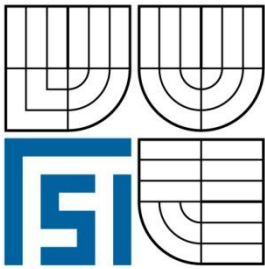


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

PALIVOVÉ ČLÁNKY A JEJICH POUŽITÍ
FUEL CELLS AND THEIR USE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

STANISLAV HORÁK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ŠTĚTINA, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Stanislav Horák

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Palivové články a jejich použití

v anglickém jazyce:

Fuel cells and their use

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Palivové články jsou jednou z moderních technologií. Palivové články se používají ve vozidlech, ale i jako zdroj elektrické energie pro další zařízení.

Cíle bakalářské práce:

Provést rešerši tematiky. Termickou analýzu a analýzu účinnosti. Tato analýza musí zahrnovat celý cyklus tj. např. i výrobu vodíku. Práce má mít minimální rozsah 20 stran.

Seznam odborné literatury:

- [1] Gavin D. J. Harper, Fuel Cell Projects for the Evil Genius
- [2] L.O. VASQUEZ, FUEL CELL RESEARCH TRENDS, Nova Science Publishers, Inc., New York
- [3] Kameš Josef, Alternativní pohon automobilů, BEN , 2004
- [4] Bei Gou, Woon Ki Na, Bill Diong, FUEL CELLS, Modeling, Control, and Applications, CRC Press is an imprint of the

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Josef Štětina, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 27.10.2010

L.S.

doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá rešerší palivových článků a jejich použití. První část práce tvoří seznámení se základním principem a konstrukcí palivového článku, dále s druhy palivových článků, se kterými se dnes můžeme setkat. Další část práce se zabývá termodynamickým výpočtem palivového článku včetně výroby vodíku. Na konci práce jsou zohledněny výhody a nevýhody palivových článků a uvedeny příklady jejich použití.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with background research of fuel cells and their use. The first part of this thesis is familiar with the basic principle and fuel cell constructions, as well as the types of fuel cells, with which we meet today. Another part deals with the thermodynamic calculation of the fuel cell including the production of hydrogen. At the end of the thesis are taken into account the advantages and disadvantages of the fuel cells and examples of their use.

KLÍČOVÁ SLOVA

Palivový článek, vodík, palivo, elektrolyt, anoda, katoda, elektřina, účinnost

KEYWORDS

Fuel cell, hydrogen, fuel, electrolyte, anode, cathode, electricity, efficiency

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HORÁK, S. *Palivové články a jejich použití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 46 s. Vedoucí práce doc. Ing. Josef Štětina, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Palivové články a jejich použití vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

23. května 2012

.....

Stanislav Horák

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto doc. Ing. Josefu Štětinovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady při vypracování bakalářské práce a vstřícný přístup při konzultacích.

OBSAH

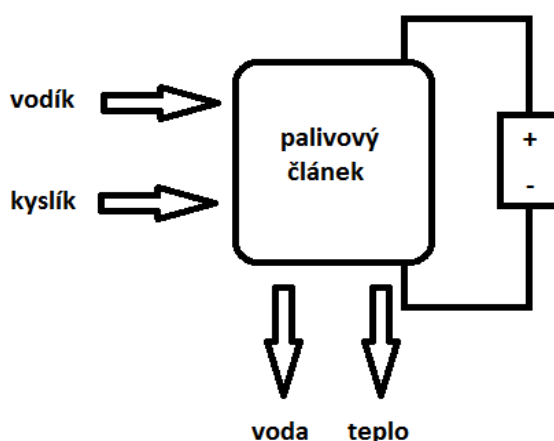
1	ÚVOD.....	11
1.1	PALIVOVÝ ČLÁNEK	11
1.1	HISTORIE.....	11
2	PRINCIP A STAVBA PALIVOVÉHO ČLÁNKU	13
2.1	PRINCIP FUNGOVÁNÍ PALIVOVÉHO ČLÁNKU.....	13
2.2	STAVBA PALIVOVÉHO ČLÁNKU.....	14
2.2.1	MEMBRÁNA	15
2.2.2	ELEKTRODY	16
2.2.3	BIPOLÁRNÍ DESKY	17
3	DRUHY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	20
3.1	POLYMER-ELEKTROLYTOVÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY	20
3.2	PŘÍMÉ METANOLOVÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY.....	21
3.3	ALKALICKÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY.....	21
3.4	PALIVOVÉ ČLÁNKY S KYSELINOU FOSFOREČNOU	22
3.5	PALIVOVÉ ČLÁNKY S ROZTAVENÝMI UHLIČITANY.....	23
3.6	PALIVOVÉ ČLÁNKY S TUHÝMI OXIDY.....	24
3.7	REGENERATIVNÍ PALIVOVÉ ČLÁNKY	25
3.8	SHRNUTÍ PARAMETRŮ ZÁKLADNÍCH TYPŮ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ.....	26
4	TERMODYNAMICKÝ VÝPOČET PALIVOVÉHO ČLÁNKU	27
4.1	TERMODYNAMIKA CHEMICKÉ REAKCE.....	27
4.1.1	HODNOTY LÁTKOVÝCH VLASTNOSTÍ	27
4.2	PRÁCE A UVOLNĚNÉ TEPLO PALIVOVÉHO ČLÁNKU	28
4.3	ELEKTRICKÉ NAPĚTÍ A PROUD	28
5	ÚČINNOST PALIVOVÉHO ČLÁNKU	30
5.1	MAXIMÁLNÍ TEORETICKÁ ÚČINNOST.....	30
5.2	NAPĚŤOVÁ ÚČINNOST	31
5.3	STUPEŇ VYUŽITÍ PALIVA	31
5.4	CELKOVÁ ELEKTROCHEMICKÁ ÚČINNOST PALIVOVÉHO ČLÁNKU	31
6	VÝROBA VODÍKU	33
7	VÝHODY A NEVÝHODY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	35
7.1	VÝHODY.....	35

7.2	NEVÝHODY.....	35
8	VYUŽITÍ ZAŘÍZENÍ S PALIVOVÝMI ČLÁNKY.....	37
8.1	ZAŘÍZENÍ S AFC	37
8.2	ZAŘÍZENÍ S PEM	38
8.3	ZAŘÍZENÍ S PAFC	39
8.4	ZAŘÍZENÍ S MCFC.....	39
8.5	ZAŘÍZENÍ S SOFC	40
9	ZÁVĚR.....	41
10	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	43
11	SEZNAM POUŽITÝCH VELIČIN	45

1 ÚVOD

1.1 Palivový článek

Palivový článek je elektrochemické zařízení vytvářející elektrickou energii. Je to galvanický článek, který pracuje jako baterie přeměnou chemické energie z reaktantů na elektrickou energii na elektrodách, ale na rozdíl od běžné baterie se liší tím, že se neopotřebovávají elektrody, dokud je dodáváno palivo k anodě (např. vodík) a okysličovadlo ke katodě (např. kyslík) bude palivový článek neustále průběžně vyrábět stejnosměrný elektrický proud (plus vodu a odpadní teplo) jak popisuje schéma na obr. 1.1. Výkon palivového článku se může v širokých mezích libovolně měnit. Účinnost zařízení s palivovým článkem je takřka dvojnásobná na rozdíl od účinnosti zařízení se spalovacím motorem. K tomu ještě nezatěžují okolní prostředí výfukem škodlivých emisí.



Obr. 1.1 – Princip fungování palivového článku

1.2 Historie

Princip palivového článku byl objeven již roku 1838 Christianem Friedrichem Schönbeinem, švýcarským vědcem. Ten jej publikoval ve svém díle z ledna 1839, ovšem pouze teoreticky. Za pomoci této teoretické práce sestavil první fungující prototyp britský soudce a vynálezce William Grove. V následujících letech se objevily další obdobné prototypy jako např. článek napájený svítíplynem od Charlese Langerera a Ludwiga Monda (1889) či dílo Williama Jacquese, který jako elektrolyt pro článek použil kyselinu fosforečnou. Bohužel až na těchto pár výjimek upadl palivový článek po roce 1866, kdy byl vynalezen elektrodynamický generátor (dynamo) Wernerem von Siemensem, takřka na sto let v zapomnění. Nový rozvoj palivového článku přišel

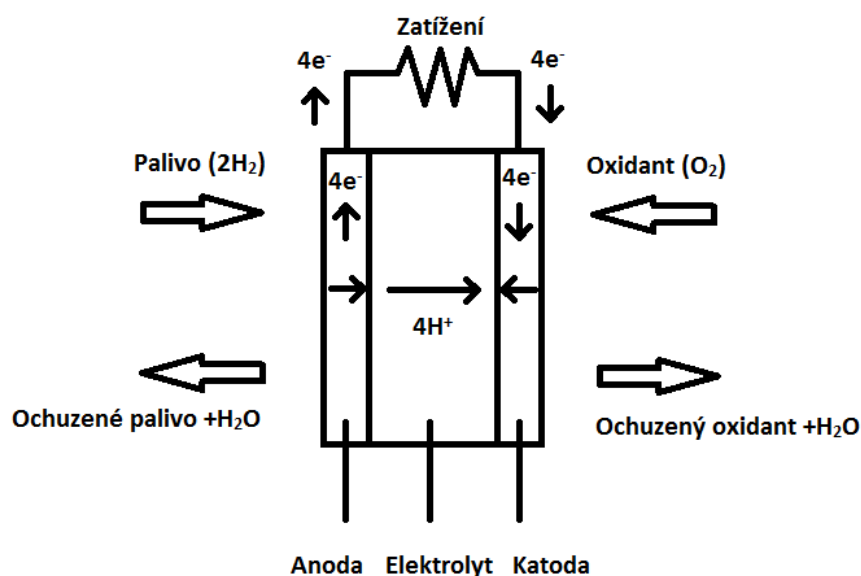
v padesátých letech 20. století, vyvrcholením bylo roku 1959 představení prvního použitelného vodíkového palivového článku o výkonu 5 kW britským fyzikem Francisem Thomasem Baconem. Následně do rozvoje palivových článků promluvil kosmický výzkum společnosti NASA. Ta se o tento způsob pohonu zajímala především díky výhodnému poměru energie/hmotnost, ale také následnému využití odpadního produktu vody ve vodním režimu raketoplánu. Palivovými články již byly vybaveny kosmické lodi programu Gemini a Apollo. V následujících letech získávala tato nová technologie stále většího komerčního využití. Například, v roce 1993, firma Ballard Power Systems realizovala využití palivových článků v autobusech. Následně ve spolupráci s firmou Daimler-Benz od roku 1997 přišel asi nejdůležitější krok na komercializaci článků, obzvláště v automobilovém průmyslu. Postupně se o vývoj této technologie zajímají další a další firmy a od přelomu tisíciletí se již na trhu objevují automobily poháněné palivovými články. Dalším milníkem je rok 2005, kdy společnost Samsung Electronics představila prototyp palivových článků pro přenosné aplikace (jako jsou mobilní telefony a přenosné počítače), bohužel tato technologie ještě není zcela bezchybná a ještě musíme počkat na její komercializaci.

