak i po přivedení

většího množství vody jen k malému snížení aktivní plochy. Vlhkost však může z dolní části vnitřního prostoru palivového článku vzlínat do celé membrány a tu tak optimálně zvlhčit.

Ve druhé provozní fázi fungují palivové články bez jakýchkoliv zásahů. Pro vyrovnání napětí jednotlivých palivových článků a získání maximálního dosažitelného výkonu se ukázalo jako vhodné provést po spuštění minimálně jedno vypuštění vody ze subsystému palivových článků. Při vypouštění je společně s vodou rychle odčerpán i vodík z uzavřeného okruhu. Po vypuštění je opětovně vodou naplněn uzavřený zásobník a opakuje se první fáze.

Před měřením především výkonových a VA charakteristik je vhodné k palivovým článkům připojit ohmickou zátěž s nízkým odporem. Napětí u palivových článků v systému StaXX klesá s klesajícím odporem poměrně strmě a pro dlouhodobé zatěžování je optimální nastavit hodnotu v řádech desítek ohmů. Velmi podobné výsledky měření prováděných s několikadenními přestávkami byly získány, pokud byly palivové články před měřením zatíženy takovýmto odporem minimálně hodinu. Pozitivní vliv na získání maximálního výkonu má také cyklické zatěžování, při kterém se střídavě připojuje zátěž s malým a s velkým elektrickým odporem.

Po ukončení provozu elektrolyzéry a přechodu do třetí provozní fáze není potřeba provádět žádná opatření. V uzavřeném okruhu pro rozvod vodíku dojde samovolně ke změně tlaku a postupnému snížení napětí naprázdno až na nulovou hodnotu. Snižování napětí naprázdno je velmi pomalé a ani po 24 hodinách není nulové. K rychlejšímu snižování napětí dochází v případě, že je i po ukončení provozu elektrolyzéry stále připojena zátěž. Na základě provedených měření je pro co nejrychlejší náběh a dosažení maximálního výkonu při opětovném spuštění vhodnější nechat palivové články v třetí provozní fázi nezatížené. Chování palivových článků lze považovat za nejstabilnější při dlouhodobém provozu v zatíženém stavu (odpor v desítkách ohmů).

### 3.10.2 Návrh optimálního provozu PEM FC Premium 1911

Uvést systém s palivovým článkem Prémium 1911 do optimálního provozu je složitější než u systému StaXX. Tato skutečnost je dána především tím, že se nejedná o systém dodávaný jako celek, který nevyžaduje doplnění o další komponenty. Konkrétně bylo zjištěno, že palivový článek téměř nefunguje, pokud nejsou vývody provozních plynů umístěny do kádinek s vodou. Voda v kádinkách slouží jako bariéra před vstupem vzduchu z okolní atmosféry do vnitřního prostoru palivového článku. Voda zároveň umožňuje unikání přebytečných provozních plynů do okolí. Umístěním vývodů provozních plynů do kádinek

s vodou je vytvořen uzavřený prostor na straně anody i na straně katody palivového článku. V těchto uzavřených prostorech vzniká tlak mírně vyšší než tlak atmosférický. Velikost tohoto tlaku je dána výškou vodního sloupce v kádinkách, do kterých směřují vývody provozních plynů.

V první provozní fázi jsou nejdříve uzavřeny přívody provozních plynů do palivového článku (viz kapitola 3.1.3) a v zásobnících se hromadí plyny generované elektrolyzérem. Po naplnění zásobníků jsou přívody provozních plynů otevřeny a provozní plyny protečou prostorami příslušných elektrod společně s určitým množstvím vody. Množství vody, které proteče palivovým článkem, je tím větší, čím méně je nalito vody do kádinek, v kterých jsou umístěny vývody z palivového článku. Pokud je do kádinek nalito dostatečné množství vody a je tak v palivovém článku vytvořen dostatečný přetlak oproti okolí, tak při spouštění systému nemusí palivovým článkem protéci žádná voda. Na základě provedených měření je však vhodné, aby minimální množství vody palivovým článkem proteklo a došlo k prvotní saturaci membrány vodou. Vzhledem ke konstrukčnímu provedení je palivový článek Premium 1911 výrazně náchylnější k přítomnosti vody než palivové články v systému StaXX. Proto je potřeba věnovat pozornost množství vody, která palivovým článkem proteče. Vliv přítomnosti vody v palivovém článku je podrobněji popsán a měřením ověřen v kapitole 3.4.3. Na základě provedených měření lze tvrdit, že měřítkem optimálního provozu je přítomnost vody v FC.

Poté co je ustavena rovnováha a plyny rovnoměrně proudí ze zásobníku přes palivový článek do kádinek s vodou lze přejít k druhé provozní fázi. Palivový článek Premium 1911 je při optimálním provozu v porovnání s palivovými články v systému StaXX výrazně napěťově stabilnější. Např. lze uvést, že napětí palivových článků v systému StaXX klesne z hodnoty napětí naprázdno na polovinu již po připojení zátěže s odporem větším než 100  $\Omega$ . Napětí palivového článku Premium 1911 klesne z hodnoty napětí naprázdno na poloviční hodnotu při odporu zátěže přibližně 1  $\Omega$ . Stejně jako u palivových článků v systému StaXX lze dosáhnout vyššího výkonu cyklickým zatěžováním. Před měřením výkonových a VA charakteristik je vhodné k palivovému článku připojit zátěž s co nejnižším elektrickým odporem, při kterém je však ještě napětí palivového článku stabilní. Odpor byl volen takový, aby se přibližoval minimálnímu odporu použitému při měření výkonových a VA charakteristik. Pro získání optimálních podmínek pro měření byl palivový článek před měřením zatížen odporem přibližně 2  $\Omega$  po dobu minimálně jedné hodiny.

U systému s palivovým článkem Premium 1911 je důležité věnovat pozornost i třetí provozní fázi. V palivovém článku probíhají reakce až do doby, než je spotřebován veškerý vodík. Pokud tedy není vyjmut vývod vodíku z kádinky a uzavřen přívod vodíku ze zásobníku, tak se stále spotřebovává zbytkový vodík. Konkrétně na straně vývodu se spotřeba zbytkového vodíku projevuje tím, že se vodík postupně dostává z trubičky vývodu do prostoru elektrody. Palivový článek přechází z přetlakového režimu do režimu podtlakového a za vodíkem stoupá do prostoru palivového článku také voda. V okamžiku, kdy dojde ke spotřebování posledních molekul vodíku, je již voda přítomna v elektrodovém prostoru. Obdobný proces jako při spotřebovávání zbytkového vodíku na anodě nastává i v prostoru katody, do kterého je přiváděn kyslík (oxidační činidlo). Voda je v palivovém článku přítomna do té doby než se odpaří. Pokud je palivový článek uveden do provozu dříve, než je voda odpařena, dochází k ovlivnění následných měření (viz kapitola 3.4.3). Proto je potřeba po ukončení druhé provozní fáze vždy vyjmout vývody z kádinek a uzavřít přívody.



## Závěr

V rámci diplomové práce byl proveden komplexní rozbor problematiky vodíkových palivových článků s polymerní iontově vodivou membránou. Důraz byl kladen na využití velkého množství informačních zdrojů a získání tak dostatečného přehledu v oblasti současné teorie i praxe vodíkových palivových článků. Studovaná oblast je velmi rozsáhlá a proto bylo možné v úvodních kapitolách této práce uvést jen základní informace s četnými odkazy na použité informační zdroje. V první části práce je především provedeno rozlišení PEM FC dle konstrukce. Dále jsou definovány základní komponenty palivových článků a je vysvětlena důležitost komponentů využívaných pro přívod reaktantů k aktivním vrstvám a pro odvod produktů reakcí probíhajících na aktivních vrstvách. Pro pochopení základních dějů probíhajících ve vodíkových palivových člancích jsou vysvětleny elektrochemické procesy vedoucí od přivedení reaktantů k aktivním vrstvám až k naměření napětí na výstupu FC.

Pro dosažení co nejlepších provozních parametrů v souvislosti s přijatelnou cenou je velmi důležitá volba materiálů použitých při konstrukci palivových článků. V souvislosti s použitými materiály bylo v rámci práce provedeno několik měření vlastností polymerních protonově propustných membrán. Měření jsou konkrétně zaměřena na rozbor chemické struktury, teplotní stability a mechanické odolnosti. Kromě polymerních membrán byla velká pozornost věnována difuzním vrstvám, u kterých byla řešena především jejich hydrofobnost.

Na základě teoretického rozboru problematiky vodíkových palivových článků a získání představy o chování použitých materiálů byla provedena řada měření s laboratorními palivovými články. S dostupnou měřicí technikou bylo možné se zaměřit především na měření výkonových a VA charakteristik při rozdílných parametrech použitého vodíku a oxidačního činidla. Jako velmi důležité se ukázaly závěry vycházející z měření závislosti výkonu palivového článku na přítomnosti vody ve vnitřním prostoru palivového článku. Za podstatnou část práce lze považovat navržení optimálního provozu používaných laboratorních palivových článků, který byl následně využit při uvedených finálních měřeních. Výsledky uvedených měření se shodují s teoretickými předpoklady a lze je tedy považovat za relevantní. Pouze výsledky měření elektrické vodivosti a *pH* vody nelze jednoznačně vyhodnotit. Zde by bylo potřeba provést doplňující chemický rozbor. Kromě teoretického základu a měření uvedených v souladu se zadáním je řada doplňujících informací uvedena v následujících přílohách.

## Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] HORÁK, Bohumil, Jiří KOZIOREK, Miroslav KOPŘIVA, Martin PAPOUŠEK a Zdeněk SLANINA. VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, Česká energetická agentura. *Studie pohonu mobilního prostředku s palivovým článkem*. Ostrava, 2005, 203 s. Dostupné z: <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/5064.pdf>
- [2] ZHANG, Jianlu, ZHANG, WU a ZHANG. *PEM fuel cell testing and diagnosis*. Boston, MA: Elsevier, 2013, xiv, 375 p. ISBN 04-445-3688-4.
- [3] LARMINIE, James a Andrew DICKS. *Fuel cell systems explained*. 2nd ed. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2003, xxii, 406 p. ISBN 04-708-4857-X.
- [4] QUINTECH - FUEL CELL TECHNOLOGIES. *Catalog 2014: Research + Development Application Education + Demo* [online]. Germany, 2014, 148 s. [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: <http://www.quintech.de/englisch/pdf/catalog/Catalog.pdf>
- [5] ŠUBARDA, Jiří, Miroslav KUNOVJÁNEK, Michal MUSIL a Vítězslav NOVÁK. Membrány pro nízkoteplotní PEMFC palivové články. *Energetika: Recenzovaný neimpaktovaný měsíčník pro elektrárny, teplárny a užití energie*. 2013, roč. 63, č. 2, 95 - 97.
- [6] TOMÁŠ, Martin a Pavel NOVOTNÝ. Poznatky ze současného vývoje vodíkových palivových článků. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. Jednota českých matematiků a fyziků, Jednota slovenských matematiků a fyziků, 2013, roč. 58, č. 1, 28 - 38.
- [7] J., Divisek a Emonts B.. Energy storage via electrolysis/fuel cells. VIELSTICH, Wolf et al. *Handbook of fuel cells fundamentals, technology, and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2010, 393 - 408. ISBN 978-0-470-97400-1.
- [8] ŠEDIVÁKOVÁ, Helena. *Analytické řešení nestacionární vázané difúze v polymerní elektrolytické membráně palivového článku* [online]. Praha, 2009 [cit. 2014-04-29]. 50 s. Dostupné z: [http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~sedivhel/files/Bakalarska\\_Prace\\_Sedivakova.pdf](http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~sedivhel/files/Bakalarska_Prace_Sedivakova.pdf). Bakalářská práce. ČVUT, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. Vedoucí práce František Maršík.
- [9] TSIPLAKIDES, Dimitrios. PEM water electrolysis fundamentals. NEWCASTLE UNIVERSITY. *Sustainable Hydrogen Generation : Events - Summer School* [online]. © 2012, 07 April 2012 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: [http://research.ncl.ac.uk/sushgen/docs/summerschool\\_2012/PEM\\_water\\_electrolysis-Fundamentals\\_Prof.\\_Tsiplakides.pdf](http://research.ncl.ac.uk/sushgen/docs/summerschool_2012/PEM_water_electrolysis-Fundamentals_Prof._Tsiplakides.pdf)
- [10] Fyzikální a jiné konstanty. In: BUREŠ, Jiří. *ConVERTER: Jednotky a tabulky* [online]. © 2002 [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/prevody/konstanty.htm>
- [11] První termodynamický zákon. In: REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Encyklopedie fyziky: Molekulová fyzika a termodynamika - Vnitřní energie, práce a teplo* [online]. © 2006 - 2014 [cit. 2014-04-06]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/581-prvni-termodynamicky-zakon>
- [12] Odvozená jednotka SI. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2014, 23. 8. 2013 [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Odvozen%C3%A1\\_jednotka\\_SI](http://cs.wikipedia.org/wiki/Odvozen%C3%A1_jednotka_SI)
- [13] PEIGHAMBARDUST, S. J., S. ROWSHANZAMIR a M. AMJADI. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, č. 35, 9349 - 9384.
- [14] NOVÁK, Josef et al. *Fyzikální chemie* [online]. Praha, 2011 [cit. 2014-04-20]. 503 s. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>. Bakalářský a magisterský

- kurz. VŠCHT Praha.
- [15] VON UNWERTH, Thomas. Fuel Cell Thermodynamics. In: CHEMNITZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. *International Summer School - Izmir: 11th - 15th July 2011* [online]. 2011 [cit. 2014-04-24]. Dostupné z: <http://www.nature.com/natureevents/science/events/11377>
- [16] BARBIR, Frano. *PEM fuel cells: theory and practice*. Boston: Elsevier Academic Press, 2005, xv, 433 s. Sustainable world series. ISBN 01-207-8142-5.
- [17] ZHANG, Jiujun. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. London: Springer, 2008, xxi, 1137 s. ISBN 978-184-8009-363.
- [18] VOIGT, Cornelia, Stefan HÖELLER a U. KUETER. *Fuell cell technology for classroom instruction: basic principles, experiments, work sheets*. 1st ed. Luebeck: H-tec, 2005, 120 s. ISBN 39-810-2271-8.
- [19] VIELSTICH, Wolf. Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to carnot cycles. VIELSTICH, Wolf et al. *Handbook of fuel cells fundamentals, technology, and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2010, 3345 s., 24 - 28. ISBN 978-0-470-97400-1.
- [20] BARATH, Peter. *Palivové články H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> s anexovou a bipolární membránou* [online]. Brno, 2007 [cit. 2014-05-06]. 116 s. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/12861/pr%C3%A1ce.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.
- [21] HOOGERS, Gregor. *Fuel cell technology handbook*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2003, 332 s. ISBN 08-493-0877-1.
- [22] KREJČÍ, Martin. Protolytické (acidobazické, neutralizační) rovnováhy: Teoretický úvod k úlohám s oblasti acidobazických titrací. In: VERNIER. *Vybavení pro výuku přírodovědných oborů: Experimenty s Vernierem na GML - Chemie* [online]. [© 2014] [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <http://www.vernier.cz/experimenty/gml/chemie/ch3.pdf>
- [23] Protolytické reakce. In: MELOUN, Milan. *Meloun.upce.cz: Výuka - Analytická chemie - Slidy lekce 3: Protolytické reakce* [online]. [© 2014] [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <http://meloun.upce.cz/docs/analchem1/slidy3.pdf>
- [24] MOUKHEIBER, E., G. DE MOOR, L. FLANDIN a C. BAS. Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC). *Journal of Membrane Science*. 2012, č. 389, 294 – 304.
- [25] CATALANO, J., T. MYEZWA, M. G. DE ANGELIS, M. GIACINTI BASCHETTI a G. C. SARTI. The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, č. 37, 6308 - 6316.
- [26] ZAIDI, S. M. Javaid a Takeshi MATSUURA. *Polymer membranes for fuel cells*. New York: Springer, 2008, ix, 431 s. ISBN 978-038-7735-313.
- [27] DORENBOS, Gert a Yoshinori SUGA. Simulation of equivalent weight dependence of Nafion morphologies and predicted trends regarding water diffusion. *Journal of Membrane Science*. 2009, č. 330, 5 - 20.
- [28] DuPont™ Nafion® PFSA membranes: N 115, N 117, N 1110. DUPONT USA. *Product & Services: Membranes & Films - Nafion® Membranes and Dispersions* [online]. © 2013 [cit. 2014-05-03]. Dostupné z: [http://www2.dupont.com/FuelCells/en\\_US/assets/downloads/dfc101.pdf](http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf)
- [29] GARCHE, Juergen, DYER, Pat MOSELEY, OGUMI, David RAND a Bruno SCROSATI. *Encyclopedia of electrochemical power sources: Volume 2 (Fuel Cells)*. Boston, MA: Elsevier, 2009. ISBN 978-0-444-52093-7.

- [30] Fumapem® F-930, F-950: Technical Data Sheet. FUMA - TECH, GmbH. *Fumashop: fumapem für Brennstoffzellen* [online]. [cit. 2014-05-03]. Dostupné z: [http://www.fumatech.com/NR/rdonlyres/EAD87AA9-95A9-4BDC-89CD-6A8CDD26D588/0/F930\\_F950.pdf](http://www.fumatech.com/NR/rdonlyres/EAD87AA9-95A9-4BDC-89CD-6A8CDD26D588/0/F930_F950.pdf)
- [31] MENTLÍK, Václav, Josef PIHERA, Radek POLANSKÝ, Pavel PROSR a Pavel TRNKA. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2008, 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [32] GHASSEMZADEH, L., K. D. KREUER, J. MAIER a K. MÜLLER. Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state <sup>19</sup>F NMR spectroscopy. *Journal of power sources*. 2011, č. 196, 2490 - 2497.
- [33] ORME, Michael G. JONES a STEWART. Pervaporation of water from aqueous HI using Nafion®-117 membranes for the sulfur-iodine thermochemical water splitting process. *Journal of Membrane Science*. 2005, č. 252, 245 - 252.
- [34] MATOLÍN, Vladimír, R. FIALA, M. VÁCLAVŮ, J. LAVKOVÁ a I. MATOLÍNOVÁ. Low Pt thin film catalysts for PEM fuel cell technology. In: BOUZEK, Karel a Aleš DOUCEK. *Book of Abstracts - Hydrogen days 2014: Energetics and Transportation. Vision and Reality*. Praha, 2 - 4 April, 2014.
- [35] VOROKHTA, Ivan KHALAKHAN, Iwa MATOLÍNOVÁ, Masaaki KOBATA, YOSHIKAWA, Keisuke KOBAYASHI a Vladimír MATOLÍN. Nanostructured Pt-CeO<sub>2</sub> thin film catalyst grown on graphite foil by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2013, č. 267, 119 - 123.
- [36] MATHIAS, M. F., J. ROTH, J. FLEMING a W. LEHNERT Diffusion media materials and characterisation. VIELSTICH, Wolf. *Handbook of fuel cells fundamentals, technology, and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2010, 1614 - 1634. ISBN 9780470974001.
- [37] GRÉGR, Jan. *Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken: Zpráva pro Výzkumné centrum „Textil“ LN00B090*. Liberec, 2004, 74 s. Dostupné z: [http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.1\\_zaverecne\\_zpravy/%5B3.1.09%5D.pdf](http://centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.1_zaverecne_zpravy/%5B3.1.09%5D.pdf)
- [38] H-TEC. *Operating Instruction: StaXX Exhibition Item 3050*. 13 s. (získáno od výrobce)
- [39] H-TEC. *Operating Instruction: Premium Fuel Cell Item 1911*. 7 s. (získáno od výrobce)
- [40] H-TEC. *H-TEC EDUCATION* [online]. [cit. 2014-01-10]. Dostupné z: <http://www.h-tec.com/en/education/company/>
- [41] Carbon Paper - AvCarb™ P75. *Fuel Cell Store: Stack Components - Gas Diffusion Layer (GDL)* [online]. © 2014 [cit. 2014-05-03]. Dostupné z: <http://fuelcellstore.com/en/pc/viewProd.asp?idproduct=623&idcategory=83>
- [42] H-TEC. *Operating Instruction: Premium XL Item 1800*. 20 s.
- [43] Wikipedia contributors. Dew point [Internet]. Wikipedia, The Free Encyclopedia; 2013 Dec 14, [cited 2014 Jan 11]. Available from: [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dew\\_point&oldid=585992280](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dew_point&oldid=585992280).
- [44] ĎAĎO, Stanislav, Ludvík BEJČEK a Antonín PLATIL. *Měření průtoku a výšky hladiny*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2005, 447 s. ISBN 80-730-0156-X.
- [45] MACEK, Karel et al. *Strojírenské materiály*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003, 204 s. ISBN 80-010-2798-8. Dostupné z: <http://umi.fs.cvut.cz/cs/studium/bakalarske-studium-zs/nauka-o-materialu-ii>
- [46] ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, Fakulta elektrotechnická, Katedra měření. *Senzory tlaku*. Praha. Dostupné z: [http://measure.feld.cvut.cz/cs/system/files/files/cs/vyuka/predmety/x38ssd/06\\_tlak.pdf](http://measure.feld.cvut.cz/cs/system/files/files/cs/vyuka/predmety/x38ssd/06_tlak.pdf)
- [47] ON SEMICONDUCTOR. *MR750 Series: High Current Lead Mounted Rectifiers (Datasheet)*. Dostupné z: [http://www.onsemi.com/pub\\_link/Collateral/MR750-D.PDF](http://www.onsemi.com/pub_link/Collateral/MR750-D.PDF)

- [48] Katoda: Slovníček a pojmy. BATTEX, spol. s r.o. *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. © 2009 - 2014 [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://www.battex.info/slovnicek-a-pojmy/katoda>
- [49] ŠULC, Radek. Elektrochemie - Jak se pozná, co je katoda a co anoda?: Chemie 1. ročník, pro studenty kombinovaného studia. ČVUT V PRAZE, Fakulta strojní, Ustav procesní a zpracovatelské techniky. *Pedagogika: bakalářský studijní program* [online]. 20. února 2014 [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: [http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chem1ext/elechem/elch\\_001.htm](http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chem1ext/elechem/elch_001.htm)
- [50] Elektrolytický rozklad vody. UNIVERZITA KARLOVA, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra didaktiky fyziky. *Sbírka řešených úloh z fyziky: Elektřina a magnetismus* [online]. 28. 7. 2013 [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://fyzikalniulohy.cz/uloha.php?uloha=161>
- [51] OBALOVÁ, Lucie, Marek VEČEŘ, Kamila KOČÍ a Zuzana JANKOVSKÁ. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. *Návody do laboratoře procesního inženýrství I: Elektrolyza vody - elektrolyzér a palivový článek*. Ostrava, 2013, 102 s. Dostupné z: [http://homen.vsb.cz/~vec05/PI/LabPI/navody/Navody\\_LPI.pdf](http://homen.vsb.cz/~vec05/PI/LabPI/navody/Navody_LPI.pdf)
- [52] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2006, 235 s. ISBN 80-730-0189-6.
- [53] ASTM D1193 - 06(2011). *Standard Specification for Reagent Water*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011. Dostupné z: <http://www.astm.org/Standards/D1193.htm>
- [54] ASTM D1193-99. *Standard Specification for Reagent Water*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2001. Dostupné z: <http://www.ccdpy.com/download/ASTM%20D1193-99%20Standard%20Specification%20for%20Reagent%20Water.pdf>
- [55] NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH. *Laboratory Water: Its Importance and Application*. March, 2013. Dostupné z: [http://orf.od.nih.gov/PoliciesAndGuidelines/Documents/DTR%20White%20Papers/Laboratory%20Water-Its%20Importance%20and%20Application-March-2013\\_508.pdf](http://orf.od.nih.gov/PoliciesAndGuidelines/Documents/DTR%20White%20Papers/Laboratory%20Water-Its%20Importance%20and%20Application-March-2013_508.pdf)
- [56] HLab: The best alternative to high purity bottled hydrogen. In: *Fuel Cell Markets: Industry Directory , ITM Power, Products & Services* [online]. © 2002-2014 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: [http://www.fuelcellmarkets.com/itm\\_power\\_Hydrogen\\_Electrolysers\\_Fuelling/products\\_and\\_services/3,1,2611,17,28544.html](http://www.fuelcellmarkets.com/itm_power_Hydrogen_Electrolysers_Fuelling/products_and_services/3,1,2611,17,28544.html)
- [57] Převodní tabulka tlaku. In: BUREŠ, Jiří. *CONVERTER* [online]. © 2000-2013 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/prevody/tlak.htm>
- [58] Electrolyser Product Range. In: ITM POWER. *Hannover Messe 2010: Hydrogen + Fuel Cells* [online]. [2010], s. 6 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://www.h2fc-fair.com/hm10/images/pdf/itm07.pdf>
- [59] Vodík vyšší čistoty. In: LINDE GAS. *Technické plyny: Katalog plynů Linde Gas, Speciální plyny, Vodík* [online]. © 2007 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: [http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL8260/\\$file/DL8260.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL8260/$file/DL8260.pdf)
- [60] TUČEK, Vít, Ludmila DVOŘÁKOVÁ a Jiří HANZAL. ČESKÁ ASOCIACE TECHNICKÝCH PLYNŮ. *Vodík* [online]. 2004, 27 s. [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: [http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCgQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.catp.cz%2Fpublikace2.php%3Fdownload%3Dcatp\\_03-04-cz.pdf&ei=CTKTU8OLG8zGtAaszoCwCQ&usq=AFQjCNEHsAuV47zFUGiFXZLY9F2y0hSxTg&bvm=bv.62286460,d.Yms](http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCgQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.catp.cz%2Fpublikace2.php%3Fdownload%3Dcatp_03-04-cz.pdf&ei=CTKTU8OLG8zGtAaszoCwCQ&usq=AFQjCNEHsAuV47zFUGiFXZLY9F2y0hSxTg&bvm=bv.62286460,d.Yms)
- [61] ŠVÁB, Michal. ENVIROS. *Trendy ve vývoji vodíkového hospodářství: ve světě a možnosti uplatnění v České republice* [online]. Česká energetická agentura, 2006 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/01.pdf>
- [62] Hydrogen. In: MATHESON. *Matheson: Specialty Gases and Equipment, Specialty Pure*

