

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
Ústav elektrotechnologie

**Ing. Vítězslav Novák**

**VÝZKUM POKROČILÝCH ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ  
STUDY OF ADVANCED ELECTRODE MATERIALS**

ZKRÁCENÁ VERZE PHD THESIS

Obor: Elektrotechnická a elektronická technologie

Školitel: Doc. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

Oponenti: Prof. RNDr. Jan Vřešťál, DrSc.  
Prof. RNDr. Oldřich Fischer, DrSc.

Datum obhajoby: 28. 2. 2002

**KLÍČOVÁ SLOVA:**

Palivový článek, katalýza, interkalace, bifunkční elektroda, cyklická voltametrie, konvoluce

**KEYWORDS:**

Fuel cell, catalysis, intercalation, bifunctional electrode, cyclic voltametry, convolution technique

Práce je uložena na Ústavu elektrotechnologie FEKT VUT v Brně, Údolní 53

© Vítězslav Novák, 2002

ISBN 80-214-2105-3

ISSN 1213-4198

# OBSAH

1	BIFUNKČNÍ ELEKTRODA PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY.....	5
1.1	Elektrokatalyzátory.....	6
1.2	Interkalace.....	8
1.2.1	<i>Host</i> .....	8
1.2.2	<i>Hostitel</i> .....	9
2	METODY SLEDOVÁNÍ ELEKTROCHEMICKÝCH POCHODŮ V PROUDOVÝCH ZDROJÍCH.....	11
2.1	Obecný přehled.....	11
2.2	Stacionární metody.....	11
2.3	Nestacionární metody.....	12
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	16
5.1	Příprava vzorků.....	16
5.2	Katalytická aktivita.....	16
3.2.1	<i>Teorie</i> .....	16
3.2.2	<i>Výsledky</i> .....	17
5.3	Voltametrie.....	18
3.3.1	<i>Měření voltametrických křivek</i> .....	18
3.3.2	<i>Zpracování nejpomalejších průběhů</i> .....	18
3.3.3	<i>Konvoluční analýza naměřených dat</i> .....	21
3.3.4	<i>Interkalační vlastnosti</i> .....	22
4	ZÁVĚRY .....	23
5	LITERATURA .....	25
6	CURRICULUM VITAE .....	27



# 1 BIFUNKČNÍ ELEKTRODA PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY

Jedním z moderních elektrochemických zdrojů proudu jsou palivové články. Na rozdíl od většiny ostatních systémů nevstupují elektrody do proudotvorné reakce, ale slouží pouze jako katalyzátory této reakce.

V současné době je známa již poměrně velká řada typů palivových článků, které můžeme rozdělit podle několika kritérií:

- a) podle složení a skupenství reagujících materiálů
  - s plyným palivem a plyným oxidovadlem ( $H_2+O_2$ ,  $H_2+Cl_2$ ,  $CO+O_2$ )
  - s kapalným palivem a plyným oxidovadlem ( $CH_3OH+O_2$ ,  $N_2H_2+O_2$ )
  - s kapalným palivem a kapalným oxidovadlem ( $CH_3OH+H_2O_2$ )
  - s pevným palivem a plyným oxidovadlem ( $Zn+O_2$ ,  $C+O_2$ )
  - s pevným palivem a kapalným oxidovadlem ( $Zn+CrO_3$ )
  - s pevným palivem a pevným oxidovadlem ( $Zn+MnO_2$ )
- b) podle složení a skupenství elektrolytu
  - s vodným roztokem kyseliny ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ )
  - s vodným roztokem hydroxidu (KOH, NaOH)
  - s roztaveným alkalickým elektrolytem ( $K_2CO_3+LiCO_3+Na_2CO_3$ )
  - s kyselým elektrolytem v pevné fázi (iontoměničové membrány)
  - s alkalickým elektrolytem v pevné fázi ( $ZrO_2+Y_2O_3$ )
- c) podle pracovní teploty
  - nízkoteplotní (do  $200\text{ }^\circ\text{C}$ )
  - středněteplotní ( $200\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ )
  - vysokoteplotní (více než  $600\text{ }^\circ\text{C}$ )
- d) podle pracovního tlaku
  - nízkotlaké (do  $0,5\text{MPa}$ )
  - střednětlaké ( $0,5\text{--}1\text{MPa}$ )
  - vysokotlaké (více než  $1\text{MPa}$ )

Z této široké škály typů palivových článků se jako perspektivní, především z hlediska praktického využití, jeví palivové články typu:

- $O_2 - H_2$  alkalický AFC
- s kyselým elektrolytem v pevné fázi (membránové palivové články)

Také z těchto důvodů se v této práci budeme zabývat téměř výhradně palivovým článkem AFC, a to hlavně jeho kyslíkovou elektrodou (katodou) na bázi uhlíku s katalyzátorem  $MnO_2$ .

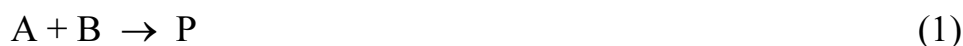
Poměrně velkou nevýhodou palivového článku je jeho pomalá reakce na změnu zátěže. To znamená, že palivový článek není schopen dostatečně rychlé odezvy na změnu proudových nároků (dodat více proudu, než kolik dovoluje použitý katalyzátor). Tím by se jeho praktické uplatnění zúžilo pouze na aplikace, které předpokládají konstantní proudový odběr. Tento nedostatek se v současné době

v praxi odstraňuje použitím paralelně řazeného velkého elektrochemického kondenzátoru nebo akumulátoru. Již na první pohled jsou zřejmé jisté nedostatky tohoto řešení. Jako druhá možnost pro odstranění tohoto nedostatku se jeví možnost použití bifunkční elektrody [1]. Taková elektroda pak v ustáleném režimu pracuje jako klasická katalytická elektroda. Při přetížení, kdy již pouhá katalytická přeměna nedostačuje, dochází k interkalaci vodíkových iontů  $H^+$  do struktury kyslíkové elektrody. To znamená, že elektroda pracuje jako interkalační elektroda sekundárního článku. Po návratu elektrody do stavu menšího zatížení dochází k její zpětné regeneraci chemickou cestou nadbytkem  $O_2$ . Tento princip zmiňuje ve své práci již Zóltowski [2].

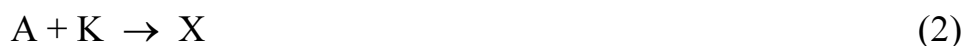
V současném provedení kyslíko-vodíkových článků se téměř výhradně používají katalyzátory na bázi uhlíku s malou příměsí kovů skupiny platiny. Tyto elektrody však nejsou schopny pracovat v bifunkčním režimu. Jedním z materiálů, který je schopen jak katalytické tak interkalační funkce, je hmota na bázi  $MnO_2$ . Vzhledem k jeho nízké ceně je možné jej do elektrod přidávat v mnohem větším množství. Tím se kompenzuje jeho poněkud menší katalytická účinnost a zároveň se umožní jeho funkce jako interkalačního materiálu.

## 1.1 ELEKTROKATALYZÁTORY

Katalyzátor je látka, která může reakci vyvolat, měnit její rychlost a vést ji určitou cestou, ale není třeba ho uvádět ve výsledné formulaci chemické přeměny. V případě, že nekatalyzovanou rovnicí můžeme zapsat ve tvaru



pak katalyzovanou můžeme rozdělit na dvě dílčí reakce, jejichž součtem dostaneme rovnici původní

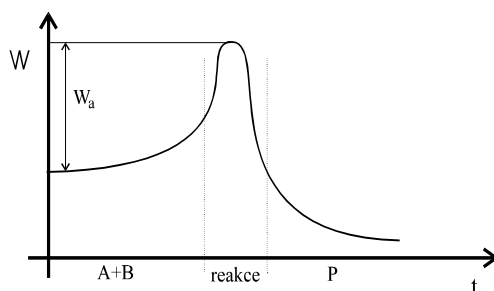


a

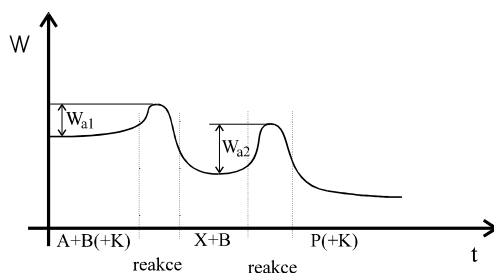


Z rovnic je vidět, že nejprve reaguje jedna z přítomných látek s katalyzátorem za vzniku labilního meziprojektu X. Ten pak reaguje s další výchozí látkou za vzniku výsledného produktu a regenerace katalyzátoru. Zvýšení rychlosti katalyzované reakce je dáno tím, že aktivační energie obou dílčích reakcí je podstatně nižší než aktivační energie reakce nekatalyzované (viz. Obr. 1a, b).

