

Ústav Jaderného Výzkumu Řež, a.s.
Divize jaderné bezpečnosti a energetiky

Palivové články

Fuel cells

Brennstoffzellen

Les piles à combustible

Ing. Zdeněk Porš

Ústav Jaderného Výzkumu Řež, a.s.
Divize jaderné bezpečnosti a energetiky

Palivové články

Ing. Zdeněk Porš
2002

Obsah

Úvod	4
1 Funkce palivového článku	5
1.1 Základní princip činnosti	5
1.2 Třífázové rozhraní na elektrodě	6
1.3 Palivo ^[48]	7
1.4 Typy palivových článků	7
1.5 Termodynamický výpočet palivového článku ^[1]	9
1.5.1 Termodynamika chemické reakce	9
1.5.2 Práce a teplo uvolněné v palivovém článku	11
1.5.3 Elektrické napětí a proud	11
1.6 Účinnost palivového článku	16
1.6.1 Maximální teoretická účinnost $\eta_{\max}$	16
1.6.2 Stupeň využití paliva U_f	17
1.6.3 Napěťová účinnost η_v	17
1.6.4 Celková elektrochemická účinnost palivového článku η_{FC}	17
1.7 Shrnutí základních charakteristik	18
Výhody	18
Nevýhody	19
2 Zařízení s palivovými články	20
2.1 Reforming paliva ^[29]	20
2.2 Funkční schema systému s palivovým článkem	22
2.3 Soubory palivových článků ^[1]	23
3 Historie	24
4 Charakteristika jednotlivých typů palivových článků	26
4.1 Palivové články s polymerní iontoměničovou membránou (PEMFC)	26
4.1.1 Palivový článek pro přímou reakci methanolu (Direct Methanol Fuel Cell – DMFC) ^{[55], [32]}	30
4.2 Palivové články s alkalickým elektrolytem (AFC)	31
4.3 Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)	32
4.4 Palivové články s uhličitánovou taveninou (MCFC)	33
4.5 Palivové články s pevným elektrolytem (SOFC) ^[1]	36
4.5.1 Chlazení a odvod tepla	38
4.5.2 Středněteplotní palivové články s pevným elektrolytem (Intermediate Temperature SOFC) ^[3]	39
5 Význam palivových článků pro energetickou politiku EU	40
5.1 Šestý rámcový program Evropské komise	40
6 Příklady konkrétních zařízení	41
6.1 AFC	41
6.2 PEMFC	45
6.3 PAFC	49
6.4 MCFC	51
6.5 SOFC	54
6.5.1 Hybridní systémy SOFC / plynová turbína	59
6.6 Vize 21 – čisté elektrárny pro 21. století	62
7 Jednoduchý demonstrační pokus s palivovým článkem	64
8 Závěrečné shrnutí	66
9 Seznam tabulek	69

10	Seznam vyobrazení.....	70
11	Použité značení.....	72
<i>Veličiny</i>		72
<i>Indexy, zkratky</i>		73
12	Literatura	74
12.1	<i>WWW stránky</i>	76

Úvod

Palivové články představují čistou technologii výroby elektrické energie s vysokou účinností. Přestože tento princip je znám od poloviny 19. století, jejich komerční nasazení je zatím stále ve fázi příprav. Palivové články jsou alternativou k současným malým a středním zdrojům na fosilní paliva; plynovým motorům, dieselagregátům, plynovým mikroturbínám, malým kogeneračním jednotkám, počítá se s jejich nasazením v automobilovém průmyslu. V budoucnu by měly nahradit i větší elektrárenské zdroje. Uplatnění naleznou též jako náhrada za baterie a akumulátory. Pro některé speciální aplikace (vesmírné projekty, podmořský výzkum) jsou již dnes běžně využívány.

Narozdíl od ostatních alternativních zdrojů elektrické energie, jako jsou fotovoltaika, větrné nebo geotermální elektrárny, vykazují palivové články podstatně větší připravenost pro širší komerční uplatnění, se kterým lze pravděpodobně počítat již v horizontu několika let.

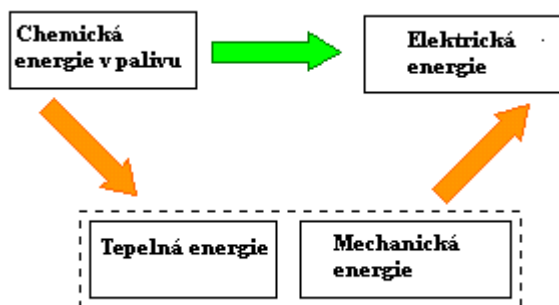
Existuje několik typů palivových článků, které se i přes stejný funkční princip vzájemně značně liší, každý z nich je vhodný pro jiné použití.

Protože v ČR není technologie palivových článků příliš známa, snaží se tato publikace přiblížit tuto problematiku srozumitelnou formou běžnému čtenáři a umožňuje tak učinit si představu o jejich funkci, konstrukčních i provozních omezeních a dosahovaných parametrech.

1 Funkce palivového článku

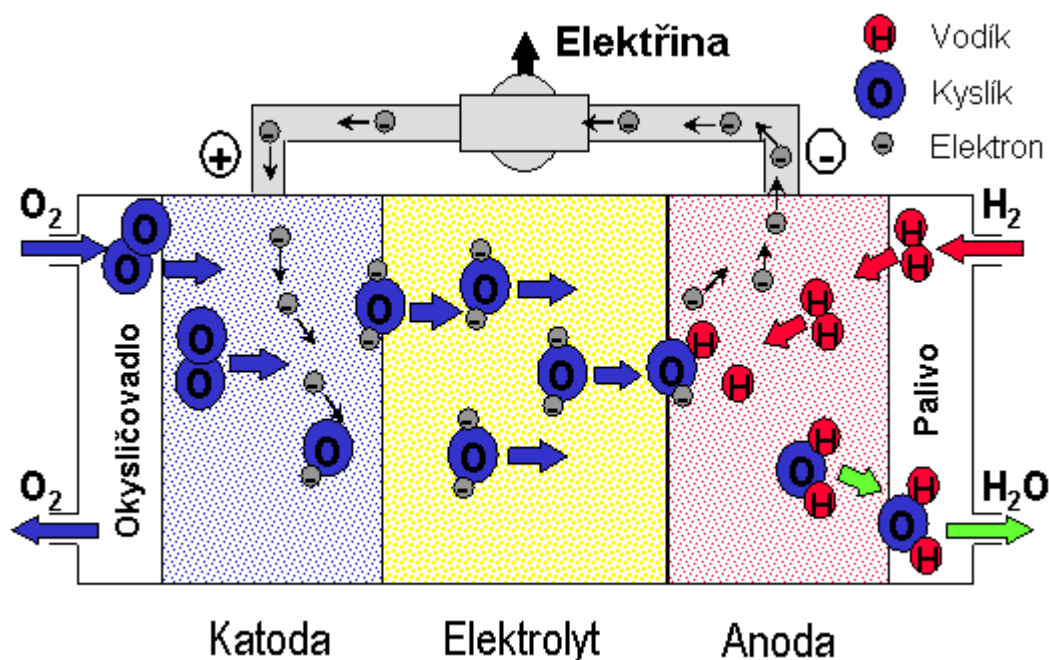
1.1 Základní princip činnosti

Palivový článek je elektrochemické zařízení, které přeměňuje chemickou energii v palivu během oxidačně-redukční reakce přímo v elektrickou energii (Obr. 1-1). Skládá se z porézních elektrod oddělených elektrolytem. V oblasti pórů elektrod vzniká třífázové rozhraní – elektroda, elektrolyt a reagenty vzniklé oxidací paliva a redukcí oksyličovadla.



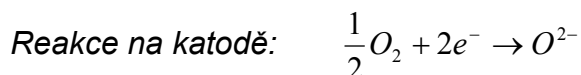
Obr. 1-1 Transformace energie [36]

Základní princip transformace energie je pro všechny palivové články stejný, jednotlivé typy se však liší materiálem elektrod, použitým elektrolytem a pracovní teplotou i konkrétními chemickými reakcemi na anodě a katodě. Princip funkce palivového článku, děj v principu inverzní k elektrolyze, jak je patrný z Obr. 1-2, je zde vysvětlen pro vysokoteplotní palivový článek s pevným oxidickým elektrolytem, jako palivo a oksyličovadlo uvažujeme čistý vodík a kyslík.



Obr. 1-2 Princip činnosti palivového článku [36]

V místě třífázového rozhraní dochází k elektrochemické oxidaci paliva a redukci okysličovadla podle následujících rovnic:



Molekulární kyslík je přiváděn na katodu palivového článku, kde se dvěma elektrony redukuje na kyslíkový anion, který je transportován elektrolytem k anodě. Na anodě se přiváděný vodík redukuje kyslíkovým aniontem za vzniku vody, přičemž uvolněné elektrony jsou z anody vedeny na katodu jako využitelný elektrický proud.

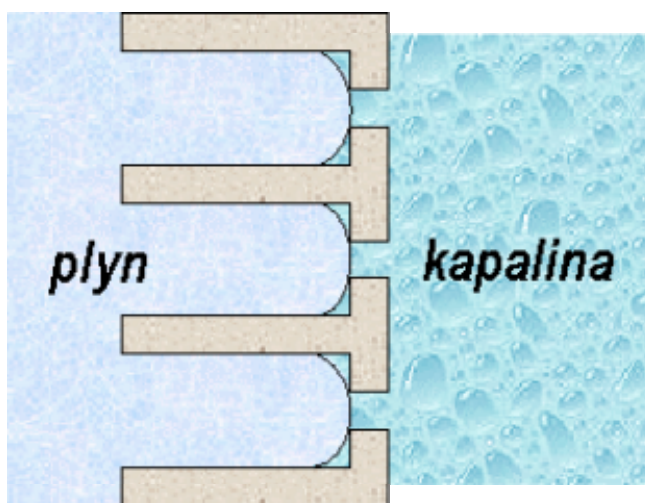
Sumární reakce v palivovém článku tedy je $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$, přičemž reakce se účastní 2 elektrony. Pro reakce jiných paliv může být počet elektronů odlišný.