- Gases* [online]. © 2014 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <https://www.mathesongas.com/pdfs/products/Hydrogen-Pure-Gas.pdf>
- [63] *Elektrotechnická měření*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2002, 255 s. ISBN 80-730-0022-9.
- [64] Greisinger GTD 1100 Výškoměr/ Barometr / Teploměr. In: JSP, s.r.o. *JSP e-shop: Měřicí a regulační technika* [online]. [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: <http://www.jspshop.cz/s-integrovanym-snimacem-tlaku/greisinger-gtd-1100-vyskomer--barometr-teplomer/>
- [65] VLČEK, Jiří. Automatizace 3: 6. Snímače, čidla. In: *TZB - Info - stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov: Elektrotechnika - Elektrotechnika pro školy - Digitální učebnice* [online]. © 2001-2014 [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: [http://www.tzb-info.cz/download.py?file=docu/texty/0001/000102\\_at3.pdf](http://www.tzb-info.cz/download.py?file=docu/texty/0001/000102_at3.pdf)
- [66] HUSÁK, Miroslav a Pavel KULHA. Piezodporový jev: Senzory mechanické deformace. In: *Katedra mikroelektroniky FEL ČVUT v Praze: Studijní materiály - Senzorové systémy - Přednášky* [online]. [2008] [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: <http://www.micro.feld.cvut.cz/home/X34SES/prednasky/07%20Piezodporovy%20jev%20-%20mechanicke%20deformace.pdf>
- [67] HUSÁK, Miroslav a Pavel KULHA. Tlakové senzory I. In: *Katedra mikroelektroniky FEL ČVUT v Praze: Studijní materiály - Senzorové systémy - Přednášky* [online]. [2008] [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: <http://www.micro.feld.cvut.cz/home/X34SES/prednasky/07a%20Piezodporove%20%20tlakov%82%20senzory.pdf>
- [68] Piezoresistive Sensors. LIU, Chang. MCCORMICK SCHOOL OF ENGINEERING AND APPLIED SCIENCE, Northwestern University. *Foundations of MEMS*. 2nd ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 2012, 207 - 244. ISBN 0-13-249736-0.
- [69] GREISINGER ELECTRONIC GMBH, (JSP e-shop). *Návod k obsluze pro výškoměr / barometr / teploměr GTD 1100*. 4 s. Dostupné z: [http://www.jsp.cz/files/edoc/01421\\_greisinger-GTD-1100.pdf#page=1&zoom=auto,0,849](http://www.jsp.cz/files/edoc/01421_greisinger-GTD-1100.pdf#page=1&zoom=auto,0,849)
- [70] COMET SYSTEM, s.r.o. *Logger S3121 - záznamník teploty a relativní vlhkosti s externí sondou a displejem: Návod k použití*. Rožnov pod Radhoštěm, [2006], 5 s.
- [71] GREISINGER ELECTRONIC, GmbH. *GMH 3691 GL: Návod k obsluze pro digitální měřič vzdušného kyslíku a teploty*. 9 s.
- [72] Návod k použití - GOEL 369, GOEL 369 S, GOEL 370: náhradní kyslíkové senzory. In: *Esnakesub - Potápění: Analyzátoři, oxymetry - Kyslíkový senzor GOEL 370* [online]. © 2014 [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: [http://www.esnakesub.cz/files/products/navod\\_goel\\_370.pdf](http://www.esnakesub.cz/files/products/navod_goel_370.pdf)
- [73] Koncentrace plynů: ruční měřicí přístroje. In: *A.W.V Elektro: Produkty - Greisinger* [online]. © 2014 [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: [http://www.awv.cz/kat-greisinger/06\\_plyny.pdf](http://www.awv.cz/kat-greisinger/06_plyny.pdf)
- [74] OPEKAR, František. Chemické senzory a biosenzory. BAREK, Jiří et al. *Možnosti inovací v elektroanalytické chemii* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006, s. 37-48 [cit. 2014-03-11].
- [75] KADLEC, Karel. ÚSTAV FYZIKY A MĚŘICÍ TECHNIKY VŠCHT PRAHA. Provozní analyzátoři plynů. *Automa: časopis pro automatizační techniku* [online]. Praha: FCC Public, 2001, č. 10 [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: [http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=33683](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=33683)
- [76] VRŇATA, Martin a Filip VYSLOUŽIL. Základní rozdělení chemických senzorů určených pro detekci plyných směsí. In: *VŠCHT, Ústav fyziky a měřicí techniky: Učební pomůcky - Elektronické pomůcky - Chemické vodivostní senzory* [online]. [2010] [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs/P1-2-1.pdf>
- [77] VOJÁČEK, Antonín. LMP91000 = AFE Systém pro realizaci chemických snímačů. In:

- Automatizace.hw.cz - rady a poslední novinky z oboru: měření a regulace* [online]. 2011 [cit. 2014-03-11]. Dostupné z: <http://automatizace.hw.cz/lmp91000-afe-system-pro-realizaci-chemickychnimacu>
- [78] SOUČEK, Jakub. *Konstrukce zařízení pro měření koncentrace kyslíku ve vzduchu*. Plzeň, 2009. 45 s. Bakalářská práce. ZČU v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [79] Složení atmosféry Země. In: *Meteocentrum.cz: Encyklopedie meteorologie a klimatologie* [online]. © 2007-2014 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.meteocentrum.cz/encyklopedie/slozeni-atmosfery-zeme.php>
- [80] Vzduch: Fyzikální a chemické vlastnosti vzduchu. In: BUREŠ, Jiří. *ConVERTER* [online]. 2002 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/vzduch.htm>
- [81] Měřicí přístroj univerzální ALMEMO 2390-5 (katalogový list). In: AHLBORN MĚŘICÍ A REGULAČNÍ TECHNIKA, spol. s r.o. *Ahlborn.cz: Kategorie* [online]. [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.ahlborn.cz/cs/produkt/merici-pristroj-univerzalni-almemo-2390-5/>
- [82] AHLBORN MESS- UND REGELUNGSTECHNIK, GmbH. *Almemo - Handbuch: 3.5.3 Staudruckmessmodule*. [2000].
- [83] AHLBORN MESS- UND REGELUNGSTECHNIK, GmbH. *Almemo - Handbuch: für alle ALMEMO® Messgeräte bis Version 6 (3.5.3 Staudruckmessmodule)*. Holzkirchen, 2011. Dostupné z: <http://www.ahlborn.com/Download.html>
- [84] Snímač diferenčního tlaku +-1250 Pa. AHLBORN MĚŘICÍ A REGULAČNÍ TECHNIKA, spol. s r. o. *Ahlborn.cz: (Kategorie)* [online]. [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.ahlborn.cz/cs/produkt/snimac-diferencniho-tlaku-1250-pa/>
- [85] Příklady měřících metod průtoku: Měření průtoku plynů - Pitotovy a Prandtlovy trubice. In: ING. MILAN KRÍŽ – EKOTECHNIKA. *Průtoky.cz: Průtok kapalin – více k měření průtoku kapalin* [online]. [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.prutoky.cz/kapaliny/teorie/priklady-mericich-metod/#kpm-mpp>
- [86] Mikromanometry: Elektronické digitální mikromanometry pro měření diferenčního tlaku a rychlosti proudění. ING. MILAN KRÍŽ - EKOTECHNIKA. *Průtoky.cz: Průtok plynů* [online]. [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.prutoky.cz/plyny/mikromanometry/>
- [87] WTW, GmbH. *Operating manual - inoLab Cond 730: Laboratory conductivity meter*. Weilheim, © 2004, 80 s. Dostupné z: [http://www.fagerberg.dk/cgi-files/mdmgfx/16050-ba75445e02\\_Cond\\_730.pdf](http://www.fagerberg.dk/cgi-files/mdmgfx/16050-ba75445e02_Cond_730.pdf)
- [88] WTW, GmbH. *Operating manual - TetraCon 325: Standard conductivity cell*. Weilheim, © 2005, 8 s. Dostupné z: [http://www.globalw.com/downloads/WQ/TetraCon\\_325.pdf](http://www.globalw.com/downloads/WQ/TetraCon_325.pdf)
- [89] RAJM, Martin. *Pracoviště pro automatizované měření vodivosti kapalin*. Brno, 2010. 78 s. Dostupné z: [https://dSPACE.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/1005/Rajm\\_M\\_BP.pdf?sequence=2](https://dSPACE.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/1005/Rajm_M_BP.pdf?sequence=2). Bakalářská práce. VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [90] OPEKAR, František. *Konduktometrie a dielektrimetrie*. In: PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UK V PRAZE. *Osobní stránky Prof. RNDr. Františka Opekara, CSc.: Elektrochemické metody - Konduktometrie* [online]. [2014] [cit. 2014-03-16]. Dostupné z: [http://web.natur.cuni.cz/~opekar/elchem/kondukt06\\_www.doc](http://web.natur.cuni.cz/~opekar/elchem/kondukt06_www.doc)
- [91] HALAMKA, Petr. *Elektrochemické senzory pro kapaliny a plyny*. Zlín, 2010. 74 s. Dostupné z: [https://dSPACE.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/12020/halamka\\_2010\\_bp.pdf?sequence=1](https://dSPACE.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/12020/halamka_2010_bp.pdf?sequence=1). Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [92] MANN, Reinhard a Jürgen SCHLEICHER. JUMO, GmbH & Co. KG. *Information on Conductivity Measurement*. Fulda, 2007, 44 s. Dostupné z: [http://www.controlglobal.com/assets/Media/MediaManager/081030\\_JUMO\\_Conductivity.pdf](http://www.controlglobal.com/assets/Media/MediaManager/081030_JUMO_Conductivity.pdf)
- [93] TetraCon 325 Conductivity Cells. In: GLOBAL WATER, Xylem brand. *Globalw.com:*

- Water Quality - TetraCon 325 Conductivity Cells - Conductivity Cells Brochure* [online]. © 2011 [cit. 2014-03-16]. Dostupné z: [http://www.globalw.com/downloads/WQ/TetraCon\\_325 B.pdf](http://www.globalw.com/downloads/WQ/TetraCon_325_B.pdf)
- [94] LABIO, a. s. *PH metr a ionometr PHI 04 MG: Návod k obsluze*. 2001, 13 s.
- [95] THETA '90, elektrochemická čidla (Labio, a. s.). *Standardní pH elektroda typu HC 103: Návod k použití*. Praha, 2006.
- [96] THETA '90, elektrochemická čidla (Labio, a. s.). *Celoskleněné teplotní čidlo typu TC605/Pt1000: Technická specifikace*. Praha, 2006.
- [97] Míchačka magnetická MM4, MM7. In: *LAVAT: Ke stažení - laboratorní přístroje* [online]. LAVAT, a. s. Chotutice, [2007] [cit. 2014-03-22]. Dostupné z: [http://www.lavat.cz/katalogy/laboratorni\\_pristroje.pdf](http://www.lavat.cz/katalogy/laboratorni_pristroje.pdf)
- [98] Low-Cost, Bus-Powered Multifunction DAQ for USB: Data Sheet. In: NATIONAL INSTRUMENTS CORPORATION. *National Instruments Česká republika a Slovensko: Produkty - Sběr dat - Portable DAQ - NI USB-6008 - Specifications* [online]. © 2012, 2013-07-10 [cit. 2014-03-28]. Dostupné z: <http://sine.ni.com/ds/app/doc/p/id/ds-218/lang/cs>
- [99] ZUNT, Radek. *Návrh počítačem řízené stanice pro měření vodivosti palivové vody pro PEM články*. Plzeň, 2013. 63 s. Dostupné z: <https://portal.zcu.cz/StagPortletsJSR168/KvalifPraceDownloadServlet?typ=1&adipidno=53644>. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [100] METEX. *Návod k obsluze - řada M-3600D: Digitální multimetr s dvojitým displejem*. 43 s.
- [101] Digitální multimetry Metex: Metex M 3660 D. In: GHV TRADING, spol. s r.o. *Měřicí technika a komponenty pro rozvaděče - GHV Trading: Provozní přístroje - digitální multimetry - M 3660 D - Ke stažení* [online]. © 1991-2014 [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.ghvtrading.cz/merici-pristroje/provozni/digitalni-multimetry/m3660d.html>
- [102] Digitální multimetr Protek 506. In: *Ústav řízení systémů a spolehlivosti (TU v Liberci): Výuka - Vyučované předměty - Měřicí technika II. (mt2) - Soubory ke stažení* [online]. [2011] [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: [http://www.rss.tul.cz/download/mt2/multimetr\\_protek506\\_specifikace.pdf](http://www.rss.tul.cz/download/mt2/multimetr_protek506_specifikace.pdf)
- [103] GMH 3230: Návod k obsluze pro rychlý digitální teploměr se dvěma vstupy pro termočlánky typu J, K, N, S, T. In: JSP, s.r.o. (Greisinger electronic, GmbH). *Jspshop.cz: Neelektrické veličiny - Teploměry - NiCr-Ni (typ K) - Greisinger GMH 3230 Digitální teploměr - Soubory* [online]. [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: [http://www.jsp.cz/files/edoc/01378\\_greisinger-GMH-3230.pdf](http://www.jsp.cz/files/edoc/01378_greisinger-GMH-3230.pdf)
- [104] Fluke Ti55FT Infrared Camera. In: FLUKE CORPORATION. *Fluke Test & Measurement Tools: Products - Infrared Cameras* [online]. ©1995-2014 [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://en-us.fluke.com/products/infrared-cameras/fluke-ti55ft-infrared-camera.html#fbid=thAaEdWoHmw?techspecs>
- [105] GTF 400: Katalogový list. In: GHM - GREISINGER, s.r.o. *Greisinger.cz: Snímače teploty - NiCr-Ni (typ K) - k ručním teploměrům* [online]. © 1996 - 2014 [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.greisinger.cz/Default3.aspx?ln=cs&guid=0f5beb82-fbeb-4bbf-9adc-6b8f6a38e4d0&id=108&stm=>
- [106] KREIDL, Marcel. *Měření teploty: senzory a měřicí obvody*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2005, 239 s. Senzory neelektrických veličin. ISBN 80-730-0145-4.
- [107] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005, 188 s. ISBN 80-246-1146-5.
- [108] PH Measurement Definitions. In: FINESSE, LLC. *Finesse - Technical note: Improved Process Measurement & Control*. [online]. [2013] [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://finesse.com/media/121780/Finesse.TrupH.MeasureDef.pdf>



- [109] Deionised/Demineralised Water. LENNTECH. *Water Treatment solutions: Applications – Process water* [online]. © 1998-2014 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://www.lenntech.com/applications/process/demineralised/deionised-demineralised-water.htm>
- [110] KREJČÍ, Tomáš. *Vícekanálové snímání charakteristik článku STAXX pomocí LabView*. Plzeň, 2008. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [111] VANÍČEK, Michal. *Snímání a analýza procesních dat pomocí LabVIEW vedoucí*. Plzeň, 2009. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [112] PFLUG, Aleš. *Možnosti zvýšení výkonu palivového článku PEM*. Plzeň, 2012. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [113] PINKAS, Jiří. Entropie. ÚSTAV CHEMIE PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY MASARYKOVY UNIVERZITY. *Materials for chemistry: Syllabus pro C1020 Obecná chemie - lekce 11b* [online]. [2012 - 2014] [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: [http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/ObecnaChem\\_C1020/111\\_sgk.pdf](http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/ObecnaChem_C1020/111_sgk.pdf)
- [114] Property tables and charts (SI units, english units): Appendix 1, Appendix 2. In: MC-GRAW HILL EDUCATION. *Mheducation.com* [online]. [© 2013] [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: [https://highered.mcgraw-hill.com/sites/dl/free/0073529214/395307/appdxs1\\_2.pdf](https://highered.mcgraw-hill.com/sites/dl/free/0073529214/395307/appdxs1_2.pdf)
- [115] Standard thermodynamic properties of chemical substances. In: UPPSALA UNIVERSITET. *Update Computer Club: The Mikael Jolkkonen homepage - Downloads - thermochemical tables* [online]. CRC Press, © 2000 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: [http://www.update.uu.se/~jolkkonen/pdf/CRC\\_TD.pdf](http://www.update.uu.se/~jolkkonen/pdf/CRC_TD.pdf)
- [116] Mole (unit): Other units called "mole". In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco: Wikimedia Foundation, 2001-2014, 3 April 2014 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Mole\\_%28unit%29#Other\\_units\\_called\\_.22mole.22](http://en.wikipedia.org/wiki/Mole_%28unit%29#Other_units_called_.22mole.22)
- [117] Online Unit Converters: Thermodynamics - Heat. *TranslatorsCafé.com* [online]. 2002—2014 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: <http://www.translatorscafe.com/cafe/CS/units-converter/fuel-efficiency--mass/c/>
- [118] Převody jednotek SI a jednotek anglo-amerických. In: *TZB-info - stavebnictví, úspora energií, technická zařízení budov: Tabulky a výpočty oboru - Vytápění* [online]. 2001 - 2014 [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/5-prevody-jednotek-si-a-jednotek-anglo-americkyh>
- [119] Entropy. In: *ChemWiki: The Dynamic Chemistry E-textbook: Chemistry - Physical – Thermodynamics* [online]. [cit. 2014-04-06]. Dostupné z: [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Thermodynamics/State\\_Functions/Entropy/](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Thermodynamics/State_Functions/Entropy/)
- [120] Standard Enthalpy of Formation. In: *ChemWiki: The Dynamic Chemistry E-textbook: Chemistry - Physical - Thermodynamics - Enthalpy* [online]. [cit. 2014-04-06]. Dostupné z: [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Thermodynamics/State\\_Functions/Enthalpy/Standard\\_Enthalpy\\_Of\\_Formation](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Thermodynamics/State_Functions/Enthalpy/Standard_Enthalpy_Of_Formation)
- [121] Termochemie. In: GYMNÁZIUM F. X. ŠALDY V LIBERCI. <http://chemie.gfxs.cz/> (*Chemický vzdělávací portál*): *Výpočty* - [online]. © 2003 - 2006 [cit. 2014-04-06]. Dostupné z: <http://chemie.gfxs.cz/data/priklady/16.pdf>
- [122] Gibbsova energie. BOJKOVSKÝ, Martin. *Termodynamika* [online]. 2009 [cit. 2014-04-05]. Dostupné z: [http://fikus.omska.cz/~bojkovsm/termodynamika/gibbsova\\_energie.html](http://fikus.omska.cz/~bojkovsm/termodynamika/gibbsova_energie.html)
- [123] ZUSKOVÁ, Iva. Rovnovážné elektrodové děje: Elektrochemické články - termodynamické aspekty. In: *PŘÍRODOVĚDNÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE: Katedra fyzikální a makromolekulární chemie: Fyzikální chemie II. - stručné poznámky k přednášce* [online]. [cit. 2014-04-19]. Dostupné z: [http://web.natur.cuni.cz/~zuskova/el\\_2\\_1\\_so.pdf](http://web.natur.cuni.cz/~zuskova/el_2_1_so.pdf)
- [124] KUBÁČEK, Pavel. Elektrochemický potenciál. In: MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ. *Základy fyzikální chemie: Ionty* [online]. 2011 [cit. 2014-04-20]. Dostupné z:

- [http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz\\_chem/web/elektrochem/potencial.htm](http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/elektrochem/potencial.htm)
- [125] DOLEŽEL, Ivo. *Elektrochemie*. Vyd. 1. Plzeň: Západočeská univerzita, 1998, 161 s. ISBN 80-708-2410-7.
- [126] Potenciál mezi dvěma fázemi. In: *WikiSkripta* [online]. 2014, 20. 3. 2014 [cit. 2014-04-20]. Dostupné z: [http://www.wikiskripta.eu/index.php/Potenci%C3%A1l\\_mezi\\_dv%C4%9Bma\\_f%C3%A1zemi](http://www.wikiskripta.eu/index.php/Potenci%C3%A1l_mezi_dv%C4%9Bma_f%C3%A1zemi)
- [127] Faradayovy zákony elektrolýzy. In: REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Encyklopedie fyziky: Elektřina a magnetismus - elektrický proud v kapalinách* [online]. © 2006 - 2014 [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy>
- [128] Modely elektrické dvojvrstvy. In: BARTOVSKÁ, Lída a Marie ŠIŠKOVÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii: výkladový slovník* [online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005 [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/modely\\_elektricke\\_dvojvrstvy.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html)
- [129] Voltampérová charakteristika elektrolytického vodiče, galvanické články. In: REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Encyklopedie fyziky: Elektřina a magnetismus - elektrický proud v kapalinách* [online]. © 2006 - 2014 [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/280-voltamperova-charakteristika-elektrolytickeh-o-vodice-galvanicke-clanky>
- [130] Cell voltage. In: PETER-ENTNER.COM. *Software for Aluminum Smelting: Theory* [online]. [cit. 2014-04-08]. Dostupné z: <http://www.peter-entner.com/E/Theory/CellVolt/CellVolt-1.aspx#ComponentsCellVoltage>
- [131] VACULÍK, Jan, Zdeněk HRADÍLEK, Petr MOLDŘÍK a Daniel MINAŘÍK. Storing solar energy in hydrogen. *Acta Electrotechnica et Informatica*. 2013, roč. 13, č. 3, 43 - 47. Dostupné z: [http://www.aei.tuke.sk/papers/2013/3/09\\_Vaculik.pdf](http://www.aei.tuke.sk/papers/2013/3/09_Vaculik.pdf)
- [132] H-TEC. *Operating Instruction: Premium RFC Item 1928*. 16 s. (získáno od výrobce)
- [133] H-TEC. *Operating Instruction: Fuel Cell Stack F108, F109, F110*. 11 s.
- [134] BEDNAŘÍK, Milan a Miroslava ŠIROKÁ. *Fyzika pro gymnázia: mechanika*. dotisk 3. vydání. Praha: Prometheus, 2005, 288 s. ISBN 80-719-6176-0.
- [135] Konstanty: Fyzikální a jiné konstanty. In: BUREŠ, Jiří. *ConVERTER* [online]. 2002 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/prevody/konstanty.htm>
- [136] VYBÍRAL, Bohumil. Mechanika ideálních plynů: Studijní text pro řešitele FO a ostatní zájemce o fyziku. In: *Fyzikální olympiáda: Studijní texty* [online]. © 2002–2014 [cit. 2014-01-11]. Dostupné z: <http://fyzikalniolympiada.cz/texty/plyny.pdf>
- [137] BÉBAR, Ladislav. FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ VUT V BRNĚ. *Základy chemie v příkladech* [online]. 2002, 113 s. [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: <http://drogo.fme.vutbr.cz/opory/pdf/Chemie.pdf>
- [138] Gas Flow Conversion: Equations and Calculator. In: *LMNO Engineering, Research, and Software: Flow Measurement Software Section* [online]. © 2006 [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: <http://www.lmnoeng.com/Flow/GasFlow.htm>
- [139] Gas. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001–2014, 5 March 2014 [cit. 2014-03-08]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Gas>
- [140] Real Gases: Deviations from Ideal Behavior. UNIVERSITY OF FLORIDA - CHEMISTRY DEPARTMENT. *General Chemistry I* [online]. [2008] [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: [http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec\\_e.html](http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec_e.html)
- [141] Stavová rovnice reálného plynu. In: REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Encyklopedie*