a)

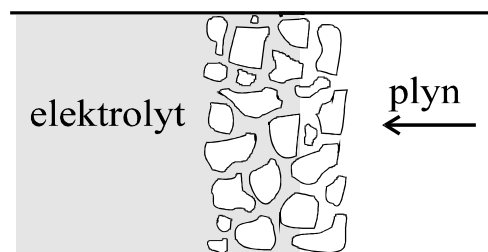


b)



**Obr. 1.** Schématické znázornění energetického průběhu nekatalyzované (a) a katalyzované (b) reakce

V případě, že jsou reagující látky a katalyzátor ve stejné fázi, mluvíme o katalýze homogenní. Pokud jsou reagující látky v jiné fázi než katalyzátor, jedná se o heterogenní katalýzu. To je i případ elektrod palivových článků, kde zpravidla dochází ke kontaktu tří fází: plynného paliva či oksylichovadla, kapalného elektrolytu a katalyzátoru v pevné fázi. Aby byl tento kontakt možný, musí mít elektroda porézní strukturu, kde je část pórů vyplněna elektrolytem a část plynem. Pak mluvíme o porézní elektrodě (viz. Obr. 2.).



**Obr. 2.** Schématický řez porézní elektrodou

Vlastní katalytická reakce pak neprobíhá na celém povrchu katalyzátoru, ale pouze na jeho aktivních centrech (hrany, rohy, dislokace), z čehož vyplývá snaha o co největší rozrušení homogenity katalyzátoru. Celý elektrodový děj můžeme rozdělit do několika dílčích částí:

- difúze výchozích látek k povrchu
- adsorpce výchozích látek na povrchu
- chemická reakce na povrchu
- desorpce konečných látek z povrchu
- difúze konečných látek od povrchu

Řídícím dějem určujícím výslednou rychlost reakce pak bývá nejpomalejší děj. Protože je difúze v tomto případě rychlá, řídícím dějem je vlastní reakce na pevném katalyzátoru. V menší míře je třeba také počítat s vlivem roztoku elektrolytu. Rychlost reakce dále ovlivňuje rozdíl potenciálu mezi elektrodou a roztokem a zvláště pak vlastnosti povrchu elektrody.

Z toho pak vyplývají požadavky na katalytické hmoty:

- *stabilita* - tzn. aby se vlastnosti katalyzátorů neměnily s časem, z čehož pak vyplývá životnost elektrody
- *elektrokatalytická aktivita* - schopnost katalyzátoru přeměnit co největší množství reaktantů, s čímž souvisí maximálně odejíratelný proud
- *elektrická vodivost*
- *bezpečnost pro okolí* - nerozpustnost, neovlivňování jiných dějů, zabránění migrace atomů

## 1.2 INTERKALACE

Pojmem látka interkalačního typu rozumíme látku vzniklou uložením hosta do strukturní jednotky hostitelské látky. Hostem mohou být atomy, ionty či molekuly dostatečně malých rozměrů a musí existovat jako individuální částice. Soudržnost těchto částic nesmí být příliš velká, případně musí být snadno vykompenzovatelná energetickým ziskem spojeným s vlastní interkalací. Naproti tomu hostitel musí obsahovat dostatečně velké, volné a navzájem komunikující prostory ve struktuře. Vzhledem k tomu, že interkalaci lze provádět elektrochemicky, je podstatou řady technicky velmi významných baterií a dalších chemických zdrojů proudu (např. lithium-iontové baterie).

### 1.2.1 Host

Hostem mohou být látky kapalné, plynné nebo snadno rozpustné na pravé roztoky. V případě elektrochemické interkalace to pak jsou ionty jednoho znaménka provázené nosiči náboje v elektrickém systému hostitele, které pocházejí z roztoku vhodné soli, obklopujícího hostitele. Je zřejmé, že se fyzikální stav částic hosta v interkalační sloučenině výrazně liší od jeho stavu v čisté podobě. Opět můžeme



uvést příklad lithium-iontové baterie. Zde se využívá skutečnosti, že lithium zabudované ve struktuře grafitu není tak reaktivní jako čisté lithium, a tudíž jsou baterie bezpečné.

Podle druhu interkalace hosta a hostitele můžeme rozlišovat tyto typy hostů:

- a) donory elektronů - v mřížce hostitele jsou ionizovány na kladné ionty a elektrony odevzdávají valenčnímu pásu hostitele
- b) akceptory elektronů - hostiteli odnímají elektrony z valenčního pásu, čímž vznikají záporné ionty a díry ve struktuře hostitele
- c) elektroneutrální látky - způsobují pouze slabé interakce typu polarizace
- d) vodíkové atomy - zvláštní případ donoru elektronů. Vodík odevzdá elektron vodivostnímu pásu hostitele, ale sám se naváže na záporné (zpravidla kyslíkové) ionty chemickou vazbou.

např.:



vodíkový iont se pak pohybuje v mřížce hostitele přeskokem z jednoho atomu kyslíku na druhý:



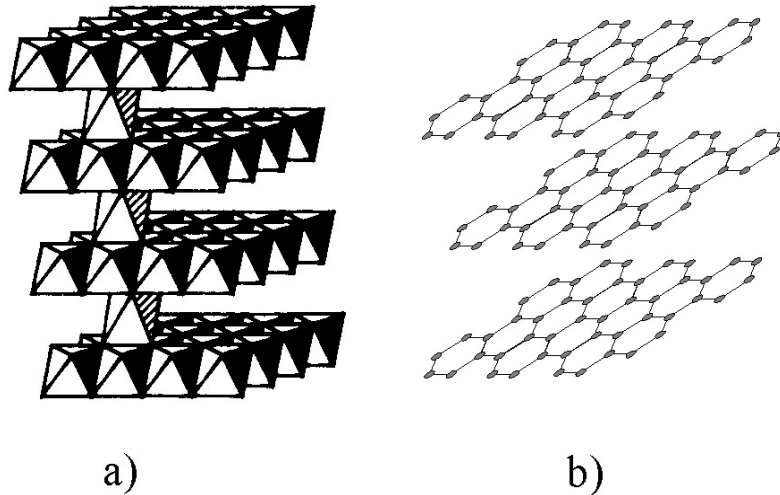
Z hlediska elektrochemie jsou nejvýznačnější látky donorového typu a vodíkové atomy. Právě interkalaci vodíkových atomů do struktury hostitele využívá studovaná bifunkční elektroda nebo zčásti také Leclanchéovy články.

### 1.2.2 Hostitel

Vzhledem k podmínce existence volných prostorů ve struktuře hostitelské látky můžeme vhodné struktury rozdělit podle charakteru krystalové mřížky:

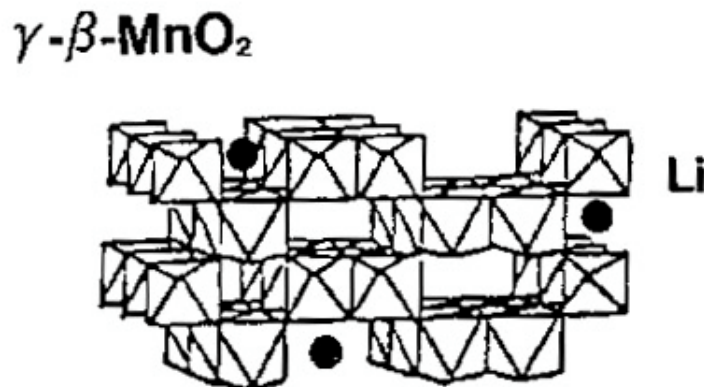
- a) molekulové krystaly
- b) lineární mřížka
- c) dvourozměrná mřížka
- d) třírozměrná mřížka

Z hlediska elektrochemie mají větší význam pouze hostitelské látky s dostatečnou elektronickou vodivostí. Proto můžeme zcela vyloučit látky první skupiny. Mezi nejvýznačnější naopak patří látky s dvourozměrnou vrstevnatou strukturou. Typickým příkladem této skupiny je grafit nebo  $\text{LiCoO}_2$ , který se využívá jako katodový materiál v lithium iontových bateriích. Schematické znázornění těchto struktur ukazuje obr. 3.