Elektrochemické reakce pro jednotlivé typy palivových článků a rozdílné složky paliva jsou shrnuty v Tab. 1.

1.2 Třífázové rozhraní na elektrodě

Funkcí elektrody je vyvolat reakci mezi reaktanty (palivo a okysličovadlo) a elektrolytem, aniž by se sama účastnila reakce nebo korodovala. Musí být též elektrickým vodičem, jak vyplývá z definice, a umožnit kontakt tří fází (plynné reaktanty, kapalný elektrolyt a pevná elektroda).

Existuje několik metod stabilizace rozhraní kapalina-plyn a všechny jsou založeny na kapilárním efektu. Pórovitá elektroda umožňuje kapalině vzlínat malými póry, zatímco tlak plynu jí nedovoluje vnikat do větších pórů (Obr. 1-3). Slučování dvou fází může být dosaženo několika způsoby. Elektrolyt má tendenci vytvořit tenký smáčivý film na vnitřním povrchu elektrody. Reagující plyn, obtížně rozpustný v elektrolytu, může difundovat skrz tento film a dosáhnout povrchu elektrody, kde dochází k reakci kapaliny a plynu. Struktura elektrody musí být vytvořena tak, aby maximalizovala plochu smáčivého filmu.



Obr. 1-3 Schematický řez pórovitou elektrodou

1.3 Palivo ^[48]

Zatím nejčastěji používaným palivem je čistý **vodík**, který může v palivovém článku přímo reagovat za vývoje elektrického proudu.

Protože vodík není vhodným palivem pro všechny aplikace palivových článků, je věnována velká pozornost i tzv. **nepřímým palivům**, ze kterých je vodík uvolňován reformovacím procesem. Mezi nejvýznamnější nepřímé zdroje vodíku patří **zemní plyn, methan, methanol**, ethanol, případně čpavek. Reformováním těchto zdrojů vodní parou nebo tzv. parciální oxidací při vysokých teplotách vzniká vodík s oxidy uhlíku.

Protože ve většině palivových článků jsou používány katalyzátory na bázi platiny, je zapotřebí po provedeném reformování odstranit CO, který způsobuje otravu těchto katalyzátorů. Za potenciální nepřímá paliva do palivových článků jsou považovány i současné kapalně pohonné hmoty do spalovacích motorů automobilů.

V poslední době se pro řadu aplikací s využitím palivových článků ukazuje methanol jako velmi perspektivní kapalně přímé palivo. Již v současné době byla vyrobena řada prototypů palivových článků, ve kterých je používán jako přímé palivo bez potřeby reformování.

1.4 Typy palivových článků

V současné době existuje několik základních typů palivových článků, které se liší především druhem elektrolytu a provozní teplotou. Tím je dáno i odlišné konstrukční provedení, způsob provozu a přípravy paliva.

Podle provozní teploty se palivové články dělí na:

- nízkoteplotní 60 ÷ 130 °C
- středněteplotní 160 ÷ 220 °C
- vysokoteplotní 600 ÷ 1050 °C

Podle typu elektrolytu se palivové články dělí na články s:

- alkalickým elektrolytem (AFC – Alkaline Fuel Cell)
KOH
- polymerní elektrolytickou membránou (PEM – Polymer Electrolyte Membrane / Proton Exchange Membrane)
katexová iontoměničová membrána
- kyselinou fosforečnou (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell)
H₃PO₄
- taveninou alkalických uhličitů (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell)
keramika z LiAlO₂ nasycená alkalickými uhličitany
- pevným oxidickým elektrolytem (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell)
obvykle Y₂O₃ nebo ZrO₂

Z toho vyplývají i odlišné elektrochemické reakce v palivových článcích:

	Reakce na anodě	Reakce na katodě
AFC	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
PEMFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
PAFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CH}_4 + 4 \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Tab. 1 Přehled elektrochemických reakcí

Rozdělení palivových článků na jednotlivé typy a přehled některých jejich základních odlišností je v následující tabulce:

	Provozní teplota [°C]	Palivo	Okysličovadlo
AFC	70 ÷ 220	H_2	O_2 ¹
PEMFC	80 ÷ 120	H_2 , methanol ²	O_2 ze vzduchu
PAFC	170 ÷ 200	H_2 , zemní plyn ²	O_2 ze vzduchu
MCFC	600 ÷ 700	H_2 , CO, zemní plyn ³	O_2 ze vzduchu
SOFC	650 ÷ 1000	H_2 , CO, zemní plyn ³	O_2 ze vzduchu

Tab. 2 Charakteristiky jednotlivých typů palivových článků

¹ $\text{CO}_2 < 50\text{ppm}$ (způsobuje otravu KOH)

² vnější reforming

³ vnitřní reforming

1.5 Termodynamický výpočet palivového článku ^[1]

1.5.1 Termodynamika chemické reakce

Teplo uvolněné při chemické reakci $\sum_i \nu_i R_i \rightarrow \sum_j \nu_j P_j$, kde R značí reaktanty, P produkty a ν stechiometrický koeficient, charakterizuje změna reakční entalpie ΔH . Pro přeměnu na elektrickou energii lze z toho využít pouze část, kterou určuje změna Gibbsovy volné reakční entalpie ΔG . Mezi oběma veličinami platí vztah :

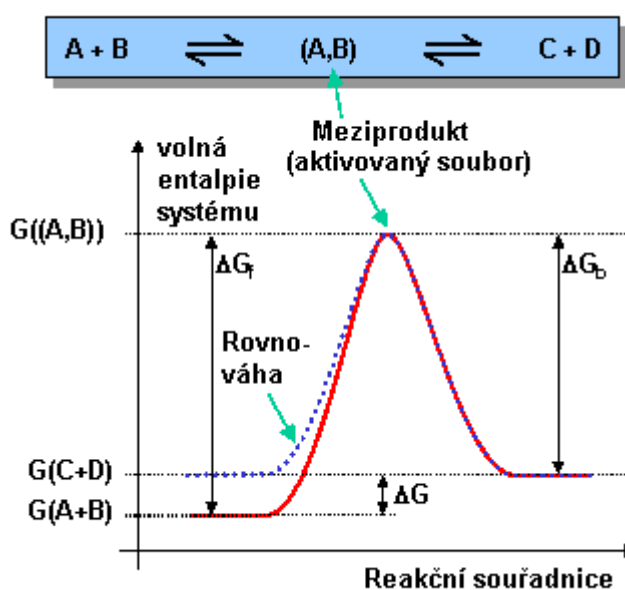
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1-1)$$

kde 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. 3 :

Reakce	ΔH^0 [kJ/mol]	ΔG^0 [kJ/mol]
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-241,8	-228,6
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	-283,0	-257,2
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	-802,3	-800,8

Tab. 3 ΔH^0 a ΔG^0 pro chemické reakce v palivovém článku



Obr. 1-4 Změna volné entalpie systému [36]

1.5.1.1 Hodnoty látkových vlastností ^[39]

Při konkrétním výpočtu se vychází ze závislosti měrné molární tepelné kapacity C_p na teplotě, která bývá obvykle dána ve tvaru polynomu [39], stejně jako hodnoty molární entalpie H a entropie S . 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 (1-1).

Konkrétní polynomy jsou ve tvaru:

$$C_p [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}] = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2}$$

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

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

kde $t = T[K] / 1000$

	O_2	H_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O
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

Tab. 4 Konstanty polynomů závislosti C_p , H a S na teplotě [39]

1.5.2 Práce a teplo uvolněné v palivovém článku

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

$$w_{FC} = -\eta_{FC} \cdot \Delta H^0 \quad (1-2)$$

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

$$q_{FC} = -U_f \cdot \Delta H(T_{FC}) - w_{FC} \quad (1-3)$$

1.5.3 Elektrické napětí a proud

Pro samostatný článek lze vypočítat hodnotu ideálního Faradayova proudu:

$$I_F = \frac{\Phi_f \cdot F \cdot n}{M_f} \quad (1-4)$$

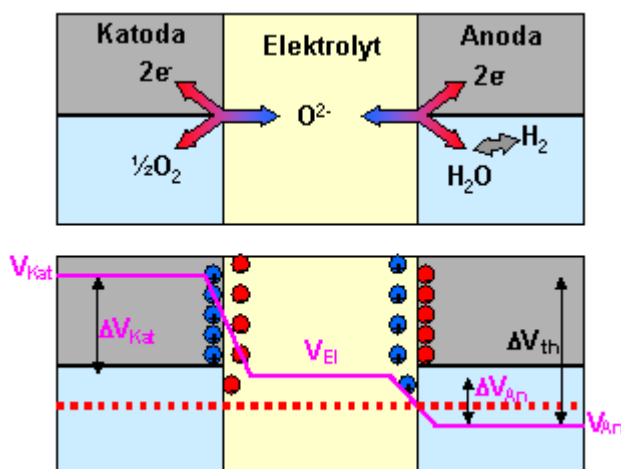
Skutečný proud je potom dán parametrem U_f (kap. 1.6.2), který proto někdy označujeme též jako Faradaickou účinnost:

$$I = U_f \cdot I_F \quad (1-5)$$

Teoretické napětí jednoho článku (Obr. 1-5) je definováno vztahem:

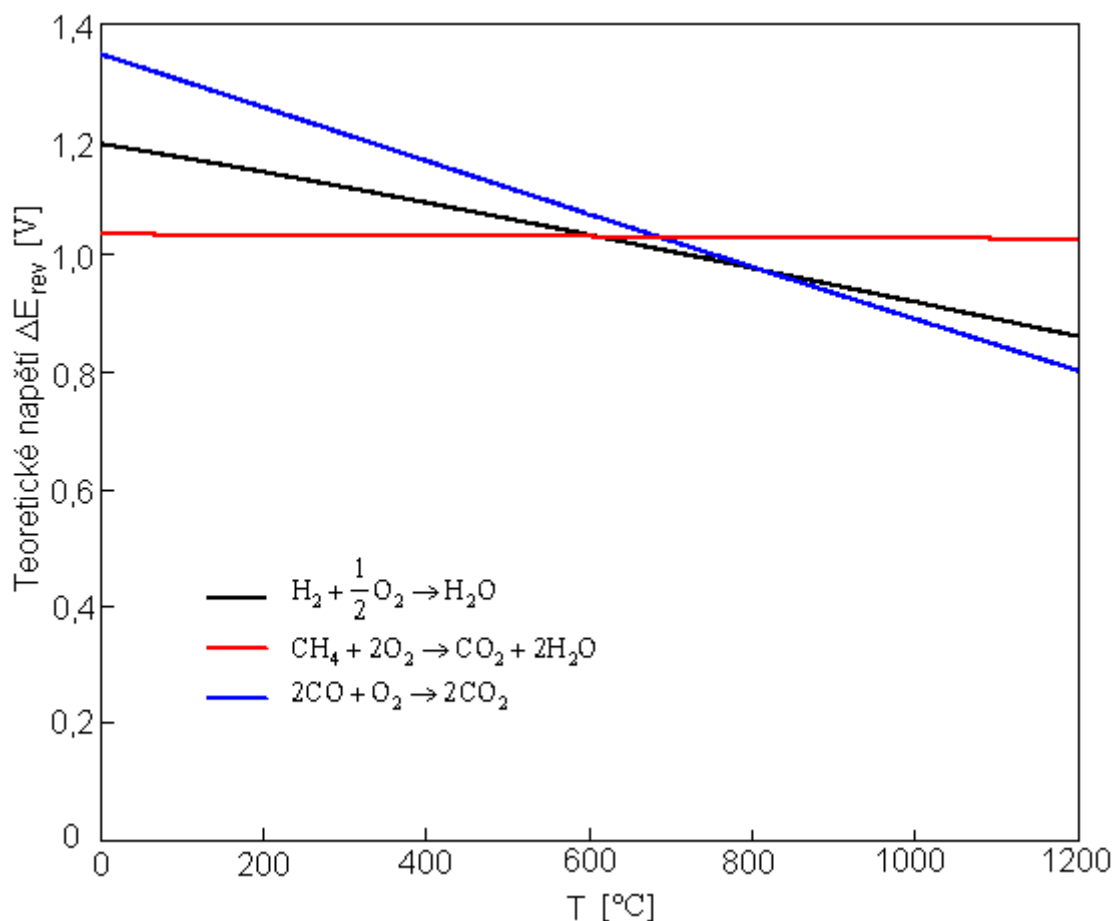
$$\Delta E_{rev} = -\frac{\Delta G(T)}{n \cdot F} \quad (1-6)$$

kde n představuje počet elektronů účastnících se chemické reakce jedné molekuly paliva a F Faradayovu konstantu, definovanou jako součin elementárního elektrického náboje a Avogadrovy konstanty. F tedy udává velikost elektrického náboje jednoho molu elementárních nábojů.



Obr. 1-5 Elektrochemický potenciál [36]

Vliv teploty na ideální napětí článku je na Obr. 1-6.



Obr. 1-6 Ideální potenciál jako funkce teploty

U skutečného napětí je nutno uvažovat především ohmické ztráty, dále pak ztráty aktivační a koncentrační polarizací. Jak je zřejmé z Obr. 1-7, je zde silná závislost na proudové hustotě, kterou lze vyjádřit vztahem:

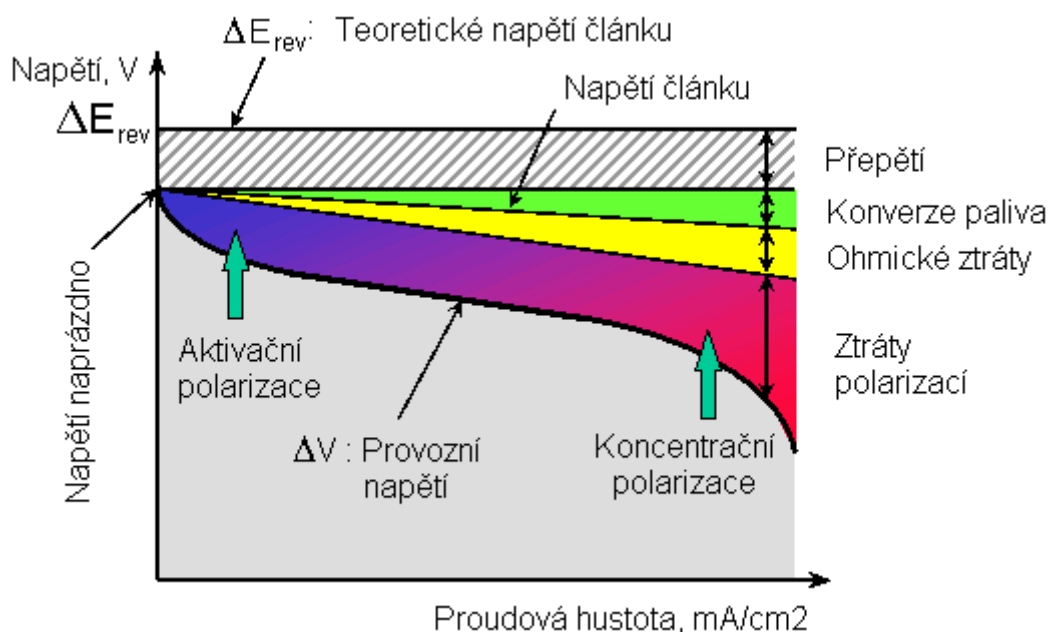
$$\Delta V = \Delta E_{rev} - i \cdot R' \quad (1-7)$$

kde do hodnoty odporu R' jsou zahrnuty všechny výše uvedené vlivy (hodnota R' je vztažena ke konkrétní hodnotě i). Při běžném provozu převládají ztráty v důsledku nárůstu ohmického odporu (tj. pokles iontové vodivosti elektrolytu). Tento úbytek byl dle [3] experimentálně určen jako

$$\Delta V_i [mV] = 0,73 \cdot \Delta i \quad (1-8)$$

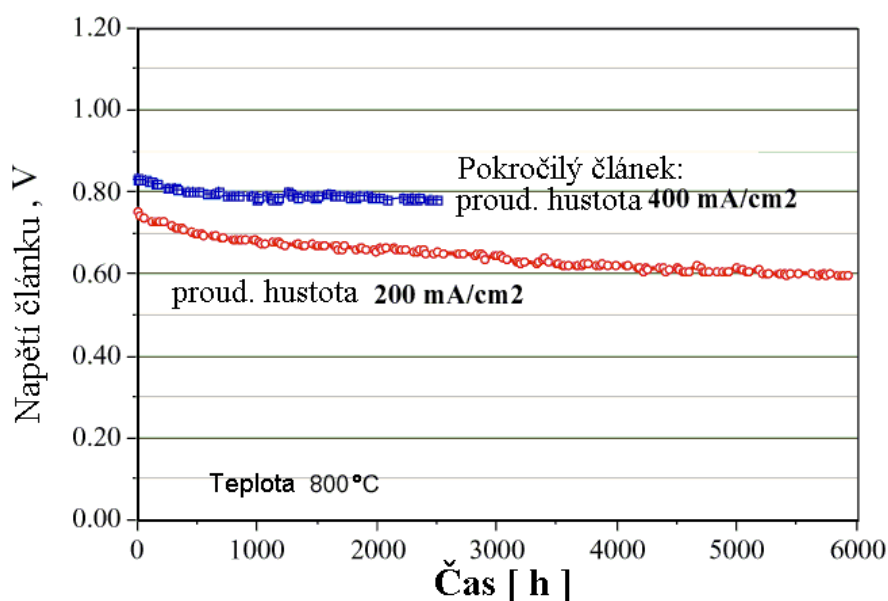
Vztah platí pro: $50 < i < 400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $p = 1 \text{ bar}$, $T = 1000^\circ\text{C}$.

Při vysokých proudových hustotách dochází ke snížení schopnosti reaktantů difundovat k místu reakce a tím dochází k prudkému snížení výkonnosti v důsledku nedostatku reaktantů v místě reakce (koncentrační polarizace).



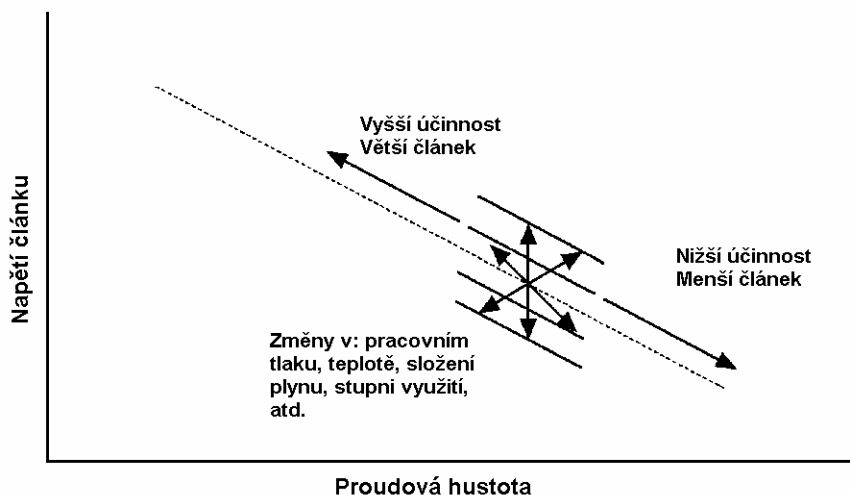
Obr. 1-7 Ideální a skutečné napětí článku [36]

Pro stacionární energetické stroje jsou vhodné palivové články s nižšími proudovými hustotami (větší rozměry) ale vyšším napětím (vyšší účinnost, nižší provozní náklady). Pro dosažení nižších hodnot proudové hustoty se konstruují palivové články s co největším povrchem elektrod z porézních materiálů. Vlivem provozu dochází časem ke snížení této hodnoty a tedy k poklesu účinnosti. Podle údajů Siemens-Westinghouse je pro jejich články tento pokles za dobu 6900 provozních hodin nižší než 0,5%. Dle jiných údajů [11] je tato hodnota poněkud vyšší (Obr. 1-8).