2 PRINCIP A STAVBA PALIVOVÉHO ČLÁNKU

2.1 Princip fungování palivového článku

Palivový článek je elektrochemické zařízení, uskutečňující přímou přeměnu vnitřní energie paliva (vodíku a kyslíku) na energii elektrickou, vodu a teplo. Tato přeměna se děje katalytickými reakcemi na elektrodách a je v podstatě založena na obráceném principu elektrolýzy vody. Tato metoda je tedy podobná článkům primárním a sekundárním, ovšem se značnými rozdíly. Hlavní rozdíl spočívá v tom, že aktivní chemické látky nejsou v případě palivových článků součástí elektrod, ale jsou k nim průběžně přiváděny zvnějšku. Takže elektrody pracují pouze jako katalyzátor chemických přeměn, během činnosti článku se neopotřebovávají a nemění se jejich chemické složení. Pakliže jsou neustále dodávány reakční látky, může článek pracovat prakticky bez časového omezení. Za podstatný rozdíl můžeme taktéž považovat vyšší pracovní teplotu u palivových článků, které na rozdíl od baterie pracují při vyšších teplotách, obvykle mezi 50 °C -100 °C, ale jsou i typy článků blížíící se teplotě 1000 °C.

Vlastní funkční činnost palivového článku není složitá. Palivo jako aktivní látka (např. vodík) je přiváděna na zápornou elektrodu – anodu. Zde palivo oxiduje a jeho atomy se zbavují jednoho nebo více elektronů z valenční sféry. Tyto uvolněné elektrony putují skrz vnější proudový okruh ke kladné elektrodě – katodě. Zde je na katodu přiváděno okysličovadlo a probíhá tu redukce, volné elektrony jsou přijímány atomy okysličovadla. Současně probíhá reakce s kladnými ionty, které taktéž ke katodě pronikají elektrolytem. Jako vedlejší produkt reakce vzniká voda (H₂O). Tento funkční princip je schematicky zobrazen na obr. 2.1.



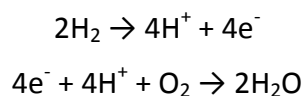
Obr. 2.1 – Elektrochemické reakce na palivovém článku

V palivovém článku probíhá tzv. studené spalování, při kterém se mění energie chemická na energii elektrickou bez termického expanzního procesu. Plynné palivo a oxidant jsou přiváděny k elektrodám opatřeným katalyzátorem. Prostor mezi elektrodami je elektrolyt, který zabraňuje kontaktu reakčních plynů, může být alkalický nebo kyselý roztok.

Chemické reakce:

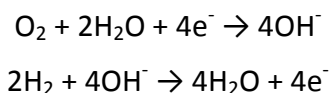
– *kyselý elektrolyt*

Na anodě dochází k reakci vodíku, který uvolní elektrony a stává se z něj kladně nabitý iont. Tyto H^+ ionty difundují elektrolytem ke katodě, naopak elektrony prochází přes vnější proudový okruh. Na katodě dochází k reakci vodíkových iontů s elektrony a kyslíkem, jako produkt reakce vzniká voda.



– *alkalický elektrolyt*

Na katodě dochází k reakci elektronů s kyslíkem a vodou, vznikají ionty hydroxidu, ty putují skrze elektrolyt k anodě. Zde při reakci s vodíkem vzniká voda a uvolňují se elektrony, ty pak znovu proudí vnějším proudovým okruhem ke katodě.



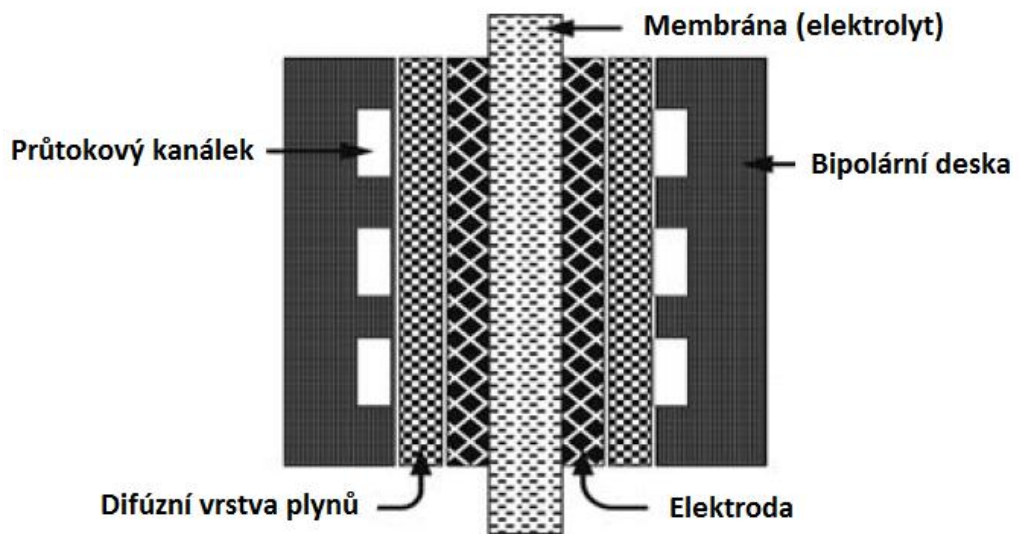
Tyto reakce probíhají takřka neustále, za předpokladu stálého přívodu reaktantů (palivo, oxidant) a nepřerušeni vnějšího proudového okruhu [1][2].

2.2 Stavba palivového článku

Základní a asi nejdůležitější části palivového článku jsou dvě elektrody (anoda, katoda), které odděluje speciální membrána (elektrolyt). Jednotlivé palivové články jsou odděleny bipolárními deskami, v kterých je vedena síť průtokových kanálků. Hlavní funkční části popisuje obr. 2.2. Součástí palivového článku je taktéž vnější elektrický obvod. Každá elektroda se v podstatě skládá z katalyzátoru a plynné difúzní vrstvy. Struktura jednotlivých komponent je závislá na typech použitých reaktantů. Jako paliva či oxidanty mohou být plynné, kapalné, ale i tuhé látky a to značně ovlivní komponenty článku.

Dle skupenství paliva jsou různě uzpůsobeny anody palivového článku. Pakliže se jedná o plynné palivo, je potřeba, aby anoda měla maximum míst, kde se střetávají pevné (elektroda), kapalné (elektrolyt) a plynné (palivo) fáze. Těchto míst je dosaženo díky soustavě pórů a kapilár, jež vznikají při výrobě. Za provozu článku jsou póry vyplněny plynem a kapiláry elektrolytem, pak se jedná o elektrody kovové (tzv. difúzní). V případě kapalného paliva pracuje anoda pouze s pevnou a kapalnou fází, čili již není potřeba pórovitá struktura. U katody platí obecně podobné zásady jako pro anodu, jelikož ve většině případů je oxidantem plyn. Taktéž tedy hovoříme o styku

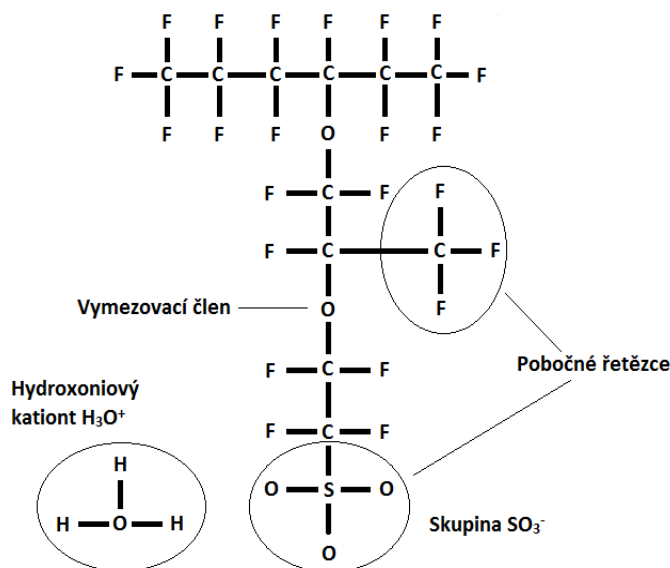
tří fází. U nízkoteplotních palivových článků je potřeba opatřit povrch vhodným katalyzátorem, jako je například platina či palladium.



Obr. 2.2 – Hlavní funkční části palivového článku [3]

2.2.1 Membrána

Elektrolytická membrána je klíčovou součástí v každém palivovém článku. Zásadní význam mají polymerové membrány, jejich základním materiálem je především polyetylen, modifikovaný teflon aj. Membrána zastává funkci elektrického izolátoru, ale dobře vede kladné vodíkové ionty H^+ . Dále zabraňuje vzájemnému kontaktu použitých reaktantu (např. vodík, kyslík). V případě elektrolytu se využívají především různé kyseliny (např. kyselina fosforečná H_3PO_4 , kyselina sulfonová HSO_3), zásady (zejména hydroxid draselný KOH), ale i keramiky. Specifické palivové články mohou jako elektrolyt využívat i plyn pod vysokým tlakem.



Obr. 2.3 – Chemická struktura polymerové membrány

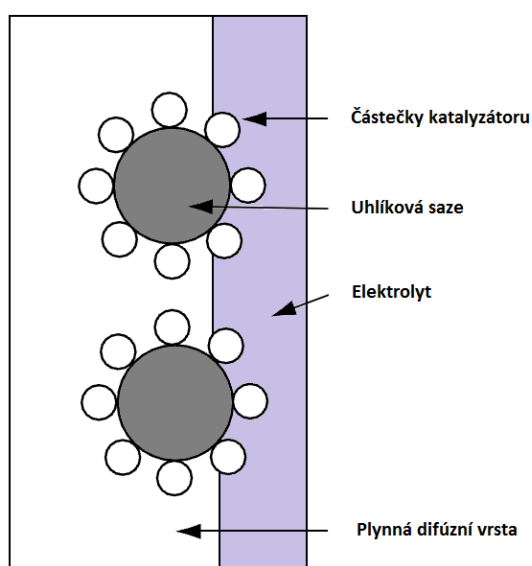
Hlavní vlastnosti polymerních membrán jsou následující:

- Jsou odolné proti chemickému útoku.
- Mají velmi silné vazby, takže mohou být vyráběny do velmi tenkých filmů.
- Jsou kyselé nebo alkalické.
- Kladné ionty H⁺ dobře prochází skrze ně, pokud jsou membrány dobře hydratované.
- Zabraňují mísení reaktantů.