**Obr. 3.** Příklady vrstevnatých struktur a)  $\text{LiCoO}_2$  b) grafit

Další technicky významný systém je oxid mangančitý  $\text{MnO}_2$ , který se vyznačuje třírozměrnou mřížkou s lineárními tunely dvou typů viz obr. 4. Tato struktura je tvořena oktaedry  $\text{MnO}_6$ , které jsou vzhledem ke krystalografickým osám natočeny a jejich stěny leží v rovinách (010) a (100). Každý atom kyslíku pak náleží třem sousedním atomům Mn v souladu se vzorcem  $\text{MnO}_2$ . Ve struktuře pak pozorovat střídající se sloupce obsazené oktaedry a prázdné tunely o rozměrech 1x1 a 2x1 oktaedru.  $\text{MnO}_2$  snadno do své struktury přijímá atomy vodíku sodíku a lithia a proto se využívá v elektrochemických zdrojích proudu. Nejinak tomu je i v případě bifunkční elektrody, kdy využíváme interkalaci iontů vodíku do struktury kladné elektrody palivového článku.



**Obr. 4.** Struktura  $\beta, \gamma - \text{MnO}_2$

## 2 METODY SLEDOVÁNÍ ELEKTROCHEMICKÝCH POCHODŮ V PROUDOVÝCH ZDROJÍCH

### 2.1 OBECNÝ PŘEHLED

Každý elektrochemický systém má dvě elektrody, v nichž se elektronicky vodivý vnější obvod stýká s iontově vodivým elektrolytem za vzniku elektrodových potenciálů a s chemickými změnami systému spojeným elektrickým proudem. Z praktických důvodů pak často studujeme pochody na jediné elektrodě čili poločlánku. Tehdy nás nezajímají pochody na protielektrodě sloužící jen jako přívod proudu do elektrolytu a sledujeme vztah mezi celkovým protékajícím proudem a spádem napětí mezi studovanou čili měřenou nebo pracovní elektrodou a napětím v elektrolytu bezprostředně u povrchu této elektrody. Toto napětí se v elektrochemii označuje názvem potenciál.

Elektrochemický systém tak můžeme považovat za jednobran (dvojpol) či dvojbran (čtyřpol).

Teorie lineárních obvodů v elektrotechnice je dnes dokonale propracována. V podstatě umožňuje popsat chování jednobranu i dvojbranu pomocí jeho přenosové funkce při libovolném časovém průběhu vstupní veličiny. Pro popis elektrochemických pochodů však tato teorie nepostačuje. Jakýkoli průchod proudu je totiž spojen se změnou chemického složení systému, a to vratnou nebo nevratnou. Tomu je třeba uzpůsobit metodu studia i interpretaci výsledků.

Podle časového průběhu rozlišujeme metody stacionární a nestacionární.

### 2.2 STACIONÁRNÍ METODY

Při stacionárních metodách hledíme po každé změně vstupních podmínek dosáhnout nového ustáleného či stacionárního stavu, při němž se ustaví takové podmínky, že parametry systému se v průběhu pokusu už dále nemění. To je podmíněno trvalým přívodem čerstvých chemikálií a trvalým odvodem reakčních produktů, což zaručíme mícháním, dostatečným objemem kapalného elektrolytu a jeho čerpáním do systému a v případě palivových článků stálým přívodem paliva, například pracovních plynů.

Elektrokatalyzátory pro palivové články proto studujeme často tak, že v modelovém článku umístěnou elektrodu po dostatečně dlouhou dobu napájíme jednak plynem, jednak stálým elektrickým proudem a sledujeme ustálenou hodnotu potenciálu elektrody (nebo naopak). Získáme tak:

- voltampérovou charakteristiku elektrody nebo celého článku
- výkonovou charakteristiku (jako plochu obdélníku do voltampérové charakteristiky vepsaného)
- údaje o životnosti systému

## 2.3 NESTACIONÁRNÍ METODY

Nestacionární měřicí metody studují odezvu systému v čase na změnu vstupní veličiny. Jsou vždy spojeny se změnou množství látek na elektrodách a mohou tak sloužit k určení jejich množství a rychlosti tvorby či zániku. Například, každé vybíjení či nabíjení primárního nebo sekundárního článku je takovým nestacionárním procesem. Většina nestacionárních pochodů a měření je proto omezena nebo ukončena tak velkou změnou složení systému jako je vyčerpání výchozích látek nebo znemožnění dalšího průběhu nahromaděným produktem. Z tohoto hlediska je třeba rozlišit v zásadě dva případy:

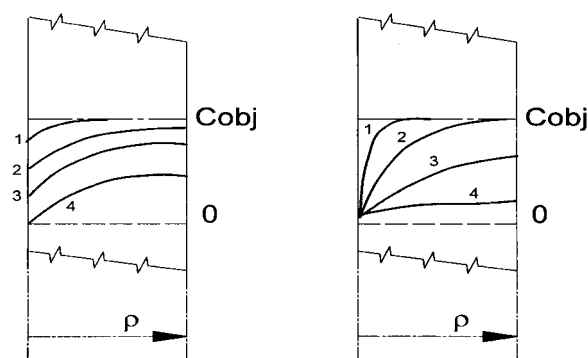
- elektroaktivní látky jsou přítomny jako samostatná chemická individua tvořící samostatnou fázi a průchodem proudu se mění makroskopické množství této fáze (vylučování kovů, tvorba povrchových oxidů a pod.).
- elektroaktivní látky jsou rozpuštěny v celém objemu systému, a to buď v elektrolytu nebo v elektrodovém materiálu a od fázového rozhraní elektroda = elektrolyt se do příslušné fáze šíří koncentrační změny zpravidla difúzí nebo konvekcí (například interkalační elektrodové reakce).

V prvním případě je proces ukončen po spotřebování nebo vzniku veškerého možného látkového množství, a tedy prošlého náboje. Pro jeho stanovení existují v zásadě dvě metody. Při *galvanostatické metodě* do systému přivádíme stálý proud, ukončení procesu zjišťujeme jako nápadnou, téměř skokovou změnu potenciálu a náboj určujeme jako součin  $i \cdot t$  z potřebné doby. Po jejím uplynutí jsou všechny reagující látky zpravidla spotřebovány.

*Metoda potenciostatická* se zpravidla provozuje pomocí *potenciostatu* schopného nezávisle na protékajícím proudu udržovat zvolený potenciál a registrovat prošlý proud; spotřebovaný náboj potom určujeme jeho integrací. Zpravidla se užívá vložení stálého nebo lineárně rostoucího potenciálu (jako nabíjení stálým a lineárně rostoucím napětím) nebo proudu a jejich skládání do složitějších stupňovitých, cyklických a jiných průběhů dle povahy systému. Například lze z rozdílu mezi napětím (potenciálem) a potřebným nábojem pro nabíjení a vybíjení určovat nábojovou a energetickou účinnost nebo vratnost sekundárního článku. Také pro určení množství elektrokatalyzátoru na pracovních elektrodách je tato metoda vhodná.

V druhém případě, zejména pokud je systém nehybný, se koncentrační změny šíří do prostoru difúzí. V případě proudových zdrojů jsou typickým představitelem interkalační elektrodové procesy, kdy elektrochemickou reakcí vznikající částice difundují do celého objemu elektrodového materiálu.

Také v tomto případě lze použít potenciostatické (skokové, lineární a trojúhelníkové) metody i metody galvanostatické. Při řízeném, zpravidla konstantním proudu, je dle 1. Fickova zákona konstantní koncentrační gradient a mění se povrchová koncentrace až do vyčerpání nebo plného nasycení, zatímco při řízeném konstantním potenciálu je konstantní povrchová koncentrace a gradient (a tím i proudová hustota) klesají (viz obr. 5).