Obr. 1-8 Dlouhodobá změna napětí [11]

Napětí palivového článku se podstatným způsobem mění se změnou provozních parametrů palivového článku (Obr. 1-9).



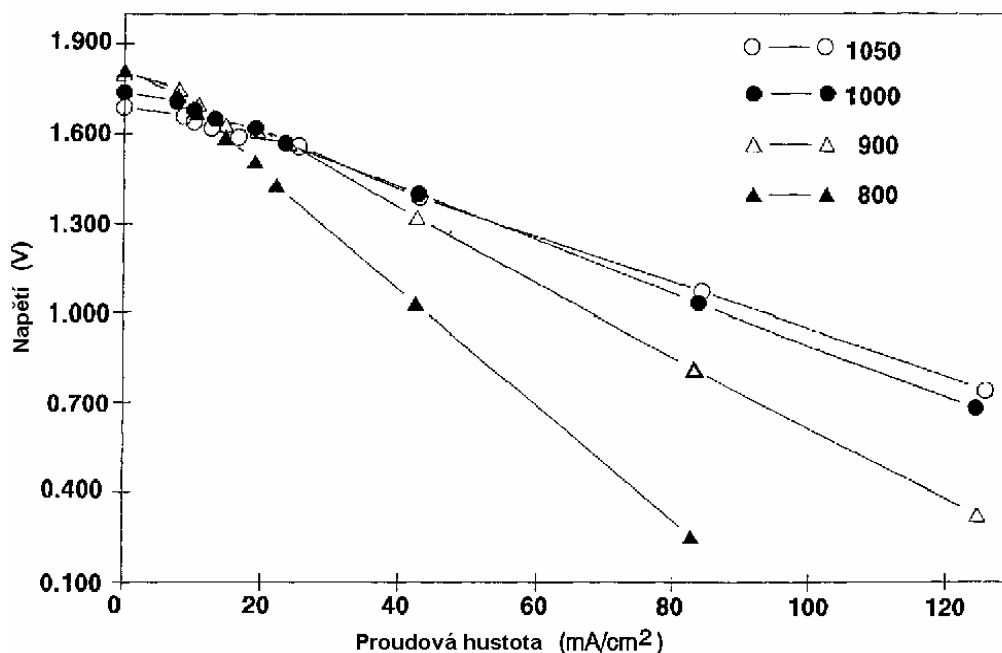
Obr. 1-9 Vliv parametrů palivových článků na napětí [3]

Dále zde uvádím některé závislosti napětí na provozních parametrech, které se týkají jednoho konkrétního palivového článku (v tomto případě jde o typ SOFC). Trendy pro jiné palivové články jsou sice obdobné, pro každý konkrétní palivový článek je však třeba naměřit vlastní charakteristiky. Jejich hodnoty se budou lišit.

Příklad vlivu teploty pro daný konkrétní palivový článek SOFC je znázorněn na Obr. 1-10. Zvyšující se teplota má za následek zvyšování provozního napětí článku v důsledku zvýšení reakční rychlosti a intenzifikace přenosu hmoty. Podle [3] plyne pro tento nárůst lineární vztah :

$$\Delta V_T [mV] = 1,3 \cdot \Delta T \quad (1-9)$$

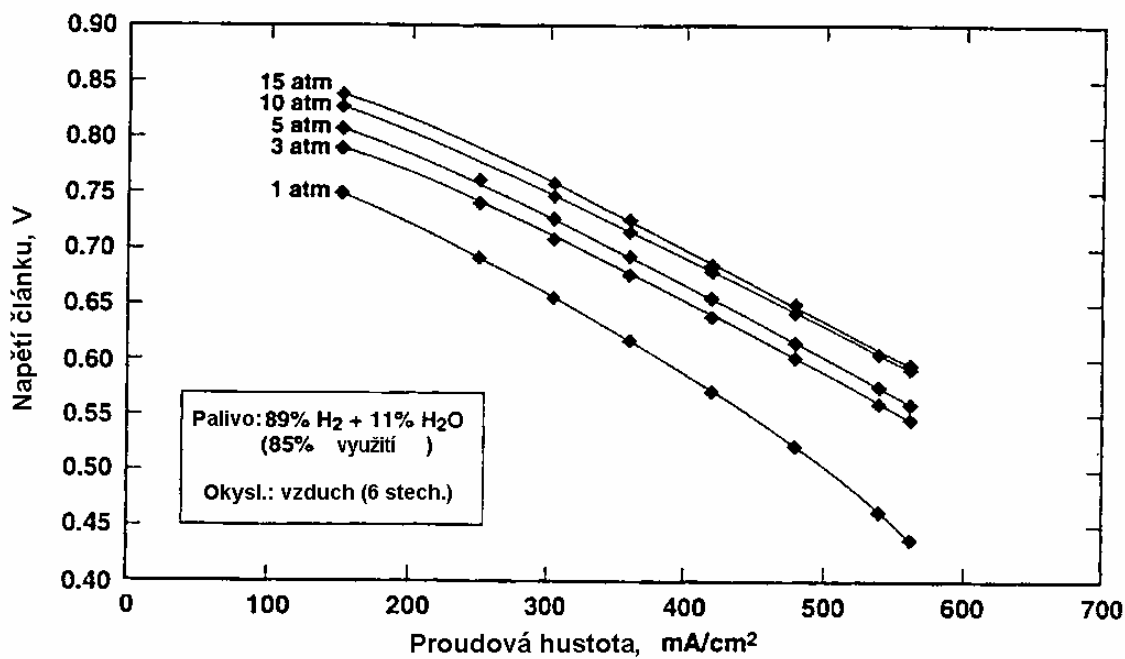
eventuelně vztah, kde je navíc ještě zahrnuta proudová hustota a koeficient K závislý na teplotě.



Obr. 1-10 Vliv teploty na napětí palivového článku (dva sériově spojené články SOFC) [3]

Zvýšením provozního tlaku dochází ke zvýšení parciálních tlaků jednotlivých reaktantů a k intenzifikaci přenosu hmoty (Obr. 1-11). Dle [3] je tento nárůst kvantifikován:

$$\Delta V_p [mV] = 59 \cdot \log \frac{p_2}{p_1} \quad (1-10)$$



Obr. 1-11 Vliv tlaku na napětí palivového článku [3]

Dále je ještě nutno uvažovat vliv změny koncentrace a složení reaktantů (a v důsledku toho změnu parciálního tlaku reaktantů) a platí proto pro tyto vlivy podle [3] vztah formálně obdobný vztahu (2-8). Ke změně účinnosti dochází i vlivem nečistot v palivu a degradací materiálu elektrod v důsledku provozního stáří palivového článku.

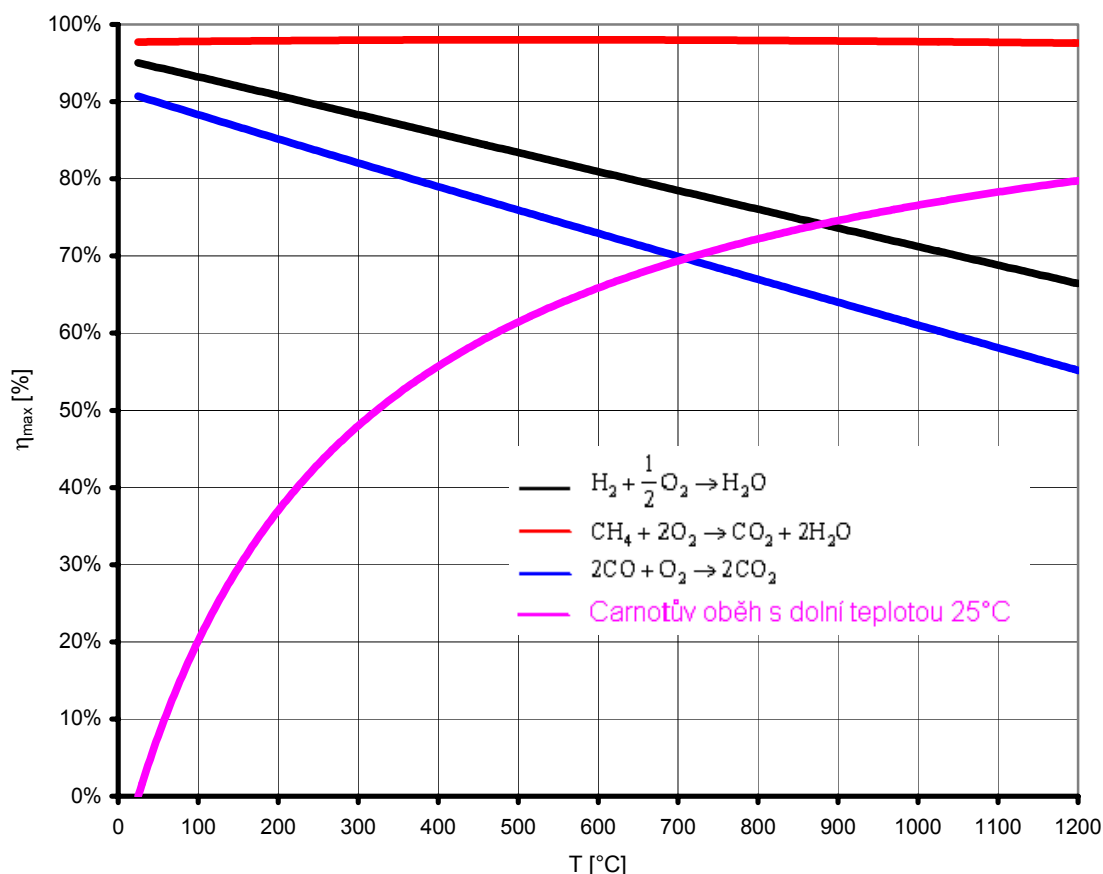
Jak je patrné z výše uvedených charakteristik, největší vliv na změnu napětí má velikost proudové hustoty.