- fyziky* [online]. © 2006 - 2014 [cit. 2014-03-08]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/599-stavova-rovnice-realneho-plynu#>
- [142] Výpočty za použití zákonů pro ideální plyn. In: GYMNÁZIUM F. X. ŠALDY V LIBERCI. *Chemie: Chemický vzdělávací portál* [online]. [© 2003 - 2006] [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: <http://chemie.gfxs.cz/data/priklady/12.pdf>
- [143] No maintenance (NM) Laboratory Hydrogen Generator NMH 2-1000. In: UDOMI. *Udomi: Concepcce in fuel cell systems* [online]. [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: <http://www.udomi.de/downloads/nmh-e.pdf>
- [144] ITM POWER, Energy Storage, Clean Fuel. *HPAC: A flexible mid-size hydrogen generator* [online]. [2014], 2 s. [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: <http://www.itm-power.de/wp-content/uploads/2011/09/brochureHPac.pdf>
- [145] Technická podpora a FAQ pro průtokoměry Key instruments. In: *Pemit, s.r.o.: měření-regulace-elektro-automatizace* [online]. [cit. 2014-03-04]. Dostupné z: <http://www.pemit.cz/cs/produkty/brooks-instrument/technicka-podpora>
- [146] Standard conditions for temperature and pressure. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, © 2014, 24 February 2014 [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_conditions](http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_conditions)
- [147] Avogadro's law: Definition from Answers.com. *Answers* [online]. © 2014 [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: <http://www.answers.com/topic/avogadro-s-law>
- [148] Princip měření průtoku plynů. In: ING. MILAN KŘÍŽ - EKOTECHNIKA. *Průtoky.cz: Průtok plynů - více k měření průtoku plynů* [online]. [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: <http://www.prutoky.cz/plyny/teorie/princip/>
- [149] Hydrogen. AIR LIQUIDE. *Gas Encyclopedia* [online]. © 2013 [cit. 2014-03-01]. Dostupné z: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=11&GasID=36#GeneralData>
- [150] NOVÁČEK, Jiří. *Kalibrace termovizního systému (kamery) Fluke Ti30*. Brno, 2007. 40 s. Dostupné z: [http://is.muni.cz/th/151132/prif\\_b/](http://is.muni.cz/th/151132/prif_b/). Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědná fakulta.
- [151] Parametry termokamery. *Termokamera.cz: Princip a funkce* [online]. [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: <http://www.termokamera.cz/princip-a-funkce/parametry-termokamery/>
- [152] TiR2,TiR3,TiR4, Ti40,Ti45,Ti50,Ti55 - IR FlexCam Thermal Imagers: Users Manual. In: FLUKE CORPORATION. *Fluke Test & Measurement Tools: Products - Infrared Cameras - Fluke Ti55FT Infrared Camera - Resources* [online]. 2007 [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: [http://media.fluke.com/documents/flexcam\\_umeng0200.pdf](http://media.fluke.com/documents/flexcam_umeng0200.pdf)
- [153] LYSENKO, Vladimír. *Detektory pro bezdotykové měření teplot*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2005, 153 s. Senzory neelektrických veličin. ISBN 80-730-0180-2.
- [154] PEKARSKÁ, Veronika. Multimediální učebnice konvenčních zobrazovacích systémů-IR. In: ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, Fakulta biomedicínského inženýrství. [online]. [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: [http://webzam.fbmi.cvut.cz/hozman/AK/K/ZSL\\_IR.ppt](http://webzam.fbmi.cvut.cz/hozman/AK/K/ZSL_IR.ppt)
- [155] FLIR Product Overview. FLIR SYSTEMS, Inc. *Flir.com: Our Solutions - Products* [online]. © 1999-2014 [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: <http://www.flir.com/cs/emea/en/view/?id=42100>
- [156] Thermal Imaging Camera Thermal Sensitivity - NETD. In: INFRARED CAMERAS, Inc. *Infraredcamerasinc.com: Resources* [online]. © 2014 [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: <http://www.infraredcamerasinc.com/Thermography-FAQ/Infrared-icons/Thermal-Camera-Thermal-Sensitivity-NETD.html>
- [157] Zorné pole: Rychlý přehled parametrů FOV a IFOV vzhledem k vzdálenosti. In:

- WORKSWELL, s.r.o. *Workswell: Termovizní systémy, pyrometry a strojové vidění* [online]. © 2014 [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: [http://www.workswell.cz/wp-content/uploads/2012/11/Vypocet\\_parametru\\_objektivu.pdf](http://www.workswell.cz/wp-content/uploads/2012/11/Vypocet_parametru_objektivu.pdf)
- [158] Úvod do principů termografie. *Digitální knihovna VUT v Brně* [online]. Fluke. Robert Bayer. [© 2002-2012] [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: [https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/26781/xbayer02\\_priloha.pdf?sequence=1](https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/26781/xbayer02_priloha.pdf?sequence=1)
- [159] SVOBODA, Stanislav. *Termovize a její využití v diagnostice*. Plzeň, 2013. 52 s. Dostupné z: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/9413/BP%20-%20Termovize%20a%20jeji%20Ovyuziti%20v%20diagnostice.pdf?sequence=1>. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [160] Seebeckův jev. In: BUREŠ, Jiří. *ConVERTER: Tabulky* [online]. © 2002 [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/tabulky/seebeck.htm>
- [161] LUFINKA, Aleš. Snímače pro měření teploty. In: *TU v Liberci, Fakulta strojní, Katedra částí a mechanismů strojů: Vyučované předměty, Experimentální metody* [online]. [2012] [cit. 2014-03-23]. Dostupné z [http://www.kst.tul.cz/podklady/experimentalnimetody/prednasky/p%2010\\_snimace\\_teploty.pdf](http://www.kst.tul.cz/podklady/experimentalnimetody/prednasky/p%2010_snimace_teploty.pdf)
- [162] Type K Thermocouple: Type K Thermocouple Reference Table. In: REOTEMP INSTRUMENT CORPORATION. *Reotemp.com: Temperature Products - Thermocouple – Thermocouple types* [online]. © 2011 [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.reotemp.com/thermocoupleinfo/type-k-thermocouple.htm>
- [163] KEPKA, Miloslav. ZČU PLZEŇ, Fakulta strojní. *Fyzikální chemie*. 1. vyd. Plzeň: ZČU Plzeň - Ediční středisko, 1992, 162 s. ISBN 55-062-92.
- [164] List of thermal conductivities. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2014, 9 April 2014 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_thermal\\_conductivities](http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_thermal_conductivities)
- [165] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. Některé další fyzikální vlastnosti polymerů. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů* [online]. Praha: SNTL, 1987 [cit. 2014-04-26]. ISBN 04-634-87 Dostupné z: <http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/16%20KAPITOLA%2014.pdf>

## Seznam příloh

PŘÍLOHA A ZÁKLADY TERMODYNAMIKY

PŘÍLOHA B ZÁKLADY ELEKTROCHEMIE

*B.1 Elektrochemický článek*

*B.2 Rychlost chemických reakcí*

*B.3 Elektrochemické reakce a Faradayovy zákony*

PŘÍLOHA C DOPLŇUJÍCÍ INFORMACE K ELEKTROCHEMICKÝM ČLÁNKŮM

PŘÍLOHA D LABORATORNÍ REVERZNÍ PALIVOVÝ ČLÁNEK

PŘÍLOHA E LABORATORNÍ MODULÁRNÍ PALIVOVÝ ČLÁNEK STACK

PŘÍLOHA F DOPLŇUJÍCÍ INFORMACE K MĚŘENÍ SYSTÉMU STAXX

*F.1 Rozbor náběhů*

*F.2 Vybraný soubor výsledků měření*

PŘÍLOHA G SKUTEČNÝ A NORMÁLNÍ OBJEMOVÝ PRŮTOK TEKUTIN

PŘÍLOHA H FOTOGRAFICKÁ DOKUMENTACE MĚŘENÍ

PŘÍLOHA I PODROBNOSTI K MĚŘENÍ TEPLoty PALIVOVÉHO ČLÁNKU

*I.1 Termovizní technika*

*I.2 Termočlánky*

## Příloha A Základy termodynamiky

Mezi základní termodynamické veličiny lze zařadit entalpii  $H$ , entropii  $S$  a Gibbsovu volnou energii  $G$ . Entalpie, entropie a volná Gibbsova energie představují stavové termodynamické veličiny a závisí tedy pouze na výchozím a koncovém stavu soustavy [x114]. Správné stanovení hodnot těchto veličin je velmi důležité při definování hodnot limitních elektrických napětí uvedených v kapitole 1.3. Při výpočtech napětí jsou použity hodnoty molární entalpie, entropie a Gibbsovy volné energie pro plynný dvouatomární kyslík a vodík a pro vodu v kapalném skupenství. Voda je uvažována pouze v kapalném skupenství, protože je řešena problematika nízkoteplotních PEM palivových článků (elektrolyzérů), které jsou provozovány při teplotách nižších, než je teplota varu vody.

Základní princip PEM palivového článku a PEM elektrolyzéry je založen na reverzní reakci rozkladu a syntézy vody. Pro možnost charakterizovat vývoj elektromotorického napětí v závislosti na energetických transformacích je potřeba nejdříve vypočítat celkovou změnu entalpie  $\Delta H$  a změnu entropie  $\Delta S$  této reakce. Na základě těchto změn je dále vypočítána změna Gibbsovy volné energie  $\Delta G$ . Veškeré následující výpočty entalpie, entropie a Gibbsovy volné energie jsou prováděny pro standardní podmínky. Pro entalpii za standardních podmínek se používá značení  $H^\circ$ , pro entropii značení  $S^\circ$  a standardní Gibbsova volná energie se značí  $G^\circ$ . V oblasti termodynamiky se za standardní podmínky považuje teplota 298 K (nebo 298,15 K) a tlak 1 atm = 101,325 kPa (1 bar = 100 kPa). [113 – 115]

Při určování změny entalpie způsobené průběhem určité chemické reakce se počítá se slučovacími entalpiemi (*Enthalpy of Formation*). Tuto entalpii je vhodné definovat za standardních podmínek, tedy jako standardní slučovací entalpii, která se značí  $H_f^\circ$ . Slučovací entalpie se běžně vztahuje na látkové množství (na 1 mol látky) a jedná se poté o standardní molární slučovací entalpii, která se značí obvykle  $\bar{h}_f^\circ$  [21, 114]. Pokud není molární slučovací entalpie definována za standardních podmínek nebo jsou standardní podmínky uvedeny slovně u výpočtového vztahu, tak lze použít značení  $\bar{h}_f$  [3]. Výpočty entalpie je možné zařadit do oblasti termodynamiky, která se nazývá termochemie a zabývá se tepelným zabarvením chemických reakcí. Tepelné zabarvení chemické reakce vyjadřuje, zda se teplo při reakci spotřebovává nebo zda se uvolňuje. Uvolňování nebo spotřebovávání tepla je způsobeno změnami chemických vazeb v látkách, které do reakce vstupují (reaktanty) a vystupují (produkty). Obecně platí, že štěpení vazeb (probíhá u reaktantů) vyžaduje dodání

energie. Při vzniku vazeb (probíhá u produktů) se naopak energie uvolňuje. Reakční teplo se rovná entalpii v případě, že reakce probíhá za konstantního tlaku. V případě, kdy se teplo uvolňuje (změna entalpie záporná), tak lze reakci považovat za exotermní (exotermickou). Pokud je třeba teplo dodávat (změna entalpie kladná), tak se jedná o endotermní (endotermickou) reakci.

Standardní slučovací entalpie (teplo při konstantním tlaku) chemické látky je standardní reakční teplo reakce, při které vznikne jeden mol této chemické látky přímo z prvků. Dané prvky jsou při zvolené teplotě a standardním tlaku ve své nejstálejší podobě. Pokud jsou prvky ve své nejstálejší podobě, tak je jejich standardní slučovací entalpie nulová (dle konvence při všech teplotách). V případě řešené rovnice mají nulovou hodnotu dvě chemické látky, kterými je vodík a kyslík v molekulární plynné formě ( $H_2$ ,  $O_2$ ). Jediná nenulová standardní slučovací entalpie je tedy entalpie vody  $H_f^\circ(H_2O)$ . Pro úplnost je potřeba zmínit ještě standardní reakční entalpii, která představuje reakční teplo reakce, která probíhá za dané teploty a standardního tlaku  $p^\circ$ . Chemické látky se nacházejí ve svých standardních stavech a plyny jsou považovány za ideální. Celková standardní reakční entalpie  $\Delta H_{f(r)}^\circ$  se vypočítává ze standardních slučovacích entalpií při reakci přítomných látek.

Stejně jako standardní slučovací entalpie se i standardní reakční entalpie může definovat jako molární a značí se  $\Delta \bar{h}_{f(r)}^\circ$ . V některé literatuře se i standardní slučovací entalpie udávají se symbolem  $\Delta$  (změna entalpie  $\Delta H_f^\circ$ ). Toto značení v podstatě vychází z definice v úvodu odstavce. V následujícím textu je ale použito pro všechny standardní molární slučovací entalpie označení bez symbolu  $\Delta$  použité v literatuře [3, 21], která se přímo věnuje palivovým článkům. Konkrétně je tedy dále použito značení  $\bar{h}_f^\circ$ . Pro molární standardní slučovací entalpii lze použít i označení dle  $\bar{h}_f$  literatury [3] a slovně doplnit standardní podmínky. Symbolem  $\Delta$  je dále označována pouze reakční entalpie, která představuje rozdíl slučovacích entalpií produktů a reaktantů chemické reakce, tedy změnu entalpie mezi výchozím a konečným stavem konkrétní reakce.

Nejčastěji používanou jednotkou slučovací entalpie  $\bar{h}_f^\circ$  je  $[J \cdot mol^{-1}]$ . Tato jednotka je v některých tabulkách uváděna pro odlišně značenou entalpii ( $\Delta \bar{h}_f$ ,  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta H_f$  nebo  $H_f^\circ$ ). Lze se setkat i s jednotkou  $[J \cdot kgmol^{-1}]$  nebo méně často s angloamerickou jednotkou  $[BTU \cdot lbmol^{-1}]$  dle [114]. Převody jednotek angloamerické měrné soustavy na jednotky

vycházející ze soustavy SI jsou následující:  $1 \text{ BTU}_{\text{th}} \approx 1054,35 \text{ J}$ ,  $1 \text{ lb} \approx 0,4536 \text{ kg}$ , poté  $1 \text{ BTU} \cdot \text{lb}^{-1} \approx 2324,4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ . [117, 118]

Kromě standardní molární slučovací entalpie je potřeba definovat také standardní entropii  $S^\circ$  a poté i standardní molární entropii  $\bar{s}^\circ$  (případně značenou  $\bar{s}$  a doplněnou slovně o standardní podmínky). Pro entropii  $\bar{s}^\circ$  je nejpoužívanější jednotka  $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ . Lze však zaznamenat také jednotku  $[\text{J} \cdot \text{kgmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$  nebo angloamerickou jednotkou  $[\text{BTU} \cdot \text{lbmol}^{-1} \cdot \text{R}^{-1}]$  dle [114]. V tomto případě je potřeba doplnit u entalpie uvedené převody angloamerických jednotek na jednotky vycházející ze soustavy SI o převod teploty, kdy  $1 \text{ R}$  (přesněji  $^\circ\text{R}$  – stupeň Rankina) =  $5/9 \text{ K}$  (kelvin). [117] Určité nesrovnalosti mohou vznikát ve značení jednotky látkového množství (mol, gmol, kmol, kgmol). [116] V následujících výpočtech je počítáno se základní jednotkou mol. Standardní molární entropie je stejně jako entalpie v následujícím textu uváděna bez symbolu  $\Delta$ , přestože v některé literatuře je se symbolem  $\Delta$  uváděna (především oblasti termodynamiky, které se nezabývají palivovými články). Ze standardních molárních entropií jednotlivých látek reakce se vypočítá celková změna standardní molární entropie  $\Delta \bar{s}^\circ$  (nebo  $\Delta \bar{s}_{(r)}^\circ$ ). Změna entropie je konkrétně rozdílem entropie produktů a reaktantů, tedy rozdílem mezi počátečním a konečným stavem reakce. V případě samovolných procesů entropie vzrůstá (hodnota entropie je kladná). Entropie úzce souvisí s neuspořádaností soustavy (míra neuspořádanosti). Více informací o entropii lze získat v informačním zdroji [119].

**Tab. 5: Hodnoty molární slučovací entalpie a molární entropie pro  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .**

Látka	$\bar{h}_f^\circ$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] ( $\Delta \bar{h}_f^\circ$ )			$\bar{s}^\circ$ [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ] ( $\Delta \bar{s}^\circ$ )		
$\text{O}_2 (g)$	0	0	0	205,2	205,04	205,14
$\text{H}_2 (g)$	0	0	0	130,7	130,68	130,59
$\text{H}_2\text{O} (l)$	-285,8	-285,83	-285,838	70,0	69,92	70,05

Pozn.: skupenství: (g) – plyn, (l) – kapalina.

Hodnoty entalpií a entropií pro  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  se dle literatury [115] udávají pro standardní podmínky  $T^\circ = 298,15 \text{ K}$ ,  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  a jsou uvedeny v prvních sloupcích příslušné veličiny v Tab. 5. Podle literatury [114] jsou hodnoty entalpií a entropií stanoveny při standardních podmínkách  $T^\circ = 298 \text{ K}$ ,  $p^\circ = 1 \text{ atm}$  a jsou uvedeny v druhých sloupcích příslušné veličiny v Tab. 5. V třetích sloupcích u příslušných veličin jsou v tabulce uvedeny



hodnoty z literatury [3] definované při  $T^\circ = 298,15$  K (tlak neuveden). Mezi informačními zdroji jsou minimální rozdíly a pro následující výpočty jsou použity hodnoty uvedené v [114].

Pro výpočet maximálního teoreticky dosažitelného napětí je potřeba z hodnot molárních entalpií jednotlivých látek, které se účastní základní reakce PEM palivového článku/elektrolyzéro, vypočítat celkovou standardní molární reakční entalpii  $\Delta \bar{h}_{f(r)}^\circ$ . Hodnotu  $\Delta \bar{h}_{f(r)}^\circ$  lze vypočítat jako rozdíl standardních molárních slučovací entalpií produktů a reaktantů reakce (A.1) při uvažování stechiometrických koeficientů. Produkty jsou u jednosměrné rovnice na pravé straně a reaktanty se nachází na straně levé. Stechiometrické koeficienty (značené  $\nu$ ) představují čísla před chemickými značkami látek v reakci. Obecně je výpočet  $\Delta \bar{h}_{f(r)}^\circ$  dán vztahem (A.2). [9, 120]

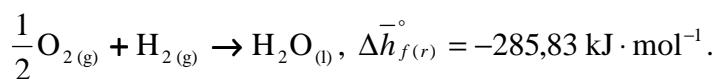


$$\Delta \bar{h}_{f(r)}^\circ = \sum \bar{h}_f^\circ (\text{produkty}) - \sum \bar{h}_f^\circ (\text{reaktanty}) \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Pro rovnici (A.1) obecně platí: } (\Delta \bar{h}_{f(r)}^\circ = \bar{h}_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \left( \frac{1}{2} \cdot \bar{h}_f^\circ (\text{O}_2) + \bar{h}_f^\circ (\text{H}_2) \right)),$$

$$\text{poté číselně: } \Delta \bar{h}_{f(r)}^\circ = (-285,83 - 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Jako výsledek lze zapsat chemickou rovnici vyznačenými skupenstvími a hodnotou entalpie. Rovnice v takovémto tvaru se označuje jako termochemická rovnice.[121]



Obdobně jako standardní molární reakční entalpii lze vypočítat z rovnice (A.1) také standardní molární reakční entropii, nebo spíše celkovou změnu standardní molární entropie. Celková změna standardní molární entropie  $\Delta \bar{s}_{(r)}^\circ$  je dána rozdílem standardních molárních entropií produktů a reaktantů a její výpočet je dán vztahem (A.3).

$$\Delta \bar{s}_{(r)}^\circ = \sum \bar{s}^\circ (\text{produkty}) - \sum \bar{s}^\circ (\text{reaktanty}) \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Pro rovnici (A.1) obecně platí: } (\Delta \bar{s}_{(r)}^\circ = \bar{s}^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \left( \frac{1}{2} \cdot \bar{s}^\circ (\text{O}_2) + \bar{s}^\circ (\text{H}_2) \right)),$$

$$\text{poté číselně: } \Delta \bar{s}_{(r)}^\circ = 69,92 - \left( \frac{1}{2} \cdot 205,04 + 130,68 \right) = -163,28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

V poslední fázi výpočtů stavových termodynamických veličin je proveden výpočet celkové změny standardní molární volné Gibbsovy energie reakce  $\Delta \bar{g}_{(r)}^{\circ}$ . Pro tuto celkovou změnu lze použít označení standardní reakční molární volná Gibbsova energie  $\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ}$ , která je rozdílem standardních molárních slučovacích volných Gibbsových energií produktů a reaktantů chemické reakce. Hodnota  $\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ}$  se také definuje jako rozdíl již vypočítané standardní molární reakční entalpie  $\Delta \bar{h}_{f(r)}^{\circ}$  a součinu termodynamické teploty  $T$  se změnou standardní molární entropie  $\Delta \bar{s}_{(r)}^{\circ}$ , viz (A.4). Obecně (při konstantním tlaku a teplotě) platí pro výpočet změny volné Gibbsovy energie vztah (A.4). Součin  $T \cdot S$  představuje vázanou energii. Růst součinu  $T \cdot S$  je způsoben růstem termodynamické teploty a entropie. Růst entropie je závislý na rostoucí teplotě, protože s rostoucí teplotou je výraznější tepelný pohyb částic látky a tedy i stupeň neuspořádanosti. Vztah (A.4) je přepsán pro standardní molární entropii a standardní molární Gibbsovu volnou energii do tvaru (A.5).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ} = \Delta \bar{h}_{f(r)}^{\circ} - T \cdot \Delta \bar{s}_{(r)}^{\circ}. \quad (\text{A.5})$$

$$\Delta \bar{g}_{f(r)}^{\circ} = -285,83 - 298 \cdot (-0,16328) \cong -237,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

V termodynamické soustavě může při stálém tlaku a teplotě probíhat pouze děj, jehož průběh je spojen se změnou volné Gibbsovy energie (volné entalpie [x114]). Rovnovážný stav nastává při  $\Delta G = 0$ . Pokud je hodnota  $\Delta G > 0$ , tak probíhá termodynamický děj (chemická reakce) nesamovolně a je tedy potřeba dodávat energii. V případě, kdy je hodnota  $\Delta G < 0$ , probíhá chemická reakce samovolně a energie se uvolňuje. V případě palivového článku je vypočítaná hodnota změny volné Gibbsovy energie (standardní reakční molární volná Gibbsova energie) záporná a chemická reakce tedy probíhá samovolně. Naopak pro elektrolyzér, v kterém probíhá reakce inverzní (produkty jsou reaktanty) je hodnota změny volné Gibbsovy energie kladná. V tomto případě je potřeba energii dodávat.[122]

Součin  $T \cdot \Delta S$  (změna vázané energie) představuje maximální část celkové změny entalpie  $\Delta H$  dané chemické reakce, která může být dodána v podobě tepla  $Q_t$  z okolí. Změna volné Gibbsovy energie  $\Delta G$  je poté minimální část z celkové změny entalpie, která musí být dodána jako práce okolními tělesy. Tato dodaná práce je v případě elektrolyzérovi práci elektrickou.[9] Teoretický základ změny vnitřní energie termodynamické soustavy vlivem tepelné výměny nebo konáním práce podává první termodynamický zákon.[11]

## Příloha B Základy elektrochemie

### B.1 Elektrochemický článek

Každý elektrochemický článek je tvořen alespoň dvěma poločlásky. V informačním zdroji [123] je poločlánek synonymem pro elektrodu. Elektroda je poté označena za elektrochemický systém alespoň dvou fází (vodiče I. a II. třídy), mezi kterými je umožněna výměna elektricky nabitých částic. V některé literatuře je však elektroda považována jen za část poločlásku, přičemž poločlánek představuje rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem.[125] Elektrochemický článek může fungovat jednak jako zdroj elektrické energie, jednak jako spotřebič elektrické energie. V obou případech je potřeba pro zajištění transportu elektronů uzavřít vnější elektrický obvod. O tom, zda se jedná o zdroj nebo o spotřebič elektrické energie, rozhoduje rozdíl elektromotorické síly vnějšího zdroje a elektromotorické síly elektrochemického článku. Pokud je větší elektromotorická síla vnějšího zdroje, tak je elektrochemický článek spotřebičem (v kontextu práce elektrolyzér). V případě, že je větší elektromotorická síla článku, lze považovat elektrochemický článek za zdroj elektrické energie (v kontextu práce palivový článek). Elektromotorickou sílu lze nazvat reverzibilním potenciálním rozdílem, případně lze hovořit o elektromotorickém napětí. [125]

Každý poločlánek vykazuje určitý elektrický potenciál, který však nelze přímo změřit. Je však možné stanovit rozdíl potenciálu měřeného poločlásku vůči referenčnímu poločlásku. Za referenční poločlánek se standardně považuje rozhraní, na kterém dochází k rozkladu molekul vodíku na protony a elektrony. Tato reakce je totožná s reakcí probíhající na anodě palivového článku PEM s membránou kyselého typu. Potenciál referenčního vodíkového poločlásku (standardní vodíkové elektrody) je považován za nulový. Vzhledem k tomu, že měřené hodnoty potenciálů poločlásků jsou vždy vztaženy k referenčnímu poločlásku, je vhodné hovořit o relativních potenciálech. Jako reference nemusí být vždy zvolen vodíkový poločlánek. Referencí může být při měření i jiný poločlánek, pro který je však s dostatečnou přesností znám relativní potenciál právě vůči poločlásku vodíkovému (za daných podmínek). Pro daný poločlánek (elektrodu) je stanoven tzv. elektrodový potenciál (standardní). Tento potenciál je definován jako rovnovážné napětí článku tvořeného elektrodou, pro kterou je zjišťován relativní potenciál, a standardní vodíkovou elektrodou s nulovým potenciálem.[123] Elektrodový potenciál je definován Nernstovou (Nernstovou-Petersovou [123]) rovnicí.