**Obr. 5.** *Idealizovaný průběh koncentrace aktivní látky při stálém proudu (vlevo) a stálém potenciálu (vpravo). Číslo křivek označují časovou posloupnost. Vodorovná osa značí prostorovou souřadnici ve směru kolmém na rozhraní elektroda - elektrolyt;  $\rho$  označuje tloušťku materiálu.*

Při skokové potenciostatické metodě vložíme v čase  $t = 0$  na elektrody potenciál  $E$  odlišný od potenciálu rovnovážného. Této hodnotě odpovídají nové koncentrace oxidované  $C_o$  a redukované  $C_r$  složky odlišné od koncentrací objemových  $C^*$ .

Takovým způsobem v bezprostřední blízkosti elektrodového povrchu vzniká skok koncentrací  $\Delta C$  a teoreticky nekonečný gradient koncentrace  $dC/dx$ , který se postupně rozplývá. Proud tekoucí elektrodou se proto rovná

$$i = nF \cdot \frac{\Delta C \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (6)$$

což se nazývá Cottrellova rovnice.

Všimněme si, že počáteční proud nabývá nekonečně velké hodnoty. To samozřejmě není realizovatelné žádným technickým prostředkem, a proto není skok koncentrací nikdy nekonečně rychlý a okrajové podmínky pro získání Cottrellovy rovnice vlastně nejsou splnitelné. Proud podle této rovnice nezávisí explicitně na potenciálu, nýbrž jen na velikosti skoku koncentrace. Kromě toho, v době dostatečně vzdálené od okamžiku dosažení konečného potenciálu průběh proudu téměř není závislý na průběhu potenciálu z počáteční hodnoty na konečnou. Toho se s úspěchem využívá při automatizaci měření.

Jednou z nejpoužívanějších elektrochemických metod je voltametrie, při které se na měřenou elektrodu vkládá potenciál rostoucí lineárně v čase. Může růst pouze monotónně nebo jeho průběh může být trojúhelníkový. V tom případě pak může být konečná hodnota potenciálu jiná než hodnota výchozí, anebo může být trojúhelníkový průběh periodický. Pak hovoříme o cyklické voltametii. Voltametii vyznačující se jen jednou monotónně se měnící sekcí přísluší název voltametrie lineární.

Okrajová podmínka pro řešení příslušných difusních dějů je poměrně složitá a rozdílná při pochodech vratných a nevratných. Obtížnost spočívá v tom, že difusní

proces probíhá nezávisle pro oxidovanou a redukovanou složku, ale lineárně závislý je potenciál určující poměr povrchových koncentrací podle Nernstovy nebo Butlerovy rovnice [např. 3] a tím jsou povrchové koncentrace obou složek svázány navzájem s potenciálem. Analytické řešení neexistuje a je třeba použít metody numerické matematiky.

Proudová odezva u jednosměrné voltametrie má tvar "píku", jehož výška je úměrná odmocnině ze strmosti  $v^{1/2}$  podle rovnice

$$i_p = 0,4463 \cdot nF \cdot C\sqrt{D} \cdot \sqrt{\frac{nF}{RT}} \cdot \sqrt{v} \quad (7)$$

a jehož poloha  $E_p$  je u rovnovážných procesů o  $28,5/n$  mV posunuta od rovnovážného potenciálu, zatímco u irreversibilních procesů se s rychlostí  $v^{1/2}$  zvolna posouvá :

$$E_p = E_o \pm \left[ 0,780 + \ln\left(\frac{\sqrt{D}}{k^\circ}\right) + \ln\left(\sqrt{\frac{\alpha \cdot nF \cdot v}{RT}}\right) \right] \quad (8)$$

Čelní část irreversibilního píku z počátku sleduje polarizační křivku Nernstovskou nebo Butlerovskou, zatímco týlový sestup se asymptoticky přimyká k průběhu Cotellovskému tím více, čím je růst potenciálu rychlejší.

Kvantitativní interpretace voltametrických vln je dosti obtížná. Nejlepší cestou je konvoluční analýza, která umožní přepočítat voltametrickou vlnu na závislost poměru koncentrací elektroaktivních složek na povrchu. Platí totiž (za předpokladu, že reakce není komplikována následnými procesy), že povrchové koncentrace lze získat výpočtem podle vzorce

$$C_o(0, t) = C_o^* - \frac{1}{nF\sqrt{\pi D}} \cdot \int_0^t \frac{i(u)}{\sqrt{t-u}} \cdot du \quad (9)$$

nebo

$$C_o(0, t) = C_o^* - \frac{I(t)}{nF\sqrt{D}} \quad (10)$$

kde

$$I(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^t \frac{i(u)}{\sqrt{t-u}} \cdot du \quad (11)$$

Tento výraz nazýváme konvoluce nebo semiintegrál a lze ho také zapsat formou

$$I(t) = \frac{\delta^{-1/2} i(t)}{\delta t^{-1/2}} \quad (12)$$

Výraz "semiintegrál" pochází z toho, že opakováním téže operace na jejím výsledku obdržíme integrál výchozí funkce.

Po zavedení okrajové podmínky  $C_o(0,t)=0$  a jejím dosazením do rovnice (10) získáme

$$I_{MAX} = \frac{C_o^*}{nF\sqrt{D}} \quad (13)$$

Pak platí pro koncentraci oxidované formy

$$C_o(0, t) = \frac{I_{MAX} - I(t)}{nF\sqrt{D}}, \quad (14)$$

a pro koncentraci redukované formy

$$C_r(0, t) = \frac{I(t)}{nF\sqrt{D}} \quad (15)$$

Po dosazení rovnic (14 a 15) do Nerstovy rovnice získáme

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{I_{MAX} - I(t)}{I(t)}\right) \quad (16)$$

kde

$$E_{1/2} = E_o + \frac{RT}{2nF} \ln\left(\frac{D_r}{D_o}\right) \quad (17)$$

Tento vztah je formálně identický s rovnicí pro ustálený stav [4]. Jeho platnost je však omezena pouze pro případ dostatečně rychlého přenosu elektronů. Ve všech ostatních případech je nutné zavést koeficient přenosu náboje  $\alpha$ . Rovnice (16) pak nabývá tohoto tvaru

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{I_{MAX} - I(t)}{I(t)}\right) \quad (18)$$

Integrál ve výrazu (11) řešíme numericky. Výsledkem je křivka ukazující průběh koncentrace u povrchu elektrody v závislosti na čase nebo na potenciálu. Tato křivka by neměla záviset na strmosti změny potenciálu. Programové vybavení dnešních potenciostatů bývá vybaveno možností naměřené křivky zpracovávat touto metodou.

Přesto je voltametrie nejrozšířenější metodou pro studium nejrůznějších systémů. Při zkoumání nových procesů totiž semikvantitativní povaha nevadí a naopak, velmi výhodné je dobrá přehlednost výsledků zejména v poslední době, kdy máme k dispozici přístroje s automatickým nastavením citlivosti obvodů pro měření proudu.

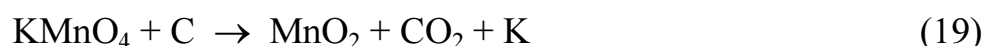
Kapacita dvojrůstvy se projevuje jako aditivní, na potenciálu málo závislá složka proudu, neboť platí  $i_c = C_d \cdot dE/dt$ . Proto je metoda velmi významná především pro studium adsorpčních procesů. Například, pokud v nějakém oboru potenciálů probíhá vratná adsorpce na povrchu, pak se tato adsorpce projevuje jako velký charakteristický pík, jehož výška je přímo úměrná rychlosti  $v$ . Právě to přispělo ke značné oblibě voltametrie.

Naopak, zbytkový odpor  $R_u$  působí značné, dodatečně téměř nekorigovatelné zkreslení výsledků. Důvod je nasnadě: Odpor v sérii s měřeným systémem totiž v okamžiku nárůstu proudu výrazně zpomalí růst potenciálu, a tudíž deformuje předpokládaný lineární vzestup potenciálu.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Při přípravě katalytických hmot pro kyslíkovou elektrodu palivového článku jsme využili vynikajících redukčních vlastností uhlíkových sazí CHEZACARB AS (Chemopetrol Litvínov), které mají velmi dobrou vodivost, objemovou hmotnost  $\approx 400 \text{ kg/m}^3$  a měrný povrch  $1000 - 1300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Na těchto sazích jsme redukovali manganistan draselný za vzniku  $\text{MnO}_2$  podle rovnice:



Množství reagujících látek jsme určovali tak, aby vlastní katalyzátor  $\text{MnO}_2$  tvořil 10% celkového molárního množství připravené hmoty.