2.2.2 Elektrody

Elektrody dělíme na anody a katody, na obou těchto elektrodách probíhají výše zmíněné chemické reakce a jsou vzájemně propojeny vnějším elektrickým obvodem. Každá elektroda se skládá z velmi tenké vrstvy katalyzátoru (několik μm) a podstatně silnější plynné difúzní vrstvy (několik stovek μm). Tyto vrstvy jsou porézní. Velkou důležitostí pro co nejvyšší funkčnost palivového článku je velká vnitřní povrchová plocha. Zde hovoříme o třífázové hranici, kde se střetává plynné palivo, tekutý polymer a pevný katalyzátor. Právě v těchto místech probíhají reakce a dochází k uvolňování respektive přijímání elektronů. Vzniklá voda při reakcích je odváděna póry. Elektrody se vyrábí z různého materiálu, které mají značný vliv na danou funkčnost článku. Samozřejmě vhodnost materiálu elektrod zohledňujeme pro určité druhy paliv a oxidantů. Mezi nejpoužívanější materiály pro výrobu elektrod patří např. grafitové desky, uhlíková vlákna (nanotrubičky), různé kovy aj. Vnější strana některých elektrod (např. grafitových) je opatřena materiálem, který propouští vodu. Většinou jde

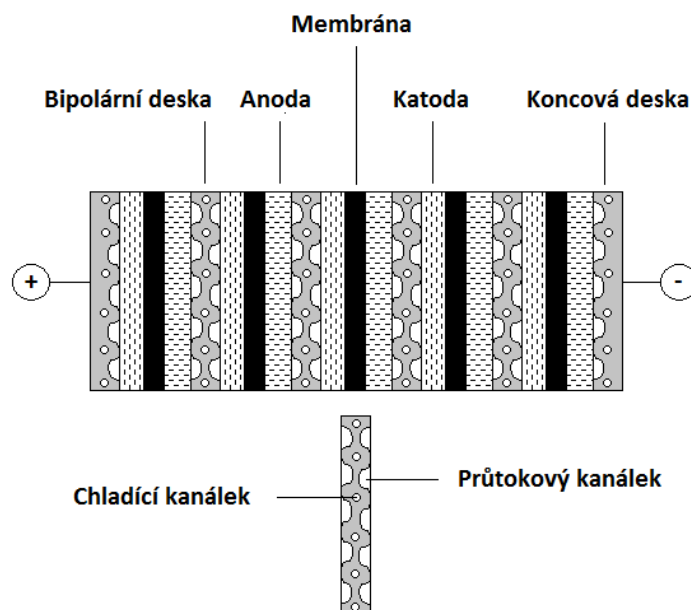
o tenkou vrstvu např. z polytetrafluorethylenu. Katalyzátory jsou velmi důležité pro zrealizování a urychlení reakcí na elektrodách, při reakcích se nespotřebovávají. Některé palivové články katalyzátory nemají, jde především o články s uhlíkovými elektrodami, jelikož uhlík sám působí jako katalyzátor. Mezi obvyklé materiály katalyzátorů patří platina, palladium a nikl, které jsou potaženy na elektrodách ve velmi tenkých vrstvách, pro správnou funkci je obvykle spotřeba materiálu katalyzátoru 3 až 8 g/m². Což je ale podstatně velké množství vcelku drahých materiálů, proto se častěji setkáváme s řešením, kde je malá částice katalyzátorů nanesená na částičky uhlíků (sazí), pak hovoříme o spotřebě katalyzátoru cca 0,1 až 0,5 g/m².



Obr. 2.4 – Znázornění vrstev elektrody na rozhraní s elektrolytem [3]

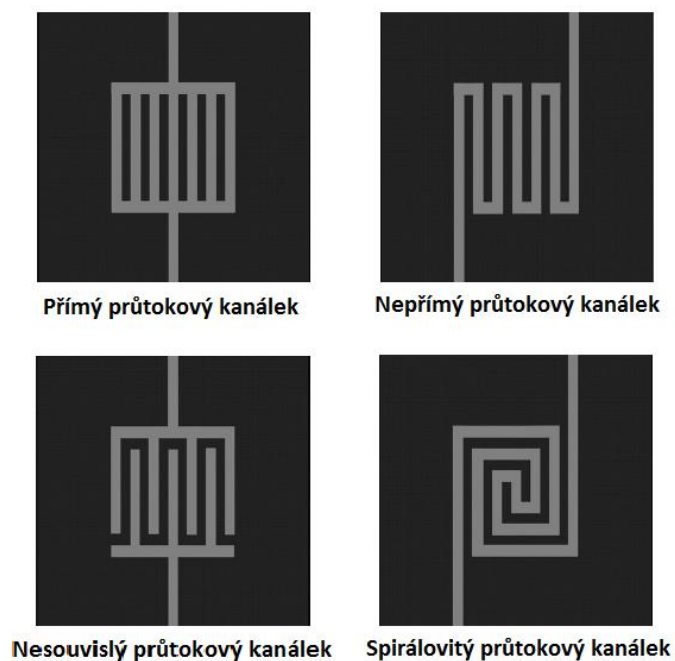
2.2.3 Bipolární desky

Bipolární desky od sebe oddělují jednotlivé složené svazky (anoda + membrána + katoda) viz obr. 2.5. Tyto desky jsou dobře tepelně a elektricky vodivé, mají dobrou mechanickou pevnost a chemickou stabilitu. Díky elektrické vodivosti umožňují elektrický kontakt mezi jednotlivými články. Bipolární desky zabezpečují utěsnění jednotlivých palivových článků a tvoří z nich celek článků ohraničených koncovými deskami.



Obr. 2.5 – Celek palivových článků

Každá deska je protkána sítí průtokových kanálků, které zabezpečují palivové články palivem a oxidantem, zároveň odvádí produkovanou vodu a chladicí kanálky vyplněné kapalinou odvádí reakční teplo. Tyto průtokové kanálky mají různou geometrii, která se liší v závislosti na potřeby a design jednotlivých palivových článků. Obr. 2.6 ilustruje nejpoužívanější geometrie pro bipolární desky.



Obr. 2.6 – Geometrie průtokových kanálků [4]

Nejběžnějším materiálem pro výrobu bipolárních desek je grafit, který je lehce zpracovatelný, neoxiduje a nemá napěťové ztráty na kontaktních plochách. Další možnou alternativou jsou ušlechtilé kovy, ale ty musí být korozivzdorné, bohužel ale zvyšují kontaktním odporem napětí článku. Kromě bipolárního uspořádání desek můžeme také hovořit o monopolárním uspořádání, kde se proud sbírá jednotlivě po člancích na kraji desek a je odváděn příslušným elektrickým vedením.

3 DRUHY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Palivové články jsou klasifikovány z mnoha hledisek, především ale podle typu elektrolytu, který obsahují. Tato klasifikace určuje druh probíhající chemické reakce, požadované katalyzátory, pracovní teplotní rozsah článků, potřebné palivo apod. Tyto charakteristiky ovlivňují aplikace, pro které jsou dané palivové články nejvhodnější. V současnosti existuje několik typů palivových článků, každý z nich má své výhody či nevýhody, omezení a potenciální aplikace. Rozlišujeme tyto druhy:

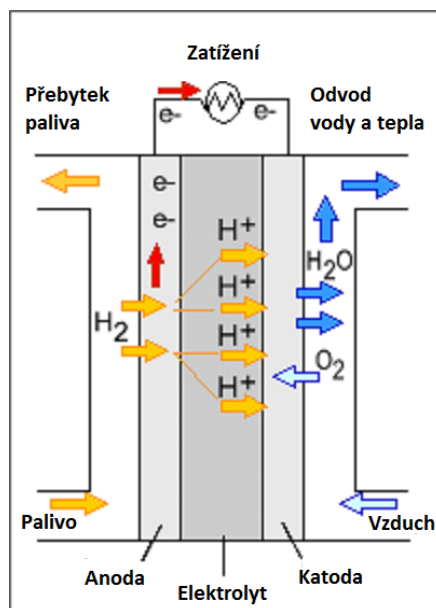
- Polymer-elektrolytové palivové články (PEM – Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)
- Přímé metanolové palivové články (DMFCs – Direct Methanol Fuel Cells)
- Alkalické palivové články (AFCs – Alkaline Fuel Cells)
- Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFCs – Phosphoric Acid Fuel Cells)
- Palivové články s roztavenými uhlíčitany (MCFCs – Molten Carbonate Fuel Cells)
- Palivové články s tuhými oxidy (SOFCs – Solid Oxide Fuel Cells)
- Regenerativní palivové články (Regenerative Fuel Cells)

3.1 Polymer-elektrolytové palivové články

Palivové články PEM poskytují vysokou hodnotu výkonu a mají výhodu nízké hmotnosti a objemu, ve srovnání s jinými palivovými články. PEM používají jako polymer tuhý elektrolyt, který svírají dvě porézní uhlíkové elektrody s platinovým katalyzátorem. Pro svůj provoz potřebují jako palivo čistý vodík a jako oxidant kyslík ze vzduchu. V dnešní době patří mezi nejpoužívanější palivové články.

Provoz PEM palivových článků probíhá při relativně nízkých pracovních teplotách okolo 80 °C. Nízká provozní teplota jim umožňuje rychlý start reakce a díky malému zahřívacímu času snižuje opotřebení součástí systému, což vede k lepší trvanlivosti. To však vyžaduje platinový katalyzátor, ale platina je drahý ušlechtilý kov a taky je citlivá na oxid uhelnatý (CO), pakliže se vodík získává z nějakého uhlovodíkového paliva, je nutné použít další reaktant na snížení emisí CO v palivu, což značně zvyšuje výrobní náklady článků. V současné době se vývoji zabývají vývojem katalyzátorů platina/ruthenium, které je odolnější vůči CO.

Polymer-elektrolytové články se používají především pro dopravní aplikace a některé stacionární aplikace. Vzhledem k jejich rychlému spuštění, nízké citlivosti na orientaci a příznivému poměru výkon/hmotnost jsou zvláště vhodné pro použití v osobních vozidlech. Významnou překážkou pro toto využití je skladování vodíku ve vozidlech. Většinu vozidel na palivové články pohání čistý vodík, ten se musí skladovat jako stlačený zemní plyn v tlakových nádržích. Vzhledem k momentálně velmi nízké hustotě stanic s vodíkem je problém ukládat dost vodíku na překonání delších vzdáleností.



Obr. 3.1 – Polymer-elektrolytový palivový článek [5]

3.2 Přímé metanolové palivové články

Většina palivových článků je napájena vodíkem, který může být dodáván do systému přímo čistý nebo je získáván reformou z jiných paliv bohatých na vodík (metanol, etanol, a jiná uhlovodíková paliva). Jednodušším principem je přivádět metanol přímo, tak jak je toho využito u přímých metanolových palivových článků (DMFCs). U DMFCs je metanol míchán s vodou v kapalném nebo plynném (pára) skupenství a přiváděn k anodě, ke katodě je přiváděn normální vzduch. Dochází pak k těmto reakcím:



Přímé metanolové palivové články mají některé výhody oproti jiným palivovým článkům. Metanol má oproti vodíku mnohem vyšší hustotu a na rozdíl od něj je ve formě kapaliny, tím je jednodušší jeho skladování a také zásobování, jelikož je lépe dostupný stávající infrastrukturou tankování. Technologie DMFCs je poměrně mladá, proto zatím nemá významné uplatnění, ale to je jen otázkou času.