1.6 Účinnost palivového článku

1.6.1 Maximální teoretická účinnost $\eta_{\max}$

Obdobně jako u strojů pracujících na základě tepelných oběhů je účinnost stroje omezena účinností ideálního Carnotova cyklu, i u palivového článku existuje jistá teoretická účinnost, kterou dostaneme, uvažujeme-li v maximální možné míře ideální podmínky a vratné děje. Tento vztah lze definovat jako poměr maximální možné energie přeměnitelné při slučování paliva a okysličovadla při daných podmínkách na elektřinu (představovaná změnou Gibbsovy volné entalpie) ku slučovacímu teplu za referenčních podmínek (25°C, 101325Pa), vyjádřeno matematicky:

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G(T)}{\Delta H^0} \quad (1-11)$$



Obr. 1-12 Maximální teoretická účinnost v porovnání s Carnotovou účinností v závislosti na teplotě

Reálné podmínky v palivovém článku a uvažování nevratných dějů je nutno respektovat zavedením dalších účinností (podobně jako zavedení termodynamické účinnosti turbíny nebo ztráta nevratným sdílením tepla při výpočtu plynového nebo parního oběhu). Ztráty nevratností jsou však konvertovány na využitelné teplo.

1.6.2 Stupeň využití paliva U_f

udává poměr paliva skutečně zreagovaného v palivovém článku při elektrochemické reakci ku celkovému množství paliva. U současných palivových článků kde palivem je zemní plyn se velikost U_f pohybuje v rozmezí (70÷85)% a u budoucích článků s vysokými jednotkovými výkony se očekává až 90%. Tato hodnota se dá zjistit pouze experimentálně. Pro vodíkové palivové články se tato hodnota blíží 100%.

1.6.3 Napěťová účinnost η_V

udává poměr skutečného napětí ku teoretickému napětí:

$$\eta_V = \frac{\Delta V}{\Delta E_{rev}} \quad (1-12)$$

1.6.4 Celková elektrochemická účinnost palivového článku η_{FC}

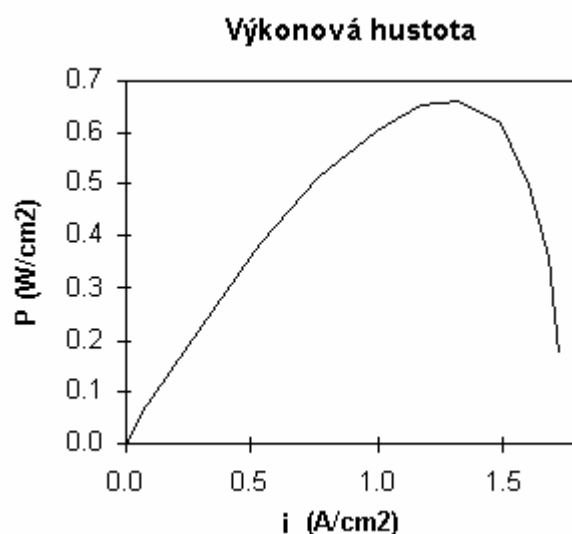
kteřá udává poměr elektrické práce palivového článku při dané teplotě ku změně slučovací entalpie za standardních podmínek, je potom definována jako součin dílčích účinností:

$$\eta_{FC} = \eta_{max} \cdot \eta_V \cdot U_f \quad (1-13)$$

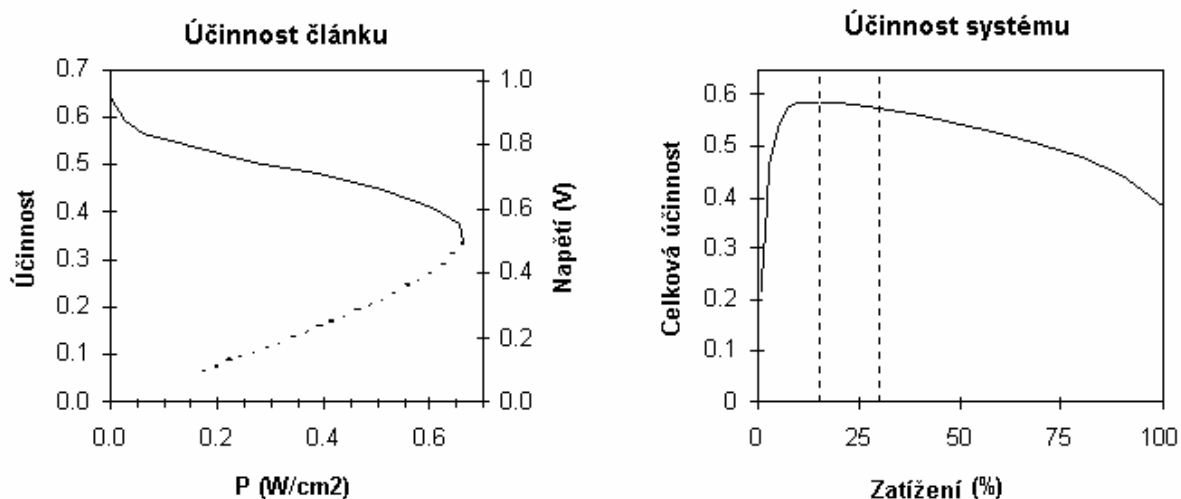
Takto vypočtená účinnost se týká pouze vlastní přeměny v palivovém článku. Do vztahu pro čistou elektrickou účinnost palivového článku je nutné navíc zahrnout ještě účinnost invertoru η_{inv} pro transformaci stejnosměrného proudu na střídavý. Ta dosahuje hodnot (96÷98)%.

Pro účinnost celého zařízení je pak třeba uvažovat i vlastní spotřebu systému (dmychadla, kompresory, ...). To může znamenat snížení celkové účinnosti oproti η_{FC} až o 10%.

Typická závislost výkonu na proudové hustotě a účinnosti na provozních parametrech je na následujících obrázcích. Konkrétní čísla závisí na daném palivovém článku a mohou se výrazněji měnit, tvar křivek je však charakteristický.



Obr. 1-13 Závislost výkonu na proudové hustotě [54]

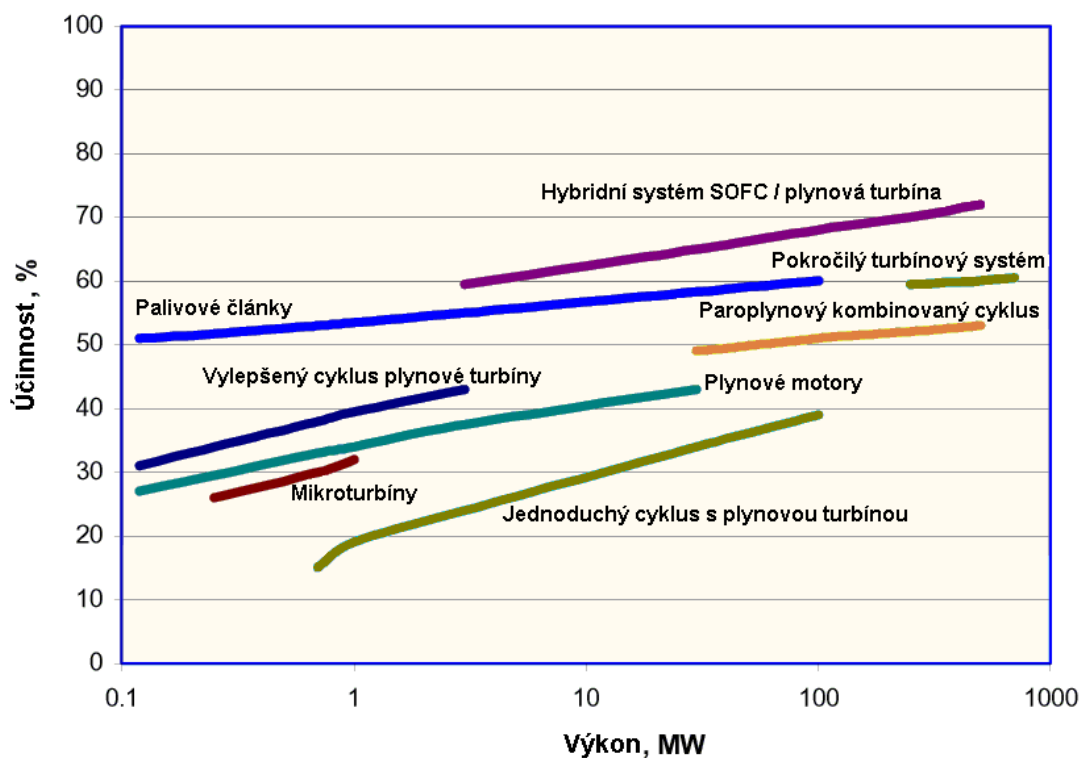


Obr. 1-14 Závislost účinnosti na provozních parametrech [54]

1.7 Shrnutí základních charakteristik

Výhody

- Vysoká účinnost energetické transformace v důsledku přímé přeměny chemické energie paliva na energii elektrickou (Obr. 1-1, Obr. 1-15).