V oblasti PEM vodíkových článků se lze setkat jen s několika rozdílnými elektrodoými potenciály. Níže uvedené potenciály jsou stanoveny pro probíhající poločlávkové reakce při standardních podmínkách a jsou v souladu s informačními zdroji [5, 125]. V případě PEM elektrochemického článku s membránou kyselého typu je potenciál na straně anody roven nule a na straně katody má hodnotu 1,229 V. U PEM elektrochemického článku s membránou alkalického typu dosahuje velikost potenciálu na straně anody hodnoty -0,828 V a na straně katody hodnoty 0,401 V. Z uvedených hodnot je patrné, že se elektrodové potenciály v závislosti na použité membráně liší. Rozdíl potenciálů mezi anodou a katodou je však v obou případech stejný ( $U^\circ = 1,229$  V), protože je stejná i souhrnná reakce (1). Získaná hodnota rozdílu elektrodoých potenciálů je přibližně shodná s hodnotou elektromotorického napětí vypočítaného z hodnoty volné Gibbsovy energie. Z tohoto srovnání je patrná provázanost obou přístupů k výpočtu.

Elektrodový potenciál skutečného elektrochemického článku lze definovat nejen jako změřené rovnovážné napětí článku tvořeného vodíkovou a měřenou elektrodou (poločlávkem). Elektrodový potenciál lze určit také teoreticky jako součet všech potenciálů vytvořených uvnitř článku. Výsledný elektrodový potenciál je dán jak chemickým složením elektrod, tak koncentrací elektrolytu, teplotou, tlakem a stavem zatížení elektrochemického článku. Stavem zatížení je myšleno, zda je elektrodový potenciál měřen při zatížení článku spotřebičem nebo v bezproudovém stavu. Pokud se článek nachází v bezproudovém stavu, tak lze naměřit již výše zmíněné rovnovážné napětí článku. V tomto ideálním stavu lze ztotožnit elektrodový potenciál s potenciálem chemickým. S využitím chemického potenciálu lze při konstantní teplotě a tlaku definovat Gibbsovu (molární) energii. Průběh elektrodové reakce lze přirovnat k heterogenní katalýze (viz níže). Pro elektrochemický článek se definuje tzv. elektrochemický potenciál, který vyjadřuje souhrn všech potenciálů článku. Kromě chemického potenciálu (v rovnovážném stavu) zahrnuje také potenciál elektrický. Dle [124] lze s pomocí chemického potenciálu formulovat podmínku fázové a chemické rovnováhy pro elektricky nenabitě částice. V případě, kdy je potřeba uvažovat částice nabitě, za které jsou považovány ionty, je formulace potenciálu rozšířena a je zaveden elektrochemický potenciál. Elektricky nabitě částice se vyskytují v heterogenních soustavách s rozdílnými potenciály jednotlivých fází. Podrobnější rozbor potenciálu vytvořeného mezi dvěma fázemi (Galvaniho, povrchový a Voltův potenciál) lze nalézt v informačních zdrojích [107, 126].

## B.2 Rychlost chemických reakcí

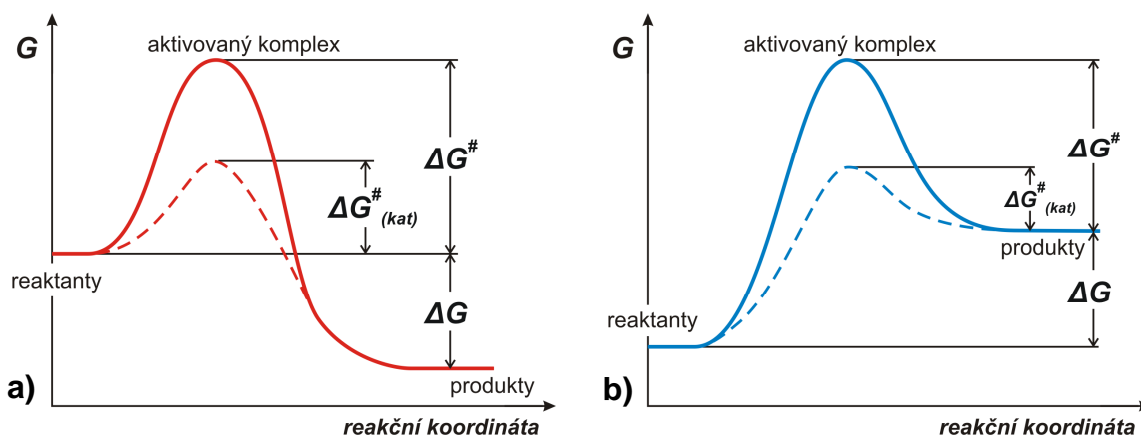
Zjišťováním rychlosti průběhu chemických reakcí se zabývá chemická kinetika. Rychlostí chemické reakce je možné popsat, jaké množství výchozí chemické látky zreaguje za určitý čas, příp. jaké množství produktu vznikne za určitý čas. Přesněji je rychlost chemické reakce definována jako derivace látkového množství produktu nebo výchozí látky podle času. U produktů jsou derivace podle času kladné a u výchozích látek záporné. Rychlost reakce se obvykle vztahuje na jednotku objemu (objem systému). Reakční rychlost značně závisí na teplotě, přičemž tuto závislost popisuje Arrheniova rovnice (B.1).[14]

$$k = A_f \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{R_u \cdot T}\right), \quad (\text{B.1})$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta,  $A_f$  je předexponenciální (frekvenční) faktor,  $E^*$  je aktivační energie,  $T$  je termodynamická teplota a  $R_u$  je molární plynová konstanta.

Rychlostní konstanta je násobným faktorem a pokud pro danou reakci (při daných koncentracích reaktantů) roste, tak se zvyšuje rychlost reakce. Aktivační energie se interpretuje jako energie, kterou je potřeba dodat reagujícím molekulám pro vybuzení valenčních elektronů. Reakce vyžadující velkou aktivační energii jsou podstatně citlivější na změnu teploty než reakce s malou aktivační energií. Dodáním potřebné aktivační energie se z výchozí látky vytvoří nestabilní meziprodukt (aktivovaný komplex), který následně přejde do stavu konečného produktu.[14] Předexponenciální faktor je konstantou, která vyjadřuje pravděpodobnost, s kterou dojde k účinné srážce reagujících molekul.

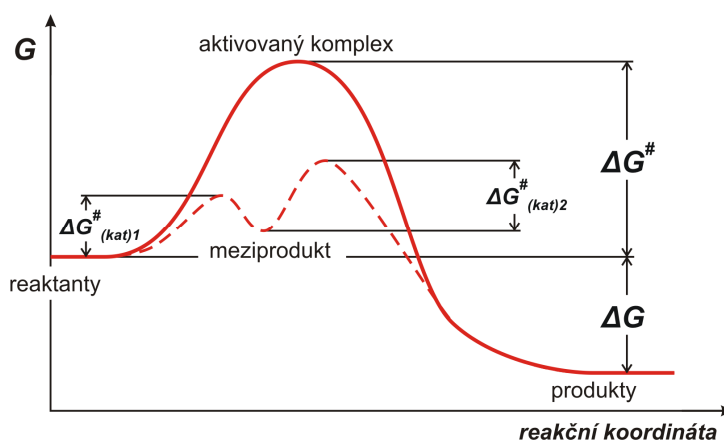
Kromě závislosti na teplotě je třeba zmínit výrazný vliv rychlosti reakce na využití katalyzátoru. Katalyzátor je chemickou látkou, která mění rychlost reakce, ale nezpůsobuje změnu polohy chemické rovnováhy. Katalyzátor mění rychlost (urychluje) shodně jak přímou, tak zpětnou reakci. To znamená, že se shodně mění i rychlostní konstanty  $k$  přímé a zpětné reakce a jejich podíl je stále konstantní. S využitím katalyzátoru probíhá chemická reakce na základě energeticky méně náročného mechanismu. Dosažení nižší energetické náročnosti reakce je možné díky tomu, že katalyzovaná reakce probíhá s nižší aktivační energií, než jaká je potřeba při reakci bez katalyzátoru. Tato skutečnost je graficky znázorněna na Obr. 28.[14]



Obr. 28: Zjednodušené znázornění vlivu katalyzátoru na velikost aktivační energie.[14]

a) pro exotermickou reakci, b) pro endotermickou reakci.

Dosažení nižší hodnoty aktivační energie katalyzované reakce je obecně pravděpodobnější než dosažení aktivační energie reakce bez přispění katalyzátoru. Skutečná katalyzovaná reakce se obvykle popisuje jako reakce probíhající ve dvou krocích, viz Obr. 29. Rychlost reakce poté řídí krok s vyšší aktivační energií (pomalejší reakce).[x133] Při katalyzované reakci tvoří nejdříve katalyzátor s výchozím reaktantem meziprodukt a poté dojde k regeneraci katalyzátoru a vytvoření produktu.[14] Produkty katalyzované reakce vznikají (hromadí se) oproti reakci bez katalyzátoru rychleji. Aktivační (volná) energie  $E^*$  se někdy značí také  $\Delta G^\#$ . Toto značení je podobné značení změny volné Gibbovy energie, která je diskutována v příloze A.



Obr. 29: Znázornění průběhu reakce při vytvoření meziprojektu.[14]

Katalýzu probíhající v PEM vodíkových palivových článcích lze označit za katalýzu heterogenní. Při tomto typu katalýzy jsou reaktanty a produkty v plynném nebo v kapalném skupenství a použitý katalyzátor je pevnou látkou. U PEM vodíkových palivových článků jsou reaktanty plynné. Nejdříve dochází k difuzi reaktantů k absorbentu. Dále proběhne

adsorbování plynů na povrchu katalyzátoru. Množství zachycených plynů je úměrné specifickému povrchu katalyzátoru.[14] Specifický povrch (specifickou plochu povrchu) lze popsat jako plochu vzorku daného materiálu vztaženou na jeho hmotnost. Specifický povrch je standardně uváděn v jednotkách [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]. V souvislosti s adsorpcí (sorpcí) se uvádí také tzv. porozita, kterou lze charakterizovat distribucí šířek pórů a jejich objemem. Katalyzátory s velkým specifickým povrchem (práškovité a porézní materiály) adsorbují velké množství plynů. Dobrým adsorbentem nemusí být přímo katalyzátor, ale adsorbent může být jen nosnou složkou, na kterou je katalyzátor (např. platinové částice) nanáší v podobě jemné disperze. Částice katalyzátoru vytvářejí aktivní místa (centra) katalytické struktury.[14] Na aktivních místech proběhne reakce a následně dojde k desorpci produktů. V oblasti palivových článků se pro dosud popisovanou katalýzu používá také termín elektrokatalýza. Tento termín vystihuje skutečnost, že uvolňovaná nebo dodávaná volná energie je ve formě elektrické energie.

### B.3 Elektrochemické reakce a Faradayovy zákony

Při elektrochemických reakcích dochází k přenosu elektronů mezi reaktanty a produkty příslušné chemické reakce. Pokud dochází při reakci k uvolnění elektronu z atomu (molekuly) reagující látky, tak probíhá reakce s oxidačním charakterem (oxidace). V případě sloučení atomů (molekul) reagující látky s elektronem probíhá redukční reakce (redukce). Pokud probíhá během chemické reakce oxidace i redukce, tak se jedná o reakci redoxní. Reakcí se účastní volné elektrony, které je potřeba do prostoru reakce přivádět a též z prostoru reakce odvádět. Pro transport volných elektronů slouží elektrody. V základním pojetí jsou elektrody nejčastěji kovové vodiče, které jsou v kontaktu s elektrolytem.[125] Popis skutečných elektrod je však nejen v oblasti palivových článků výrazně složitější (viz Příloha C a kapitola 2). Bez ohledu na komplikovanost elektrod platí, že spojením minimálně dvou elektrod a elektrolytu vzniká elektrochemický článek. V elektrochemickém článku (dvouelektrodovém) probíhá na jedné z elektrod redukce a na druhé oxidace. Ve výsledku lze elektrochemický článek popsat reakcí redoxní. Elektroda, na které probíhá redukce, se označuje jako katoda. Oxidace je spojena s elektrodou značenou jako anoda. V souvislosti s již uvedeným lze tedy říci, že na katodě dochází k přijímání elektronů a na anodě k odevzdávání elektronů.[125]

V Příloze A byl uvedena potřebný úvod do termodynamiky a byla řešena základní termodynamická bilance při určitých standardních podmínkách. V této části je řešena pouze

složka elektrické práce. Pro uskutečnění elektrochemické reakce je potřeba na elektrody dodat určitý elektrický náboj  $Q$ . Tento náboj je popsán součinem elektronů  $z$  účastnících se elektrodové reakce a Faradayovy konstanty. Na základě velikosti po určitý čas přiváděného nebo odváděného elektrického náboje (elektrického proudu) lze odvodit množství při reakci vyloučené látky. Aby mohly elektrodové reakce probíhat, tak je nutné, aby byl charakter elektrického proudu stejnosměrný. Množství vyloučené látky je definováno I. Faradayovým zákonem (elektrolýzy).[125] Např. podle informačního zdroje [127] je I. Faradayův zákon formulován ve tvaru (B.1).

$$m = A \cdot Q = A_e \cdot I \cdot t, \quad (\text{B.1})$$

kde  $m$  [kg] je hmotnost,  $Q$  [C] je náboj,  $A_e$  [kg·C<sup>-1</sup>] je elektrochemický ekvivalent látky.

Elektrochemický ekvivalent látky je pro daný typ elektrolýzy konstantou a je přesněji specifikován ve II. Faradayově zákonu (zákon elektrolýzy). Elektrochemický ekvivalent látky je dán vztahem (B.2) a po jeho dosazení do rovnice I. Faradayova zákona (B.1) je získán již prakticky využitelný vztah (B.3). V informačním zdroji [18] je II. Faradayův zákon uveden ve tvaru (B.4), který s využitím stavové rovnice ideálního plynu (B.5) lze převést do tvaru (B.6). V tomto tvaru je rovnice určena pro zjištění objemu vyloučeného ideálního plynu (např. vodíku) při elektrolýze (např. PEM elektrolyzérem). Dle [18] je identická rovnice použita i pro výpočet teoreticky spotřebovaného vodíku v PEM palivovém článku.

$$A_e = \frac{M_m}{z \cdot F}, \quad (\text{B.2})$$

$$m = \frac{M_m}{z \cdot F} \cdot I \cdot t, \quad (\text{B.3})$$

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F \Rightarrow n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}, \quad (\text{B.4})$$

$$p \cdot V = n \cdot R_u \cdot T \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R_u \cdot T}, \quad (\text{B.5})$$

$$V = \frac{I \cdot t \cdot R_u \cdot T}{z \cdot F \cdot p} = \frac{R_u}{z \cdot F} \cdot \frac{I \cdot t \cdot T}{p}, \quad (\text{B.6})$$

kde  $V$  [m<sup>3</sup>] je teoretický objem plynu,  $T$  [K] představuje teplotu okolní atmosféry,  $p$  [Pa] vyjadřuje atmosférický tlak,  $t$  [s] je čas,  $I$  [A] je elektrický proud,  $R_u$  značí univerzální plynovou konstantu,  $F$  je Faradayova konstanta a  $z$  určuje počet elektronů uvolněných z jedné molekuly daného plynu. Pro počet uvolněných elektronů platí:  $z(\text{H}_2) = 2$ ,  $z(\text{O}_2) = 4$ .



## Příloha C Doplnující informace k elektrochemickým článkům

V rámci poločlánku se vytváří fázové rozhraní. Jedná se o přechod mezi dvěma fázemi, kterými jsou elektroda a elektrolyt. Z makroskopického hlediska lze fázové rozhraní považovat za plochu styku mezi dvěma fázemi. Jednotlivé fáze mají odlišné vlastnosti a na ploše jejich styku dochází ke skokové změně těchto vlastností. Z mikroskopického hlediska však zaujímá fázové rozhraní určitý objem, fázové rozhraní má určitou nenulovou tloušťku. V tomto pojetí již nedochází ke skokové změně vlastností na určité ploše, protože fáze se v objemu fázového rozhraní prolínají. Vliv fázového rozhraní roste se zvětšující se plochou rozhraní. Vliv fázového rozhraní je největší u heterogenních disperzních systémů s velmi malými částicemi (1 nm až 1  $\mu\text{m}$ )<sup>9</sup> a pevných porézních materiálů s velkým specifickým povrchem. Fázové rozhraní je charakterizováno mezifázovou energií, která se pro rozhraní pevné a plynné látky uvádí jako povrchová energie. V případě fázového rozhraní mezi pevnou porézní látkou a plynem nebo kapalinou se uplatňuje proces nazývaný adsorpce. Při adsorpci dochází v mezifázové vrstvě ke koncentrační změně vůči objemové fázi a tedy ke snížení energie fázového rozhraní. Adsorpci lze také označovat jen jako sorpci a vyhnout se tak možnému problému s odlišením adsorpce od absorpce.[14]

Pro rozhraní elektrody a elektrolytu je důležité zmínit iontovou adsorpci (prostou). „Povrch adsorbentu, který nese určitý náboj, adsorbuje opačně nabitě ionty elektrolytu. Ionty se souhlasným nábojem se přímo neadsorbují, ale zůstávají poblíž první adsorbované vrstvy a vzniká tzv. elektrická dvojvrstva.“[14] Elektrická dvojvrstva je tvořena dvěma opačně nabitými vrstvami. Zjednodušeně lze dvojvrstvu přirovnat ke kondenzátoru. Hodnocení dvojvrstev je poměrně složité ale zároveň také důležité. V současné době je možné se setkat s několika poměrně rozšířenými modely, které dvojvrstvy popisují. Především se jedná o Helmholtzův model a dále také o model Gouyův-Chapmanův nebo Sternův.[128] Dle [14] je Sternův model nejbližší realitě. Elektrické vlastnosti fázových rozhraní ovlivňují elektrokinetické jevy, které jsou popsány v [14, str. 353].

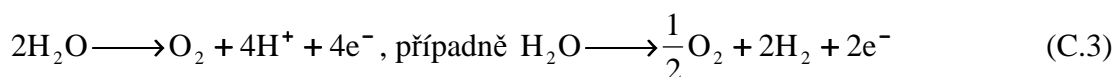
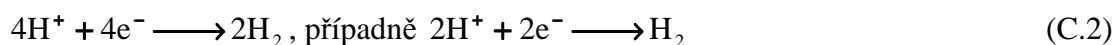
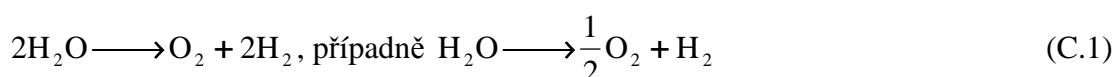
V informačním zdroji [129] věnovaném elektrolyzérům je definována elektrická dvojvrstva s určitým elektromotorickým napětím. Podle informačního zdroje [129] lze odlišit dva typy elektrolyzérů dle průběhů elektrolýzy. Za první typ lze považovat elektrolyzéry

---

<sup>9</sup> Heterogenní disperze je tvořena alespoň dvěma fázemi, kdy jedna je rozptýlená v druhé. Heterogenní disperze s velikostí rozptýlených částic v intervalu od 1 nm do 1  $\mu\text{m}$  se označují jako koloidní. V heterogenní disperzi jsou jednotlivé fáze odděleny fázovým rozhraním.[14]

s elektrolytem v podobě solí ( $\text{ZnSO}_4$  nebo  $\text{CuSO}_4$ ) a s elektrodami z příslušných kovů (Zn nebo Cu). U těchto elektrolyzérů začne probíhat elektrolyza teoreticky již od nulového napětí mezi elektrodami, protože na rozhraních kov/elektrolyt (na anodě i na katodě) vznikají dvojvrstvy se shodným elektromotorickým napětím. Toto napětí se vzájemně vyruší. Druhým typem jsou elektrolyzéry (např. elektrolyzér s elektrolytem v podobě roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a Pt/C elektrodami), u kterých začne probíhat elektrolyza až při určitém nenulovém napětí. Toto napětí se označuje jako rozkladné a vzniká jako důsledek vytvoření dvou elektrických dvojvrstev s odlišným elektromotorickým napětím. Rozkladné napětí elektrolyzéro se dle [130] označuje také jako reverzibilní rozkladné napětí (*Reversible Decomposition Voltage*) a lze ho pro danou elektrolytickou reakci a skutečné podmínky (tlak a teplotu) vypočítat z Nernstovy rovnice (viz kapitola 1.3).