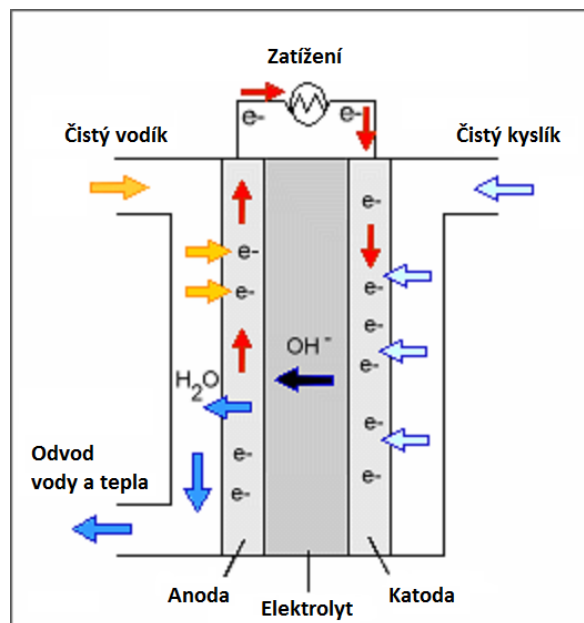
3.3 Alkalické palivové články

Alkalické palivové články (AFCs) používají jako elektrolyt roztok hydroxidu draselného (KOH) ve vodě a lze v nich realizovat širokou škálu typů katalyzátorů, nejsou tedy odkázány pouze na katalyzátory z drahé platiny. Jako palivo slouží čistý vodík a výhradně čistý kyslík (vzduch nelze v případě AFCs použít, protože obsahuje oxid uhličitý, který by podporoval vznik karbonátů a zabraňoval tak difúzi). Alkalické palivové články obvykle pracují při vyšších teplotách mezi 60-150 °C, ale novější

systémy AFCs pracují již i při nižších teplotách mezi 23-70 °C. Provoz popisují tyto rovnice:



AFCs byli vyvinuté jako první z technologie palivových článků a následně široce používané ve vesmírném programu NASA k výrobě elektrické energie a vody. Především jsou významné díky své vysoké účinnosti, která dosahuje až 60 %. Bohužel velkou nevýhodou alkalických palivových článku je již zmiňovaná citlivost na oxid uhličitý, který značně ovlivňuje životnost článků. Proto je třeba poměrně nákladného čištění vodíku a kyslíku.



Obr. 3.2 – Alkalický palivový článek [5]

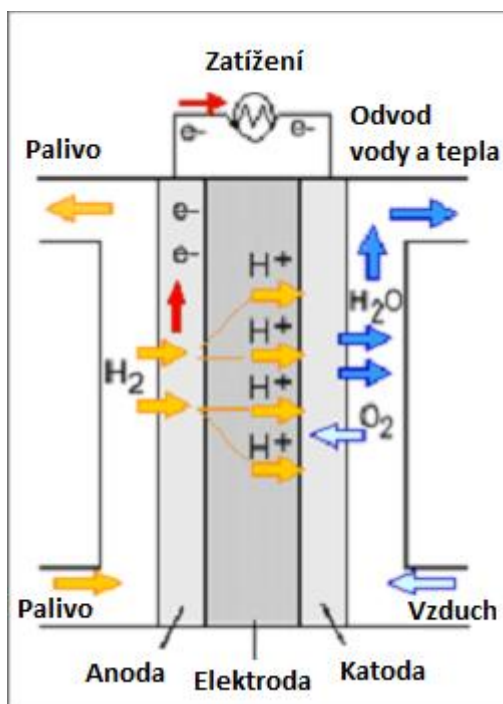
3.4 Palivové články s kyselinou fosforečnou

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFCs) používají jako elektrolyt koncentrovanou kyselinu fosforečnou (H_3PO_4), která je obsažena v teflonu vázaná s karbidem křemíku. Jako elektrody slouží porézní uhlíkové matrice, které obsahují platinový katalyzátor. Probíhající chemické reakce znázorňuje obrázek 3.3 a popisují tyto rovnice:



Článek PAFC je považován za tzv. „palivový článek první generace“ moderních palivových článků. Je jedním z nejméně vyspělých článků a první používaný pro širší komerční využití. Tento typ palivových článků se obvykle používá pro získání stacionární elektrické energie např. pro tepelná ohřívací zařízení, i když v minulosti byly některé

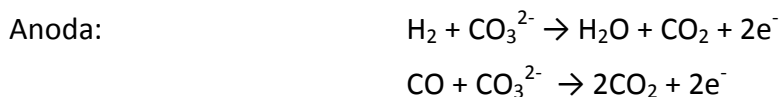
PAFCs použity pro napájení velkých vozidel jako jsou městské autobusy. Obecně ale platí, že fosforečné palivové články nejsou nejhodnějším typem pro zásobování proudem elektrovozidla, jelikož požadovaná vysoká pracovní teplota je nevýhodná pro studené starty. Pracovní teplota palivového článku s kyselinou fosforečnou se pohybuje asi na 200 °C. Požadavky na reagující plyny jsou menší než u článků PEM či AFC, protože nedochází k reakci oxidu uhličitýho z paliva nebo vzduchu. Mezi nejběžnější paliva pro tento typ článku patří metanol a zemní plyn. PAFCs jsou méně výkonné než jiné typy palivových článků a obvykle jsou značně velké a těžké. Navíc platinové katalyzátory, které jsou zde vyžadovány, zvyšují pořizovací náklady těchto článků.



Obr. 3.3 – Palivový článek s kyselinou fosforečnou [5]

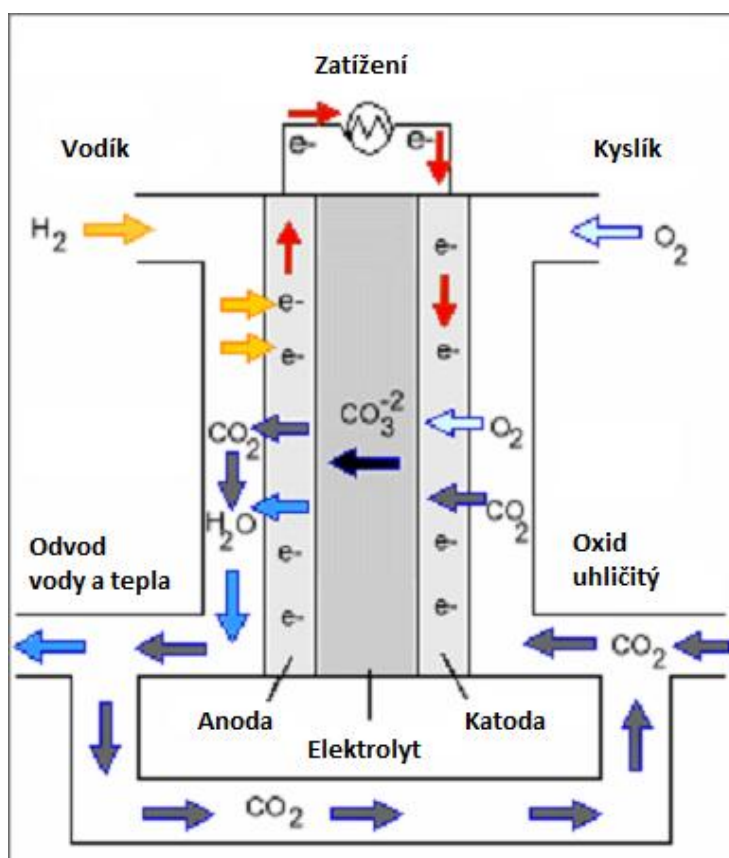
3.5 Palivové články s roztavenými uhličitany

Palivové články s roztavenými uhličitany (MCFCs) jsou vysokoteplotní palivové články, které používají elektrolyt, skládající se z roztavené směsi uhličitánů solí v pórovité chemicky inertní keramické matici složené ze směsi oxidů lithia a hliníku (LiAlO₂). Složení elektrolytu jsou různá, ovšem nejčastěji se setkáváme se směsí uhličitany lithného (Li₂CO₃) a uhličitany draselného (K₂CO₃). Pracovní teplota těchto článků se pohybuje okolo 650 °C, díky níž nemusí být elektrody opatřeny katalyzátorem z ušlechtilých kovů, což značně sníží náklady na výrobu. V současné době jsou tyto články s roztavenými uhličitany vyvíjeny pro paliva, jako jsou uhlí a zemní plyn, která se v důsledku vysokých teplot rozkládají za vzniku plynného vodíku. Na elektrodách probíhají tyto reakce:





Reakce v MCFCs probíhají ve velmi agresivním a teplém prostředí vyvolávajícím korozi, pro taková prostředí musí být dobře navrženy elektrody. Anoda je vysoce porézní, vyrobená spékáním práškového niklu s přísadou chrómu. Katoda je směsí oxidu nikelnatého s lithiem. Velkou nevýhodou článků s roztavenými uhličitany je právě nikl, který na katodě oxiduje. Tím vzniká oxid niklu, který se v elektrolytu rozpouští a vylučuje se v blízkosti anody jako čistý nikl. V extrémních případech může dojít k vodivému spojení anody s katodou a tím ke zkratu. Takže mezi hlavní nevýhodu MCFCs patří krátká životnost, v současné době se vědci snaží najít lepší materiály odolné vůči korozi pro součásti palivových článků s roztavenými uhličitany, aby zvýšili tak jejich životnost.

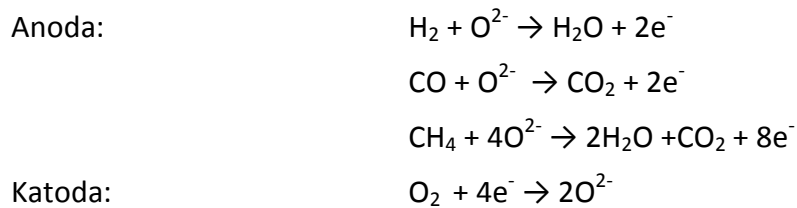


Obr. 3.4 – Palivový článek s roztavenými uhličitany [5]

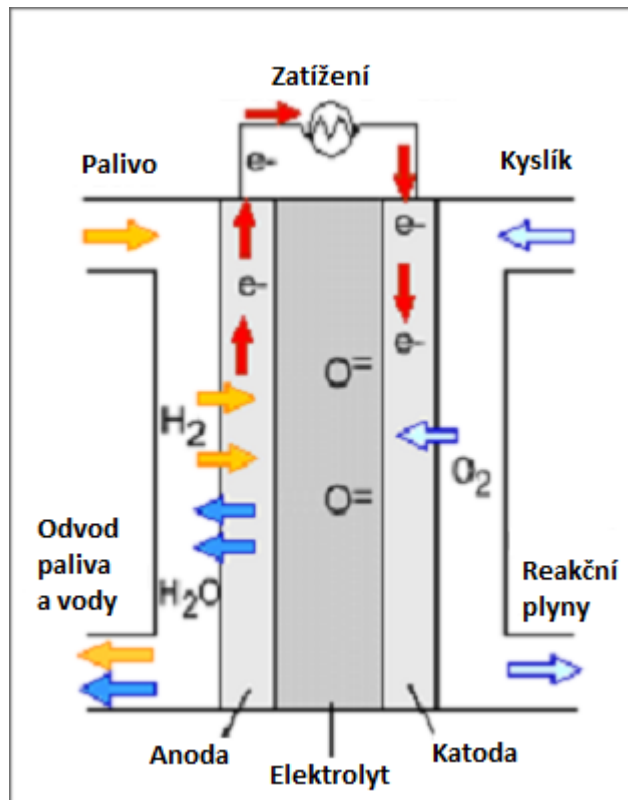
3.6 Palivové články s tuhými oxidy

Palivové články s tuhými oxidy (SOFCs) využívají keramický elektrolyt a jsou další z vysokoteplotních palivových článků, jejich provozní teplota se pohybuje kolem 1000 °C. Jako elektrolyt je používána tuhá směs oxidů yttria a zirkonu. Složení anody je zpravidla z niklu a oxidu zirkoničitého (ZrO_2), který je stabilizován oxidem yttritým (Y_2O_3). Tyto látky zabraňují spékání částic niklu. Struktura anody i katody je porézní. Katoda se skládá zpravidla ze slitiny lanthanu a oxidu manganového s menším množstvím stroncia. Jako palivo pro SOFCs se používají plynné látky získané

při spalování uhlí, tedy čistý vodík, oxid uhelnatý nebo methan. Pak na elektrodách dochází k těmto reakcím:



Vysokoteplotní operace odstraní potřebu katalyzátorů z drahých kovů, což sníží náklady. Běžně se u těchto palivových článků využívá katalyzátor anody nikl s oxidem zinku a katalyzátor katody bývá lanthan se stronciem a manganitem. SOFCs dodávají vysokou hustotu proudu, podobně jako u MCFCs, ale mají menší odpor elektrolytu. Výhodou je bezproblémové zacházení navíc keramické elektrolyty nezpůsobují korozi. Problémy ovšem mohou nastat při zpracování keramické struktury, protože při vysokých teplotách se vylučují jiné kovové materiály. Za hlavní nevýhodu těchto článků můžeme považovat dlouhou a energeticky náročnou dobu zahřívání na vysokou provozní teplotu.