1 mol C.....	12 g	na reakci se spotřebuje 1,2 g
0,1 mol $\text{KMnO}_4$ .....	15,8 g	

Na základě těchto předpokladů bylo připraveno pět elektrodových materiálů lišících se použitými příměsemi. V prvním případě šlo o  $\text{MnO}_x$  bez příměsí, ostatní jsme dopovali solemi dvojmocných kovů  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$

#### 3.2 KATALYTICKÁ AKTIVITA

##### 3.2.1 Teorie

Pro první zjišťování katalytických vlastností vzorků bylo využito měření rychlosti rozkladu peroxidu vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 10 mg čistého katalyzátoru (bez přídavku PTFE) a určení rychlostní konstanty této reakce, která je pak mírou katalytické aktivity vzorku. Rozklad peroxidu vodíku probíhá podle reakce:



Což je typická rovnice prvního řádu. Pro ty platí [např. 5], že reakční rychlost je za dané teploty úměrná koncentraci pouze jedné výchozí látky. Pak můžeme psát:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = kC_A = k(C_{0A} - x) \quad (21)$$

- kde  $C_{0A}$  – počáteční koncentrace složky A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )  
 $C_A$  – koncentrace složky A v čase t  
x – koncentrace produktu  
k – rychlostní konstanta



Řešením diferenciální rovnice

$$\frac{dx}{dt} = k(C_{0A} - x) \quad (22)$$

Získáme závislost okamžité koncentrace reagující látky  $C_A$  na čase

$$C_A = C_{0A}e^{-kt} \quad (23)$$

kde poměru koncentrací  $C_A/C_{0A}$  odpovídá poměr objemů získaného kyslíku  $(V_0 - V)/V_0$

$V_0$  objem  $O_2$  v ustáleném stavu

$V$  objem  $O_2$  v čase  $t$

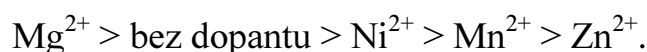
Můžeme tedy psát

$$\ln\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right) = -kt \quad (24)$$

### 3.2.2 Výsledky

Výsledné rychlostní konstanty jsou pak uvedeny v tabulce č.1. Bylo zjištěno, že kinetická rovnice podle odst. 3.2.1. je dosti dobře splněna.

Je patrné, že katalytické materiály můžeme seřadit podle jejich aktivity v řadě



Nutno však podotknout, že měření nebylo nijak zvlášť průkazné a přesné, protože reakce probíhaly příliš rychle. Z toho důvodu můžeme výsledky pokládat pouze za orientační. Pro opakované měření je pak třeba přistoupit k modifikaci metody.

**Tabulka 1.** Rychlostní konstanty zkoumaných materiálů

<b>Materiál</b>	<b>k [s<sup>-1</sup>]</b>
C+MnOx bez přísad	0,0044
C+MnOx+Mg	0,0063
C+MnOx+Mn	0,0037
C+MnOx+Ni	0,0039
C+MnOx+Zn	0,0029

### 3.3 VOLTAMETRIE

#### 3.3.1 Měření voltametrických křivek

Dalším krokem při zjišťování vlastností vzorků katalytických hmot bylo měření voltametrických křivek a jejich zpracování konvoluční analýzou. Toto měření bylo prováděno na dvou velmi přesných měřicích stanicích firmy Eco Chemie (Utrecht, Holandsko) a to AUTOLAB PGSTAT10 a  $\mu$ AUTOLAB II. Obě zařízení zároveň umožňují provádět analýzy naměřených dat včetně zmiňované konvoluční analýzy a logaritmické analýzy, které byly použity pro vyhodnocení vlastností vzorků.

Cyklická voltametrie byla prováděna v mezích  $-0,07$  až  $-0,57$  V proti referenční elektrodě při šesti různých rychlostech měření v řadě  $10\text{mV/s}$ ,  $5\text{mV/s}$ ,  $1\text{mV/s}$ ,  $500\mu\text{V/s}$ ,  $200\mu\text{V/s}$  a  $100\mu\text{V/s}$ . Měření při různých rychlostech bylo prováděno z tohoto důvodu: charakter interkalačního procesu způsobuje, že se výška píku se vrůstající rychlostí zvětšuje, zatímco vlna redukce kyslíku je určena transportem v elektrolytu a je zhruba konstantní při všech rychlostech. Změnou rychlostí jsme tudíž mohli poměrně dobře odlišit oba děje. Další rozlišení obou dějů jsme provedli tím, že jsme měřili a) při probublávání elektrolytu vzduchem b) při probublávání elektrolytu dusíkem (čímž byla téměř vyloučena složka odpovídající redukci kyslíku). Měření probíhalo za stálého míchání a teplota byla stabilizovaná na  $23^{\circ}\text{C}$ .

Příklad voltametrických křivek ve vzduchu i v dusíku při rychlosti  $1\text{mV/s}$  ukazuje obr. 6.

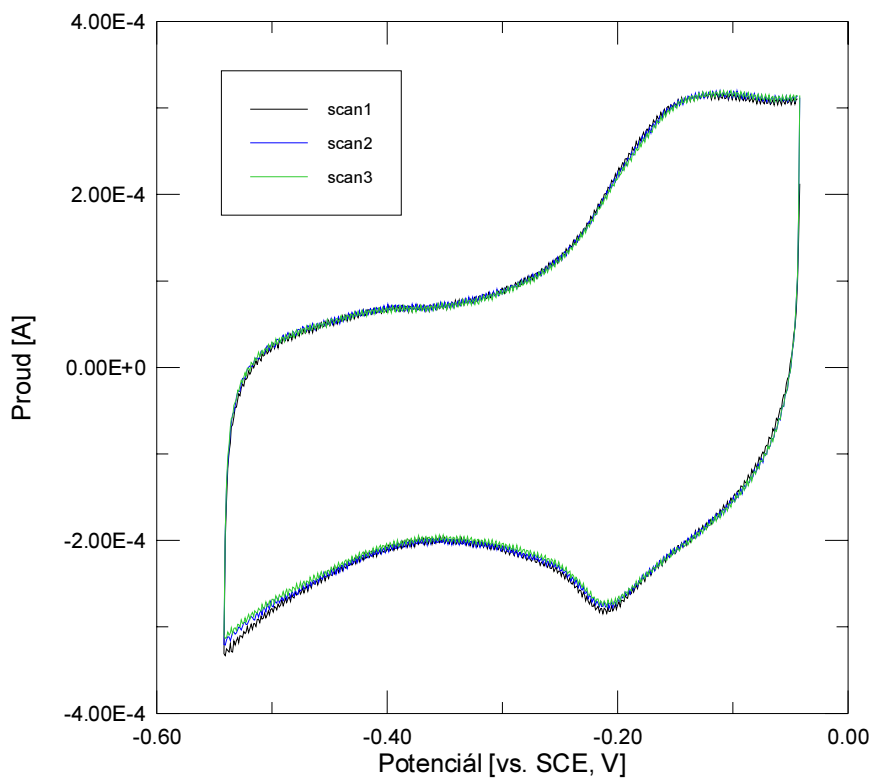
U všech materiálů je patrný velký rozdíl mezi měřeními prováděnými ve vzduchu a v dusíku v oblasti kolem  $-0,2\text{V}$ . Tato oblast odpovídá právě katalytické redukci kyslíku. Z toho vyplývá, že všechny materiály jsou katalyticky aktivní.

