



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Jaroslav Herman

**Vliv depozičních parametrů při magnetronovém  
naprašování na morfologii protonově vodivé membrány pro  
vodíkové technologie**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Peter Kúš, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika

Praha 2023

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

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

V ..... dne .....

.....  
Podpis autora

Rád bych na tomto místě poděkoval svému vedoucímu RNDr. Peterovi Kúšovi, Ph.D., za zasvěcení do problematiky, odborné vedení během práce a vřelé přijetí do kolektivu. Podobné poděkování patří i mému konzultantovi Mgr. Tomáši Hrbkovi. Také bych chtěl poděkovat svým nejbližším za podporu po celou dobu mého studia.

Název práce: Vliv depozičních parametrů při magnetronovém naprašování na morfologii protonově vodivé membrány pro vodíkové technologie

Autor: Jaroslav Herman

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Peter Kúš, Ph.D., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Elektrolyzéry vody s protonově vodivou membránou (PEM-WE) se jeví jako velmi perspektivní pro výrobu vodíku v konceptu vodíkového hospodářství, jejich rozsáhlému nasazení by však mohla bránit nutnost použití vysokého množství ušlechtilých kovů sloužících jako katalyzátory v chemických reakcích. Tato práce se zabývá možností snížit jejich množství pomocí metody magnetronového naprašování a leptání, díky které na membráně vzniká vláknovitá struktura, která zvětšuje aktivní povrch a umožňuje lepší využití použitých katalyzátorů. V rámci pracoviště bylo magnetronové leptání úspěšně odzkoušeno na anodové straně elektrolyzéro, do této chvíle však nebyl proveden hlubší a systematictější výzkum na straně katody.

V práci je popsána morfologie membrán s naprášeným katalyzátorem a vyhodnoceno jejich fungování v testovací stanici elektrolyzéro, a to jak z hlediska výkonnosti, tak stability. Jsou porovnány výsledky pro membrány připravené s využitím metody magnetronového leptání a bez ní. Dále je připravena série leptaných membrán s rozdílnou tloušťkou naprášené platiny na straně katody, díky čemuž jsou nalezeny limity této perspektivní metody.

Klíčová slova: elektrolyzér vody, magnetronové naprašování, tenkovrstvý katalyzátor, reakce vzniku vodíku

Title: The influence of deposition parameters during magnetron sputtering on the morphology of proton-exchange membrane for hydrogen technologies

Author: Jaroslav Herman

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: RNDr. Peter Kúš, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: Proton exchange membrane water electrolyzers (PEM-WE) are very promising for hydrogen production as part of hydrogen economy concept, however, the high amount of noble metals required as catalysts in chemical reactions could prevent from their widespread implementation. This bachelor thesis investigates the possibility of reducing the noble metals loading using the magnetron sputter-etching method, which creates a fibre-like structure on the membrane surface, increasing the active area and allowing for improved catalyst utilization. While the sputter-etching method was successfully tested on the anode side of electrolyser at our department, a deeper and more systematic investigation of cathode side has not yet been performed.

This thesis investigates the morphology of membranes sputtered with catalysts and evaluates their operation in an electrolyser testing station in terms of activity and stability. The results of etched and non-etched membranes are compared, and a series of membranes subjected to etching with varying loading of sputtered platinum was also prepared to determine limits of this perspective method.

Keywords: water electrolyser, magnetron sputtering, thin-film catalyst, hydrogen evolution reaction

# Obsah

Úvod.....	1
1 Elektrolyzér vody s protonově vodivou membránou .....	3
2 Cíle práce .....	6
3 Experimentální metody .....	7
3.1 Magnetronové naprašování .....	7
3.2 Skenovací elektronový mikroskop .....	8
3.3 Mikroskop atomárních sil.....	10
3.4 Testovací stanice elektrolyzéro .....	11
4 Výsledky .....	13
4.1 Příprava MEA.....	13
4.1.1 Proces leptání membrány .....	13
4.1.2 Prášení katalyzátorů a skládání MEA .....	15
4.2 Vlastnosti připravených MEA.....	16
4.2.1 Srovnání <i>nGDL</i> a <i>GDE</i> .....	18
4.2.2 Srovnání <i>MEA GDE</i> , <i>MEA 224 nm</i> a <i>MEA 224 nm nelept.</i> .....	20
4.2.3 Srovnání <i>MEA 56 nm</i> a <i>MEA 56 nm nelept.</i> .....	22
4.2.4 Výsledky <i>MEA 112 nm</i> .....	23
4.2.5 MEA s menším množstvím platiny.....	26
4.2.6 Závislost důležitých vlastností na množství platiny.....	29
4.2.7 Specifické proudy.....	31
4.3 Souhrn připravených MEA .....	33
5 Diskuze výsledků .....	34
Závěr .....	36
Seznam použité literatury.....	37
Seznam obrázků .....	41
Seznam použitých zkratk.....	42

# Úvod

Ve světě nepřetržitě roste poptávka po zdrojích energie, přičemž většinu z nich stále tvoří fosilní paliva. Jejich spalováním se uvolňuje oxid uhličitý, který způsobuje skleníkový efekt, což může vést ke globálnímu oteplování; navíc může dojít k jejich vyčerpání. Musíme proto přemýšlet o postupném přechodu k obnovitelným nebo nízkoemisním zdrojům energie, což ovšem vyžaduje jejich inovace a vědecký pokrok [1].

Důležitost energetické transformace se promítá i do rozhodnutí nejvyšších správních orgánů. Česká republika se v rámci Evropské unie zavázala k Zelené dohodě pro Evropu (*The European Green Deal*) [2], podle které se celé společenství má stát do roku 2050 uhlíkově neutrální. K dosažení tohoto ambiciózního cíle bude potřeba snížit využívání fosilních paliv a jejich nahrazení obnovitelnými zdroji energie, přičemž by velkou roli mohlo hrát tzv. vodíkové hospodářství [3,4]. Současná geopolitická situace navíc nutí evropské státy ke zvýšení své energetické nezávislosti a k budování infrastruktury, která obyvatelům zajistí spolehlivé dodávky energií [5].

Produkce energie z některých obnovitelných zdrojů, jako je vítr nebo slunce, je ale časově nestabilní, proto při jejich zařazení do elektrické sítě vzniká potřeba regulace [6]. Přebytkovou energii je vhodné ukládat, aby ji bylo možné později využít. Existují různé koncepty na uskladnění vyrobené energie, např. ve formě mechanické nebo elektrochemické [7]. Jako perspektivní se jeví využití vodíku. Pomocí elektrolýzy vody by se v době nadprodukce energie vyráběl vodík, který by pak v opačném procesu mohl být kdykoli využit jako zdroj. Elektrická síť by tak mohla být přesně přizpůsobená aktuálním potřebám obyvatelstva [8]. Tato aplikace však není jedinou výhodou konceptu vodíkového hospodářství.

Vodík by mohl najít široké uplatnění napříč mnoha oblastmi každodenního života, například v dopravě [9]. Do provozu se dostávají první autobusy, vlaky, otevírají se veřejné čerpací stanice pro osobní auta [10]. Dopravní prostředky využívající jako své palivo vodík vytvořený z obnovitelných zdrojů jsou zcela bezemisní a vytvářejí tak alternativu k nastupujícím elektromobilům. Ambiciózním cílem Ministerstva dopravy je, aby v České republice jezdilo v roce 2030 okolo 100 000 automobilů na vodíkový pohon [11].

Vodík je však už dnes nedílnou součástí světa, ve kterém žijeme. Jeho slučováním s dusíkem se průmyslově produkuje amoniak, který je základem pro výrobu hnojiv. Bez této techniky by nebyl možný takový růst světové populace, jakého jsme byli v uplynulém století svědky [12]. Ještě více vodíku se pak spotřebovává v petrochemickém a ocelářském průmyslu [13]. Drtivá většina produkovaného vodíku ovšem pochází z fosilních paliv, takže jeho výroba přispívá k emisím oxidu uhličitého. Zapojení elektrolyzátorů využívajících jako zdroj čistou energii je tak opodstatněné i pro již existující vodíkovou infrastrukturu [14].

Pro vodíkové hospodářství a výrobu vodíku z obnovitelných zdrojů se jako vhodné jeví elektrolyzéry vody s protonově vodivou membránou (PEM-WE – *proton exchange membrane water electrolyser*). Mají rychlou odezvu na změnu příkonu a

dokážou pracovat v jeho širokém rozsahu. Je možné v nich dosáhnout vysokých proudových hustot a produkují velmi čistý vodík, který navíc už na výstupu z elektrolyzérů může být stlačen na vyšší tlak, což je vhodné pro jeho skladování [15,16].

Elektrolyzéry s protonově vodivou membránou ovšem při reakcích jako katalyzátor využívají vzácných kovů, jako je platina nebo iridium, což je jednou z překážek jejich masového nasazení pro výrobu vodíku. Cena iridia za posledních pět let (od roku 2018) stoupla více než třikrát a nyní se pohybuje okolo 150 dolarů za gram, u platiny je to asi pětkrát méně [17]. Jednotková cena realizace těchto kovů například ve formě terče do magnetronu je přitom i násobně vyšší. Iridium je navíc jedním z nejvzácnějších prvků na Zemi, takže by za předpokladu, že se nesníží jeho množství, které je nyní nezbytné pro fungování PEM-WE, nemuselo pro masový rozmach těchto elektrolyzérů stačit současné tempo těžby [18]. Je tedy nezbytné snažit se snížit či úplně nahradit potřebné množství těchto kovů, aniž by došlo k výraznému poklesu účinnosti elektrolyzérů.

Na Katedře fyziky povrchů a plazmatu (KFPP) Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy již několik let probíhá výzkum zaměřený na katalyzátory na straně anody elektrolyzérů s protonově vodivou membránou. Ačkoli již byly prezentovány dílčí výsledky i pro katodu [19], hlubší a systematičtější výzkum ještě prováděn nebyl. Tato práce se bude zabývat možnostmi snížení množství platiny na straně katody elektrolyzérů. Bude vyhodnocovat vliv parametrů metody magnetronového naprašování a leptání na morfologii rozhraní membrány a katalyzátoru a na dosažené pracovní výkony. Podrobnější specifikace cílů práce a použitých metod budou uvedeny v kapitole 2, resp. 3.



# 1 Elektrolyzátor vody s protonově vodivou membránou

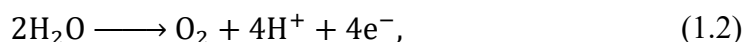
Existuje několik typů elektrolyzátorů sloužících pro výrobu vodíku. V dnešní době se výzkum věnuje zejména alkalickým elektrolyzátorům, elektrolyzátorům s pevnými oxidy a elektrolyzátorům s protonově vodivou membránou. První jmenovaný typ je nejrozšířenější a nejvíce vyvinutý, druhý se zatím testuje spíše v laboratorních podmínkách. Technologie PEM-WE se objevuje od šedesátých let 20. století a ačkoli dříve byla využívána pouze ve specifických podmínkách, jako je armádní a kosmický výzkum [16], stává se v poslední době již komerčně dostupnou.

Stejně jako v dalších typech elektrolyzátorů můžeme i v PEM-WE popsat produkci vodíku a kyslíku z vody souhrnnou rovnicí

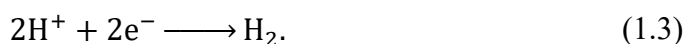


přičemž k disociaci jednoho molu kapalné vody za standardních podmínek (při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar) je potřeba dodat 237,2 kJ ve formě elektrické energie a 48,6 kJ tepla [20].

Celý děj elektrolyzy v PEM-WE můžeme rozdělit na dvě poloreakce. Na anodě probíhá samotný rozklad molekul vody a vzniká kyslík, kationty vodíku a elektrony

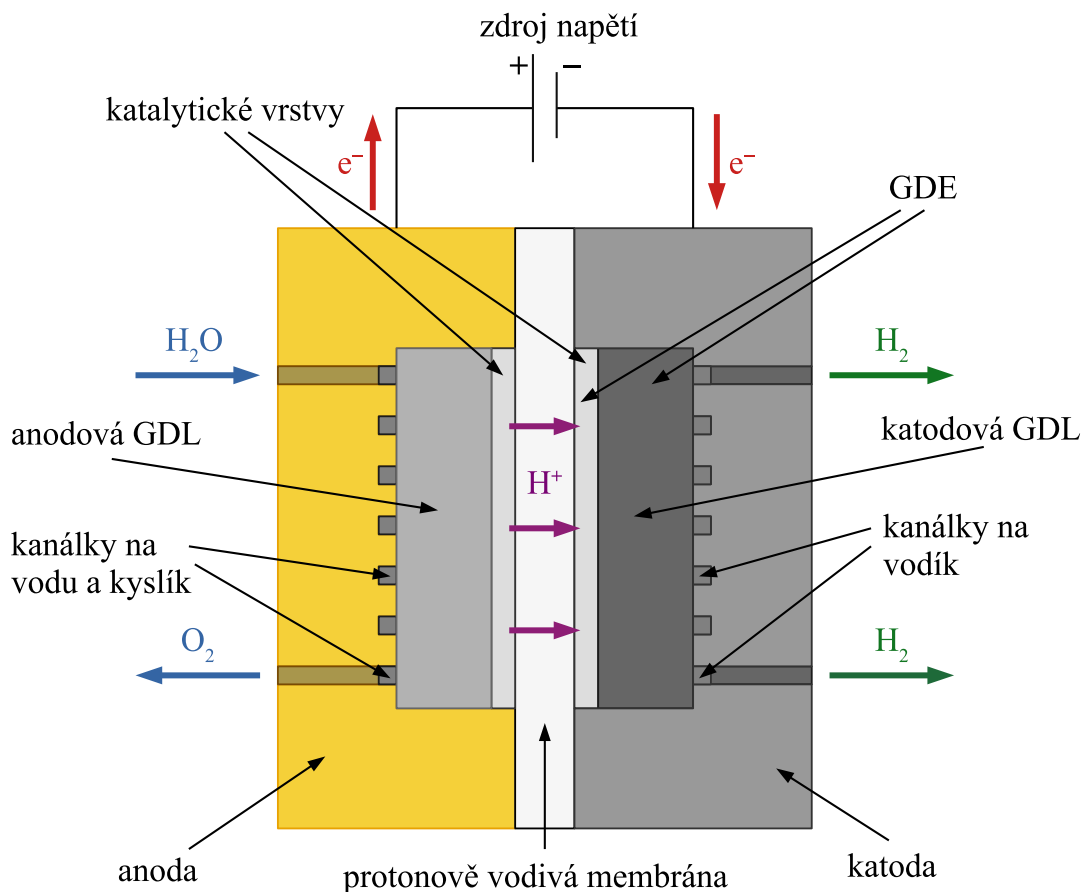


proto tuto (polo)reakci nazýváme reakcí vzniku kyslíku (OER – *oxygen evolution reaction*). Na katodě je pak celý proces dokončen v reakci vzniku vodíku (HER – *hydrogen evolution reaction*), přičemž vznikají molekuly vodíku



V PEM-WE je mezi elektrodami vložena protonově vodivá membrána (PEM – *proton exchange membrane*). Voda je přivedena na anodu, kde se část z ní disociuje. Kyslík a zbylá voda jsou odvedeny z elektrolyzátoru pryč, zatímco kladné ionty vodíku (protony) prochází skrz membránu na stranu katody. Zde spolu s elektrony, které přešly z anody přes vnější elektrický obvod, utvoří molekuly vodíku (viz Obrázek 1.1).

Celu elektrolyzátoru tvoří dvě bipolární desky, které jsou připojeny na přívod vody a elektriny, naopak je z nich odváděn kyslík, vodík a nerozložená voda. Mezi deskami je vloženo membránové elektrodové uspořádání (MEA – *membrane electrode assembly*), kde probíhají veškeré reakce. Tento název souhrnně označuje vlastní membránu, na kterou z každé strany přiléhají plynově propustné elektrody (GDE – *gas diffusion electrode*). Každá z GDE je pak tvořena plynově propustnou vrstvou (GDL – *gas diffusion layer*) a katalyzátorem. Právě díky katalyzátorům na obou stranách membrány efektivně probíhají poloreakce elektrolyzy. Ukazuje se, že vhodnými katalyzátory jsou materiály obsahující ušlechtilé kovy.



Obrázek 1.1: Schéma elektrolyzérů s protonově vodivou membránou.

Na straně anody, která má z důvodu pomalejší kinetiky OER vyšší katalytické nároky, jeví výborné vlastnosti katalyzátory založené na iridiu, jeho oxidech nebo kombinaci s rutheniem [21]. Na KFPP již probíhá několik projektů zaměřujících se právě na tuto elektrodu a využití zmíněných prvků [19,22–24].

Na katodě má zase nejlepší vlastnosti platina. Z vývoje palivových článků byla převzata technologie platinových nanočástic s příměsí uhlíku. Ten umožňuje lepší disperzi platiny a její využití pro katalytickou reakci, je také vhodný díky své elektrické vodivosti a nízkým nákladům na přípravu. Standardně se množství platiny používané v PEM-WE pohybuje okolo  $0,5 - 1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  [15,25]. Alternativou, která nevyužívá žádných ušlechtilých kovů, je využití sloučenin založených na molybdenu, které ovšem v porovnání s platinovými katalyzátory fungují výrazně hůře [21,25].

Standardní postup přípravy katalytické vrstvy v MEA spočívá v nanesení kapalné směsi prášku a roztoku ionomeru. Její výroba obvykle vyžaduje průběh několika chemických reakcí, pro přípravu a nanesení jsou navíc potřebné další látky a zahřátí na vysoké teploty, aby se katalyticky aktivní částice dostaly na membránu v požadované formě [15]. Alternativním způsobem je magnetronové naprašování, které patří mezi užívané technologie při výrobě tenkých vrstev [26]. Princip této metody bude vysvětlen v kapitole 3.1. Na KFPP byla navíc vyvinuta a patentována metoda, jak pomocí současného naprašování a plazmového leptání zvětšit povrch samotné membrány a zlepšit tak účinnost katalyzátoru. Metoda byla zkoumána na

anodě elektrolyzáru a získané výsledky jsou pro další využití velmi perspektivní [27]. Postup přípravy katalytické vrstvy přitom není nutné nijak modifikovat, aby mohla být použita i pro katodu elektrolyzáru.

Abychom mohli mezi sebou jednotlivé připravené membrány jednoduše porovnávat, můžeme zavést kritérium účinnosti. Z termodynamického hlediska je minimální napětí potřebné k disociaci molekul vody v kapalném stavu za standardních podmínek přibližně  $U_{\text{dis}} = 1,229$  V. Při tak nízké hodnotě napětí je však výroba vodíku velmi pomalá [16], navíc je k elektrolyze potřebné dodávat i teplo. Pokud bychom ho dodávali jako elektrickou energii, bylo by pro elektrolyzu potřebné tzv. termoneutrální napětí  $U_T = 1,481$  V. Při této hodnotě v elektrolyzáru žádné teplo nevzniká a ani není potřebné ho dodávat z vnějšího zdroje [20,25].

V praxi elektrolyzáry pracují nad touto hodnotou napětí. Napěťovou účinnost pak definujeme jako

$$\eta_U = \frac{U_T}{U}, \quad (1.4)$$

kde  $U$  je napětí na elektrolyzáru. Pokud bychom do elektrolyzáru dodávali teplo z jiného zdroje a zároveň pracovali při nižším napětí, než je  $U_T$ , dostáváme účinnost větší než 100 % [25]. V tomto případě napěťová účinnost definovaná vztahem (1.4) zohledňuje pouze spotřebovanou elektrickou energii.