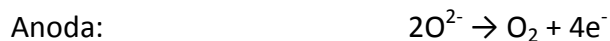
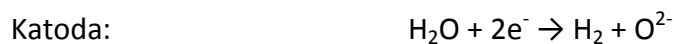


Obr. 3.5 – Palivový článek s tuhými oxidy [5]

3.7 Regenerativní palivové články

Regenerativní palivové články vyrábějí elektřinu z vodíku a kyslíku, jako vedlejší produkty pak vzniká voda a teplo, obdobně jako u jiných palivových článků. Nicméně, regenerační systémy se dále snaží rozdělit vznikající vodu opět na vodík a kyslík za pomoci nějaké přídavné energie. Tou může být třeba elektřina ze solárního panelu

nebo jiný zdroj energie. Dochází tedy k procesu elektrolýzy. Principem těchto článků je tedy pracovat v klasickém směru a vyrábět elektřinu, ale navíc ještě v opačném režimu, kdy si sami vyrábí palivo na výrobu další elektrické energie. V opačném režimu probíhá reakce dle těchto rovnic:



Do skupiny regenerativních palivových článků se řadí např. Regenerativní palivové články s tuhými oxidy (SORFCs). Tyto články pracují na vysokých teplotách a jsou tak skvělými kandidáty pro vysokoteplotní elektrolýzu, která je třeba pro reversní režim. Tato technologie palivových článků je ale poměrně mladá a stále není dokonalá a má spoustu nedostatků.

3.8 Shrnutí parametrů základních typů palivových článků

Srovnání základních druhů palivových článků (PEM, DMFC, AFC, PAFC, MCFC, SOFC) uvádí Tab. 1. V tabulce je shrnutí základních parametrů výše uvedených palivových článků.

Tab. 1 – Parametry základních druhů palivových článků

Druh	Nízkoteplotní			Středněteplotní	Vysokoteplotní	
	PEM	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Pracovní teplota [°C]	20-80	60-130	60-100	170-250	600-650	600-1050
Elektrická účinnost [%]	40-60	40	45-60	38-45	45-60	50-65
Výkon [kW]	Do 250	Do 10	Do 20	50 - stovky	Jednotky MW	Jednotky MW
Napětí elementárního článku [V]	1,1	1,1	1,1 – 1,2	1,1	0,7 – 1,0	0,8 – 1,0
Elektrolyt	Iontoměničná membrána	Iontoměničná membrána	Hydroxid draselný	Kyselina fosforečná	Tavené karbonáty Li, H, K	Oxid zirkoničitý s dotací yttria
Pohyblivý iont	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Palivo	Vodík, reformovaná paliva	Methanol, Ethanol	Vodík	Vodík, reformovaná paliva	Vodík, nepřímá paliva	Všechny druhy, bez reformování
Aplikace v průmyslu	Univerzální využití	Přenosné palivové články	Kosmický průmysl, lodě, ponorky	Výroba energie	Výroba energie	Výroba energie

4 TERMODYNAMICKÝ VÝPOČET PALIVOVÉHO ČLÁNKU

4.1 Termodynamika chemické reakce

V palivovém článku vzniká teplo, uvolněné při chemické reakci $\sum_i \nu_i X_i \rightarrow \sum_j \nu_j Y_j$, kde X značí reaktanty, Y produkty a ν stechiometrický koeficient. Toto teplo charakterizuje změna reakční entalpie ΔH . Pro přeměnu na elektrickou energii lze využít pouze část této reakční entalpie, kterou získáme pomocí Gibbsovy volné reakční entalpie ΔG . Výpočet charakterizuje tento vztah:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4-1)$$

kde T je termodynamická teplota a ΔS je změna reakční entropie.

Změna reakční entalpie a změna Gibbsovy volné entalpie za standardních podmínek (25 °C, 101325 Pa) jsou pro vybrané chemické reakce v palivovém článku uvedeny v Tab. 2 :

Tab. 2 – Reakční entalpie a Gibbsova volná entalpie pro chemické reakce

Chemická reakce	H [kJ·mol ⁻¹]	ΔG [kJ·mol ⁻¹]
H ₂ + 1/2 O ₂ → H ₂ O	-241,8	-228,6
CO + 1/2 O ₂ → CO ₂	-283,0	-257,2
CH ₄ + 2O ₂ → 2H ₂ O + CO ₂	-802,3	-800,8

4.1.1 Hodnoty látkových vlastností

Při daných výpočtech se vychází ze závislosti měrné molární tepelné kapacity C_p na teplotě, ta bývá ve tvaru polynomu (4-2), obdobně ve formě polynomu jsou i hodnoty molární entalpie H (4-3) a entropie S (4-4). Výsledné hodnoty ΔH a ΔS pro jednotlivé chemické reakce se vypočtou jako rozdíl příslušných hodnot produktů a reaktantů, vynásobených odpovídajícími stechiometrickými koeficienty. Velikost ΔG je potom dána vztahem (4-1).

$$C_p[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2} \quad (4-2)$$

$$H[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] = A \cdot t + \frac{B}{2} \cdot t^2 + \frac{C}{3} \cdot t^3 + \frac{D}{4} \cdot t^4 - \frac{E}{t} + F \quad (4-3)$$

$$S[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + \frac{C}{2} \cdot t^2 + \frac{D}{3} \cdot t^3 + \frac{E}{2t^2} + G \quad (4-4)$$

$$\text{kde } t = \frac{T[\text{K}]}{1000}$$

Tab. 3 – Konstanty polynomů závislosti C_p , H, S na teplotě [6]

	O ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
A	29,659	33,1078	25,56759	24,99735	-0,70303	30,092
B	6,13726	-11,508	6,09613	55,18696	108,4773	6,832514
C	-1,18652	11,6093	4,05466	-33,69137	-42,52157	6,793435
D	0,09578	-2,8444	-2,6713	7,94839	5,86279	-2,53448
E	-0,21966	-0,15967	0,13102	-0,13664	0,67857	0,082139
F	-9,86139	-9,99197	-118,0089	-403,6075	-76,84376	-250,881
G	237,948	172,788	227,3665	228,2431	158,7163	223,3967

4.2 Práce a uvolněné teplo palivového článku

Z definice účinnosti palivového článku plyne pro využitelnou elektrickou práci vztah:

$$w_{FC} = -\eta_{FC} \cdot \Delta H \quad (4-5)$$

Teplo uvolněné v palivovém článku tvoří doplněk k elektrické práci z energie uvolněné při elektrochemické reakci:

$$q_{FC} = -U_f \cdot \Delta H(T_{FC}) - w_{FC} \quad (4-6)$$

4.3 Elektrické napětí a proud

Pro samostatný palivový článek vypočítáme hodnotu ideálního Faradayova proudu pomocí vztahu:

$$I_F = \frac{\Phi_f \cdot F \cdot n}{M_f} \quad (4-7)$$

Skutečný proud je potom dán parametrem U_f (udává poměr skutečně zreagovaného paliva v palivovém článku při elektrochemické reakci k celkovému množství paliva), který proto označujeme též jako Faradaickou účinnost:

$$I = U_f \cdot I_F \quad (4-8)$$

Teoretické napětí jednoho článku určuje reversibilní potenciál, který je definován vztahem:

$$\Delta E_{rev} = -\frac{\Delta G(T)}{n \cdot F} \quad (4-9)$$

kde n je počet elektronů při chemické reakci jedné molekuly paliva a F je Faradayova konstanta, kterou definujeme jako součin elementárního elektrického náboje a Avogadrovovy konstanty. Pak tedy udává velikost elektrického náboje jednoho molu elementárních nábojů.

Při výpočtu skutečného napětí je nutno zahrnout také ohmické ztráty, dále pak ztráty polarizací (aktivační a koncentrační) jak ukazuje obr. 4.1. Mimo jiné je nutné počítat se silnou závislostí na proudové hustotě, skutečné napětí lze vyjádřit vztahem:

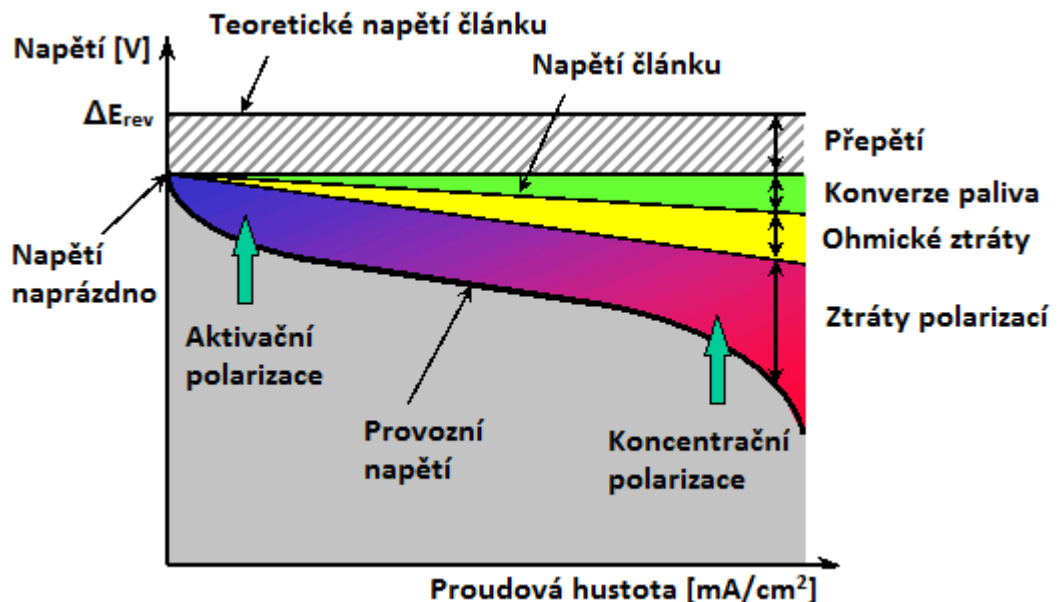
$$\Delta V = \Delta E_{rev} - i \cdot R' \quad (4-10)$$

kde jsou všechny výše uvedené vlivy zahrnuty do hodnoty odporu R' (tato hodnota je vztažena ke konkrétní hodnotě i). V běžném provozu jsou největší ztráty v důsledku nárůstu ohmického odporu (tj. pokles iontové vodivosti elektrolytu). Tento úbytek byl dle [7] experimentálně určen jako:

$$\Delta V_i [mV] = 0,73 \cdot \Delta i \quad (4-11)$$

Rovnice platí pro: $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} < i < 400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $p = 1 \text{ bar}$, $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

K prudkému snížení výkonnosti v důsledku nedostatku reaktantů v místě reakce (koncentrační polarizace) dochází při vysokých proudových hustotách, kdy mají reaktanty sníženou schopnost difundovat k místu reakce.