#### 3.3.2 Zpracování nejpomalejších průběhů

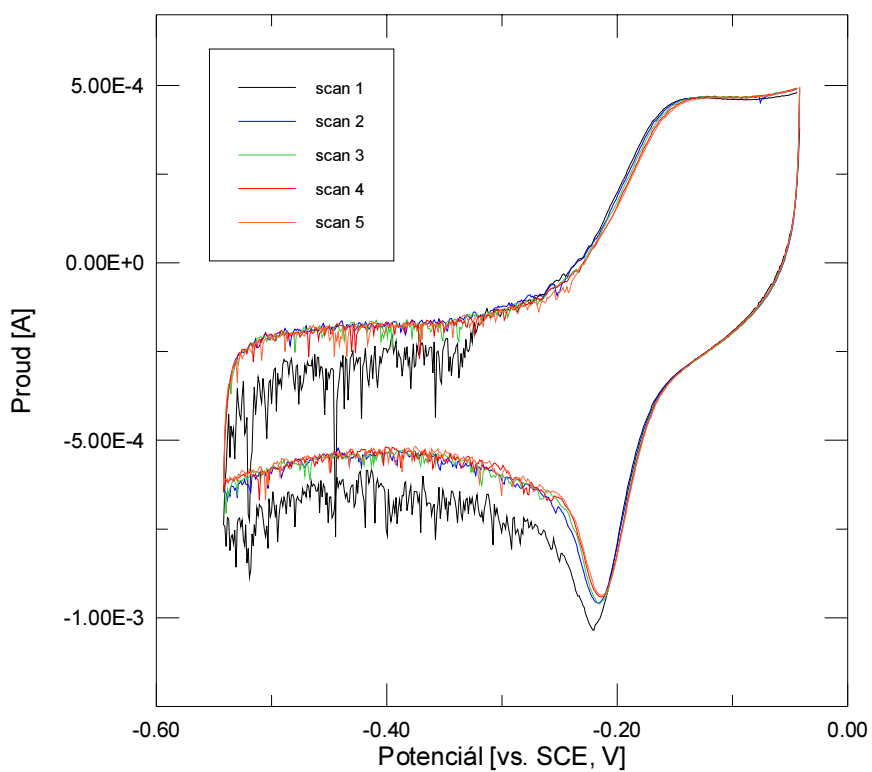
Rozdíly mezi katalyzovanou a nekatalyzovanou reakcí byly nejlépe pozorovatelné při rychlosti měření  $100\mu\text{V/s}$ , kdy jsou píky interkalačních reakcí ve srovnání s vlnou reakce  $\text{O}_2$  velmi malé. Příklad porovnání těchto voltametrických křivek je znázorněn na obr.7.

Lze předpokládat, že proud při uvádění vzduchu je složen ze dvou částí. Jedna odpovídá samotné interkalační reakci a je přibližně shodná s celkovým proudem zjištěným v dusíku, zatímco druhá složka, vzniklá katalytickou reakcí kyslíku, je pozorovatelná jen při uvádění vzduchu. Tuto složku jsme proto stanovili odečtením křivky změřené v dusíku od křivky změřené za jinak shodných podmínek ve vzduchu. Podle předpokladu, že rozdíl odpovídá čisté reakci katalytické redukce kyslíku, jsme rozdíl zkoumali metodou logaritmické analýzy. Tu jsme prováděli na čelní větvi voltametrické křivky, a to na třetím opakování. Výsledky jsou charakterizovány jednak limitním proudem  $i_L$  a jednak kinetickými parametry

a)



b)



**Obr.6.** Příklad voltametrických křivek materiálu C+MnOx+Mg při rychlosti 1mV/s  
a) v dusíku  
b) ve vzduchu

v užším slova smyslu. Aktivitu elektrody určuje potenciál inflexního bodu neboli potenciál půlvolny  $E_{1/2}$  a strmost křivek proud - potenciál definovaný pomocí součinu  $\alpha \cdot n$ . Výsledky shrnuje Tabulka 7.

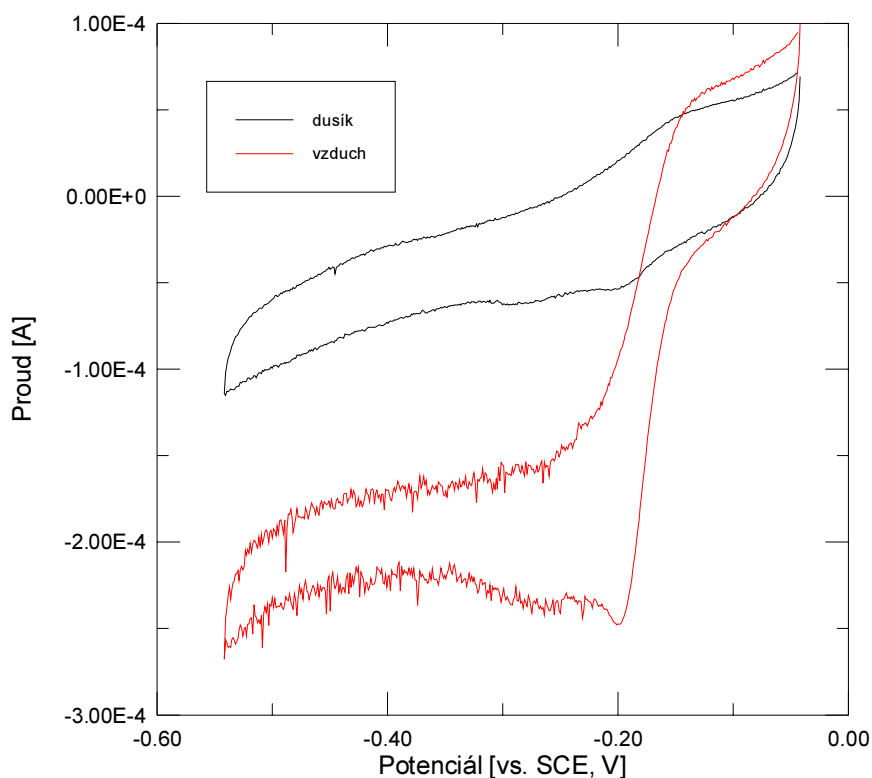
**Tabulka 7.** Přehled nejdůležitějších parametrů logaritmické analýzy

Materiál	$E_{1/2}$ [vs.SCE, V]	$I_{max}$ [ $\mu$ A]	$\alpha \cdot n$ [-]
C+MnOx bez přísad	-0,131	97,96	3,108
C+MnOx+Mg	-0,178	151,5	2,68
C+MnOx+Mn	-0,172	133,4	2,521
C+MnOx+Ni	-0,150	76,1	2,895
C+MnOx+Zn	-0,145	86,1	3,055

Podle toho, potenciál půlvolny  $E_{1/2}$  je tím více kladný, čím je elektrodový materiál aktivnější. Hodnota  $E_{1/2}$  podle Tab.7. klesá v řadě

nedopovaný materiál > Zn > Ni > Mn > Mg

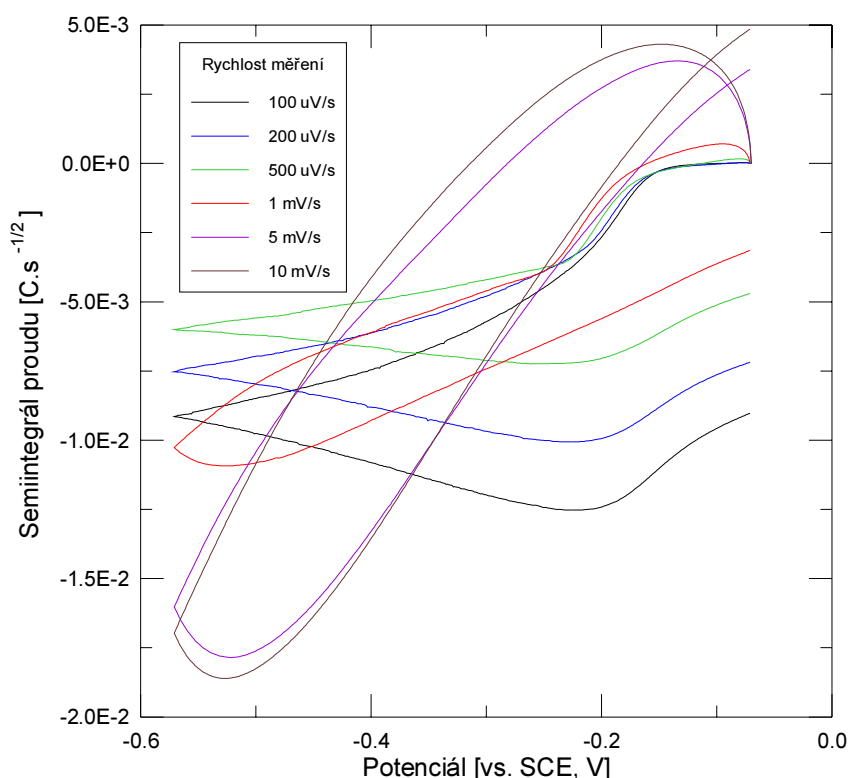
Rozdíly v hodnotě  $E_{1/2}$  dosahjí 40 mV. Tato hodnota je však významná. Podle Butlerovy - Volmerovy rovnice totiž rychlost elektrochemické reakce roste s potenciálem exponenciálně a při nalezené hodnotě součinu  $\alpha \cdot n = 3$  odpovídá rozdílu skutečné rychlosti až dva řády.