Hmotnost vyrobeného vodíku za jednotku času  $m_t$  je podle Faradayova zákona elektrolyzy [28] úměrná procházejícímu proudu  $I$  podle vztahu

$$m_t = \frac{M_m}{F\nu} I, \quad (1.5)$$

kde  $M_m$  je molární hmotnost vodíku,  $F$  Faradayova konstanta a  $\nu = 2$  počet elektronů potřebných na vznik jedné molekuly vodíku. Při stejné produkci vodíku (tedy za stejného proudu) je proto účinnější ten elektrolyzáru, který pracuje při nižším napětí. Používaným grafickým zobrazením, ve kterém je zřetelně vidět množství produkovaného vodíku i napěťová účinnost, je pak tzv. IV křivka, která zobrazuje závislost napětí na protékajícím proudu.

## 2 Cíle práce

V rámci práce otestujeme možnosti úpravy membrány a přípravy katalytické vrstvy katodové strany pro elektrolyzér vody s protonově vodivou membránou pomocí magnetronového leptání a naprašování, přičemž navazujeme na předchozí úspěšný výzkum přípravy anody [19,22,23,27].

Pro tento výzkum vytyčujeme hlavní cíle práce ve formě několika bodů:

- osvojit si metody přípravy MEA,
- osvojit si metody analýzy připravených vzorků,
- ověřit potenciál úpravy morfologie membrány pomocí magnetronového leptání na katodové straně,
- najít optimální množství naprašovaného platinového katalyzátoru z pohledu
  - výkonnosti,
  - stability,
  - specifických proudů.

## 3 Experimentální metody

V této kapitole budou stručně popsány použité experimentální metody, a to přibližně v rozsahu, který odpovídá jejich významu pro tuto práci. Příprava tenké vrstvy katalyzátoru na protonově vodivé membráně byla provedena pomocí magnetronového naprašování, které umožňuje dobře definovat množství naneseného materiálu. Struktura katalytické vrstvy na povrchu membrány pak byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a energiově disperzní rentgenové spektroskopie. Množství naprašovaného materiálu bylo určeno měřeními na mikroskopu atomárních sil. Funkčnost membrány v závislosti na depozičních parametrech při naprašování pak byla zkoumána v testovací stanici elektrolyzéry, kde byly změřeny její základní vlastnosti.

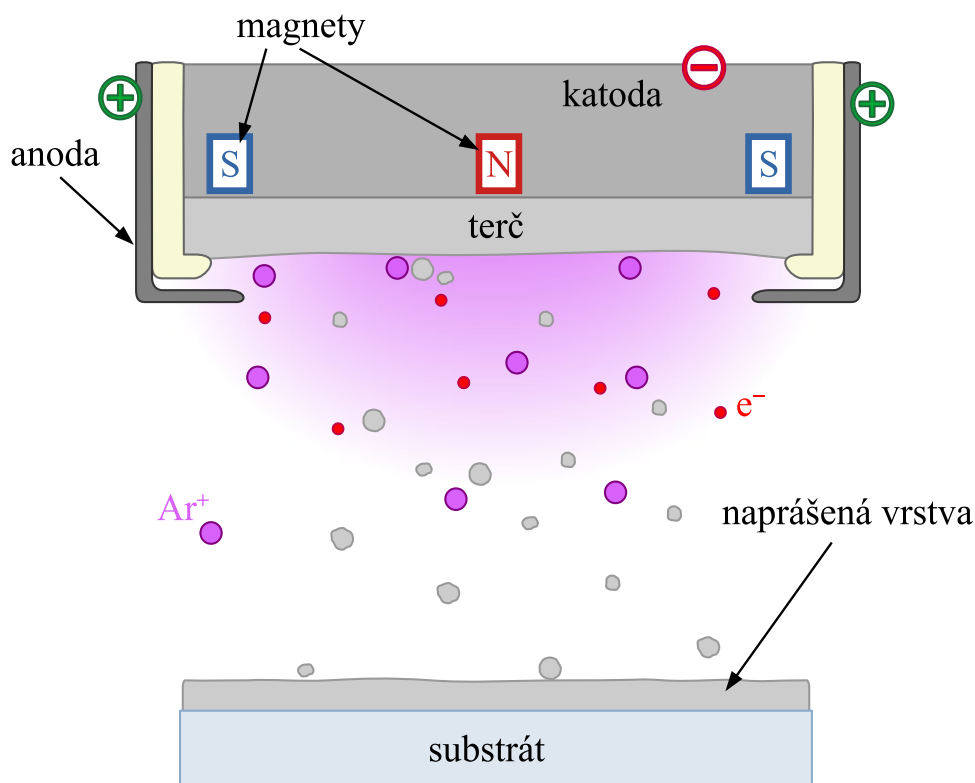
### 3.1 Magnetronové naprašování

Tenkou vrstvou materiálu na substrátu můžeme deponovat pomocí mnoha různých metod zakládajících se na chemickém nebo fyzikálním principu. Přípravu tenké vrstvy pomocí fyzikální depozice z plynné fáze (PVD – *physical vapour deposition*) můžeme realizovat zejména naprašováním nebo naprašováním [29]. Do druhé jmenované kategorie spadá i magnetronové naprašování, pomocí kterého je v této práci připravována katalytická vrstva na protonově vodivé membráně.

Princip této metody prezentuje Obrázek 3.1. Zdroj napětí je připojen na dvě elektrody, z nichž záporně nabitou katodu tvoří terč zhotovený z materiálu, který je určen k depozici tenké vrstvy. V aparatuře je ustanovena atmosféra tvořená argonem s tlakem v řádu desetin Pa. V prostoru mezi elektrodami dochází k ionizaci argonových atomů, které jsou pak vlivem elektrického pole urychlovány směrem na terč. Při nárazu argonových kationtů se od terče oddělují částice, které postupně ulpívají na substrátu, který je umístěn blízko obou elektrod.

Aby byl stupeň ionizace plazmatu v oblasti elektrody vyšší a depozice probíhala rychleji a efektivněji, je v okolí terče přítomno magnetické pole. Elektrony se tak nepohybují přímo k anodě, ale jejich dráha se v magnetickém poli prodlouží, takže se zvyšuje šance, že dojde k ionizaci dalších atomů argonu [26].

Deponovaná vrstva je tvořena částicemi terče. Pokud je vodivý, je možné provádět naprašování v režimu stejnosměrného napětí (DC – *direct current*). Při depozici nevodivých vrstev by se však povrch terče nabíjel, což by vedlo ke snížení potenciálu, kterým se urychlují kationty plynu. Ty by pak neměly dostatečnou energii k vyražení částic terče [30]. Řešení tohoto problému nabízí režim střídavého napětí v rádiové frekvenci (RF – *radio frequency*). K odstranění vrstvy kladného náboje na povrchu terče stačí, aby alespoň na kratší část periody bylo k terči přivedeno kladné napětí. Elektrony jsou totiž o několik řádů lehčí než kladné ionty, takže k neutralizaci povrchu terče jim stačí kratší časový úsek.



Obrázek 3.1: Schématický nákres magnetronového naprašování.

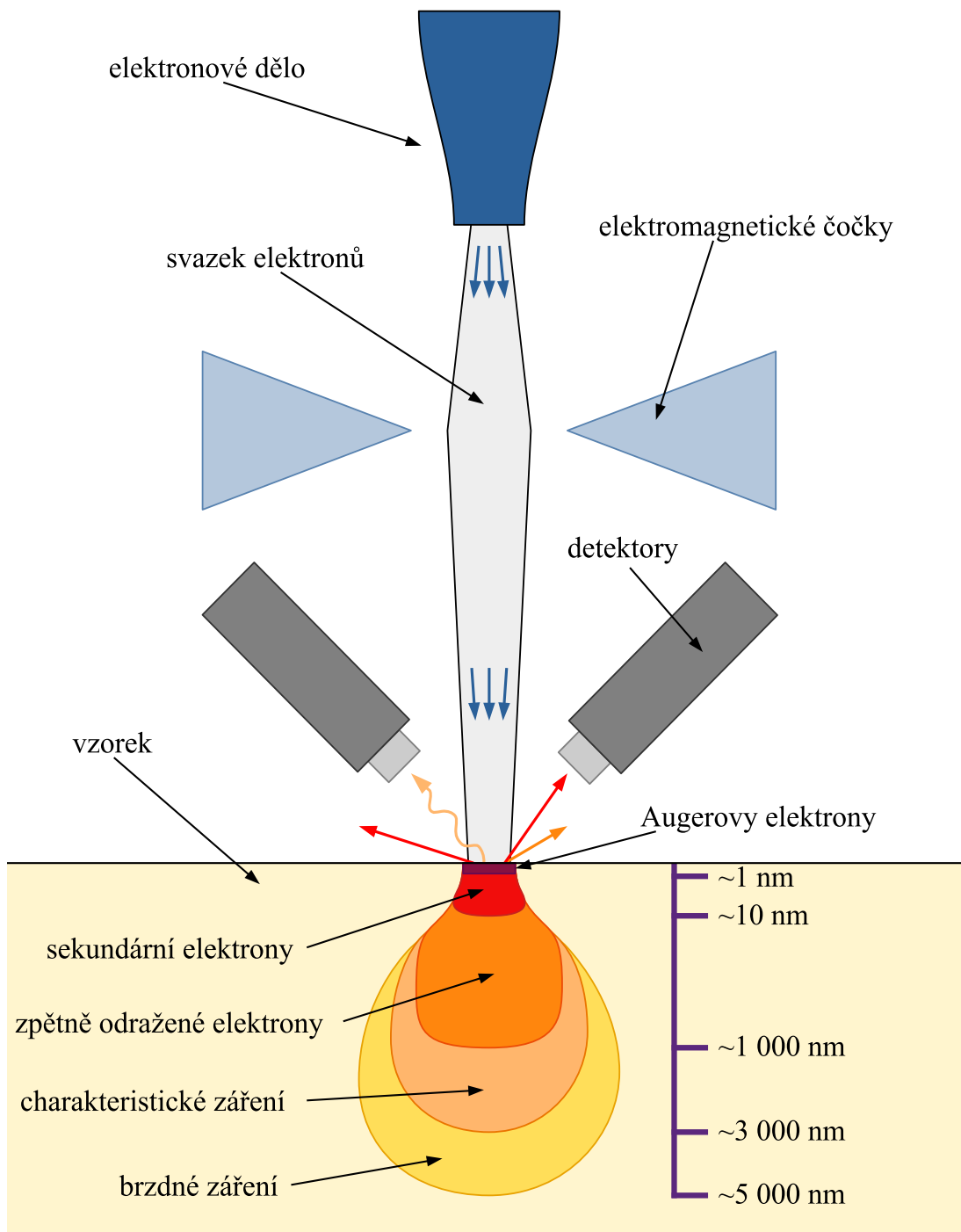
Pro přípravu nitridu nebo oxidu daného prvku se do atmosféry v aparatuře připouští plynná fáze dusíku, resp. kyslíku. Při tomto reaktivním naprašování částice terče při pohybu směrem k substrátu reagují s danými prvky okolní atmosféry a na vzorku se už vytvoří vrstva požadovaného materiálu. Prášením z několika terčů současně lze podobně připravit vrstvu skládající se z více prvků [31].

Nanášení vrstvy materiálu pomocí magnetronového naprašování má mnoho výhod. Vrstva je homogenní a její tloušťka je velmi dobře definovaná časem naprašování nebo přivedeným výkonem. Příprava vzorku je přímočará a snadno adaptovatelná pro průmyslovou výrobu, přičemž se jako deponovaný materiál dají použít kovy, ale i další látky a sloučeniny, které lze upravit do formy pevného terče [26].

### 3.2 Skenovací elektronový mikroskop

Vlnová délka viditelného světla je fundamentálním limitem pro zvětšení obrazu pomocí světelného mikroskopu, takže v něm nemůžeme zkoumat struktury o velikosti menší než stovky nanometrů. Pro zkoumání menších objektů je proto potřeba místo fotonů použít jiný zdroj interagujících částic.

Skenovací elektronový mikroskop (SEM – *scanning electron microscope*) takovou možnost nabízí. Využívá urychlených elektronů, které dopadají na povrch vzorku, přičemž je jejich vlnová délka řádově kratší než u viditelného světla, takže dokáží odhalit jemnější strukturu zkoumaného materiálu.



Obrázek 3.2: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu a interakcí elektronů se zkoumaným vzorkem.

Elektrony jsou emitovány a následně urychlovány v elektronovém dělu. Při své cestě k povrchu vzorku jsou pak usměřovány složitou soustavou elektromagnetických čoček a clon. Parametry svazku lze však definovaně nastavovat, takže můžeme měnit například ohniskovou vzdálenost nebo oblast dopadu.

V SEM se nepřetržitě mění místo, kam dopadá svazek, takže dochází ke skenování povrchu vzorku. Pomocí interakcí elektronů s povrchem navíc můžeme zkoumat nejen jeho morfologii, ale i další vlastnosti. Obsáhlým zdrojem informací o

tomto tématu je [32], pro naši práci stručně popíšeme jen nejdůležitější z pozorovaných jevů. Schéma aparatury mikroskopu a objemu jednotlivých interakcí ve vzorku znázorňuje Obrázek 3.2.

Primární urychlené elektrony se mohou odrazit zpět. Intenzita těchto odražených elektronů závisí na atomovém čísle prvků v blízkosti povrchu vzorku. Prvky s vyšším počtem protonů v jádře odrážejí primární elektrony ve větší míře, proto jsou místa jejich výskytu na snímku světlejší než u lehčích prvků. Získáváme tak informaci o složení vzorku.

K určení morfologie povrchu se používají sekundární elektrony. Ty mají relativně nízkou (v řádu nižších desítek eV) energii a kratší střední volnou dráhu, proto je můžeme detekovat pouze z povrchových částí vzorku. Vzniká plastický obraz povrchu, protože intenzitu detekovaného signálu určuje sklon místa dopadu elektronů vůči směru svazku. Čím je tato ploška více nakloněná, tím je větší povrch, ze kterého jsou uvolněny elektrony. Jejich počet je tak vyšší, a proto se místo jeví jako jasnější.

Pohybem urychlených elektronů mezi atomovými obaly ve vzorku dochází k emisi spojitého brzděného záření. Primární elektron však také může vyrazit elektron z některé z vnitřních slupek atomového obalu. Toto volné místo zaplní elektron z vyšší slupky, přičemž uvolní část své energie. Ta je buď přenesena na jiný elektron v obalu, který je tak vyražen ze své energetické hladiny (vznik Augerova elektronu), nebo je emitována ve formě rentgenového záření. Protože jsou energetické hladiny elektronů v obalu charakteristické pro každý prvek, mají i emitované fotony striktně danou energii. Detekce tohoto záření pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDX – *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) nám proto poskytuje další informaci o atomovém složení materiálu.

Elektrony a rentgenové záření jsou pak detekovány v jednotlivých detektorech. Aby nedocházelo k útlumu signálu ani dalším rušivým efektům, je celý vnitřní objem mikroskopu evakuován.

### 3.3 Mikroskop atomárních sil

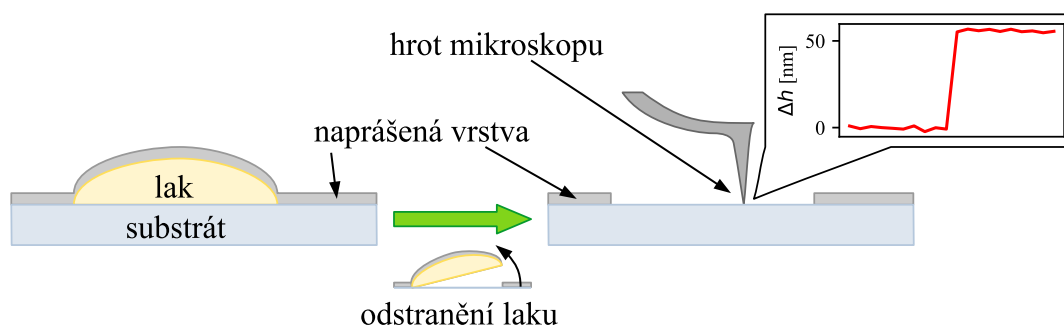
K měření množství naprášeného materiálu na membránu v magnetronu byl použit mikroskop atomárních sil (AFM – *atomic forces microscope*). Podobně jako SEM, i AFM skenuje průběh povrchu bod po bodu. K tomu používá tenký ostrý hrot, kterým se dokáže přiblížit k povrchu na velmi malé vzdálenosti. Ovládání hrotu je umožněno díky jeho upevnění na piezoelektrické keramice. Poloha hrotu je pak určena pomocí odrazu laserového paprsku od jeho horní části [33].

Hrot v mikroskopu dokáže interagovat přímo s atomovými obaly částic vzorku, díky čemuž můžeme získat informaci o morfologii povrchu na atomární úrovni. V našem případě taková přesnost není potřeba, protože nanosená vrstva katalyzátoru je v řádu jednotek až stovek nanometrů.

Tloušťku deponované vrstvy není možné měřit přímo na membráně. Využíváme křemíkového substrátu s hladkým povrchem, přičemž je část jeho povrchu zakápnuta běžně dostupným lakem. Na podklad připravený tímto způsobem je pak v magnetronu naprášena vrstva katalyzátoru. Lak je následně odstraněn a v mikroskopu měříme



výškový rozdíl mezi úrovní naprášeného materiálu a místy, která byla překryta lakem (Obrázek 3.3). Dosáhneme tak přesného stanovení tloušťky naneseného materiálu v závislosti na čase naprašování a dalších depozičních parametrech.



Obrázek 3.3: Schéma měření tloušťky naprášené vrstvy pomocí kapkové metody.