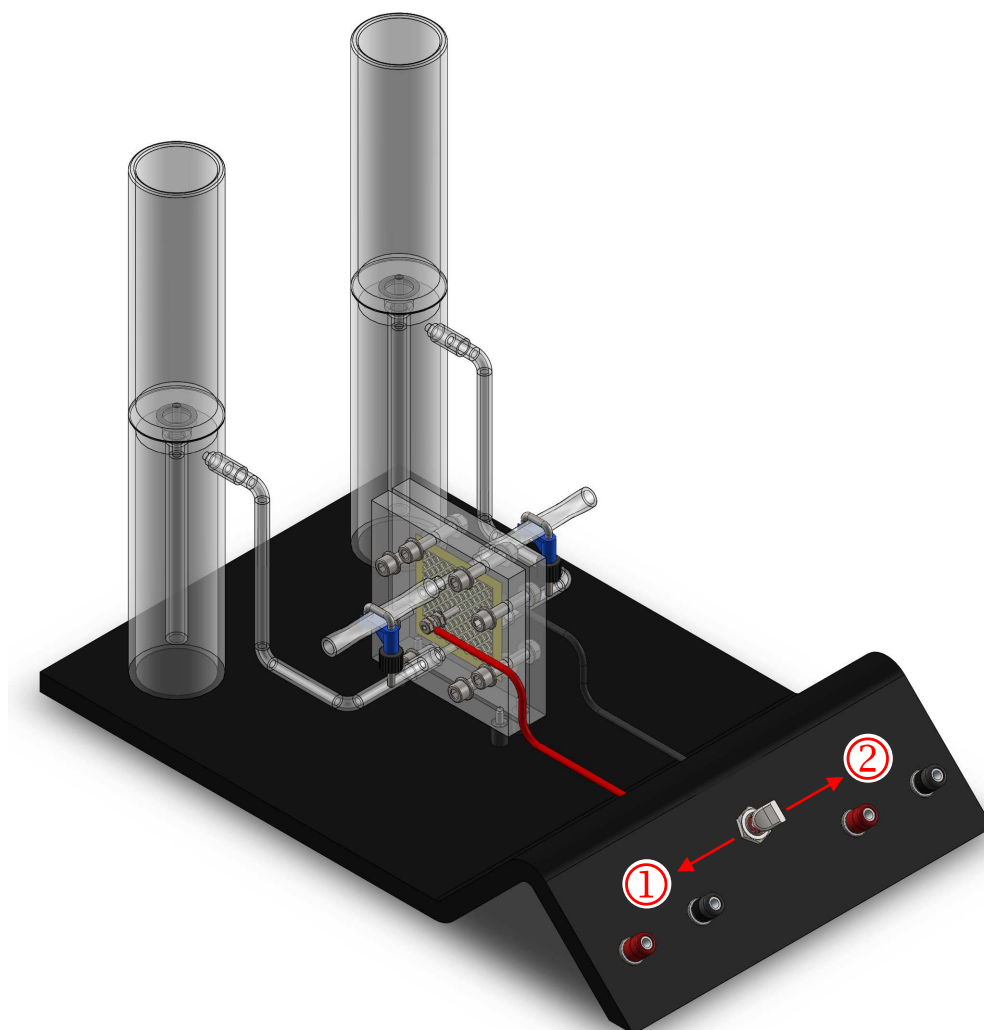
Teorie PEM palivových článků je velmi úzce provázána s teorií PEM elektrolyzérů. Elektrochemické děje probíhající v PEM elektrolyzéro jsou inverzní k dějům probíhajícím v PEM palivovém článku. Jak je též uvedeno v kapitole 3.2, tak v elektrolyzéro dochází k rozkladu vody na vodík a kyslík. Aby mohla tato reakce probíhat, tak je potřeba dodávat elektrickou práci. Elektrolyzér standardně slouží jako zdroj vodíku (případně i kyslíku). V PEM elektrolyzéro konkrétně probíhají reakce inverzní k reakcím uvedeným v kapitole 1.2. Souhrnnou redoxní reakci PEM elektrolyzéro popisuje rovnice (C.1). Reakce probíhající na anodě je zapsána chemickou rovnicí (C.2) a reakce probíhající na katodě chemickou rovnicí (C.3). Reakce na elektrodách jsou zapsány jen pro PEM elektrolyzér s membránou kyselého typu, která je použita v laboratorních elektrolyzéroch (viz kapitola 3.2).



**Pozn.:** O praktické realizaci elektrolyzéro pro akumulaci elektrické energie ze solárních panelů se lze dočíst např. v článku [131]. V tomto článku je zmíněna proměnná účinnost elektrolyzéro v závislosti na velikosti tlaku produkovaného vodíku a teplotě použité vody. Účinnost elektrolyzéro roste s klesajícím tlakem a s rostoucí teplotou.

## Příloha D Laboratorní reverzní palivový článek

Příkladem realizace PEM palivového článku v reverzním zapojení může být systém Premium RFC 1928, který je produktem společnosti H-TEC (Obr. 30). Jedná se o výukový laboratorní systém, který začleňuje PEM palivový článek, který je konstrukčně shodný s palivovým článkem Premium 1911. Plocha elektrod je  $16 \text{ cm}^2$  a v režimu palivového článku může být dle výrobce dosaženo elektrického výkonu až  $1 \text{ W}$ . V režimu elektrolyzáru je přípustné napájecí napětí  $2 \text{ V}$  a maximální proud  $3 \text{ A}$ . Dle technické specifikace může elektrolyzáru generovat až  $17,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  vodíku.[132] Reverzní zapojení je zajištěno podpurným subsystémem, díky němuž lze přepínat systém mezi režimem elektrolyzáru a palivového článku pomocí přepínače. Při připojení zdroje stejnosměrného napětí k první dvojici svorek a přepnutí přepínače do první polohy funguje systém v režimu elektrolyzáru.



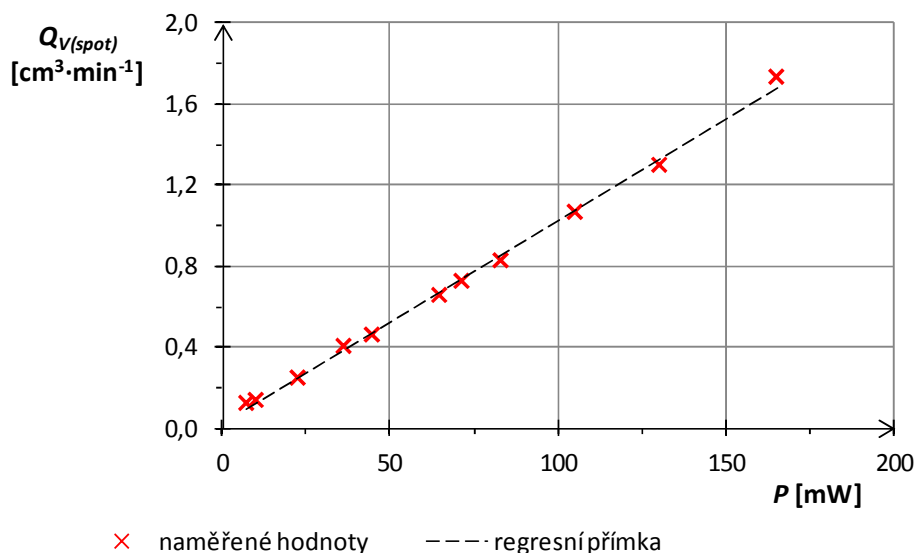
**Obr. 30: Model systému s reverzním palivovým článkem Premium RFC 1928 v izometrickém zobrazení.**  
1) svorky pro připojení napájecího zdroje, 2) svorky pro připojení elektrického spotřebiče.

Při připojení spotřebiče k druhé dvojici svorek a přepnutí přepínače do druhé pozice funguje systém jako zdroj elektrické energie. Mezi oběma krajními polohami přepínače existuje také nulová poloha, kdy je obvod rozpojen a systém s nahromaděnými plyny ( $H_2$  a  $O_2$ ) oddělenými v zásobnících funguje jako dočasný akumulátor [132].

S tímto reverzním palivovým článkem byla provedena série měření zaměřená na ověření teoretických předpokladů týkajících se spotřeby vodíku (grafy 19, 20). Pro tato měření je reverzní palivový článek velmi vhodný, protože umožňuje poměrně přesné měření objemu spotřebovaného vodíku. Kromě měření spotřeby vodíku byl dokázán pokles napětí palivového článku mezi režimem elektrolyzéry a palivového článku (graf 22). Z hodnot napětí získaných v rámci měření spotřeby vodíku byl sestaven graf 23. Z tohoto grafu lze zjistit trend poklesu napětí při rozdílném zatěžování palivového článku.

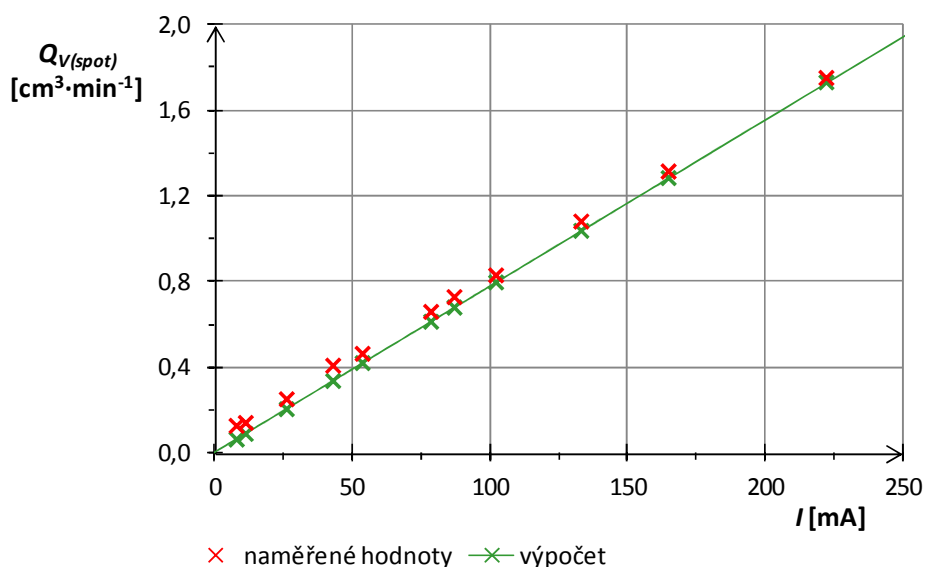
Celý postup měření spotřeby vodíku lze rozdělit do tří základních kroků. V prvním kroku byl reverzní palivový článek spuštěn v režimu elektrolyzéry a došlo k naplnění určitého objemu zásobníků provozními plyny (vodík a kyslík). Následně byl v druhém kroku zahájen provoz v režimu palivového článku při určitém konstantním zatížení. V tomto kroku bylo potřeba dosáhnout optimálního provozního stavu (především stabilní hodnoty napětí). V rámci druhé fáze měření bylo spotřebováno takové množství vodíku, aby byla hladina vody v nastavci zásobníku vodíku v úrovni vyznačené rysky (viz Obr. 21 v kapitole 3.2.2). Po relativním ustálení napětí a získání pro všechna měření shodného objemu vodíku v zásobníku lze přejít k poslednímu kroku. Tímto krokem je samotné měření, při kterém je zaznamenáván čas, elektrický proud a napětí. Měření probíhá tak dlouho, dokud není spotřebováno určité množství vodíku (vodní hladina v nastavci neklesne k některé z dalších vyznačených rysek). Hodnoty napětí a proudů získaných při měření jsou zprůměrovány a je určen i průměrný výkon palivového článku pro dané zatížení. Popsaný postup měření je opakován celkem jedenáctkrát pro různá zatížení (odpory připojené dekády).

Z času měření a spotřebovaného objemu vodíku je vypočítán objemový průtok vodíku, který je v závislosti na průměrném výkonu zobrazen v grafu 19. Mezi body reprezentujícími výsledky dílčích měření je s dostatečnou přesností nalezena lineární závislost odpovídající teoretickým předpokladům.



**Graf 19: Závislost spotřeby vodíku na výkonu palivového článku.**  
podmínky okolí:  $T = 21,3 - 22,8$  °C,  $RH = 24,1 - 31,6$  %,  $p = 973 - 988,6$  mbar.

Objemové průtoky získané měřením jsou dále porovnány s objemovými průtoky vodíku vypočítanými na základě Faradayových zákonů elektrolýzy (viz Příloha B.3). V tomto případě jsou objemové průtoky vodíku vztaženy na elektrický proud odebíraný spotřebičem. Tato závislost odpovídá formulaci Faradayova výpočtového vztahu (C.1). Z Faradayova vztahu je konkrétně vypočítán objem teoreticky spotřebovaný za určitý čas. Tento objem je podělen daným časem, aby byl získán objemový průtok (odstraněna závislost na době trvání měření). Z grafu 20 je patrné, že měřením zjištěné objemové průtoky jsou mírně vyšší než odpovídající objemové průtoky získané výpočtem (viz dále).



**Graf 20: Porovnání výsledku měření s výpočtem dle Faradayových zákonů.**  
podmínky okolí:  $T = 21,3 - 22,8$  °C,  $RH = 24,1 - 31,6$  %,  $p = 973 - 988,6$  mbar.

$$V_{(spot)} = \frac{R_u}{z \cdot F} \cdot \frac{I \cdot t \cdot T}{p}, \quad (C.1)$$

kde  $I$  [A] je elektrický proud,  $t$  [s] symbolizuje čas,  $R_u$  je univerzální plynová konstanta, jejíž hodnota je  $8,31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $F$  představuje Faradayovu konstantu, jejíž hodnota činí  $96484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ve vztahu se vyskytuje také počet elektronů přenesených při reakci ( $z = 2$ ), teplota okolí  $T$  [K] a atmosférický tlak  $p$  [Pa]. Teplota i atmosférický tlak jsou voleny jako průměrné hodnoty z intervalů uvedených v podmínkách měření ( $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 98080 \text{ Pa}$ ).

Pro názornost je uveden příklad konkrétního výpočtu objemu a objemového průtoku spotřebovaného vodíku pro jedno dílčí měření ( $U = 0,811 \text{ V}$ ,  $I = 0,1023 \text{ A}$ ,  $t = 2100 \text{ s}$ ). V rámci měření byl zjištěn objemový průtok  $0,829 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

$$V_{(spot)} = \frac{R_u}{z \cdot F} \cdot \frac{I \cdot t \cdot T}{p} = \frac{8,31447}{2 \cdot 96484,56} \cdot \frac{0,1023 \cdot 2100 \cdot 295}{98080} = 2,784 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.$$

$$Q_{V(spot)} = \frac{V_{(spot)}}{t} = \frac{2,784 \cdot 10^{-5}}{2100} = 1,3257 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cong 0,795 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}.$$

Poměr vypočítaného a měřením zjištěného objemového průtoku (objemu) lze označit za Faradayovu účinnost (C.2). Tato účinnost souvisí s využitím paliva a s difuzními ztrátami v palivovém článku.[18] Pro názornost je níže vypočítána Faradayova účinnost pro uvedený příklad dílčího měření. Z vypočítané hodnoty je vidět, že tato účinnost je vysoká, což se shoduje s teoretickými předpoklady.[18] Z grafu 20 je však vidět, že při velmi malém proudovém zatížení je rozdíl mezi vypočítanou a naměřenou hodnotou objemového průtoku větší. Nelze však jednoznačně určit, zda je tento trend reálný nebo zda je způsoben nižší přesností měření, při kterých je spotřebováno malé množství vodíku za dlouhý čas. Lze však předpokládat, že vliv difuze se s klesajícím proudovým zatížením a tedy nižší spotřebou vodíku ve výsledku více prosazuje. Pro potvrzení je potřeba provést zpřesňující měření.

$$\eta_F = \frac{Q_{V(spot)v}}{Q_{V(spot)m}}, \quad (C.2)$$

kde  $\eta_F$  [-] je Faradayova účinnost,  $Q_{V(spot)v}$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ] je vypočítaný objemový průtok vodíku a  $Q_{V(spot)m}$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ] je měřením určený objemový průtok vodíku.

$$\eta_F = \frac{Q_{V(spot)v}}{Q_{V(spot)m}} = \frac{0,795}{0,829} \cong 0,96.$$

Kromě Faradayovy účinnosti lze z naměřených hodnot určit také termodynamickou účinnost palivového článku (viz kapitola 1.4). Pro uváděný příklad je její hodnota dána následujícím výpočtem

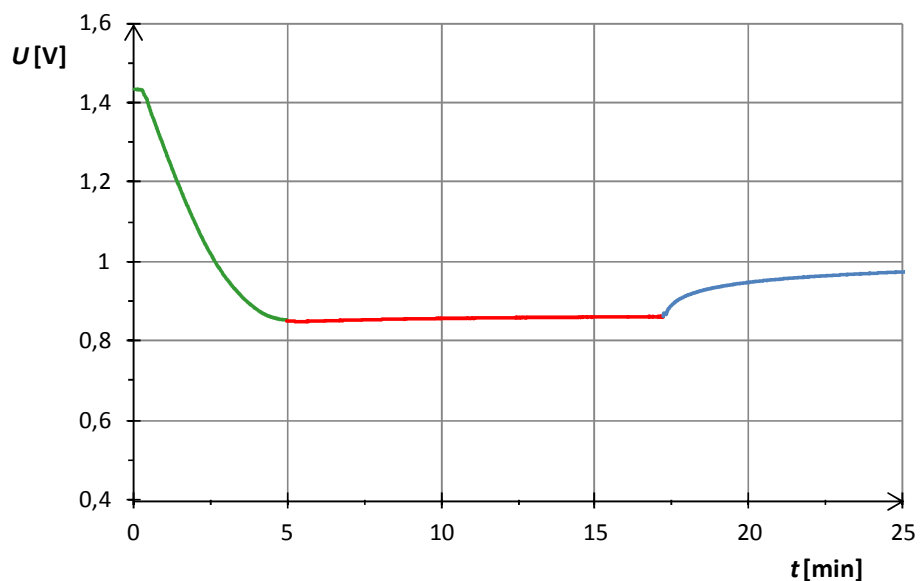
$$\eta_{th} = \frac{U}{U_H^\circ} = \frac{0,811}{1,481} \cong 0,55.$$

**Pozn.:** Hodnota termodynamické účinnosti palivového článku vypočítaná z poměru napětí se shoduje s termodynamickou účinností vypočítanou ze vztahu pro poměr energií uvedeného v literatuře [18] v případě, že je horní úroveň výhřevnosti vodíku (HHV) udána hustotou energie, která má při standardních podmínkách hodnotu  $11,52 \text{ MJ}\cdot\text{m}^3$  ( $3,2 \text{ kWh}\cdot\text{m}^3$  [3]).

$$\eta = \frac{U \cdot I \cdot t}{V_{(spot)} \cdot HHV}.$$

Celkovou účinnost lze stanovit jako součin Faradayovy účinnosti a termodynamické účinnosti palivového článku a pro uváděný případ je stanovena následujícím výpočtem.

$$\eta_c = \eta_{th} \cdot \eta_F = 0,55 \cdot 0,96 = 0,53.$$

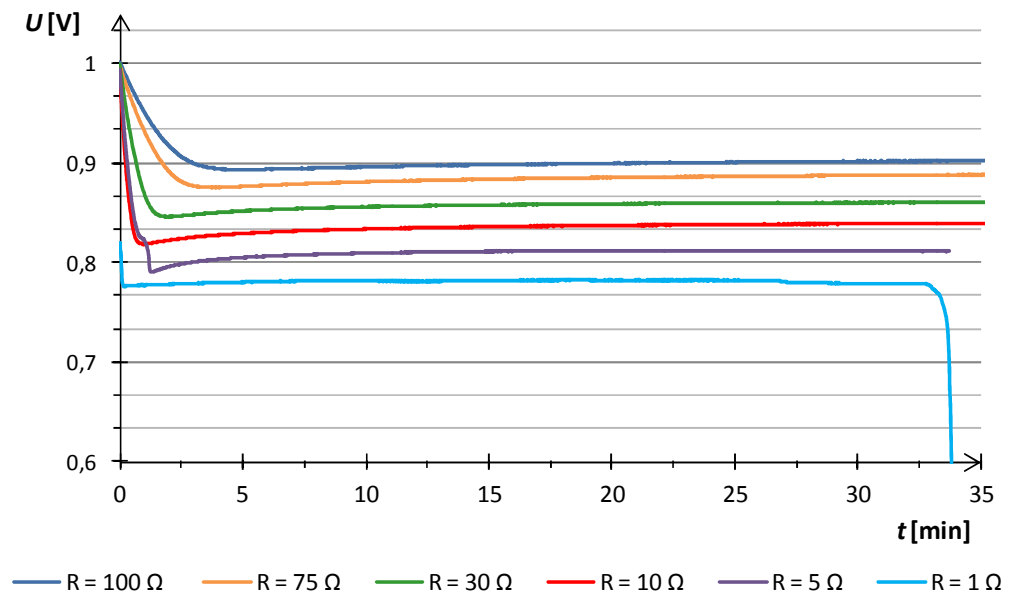


**Graf 21: Průběh napětí po přechodu z režimu elektrolyzátoru do režimu palivového článku.**  
podmínky okolí:  $T = 21,2 - 21,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RH = 31,5 - 31,6 \%$ ,  $p = 978 - 978,1 \text{ mbar}$ .

Na grafu 21 je znázorněno chování reverzního palivového článku po přepnutí z režimu elektrolyzátoru do režimu palivového článku. Palivový článek je zatížen ohmickou zátěží s  $R = 50 \text{ } \Omega$ . V první části zaznamenaného průběhu (zeleně) je patrný strmý pokles napětí z hodnoty vyšší než  $1,4 \text{ V}$ . V druhé části (červeně) dochází k ustálení hodnoty napětí. Na

rozhraní červeně a modře označené části dochází k odpojení zátěže. Po odpojení zátěže se napětí ustálí na standardní hodnotě nižší než 1 V.

Graf 22 uvádí průběhy napětí palivového článku při rozdílném konstantním zatížení. Tyto průběhy byly měřeny při měření spotřeby vodíku. Na počátcích průběhů je patrné ustalování napětí po připojení konkrétní zátěže. Na konci průběhu napětí pro zátěž s nejnižší hodnotou odporu je vidět strmý pokles napětí až na nulovou hodnotu. Tento pokles je způsoben spotřebováním veškerého vodíku v zásobníku.



**Graf 22: Zatěžování palivového článku konstantní zátěží.**  
podmínky okolí:  $T = 21,3 - 22,8$  °C,  $RH = 24,1 - 31,6$  %,  $p = 973 - 988,6$  mbar.

**Pozn.:** Reverzní PEM palivový článek, který je určen pro rovnocenný provoz jak v režimu palivového článku, tak v režimu elektrolyzéry, je možné obecně nazývat reverzním elektrochemickým PEM článkem. Při použití tohoto označení není upřednostňován žádný z režimů provozu.



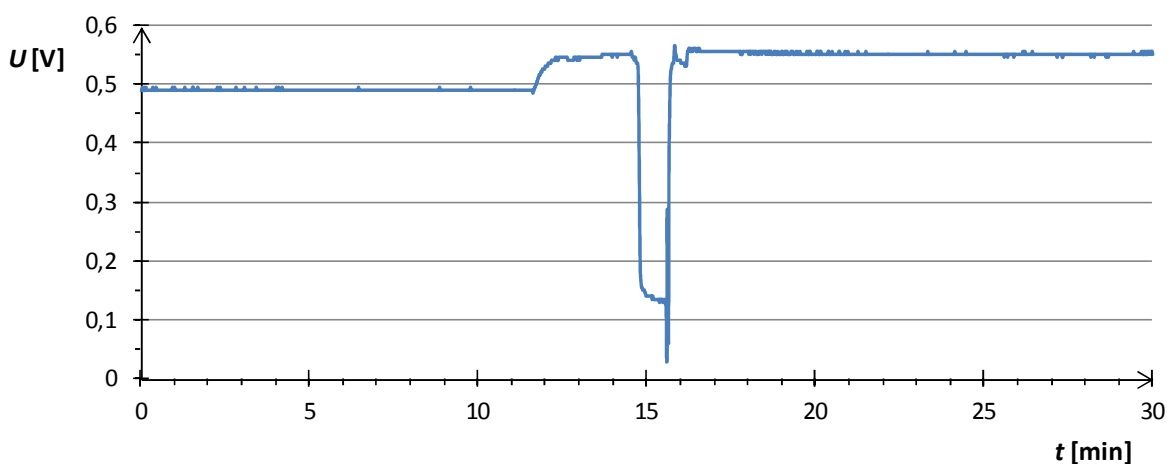
## Příloha E Laboratorní modulární palivový článek Stack

Laboratorní modulární palivový článek Stack vyráběný společností H-tec představuje sestavu určitého počtu elementárních palivových článků. Tyto elementární PEM palivové články jsou konstruovány s otevřeným katodovým prostorem. Jedná se tedy o uspořádání využívající jako oxidační činidlo vzduch (vzdušný kyslík). V laboratoři je dostupná sestava tří elementárních článků s označením F 108 (*Fuel Cell Stack 3*), která je detailně znázorněna na Obr. 31. Výrobce nabízí také sestavu s pěti nebo deseti elementárními články. Každý elementární PEM palivový článek má elektrody o ploše  $4 \text{ cm}^2$ . Výkon každého elementárního palivového článku může být dle výrobce až  $200 \text{ mW}$ . [133] S tímto modulárním palivovým článkem bylo dosud prováděno jen několik měření. Jedno z měření bylo zaměřeno na zjišťování vlivu přivádění kapalné vody společně s vodíkem do anodového prostoru palivového článku. Touto problematikou se zabývá také rozsáhlejší měření prováděné s využitím palivového článku Premium 1911 uvedené v kapitole 3.4.3. Měření s palivovým článkem Premium 1911 se však zaměřuje na vliv vody nacházející se v palivovém článku dlouhodoběji. Konkrétně je s využitím palivového článku Prémium 1911 hodnocena situace, kdy zůstává voda ve vnitřním prostoru palivového článku po jeho odstávce a situace, kdy voda dlouhodoběji prochází prostorem katody a anody při spouštění. Vliv přítomnosti vody je poté interpretován na VA a výkonových charakteristikách.