Obr. 4.1 – Skutečné napětí článku [8]

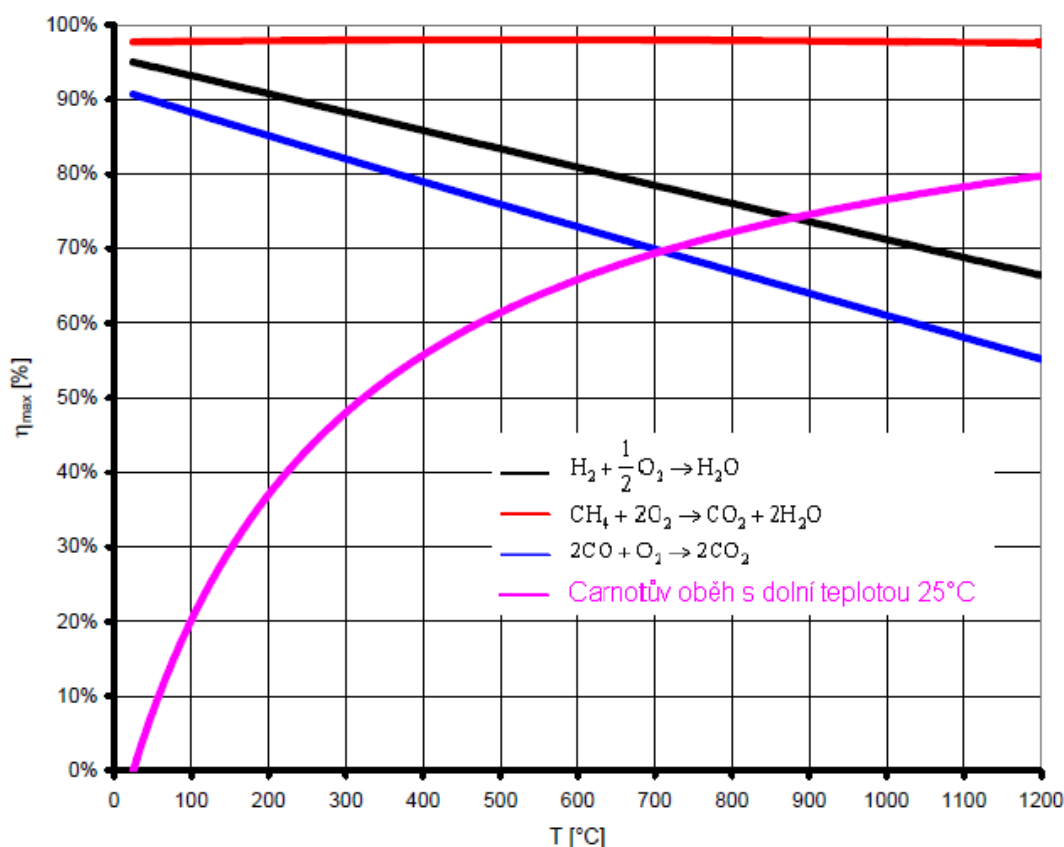
5 ÚČINNOST PALIVOVÉHO ČLÁNKU

5.1 Maximální teoretická účinnost

Stroje pracující na základě tepelných oběhů mají vlastní účinnost stroje omezenou termickou účinností ideálního Carnotova cyklu, obdobně to platí i u palivových článků. Zde existuje jistá teoretická účinnost, kterou získáme při uvažování v maximální možné míře ideální podmínky a vratné děje. Tento vztah se definuje jako poměr maximální možné energie přeměnitelné při slučování paliva a oksyločvadla při daných podmínkách na elektřinu (představovaná změnou Gibbsovy volné entalpie) ke slučovacímu teplu za referenčních podmínek ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 101325\text{ Pa}$):

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G(T)}{\Delta H} \quad (5-1)$$

Reálné podmínky v palivovém článku a uvažování nevratných dějů je potřeba respektovat zavedením dalších účinností. Ztráty nevratností jsou však konvertovány na využitelné teplo.



Obr. 5.1 – Maximální teoretická účinnost základních chemických reakcí v palivovém článku v porovnání s Carnotovou účinností v závislosti na teplotě [9]

5.2 Napěťová účinnost

Napěťová účinnost η_V udává poměr skutečného napětí k teoretickému napětí, platí tedy vztah:

$$\eta_V = \frac{\Delta V}{\Delta E_{rev}} \quad (5-2)$$

5.3 Stupeň využití paliva

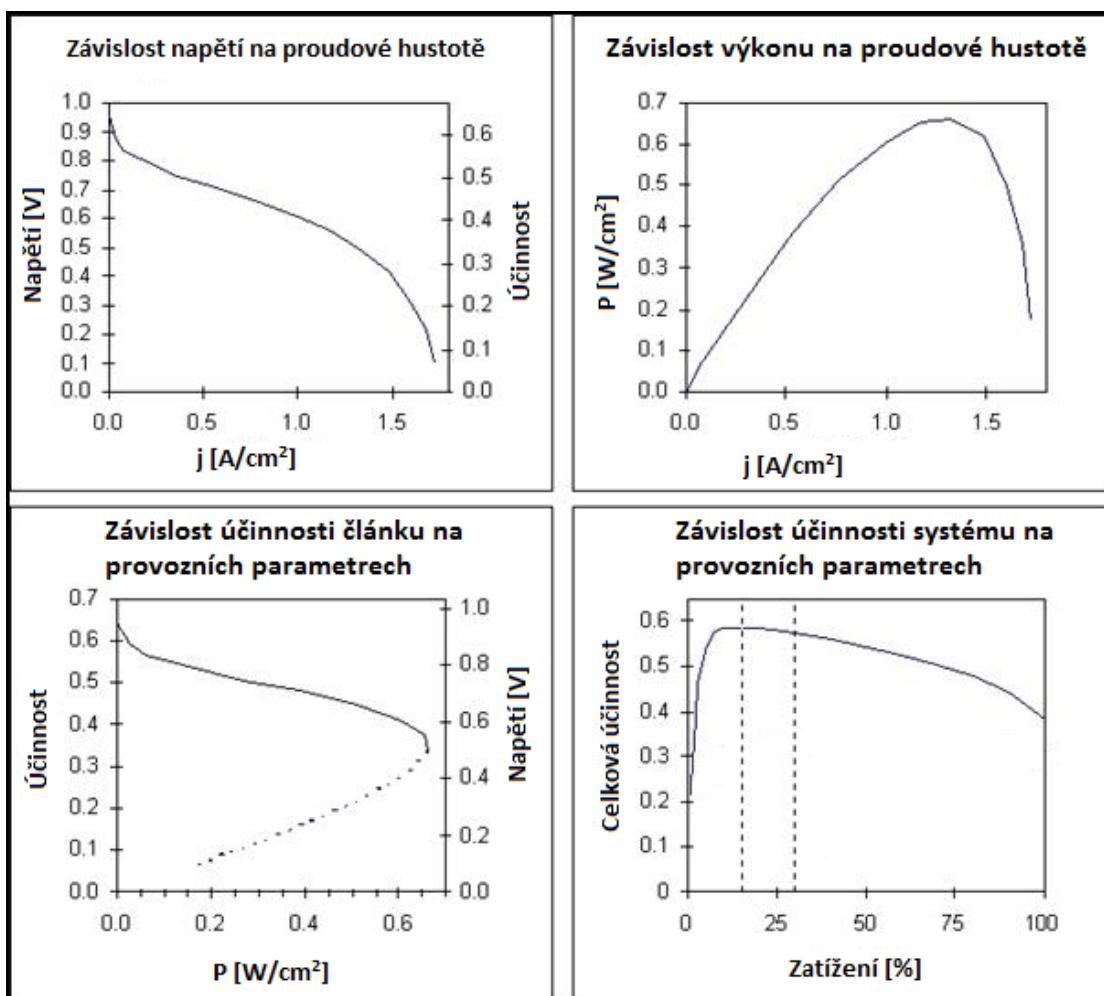
Stupeň využití paliva U_f určuje poměr paliva skutečně zreagovaného v palivovém článku při elektrochemické reakci k celkovému množství paliva. Dnešní palivové články dosahují velikosti U_f v rozmezí (70-85) %, pakliže je palivem zemní plyn. Palivové články, které jako palivo mají vodík, se hodnotou U_f blíží hranici 100 %. Tato hodnota se dá zjistit pouze experimentálně.

5.4 Celková elektrochemická účinnost palivového článku

Celková elektrochemická účinnost palivového článku η_{FC} udává poměr elektrické práce palivového článku při dané teplotě ke změně slučovací entalpie za standardních podmínek, je tedy definována jako součin jednotlivých účinností:

$$\eta_{FC} = \eta_{max} \cdot \eta_V \cdot U_f \quad (5-3)$$

Výsledná vypočtená účinnost se týká pouze vlastní přeměny v palivovém článku. Musíme ještě zahrnout účinnost invertoru η_{inv} pro transformaci stejnosměrného proudu na střídavý, která běžně dosahuje hodnot (96-98) %. Dále musíme uvažovat také i vlastní spotřebu systému (kompresory, dmychadla, ...). Tím se nám vypočtená celková účinnost η_{FC} může snížit až o 10 %. Typická závislost napětí a výkonu na proudové hustotě a účinnosti na provozních parametrech je na obr. 5.2. Konkrétní číselné hodnoty závisí na daném typu palivového článku a mohou se tedy výrazně lišit, ovšem tvar křivek je charakteristický.