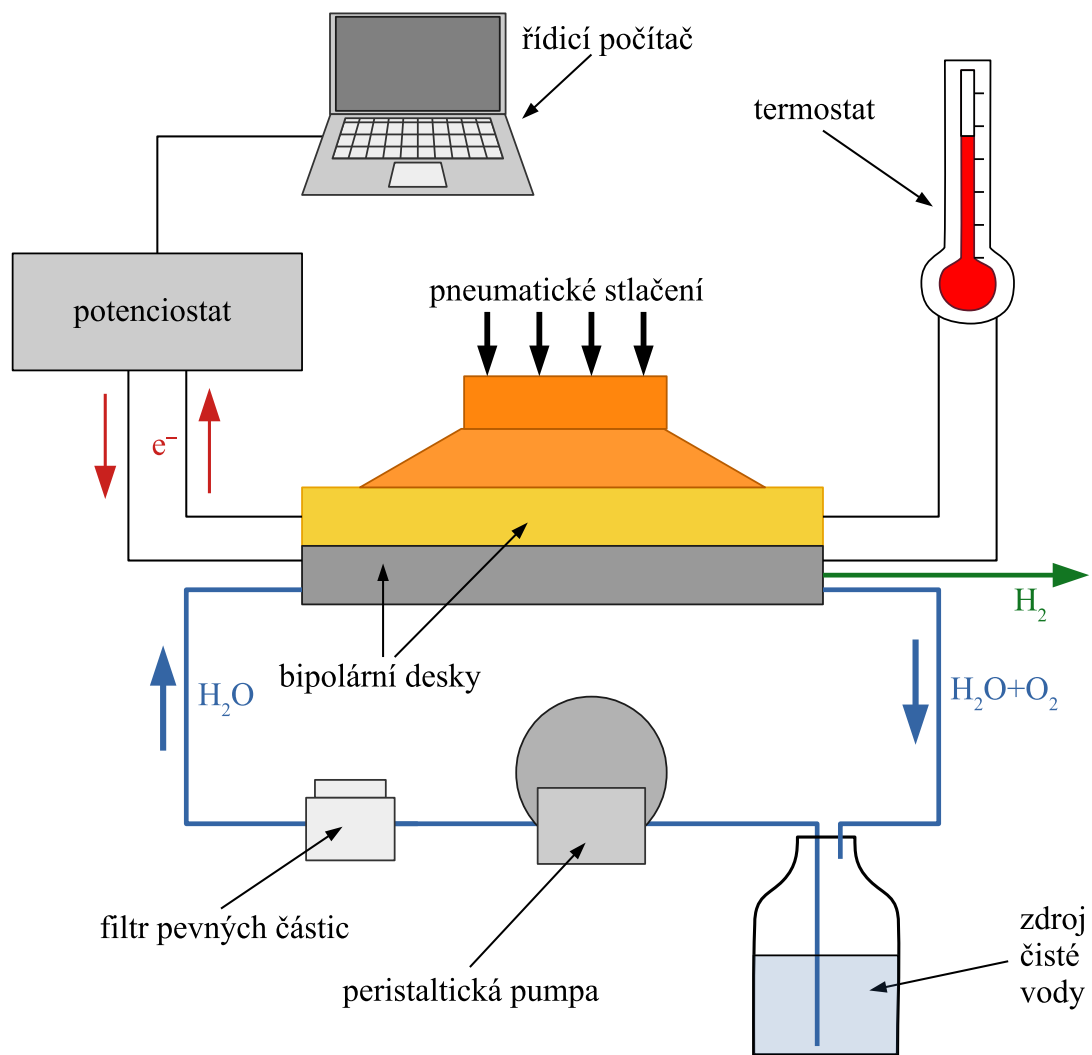
### 3.4 Testovací stanice elektrolyzáru

K dosažení závěrů o vhodnosti použitých metod přípravy MEA je nutné její funkčnost ověřit přímo v elektrolyzáru. K tomuto účelu byla postavena testovací stanice PEM-WE, která umožňuje měření všech důležitých parametrů.

Jakmile je složena a připravena MEA, je vložena mezi bipolární desky cely elektrolyzáru, které jsou umístěny do stanice, kde jsou hydraulicky stlačeny (viz Obrázek 3.4). Obě elektrody jsou elektricky připojeny k potenciostatu, který umožňuje provádět mnoho různých sekvencí měření. Zapojení je provedeno čtyřbodovou metodou, díky které nemají na napětí na elektrolyzáru vliv ohmické ztráty na vodičích s proudem.

Aby bylo dosaženo podmínek reálného provozu, je cela elektrolyzáru zahřívána na vyšší teplotu, při které reakce probíhají účinněji [15]. Elektrolyzáru o větších rozměrech nebo s více celami by měl při svém provozu produkovat dostatečné množství Joulova tepla, aby se udržel na vyšší teplotě bez potřeby dodatečného topení. V naší testovací stanici musíme teplo dodávat vnějším zdrojem, což nám ale také umožňuje přesnou kontrolu teploty a definovanost podmínek.

Do elektrolyzáru je dodávána deionizovaná voda pomocí peristaltické pumpy. Mezi pumpou a elektrolyzárem je umístěn filtr pevných částic, který brání zanesení membrány a bipolárních desek případnými částicemi uvolněnými při peristaltickém stlačování z vnitřních stěn hadiček. Zapojení celé aparatury znázorňuje Obrázek 3.4.



Obrázek 3.4: Schéma zapojení elektrolyzéro a ostatních prvků.

## 4 Výsledky

V této kapitole budou prezentovány informace získané studiem morfologie povrchu membrán a výsledky získané měření v elektrolyzáru. Budou uvedeny konkrétní hodnoty parametrů, za kterých byly membrány připravovány. Kompletní výčet připravených MEA je pro přehlednost uveden v tabulce v kapitole 4.3.

Všechny MEA byly sestaveny se stejnou iridiovou anodou, veškeré výsledné rozdíly ve vlastnostech při použití v elektrolyzáru by tak v prvním přiblížení měly záviset pouze na straně katody. V rámci vymezení intervalu množství platiny, které je na membránu naprašované, byla provedena měření pro komerčně dostupnou  $GDE^1$  (FuelCellStore,  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  platiny) a pro čistou membránu bez katalyzátoru jen s použitím GDL, která je  $GDE$  velmi podobná, ale neobsahuje platinové nanočástice (viz dále v kapitole 4.2.1). Množství platiny na právě zmíněné  $GDE$  odpovídá při přepočítání pomocí objemové hustoty  $\rho_{Pt} = 21,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [34] ekvivalentní tloušťce naprašované vrstvy přibližně 230 nm. Cílem práce je ověřit možnost snižování množství platiny při použití metody leptání membrány, proto tato hodnota určuje horní hranici tloušťky vrstvy. Všechny sestavené MEA tak mají menší množství platiny než  $GDE$ .

Abychom zkoumali vliv morfologie membrány na její výkon v elektrolyzáru, jsou pro některá množství použité platiny sestavené MEA jak s leptanou, tak neleptanou membránou. Princip leptání membrány je tak, jak byl odzkoušen na KFPP, objasněn v kapitole 4.1.1. Pro všechny MEA je použita protonově vodivá membrána Nafion<sup>TM</sup> NR 212 (tloušťka 50,8  $\mu\text{m}$ , Chemours).

### 4.1 Příprava MEA

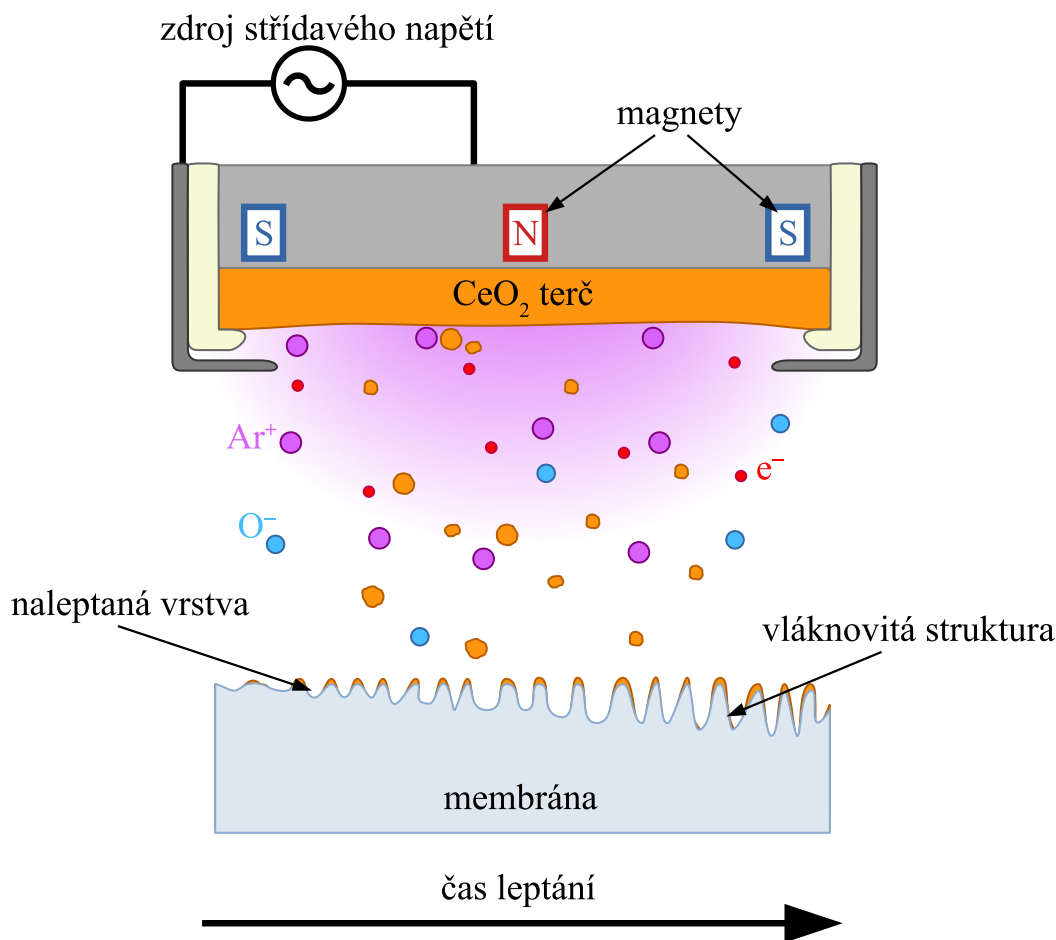
#### 4.1.1 Proces leptání membrány

V posledních letech byla na KFPP odzkoušena metoda, která efektivně zvětšuje aktivní plochu membrány a umožňuje tak lepší využití katalyzátoru. Plazmatické leptání je známé například z výroby polovodičů nebo přípravy nanostruktur [35]. Je ovšem možné jej využít i na modifikaci protonově vodivé membrány pro použití v palivových článcích. V [36] bylo ukázáno, že leptaná membrána zvyšuje využití katalyzátoru a mohla by být alternativou ke klasické metodě založené na nanočásticích obsahujících uhlík.

Analogicky byla tato metoda vyzkoušena pro přípravu anody pro PEM-WE [19], kde kvůli vysoce korozivnímu prostředí není možné použít uhlíkové nanočástice. Navíc zde bylo zběžně vyzkoušeno využití leptání membrány i pro katodu. Leptáním byly upraveny obě strany membrány, na které byly naprašeny katalyzátory. V porovnání s MEA, která se na straně katody lišila použitím komerční elektrody, dosahovala oboustranně leptaná membrána podobných výsledků, ale s přibližně třikrát menším obsahem platiny a iridia.

---

<sup>1</sup> Konkrétní typ  $GDE$  s parametry uvedenými výše budeme pro jednoduchost zápisu označovat kurzívou jako  $GDE$ .



Obrázek 4.1: Schematický náčrt principu přípravy leptané membrány.

Obrázek 4.1 schematicky znázorňuje princip přípravy leptané membrány. Magnetron je vyčerpán na tlak v řádu  $10^{-5}$  Pa, poté je do něj pomocí hmotnostních průtokoměrů (Alicat) použita směs argonu (99,999 %, Linde) a kyslíku (99,995 %, Linde) v poměru 65:1. Konkrétně je tok argonu stanoven na 15 sccm (standardní kubický centimetr za minutu) a tok kyslíku na 0,23 sccm. Atmosféra v magnetronu je čerpána na tlak 0,4 Pa (podle [27]).

V komoře magnetronu je vložena v ochranné masce membrána. Masky zajišťuje, že k leptání a pozdějšímu prášení katalyzátoru bude docházet jen v aktivní oblasti, která je určena k elektrolyze vody. Membrána je otočena ke kruhovému terči o průměru 4 in (palce), ze kterého je prášen  $\text{CeO}_2$  (99,99 %, K. J. Lesker). Tento materiál je nevodivý, proto je na terč přivedeno střídavé napětí RF zdrojem CESAR na frekvenci 13,6 MHz, který je doplněn NAVIO impedanční přizpůsobovací jednotkou, přičemž oba přístroje jsou od Advanced Energy. Prášení probíhá z jednoho ze tří kruhových vyvážených magnetronů TORUS od firmy K. J. Lesker.

Při prášení v reaktivní atmosféře dochází k leptání membrány. Zároveň ji ovšem náhodně pokrývá naprašovaný  $\text{CeO}_2$ , případně  $\text{CeO}_x$ , který mohl vzniknout reakcí s atomy kyslíku v komoře. Místa membrány pokrytá dostatečně silnou vrstvou materiálu jsou chráněna před agresivní atmosférou, zatímco jinde dochází

k odleptávání povrchu. Vzniká tak vláknovitá struktura, která umožňuje zvětšení aktivní plochy, na které probíhají katalytické reakce.

Morfologie membrány závisí na parametrech leptání. Jak bylo pozorováno v [27], zásadní roli hraje tlak plynů v komoře magnetronu. S klesajícím tlakem jsou vlákna užší a dále od sebe, pokrytí povrchu vrstvou katalyzátoru pak ovšem nemusí být dostatečné pro potřebnou elektrickou vodivost. Při studiu anody po naprášení relativně nízké (50 nm) vrstvy iridia vykazovala v elektrolyzátoru nejlepší vlastnosti membrána leptaná při tlaku 0,4 Pa, proto byla tato hodnota použita i v této práci. Leptání probíhá vždy pod dobu 70 min.

Výhodou metody přípravy membrány pomocí současného leptání a naprašování je její relativně snadné adaptování pro potenciální průmyslovou výrobu. V případě magnetronu, v jehož komoře je umístěno více terčů, je navíc možné v jednom vakuovém vstupu po leptání membrány rovnou naprášit vrstvou katalyzátoru. Při přípravě membrán v této práci byl takový magnetron k dispozici, proto byla tato možnost využita.

#### 4.1.2 Prášení katalyzátorů a skládání MEA

Jako katalyzátory sloužily iridium na straně anody a platina na katodě, přičemž na membránu byly nanášeny naprašováním. Iridium (99,99 %, K. J. Lesker) bylo prášeno z magnetronu TORUS (K. J. Lesker) z terče o průměru 2 in vždy po dobu 32 min při výkonu stejnosměrného zdroje DC01BP (K. J. Lesker) 30 W. Tlak se před naprašováním ve vyčerpané komoře magnetronu pohyboval v řádu  $10^{-5}$  Pa, samotná depozice probíhala při tlaku 0,5 Pa. Tok argonu byl 7 sccm. Dle [24] je tloušťka vrstvy iridia vzniklá při těchto podmínkách 50 nm. V rámci porovnání s předešlými výzkumy na pracovišti jsme zvolili právě tyto depozici parametry. Iridium bylo vždy prášeno na neleptanou membránu.

Naprašování platiny na stranu katody probíhalo při jednom vakuovém vstupu po leptání membrány. Mezi jednotlivými kroky byla komora vyčerpána do původního tlaku před leptáním. Platina (99,99 %, Safina, průměr terče 4 in) pak byla deponována při tlaku 0,5 Pa a toku argonu 15 sccm. K terči byl připojen stejný zdroj jako pro iridium. Pro výkon 80 W a čas naprašování 8 min byla již dříve stanovena tloušťka platiny na 50 nm. V této práci byl ale používán výkon 40 W. Pro dvojnásobný časový úsek pak byla na AFM (Bruker Multimode 8) metodou lakové kapky (viz kapitola 3.3) určena tloušťka naprášené vrstvy platiny jako 56 nm. Vykonání stejné práce zdrojem tedy nutně neznamená stejnou deponovanou tloušťku materiálu na membráně.

Jediným parametrem, který se lišil v přípravě jednotlivých leptaných membrán, byla doba naprašování platiny. Protože je množství naprášeného materiálu úměrné času, dokážeme jednoduše určit poměry množství katalyzátoru na jednotlivých připravených vzorcích.

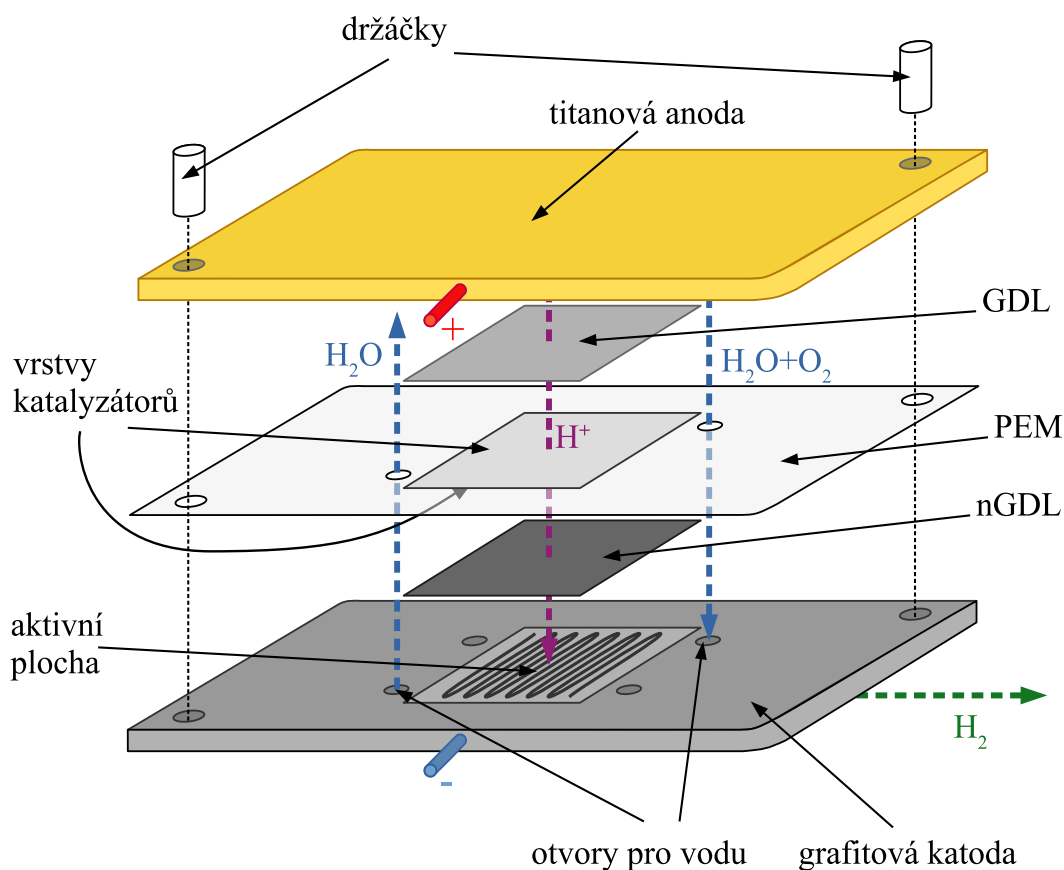
Na katodové straně (s výjimkou měření s komerční *GDE*) vždy jako GDL sloužila *nGDL*<sup>2</sup> (Sigracet), která bude více popsána v kapitole 4.2.1. Na anodě byla ve

---

<sup>2</sup> Také zde bude *nGDL* v kurzívě značit typ používané katodové GDL.

všech případech použita porózní titanová GDL (Mott) s naprášenou ochrannou vrstvou platiny o tloušťce 50 nm z obou stran. Schéma složené cely se všemi komponentami ukazuje Obrázek 4.2.

Katalytické reakce probíhají na aktivních čtvercových plochách o stranách přibližně 2,15 cm. Na bipolárních deskách elektrolyzáru je tato plocha protkaná kanálky, kterými proudí voda a vzniklé plyny. Membrána byla při leptání a prášení vždy schována v masce s otvorem pro aktivní plochu, takže se katalyzátory nachází pouze na vymezené ploše o obsahu 4,62 cm<sup>2</sup>.



Obrázek 4.2: Schéma cely elektrolyzáru se všemi komponentami.