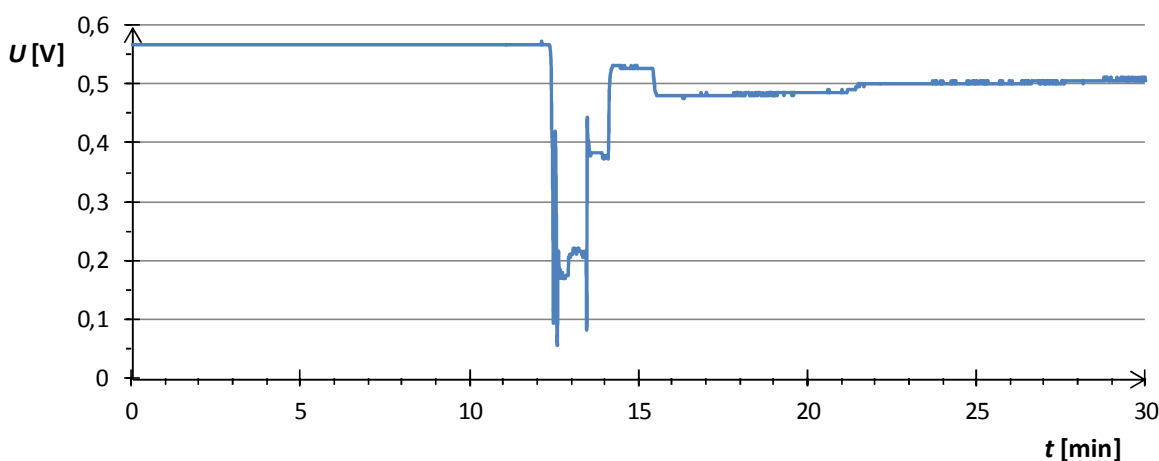
S modulárním vodíkovým palivovým článkem F 108 jsou prováděna měření zaměřující se spíše na ovlivnění aktuálního provozu krátkodobým vnikem vody do prostoru anody. Konkrétně je měřeno napětí jednoho zatíženého elementárního palivového článku v závislosti na čase. Palivový článek je při měření připojen k systému StaXX Exhibition (popsaného v kapitole 3.1.1) místo sestavy pěti dvou-membránových palivových článků. Elektrolyzér zajišťuje dostatečný objemový průtok vodíku (přibližně  $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Palivový článek je zatížen konstantní ohmickou zátěží s odporem přibližně  $8 \Omega$ . Pro měření napětí je použita měřicí karta NI USB-6008 připojená k počítači.

Měření částečně zaznamenané na grafech 23 a 24 probíhalo několik hodin, přičemž do níže uvedených grafů byly vybrány pouze zajímavé změny napětí týkající se právě vlivu krátkodobě přivedené vody. Nejdříve byl palivový článek provozován bez počátečního zavlhčení a dle průběhu napětí docházelo pravděpodobně k jeho vysušování. Na grafu 23 je zobrazen okamžik (přibližně 11 minut po začátku záznamu), kdy došlo k záměrnému přivedení vody ze zvlhčovače systému StaXX. Nejdříve bylo přivedeno malé množství vody

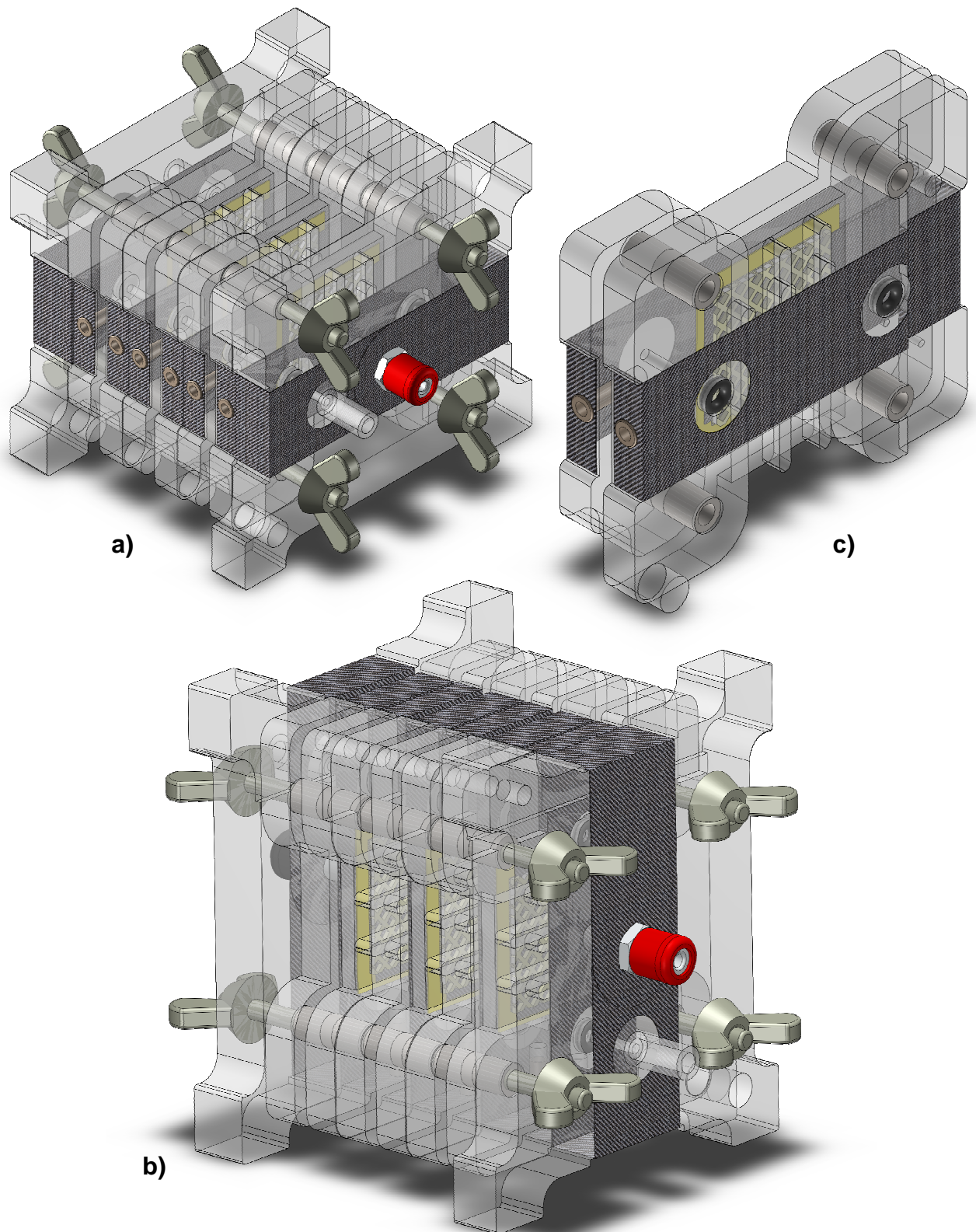
(cca 2 ml) a po chvíli množství větší (cca 8 ml). Je vidět, že po přivedení většího množství vody došlo v zatíženém stavu k výraznému poklesu napětí. Po chvíli však došlo k opětovnému nárůstu napětí a ustálení na vyšší hodnotě než byla hodnota původní. Graf 24 znázorňuje situaci, kdy již byl vnitřní prostor palivového článku dostatečně zvlhčen před záměrným přivedením vody ze zvlhčovače. Po přivedení další vody (přibližně ve 12. minutě od začátku záznamu) se napětí ustálilo na hodnotě nižší, než jaká byla hodnota před přivedením vody. Zjištěné difference svědčí o citlivosti palivového článku na přítomnost vody, která do určité míry zamezuje pronikání reakčních plynů k aktivní vrstvě. Náchylnost na přítomnost vody roste s velikostí proudu procházejícího vnějším obvodem palivového článku, který souvisí se spotřebou reakčních plynů.



**Graf 23: Průběh napětí při optimálním zavodnění struktury MEA.**  
podmínky okolí:  $T = 22,3 - 22,5$  °C,  $RH = 28,3 - 28,4$  %,  $p = 966,7 - 966,8$  mbar.



**Graf 24: Průběh napětí při nadměrném zvlhčení struktury MEA.**  
podmínky okolí:  $T = 22,6 - 22,7$  °C,  $RH = 28,4 - 28,5$  %,  $p = 966,9 - 967,2$  mbar.



a)

c)

b)

**Obr. 31: Model palivového článku Stack F 110.**

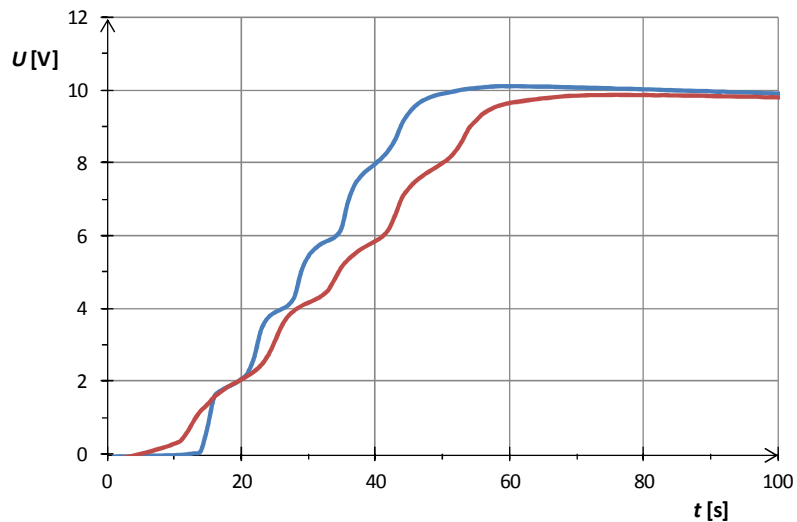
a, b) sestava tří jedno-membránových palivových článků s fixační konstrukcí,  
c) kompaktní jedno-membránový palivový článek určený pro sériové řazení.

## Příloha F Doplnující informace k měření systému StaXX

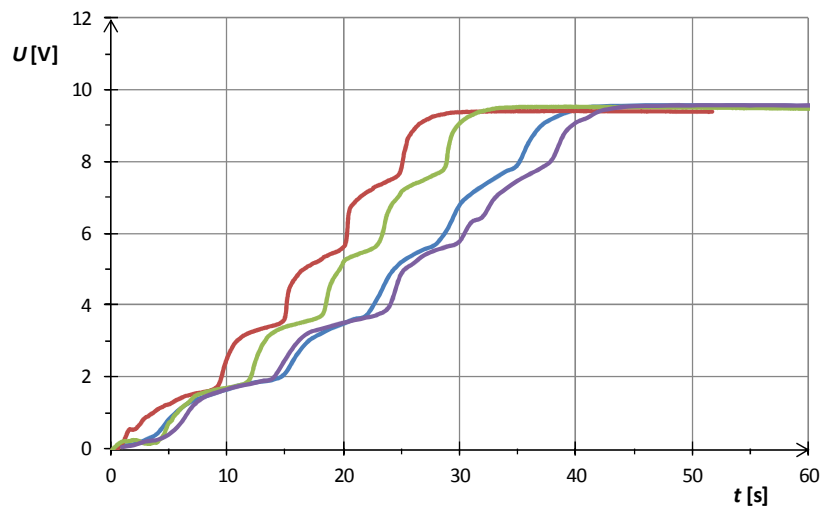
### F.1 Rozbor náběhů

Kromě měření uvedených v kapitole 3.5 byla se systémem StaXX realizována ještě doplňková měření týkající se přechodných jevů při náběhu palivových článků v systému. Náběhem je v rámci měření se systémem StaXX myšlen proces vedoucí od zapnutí stejnosměrného zdroje připojeného k elektrolyzáru až k ustálení napětí naprázdno mezi svorkami sestavy palivových článků. V první části náběhu začne po zapnutí zdroje probíhat v elektrolyzáru rozklad vody a začne se generovat vodík. Vodík proudí trubičkou do zvlhčovače (vysvětlení viz kapitola 3.1.1) a dále se dostává na vstup prvního palivového článku. Ve velmi krátkém časovém intervalu od vstupu vodíku do prostoru anody palivového článku začnou v palivovém článku probíhat chemické reakce projevující se vytvořením měřitelného napětí mezi výstupními svorkami.

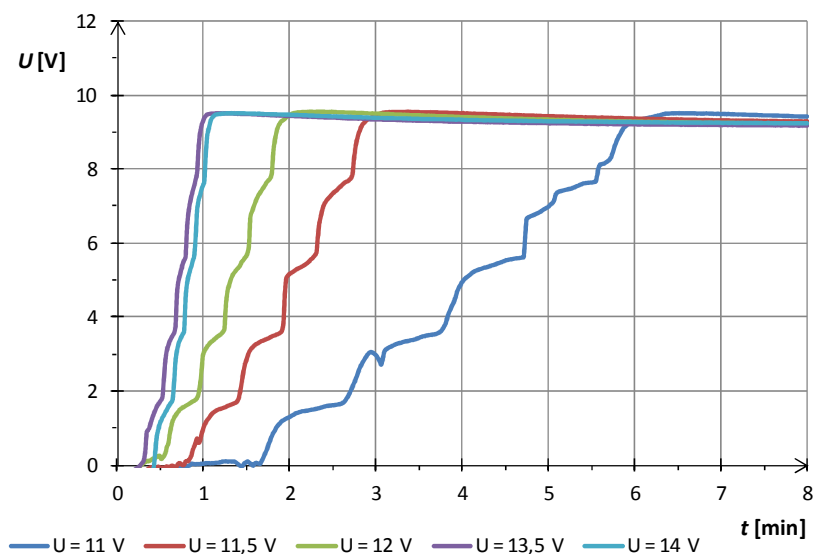
System StaXX je díky své konstrukci ze všech používaných laboratorních článků pro měření náběhů nejvhodnější. U individuálního palivového článku dojde k nárůstu napětí z nulové hodnoty na hodnotu napětí naprázdno pouze v jednom kroku. Ve skupinovém palivovém článku s těsným spojením jednotlivých aktivních struktur dochází k postupnému šíření vodíku od prvního elementárního článku k dalšímu a k postupnému navyšování napětí v určitém počtu kroků. Děje probíhající v elementárních palivových člancích na sebe však velmi rychle navazují a často nelze odlišit příspěvky od jednotlivých palivových článků. V systému StaXX jsou však od sebe dvou-membránové palivové články dostatečně odděleny, aby bylo možné napěťové příspěvky od jednotlivých palivových článků odlišit, což je ukázáno na následujících grafech. U všech uvedených průběhů lze odlišit pět kroků navyšování napětí. Na základě řady provedených měření bylo zjištěno, že od sebe lze odlišit především dva typy náběhů. Prvním typem je náběh po dlouhodobé odstávce systému. Za druhý typ lze považovat náběh po krátkodobém přerušení provozu souvisejícím např. s výměnou provozní vody mezi jednotlivými měřeními. Při standardním vypouštění vody ze systému je rychle odčerpán i vodík. Příklady náběhů po dlouhodobé odstávce jsou zobrazeny v grafu 25. Příklady náběhů po vypouštění vody ukazuje graf 26. Je patrné, že náběhy po dlouhodobé odstávce probíhají pomaleji. Graf 27 ukazuje náběhy při odlišných objemových průtocích vodíku generovaného elektrolyzárem. Objemový průtok roste s napětím elektrolyzáru. Náběhy v grafech 25 a 26 probíhají při stejném napětí elektrolyzáru (14 V).



**Graf 25: Náběhy po dlouhodobé odstavce systému při shodném napětí (příkonu) elektrolyzéru.**  
podmínky okolí:  $T = 20,9$  (modrá) a  $21,8$  °C,  $RH = 25,9$  a  $27,1$  %,  $p = 988$  a  $979,2$  mbar.



**Graf 26: Náběhy po výměně vody v systému při shodném napětí (příkonu) elektrolyzéru.**  
podmínky okolí:  $T = 22,8 - 23,1$  °C,  $RH = 27 - 27,5$  %,  $p = 975 - 975,2$  mbar.



**Graf 27: Náběhy při rozdílných napětích (příkonech) elektrolyzéru.**  
podmínky okolí:  $T = 21,3 - 23$  °C,  $RH = 27,2 - 33,1$  %,  $p = 969,2 - 973,3$  mbar.

## F.2 Vybraný soubor výsledků měření

V následující tabulce (Tab. 6) jsou uvedeny naměřené hodnoty elektrických napětí a proudů pro případy, kdy byl snižován odpor připojené odporové dekády. V tabulce (Tab. 7) jsou uvedeny průměrné hodnoty (aritmetické průměry) a příslušné směrodatné odchylky pro elektrické napětí, proud a výkon. Uvedené hodnoty charakterizují soubor pěti měření výkonových a VA charakteristik. V rámci měření byl postupně snižován odpor spotřebiče (odporové dekády). Kromě měření při snižování odporu spotřebiče byla provedena měření, u kterých byl odpor postupně zvyšován (viz kapitola 3.5).

Tab. 6: Naměřené hodnoty napětí a proudů při snižování odporu zátěže.

$U_{1a}$ [V]	$U_{1b}$ [V]	$U_{1c}$ [V]	$U_{1d}$ [V]	$U_{1e}$ [V]	$I_{1a}$ [mA]	$I_{1b}$ [mA]	$I_{1c}$ [mA]	$I_{1d}$ [mA]	$I_{1e}$ [mA]
9,31	9,33	9,32	9,59	9,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9,15	9,18	9,18	9,39	9,46	0,00	0,09	0,09	0,00	0,00
9,09	9,11	9,12	9,34	9,42	0,00	0,10	0,10	0,00	0,00
9,05	9,07	9,11	9,29	9,39	0,10	0,11	0,11	0,00	0,00
9,01	9,03	9,07	9,24	9,35	0,10	0,13	0,13	0,10	0,10
8,97	8,99	9,04	9,20	9,31	0,10	0,15	0,15	0,10	0,10
8,93	8,93	8,99	9,14	9,25	0,10	0,18	0,18	0,10	0,10
8,66	8,63	8,76	8,84	8,94	0,30	0,56	0,44	0,40	0,40
8,39	8,37	8,53	8,58	8,67	0,80	0,83	0,84	0,80	0,80
8,34	8,32	8,47	8,54	8,61	0,90	0,91	0,93	0,90	0,90
8,29	8,27	8,42	8,49	8,55	1,00	1,02	1,04	1,00	1,00
8,24	8,21	8,37	8,43	8,48	1,10	1,16	1,18	1,10	1,10
8,18	8,15	8,31	8,36	8,41	1,30	1,34	1,36	1,30	1,30
8,10	8,08	8,23	8,28	8,32	1,50	1,58	1,61	1,60	1,60
8,01	7,98	8,13	8,19	8,21	1,90	1,95	1,98	2,00	2,00
7,88	7,86	8,00	8,05	8,07	2,50	2,60	2,70	2,60	2,60
7,69	7,66	7,80	7,86	7,86	3,80	3,80	3,90	3,80	3,80
7,50	7,51	7,64	7,69	7,70	5,15	5,00	5,10	5,10	5,10
7,27	7,27	7,40	7,44	7,45	7,30	7,30	7,40	7,30	7,30
7,23	7,18	7,35	7,39	7,40	7,60	7,70	7,80	7,70	7,80
7,19	7,17	7,31	7,35	7,36	8,00	8,10	8,20	8,10	8,10
7,14	7,12	7,26	7,30	7,30	8,40	8,50	8,60	8,60	8,60
7,09	7,07	7,21	7,23	7,25	8,90	9,00	9,10	9,10	9,10
7,04	7,02	7,16	7,18	7,19	9,40	9,50	9,70	9,60	9,60
6,97	6,96	7,11	7,11	7,13	10,00	10,10	10,30	10,20	10,20
6,91	6,89	7,04	7,05	7,06	10,70	10,80	11,00	10,90	10,90
6,83	6,81	6,96	6,98	6,98	11,50	11,60	11,80	11,70	11,70
6,75	6,73	6,88	6,89	6,90	12,40	12,50	12,80	12,60	12,70
6,65	6,63	6,79	6,79	6,80	13,50	13,60	13,90	13,70	13,80
6,54	6,53	6,68	6,68	6,69	14,80	14,90	15,20	15,10	15,10

6,41	6,40	6,55	6,55	6,56	16,40	16,50	16,90	16,70	16,70
6,26	6,24	6,41	6,40	6,41	18,30	18,50	18,90	18,70	18,80
6,07	6,06	6,23	6,22	6,22	20,90	21,00	21,60	21,30	21,40
5,83	5,81	6,00	5,98	5,98	24,30	24,40	25,10	24,90	24,90
5,52	5,51	5,70	5,67	5,67	29,00	29,20	30,10	29,80	29,90
5,07	5,07	5,28	5,23	5,22	36,30	36,60	37,90	37,50	37,60
4,95	4,93	5,16	5,11	5,11	38,20	38,50	39,90	39,40	39,60
4,82	4,82	5,04	4,98	4,98	40,40	40,60	42,20	41,70	41,70
4,68	4,67	4,89	4,84	4,83	42,80	43,10	44,80	44,20	44,30
4,29	4,31	4,51	4,47	4,42	49,30	49,50	51,90	51,00	51,30
4,19	4,22	4,41	4,37	4,32	51,20	51,30	53,70	52,80	53,20
4,09	4,11	4,30	4,25	4,22	53,10	53,40	56,00	55,20	55,20
3,98	4,00	4,19	4,15	4,11	55,10	55,60	58,20	57,30	57,40
3,86	3,89	4,06	4,02	3,97	57,40	57,80	60,90	59,90	60,10
3,72	3,76	3,94	3,89	3,85	60,20	60,50	63,50	62,60	62,60
3,58	3,61	3,79	3,75	3,69	63,10	63,70	66,80	65,80	66,10
3,43	3,47	3,64	3,59	3,53	66,20	66,70	70,20	69,30	69,30
3,26	3,30	3,48	3,43	3,36	69,70	70,30	73,80	72,80	73,20
3,08	3,13	3,31	3,26	3,17	73,70	74,30	77,90	76,70	77,30
2,87	2,91	3,08	3,03	2,94	78,10	79,40	83,20	82,00	82,40
2,64	2,69	2,86	2,79	2,71	83,30	84,60	88,50	87,40	87,80
2,40	2,44	2,58	2,53	2,43	89,00	90,60	95,60	93,70	94,40
2,09	2,16	2,28	2,21	2,13	96,20	97,70	103,20	101,30	101,70
1,76	1,82	1,93	1,85	1,77	104,50	106,30	112,10	110,00	110,60
1,57	1,59	1,70	1,65	1,51	109,50	112,50	118,40	115,00	116,70
1,35	1,44	1,50	1,44	1,34	115,40	116,90	123,50	119,60	121,10
1,28	1,35	1,42	1,34	1,24	117,40	119,10	125,90	122,10	123,60
1,26	1,29	1,39	1,34	1,17	118,30	120,90	127,00	122,00	125,60

Tab. 7: Měření při snižování hodnoty odporu spotřebiče.