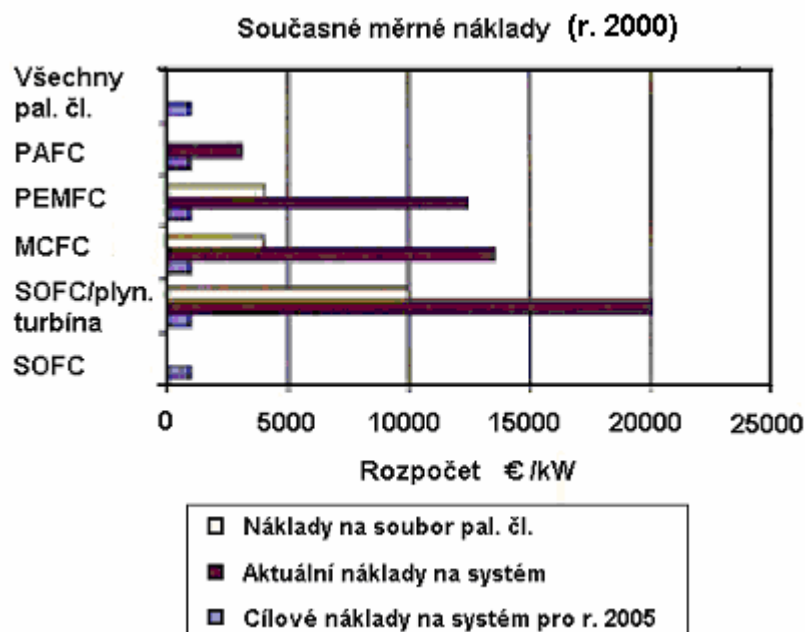


Obr. 1-15 Porovnání elektrické účinnosti palivových článků a konvenčních zařízení [3]

- Modulární koncepce – možnost konstruovat palivové články v širokém rozmezí výkonů při takřka stejné účinnosti.
- Velmi nízké emise škodlivin (o jeden až dva řády nižší než u ostatních technologií spalování fosilních paliv).
- Dlouhé periody mezi občasnými poruchami.
- Možnost použití množství různých plynných paliv (po úpravě)
- Takřka nehučný provoz v důsledku absence pohyblivých částí (s výjimkou doprovodných zařízení – dmychadla, kompresory, ...).

Nevýhody

- Citlivost k některým příměsím v palivu, případně v okysličovadle.
- Vysoké investiční náklady (Obr. 1-16).
- Dosud příliš nízká životnost.
- Účinnost klesá s dobou provozu (Obr. 1-8)



Obr. 1-16 Měrné náklady na palivové články [30]

2 Zařízení s palivovými články

2.1 Reforming paliva ^[29]

Systémy s palivovými články musí být schopny pracovat s v praxi běžnými palivy. Pro stacionární zařízení přichází v úvahu převážně zemní plyn a propan. V posledních letech sílí též snahy získávat vodík z různých forem biomasy.

Jelikož palivové články využívají pro elektrochemickou reakci vodík a kyslík, musí být použité palivo zpracováno tak, aby na anodu přiváděný plyn obsahoval co možná největší podíl vodíku. Na katodové straně se ve většině případů používá kyslík ze vzduchu, mechanicky čištěný přes prachový filtr.

Následující popis ukazuje reakce nezbytné pro získání vodíku z methanu. Tento popis by měl sloužit jako příklad ukazující kroky v procesu získávání vodíku ze zdrojů energie bohatých na uhlík (včetně biomasy).

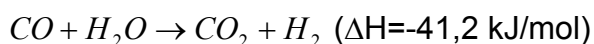
Methan se obohacuje vodní parou, ohřeje na přibližně 800°C a ve speciálním zařízení (reforméru) za přítomnosti katalyzátorů přeměňuje dle následující reakce:



Tato reformní reakce je endotermická, takže probíhá pouze při přívodu tepla. Teplo se získává spalováním paliva, které nezreagovalo v palivovém článku během elektrochemické reakce.

Zemní plyn je vhodný pro proces reformingu, protože poměr množství atomů vodíku ke atomům uhlíku 4:1 (CH₄) je relativně vysoký. To také vysvětluje, proč se řada výzkumných společností soustředí především na toto palivo.

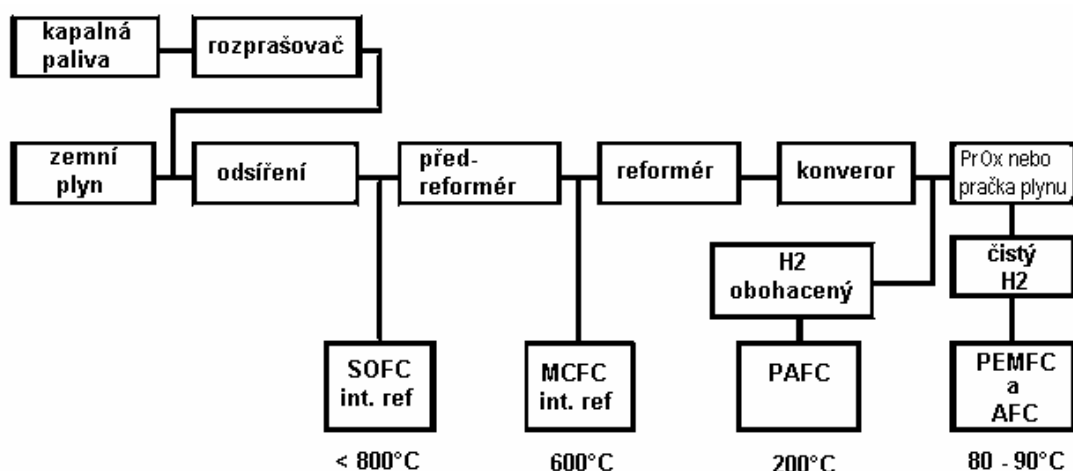
Při reformingu vzniklý oxid uhelnatý reaguje v konvertoru následně s vodní parou:



Tato reakce probíhá přibližně při 200°C a je exotermická.

V závislosti na použitých palivech je třeba dát pozor na to, zda není před vlastním reformingem nezbytná úprava paliva, při které by se odstranily složky škodlivé pro palivový článek (např. stopová síra, chloridy, amoniak).

Jak je možné vidět z Obr. 2-1, hodí se předešlý popis přípravy plynu na systémy s palivovými články s kyselinou fosforečnou, které pracují při teplotě 200°C. Pro jiné typy s nižší provozní teplotou se zvyšují náklady na reforming, pro systémy pracující při vyšší teplotě se snižují.



Obr. 2-1 Závislost koncepce reformingu na typu palivového článku [29]

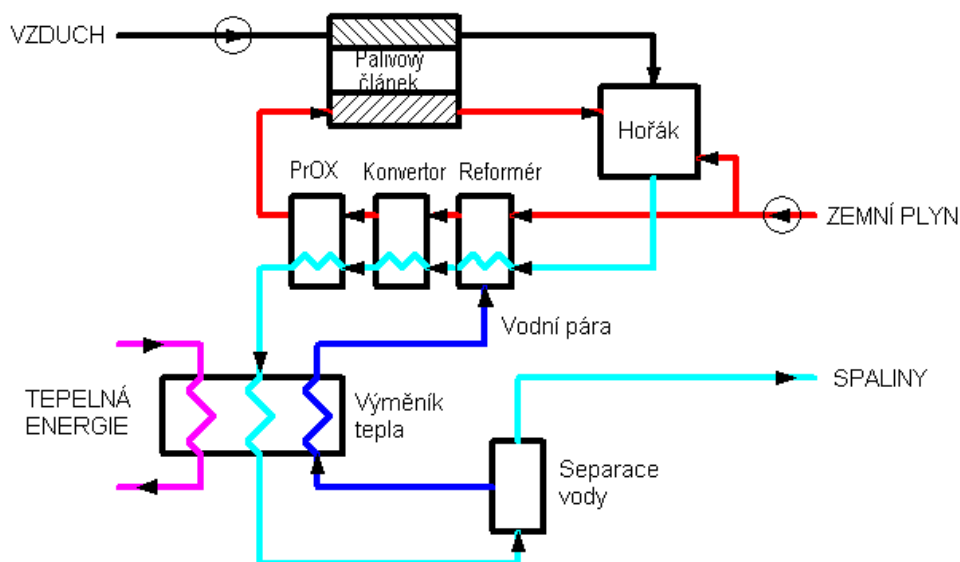
Odsíření: $ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$

Reakce v předreforméru a reforméru: $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$

Reakce v konvertoru: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Reakce v PrOx (preferential oxidation) – reaktoru: $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$

Rozhodující je na jedné straně to, že pro pracovní teploty od 600°C již začíná probíhat konverzní a reformní reakce uvnitř palivového článku, a proto jednoznačně klesají náklady na zařízení. Při provozních teplotách nižších než 200°C se zvyšují náklady na přípravu plynu, protože katalyzátory v elektrodách se deaktivují oxidem uhelnatým v syntézním plynu (Obr. 2-1).

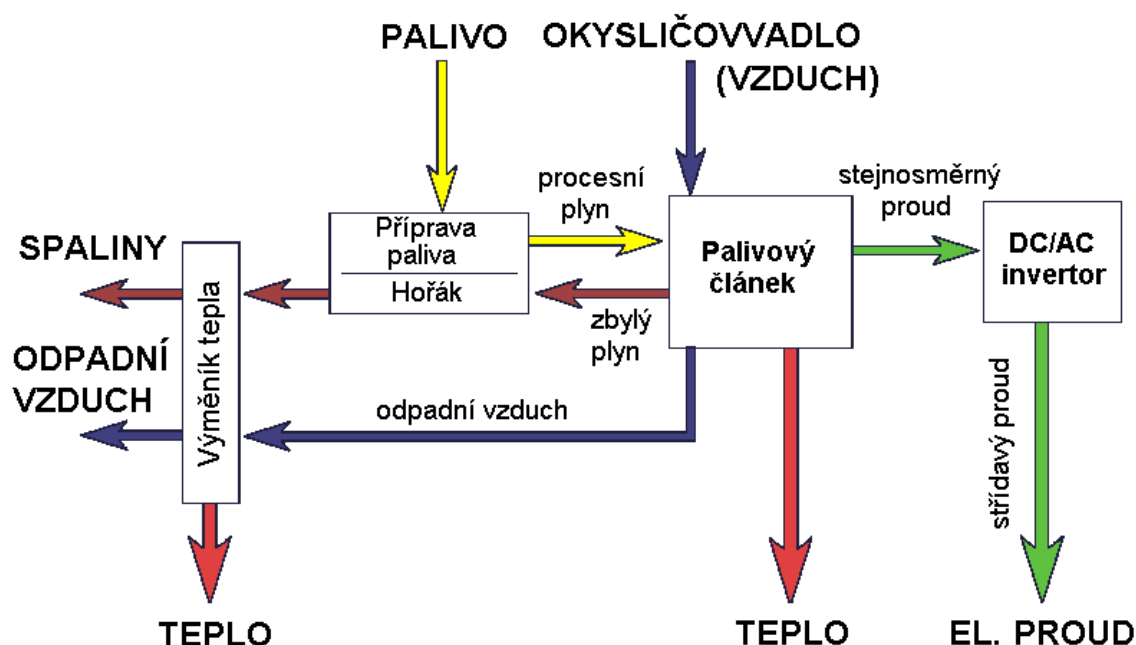


Obr. 2-2 Schema systému přípravy a reformingu paliva

⁴ Místo PrOx-konvertorů je možné použít též membrány na bázi paladia, které při vysokém tlaku propustí pouze H_2 , popřípadě se nasazují konvertory s reversibilní reakcí: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$.