**Obr. 7.** Srovnání voltametrických křivek materiálu C+MnOx+Mg pro rychlost 100 $\mu$ V/s

### 3.3.3 Konvoluční analýza naměřených dat

Další vyhodnocení katalytických vlastností hmot bylo prováděno tak, že jsme odečetli průběh voltametrické křivky naměřené v dusíku od křivky naměřené ve vzduchu. Tímto způsobem jsme eliminovali děje nezávislé na katalýze a dostali jsme čistě katalytické křivky pro všechny rychlosti měření. Za pomoci konvoluční analýzy (semiintegrace), která je součástí měřicího softwaru AUTOLAB, jsme převedli závislosti proudu na napětí na závislost poměru koncentrací. Tato závislost by měla být na rozdíl od proudové nezávislá na rychlosti měření. Příklad křivek získaných konvoluční analýzou vidíme na obr. 8.



**Obr. 8.** Příklad výsledků konvoluční analýzy materiálu C+MnOx+Mn pro všechny rychlosti měření

Z obrázku jsou patrné jisté rozdíly mezi jednotlivými křivkami. Lze však říci, že pro rychlosti měření nižší než 1 mV/s jsou vlny na čelní křivce v oblasti -0,2 V velmi podobné a tudíž podle předpokladu skutečně nezávislé na rychlosti měření. Naopak pro rychlosti vyšší než 1 mV/s se získané křivky výrazně liší. To je způsobeno tím, že chování systému začíná výrazným způsobem ovlivňovat vnitřní odpor elektrod, jehož integrací pak dochází k uvedeným zkreslením. Pro určování katalytických vlastností jsme proto použili průměrnou hodnotu z křivek získaných při rychlostech nižších než 1 mV/s (včetně). Za pomoci logaritmické analýzy, také obsažené v ovládacím softwaru AUTOLAB, jsme pak získali důležité parametry pro klasifikaci elektrodových materiálů, konkrétně půlvlnný potenciál  $E_{1/2}$ , konvoluční

hodnotu limitního proudu  $I_{\max}$  a koeficient přenosu náboje  $\alpha \cdot n$  (viz rovnice 18). Tyto parametry jsou přehledně vyneseny v tabulce 8.

**Tabulka 8.** Přehled nejdůležitějších parametrů logaritmické analýzy

<b>Materiál</b>	<b><math>E_{1/2}</math> [vs.SCE, V]</b>	<b><math>I_{\max}</math> [<math>C \cdot s^{-1/2}</math>]</b>	<b><math>\alpha \cdot n</math> [-]</b>
C+MnOx bez přísad	-0,135	$1,47 \cdot 10^{-3}$	2,165
C+MnOx+Mg	-0,188	$2,93 \cdot 10^{-3}$	1,878
C+MnOx+Mn	-0,193	$2,85 \cdot 10^{-3}$	1,418
C+MnOx+Ni	-0,178	$1,54 \cdot 10^{-3}$	2,065
C+MnOx+Zn	-0,155	$1,74 \cdot 10^{-3}$	1,969

### 3.3.4 Interkalační vlastnosti

Interkalační vlastnosti jednotlivých materiálů jsme srovnávali na základě voltametrických křivek měřených v dusíku. Kritériem pro tato srovnání byl náboj přenesený interkalačním píkem čelní voltametrické vlny. Vyhledání píku i výpočet přeneseného náboje byl proveden pomocí softwaru AUTOLAB. Z důvodu možnosti srovnání jsme prováděli tuto analýzu vždy na druhé křivce při dané rychlosti měření. Získané hodnoty nábojů pro všechny materiály při všech rychlostech měření jsou uvedeny v tabulce 9.

**Tabulka 9.** Vypočtené hodnoty přeneseného náboje

	<b>C+MnOx+Zn</b>	<b>C+MnOx+Ni</b>	<b>C+MnOx bez příměsi</b>	<b>C+MnOx+Mg</b>	<b>C+MnOx+Mn</b>
<b>Rychlost měření</b>	<b>Náboj [C]</b>	<b>Náboj [C]</b>	<b>Náboj [C]</b>	<b>Náboj [C]</b>	<b>Náboj [C]</b>
0,01	2,58E-02	8,08E-03	1,11E-01	1,54E-02	3,37E-03
0,005	3,27E-02	1,30E-02	8,38E-02	1,43E-02	6,22E-03
0,001	2,90E-02	2,19E-02	5,67E-02	1,41E-02	9,75E-03
0,0005	2,61E-02	2,27E-02	2,88E-02	1,28E-02	1,08E-02
0,0002	2,51E-02	2,13E-02	2,43E-02	1,27E-02	8,18E-03
0,0001	2,65E-02	2,01E-02	2,30E-02	-	8,86E-03
<b>průměr náboje</b>	<b>2,75E-02</b>	<b>1,78E-02</b>	<b>5,46E-02</b>	<b>1,39E-02</b>	<b>7,86E-03</b>

## 4 ZÁVĚRY

Podle předchozí publikace [1], materiály označované jako  $\text{MnO}_x$  mají konstituci podobnou spinelům, tedy látkám o složení  $\text{M}(2+) \text{Mn}(3+)_2 \text{O}_4$ . Tomu odpovídá jak obrazec difrakce elektronů, tak i řada chemických a fyzikálních vlastností. V souladu s tím, průměrný oxidační stupeň manganu v nich byl chemickou analýzou určen v mezích 2,5 až 2,9. Podle těchto výsledků obsahuje tento materiál místa obsazená trojmocnými ionty manganu i poruchy projevující se jako ionty dvojmocné. Je proto nutno očekávat, že přítomnost solí dvojmocných kovů se projeví částečnou substitucí nebo zaplněním míst pro dvojmocné ionty těmito ionty jakožto dopanty. Z těchto úvah vychází i hypotéza snažící se popsat chování interkalační vlny v závislosti na dopování a rychlosti měření.

Příprava  $\text{MnO}_x$  bez přítomnosti jiných redukovadel než je aktivní uhlík vede patrně k tomu, že místa s nižším mocenstvím než +3 jsou tvořena jinými částicemi než je  $\text{Mn}(2+)$ . Je pravděpodobné, že se na jejich vzniku podílejí ionty vodíku, pravděpodobně buď hydroxoniové ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) nebo vodíkové ionty tvořící vodíkové můstky ve struktuře  $\text{MnO}_x$ . Naproti tomu přítomné cizí dvojmocné ionty vstupují do mřížkových poloh příslušejících obdobným iontům. Nejvyšší zaplnění těchto míst je třeba očekávat u  $\text{MnO}_x$  připraveného za přítomnosti stechiometrického množství soli manganaté; kromě toho tato sůl spolupůsobí při tvorbě  $\text{MnO}_2$  i jako redukovadlo.

Největší, avšak při cyklování nejméně stálý náboj interkalační vlny byl zjištěn na materiálu připraveném bez přísady dalších solí (viz Tab. 9.). Interkalace vodíku nepředstavuje pro tento materiál vlastně žádnou cizí látku a pohyb vodíkových iontů (patrně rovněž formou vodíkových můstků) v kyslíkové podmřížce je velmi snadný. Proto je z počátku náboj této vlny největší. Postupné snižování náboje je pak důsledkem nevratných změn ve struktuře, která není stabilizována přítomností kovových iontů v mřížce.

Podobně, nejmenší interkalační kapacitu jeví materiál připravený za přítomnosti soli manganaté. U této látky je třeba očekávat nejvyšší stupeň zaplnění tunelů ve struktuře a tím i

- v souladu s naměřenými hodnotami
- nejmenší a současně poměrně stálou interkalační kapacitu (viz Tab. 9.).