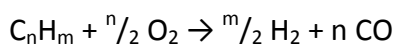


Obr. 5.2 – Křivky závislostí [10]

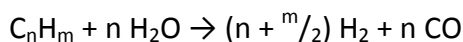
6 VÝROBA VODÍKU

Systémy s palivovými články běžně používají jako palivo vodík, který se obvykle získává v praxi z běžně dostupných paliv, jako jsou alkoholy (např. methanol), zemní plyn, propan a další uhlovodíky. V posledních letech je taktéž snaha o využití různých forem biomasy jako paliva. Jelikož palivové články pro elektrochemickou reakci využívají vodík a kyslík, je třeba použité palivo zpracovat tak, aby přiváděný plyn na anodu obsahoval co největší podíl vodíku. Na katodu se obvykle přivádí kyslík ze vzduchu, který se mechanicky čistí skrze prachový filtr. Vodík tedy získáme tzv. reformací paliva. Pojem reformace nám značí přeměnu výchozí látky (paliva) obsahující vodík ve vodík. Příkladem těchto látek je například methan (CH_4), methanol (CH_3OH) nebo vyšší uhlovodíky (C_nH_m). Reformace lze docílit dvěma způsoby:

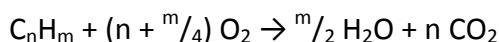
-parciální oxidací:



-parní reformací:



Parciální oxidace uhlovodíků může být aktivována mědí nebo jinými kovovými katalyzátory vzácných kovů. Pro tuto reakci je ovšem třeba teploty kolem $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Při parciální oxidaci je třeba kontrolovat přívod kyslíku, protože při přebytku kyslíku dochází k nežádoucí totální oxidaci a na místo vodíku vzniká jako produkt voda:



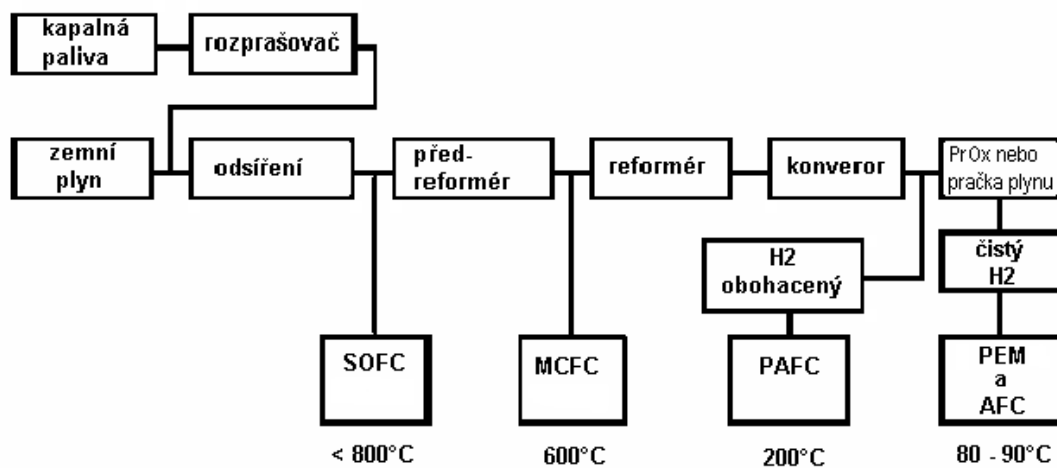
Při parní reformaci se uhlovodíky obohacují vodní parou, taktéž při teplotě kolem $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a ve speciálním zařízení (reforméru) za přítomnosti katalyzátorů přeměňuje dané palivo na vodík. Tato reformní reakce je endotermická, takže probíhá pouze při přívodu tepla. Teplo se získává spalováním paliva, které nezreagovalo v palivovém článku během elektrochemické reakce.

Pro proces reformace je vhodný zemní plyn, protože má příznivě vysoký poměr množství atomů vodíku k atomům uhlíku 4:1 (CH_4). To je taky hlavním důvodem, proč se řada výzkumných společností upíná především k tomuto palivu. Při reformaci zemního plynu ovšem také vzniká oxid uhelnatý (CO), ten následně reaguje v konvertoru při teplotě přibližně $200 \text{ }^\circ\text{C}$ exotermickou reakcí s vodní parou:



Dále je třeba v závislosti na použitých palivech dát pozor na to, zda není před vlastní reformací nutná úprava paliva, při které by se odstranily složky škodlivé

pro palivový článek, zejména stopová síra, chloridy, amoniak apod. Na obr. 6.1 je popsán způsob přípravy plynu pro systémy s palivovými články, z obrázku je patrné, že výše uvedený postup se hodí pro palivové články s kyselinou fosforečnou, které pracují při teplotě kolem 200 °C. Pro jiné typy palivových článků s nižší provozní teplotou se zvyšují náklady na reformaci paliva, pro systémy pracující při vyšší teplotě se naopak snižují.

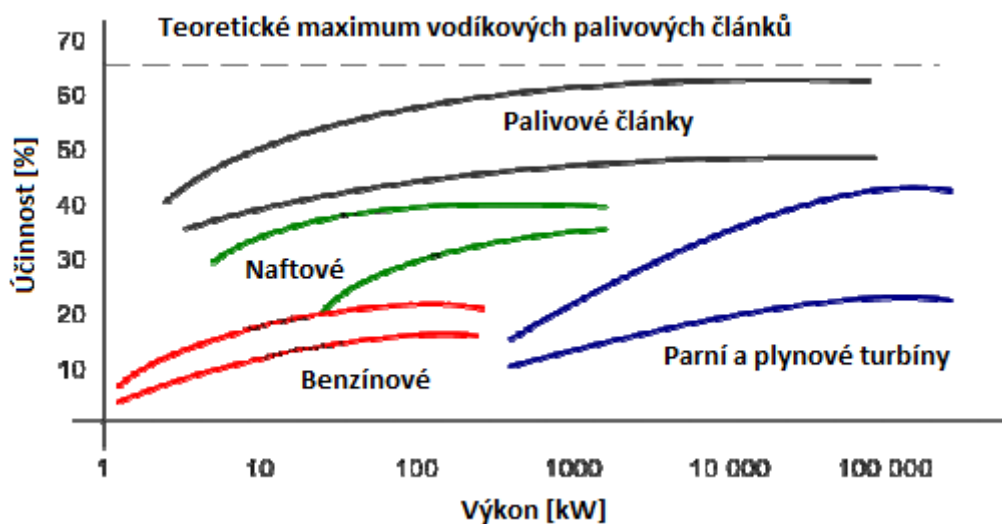


Obr. 6.1 – Závislost koncepce reformace na typu palivového článku [11]

7 VÝHODY A NEVÝHODY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

7.1 Výhody

- Vysoká účinnost energetické transformace v důsledku přímé přeměny chemické energie paliva na elektrickou energii (obr. 7.1),
- vysoká životnost (výrobci udávají až deset tisíc hodin),
- nepřítomnost pohyblivých částí, tím pádem tichý chod a takřka nehlukný provoz,
- velmi nízké emise škodlivin (o jeden až dva řády nižší než u ostatních technologií spalování fosilních paliv),
- schopnost snášet značná přetížení systému (až 550 % po dobu několika minut a až 800 % přetížení po dobu několika sekund),
- vynikající dynamická odezva,
- dlouhé periody mezi občasnými poruchami,
- možnost použití množství různých plynných paliv,
- lze je využít pro kombinované systémy ohřevu a výroby elektřiny,
- modulární koncepce (možnost konstruovat palivové články v širokém rozmezí výkonů při takřka stejné účinnosti).

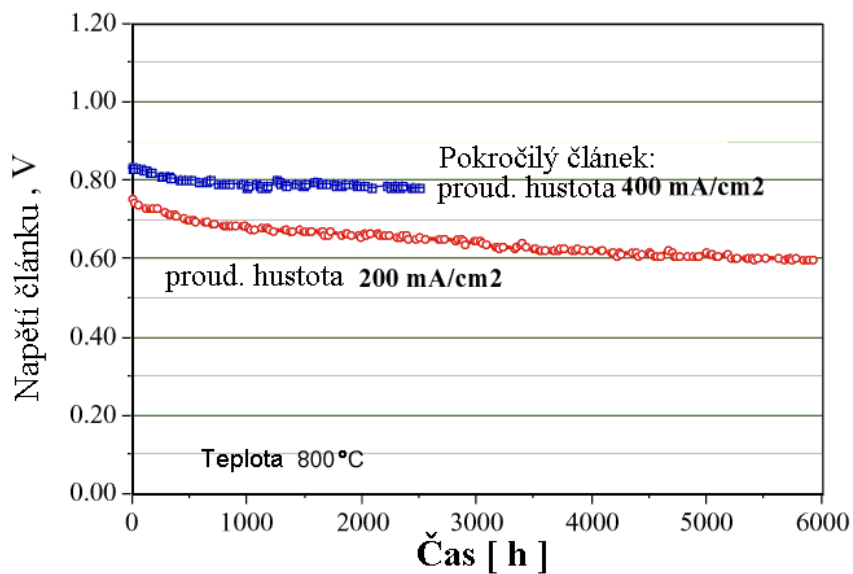


Obr. 7.1 – Porovnání elektrické účinnosti palivových článků a konvenčních zařízení [12]

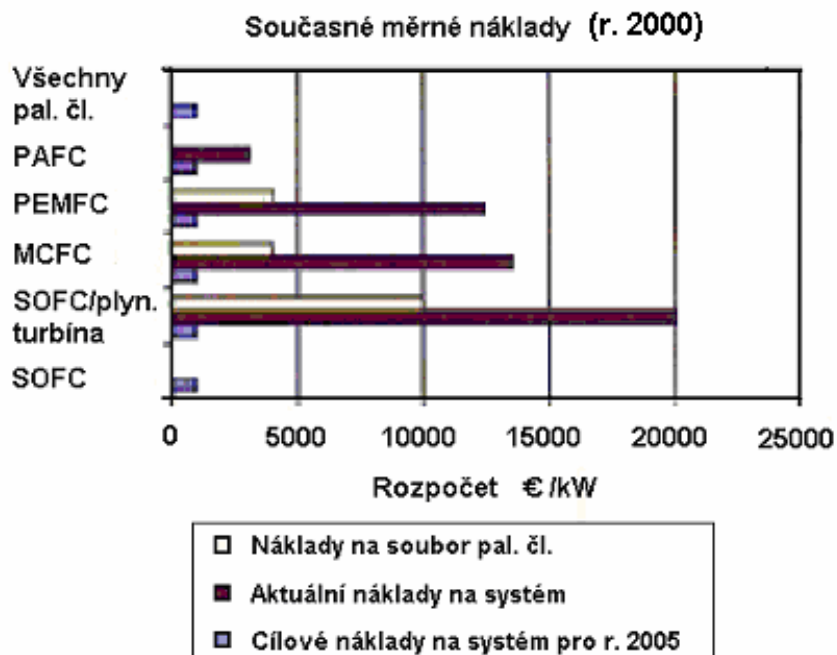
7.2 Nevýhody

- Vodík je velmi reaktivní prvek, mohou nastat problémy s bezpečností,

- nutnost kontinuálně odstraňovat zplodiny chemických reakcí, jejichž množství závisí na velikosti odebíraného proudu (u článku na bázi vodík-kyslík jde o odčerpávání vody, u jiných článků jde o jiné produkty oxidace),
- udržení optimální teploty a tlaku aktivních médií (použití výměníků tepla u článků s elektrolytem s KOH),
- citlivost k některým příměsím v palivu, případně v oksličovadle,
- napětí článku klesá s dobou provozu, jak je zřejmé z obr. 7.2,
- velké investiční náklady (obr. 7.3).



Obr. 7.2 – Dlouhodobá změna napětí [13]



Obr. 7.3 – Měrné náklady na palivové články [14]

8 VYUŽITÍ ZAŘÍZENÍ S PALIVOVÝMI ČLÁNKY

Zde v této kapitole je uveden popis některých zařízení s palivovými články, které již našly uplatnění v praxi. Jedná se jen o výčet těch zásadních zařízení a jejich dosahovaných technických parametrů.