$\bar{U}_I$ [V]	$\sigma(U_I)$ [V]	$\bar{I}_I$ [mA]	$\sigma(I_I)$ [mA]	$\bar{P}_I$ [mW]	$\sigma(P_I)$ [mW]
9,42	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
9,27	0,13	0,04	0,04	0,33	0,41
9,22	0,14	0,04	0,05	0,37	0,45
9,18	0,13	0,07	0,05	0,59	0,49
9,14	0,13	0,11	0,01	1,02	0,12
9,10	0,13	0,12	0,02	1,09	0,21
9,05	0,13	0,13	0,04	1,19	0,34
8,77	0,11	0,42	0,09	3,68	0,73
8,51	0,11	0,81	0,02	6,93	0,15
8,46	0,11	0,91	0,01	7,69	0,13
8,40	0,11	1,01	0,02	8,50	0,15
8,35	0,10	1,13	0,03	9,40	0,27
8,28	0,10	1,32	0,03	10,93	0,22

8,20	0,10	1,58	0,04	12,96	0,45
8,10	0,09	1,97	0,04	15,94	0,48
7,97	0,09	2,60	0,06	20,73	0,63
7,78	0,08	3,82	0,04	29,70	0,48
7,61	0,09	5,09	0,05	38,73	0,64
7,37	0,08	7,32	0,04	53,92	0,71
7,31	0,09	7,72	0,07	56,44	1,11
7,28	0,08	8,10	0,06	58,93	0,97
7,22	0,08	8,54	0,08	61,70	1,22
7,17	0,07	9,04	0,08	64,82	1,21
7,12	0,07	9,56	0,10	68,04	1,36
7,05	0,07	10,16	0,10	71,68	1,41
6,99	0,08	10,86	0,10	75,90	1,46
6,91	0,07	11,66	0,10	80,61	1,50
6,83	0,07	12,60	0,14	86,05	1,82
6,73	0,07	13,70	0,14	92,25	1,88
6,62	0,07	15,02	0,15	99,48	2,04
6,49	0,07	16,64	0,17	108,06	2,28
6,34	0,08	18,64	0,22	118,26	2,71
6,16	0,08	21,24	0,26	130,84	3,20
5,92	0,08	24,72	0,31	146,39	3,83
5,61	0,08	29,60	0,42	166,18	4,84
5,17	0,09	37,18	0,62	192,37	6,39
5,05	0,09	39,12	0,66	197,66	6,96
4,93	0,09	41,32	0,70	203,61	7,20
4,78	0,09	43,84	0,76	209,77	7,54
4,40	0,09	50,60	1,02	222,66	8,78
4,30	0,09	52,44	1,01	225,67	8,76
4,19	0,08	54,58	1,13	228,98	9,18
4,09	0,08	56,72	1,17	231,86	9,53
3,96	0,08	59,22	1,37	234,68	9,83
3,83	0,08	61,88	1,30	237,21	9,87
3,68	0,08	65,10	1,44	239,92	10,34
3,53	0,08	68,34	1,59	241,34	10,73
3,37	0,08	71,96	1,64	242,32	10,95
3,19	0,08	75,98	1,67	242,44	11,24
2,97	0,08	81,02	1,94	240,51	11,51
2,74	0,08	86,32	2,01	236,42	11,55
2,47	0,07	92,66	2,47	229,40	11,55
2,17	0,06	100,02	2,63	217,61	11,41
1,83	0,06	108,70	2,84	198,66	10,81
1,60	0,07	114,42	3,14	183,57	10,71
1,41	0,06	119,30	2,90	168,66	10,24
1,33	0,06	121,62	3,05	161,36	9,84
1,29	0,07	122,76	3,16	158,25	10,73



## Příloha G Skutečný a normální objemový průtok tekutin

Pro tekutiny (kapaliny, plyny nebo páry) je typická schopnost přizpůsobit svůj tvar okolním pevným tělesům. Tato schopnost je označována jako tekutost a souvisí s pohyblivostí částic ve struktuře látek. [134] Makroskopický pohyb tekutiny lze nazvat prouděním. Proudění se obecně dělí na proudění jednorozměrné, rovinné a prostorové. Nejjednodušším případem proudění je jednorozměrné proudění. Při tomto proudění se všechny částice tekutiny pohybují shodným směrem a jejich rychlost lze popsat pouze velikostí. Nejsložitěji popsatelným je proudění prostorové, při kterém má vektor rychlosti obecnou polohu.[44]

V případě plynů je potřeba počítat s vyšší pohyblivostí částic než u kapalin a tedy i s komplikovanějším popisem proudění. O proudění plynu lze mluvit v případě, kdy dominuje pohyb částic plynu jedním směrem. Plyn se poté v makroskopickém měřítku pohybuje rychlostí  $v$ , která je často prostorově i časově velmi závislá. Když není časová závislost rychlosti zaznamenána, tak se o proudění hovoří jako o stacionárním. Pokud je prostorová závislost proudění plynu taková, že v objemu plynu dochází pouze k posuvnému pohybu částic (objemových elementů), tak je proudění nevířivé. Nejjednodušším prouděním je tedy z hlediska časové a prostorové závislosti rychlosti proudění stacionární a nevířivé. Pokud je zanedbáno vnitřní tření v plynu a uvažována dokonalá stlačitelnost plynu, tak se pro plyn používá označení ideální plyn. Podle literatury [163] je ideálním plynem takový plyn „mezi jehož molekulami nepůsobí žádné přitažlivé síly a jehož molekuly se chovají jako dokonale pružné koule s prakticky nulovým objemem (hmotné body)“. Nejběžněji využívaný vztah pro výpočet objemového průtoku (3.1) je možné použít pro plyn, který je ideální a jehož proudění je stacionární a nevířivé.[136]

Pro ideální plyn platí Avogadrův zákon, podle kterého „obsahují stejné objemy různých plynů za stejné teploty a tlaku stejný počet molekul“[163]. S využitím Avogadrova zákona lze na základě Boyle-Mariotova, Gay-Lussacova a Charlesova zákona ve výsledku formulovat stavovou rovnici ideálního plynu ve tvaru (G.1).[44, 137, 163] V tomto tvaru je vyjádřena závislost mezi objemem  $V$ , teplotou  $T$  a tlakem  $p$  ideálního plynu.

$$\frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R_u, \quad (\text{G.1})$$

kde  $n$  je látkové množství plynu a  $R_u$  je univerzální plynová konstanta (molární plynová konstanta [135]), která je stanovena pro  $n = 1$  při normálních podmínkách. Univerzální plynová konstanta je vypočítána dle vztahu (G.2). Za normální podmínky jsou při formulaci

stavové rovnice ideálního plynu (při výpočtu univerzální plynové konstanty) považovány hodnoty:

$$p_n = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}, T_n = 273,15 \text{ K} \text{ a } V_{mn} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1},$$

kde  $p_n$  je normální tlak,  $T_n$  je normální teplota a  $V_{mn}$  je normální molární objem.[136]

$$R_u = \frac{p_n \cdot V_{mn}}{T_n} = 8,31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (nebo } \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ [138])}. \quad (\text{G.2})$$

Stavovou rovnici lze upravit také do tvaru (G.3), ve kterém je začleněna hustota  $\rho$ . Úpravu je možné provést při znalosti výpočtového vztahu pro látkové množství a hustotu.

$$\frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R_u \Rightarrow \frac{p \cdot V}{T} = \frac{m}{M} \cdot R_u \Rightarrow p = \frac{m}{V \cdot M} \cdot R_u \cdot T \Rightarrow p = \frac{\rho}{M} \cdot R_u \cdot T. \quad (\text{G.3})$$

Pokud není dostatečně přesný výpočet dle stavové rovnice pro ideální plyn, tak lze využít stavovou rovnici, která již neuvažuje jednotkový koeficient kompresibility  $z$  (příp. koeficient stlačitelnosti).[44, 139] Koeficient stlačitelnosti vyjadřuje „*poměr skutečného objemu k objemu ideálního plynu o stejné hmotnosti a tlaku*“.[44] Pro ideální plyn je koeficient  $z$  roven jedné, protože je uvažována rovnost skutečného a ideálního objemu (molárního) plynu. Tuto rovnost lze běžně uvažovat při tlacích a teplotách blízkých normálním (atmosférickým) hodnotám. Pokud je však dosažen tlak řádově vyšší (např. 600 atm) nebo výrazně nižší teplota (např. 75 K), tak se již koeficient  $z$  může od jednotkové hodnoty výrazněji lišit. Koeficient  $z$  nabývá rozdílné hodnoty pro jednotlivé plyny (vzduch,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ).[139, 140] Vztah (G.1) je po doplnění koeficientu  $z$  uveden ve tvaru (C.4).[44]

$$\frac{p \cdot V}{T} = z \cdot n \cdot R_u. \quad (\text{G.4})$$

V případě podrobného popisu daného plynu se zavádí stavová rovnice reálného plynu, též van der Waalsova rovnice (G.5). V této rozšířené stavové rovnici se uplatňují van der Waalsovy koeficienty  $a$ ,  $b$ , které zohledňují mezimolekulární působení a vlastní objem molekul.[141][140] Van der Waalsovy koeficienty se také označují jako korekční veličiny, jejichž hodnoty jsou pro určitý plyn (např.  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) konstantní. Mezimolekulární působení lze popsat van der Waalsovými silami (přitažlivými). Van der Waalsovu rovnici pro libovolné látkové množství lze zapsat ve tvaru [x114]:

$$\left( p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R_u \cdot T. \quad (\text{G.5})$$

Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.2.1, tak je vhodné charakterizovat plyny (tekutiny) při normálních/standardních podmínkách. V rámci této práce je při popisu chování plynů věnována pozornost především objemovému průtoku vodíku. Ve výše popisovaných laboratorních systémech není potřeba realizovat přepočty mezi skutečným objemovým průtokem a normálním průtokem, ale v průmyslové praxi se tento přepočet často používá.

Pro ideální plyn platí přepočet na základě stavové rovnice ideálního ve tvaru (G.6).[142]

$$\frac{p_n \cdot V_n}{T_n} = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} \quad (\text{G.6})$$

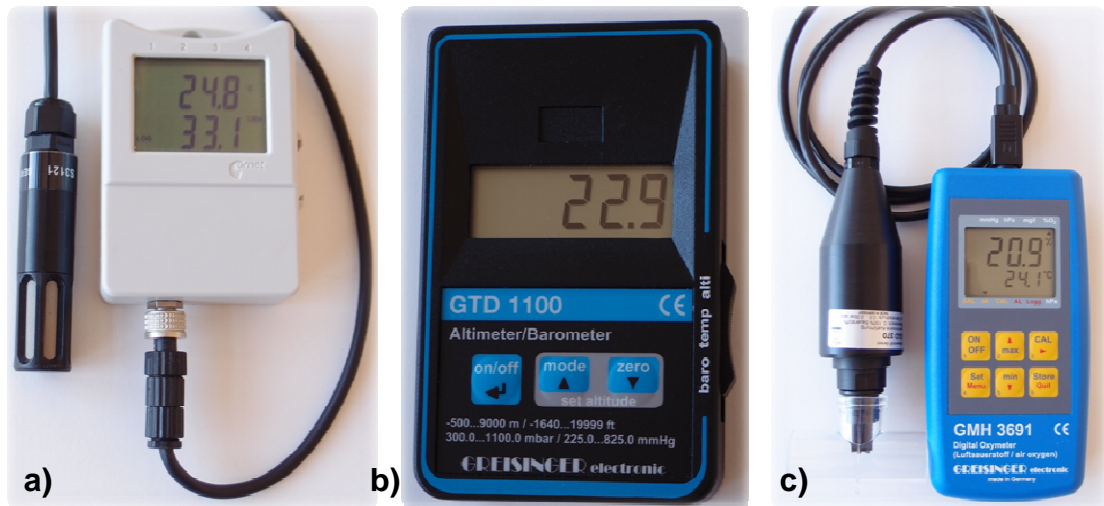
Místo indexu  $_n$  pro stav za normálních podmínek lze použít index  $_s$ . Index  $_1$  pro skutečný (aktuální) stav je možné nahradit indexem  $_a$ . Objem  $V_n$  získaný po přepočtu na normální/standardní podmínky se dosadí do vztahu (3.1) a vypočítá se normální objemový průtok.

V anglicky psané literatuře se skutečný objemový průtok nazývá *Flow/Flowrate at Actual Conditions*  $Q_a$  a pro normální průtok se používá termínem *Flow/Flowrate at Standard Conditions*  $Q_s$ . [138]. Pro normální průtok se často používá jednotka sl/min [143] (slpm [144]) – *Standard Liter per Minute*. V některé literatuře se vyskytuje fyzikální jednotka nl/min (nlpm [145], Nm<sup>3</sup>/h [4]) – *Normal Liter per Minute*. Rozdílem ve fyzikálních jednotkách normálního průtoku je pouze jejich vztažení k odlišným normálním/standardním podmínkám. Normální/standardní podmínky určující vztažnou teplotu a tlak nejsou stanoveny jednoznačně. Dle informačního zdroje [145] je pro jednotku nlpm stanoven normální tlak 1 bar (10<sup>5</sup> Pa) a normální teplota 0 °C. Pro jednotku slpm je stanoven standardní tlak 1 bar a standardní teplota 20 °C. Podrobnější rozbor normálních/standardních podmínek je uveden v informačním zdroji [146]. Např. definice Avogadrova zákona je dle [147, 163] vyslovena při standardním tlaku 1 atm (101,325 kPa) a standardní teplotě 0 °C (273,15 K). Obdobné standardní podmínky, kdy  $p_s = 101,325 \text{ kPa}$  a  $T_s = 0 \text{ °C}$ , formuluje např. Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii.[146] Kromě teploty 0 °C a 20 °C se objevuje také standardní teplota 15 °C, kterou využívá např. Evropská agentura pro životní prostředí.[44][146]

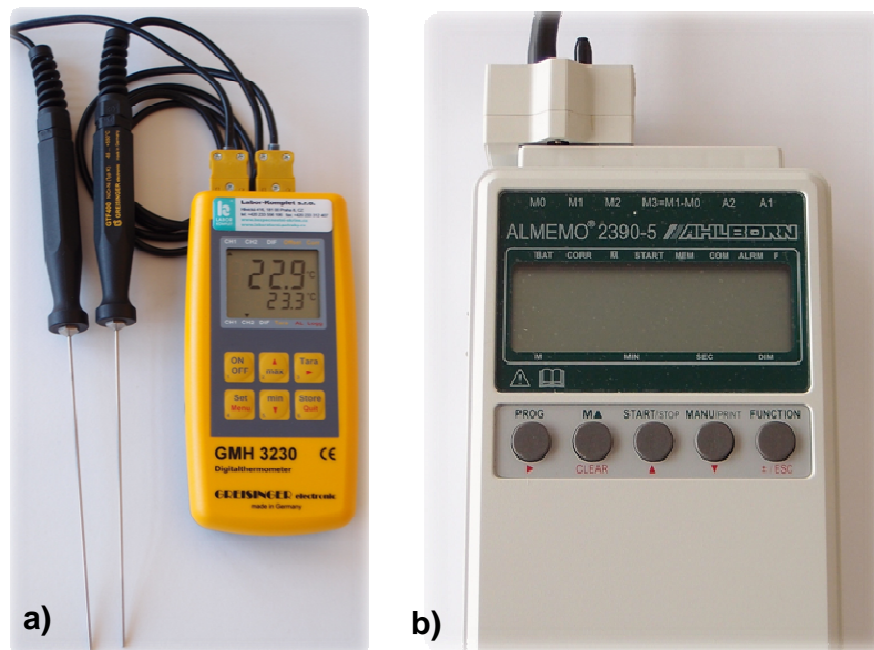
Doplňující informace z teorie i praxe měření průtoku plynu (nejen objemového) lze získat na internetové stránce [148] a v knize [44]. Velmi podrobné informace o vodíku jako o reálném plynu jsou uvedeny v encyklopedii plynů na internetové stránce [149].

## Příloha H Fotografická dokumentace měření

Následující fotografie zobrazují měřicí přístroje využívané při realizovaných měřeních a specifikované v kapitole 3.3. Na fotografiích je také zobrazena analogová odporová dekáda využívána při všech měřeních jako ohmická zátěž. V kapitole 3.4 schematicky nakreslená zapojení jsou v této příloze dokumentována fotograficky.



**Obr. 32: Přístroje pro měření parametrů okolního prostředí.**  
 a) vlhkoměr Comet S3121, b) teploměr a barometr Greisinger GTD 1100,  
 c) oxymetr Greisinger GMH 3691.

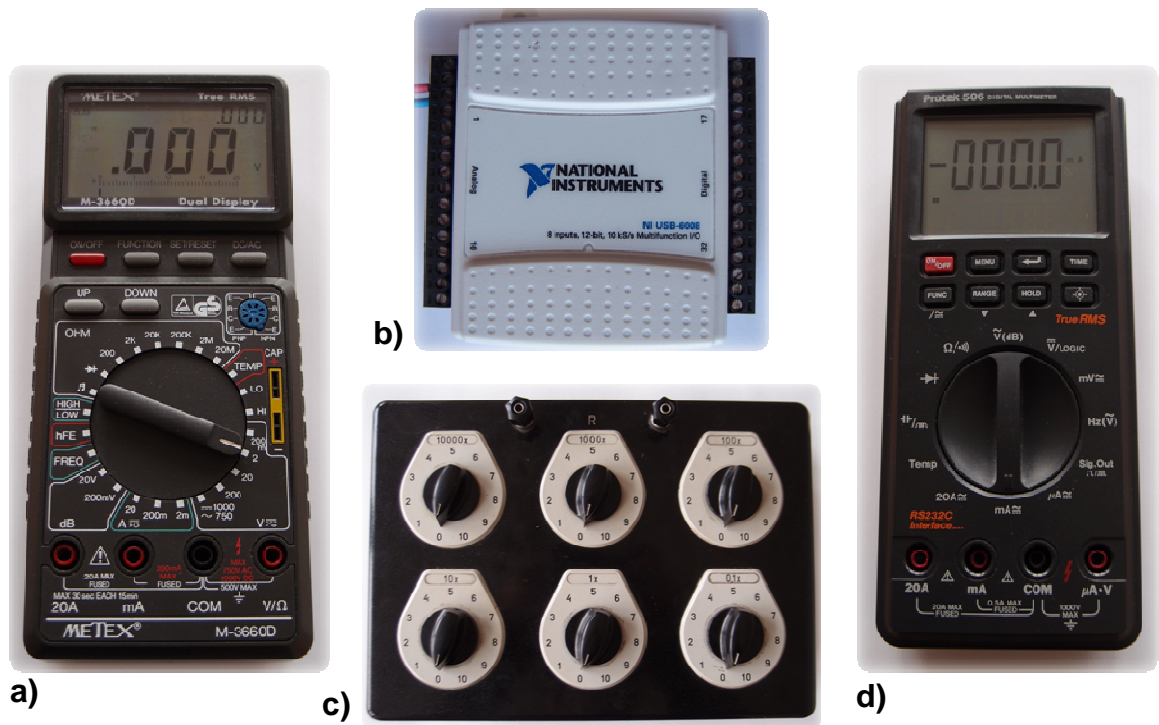


**Obr. 33: Přístroje pro měření teploty a tlaku.**  
 a) teploměr Greisinger GMH 3230 s termočládkovými sondami,  
 b) přístroj ALMEMO 2390-5 ve funkci rozdílového manometru.



**Obr. 34: Přístroje a sondy pro měření elektrické vodivosti a pH.**

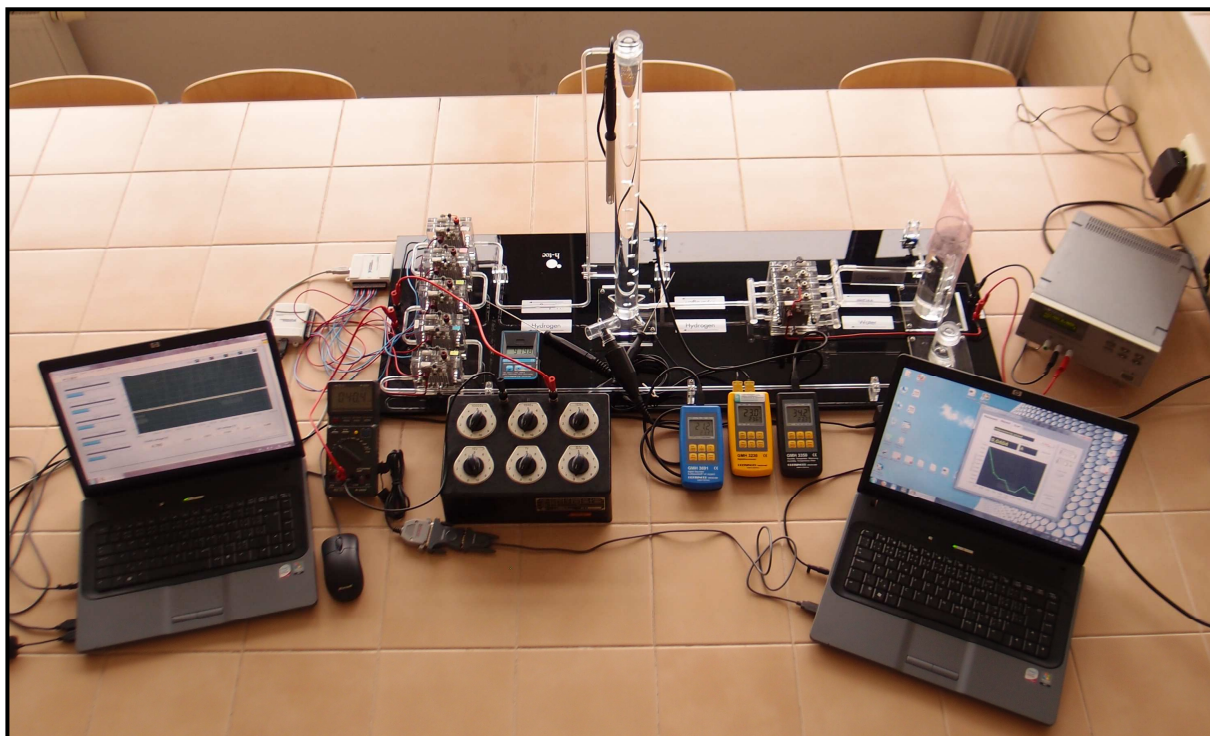
a) konduktometr WTW inoLab Cond 730 se sondou TetraCon, b) pH metr Labio PHI 04 MG se sondou.



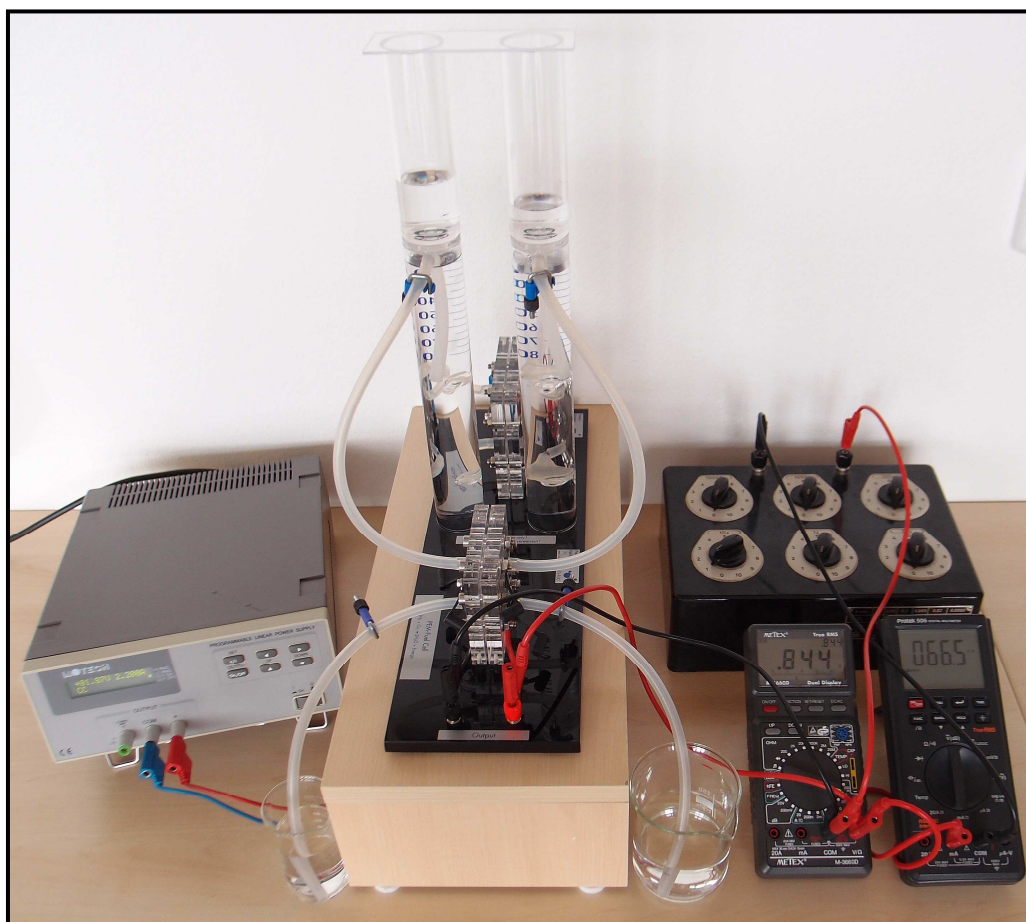
**Obr. 35: Přístroje pro měření elektrického napětí a proudu.**

a) multimetr Metex M-3660D, b) měřicí karta NI USB-6008, c) odporová dekáda Metra XL6, d) multimetr Protek 506.