2.2 Funkční schema systému s palivovým článkem

Funkční systém s palivovými články se skládá z více zařízení než jen z palivových článků. Celý systém sestává v principu ze tří základních podsystémů, jak je znázorněno na Obr. 2-3: systému přípravy a reformingu paliva, souboru palivových článků a invertoru elektrického proudu.



Obr. 2-3 Funkční schema jednotky s palivovými články [29]

Nejprve je potřeba přivést palivo, pokud se nejedná přímo o čistý vodík, upravit pro použití v palivovém článku. Pokud palivo obsahuje síru, je třeba ji odstranit, protože by způsobovala degradaci elektrod. Následuje proces reformingu paliva, tak jak byl popsán v kap. 2.1. Na vodík bohatý procesní plyn se potom přivádí na anodu palivového článku.

Teplo uvolněné při elektrochemické reakci je třeba odvádět, jeho možné využití závisí na provozní teplotě článku.

Palivový článek vyrábí stejnosměrný proud, který se v invertoru mění na střídavý s požadovanou frekvencí a napětím.

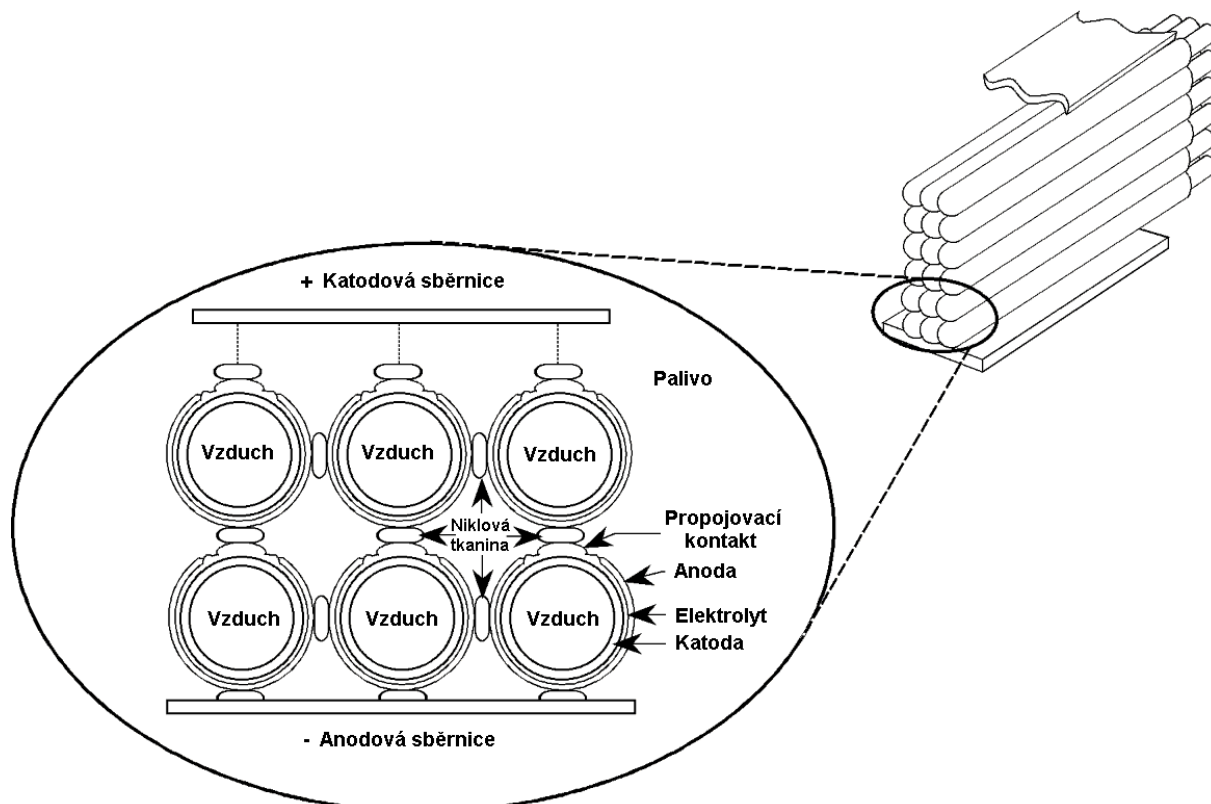
Palivo, které nezreagovalo v palivovém článku, se následně spaluje v hořáku, který je součástí systému reformingu paliva. Tím se získává teplo potřebné pro reformní proces.

V závislosti na teplotě spalin je možné uvažovat o zařazení dalšího tepelného výměníku a využití odpadního tepla spalin.

Výše popsaný systém platí pro všechny typy palivových článků. Konkrétní řešení, konstrukční uspořádání i složitost celého zařízení je však závislé na specifických vlastnostech a požadavcích jednotlivých druhů palivových článků, pracovní teplotě i použitém palivu.

2.3 Soubory palivových článků ^[1]

Z důvodu zvýšení jmenovitého elektrického napětí a výkonu je nutno elementární články spojovat do větších celků o desítkách, stovkách až tisících článků (Obr. 2-4). V principu neexistuje žádné omezení na počet elementárních článků v celkovém souboru a energetické jednotky proto lze konstruovat v širokém rozmezí výkonů od wattů po megawatty, přičemž malé jednotky pracují s takřka stejnou účinností jako velké.



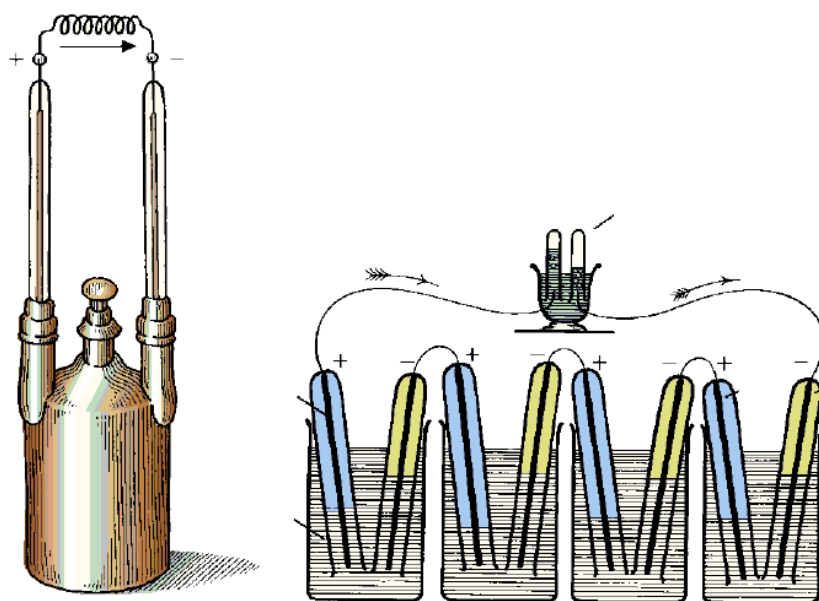
Obr. 2-4 Spojení elementárních článků SOFC Siemens Westinghouse do souboru [3]

3 Historie

Koncepci prvního palivového článku vytvořil v r. 1839 britský soudce, vědec a vynálezce sir William Robert Grove (Obr. 3-1), který zjistil, že je možné vyrábět elektřinu procesem inverzním k elektrolýze vody.



Obr. 3-1 Sir W. R. Grove (1811-1896)



Obr. 3-2 Palivový článek W. R. Grovea [51]

Jeho článek měl platinové elektrody umístěné ve skleněných trubičkách, jejichž dolní konec byl ponořen do roztoku kyseliny sírové jakožto elektrolytu a horní uzavřená část byla vyplněna kyslíkem a vodíkem. Napětí takového článku bylo přibližně 1V. Jako indikátor generovaného elektrického napětí a proudu sloužila nádobka (na Obr. 3-2 vpravo nahoře), ve které probíhala elektrolýza vody. Celé zařízení neprodukovalo dostatek elektřiny, aby bylo použitelné v průmyslu.

V roce 1889 poprvé použili termín „palivový článek“ Ludwig Mond a Charles Langer, kteří se pokusili vytvořit funkční článek pracující se vzduchem a svítiplynem. Jako jiný zdroj se uvádí William White Jacques, který jako první použil kyselinu fosforečnou jako elektrolyt.

Dr. Francis Thomas Bacon vyvinul v roce 1932 pravděpodobně první úspěšné zařízení s palivovým článkem, kyslíko-vodíkový článek používající niklové elektrody – levnější alternativu ke katalyzátorům Monda a Langer. Kyselý elektrolyt nahradil zásaditým (KOH), který pracoval stejně jako kyselý, ale neměl korozivní účinky na elektrody. V roce 1952 sestrojil Bacon se spolupracovníky 5kW systém s palivovým článkem (kap. 6.1).