8.1 Zařízení s AFC

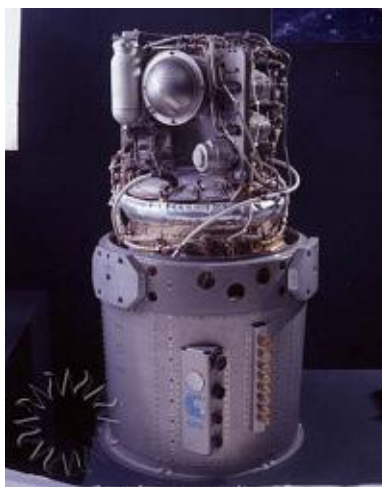
Tyto zařízení nachází uplatnění především v kosmickém, podmořském nebo vojenském výzkumu, především protože vysoká cena zde není příliš omezujícím faktorem. Úspěch na trhu v průmyslové a spotřebitelské oblasti vyžaduje vývoj levnějších komponent AFC.

Vodíkový palivový článek 5 kW F. T. Bacona

V roce 1959 byl představen 5 kW systém AFC provozován s čistým vodíkem a kyslíkem. Palivový článek vyvinutý F. T. Baconem pracoval při teplotě (200-240) °C s elektrolytem 45 % KOH. Z důvodu zabránění varu elektrolytu se udržoval tlak v rozmezí (40-55) atm. Napětí článku dosahovalo 0,78 V při proudové hustotě okolo 800 mA/cm². Anoda byla z dvojité porézní vrstvy niklu a katoda z porézní struktury NiO.

AFC modul pro vesmírný program Apollo

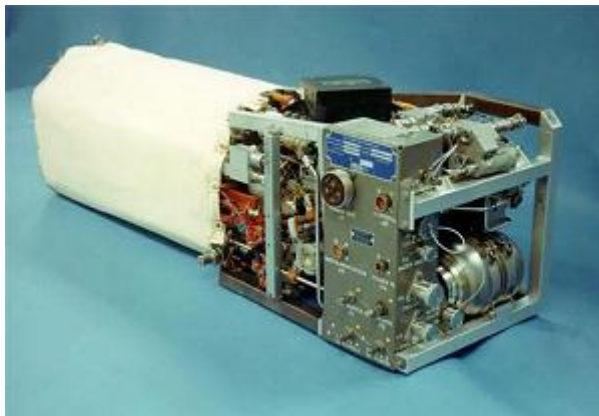
Vesmírný modul Apollo nesl 3 jednotky palivových článků, složených z 31 sériově spojených jednotlivých článků. Parametry tohoto válcovitého systému byl průměr 57 cm, výška 112 cm a hmotnost 110 kg. Maximální výkon byl 1,42 kW, průměrný 0,6 kW a celkové napětí (27-31) V. Elektrolytem byl 85 % KOH, systém pracoval při teplotě 260 °C. Napětí jednoho článku dosahovalo 0,85 V při proudové hustotě 150 mA/cm².



Obr. 8.1 – AFC modul pro vesmírný program Apollo [9]

Space Shuttle Orbiter

AFC pro Space Shuttle Orbiter organizace NASA má obdélníkový průřez o šířce 38 cm, délce 101 cm a výšce 35 cm. Hmotnost zařízení činí 91 kg. Maximální elektrický výkon je 12 kW, průměrný výkon je 7 kW. Provozní teplota dosahuje (80-90) °C při proudové hustotě 470 mA/cm². Elektrody jsou zhotoveny z velkého množství vzácných kovů (Ag, Pt, Pd, Au) a elektrolytem je 35 % KOH.



Obr. 8.2 – 12 kW systém AFC [15]

8.2 Zařízení s PEM

Palivové články PEM jsou vhodné především pro mobilní aplikace a přenosné stacionární jednotky.

Ballard Power Systems

Kanadská společnost Ballard vyvíjí a vyrábí společně s několika známými automobilkami (General motors, Volkswagen, Daimler-Chrysler) několik typů automobilů a autobusů poháněných palivovými články. Ovšem tyto programy i přes dosavadní technické úspěchy jsou stále ještě ve fázi výzkumu a vývoje, s širším komerčním využitím se počítá až do budoucna.



Obr. 8.3 – Mercedes-Benz Citaro FuelCELL Hybrid [16]

Palivovými články s iontoměničnou membránou se zabývá řada dalších firem, především pro vývoj miniaturních zdrojů elektřiny pro mobilní telefony, přehrávače a notebooky, kde je oproti současným bateriím řada výhod. Tou hlavní je delší doba provozu a snadné „nabíjení“ – stačí doplnit ampuli s palivem (obvykle methanolem), cena ale zůstává srovnatelná s cenou baterii.



Obr. 8.4 – Toshiba MP3 přehrávač se systémem PEM [17]

8.3 Zařízení s PAFC

Palivové články s kyselinou fosforečnou jsou zatím jediným druhem s širším komerčním využitím. Celosvětově je instalováno přes 100 MW demonstračních jednotek. Obvykle se jedná o zařízení o výkonu (50-200) kW, ale jsou i jednotky s výkony 1 MW a 5 MW, zatím největší zařízení dosahuje výkonu 11 MW, jedná se o elektrárny v Japonsku, konkrétně:

- 1 MW jednotka v Tokyo Electric od firem IFC / Toshiba
- 5 MW městská elektrárna v Kansai Electric od firmy Fuji
- 11 MW kogenerační jednotka v Tokyo Gas od firmy Toshiba

8.4 Zařízení s MCFC

Zařízení s MCFC mají hlavní výhodu v přímém využití zemního plynu nebo jiných uhlovodíkových paliv v důsledku reformace paliva. Tím se dost zjednodušuje úprava paliva. V dnešní době je ve světě aktivních více než 100 souborů s články o výkony většími než 250 kW. K větším projektům s MCFC patří experimentální elektrárna o výkonu 2 MW v Santa Clara z roku 1996, která dosahuje účinnosti blízké se 60 %. Další je projekt Kirin Brewery plant v Japonsku či 1 MW elektrárna v Renton ve státě Washington (USA) a další.



Obr. 8.5 – 2 MW elektrárna v Santa Clara[18]

8.5 Zařízení s SOFC

Vývoj zařízení s SOFC probíhá již od 50. let 20. století, zejména společnostmi Westinghouse, Consolidation Coal Company a General Electric. Většina výzkumu však byla krátkodobá, především z důvodu mnoha technických překážek v podobě velkého elektrického odporu, tavení části článku, zkratům apod. Zlom přišel až na konci 90. let kdy projekt firmy Westinghouse odkoupila společnost Siemens AG Power Generation. Na přelomu století pak vznikají první 100 kW kogenerační systémy v Holandsku a Německu. V dnešní době dosahují zařízení s SOFC výkonu v jednotkách MW.



Obr. 8.6 – Jednotka SOFC 100 kW Siemens Westinghouse [13]

9 ZÁVĚR

Palivové články jsou významným budoucím prostředkem k výrobě elektrické energie. V současné době, kdy se stále více a více hovoří o nedostatku ropy a zemního plynu pro budoucí generace, se intenzivně hledají různé způsoby, jak tyto suroviny v budoucnu nahradit. Jedním z možných řešení je právě širší využití systémů s palivovými články. Bohužel i přes mnoho úspěchů je tato technologie stále v „kolébce“ a pro její globalizaci bude třeba vyvinout ještě mnoho úsilí v jejím vývoji.

Tato práce prezentuje dosavadní poznání v oblasti palivových článků a některé úspěšné realizace systémů s palivovými články. Prezentuje aktuální pohled na palivové články a umožňuje vytvořit si obraz o rozvoji techniky v oblasti výroby energie a její budoucí vývoj.

V první části práce je vysvětlen základní princip fungování palivového článku a rozbor jeho nejdůležitějších částí jako jsou elektrody, membrána a bipolární desky. Palivové články jsou podle druhu elektrolytu, a jemu odpovídající probíhající chemické reakci, rozděleny do základních typů. Mezi ně patří především palivové články polymer-elektrolytové, přímé metanolové, alkalické, s kyselinou fosforečnou, s roztavenými uhličitany a s tuhými oxidy. Každý typ je zde popsán a vysvětlen jeho princip fungování.

Další část představuje základní analytické vztahy pro termodynamické výpočty palivových článků. Dle těchto vztahů tak lehce můžeme zjistit např. práci, uvolněné teplo, elektrické napětí či proud u různých typů palivových článků. Tyto hodnoty nám pak poslouží k výpočtu účinnosti, díky které si pak můžeme vytvořit obraz o výkonnosti systémů s palivovými články. Do těchto výpočtů je ale potřeba zahrnout též výrobu vodíku, jelikož ten je v praxi obvykle nutné získat tzv. reformací běžně dostupných paliv.

Poslední část se věnuje celkovému zhodnocení palivových článků, jsou zde uvedeny hlavní výhody ale také značné nevýhody, které je třeba ještě do budoucna řešit, aby bylo možné udělat další kroky dopředu ve vývoji palivových článků. Hlavní pokroky ve výzkumu pak reprezentují uvedené úspěchy realizací systémů s palivovými články.

Cílem práce bylo vytvořit rešerši a přehled dosavadního poznání v problematice palivových článků. Tento cíl jsem se snažil splnit a vytvořit dostatečný přehled této problematiky. Práce na této rešerši mi přinesla spoustu nových zajímavých informací a vytvořila pohled na budoucí způsob výroby elektrické energie. Dle mého úsudku je vývoj palivových článků na správné cestě k budoucímu komerčnímu využití a doufám, že tato cesta nebude trvat dlouho a již brzy se budeme moci s palivovými články setkávat v běžném životě.

- [17] Murdoch University. *Fuel Cell Applications*. Obrázek. [online]. [2012-05-03].
Dostupný z URL:
<<http://www.eepe.murdoch.edu.au/resources/info/Applic/Fuelcells/index.html>>
- [18] FUEL CELLS 2000. *The Online Fuel Cell Information Center*. [online]. [2012-05-03].
Dostupný z URL:
< <http://www.fuelcells.org/>>

11 SEZNAM POUŽITÝCH VELIČIN

Symbol	Jednotka	Veličina
C_p	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Měrná molární tepelná kapacita
ΔE_{rev}	V	Reversibilní potenciál
ΔG	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Změna Gibbsovy volné entalpie
ΔH	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Změna reakční entalpie
I	A	Elektrický proud
M	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molární hmotnost
P	W	Výkon
R'	Ω	Odpor vnějších vlivů
ΔS	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Změna reakční entropie
T	K	Termodynamická teplota
U	V	Napětí elementárního článku
U_f	-	Stupeň využití paliva (fuel utilization)
ΔV	V	Skutečné napětí palivového článku
i	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	Měrná plošná proudová hustota
n	-	Počet elektronů účastnící se reakce na 1 mol paliva
p	Pa	Absolutní tlak
q	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Měrné molární teplo
t	$^{\circ}\text{C}$	Teplota
w	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Měrná molární práce
η_{FC}	-	Celková účinnost palivového článku
η_{max}	-	Maximální teoretická účinnost
η_v	-	Napěťová účinnost
Φ	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	Hmotnostní tok

Indexy

Symbol	Stav
f	palivo (fuel)
FC, fc	palivový článek (fuel cell)

i	proudový
max	maximální
rev	reversibilní
V	napěťový
X	reaktant
Y	produkt

Fyzikální konstanty

Symbol a definice	Konstanta
$F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	Faradayova konstanta