## 4.2 Vlastnosti připravených MEA

Měření v elektrolyzáru vždy probíhalo za následujících, dobře definovaných podmínek. Teplota byla termostatem (Selec PID500) udržována na hodnotě 80 °C. Bipolární desky byly k sobě pneumaticky stlačeny dusíkem pod tlakem 8 bar v pístu. Demineralizovaná a deionizovaná voda (18,2 MΩ · cm při 25 °C) byla dodávána pomocí peristaltické pumpy (BT100M) s nastavenou rychlostí 33 ml · min<sup>-1</sup>. Mezi pumpu a elektrolyzáru byl zapojen filtr pevných částic (Swagelok). Napětí na elektrolyzáru určoval potenciostat SP-150 od firmy Bio-Logic. Běh jednotlivých měřicích sekvencí byl řízen programem EC-Lab od stejné společnosti.

Všechny MEA byly podrobeny proceduře, která mimo jiné zahrnovala měření IV křivek, potenciostatické elektrochemické impedanční spektroskopie (PEIS –

*potential electrochemical impedance spectroscopy*) nebo dlouhodobé stability. Délka trvání jedné procedury byla přibližně 25 hodin, přičemž pro každou MEA, nebude-li dále uvedeno jinak, byla provedena nejméně čtyřikrát. Vzhledem k délce procedury, která je blízka čtyřiceti hodinám, budeme dále hovořit o jednotlivých dnech měření. Po spuštění elektrolyzáru bylo při napětí 0,8 V určeno, jestli není membrána ve zkratu. V případě negativního výsledku bylo provedeno měření IV křivky při počátečním napětí 1,7 V, postupném poklesu na 1,3 V, následném vzestupu na hodnotu 2,0 V a návratu na 1,3 V. Krok napětí byl 5 mV a čas jeho měření 10 s. Pro následné vyhodnocení byl použit interval s rostoucím napětím. Kvůli přímému porovnání s jinými pracemi budeme veškeré informace týkající se proudu uvádět ve formě proudové hustoty, kterou budeme značit  $I$ . Zavádíme ji jako podíl proudu procházejícího elektrolyzárem a geometrické plochy aktivní oblasti  $4,62 \text{ cm}^2$ .

Při procesu PEIS je ke stejnosměrnému napětí superponována střídavá složka o amplitudě 5 mV v intervalu frekvencí 200 kHz až 500 mHz. Měřena je reálná a imaginární složka impedance, a to při stejnosměrném napětí v rozmezí 1,35 V až 1,55 V s krokem 20 mV. PEIS obecně umožňuje komplexní analýzu elektrických vlastností celé MEA, v této práci se však jeho použití omezí pouze na určení ohmického odporu. Po této části procedury byla MEA podrobena přepínání napětí mezi 1,6 V a 1,7 V, přičemž každá z těchto hodnot byla na elektrolyzáru přivedena po dobu 5 minut. Střídání proběhlo vždy dvacetkrát.

V každé proceduře byly výše zmíněné sekvence provedeny v tomtéž pořadí třikrát, proto dále budeme hovořit o jednotlivých cyklech v průběhu jednoho dne. Po nich následovalo měření dlouhodobé stability při napětí 1,7 V po dobu 8 hodin. Mezi jednotlivými kroky byl vždy vložen krátký čas bez přivedeného napětí sloužící k vybití vytvořených nábojů, tedy měření při napětí naprázdno (OCV – *open circuit voltage*).

Pro interpretaci výsledků nebyla nikdy použita data prvního dne měření MEA v elektrolyzáru. Na začátku totiž probíhá tzv. *break-in* proces, kdy se membrána hydratuje a aktivuje se katalyzátor, proto tyto výsledky nejsou relevantní.

Jednotlivé MEA byly srovnávány podle několika kritérií. Primárním z nich je výkonnost, která vyhodnocuje proud elektrolyzárem (tedy množství vyloučeného vodíku). Vyšší výkonnost definujeme jako větší proud při daném napětí. Pro porovnávání MEA mezi sebou vybereme vždy tu IV křivku, při které danou MEA procházel nejvyšší proud. To pro různé MEA nastávalo v rozdílných časech od začátku měření, nejčastěji druhý den.

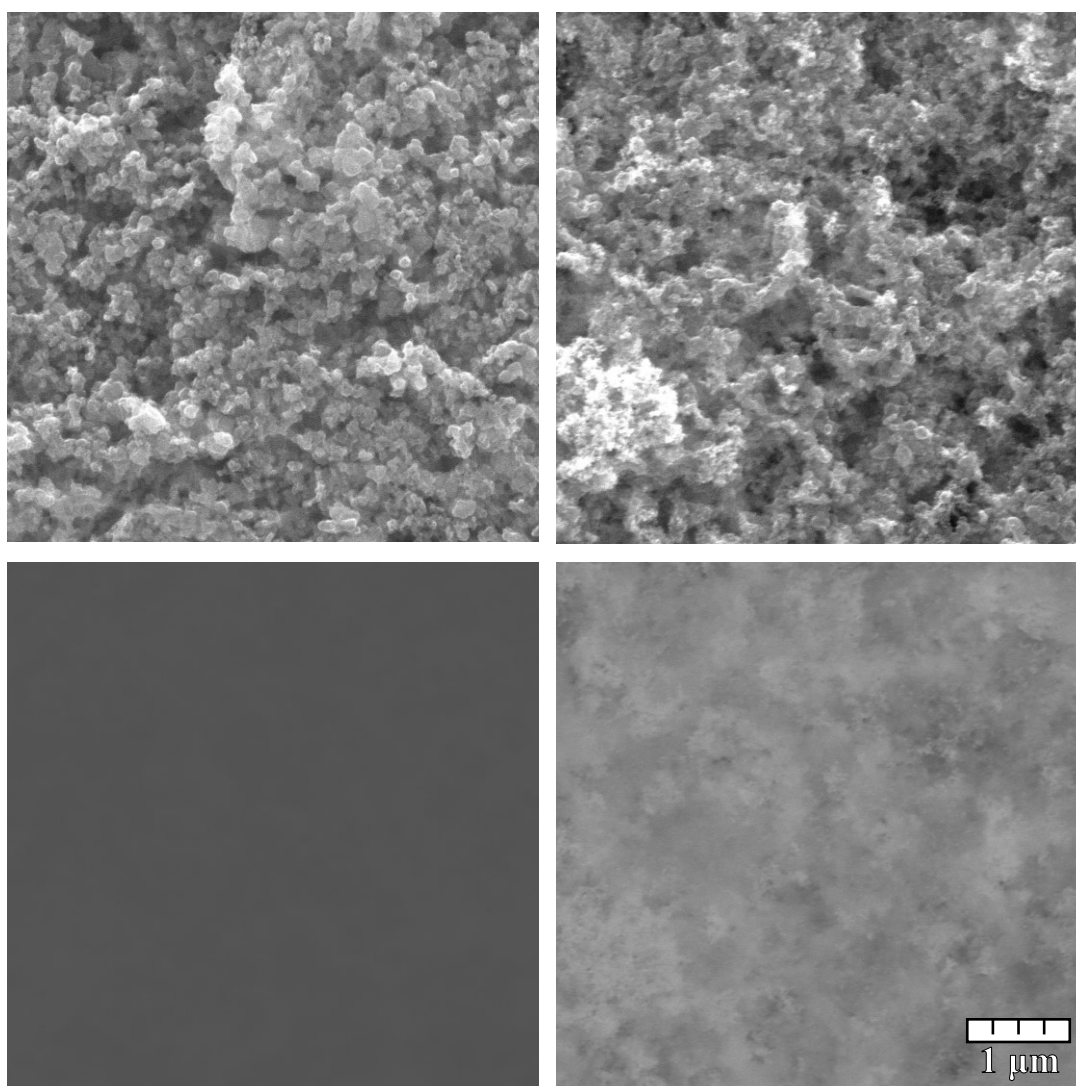
Na sekundární svislé ose grafů IV křivek bude vynesena účinnost elektrolyzáru podle vztahu (1.4). Platí, že elektrolyzáry s vyšší účinností dosahují daného proudu (produkce vodíku) při nižším napětí.

Třetím důležitým kritériem je pak stabilita MEA, která je klíčová pro úvahy o dlouhodobém použití pro výrobu vodíku. Při zátěži v elektrolyzáru docházelo k degradaci MEA, což se projevilo na snížení výkonnosti v průběhu měření. Stabilita v této práci hodnotí průběh IV křivky po dobu tří dnů po dosažení maximální výkonnosti s krokem jeden den. Vzhledem k vysokému počtu připravených vzorků nebylo možné měřit pro každou MEA její stabilitu po delší časový úsek v řádu týdnů.

#### 4.2.1 Srovnání *nGDL* a *GDE*

Pro srovnání se stávajícím stavem vývoje PEM elektrolyzérů byla sestavena MEA s komerčně dostupnou elektrodou *GDE* (*MEA GDE*<sup>3</sup>), která již sama o sobě obsahuje velké množství platiny. Abychom mohli katodovou stranu považovat za referenci technologie užívané v dnešní době, nebyla membrána leptaná ani naprašovaná. U všech ostatních membrán jako katodová GDL sloužila *nGDL*. S oběma komponentami se proto nyní blíže seznámíme.

Bylo provedeno porovnání obou plynově propustných vrstev *GDE* a *nGDL* v elektronovém mikroskopu (Tescan MIRA III) pomocí sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů a EDX.



Obrázek 4.3: Snímky *nGDL* (vlevo) a *GDE* (vpravo) z SEM. Horní řádek je snímek z režimu sekundárních elektronů, spodní ze zpětně odražených elektronů. Všechny snímky mají stejné měřítko.

<sup>3</sup> Jednotlivé sestavené MEA budeme pro přehlednost rozlišovat podle katodové strany a jejich název v práci uvádět kurzívou. Kompletní seznam měřených MEA je uveden v kapitole 4.3.

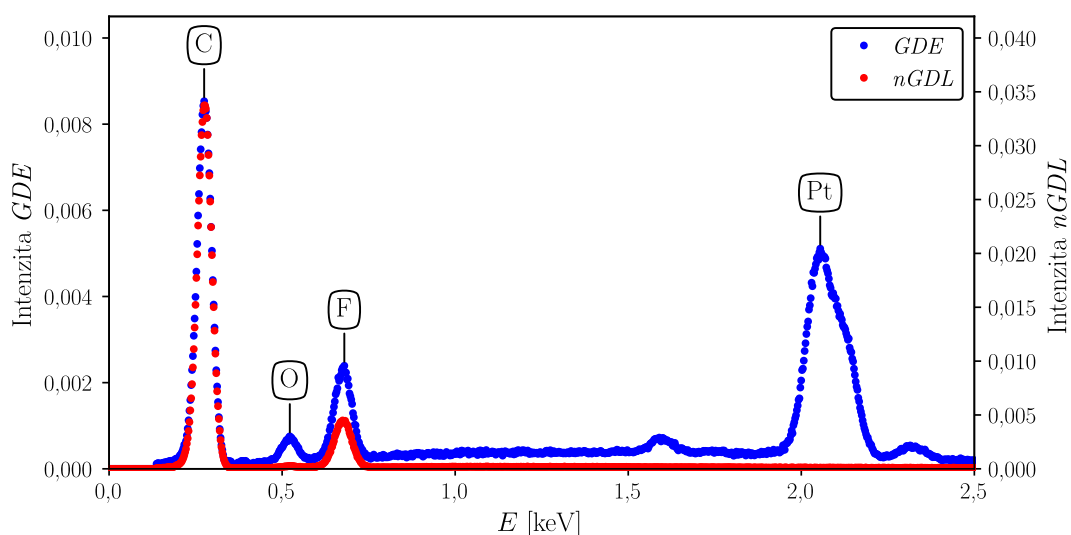


Morfologická struktura (snímek ze sekundárních elektronů, viz Obrázek 4.3) obou komponent je podobná. *GDE* a *nGDL* se však od sebe liší svým složením. Snímek *nGDL* v režimu zpětně odražených elektronů je téměř homogenní, nejsou zde pozorovatelná žádná místa s výskytem prvků s výrazně rozdílným protonovým číslem. Oproti tomu na snímku *GDE* jsou viditelná světlejší (těžší prvky – platina) a tmavší místa (lehčí prvky – uhlík, fluor). Ačkoli je tento rozdíl patrný, není vidět žádný výrazný kontrast mezi jednotlivými částmi elektrody, takže platina je na substrátu z uhlíku dobře rozptýlená, což by mělo umožňovat rychlejší chod katalytické reakce a větší výkonnost elektrolyzáru.

Pro další porovnání byla provedena analýza složení pomocí EDX (viz Obrázek 4.4). *GDE* opravdu obsahuje velké množství platiny, zatímco na *nGDL* žádná není. Na samotné *nGDL* by tedy v porovnání s *GDE* měla bez jakýchkoli katalyzátorů elektrochemická reakce probíhat jen velmi pomalu. Ve spektru *GDE* vidíme i větší zastoupení kyslíku, který je obsažen v Nafionu. Přidání Nafionu do *GDE* totiž zvyšuje její protonovou vodivost.

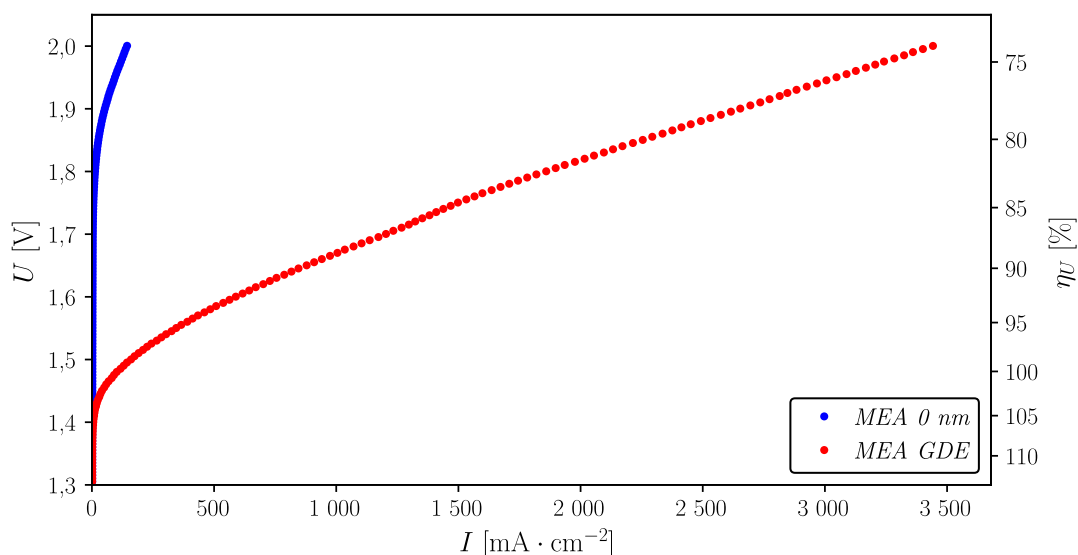
S oběma komponentami nakonec byly složeny MEA pro měření v elektrolyzáru. *MEA GDE* byla sestavena s *GDE* přímo na neleptané membráně, zatímco *nGDL* byla v *MEA 0 nm<sup>4</sup>* přiložena na leptanou membránu. Na katodové straně *MEA 0 nm* tak není žádná platina, na které by probíhala katalytická reakce.

Obrázek 4.5 pak zobrazuje graf IV křivky pro *MEA GDE* a *MEA 0 nm* při jejich maximální výkonnosti. *MEA 0 nm* sice vodík produkuje, oproti *MEA* s komerční *GDE* je však jeho množství zanedbatelné. Tato dvě měření tak vymezují praktický rozsah množství naprášené platiny, který budeme dále zkoumat. Vzhledem k pomalé produkci vodíku bez možnosti zlepšení byla *MEA 0 nm* měřena jen po dobu dvou dní.



Obrázek 4.4: Graf intenzity EDX signálu v závislosti na energii fotonů. Integrovaná intenzita signálu je normována na 1, osy *GDE* a *nGDL* jsou různé. Je patrné, že na *nGDL* oproti *GDE* není žádná platina.

<sup>4</sup> V názvu MEA bude vždy (kromě *MEA GDE*) uváděna tloušťka vrstvy platiny, která byla naprášena na leptanou membránu. Pokud bylo prášeno na neleptanou membránu, bude do názvu doplněna zkratka *nelept.* (viz kapitoly 4.2.2 a 4.2.3).



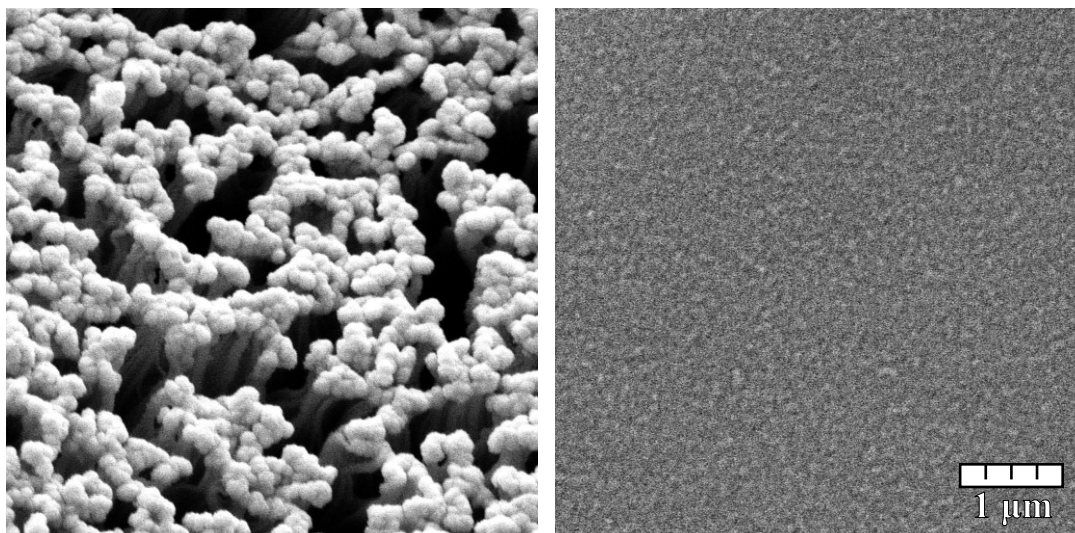
Obrázek 4.5: IV křivky s nejvyšší výkoností pro *MEA GDE* (nastala ve dni 2 v cyklu 2) a *MEA 0 nm* (den 2, cyklus 1). Na pravé ose je vynesena napěťová účinnost definovaná vztahem (1.4).