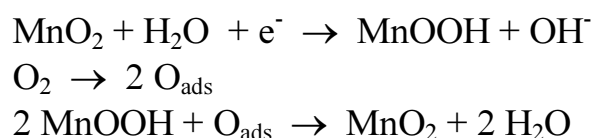
Podle této tabulky tedy klesá interkalační kapacita v řadě dopantů  
nesubstituovaný > Zn > Ni > Mg > Mn

V této řadě může jistou úlohu hrát i iontový poloměr substituentů a z toho plynoucí vyšší zaplnění např. v případě hořčíku než v případě zbývajících kovů.

K podobným závěrům lze dojít i rozбором voltammetrických křivek i jejich konvoluční analýzy. Podle dat z logaritmické analýzy vlny plyne, že půlplný potenciál je nejvíce kladný v případě oxidu připravovaného bez dopujících

dvojmocných iontů a naopak, oxidy připravené s dopanty Mg a Mn jeví nejvíce záporné půlčiny; to znamená, že v témž pořadí klesá elektrokatalytická aktivita těchto materiálů. Zhruba stejné pořadí poskytla i konvoluční analýza (výpočet semiintegrálu) proudu po odečtení interkalačního proudu. Kromě nevýznamného rozdílu v pořadí nejméně aktivních materiálu se odečtení interkalačního proudu projevuje hlavně mírným růstem a zúžením rozptylu zdánlivé hodnoty součinu  $\alpha.n$  (viz tab. 7. a 8.).

Naproti tomu výsledek měření kinetiky rozkladu peroxidu vodíku poskytlo jen velmi málo údajů, a tyto údaje jsou v rozporu s výsledky měření kinetiky elektrochemické reakce. Je proto možné předpokládat, že elektrochemická redukce kyslíku na těchto materiálech neprobíhá přes tvorbu peroxidu jako mezistupně, nýbrž jiným mechanismem. Jako pravděpodobné proto považujeme toto rámcové schéma:



kde tvorba adsorbovaného kyslíku,  $\text{O}_{\text{ads}}$ , je spojena s jeho disociací a probíhá jiným mechanismem než obvykle uvažovaná cesta na katalyticky málo aktivních elektrodách, jakými jsou například rtuť nebo zlato. Je samozřejmě rovněž možné, že poslední reakce probíhá přes nějaké mezistupně. Jedním z nich by mohl být i peroxid vodíku nebo jeho anion; tyto reakce by však musely být natolik rychlé, že by v celkové kinetice nehrály žádnou roli a řídicím dějem by tak zůstala tvorba MnOOH.

Z tohoto schématu také vyplývá paralela mezi interkalační reakcí, při níž se tvoří MnOOH v objemu materiálu, a mezi elektroredukcí kyslíku, které se účastní strukturní jednotky  $\text{MnO}_x$  na samém povrchu katalyzátoru.

Je třeba podotknout, že v tomto schématu se neuvažuje MnOOH jakožto stechiometricky jednotná sloučenina, nýbrž spíše jako inserční nebo interkalační látka, kterou bychom měli správně označovat jakožto  $\text{MnO}_{2-y}(\text{OH})_y$ . Při formulaci uvedeného schématu bylo od toho kvůli názornosti upuštěno.



## 5 LITERATURA

- [1] VONDRÁK, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M., NOVÁK, V. Electrocatalysts based on carbon-manganese oxide for alkaline fuel cells cathodes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 1998, Vol. 1, No. 1, pp. 25-30.
- [2] ZÓLTOWSKI, P., DRAZIC, D. M., VORKAPIC, L. *J. Appl. Electrochem.* **3**, 271 (1973)
- [3] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion* second edition. Oxford: Clarendon press, 1975. ISBN 0-19-853411-6.
- [4] BARD, A. J., FALKNER, L. R. *Electrochemical Methods*. New York: Wiley, 1980.
- [5] BRDIČKA, R., KALOUSEK, M., SCHÜTZ, A. *Úvod do fyzikální chemie*. Praha: SNTL, 1963.
- [6] VONDRÁK, J. *Interkalační pochody v chemických zdrojích proudu*. Teze habilitační práce. Brno: Vutium, 2001. ISBN 80-214-1841-9  
ISBN 0-471-05542-5.
- [7] VONDRÁK, J. *Potenciostaty, teorie, konstrukce a příslušenství*. studie ČSAV č. 7, Praha: Akademia, 1979.
- [8] JEDLIČKA, P. *Přehled obvodů řady CMOS 4000 díl I a II*. Praha: BEN, 1994.
- [9] VRBA, K., VRBA, R., LEGÁT, P., PESLAR, V. *Navrhování přístrojů s integrovanými obvody*, skripta VUT, Brno 1989.
- [10] KELLÖ, V., TKÁČ, A. *Fyzikálna chémia*. Bratislava: Alfa, 1969.
- [11] JAKUBEC, I. Interkalační látky a jejich chemické a elektrochemické vlastnosti. *Chem. Listy*, 1986, roč. 84, s. 703-713.
- [11] WHITTINGHAM, M. S., JACOBSON, A. J. *Intercalation Chemistry*. New York: Academic Press, 1982. ISBN 0-12-747380-7.
- [12] KORDESCH, K. V. *Manganese Dioxide*. New York: Dekker, 1974. ISBN 0-8247-6084-0.
- [13] GELLINGS, P. J., BOUWMEESTER, H. J. M. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Boca Raton (Florida, USA): CRC Press, 1997. ISBN 0-8493-8956-9
- [14] VONDRÁK, J. Electrochemical Absorption of Hydrogen in Transition Metal Oxides. *Electrochimica Acta*, 1984, Vol. 29, No. 9, pp. 1191-1198.
- [15] BEZDIČKA, P., GRYGAR, T., KLÁPŠTĚ, B., VONDRÁK, J. MnOx/C composites as electrode materials. I. Synthesis XRD and cyclic voltametric investigation. *Electrochimica Acta*, 1999, Vol. 45, No. 6, pp. 913-920.
- [16] VONDRÁK, J. *Interkalační pochody v chemických zdrojích proudu*. Habilitační práce. Brno: FEI VUT, UETE, 2001.
- [17] KOZUMPLÍK, J. *Chemické zdroje proudu ve sdělovací technice*, Praha: NADAS, 1971.
- [18] APPLEBY, A. J., FOULKES, F. R. *Fuel cells handbook*, 1989
- [19] FISCHER, O. *Vybrané kapitoly z fyzikální chemie*, skripta. Brno: UJEP, 1988.
- [20] VANĚK, J. *Katalytické aktivní hmoty pro palivové články*, diplomová práce. Brno: FEI VUT, UETE, 1995.

- [21] KORDESCH, K., SIMANDER, G. *Fuel cells and their Applications*. Berlin: VCH, 1996. ISBN 3-527-28579-2
- [22] MUNSHI, M. Z. A. (edit) *Handbook of Solid State Batteries and Capacitors*. Singapore: World Scientific, 1995. ISBN 981-02-1794-3.
- [23] PISTOIA, G. (edit) *Lithium batteries - New Materials, Developmants and Perspectives*. Amsterdam: Elsevier, 1994. ISBN 0-444-89957-X.
- [24] VENKATASETTY, H. V. (edit) *Lithium Battery Technology*. New York: Wiley, 1984. ISBN 0-471-09609-1.
- [25] VONDRÁK, J. *Metody studia elektrodových reakcí*
- [26] ŠESTÁK, J., STRNAD, Z., TŘÍSKA, A. A KOL. *Speciální materiály a technologie*. Praha: Academia, 1993. ISBN 80-200-0148-4
- [27] AUTOLAB Electrochemical instrument, Users manual, Utrecht: Eco Chemie, 1997.

## 6 CURRICULUM VITAE

**Jméno:** Vítězslav Novák  
**Narozen:** 25. 5. 1971 v Novém Jičíně  
**Adresa:** K. Šmidkeho 1826, Ostrava – Poruba, 708 00  
**Zaměstnání:** Ústav elektrotechnologie, FEKT VUT v Brně, Údolní 53, 602 00  
Brno  
**E-mail:** novakv@feec.vutbr.cz  
**Telefon:** (+420-5) 4114 6121

**Vzdělání:**  
1994 – 1997 PGS na ústavu elektrotechnologie FEI VUT v Brně  
1989 – 1994 FEI VUT v Brně, obor mikroelektronika  
1985 – 1989 Gymnázium M. Majerové v Ostravě