Obr. 36: Systém StaXX Exhibition 3050 včetně použitých měřicích přístrojů a zdroje.



Obr. 37: Systém s palivovým článkem Premium 1911 s měřicím obvodem a zdrojem.

## Příloha I Podrobnosti k měření teploty palivového článku

Jak je uvedeno v kapitole 3.6, tak získání přesných hodnot teploty palivového článku je poměrně komplikované. Situace se ještě komplikuje, pokud je výkon palivového článku velmi malý a uvolňuje se jen relativně malé množství energie. I v případě využívání teploměru s dostatečnou přesností lze získat o teplotním poli palivového článku za běžných podmínek jen částečné informace. Naměření teplot odpovídajících teplotám aktivních částí brání často masivní fixační konstrukce. V případě použitých laboratorních článků je tato konstrukce vyrobena z materiálu s nízkou tepelnou vodivostí, takže teplota povrchu může být výrazně odlišná od teploty vnitřní aktivní struktury (MEA).

U palivových článků v systému StaXX je díky otevřené konstrukci katodové části možné měřit v omezené ploše přímo teplotu sběracích elektrod. Tato teplota se ale díky ovlivnění okolní teplotou neshoduje s teplotou v částech překrytých fixační konstrukcí. Pro získání co možná nejpřesnějších údajů by bylo potřeba využít např. skupiny termočlánků, které by byly integrovány do fixační konstrukce. Tyto termočlánky by se jen přes velmi tenkou fólii dotýkaly aktivních struktur. Tímto způsobem by již pravděpodobně byly i u laboratorních palivových článků při připojení zátěže s malým elektrickým odporem měřitelné teplotní difference mezi jednotlivými místy na aktivních strukturách a mezi okolím.

Lze však konstatovat, že znalost teplotního pole u nízko-výkonových laboratorních palivových článků není při popisu probíhajících dějů klíčová. Význam získává až u palivových článků, kde dochází k uvolňování výrazně většího množství tepelné energie. U takovýchto palivových článků je vhodné sledovat, zda se některé komponenty nepřehřívají a nesnižuje se tak životnost celého systému. V případě průmyslových systémů, u kterých jsou použity bipolární desky (případně i díly vnější fixační konstrukce) vyrobené z grafitu nebo čistých kovů má opodstatnění i využití termovize. Zmíněné materiály vykazují dobrou tepelnou vodivost (vysoký součinitel tepelné vodivosti) a naměřené teplotní pole je průkaznější než u palivových článků s fixační konstrukcí z plastu (PMMA) s podstatně nižší tepelnou vodivostí. Pro součinitel tepelné vodivosti pro grafit platí  $\lambda = 25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  až  $470 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [164] a pro PMMA se udává  $\lambda = 0,193 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [165]. V následujícím textu je nejdříve rozšířena teorie snímání teplotních polí pomocí termovize. Následně je uveden i stručný teoretický základ měření s termočlánky.

## I.1 Termovizní technika

Termovizní techniku (termovizi) lze zařadit do nástrojů pro bezdotykové měření teploty. Termovize umožňuje snímat teplotní pole s využitím rozkladu obrazu. Při rozkladu obrazu se využívají dva odlišné mechanismy. Termovize může být realizována buď s opticko-mechanickým rozkladem obrazu, nebo může být využit maticový detektor (snímač). V současné době se téměř výhradně vyrábějí termovize s maticovým detektorem.[106] Zástupcem termovizí s maticovým detektorem je i v rámci měření používaná termokamera (*Infrared Camera*) Fluke Ti55FT, kterou ukazuje Obr 38. Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.3.5, tak tato termokamera umožňuje měřit teplotu v kalibrovaném intervalu od  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tento maximální kalibrovaný interval je rozdělen na tři měřicí rozsahy. Pro měření nižších teplot v laboratoři je využíván rozsah od  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Přesnost měření je  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  nebo  $2\text{ }%$  rdg (vždy uvažována vyšší hodnota).[104] Tato přesnost je u termokamer nejběžnější. U velmi přesných termokamer se lze setkat s přesností  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  nebo  $1\text{ }%$  rdg.[151] Pro zajištění deklarované přesnosti je vhodné provést kalibraci termokamery např. za použití černého tělesa s regulátorem teploty (viz [150]).



Obr. 38: Termokamera Fluke Ti55FT.

Bezkontaktně naměřená teplota velmi závisí na hodnotě emisivity, která vyjadřuje v podstatě efektivitu vyzařování daného tělesa (povrchu).[151] „*Emisivita je poměr vyzařování tepelného zářiče k vyzařování černého tělesa při téže teplotě.*“[106] Hodnota emisivity pro absolutně černé těleso je rovna jedné a reálné těleso má emisivitu nižší.[151] Emisivita závisí na vlnové délce a teplotě. Korekci emisivity je možné u použité termokamery



Fluke provádět od 0,1 do 1 s krokem 0,01. Rozsáhlý seznam hodnot emisivity pro jednotlivé materiály lze nalézt v příloze C manuálu k použité termokameře Fluke. Např. emisivita leštěného hliníku je 0,05, právě válcovaná ocel má emisivitu 0,24 nebo sklo má emisivitu 0,92 (při teplotě 0 °C).[152]

Termokamera je osazen maticovým mikrobolometrickým senzorem (uspořádání FPA – *Focal Plane Array*), který se u termokamer využívá nejčastěji. Maticový senzor se skládá z jednotlivých mikrobolometrických (bolometrických) detektorů, jejichž počet udává rozlišení senzoru. Bolometrické detektory fungují na principu „snímání oteplení detektoru teplotně závislým odporovým materiálem. Pohlcené záření způsobí změnu teploty odporového čidla a tím i změnu jeho elektrického odporu.“[106] Odporovým materiálem je standardně oxid vanadu ( $\text{VO}_x$ ), který je použit i u termokamery Fluke Ti55FT. Rozlišení této termokamery činí 320 x 240.[152] Spektrální rozsah (pásmo) je 8 až 14  $\mu\text{m}$ , což je pro bolometrické detektory typické. Spektrální rozsah představuje „rozsah vlnových délek, v němž termokamera zaznamenává infračervené záření“.[151] Detektor termokamery by měl být co nejdokonaleji tepelně izolovaný od okolního prostředí, aby byla jeho změna teploty úměrná pouze absorbovanému infračervenému záření.[153] Mikrobolometrický senzor nevyžaduje chlazení. Kromě mikrobolometrických detektorů, které patří do skupiny tepelných (neselektivních) detektorů, mohou snímací zařízení termokamery tvořit také kvantové detektory. Kvantové (selektivní) detektory, také označované jako fotonové [154], se nejčastěji používají v termokamerách, u kterých je vyžadována vysoká citlivost snímání. Kvantové detektory osazené v termokamerách se označují např. QWIP (*Quantum Infrared Photon Detector*) a vyžadují chlazení. Příklady termokamer jak s mikrobolometrickými, tak s kvantovými detektory lze nalézt na internetové stránce [155]. Více o samotných detektorech infračerveného záření se lze dočíst v literatuře[153].

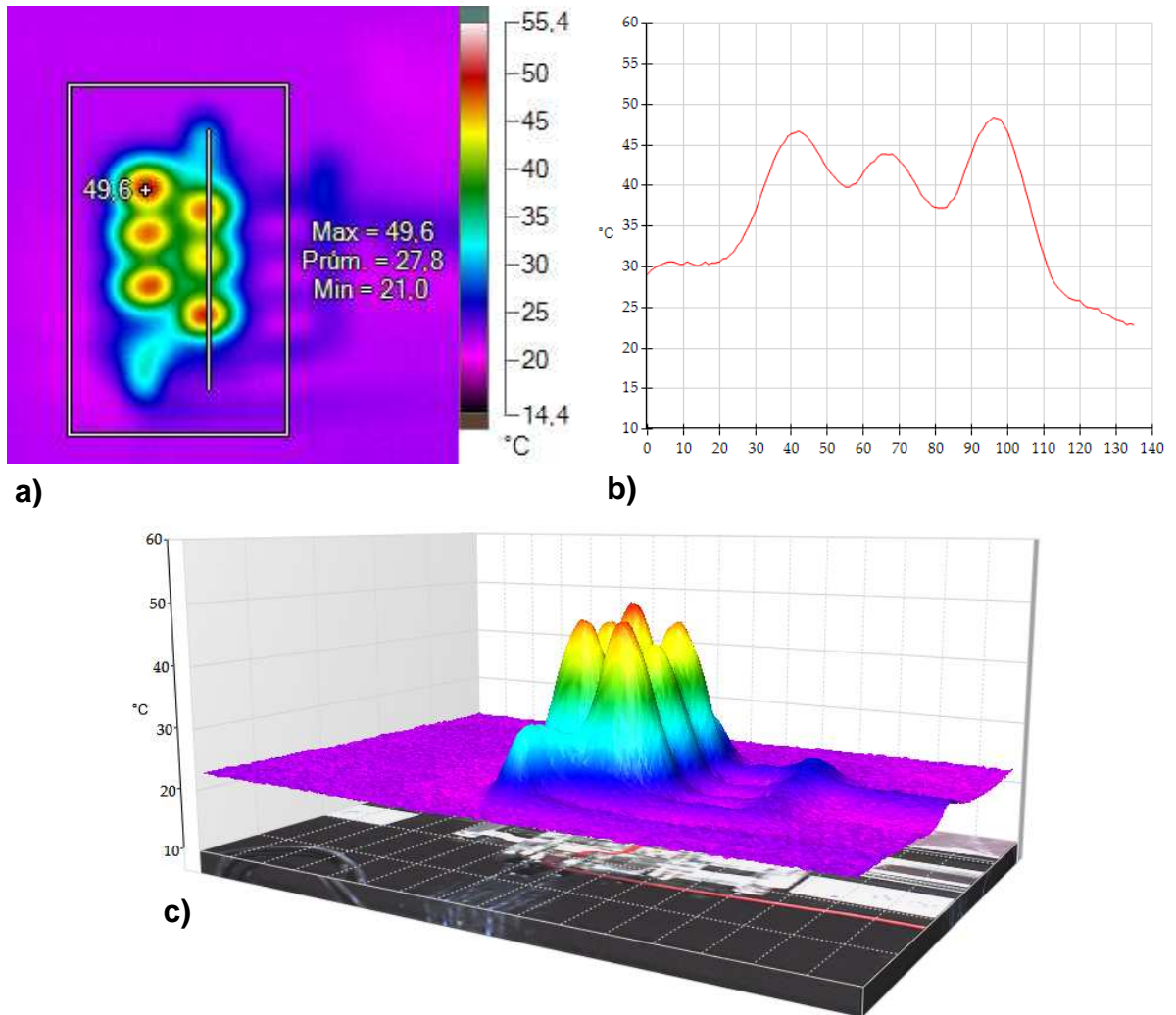
Důležitou vlastností termokamery je teplotní citlivost (parametr NETD – *Noise Equivalent Temperature Difference*). Parametr NETD lze charakterizovat jako nejmenší teplotní rozdíl na povrchu černého tělesa, který umožňuje termokamera zaznamenat. Minimální zaznamatelný teplotní rozdíl vyvolá rozdílový signál větší, než je vlastní šum zobrazovacího systému termokamery.[151] Využitá termokamera Fluke disponuje teplotní citlivostí 50 mK (též uváděna ve tvaru  $\leq 0,05$  °C), která je deklarována při teplotě 30 °C.[152] Teplotní citlivost 50 mK je v současné době standardem a pro řadu aplikací je plně dostačující. U vyráběných termokamer se však lze setkat s poměrně širokým spektrem

teplotních citlivostí (přibližně od 120 mK do 14 mK). Čím nižší hodnota tepelné citlivosti, tím je výsledné zobrazení kvalitnější. Nejnižší hodnoty jsou typické pro kvantové detektory.[156]

V neposlední řadě je vhodné se u termokamery zaměřit i na problematiku objektivu (optické části termokamery). Především je vhodné zmínit zorné pole (FOV – *Field of View*), které udává, jak velká část prostoru se promítne na detektoru termokamery. Velikost zorného pole závisí na provedení objektivu. Konkrétně je zorné pole specifikováno vertikálním a horizontálním úhlem udávaným ve stupních. Použitá termokamera Fluke je standardně vybavena objektivem 20 mm s horizontálním úhlem 23° a s vertikálním úhlem 17° (možný zápis: 20 mm, 23° x 17°). Objektiv lze vyměnit a využít např. objektiv 10,5 mm, 42° x 32° nebo objektiv 54 mm, 9° x 6°.[152] Objektiv s větším zorným polem sice umožňuje zobrazit v infračerveném spektru větší část prostoru, ale může dojít k chybnému měření teplot vlivem nedostatečného rozlišení senzoru (detektoru). Z velikosti zorného pole a vzdálenosti snímaného objektu od infrakamery vychází okamžitý zorný úhel (IFOV – *Instantaneous Field of View*), který je možné interpretovat jako velikost nejmenšího měřitelného objektu [157]. IFOV udávaný v miliradiánech specifikuje prostorové rozlišení (*Spatial Resolution*).[152] Pro standardní objektiv použité termokamery Fluke se IFOV rovná 1,3 mrad.[152] Na základě zorného pole (okamžitého zorného úhlu) se pro konkrétní rozlišení termokamery stanovuje optimální umístění měřených objektů v prostoru. Více se lze o parametrech objektivů pro termokamery, včetně názorných příkladů, dozvědět z informačních zdrojů [157, 158]. Doplnkové informace o termokamerách i elementárních detektorech lze získat z [154] a příklady termogramů jsou uvedeny např. v bakalářské práci [159].

Termokamera Fluke je vybavena také snímacím zařízením umožňujícím pořizovat souběžně s termogramy záznamy měřené oblasti ve viditelném spektru (digitální fotoaparát) s rozlišením 1280x1024 pixelů. Takovéto rozlišení fotoaparátu doplňujícího termokameru je dnes překonáno a některé současné termokamery jsou vybaveny fotoaparátem s rozlišením i 8 Mpx (VarioCam HD).[151] Termokamerou Fluke pořízené termogramy (společně s fotografiemi ve viditelném spektru) lze ukládat na paměťovou kartu Compact flash. Termokamera je vybavena 5“ displejem (LCD) a Li-Ion akumulátorem. Pro přesné směřování termokamery lze použít laserový paprsek.[104, 152] Pořízené záznamy se v PC zpracovávají a vyhodnocují pomocí softwaru Fluke SmartView 2.0. Software umožňuje prolínání termogramu a fotografie, korigovat emisivitu, vytvářet grafy teplotního pole (teplotní profily) a nabízí řadu dalších pokročilých funkcí. Infračervené záření je neviditelné a barevné kódování termogramu je vždy tedy pouze fiktivní.[106] Není pro něj stanovena pevně daná

barevná stupnice. Výsledný termogram může být zpracován v několika odlišných základních barevných paletách, které mohou být následně manuálně upravovány. Příklad termogramu a některých využitelných nástrojů softwaru SmartView 2.0 pro interpretaci nasnímaného teplotního pole je na Obr. 39.

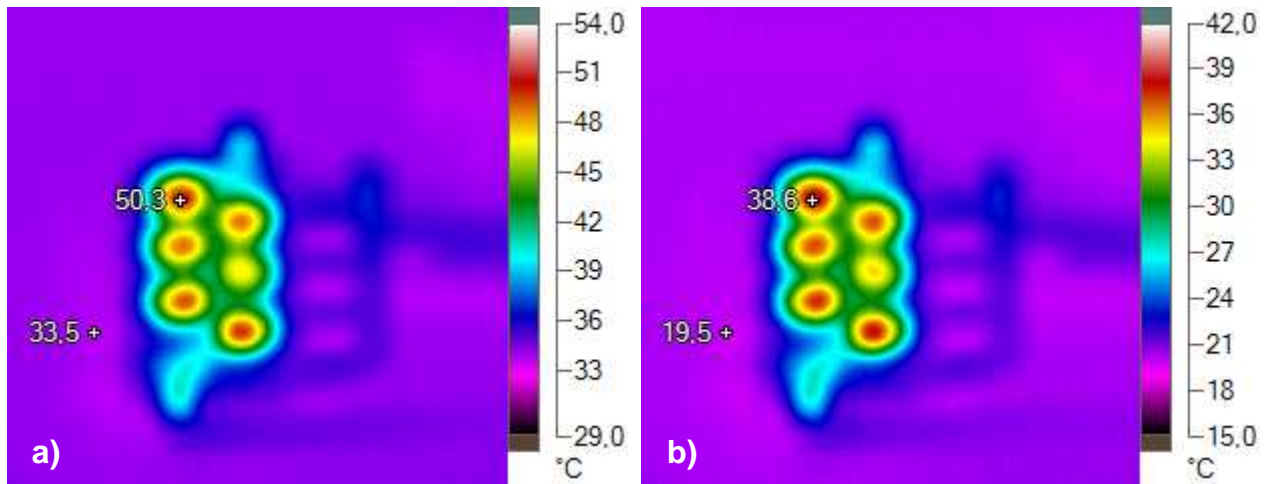


**Obr. 39: Teplotní pole vrchní části elektrolyzáru v systému StaXX.**

a) Termogram s přímkou udávající rovinnu 2D teplotního grafu, b) 2D teplotní graf, c) 3D graf teplotního pole s fotografií ve viditelném spektru.

### Vliv teploty pozadí (okolního prostředí)

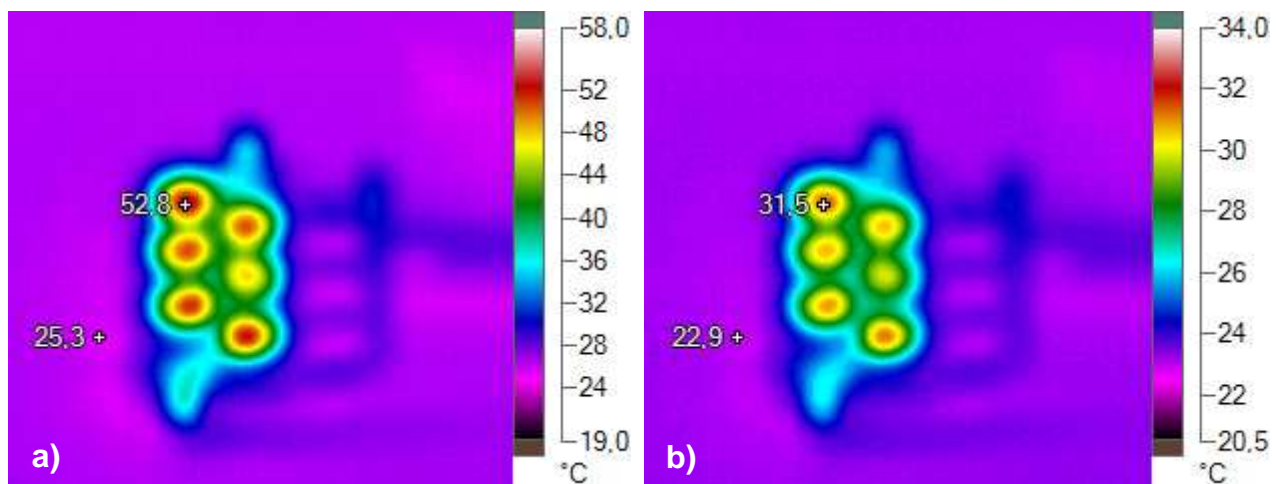
Termogramy na Obr. 40 dokazují, že s rostoucí emisivitou (v softwaru SmartView 2.0 nazývána zářivost) měřeného povrchu klesá vliv odražené zdánlivé teploty (vliv teploty pozadí). Při nastavení emisivity rovné jedné, je vliv teploty pozadí potlačen.[151]



**Obr. 40: Termogramy se shodnou emisivitou (0,4) a rozdílnou teplotou pozadí.**  
 a) teplota pozadí 15 °C, b) teplota pozadí 25 °C.

### Vliv emisivity

Následující termogramy dokazují, že vliv emisivity je poměrně značný. Pokud je nastavená hodnota emisivity vyšší než hodnota teoreticky skutečná, tak je termokamerou naměřena hodnota teploty nižší, než je teoreticky skutečná povrchová teplota tělesa. Zároveň platí, že při nastavení nižší emisivity oproti teoreticky skutečné dojde k naměření povrchové teploty, která je vyšší než teplota teoreticky skutečná.[151] Emisivita kovových vývodů elektrod se ve skutečnosti blíží hodnotě nastavené na Obr. 41a. Naopak hodnota emisivity okolí je ve skutečnosti blízká spíše hodnotě nastavené na Obr. 41b.



**Obr. 41: Termogramy se shodnou teplotou pozadí (teplota okolí 22 °C) a s rozdílnou emisivitou.**  
 a) emisivita 0,25, b) emisivita 0,9.

## I.2 Termočlánky

Termočlánek (termoelektrický článek) se skládá ze dvou spojených vodičů (polovodičů) vyrobených z rozdílných materiálů. Vodiče (polovodiče) tvoří dvě větve, které jsou na jednom konci spojeny v měřicí spoj a na druhém konci zakončeny srovnávacím spojem. Teplota srovnávacího konce (srovnávací teplota) by měla být stálá, v ideálním případě dle normy vztažná teplota 0 °C. Pokud není takováto hodnota dosažena, tak je potřeba provést korekci (kompenzaci) srovnávací teploty. Materiály využívané pro výrobu termočlánků se označují jako termoelektrické. V praxi se využívá řada standardizovaných termočlánků s písmenným označením (B, C, E, G, J, K, N, R, S, T [106]), které jsou vyrobeny z přesně daných termoelektrických materiálů. Např. při měřeních používaný termočlánek K je vyroben z dvojice materiálů NiCr-NiAl (chromel-aluel).[106] Tento termočlánek se někdy také označuje NiCr-Ni.[105] Měření teploty termočlánkem je založeno na termoelektrickém (Seebeckově) jevu. Seebeckův jev je charakterizován jako převod tepelné energie na elektrickou. Teploměrem s termočlánkem je měřeno termoelektrické (resp. elektromotorické) napětí. Toto napětí je závislé na rozdílu teplot na spojích (koncích) vodičů vytvářejících termočlánek a na termoelektrických (Seebeckových) koeficientech použitých kovů.[160][161] U termočlánků se často udává jejich citlivost jako podíl termoelektrického napětí a rozdílu teplot konců termočlánku v jednotkách [mV/100°C]. Závislost termoelektrického napětí na teplotě není v celém využitelném rozsahu konstantní. U termočlánku typu K lze počítat při změně teploty o 1 °C se změnou termoelektrického napětí přibližně o 40 μV. Přesnější vývoj závislosti napětí je tabelován např. v informačním zdroji [162] nebo [106].

*Pozn.:* V literatuře [2] jsou uvedeny podrobné informace o mapování teplotního pole palivového článku. Snahou je co nejpřesněji zachytit teplotní pole přímo uvnitř palivového článku. Pro tento účel jsou konstruovány speciální bipolární desky, v kterých jsou integrovány termočlánky. Měřicí spoje termočlánků jsou rozmístěny v ploše bipolárních desek tak, aby docházelo k rovnoměrnému mapování teplotního pole od středu až k okrajům bipolárních desek. Teplotní pole je vhodné sledovat v souvislosti s provedením rozváděcích kanálků pro proudění provozních plynů. Kromě využívání termočlánků je v literatuře zmiňováno i využívání termokamery. Pro případ snímání vnitřního teplotního pole palivového článku termokamerou je potřeba zajistit prostup infračerveného záření mezi aktivními částmi palivového článku a termokamerou. Pro tento účel může být část bipolární desky (koncevého dílu) tvořena segmentem z materiálu propustného pro infračervené záření (některé fluoridy).