#### 4.2.2 Srovnání *MEA GDE*, *MEA 224 nm* a *MEA 224 nm nelept.*

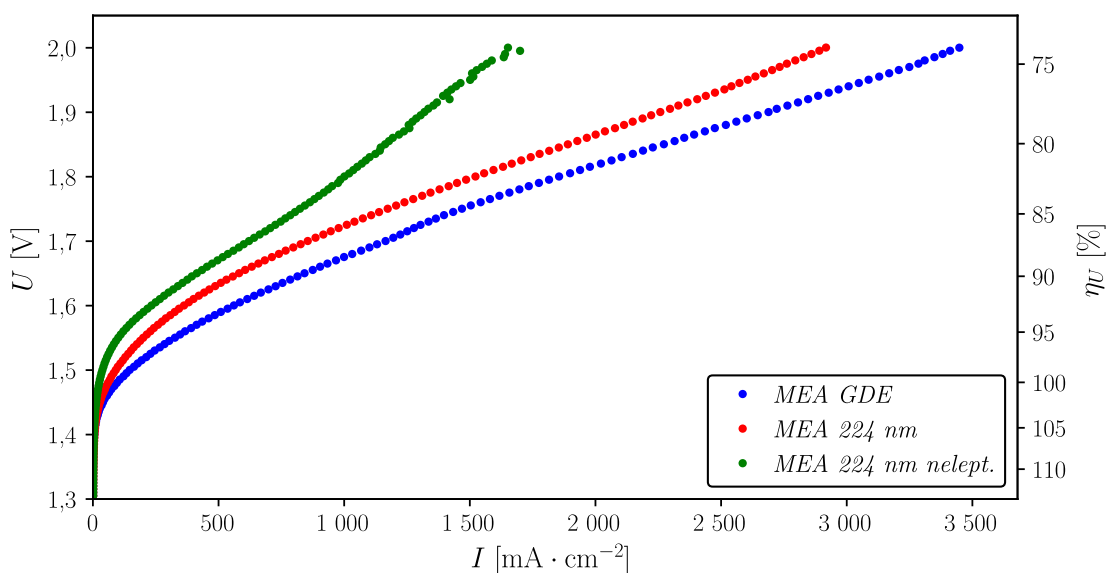
Vymezili jsme interval množství naprašované platiny, ve kterém budeme membrány připravovat. Abychom mohli vyhodnotit potenciál metody přípravy MEA pomocí magnetronového naprašování v porovnání s *GDE*, byly připraveny membrány s podobným množstvím platiny – *MEA 224 nm* s platinou naprašovanou na leptanou membránu a *MEA 224 nm nelept.* s platinou na neleptané membráně.

Vzorky obou membrán byly zkoumány v elektronovém mikroskopu. Obrázek 4.6 ukazuje významný rozdíl v morfologii poprášené membrány. Zatímco platina naprašovaná na neleptanou membránu vytváří vrstvu s hladkým povrchem, poprášení leptané membrány vytváří na koncích vláken shluky platiny. Plocha katalyzátoru, na které může probíhat katalytická reakce, je tak evidentně vyšší. Při stlačení v elektrolyzáru navíc dojde k přitisknutí vláken membrány s platinou, což by mělo umožnit dobrou protonovou vodivost. Povrch membrány je zároveň díky platině dobře elektricky propojený, takže by měl být díky laterální vodivosti zajištěn transport náboje.

Pro ověření předchozích úvah o lepších vlastnostech leptané membrány zobrazíme graf IV křivek všech tří MEA s podobným množstvím platiny (Obrázek 4.7). *MEA 224 nm* vykazuje téměř dvojnásobnou špičkovou výkonost oproti *MEA 224 nm lept.*, ačkoli je množství katalyticky aktivních kovů naprašovaných na obě membrány stejné. *MEA GDE* však dosahuje lepší výkonosti než obě MEA připravené pomocí naprašování.

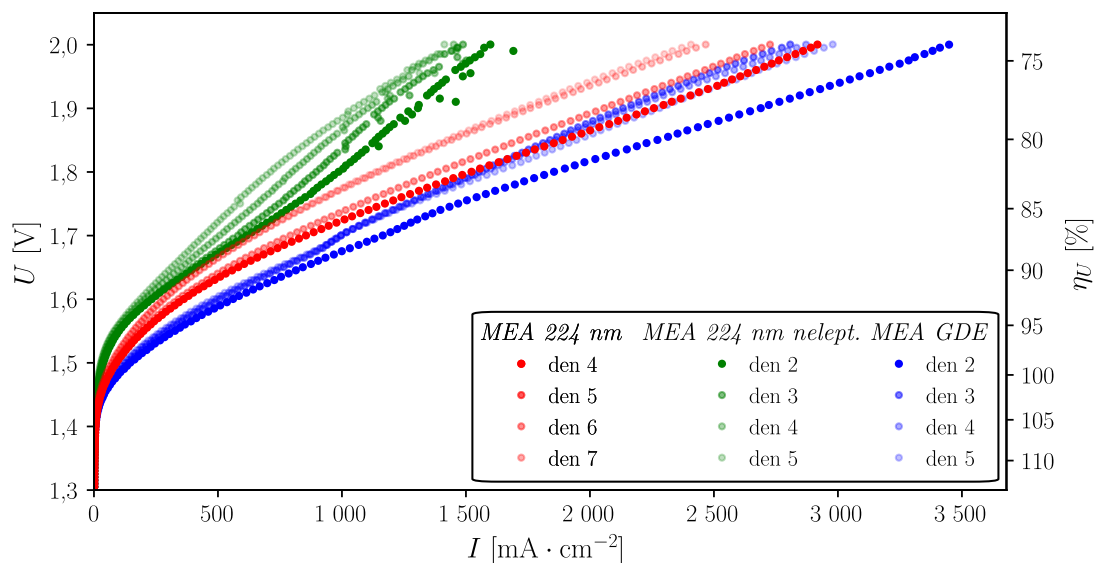


Obrázek 4.6: Snímky membrány s naprášenou platinou v *MEA 224 nm* (vlevo) a v *MEA 224 nm nelept.* (vpravo) v SEM. Měřítko obou snímků je stejné.



Obrázek 4.7: IV křivky maximálních výkoností pro *MEA GDE* (den 2, cyklus 2), *MEA 224 nm* (den 4, cyklus 1) a *MEA 224 nm nelept.* (den 2, cyklus 2).

K vyhodnocení otázky stability byly vyneseny IV křivky jednotlivých MEA po cyklu s nejvyšší výkonností. Zobrazeny jsou vždy po uplynutí jednoho dne měření po dobu následujících tří dní (Obrázek 4.8). Proudová hustota při napětí 2 V klesá pro *MEA GDE* o  $700\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , podobně je tomu u *MEA 224 nm*. Výkonnost *MEA GDE* má stabilní až lehce rostoucí tendenci, u *MEA 224 nm* se zdá, že pokles výkonnosti se snižuje. Z hlediska stability je tedy můžeme považovat za podobné. Pokles v průběhu tří dnů u *MEA 224 nm nelept.* je oproti ostatním jen asi  $100\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , pořád je to ovšem MEA s nejhorší výkonností.

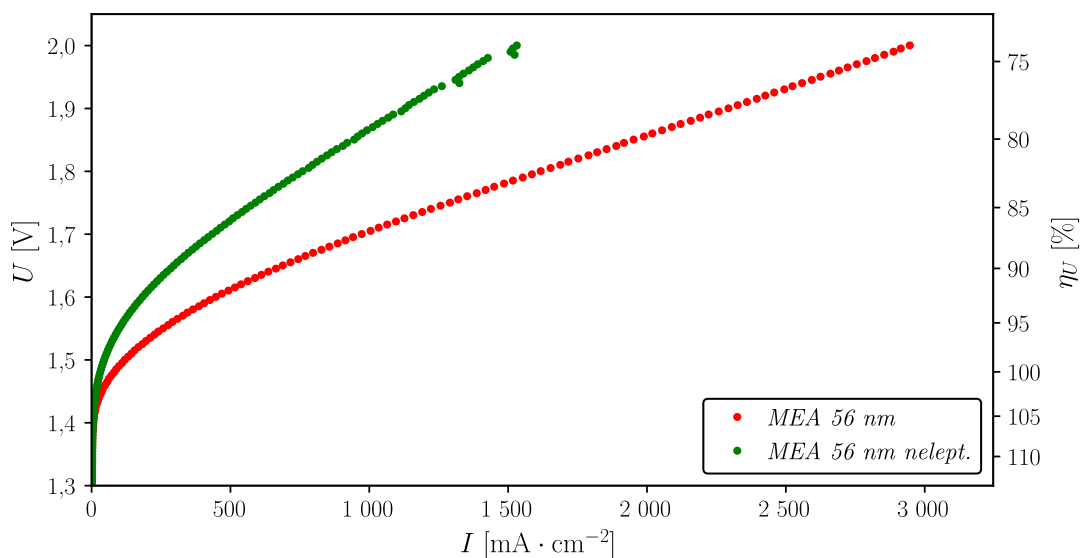


Obrázek 4.8: Stabilita *MEA GDE*, *MEA 224 nm* a *MEA 224 nm nelept.* od cyklu s nejvyšší výkoností (nejstějšší barvy).

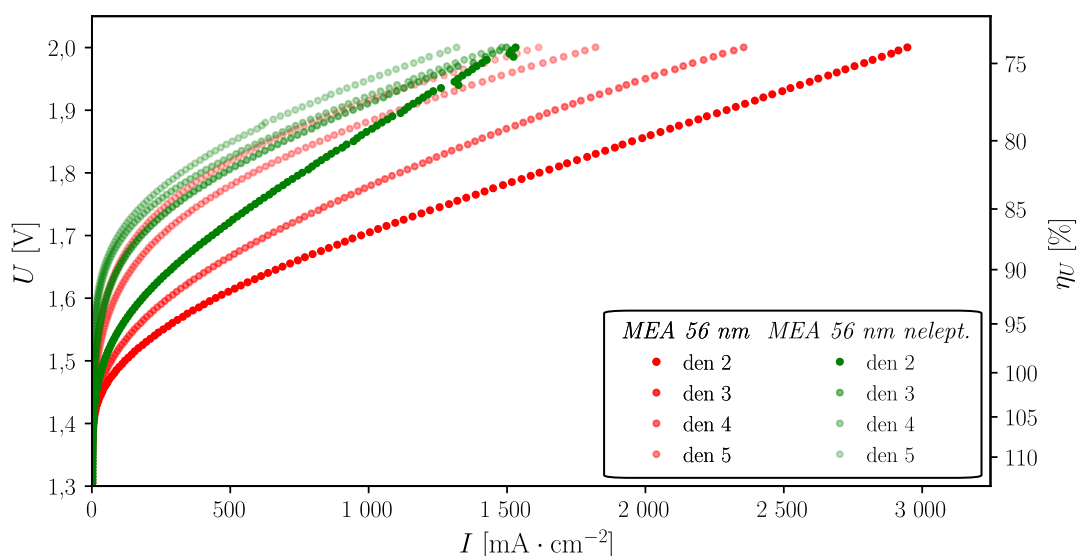
#### 4.2.3 Srovnání *MEA 56 nm* a *MEA 56 nm nelept.*

Abychom mohli podpořit hypotézu, že leptání membrány zlepšuje vlastnosti *MEA* v elektrolyzáru, připravili jsme ještě jedno porovnání leptané a neleptané membrány s naprášením vrstvy platiny o tloušťce 56 nm. Toto množství bylo zvoleno tak, aby byla podobná tloušťka vrstvy katalyzátoru na katodě i anodě.

Snímek ze SEM z poprášené leptané membrány v *MEA 56 nm* bude prezentován v kapitole 4.2.4 (viz Obrázek 4.15). Graf IV křivek (Obrázek 4.9) znovu ukazuje, že leptání membrány má významný pozitivní vliv na výkonost *MEA* v elektrolyzáru.



Obrázek 4.9: IV křivky maximálních výkoností pro *MEA 56 nm* (den 2, cyklus 3) a *MEA 56 nm nelept.* (den 2, cyklus 1).



Obrázek 4.10: Stabilita *MEA 56 nm* a *MEA 56 nm nelept.* od cyklu s nejvyšší výkonností (nejvyšší barvy).

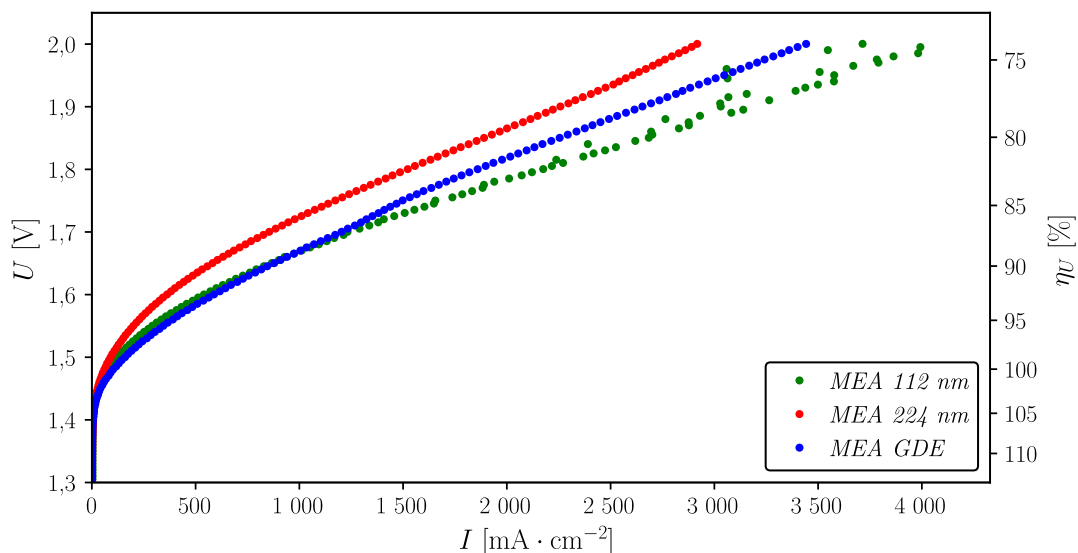
Opět byla vyhodnocena stabilita obou membrán (viz Obrázek 4.10). Zatímco se výkonnost *MEA 56 nm nelept.* na napětí 2 V snížila v průběhu tří dnů od cyklu s nejvyšší výkonností přibližně o  $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , u *MEA 56 nm* je to o  $1500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , tedy téměř na polovinu a na úroveň neleptané membrány. Degradace tak snižuje pozitivní efekt leptání membrány. Při napětí 1,7 V je efekt ještě výraznější – v *MEA 56 nm* se v průběhu času snížila výkonnost o 84 %, podobně tomu bylo i u *MEA 56 nm nelept.* (78 %).

V rámci vyhodnocování stability vidíme, že leptání membrány při naprášení 56 nm platiny nemá z dlouhodobějšího hlediska tolik pozitivní vliv jako při tloušťce vrstvy 224 nm. Je možné, že při snížení množství katalyzátoru probíhá na leptané membráně rychleji degradace ve formě shlukování částic nebo jejich odmyvání [37], což může vést ke zhoršení laterální vodivosti na membráně [36]. Připravili jsme proto *MEA 112 nm*, na které je katalyzátoru dvakrát více než na *MEA 56 nm*, což by mohlo tento trend zvrátit.

#### 4.2.4 Výsledky *MEA 112 nm*

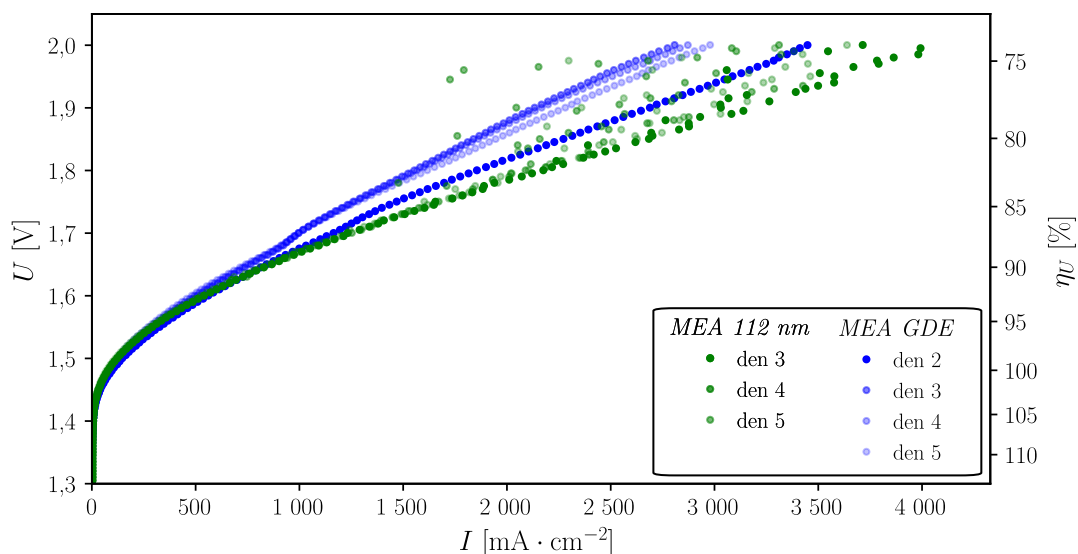
Byla provedena měření s leptanou membránou, na kterou byla naprášena vrstva platiny o tloušťce 112 nm. Shluky platiny na vláknech membrány jsou menší (Obrázek 4.15) než u *MEA 224 nm* (Obrázek 4.6). Tím by mohlo být zajištěno vyšší využití katalyzátoru nebo lepší prostupnost vodíku skrze naprášenou vrstvu.

Rozhodující pro vyhodnocení funkčnosti membrány jsou měření v elektrolyzáru. Obrázek 4.11 ukazuje porovnání maximálních výkonností *MEA 112 nm* s *MEA GDE* a *MEA 224 nm*. Je patrné, že *MEA 112 nm* vykazuje nejvyšší výkonnost, která dokonce přesahuje i *MEA GDE*. Ještě větší rozdíl je oproti *MEA 224 nm*, která má přitom dvakrát tolik platiny.



Obrázek 4.11: IV křivky maximálních výkonností pro *MEA 112 nm* (den 3, cyklus 1), *MEA 224 nm* (den 4, cyklus 1) a *MEA GDE* (den 2, cyklus 2).

Pro dlouhodobou produkci vodíku je však důležitým parametrem stabilita. Jak jsme mohli vidět v kapitole 4.2.3, nemusí vysoká výkonnost nutně znamenat i vysokou stabilitu. Znovu proto zobrazíme IV křivky vždy po jednom dni od nejvyšší zaznamenané výkonnosti, přičemž už pro přehlednost nebudeme vynášet *MEA 224 nm* (Obrázek 4.12). Z technických důvodů probíhalo měření *MEA 112 nm* pouze další dva celé dny po dnu s nejvyšší výkonností, tedy o jeden méně než u ostatních dosud vyhodnocovaných MEA. Na rozdíl od *MEA 56 nm* není patrný žádný výrazný trend degradace.

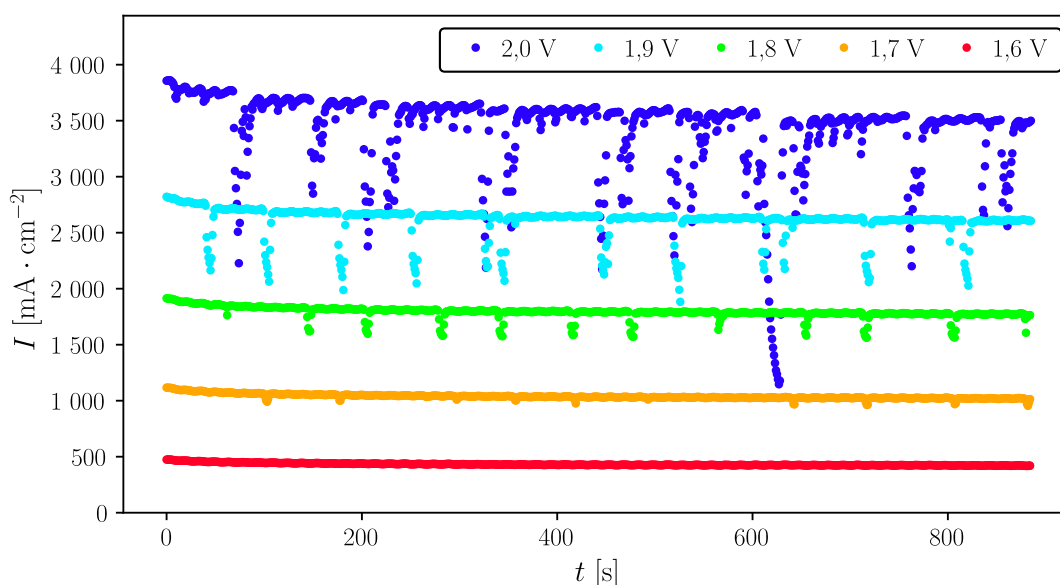


Obrázek 4.12: Stabilita *MEA 112 nm* a *MEA GDE* od cyklu s nejvyšší výkonností (nejsytější barvy).



Interpretaci stability u *MEA 112 nm* zhoršuje velké množství datových bodů, při jejichž měření byl při daném napětí výrazný pokles proudové hustoty oproti trendu IV křivky. Při porovnání pro různé dny změření IV křivek můžeme vidět, že tyto body, které se nacházejí na grafu výrazně nalevo od hlavní posloupnosti, nejsou závislé na napětí. Důvodem výrazného poklesu proudu proto přímo není změna napětí při měření IV křivky.

Tuto myšlenku podpoříme, vyneseme-li do grafu závislost proudové hustoty na čase při konstantním napětí. Obrázek 4.13 zachycuje skutečnost, že proudová hustota vždy po určitém časovém intervalu poklesla. Relativní pokles vůči její původní hodnotě byl tím výraznější, čím vyšší byla produkce vodíku. Jedním z možných důvodů tohoto jevu je vznik bublinek plynů uvnitř cely elektrolyzáru, které na moment sniží aktivní plochu. Jakmile se rozpadnou nebo opustí původní prostor, produkce vodíku se vrátí na původní hodnotu.



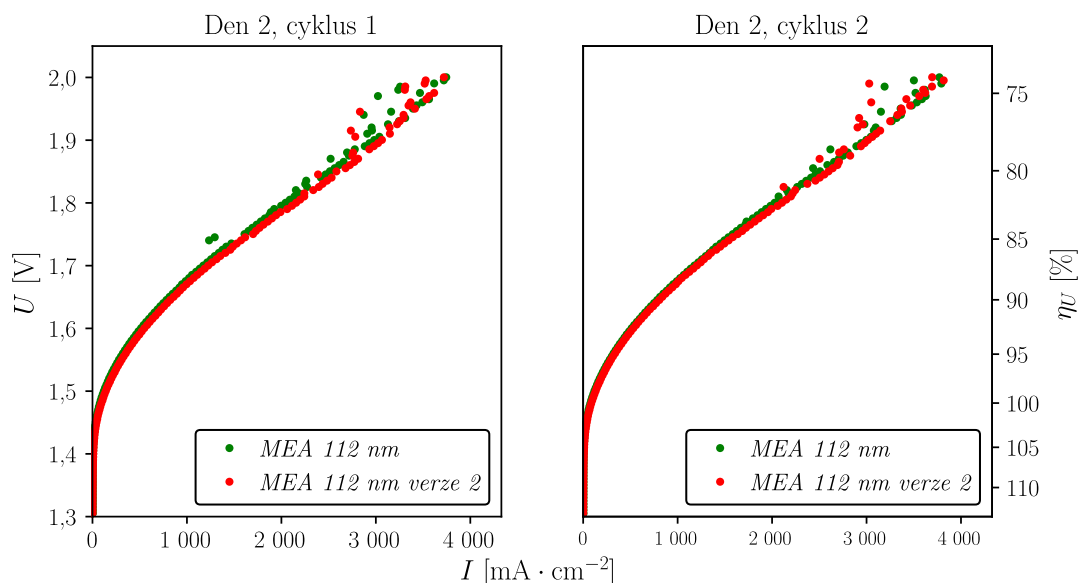
Obrázek 4.13: Pokles proudové hustoty v *MEA 112 nm* v čase pro různá přivedená napětí.

Můžeme proto konstatovat, že při vyhodnocování stability tak, jak byla definována na začátku kapitoly 4.2, je oprávněné zabývat se pouze datovými body, které respektují běžný tvar IV křivky. Body s výrazně nižší hodnotou proudové hustoty totiž závisí na čase, ne na napětí.

Pro ověření reprodukovatelnosti přípravy MEA s tak vysokou proudovou hustotou byla ještě jednou naprášena vrstva 112 nm platiny na leptanou membránu a sestavena *MEA 112 nm verze 2*. Při zátěži v elektrolyzáru se sice na konci druhého dne objevil zkrat a měření muselo být ukončeno, můžeme však porovnat výsledky z prvních dvou cyklů dne 2 pro obě membrány se stejným množstvím platiny.

IV křivky pro obě MEA se při porovnání ve stejném dnu a cyklu liší jen minimálně. Použitá metoda přípravy a sestavení MEA je tak za dodržení stejného pracovního postupu reprodukovatelná a opravdu lze pomocí metody leptání membrány dosáhnout vysokých proudových hustot. U *MEA 112 nm verze 2* znovu vidíme

(Obrázek 4.14) na napětí nezávislé poklesy proudové hustoty, takže se můžeme domnívat, že se tento jev vyskytuje pravidelně u vysokých proudových hustot a nebyla to jen chyba při sestavení *MEA 112 nm*.



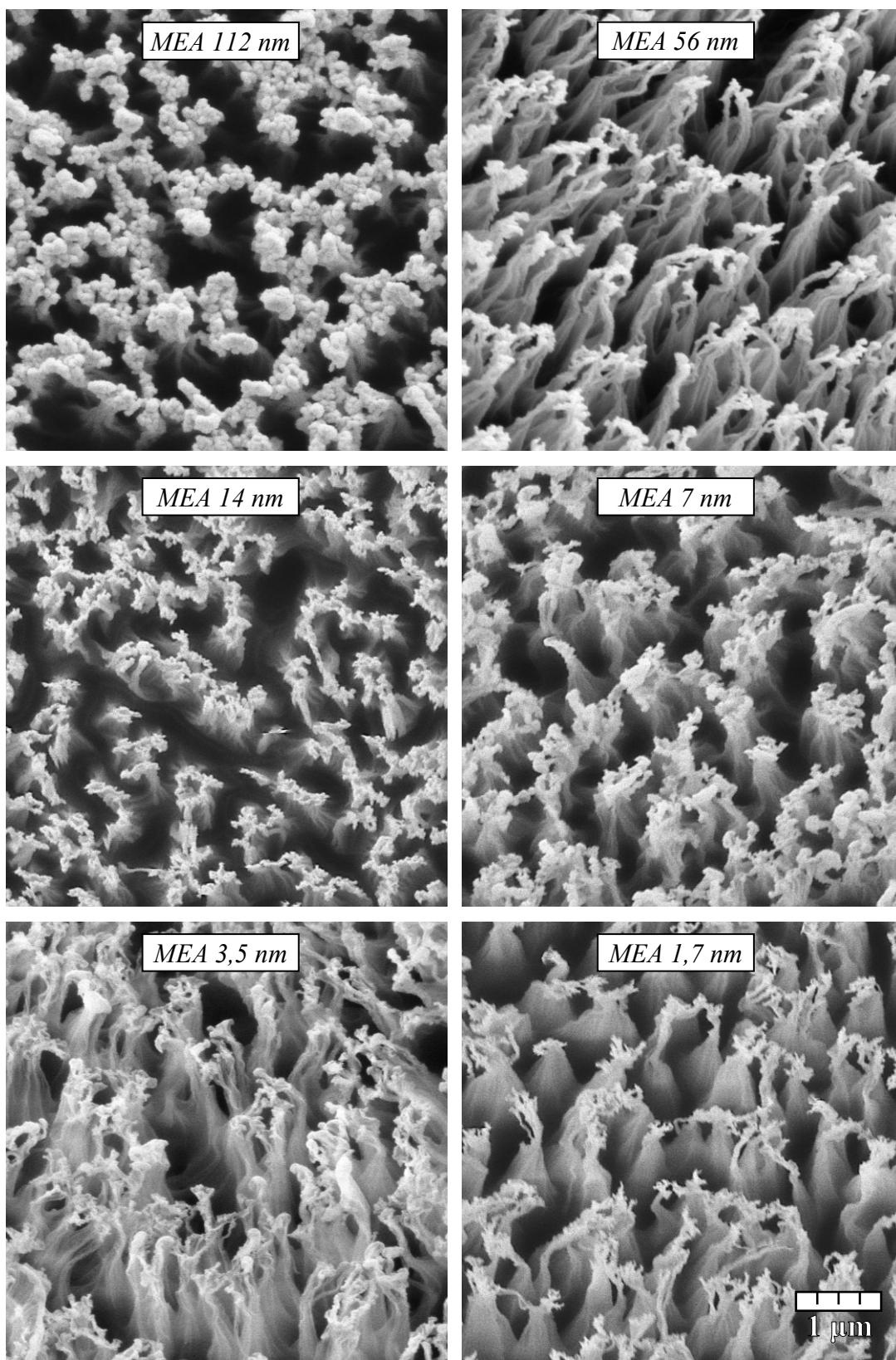
Obrázek 4.14: Srovnání IV křivek *MEA 112 nm* a *MEA 112 nm verze 2* v prvních dvou cyklech druhého dne měření.

#### 4.2.5 MEA s menším množstvím platiny

V předchozí kapitole jsme dokázali sestavit *MEA 112 nm*, která vynikala svou výkonností i stabilitou, a dokonce vykazovala lepší výsledky než *MEA GDE*. Pokud se vrátíme k vyhodnocování MEA v kapitolách 4.2.2 a 4.2.3 a k jejich IV křivkám, můžeme si všimnout, že maximální proudová hustota při porovnání dvojic MEA s leptanými (*MEA 224 nm* a *MEA 56 nm*) a neleptanými (*MEA 224 nm nelept.* a *MEA 56 nm nelept.*) membránami je podobná (viz Obrázek 4.7 a Obrázek 4.9). Můžeme proto konstatovat, že výkonnost katalyzátoru na membráně není přímo úměrná jeho množství. Zároveň *MEA 0 nm* produkovala v porovnání s dalšími velmi malé množství vodíku a *MEA 112 nm* naopak velmi velké. Výkonnost elektrolyzéry je tak netriviální funkcí tloušťky naprášené platiny, proto se přípravou další série membrán pokusíme najít průběh závislosti důležitých funkčních vlastností na tloušťce naprášené vrstvy. Zároveň jsme v průběhu práce došli k závěru, že úprava membrány metodou leptání zlepšuje při stejném množství katalyzátorů výkon elektrolyzéry, dále se proto budeme zabývat už jen leptanými membránami.

Byly připraveny leptané membrány s tloušťkou naprášené platiny od 1,7 nm do 28 nm, které společně s *MEA 56 nm*, *MEA 112 nm* a *MEA 224 nm* tvoří sérii, kde tloušťka každé další vrstvy je dvakrát nižší než předchozí. Souhrn všech připravených MEA je v kapitole 4.3.



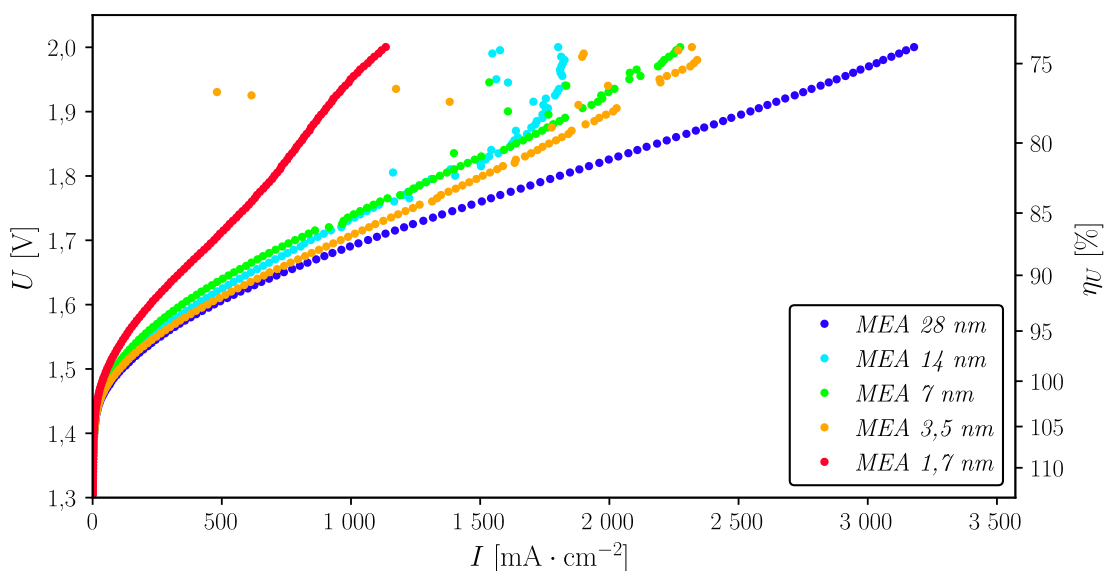


Obrázek 4.15: Snímky ze SEM poprášených membrán *MEA 112 nm* (vlevo nahoře), *MEA 56 nm* (vpravo nahoře), *MEA 14 nm* (vlevo uprostřed), *MEA 7 nm* (vpravo uprostřed), *MEA 3,5 nm* (vlevo dole) a *MEA 0 nm* (vpravo dole). Všechny snímky mají stejné měřítko.

Snímky leptaných poprášených membrán ukazuje Obrázek 4.15 (membránu z *MEA 224 nm* pak Obrázek 4.6). S nižším množstvím platiny se zmenšuje velikost shluků na vrcholech vláken membrány. Při pozorování v SEM nebyla pro velmi malá deponovaná množství platiny vlákna membrány dostatečně uzemněna, při delší expozici tak docházelo ke značné deformaci struktury povrchu leptané membrány. Toto pozorování souvisí s fungováním MEA v elektrolyzáru, kde je potřebné zajistit dostatečnou laterální vodivost.

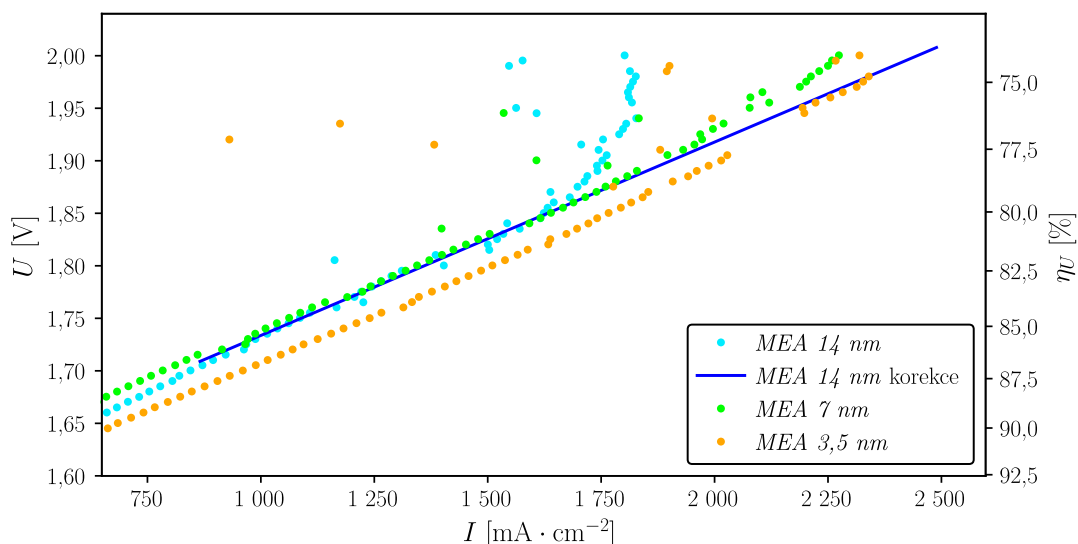
Kvůli vláknům je důležitá geometrie prášení, aby katalyzátorem nebyla více pokryta některá strana vláken, proto byl v této práci terč s platinou vždy umístěn kolmo nad povrchem membrány. Pro nízké časy naprašování platiny navíc může docházet k její nehomogenní distribuci a neúplnému pokrytí.

Zobrazme maximální výkonnosti jednotlivých MEA připravených v této sérii (Obrázek 4.16). Mohli bychom očekávat, že proudová hustota bude se snižováním množstvím platiny klesat až k hodnotám, na kterých pracovala *MEA 0 nm*. Tuto úvahu potvrzují *MEA 28 nm* a *MEA 1,7 nm*, které vykazují nejvyšší, resp. nejnižší výkonnost.



Obrázek 4.16: Maximální výkonnost *MEA 28 nm* (den 2, cyklus 1), *MEA 14 nm* (den 2, cyklus 1), *MEA 7 nm* (den 2, cyklus 1), *MEA 3,5 nm* (den 3, cyklus 1) a *MEA 1,7 nm* (den 2, cyklus 1).

Zbývající MEA mají podobný průběh nezávisle na množství katalyzátoru až do napětí přibližně 1,85 V. Zde u *MEA 14 nm* při vyšší produkci vodíku patrně začal být problém s přesunem látek v elektrolyzáru (*mass transport*) [38], kdy se začal zhoršovat přísun reaktantů a odvod produktů. Protože tento jev nebyl ve větší míře při podobných napětích a proudech pozorován u žádné z ostatních MEA, můžeme se domnívat, že to není přímý důsledek množství nanesené platiny, ale spíše sestavení MEA. Pro vyhodnocení maximální výkonnosti *MEA 14 nm* proto použijeme korekci, která tento efekt odstraní. Závislost na intervalu od 4 000 mA do 7 000 mA proložíme přímkou, kterou extrapolujeme až do napětí 2,0 V (viz Obrázek 4.17). Srovnáním s *MEA 3,5 nm* a *MEA 7 nm* můžeme dospět k závěru, že maximální výkonnost v této oblasti tlouštěk naprašovaných vrstev závisí na množství platiny pouze málo.

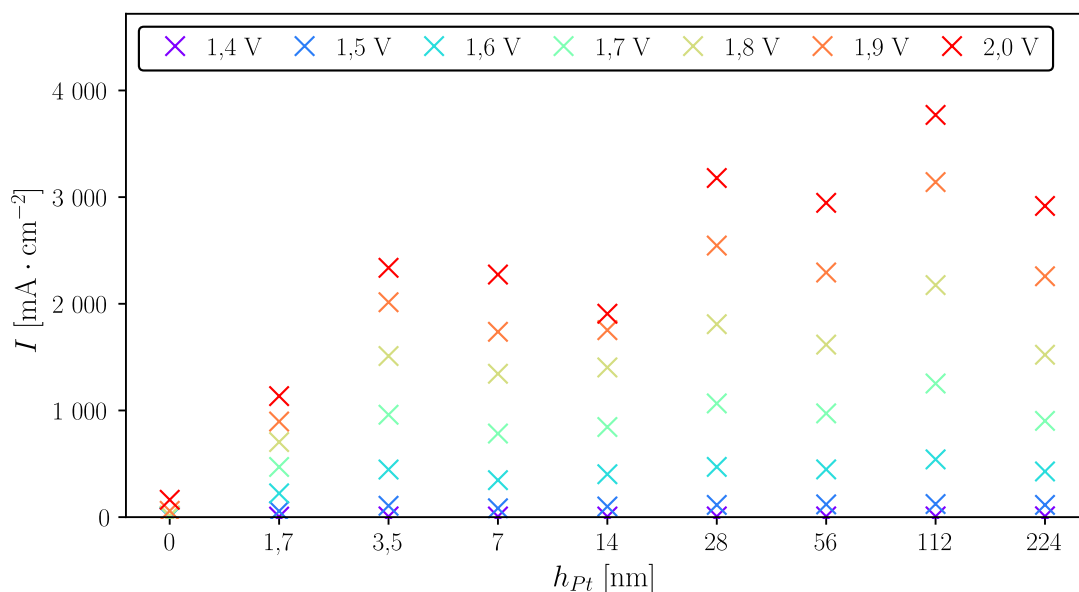


Obrázek 4.17: Proložení maximální výkonnosti *MEA 14 nm* přímkou a extrapolace IV křivky pro odstranění problému s přesunem látek. Proložení přímkou je spíše orientační a slouží převážně pro porovnání s *MEA 7 nm* a *MEA 3,5 nm*.

#### 4.2.6 Závislost důležitých vlastností na množství platiny

V předchozí kapitole 4.2.5 jsme představili všechny zbývající MEA, které byly sestaveny v rámci variace množství naprášené platiny. Nyní budeme prezentovat jejich důležité parametry v závislosti na tloušťce naprášeného katalyzátoru.

Viděli jsme, že maximální výkonnost se pro jednotlivé MEA značně liší. Zobrazíme proto graf maximální proudové hustoty při daném napětí za celou dobu měření v závislosti na množství naprášené platiny (Obrázek 4.18). Jednotlivé datové body tak nemusí pocházet z jednoho cyklu, většinou tomu tak ale je. Globálně můžeme pozorovat trend vzrůstající výkonnosti s tloušťkou vrstvy  $h_{Pt}$ , který se ze začátku zdá být lineární. *MEA 14 nm* by při použití korekce vykazovala podobnou výkonnost jako *MEA 3,5 nm* a *MEA 7 nm* (jak bylo zmíněno výše), v tomto intervalu výšek naprášené vrstvy tak výkonnost příliš nezávisí na množství platiny. Poměrně velký skok v proudové hustotě pak následuje při přechodu k vyšším  $h_{Pt}$ . *MEA 28 nm* dokonce dosahuje vyšších výkonností než *MEA 56 nm* a *MEA 224 nm*. Opět se tedy ukazuje, že pro kritérium výkonnosti je možné dramaticky snížit množství katalyzátoru na katodě elektrolyzéro (např. vůči *GDE*). *MEA 112 nm* má nejvyšší výkonnost na všech zobrazených napětích, při zvětšení množství platiny na dvojnásobek u *MEA 224 nm* už výkonnost výrazně klesá, protože nemusí být zabezpečena dostatečná propustnost reaktantů a produktů a dochází k horšímu využití katalyzátoru. Charakter závislosti výkonnosti na tloušťce naprášené vrstvy je pro všechna napětí podobný.



Obrázek 4.18: Závislost maximální výkonosti na výšce naprášené vrstvy platiny pro různá napětí.

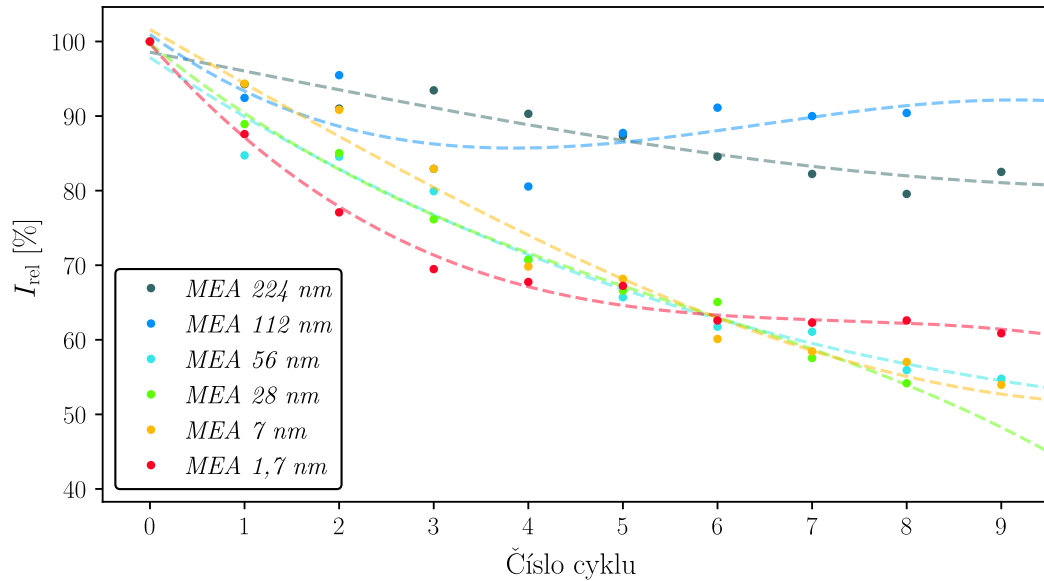
Důležité je ovšem také zhodnocení stability. Opět se budeme zabývat třemi dny po cyklu s maximální výkoností. Abychom mezi sebou mohli porovnat MEA s rozdílnými výkonostmi, budeme porovnávat proudovou hustotu při napětí 2,0 V vztaženou na cyklus s nejvyšší výkoností (cyklus 0)

$$I_{\text{rel}} = \frac{I}{I_0}, \quad (4.1)$$

kde  $I_0$  značí nejvyšší proudovou hustotu, tedy tu, která byla dosažena v cyklu 0.

Ne pro všechny MEA však byla naměřena potřebná data. Pro *MEA 112 nm* nastal cyklus 0 ve dni 3, cyklu 1, zatímco měření proběhlo pouze do dne 5, cyklu 3. Analogicky pro *MEA 28 nm* pouze s tím rozdílem, že cyklus 0 i konec měření proběhl o den dříve. Kvůli výše prezentovaným problémům (při *mass transport*) není na napětí 2,0 V možné uvažovat stabilitu *MEA 14 nm*, kde nejvyšší výkonost nastala až těsně před koncem měření. Kvůli technickým problémům není možné vynést stabilitu ani pro *MEA 3,5 nm*. U té v jednotlivých dnech neproběhly některé cykly ani závěrečné dlouhodobé měření při 1,7 V, proto tato MEA nebyla vystavena zátěži srovnatelné s ostatními a její výsledky tak jsou zkrácené. *MEA 0 nm* byla měřena pouze dva dny, proto také není vyhodnocována.

Obrázek 4.19 zobrazuje výsledky metodiky popsané v předcházejících odstavcích aplikované na naměřená data. Vidíme výrazný rozdíl ve stabilitě jednotlivých MEA. Zatímco membrány s vysokou naprášenou vrstvou *MEA 112 nm* a *MEA 224 nm* mají po třech dnech výkonost na úrovni 90 %, u všech ostatních vyhodnocovaných MEA klesly proudové hustoty na přibližně 60 %. Ukazuje se tedy, že pro udržení stability je potřeba vyšší množství katalyzátoru. Zároveň je zde velmi dobře pozorovatelná vysoká stabilita *MEA 112 nm*.



Obrázek 4.19: Relativní hodnota výkonnosti vztažená k cyklu s nejvyšší absolutní výkonností (cyklus s číslem 0) při napětí 2 V. Ze série vzorků chybí *MEA 0 nm*, *MEA 3,5 nm* a *MEA 14 nm*. Data jsou pro přehlednost proložena hladkou křivkou.

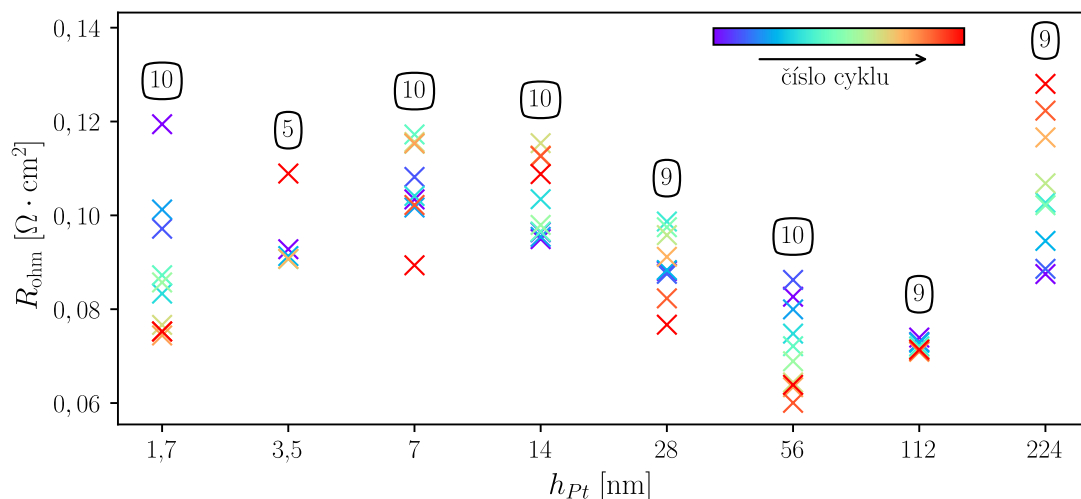
Zajímavou korelaci s tímto zjištěním můžeme vidět, pokud zobrazíme časový vývoj ohmického odporu jednotlivých MEA (viz Obrázek 4.20). U těch, které v průběhu měření výrazně ztratily svou výkonnost (*MEA 56 nm*, *MEA 28 nm*, *MEA 7 nm* a *MEA 1,7 nm*), můžeme pozorovat snižování ohmického odporu v čase. To by podle Ohmova zákona paradoxně mělo vést ke snížení ztrát ve formě přeměny elektrické energie na tepelnou, zde proto dochází například ke zhoršení laterální vodivosti a propojení katalytické vrstvy s elektrodou [22]. *MEA 112 nm*, která vykazovala nejlepší vyhodnocované vlastnosti, má velmi malý rozptyl naměřených hodnot ohmického odporu, což také ukazuje na její velmi dobrou stabilitu. U *MEA 224 nm* odpor výrazně roste, čímž je možné vysvětlit pokles její výkonnosti (viz Obrázek 4.8). Neprobíhají zde proto žádné další degradační procesy, které způsobují zhoršování výkonů ostatních MEA.

#### 4.2.7 Specifické proudy

Zajímavým kritériem, které dává do souvislosti výkonnost elektrolyzátoru a množství nanesených ušlechtilých kovů, jsou specifické proudy. Pro dané napětí na elektrolyzátoru vydělíme proudovou hustotu  $I$  součtem plošné hustoty platiny  $\sigma_{Pt}$  a iridia  $\sigma_{Ir}$ , čímž definujeme specifický proud

$$I_{spec} = \frac{I}{\sigma_{Pt} + \sigma_{Ir}}, \quad (4.2)$$

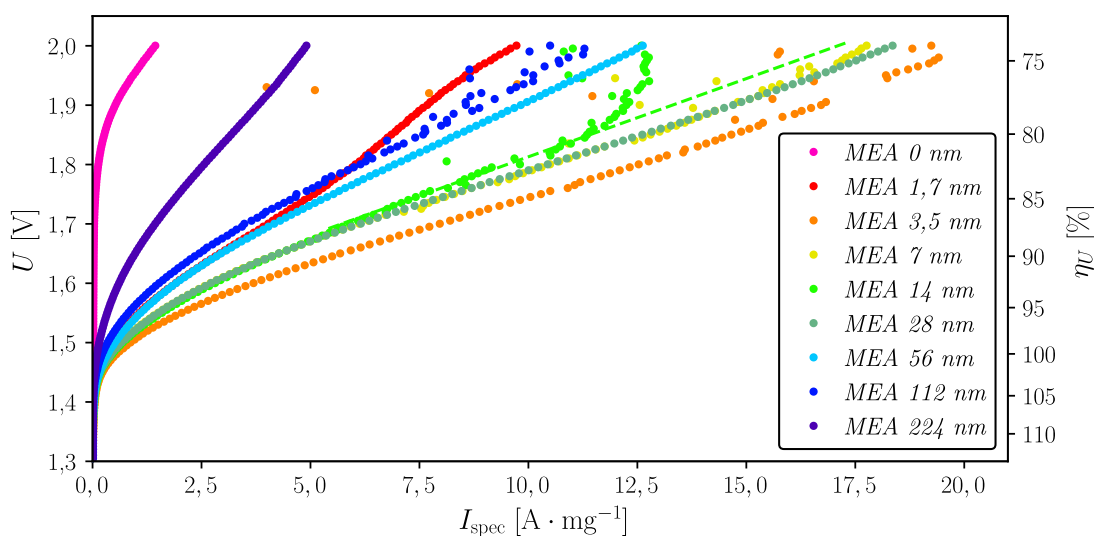
kde plošnou hustotu katalyzátorů najdeme jako součin jejich objemové hustoty s tloušťkou naprášené vrstvy, přičemž hustota iridia je  $\rho_{Ir} = 22,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [34]. Můžeme předpokládat, že naprášené vrstvy mají kvůli procesu svého vzniku ve skutečnosti nižší hustotu, než jsou používané tabulkové hodnoty. Připomeňme, že naprášená tloušťka iridia 50 nm byla pro všechny membrány stejná.



Obrázek 4.20: Hodnoty ohmického odporu v závislosti na tloušťce naprášené platiny. Barevně jsou odlišené hodnoty pro různé cykly měření od cyklu s nejvyšší výkonností pro danou MEA (viz legenda v grafu). Číslo nad danou MEA značí počet měřených cyklů. Naměřeno při stejnosměrném napětí 1,55 V.

Je patrné (viz Obrázek 4.21), že při kritériu specifického proudu dosahuje nejlepších výsledků *MEA 3,5 nm*, podobné specifické výkonnosti však nabývají také *MEA 7 nm*, *MEA 28 nm* a po korekci také *MEA 14 nm*. Naopak MEA s více než 50 nm už mají v tomto kritériu horší výsledky.

Můžeme proto konstatovat, že v případě, kdy by hlavním kritériem při výběru množství naprášené platiny bylo co nejlepší využití katalyzátoru, mají nejlepší výsledky membrány naprášené tenčími tloušťkami platiny. Jak jsme ale viděli v kapitole 4.2.6, série MEA s malým množstvím katalyzátoru vykazuje výrazně horší stabilitu.



Obrázek 4.21: Specifické proudy pro jednotlivé MEA, vždy pro křivku s nejvyšší výkonností. Zobrazena korekce pro *MEA 14 nm*.

### 4.3 Souhrn připravených MEA

Závěrem kapitoly 4 pro přehlednost (viz Tabulka 4.1) uvedeme všechny připravené MEA a jejich parametry.

Tabulka 4.1: Všechny připravené MEA a jejich parametry.

Název	PEM	Katoda	Anoda
<i>MEA 0 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	0 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 1,7 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	1,7 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 3,5 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	3,5 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 7 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	7 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 14 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	14 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 28 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	28 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 56 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	56 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 56 nm nelept.</i>	NR 212 neleptaná	56 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 112 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	112 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 112 nm verze 2</i>	NR 212 leptaná na straně katody	112 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 224 nm</i>	NR 212 leptaná na straně katody	224 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA 224 nm nelept.</i>	NR 212 neleptaná	224 nm Pt <i>nGDL</i>	50 nm Ir Ti GDL
<i>MEA GDE</i>	NR 212 neleptaná	<i>GDE</i>	50 nm Ir Ti GDL

## 5 Diskuze výsledků

V této kapitole stručně shrneme získané výsledky a nabídneme jejich základní interpretaci a vysvětlení.

Pro porovnání fungování MEA s leptanou a neleptanou membránou na straně katody byly sestaveny dvě dvojice s 56 nm a 224 nm platiny. Ukázalo se, že leptané membrány mají oproti neleptaným výrazně vyšší výkonnost (o přibližně 92 % na 224 nm a 70 % na 56 nm při 2 V), což můžeme zdůvodnit zvětšením aktivní plochy membrány a zvýšenou protonovou vodivostí. Míra zlepšení závisí na konkrétních parametrech leptání a naprašování platiny [27,36]. V průběhu měření stability jsme pozorovali zhoršení výkonnosti. U *MEA 56 nm* klesla výkonnost v průběhu tří dnů od cyklu s nejvyšší výkonností až téměř k hodnotám neleptané membrány. U obou těchto MEA se výrazně změnil tvar IV křivky, kdy pro nízká napětí (přibližně do 1,7 V) výrazně poklesla proudová hustota. U *MEA 224 nm nelept.* je zhoršení výkonnosti v čase patrné, stejně jako u předchozí dvojice, zejména na nižších hodnotách napětí, jeho relativní hodnota není ovšem tak vysoká. Podobně je tomu u *MEA 224 nm*. Zde se však v průběhu zátěže zvyšoval ohmický odpor, čímž lze pomocí Ohmova zákona v oblasti vyšších napětí vysvětlit snížení proudových hustot. To je významný rozdíl oproti *MEA 56 nm*, kde byla ztráta výkonnosti velmi výrazná, přitom ohmický odpor klesal. Můžeme proto dospět k závěru, že za degradaci obou MEA jsou zodpovědné jiné mechanismy.

Vzhledem k dosaženým výkonnostem leptaných membrán v porovnání s neleptanými můžeme konstatovat, že použitá úprava morfologie je pro fungování v elektrolyzátoru velmi podstatná a vede k výraznému navýšení proudových hustot. Dále stojí za povšimnutí, že výkonnosti dvojice *MEA 224 nm* a *MEA 56 nm*, stejně tak u *MEA 224 nm nelept.* a *MEA 56 nm nelept.*, jsou podobné, ačkoli jsou zde použita velmi rozdílná množství platiny. Abychom mohli prozkoumat charakter závislosti výkonnosti na tloušťce naprašované vrstvy, sestavili jsme *MEA 112 nm*.

*MEA 112 nm* vynikala svou výkonností i stabilitou. S nejvyšší proudovou hustotou téměř  $3\,900\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  při 2 V měla vyšší výkon než *MEA GDE* s komerčně dostupnou elektrodou, která navíc obsahuje více než dvakrát tolik platiny. Magnetronové naprašování a leptání je proto metoda přípravy katalytické vrstvy, která dokáže konkurovat nebo dokonce předčit použití platiny na uhlíkových nanočásticích. Je možné, že při jemnějším variování tloušťky naprašované vrstvy v okolí 112 nm bychom mohli dosáhnout ještě vyšších proudových hustot a účinností. Vidíme, že dalším zvyšováním množství platiny již klesá výkonnost (*MEA 224 nm*). Při větší tloušťce naprašované vrstvy by sice měla být zajištěna vyšší laterální vodivost umožňující lepší přenos elektronů, problémem je ale transport produktů a reaktantů skrz katalytickou vrstvu [36].

Další výhodou přípravy MEA pomocí použité metody je její reprodukovatelnost, jak jsme mohli vidět na příkladu *MEA 112 verze 2*, která dosahovala stejných proudových hustot jako *MEA 112 nm*.



Efektem, který byl u *MEA 112 nm* při vysokých proudových hustotách pozorován, je výrazný opakovaný krátkodobý pokles proudu. Pravděpodobně při vysoké produkci plynů dochází k tvorbě bublinek, které na okamžik snižují aktivní plochu [38]. Protože naprostou většinu času je proudová hustota na své horní hranici, není příliš ovlivněna produkce vodíku, otázkou však zůstává, jestli by tomu tak bylo i v dlouhodobém horizontu a jak by se tomuto jevu dalo zabránit.

Abychom lépe prozkoumali závislost fungování MEA v elektrolyzátoru na tloušťce naprašované vrstvy, sestavili jsme sérii MEA s nižšími množstvími platiny. Výkonnost zpočátku roste přibližně lineárně, což odpovídá zvětšování množství katalyzátoru na membráně. Při krátkých depozičních časech (30 s u *MEA 1,7 nm* a 1 min u *MEA 3,5 nm*) totiž nemusí být pokrytí membrány katalyzátorem úplné, jelikož může přímo záviset na čase naprašování [36]. Při dalším zvyšování množství platiny se začínají tvořit její shluky a aktivita zůstává přibližně konstantní. U *MEA 28 nm* aktivita výrazně vzrostla a je dokonce vyšší než u *MEA 224 nm*.

U *MEA 14 nm* jsme pozorovali problém s přenosem látek v MEA, tedy snížení výkonnosti kvůli nedostatečně rychlému přesunu reaktantů nebo produktů. Protože v takové míře nebyl tento jev naměřen u žádné další MEA, v rámci porovnání s ostatními v sérii jsme provedli jeho korekci a IV křivku proložili přímkou, přičemž upravená závislost má spíše orientační charakter. Je však nutné upozornit, že jednotlivé kroky při sestavování MEA mohou vést k chybám, které se pak projeví například tímto způsobem.

Výkonnost *MEA 28 nm* (až  $3\,200\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  při 2 V) působí velice slibně v rámci snahy o snížení platiny při zachování vysoké produkce vodíku. Jak ovšem ukázalo měření stability, tak se, podobně jako u všech ostatních MEA s množstvím platiny nižším než u *MEA 112 nm*, výkonnost velmi rychle a výrazně snižuje.

Při snaze o základní vysvětlení tohoto problému jsme vynesli časovou závislost ohmického odporu jednotlivých MEA. U všech čtyř MEA, kterým výrazně klesala výkonnost, klesala při zátěži hodnota ohmického odporu. To by naopak mělo vést ke zvyšování výkonnosti, přičemž klesání odporu lze obecně vysvětlit například ztenčováním membrány [39] a bylo pozorováno kupř. v [40]. Důvodem ke snižování výkonnosti může být snížení aktivní plochy vlivem shlukování platiny [41] nebo její pronikání do membrány, čímž se snižuje protonová vodivost [37]. V případě nízkých množství nanášených katalyzátorů může být důvodem také zhoršení laterální vodivosti [22].

Pokud se zajímáme o využití ušlechtilých kovů v elektrolyzátoru, je vhodným nástrojem kritérium specifických proudů. V něm maximální specifické výkonnosti dosahuje *MEA 3,5 nm*, která má téměř dvakrát lepší výsledek než *MEA 112 nm*. Musíme ovšem připomenout, že námi použitá data pro toto kritérium nezohledňují stabilitu MEA.

Magnetronové leptání je každopádně velice slibnou metodou, jak snížit potřebné množství ušlechtilých kovů v elektrolyzátoru; pro průmyslové využití je ovšem potřeba vyřešit problém se stabilitou MEA, ve kterých jsou deponovány nízké tloušťky platiny. Zajímavou možností, která by k tomuto mohla pomoci, je prášení podpůrných materiálů na bázi uhlíku, který se už na katodové straně využívá [37].

# Závěr

Závěrem můžeme konstatovat, že jsme splnili všechny vytyčené cíle této práce tak, jak byly formulovány v kapitole 2. Osvojili jsme si metody přípravy a analýzy MEA, díky kterým jsme mohli popsat morfologii naprášených membrán. Připravili jsme sérii vzorků s naprášeným iridiem na anodové straně a platinou na katodě jako katalyzátory v různých množstvích a s odlišnou úpravou membrány.

Zjistili jsme, že úprava morfologie membrány pomocí plazmového leptání v magnetronu zlepšuje fungování MEA v PEM-WE. V obou připravených porovnáních byla výkonnost MEA s leptanou membránou výrazně vyšší než s neleptanou. Stabilita už více závisela na množství katalyzátoru. Ověřili jsme však, že podobně jako na anodové straně membrány, tak i na katodě je magnetronové leptání velmi účinnou metodou, jak zlepšit fungování PEM-WE.

V rámci připravené série MEA s leptanou katodovou stranou membrány jsme dokázali stanovit optimální množství platiny z několika hledisek. Opakovaně jsme sestavili MEA (*MEA 112 nm*), která dosahovala vyšší výkonnosti než komerčně dostupná GDE, ačkoli na přípravu její katody bylo potřeba méně než poloviční množství platiny. Stejná MEA dosáhla nejlepšího výsledku při vyhodnocování stability. U membrán s nízkým množstvím platiny jsme mohli pozorovat problémy se stabilitou, jejich výkonnost se na měřeném časovém úseku výrazně snižovala. Tyto MEA naopak měly nejlepší výsledky v kritériu specifických proudů. Zároveň jsme se v práci setkali s některými jevy, které negativně ovlivňují fungování PEM-WE.

Z naměřených výsledků je patrné, že proces leptání membrány umožňuje výrazné snížení potřebného množství platiny jako katalyzátoru na katodové straně, což by mohlo pomoci zvýšit celkovou dostupnost PEM-WE. Aby bylo v budoucnu možné naplno využít potenciál této metody, plánujeme v rámci dalšího studia pokračovat s výzkumem přípravy membrán s nízkým množstvím platiny, kde by jejich stabilitu mohlo zvýšit naprašování podpurných materiálů.

# Seznam použité literatury

- [1] CAETANO, N. S., T. M. MATA, A. A. MARTINS a M. C. FELGUEIRAS. *New Trends in Energy Production and Utilization*. Online. Energy Procedia, 2017, vol. 107 s. 7–14. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.122>.
- [2] EUROPEAN COMMISSION. *The European Green deal*. Online. 2019. Dostupné z: [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0002.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0002.02/DOC_1&format=PDF). [Citováno: 2023-02-03].
- [3] MARBÁN, G. a T. VALDÉS-SOLÍS. *Towards the hydrogen economy?*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, vol. 32, no. 12, s. 1625–1637. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.017>.
- [4] EUROPEAN COMMISSION. *A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe*. Online. 2020. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0301>. [Citováno: 2023-02-03].
- [5] OSIČKA, J. a F. ČERNOCH. *European energy politics after Ukraine: The road ahead*. Online. Energy Research & Social Science, 2022, vol. 91. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102757>.
- [6] KHALAF, A. *Challenges and Benefits of Integrating the Renewable Energy Technologies into the AC Power System Grid*. Online. American Journal of Engineering Research, 2017, no. 6, s. 95–100.
- [7] ANEKE, M. a M. WANG. *Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review*. Online. Applied Energy, 2016, vol. 179, s. 350–377. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097>.
- [8] MAZLOOMI, K. a C. GOMES. *Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges*. Online. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, vol. 16, no. 5, s. 3024–3033. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>.
- [9] KOVAČ, A., M. PARANOS a D. MARCIUŠ. *Hydrogen in energy transition: A review*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, vol. 46, no. 16, s. 10016–10035. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.11.256>.
- [10] SOCHOR, J. *ORLEN Unipetrol otevřel plnicí stanici na pražském Barrandově*. Online. Česká Vodíková Technologická Platforma. 13.3.2023. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/o-vodiku/aktuality/novinky/orlen-unipetrol-otevrel-plnici-stanici-na-prazskem-barrandove>. [Citováno 2023-03-24].
- [11] STEHLÍK, K., M. TKÁČ a K. BOUZEK. *Recent advances in hydrogen technologies in the Czech Republic*. Online. International Journal of Hydrogen

- Energy, 2019, s. 19055–19060. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.191>.
- [12] SMIL, V. *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*. MIT Press, 2004.
- [13] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Global Hydrogen Review 2022*. Online. 2022. Dostupné z: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c5bc75b1-9e4d-460d-9056-6e8e626a11c4/GlobalHydrogenReview2022.pdf>. [Citováno 2023-03-24].
- [14] PHILIBERT, C. *Producing ammonia and fertilizers: new opportunities from renewables*. Online. 2017.
- [15] CARMO, M., D. L. FRITZ, J. MERGEL a D. STOLTEN. *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, vol. 38, no. 12, s. 4901–4934. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- [16] GRIGORIEV, S. A., V. N. GATEEV, D. G. BESSARABOV a P. MILLET. *Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, vol. 45, no. 49, s. 26036–26058. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>.
- [17] JOHNSON MATTHEY. *Platinum Group Metals: Price Charts*. Online. Dostupné z: <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management>. [Citováno 2023-03-23].
- [18] MINKE, C., M. SUERMANN, B. BENSMANN a R. HANKE-RAUSCHENBACH. *Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis?*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, vol. 46, no. 46, s. 23581–23590. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.174>.
- [19] HRBEK, T. *Studium vlivu morfologie tenkovrstvého katalyzátoru na účinnost elektrolyzéry vody s protonově vodivou membránou*. Online. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, 2019. Dostupné z: <https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/108168/130257691.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [20] HARRISON, K.W., R. REMICK, G. D. MARTIN a A. HOSKIN. *Hydrogen Production: Fundamentals and Case Study Summaries*. Online, preprint. 2010.
- [21] WANG, S., A. LU a C. J. ZHONG. *Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts*. Online. Nano Convergence, 2021, vol. 8, no. 1. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.
- [22] HRBEK, T., P. KÚŠ, Y. KOSTO, M. G. RODRÍGUEZ a I. MATOLÍNOVÁ. *Magnetron-sputtered thin-film catalyst with low-Ir-Ru content for water*

- electrolysis: Long-term stability and degradation analysis*. Online. Journal of Power Sources, 2023, vol. 556. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232375>.
- [23] HRBEK, T., P. KÚŠ, T. KOŠUTOVÁ, K. VELTRUSKÁ, T. N. DINHOVÁ, M. DOPITA, V. MATOLÍN a I. MATOLÍNOVÁ. *Sputtered Ir–Ru based catalysts for oxygen evolution reaction: Study of iridium effect on stability*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, vol. 47, no. 49, s. 21033–21043. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.224>.
- [24] HRBEK, T. *Investigation of Ir(Ox)-Ru(Oy) thin-film catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers*. Online. Diplomová práce. Univerzita Karlova, 2021. Dostupné z: <https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/127819/120388617.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [25] SHIVA KUMAR, S. a V. HIMABINDU. *Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review*. Online. Materials Science for Energy Technologies, 2019, vol. 2, no. 3, s. 442–454. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- [26] GUDMUNDSSON, J. T. *Physics and technology of magnetron sputtering discharges*. Online. Plasma Sources Science and Technology, 2020, vol. 29, no. 11. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abb7bd>.
- [27] HRBEK, T., P. KÚŠ, Y. YAKOVLEV, J. NOVÁKOVÁ, Y. LOBKO, I. KHALAKHAN, V. MATOLÍN a I. MATOLÍNOVÁ. *Sputter-etching treatment of proton-exchange membranes: Completely dry thin-film approach to low-loading catalyst-coated membranes for water electrolysis*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, vol. 45, no. 41, s. 20776–20786. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.245>.
- [28] KUBÍNEK, R. *Elektrina a magnetismus*. Online. 1. vyd. Univerzita Palackého, 2012. Dostupné z: [http://mofy.upol.cz/vystupy/02\\_texty/modul\\_emgu.pdf](http://mofy.upol.cz/vystupy/02_texty/modul_emgu.pdf). [Citováno 2023-03-23]
- [29] BAPTISTA, A., F. J. G. SILVA, J. PORTEIRO, J. L. MÍGUEZ, G. PINTO a L. FERNANDES. *On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications*. Online. Procedia Manufacturing, 2018, s. 746–757. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.10.125>.
- [30] DAVIDSE, P. D. a L. I. MAISSEL. *Dielectric thin films through RF sputtering*. Online. Journal of Applied Physics, 1966, vol. 37, no. 2, s. 574–579. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1708218>.
- [31] BRÄUER, G., B. SZYSZKA, M. VERGÖHL a R. BANDORF. *Magnetron sputtering - Milestones of 30 years*. Online. Vacuum, 2010, s. 1354–1359. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.014>.

- [32] GOLDSTEIN, J. I., D. E. NEWBURY, J. R. MICHAEL, N. W. M. RITCHIE, J. H. J. SCOTT a D. C. JOY. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Springer, 2017.
- [33] EATON, P. a P. WEST. *Atomic Force Microscopy*. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [34] MIKULČÁK, J., B. KLIMEŠ, J. ŠIROKÝ, V. ŠŮLA a F. ZEMÁNEK. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. 1. vyd. SPN, 1989.
- [35] CARDINAUD, C., M.-C. PEIGNON a P.-Y. TESSIER. *Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro-and nano-technologies*. Online. Applied Surface Science, 2000, vol. 164, no. 1-4, s. 72-83. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00328-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00328-7).
- [36] YAKOVLEV, Y. V., J. NOVÁKOVÁ, P. KÚŠ, T. N. DINHOVÁ, I. MATOLÍNOVÁ a V. MATOLÍN. *Highly developed nanostructuring of polymer-electrolyte membrane supported catalysts for hydrogen fuel cell application*. Online. Journal of Power Sources, 2019, vol. 439. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227084>.
- [37] FENG, Q., X. Z. YUAN, G. LIU, B. WEI, Z. ZHANG, H. LI a H. WANG. *A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies*. Online. Journal of Power Sources, 2017, vol. 366, s. 33–55. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.006>.
- [38] MAIER, M., K. SMITH, J. DODWELL, G. HINDS, P. R. SHEARING a D. J. L. BRETT. *Mass transport in PEM water electrolyzers: A review*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, vol. 47, no. 1, s. 30–56. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.013>.
- [39] FRENSCH, S. H., F. FOU DA-ONANA, G. SERRE, D. THOBY, S. S. ARAYA a S. K. KÆR. *Influence of the operation mode on PEM water electrolysis degradation*. Online. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, vol. 44, s. 29889–29898. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.169>.
- [40] TOUHAMI, S., L. DUBAU, J. MAINKA, J. DILLET, M. CHATENET a O. LOTTIN. *Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy*. Online. Journal of Power Sources, 2021, vol. 481. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228908>.
- [41] RAKOUSKY, C., U. REIMER, K. WIPPERMANN, M. CARMO, W. LUEKE a D. STOLTEN. *An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis*. Online. Journal of Power Sources, 2016, vol. 326, s. 120–128. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.082>.

# Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Schéma elektrolyzérů s protonově vodivou membránou. ....	4
Obrázek 3.1: Schématický náčrt magnetronového naprašování. ....	8
Obrázek 3.2: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu a interakcí elektronů se zkoumaným vzorkem. ....	9
Obrázek 3.3: Schéma měření tloušťky naprašované vrstvy pomocí kapkové metody. .	11
Obrázek 3.4: Schéma zapojení elektrolyzérů a ostatních prvků. ....	12
Obrázek 4.1: Schématický náčrt principu přípravy leptané membrány. ....	14
Obrázek 4.2: Schéma celého elektrolyzérů se všemi komponentami. ....	16
Obrázek 4.3: Snímky <i>nGDL</i> a <i>GDE</i> z SEM. ....	18
Obrázek 4.4: Graf intenzity EDX signálu v závislosti na energii fotonů. ....	19
Obrázek 4.5: IV křivky s nejvyšší výkonností pro <i>MEA GDE</i> a <i>MEA 0 nm</i> . ....	20
Obrázek 4.6: Snímky membrány s naprašovanou platinou v <i>MEA 224 nm</i> a v <i>MEA 224 nm nelept.</i> v SEM. ....	21
Obrázek 4.7: IV křivky maximálních výkonností pro <i>MEA GDE</i> , <i>MEA 224 nm</i> a <i>MEA 224 nm nelept.</i> ....	21
Obrázek 4.8: Stabilita <i>MEA GDE</i> , <i>MEA 224 nm</i> a <i>MEA 224 nm nelept.</i> ....	22
Obrázek 4.9: IV křivky maximálních výkonností pro <i>MEA 56 nm</i> a <i>MEA 56 nm nelept.</i> ....	22
Obrázek 4.10: Stabilita <i>MEA 56 nm</i> a <i>MEA 56 nm nelept.</i> od nejvyšší výkonnosti. .	23
Obrázek 4.11: IV křivky maximálních výkonností pro <i>MEA 112 nm</i> , <i>MEA 224 nm</i> a <i>MEA GDE</i> . ....	24
Obrázek 4.12: Stabilita <i>MEA 112 nm</i> a <i>MEA GDE</i> od nejvyšší výkonnosti. ....	24
Obrázek 4.13: Pokles proudové hustoty v <i>MEA 112 nm</i> v čase pro různá přivedená napětí. ....	25
Obrázek 4.14: Srovnání IV křivek <i>MEA 112 nm</i> a <i>MEA 112 nm verze 2</i> v prvních dvou cyklech druhého dne měření. ....	26
Obrázek 4.15: Snímky poprášených membrán <i>MEA 112 nm</i> , <i>MEA 56 nm</i> , <i>MEA 14 nm</i> , <i>MEA 7 nm</i> , <i>MEA 3,5 nm</i> a <i>MEA 0 nm</i> . ....	27
Obrázek 4.16: Maximální výkonnost <i>MEA 28 nm</i> , <i>MEA 14 nm</i> , <i>MEA 7 nm</i> , <i>MEA 3,5 nm</i> a <i>MEA 1,7 nm</i> . ....	28
Obrázek 4.17: Proložení maximální výkonnosti <i>MEA 14 nm</i> přímkou a extrapolace IV křivky pro odstranění problému s přesunem látek. ....	29
Obrázek 4.18: Závislost maximální výkonnosti na výšce naprašované vrstvy platiny pro různá napětí. ....	30
Obrázek 4.19: Relativní hodnota výkonnosti vztažená k cyklu s nejvyšší absolutní výkonností při napětí 2 V. ....	31
Obrázek 4.20: Hodnoty ohmického odporu v závislosti na tloušťce naprašované platiny. ....	32
Obrázek 4.21: Specifické proudy pro jednotlivé MEA, vždy pro křivku s nejvyšší výkonností. ....	32

# Seznam použitých zkratek

PEM-WE	<i>proton exchange membrane water electrolyser</i>	elektrolyzér vody s protonově vodivou membránou
KFPP	<i>Department of Surface and Plasma Science</i>	Katedra povrchů a plazmatu
OER	<i>oxygen evolution reaction</i>	reakce vzniku kyslíku
HER	<i>hydrogen evolution reaction</i>	reakce vzniku vodíku
PEM	<i>proton exchange membrane</i>	protonově vodivá membrána
MEA	<i>membrane electrode assembly</i>	membránové elektrodové uspořádání
GDE	<i>gas diffusion electrode</i>	plyn propouštějící elektroda
GDL	<i>gas diffusion layer</i>	plyn propouštějící vrstva
PVD	<i>physical vapour deposition</i>	fyzikální depozice z plynné fáze
DC	<i>direct current</i>	stejnoseměrný proud
RF	<i>radio frequency</i>	radiová frekvence
SEM	<i>scanning electron microscope</i>	skenovací elektronový mikroskop
EDX	<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>	energieově disperzní rentgenová spektroskopie
AFM	<i>atomic forces microscope</i>	mikroskop atomárních sil
PEIS	<i>potential electrochemical impedance spectroscopy</i>	potenciostatická elektrochemická impedanční spektroskopie
OCV	<i>open circuit voltage</i>	měření napětí naprázdno