Obr. 3-3 Francis Thomas Bacon (1904-1992)

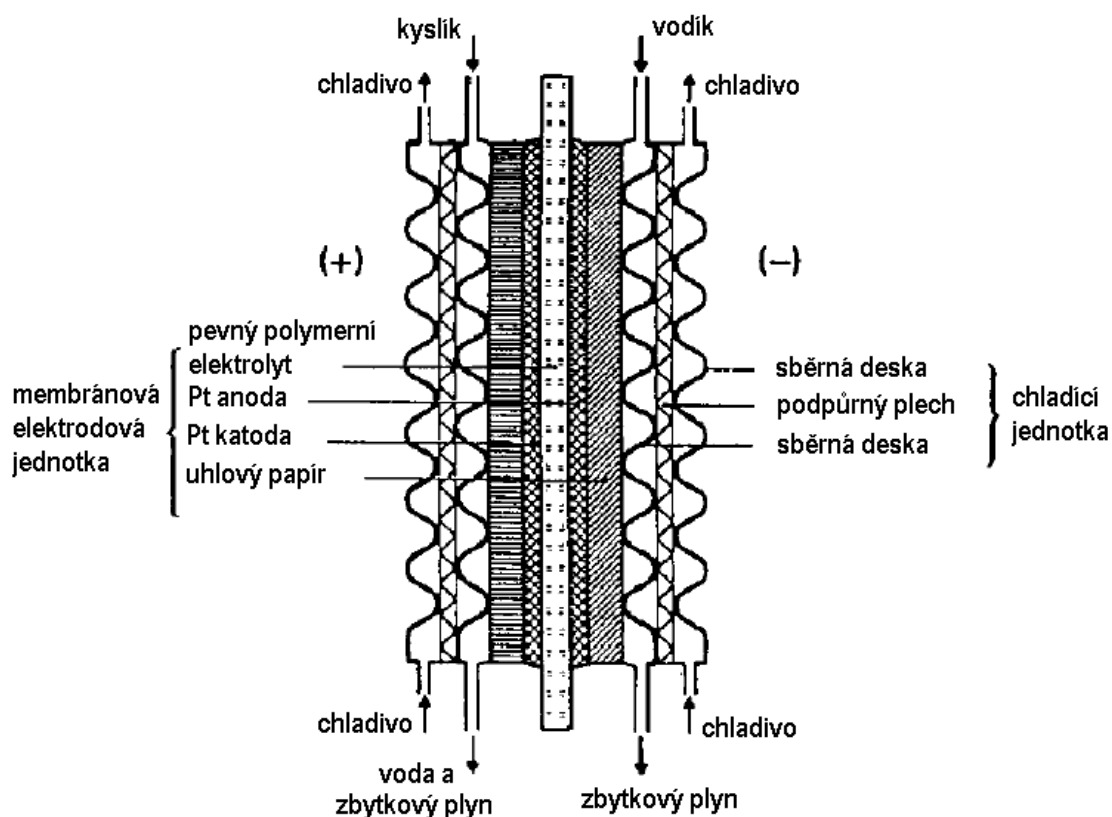
Praktické aplikace palivových článků spadají do 60. let 20. století. V té době použila NASA palivové články vyrobené v Pratt & Whitney jako zdroj elektřiny pro vesmírné moduly Gemini a Apollo. Tímto popudem byl nastartován intenzivní pokrok ve vývoji palivových článků v nejrůznějších zemích jak na univerzitách a v laboratořích, tak i v průmyslu.

4 Charakteristika jednotlivých typů palivových článků

4.1 Palivové články s polymerní iontoměničovou membránou (PEMFC)

Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou se vyznačují vysokou proudovou hustotou, což umožňuje konstrukci s nízkou hmotností i rozměry. Pevná elektrolytická membrána zjednodušuje těsnění v chemickém procesu, snižuje korozi a zvyšuje životnost článku. PEMFC pracují při nízkých teplotách, což dovoluje rychlejší najíždění a okamžitou odezvu na změnu požadovaného výkonu. Z těchto důvodů se PEMFC hodí především pro pohon vozidel, ale jsou vyvíjeny i jako malé stacionární jednotky.

Nízká provozní teplota též znamená, že palivový článek neprodukuje teplo potřebné pro endotermickou reakci reformingu paliva.

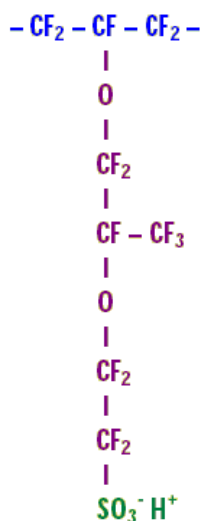


Obr. 4-1 Základní koncepce PEMFC [3]

Použití polymerní katexové membrány bylo původně zkoncipováno v roce 1959 W. T. Grubbsem. Požadovaná funkce iontové membrány byla vytvořit iontově vodivou bariéru plynu. Kontakt mezi povrchem katalyzátoru a přilehlou membránou byl tvořen silnými kyselinami. Další vývoj ukázal, že článek funguje i bez kyseliny. Dnešní PEMFC používají jako elektrolyt pouze samotnou hydratovanou membránu.

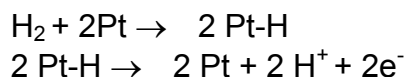
Základní článek se skládá z protonově vodivé membrány, jako je například perfluorovaný polymer kyseliny sulfonové, vložené mezi dvě porézní elektrody impregnované platinou. Druhá strana elektrod je vodou nesmáčivá, což se zajišťuje

vrstvou vhodné látky, např. teflonu. Příklad struktury polymerní elektrolytické membrány, označení NafionTM od firmy DuPont, je na Obr. 4-2.

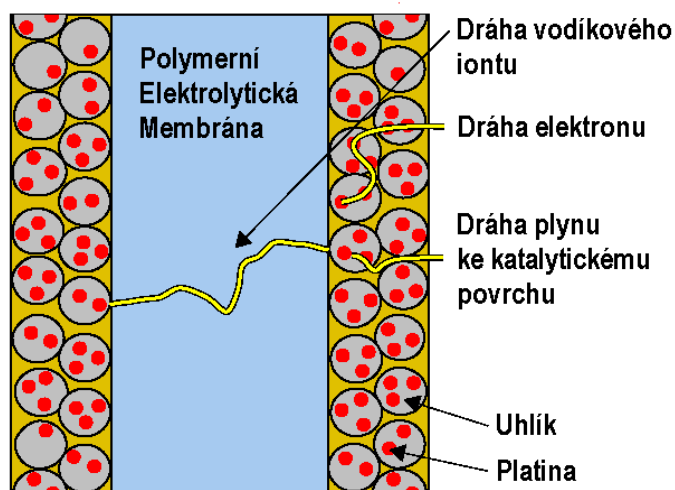


Obr. 4-2 Chemická struktura materiálu membrány NafionTM [32]

V důsledku nízké provozní teploty se vyžaduje platina jako katalyzátor. Platina je vhodná, neboť je dostatečně reaktivní při vázání se na H a O meziprodukty, jak je požadováno pro elektrochemický proces na elektrodách, a je zároveň schopná účinně uvolňovat meziprodukty při tvorbě výsledné sloučeniny. Na anodě Pt váže atomy H z molekulárního vodíku a následně je uvolňuje jako H^+ a e^- :



Cílem optimalizace je konstruovat elektrody s co největším katalytickým povrchem. Elektroda je tvořena porézním uhlíkem s malými částicemi Pt. Malé rozměry částic platiny (cca 2nm) znamenají velkou celkovou plochu dostupnou reagujícímu plynu, přičemž množství platiny může být relativně nízké.



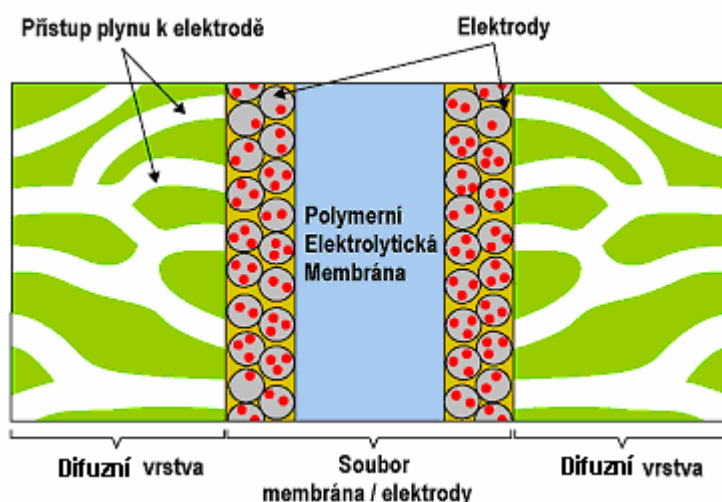
Obr. 4-3 PEM s porézními uhlíkovými elektrodami a částicemi Pt [32]

CO se silně váže na platinu při teplotách nižších než 150°C. Proto se v palivu toleruje pouze několik ppm CO. Protože reformovaná uhlovodíková paliva obsahují přibližně 1% CO, je nutné před vstup do článku zařadit zařízení pro jeho odstranění.

V PEMFC není voda produkována ve formě páry, ale jako kapalina. Důležitým požadavkem těchto typů článků je zajistit vysoký obsah vody v elektrolytu z důvodu iontové vodivosti. Iontová vodivost elektrolytu je vyšší, když je membrána plně nasycena, což znamená nižší elektrický odpor a vyšší účinnost. Provozovat PEMFC při teplotách přesahujících 100°C je možné pouze při vyšších tlacích, což je dáno požadavkem na kapalný stav vody, zároveň tím však dochází ke snížení životnosti článku.

Tloušťka katalytické vrstvy závisí na tom, kolik platiny je na elektrodě použito. Pro katalytickou vrstvu obsahující 0,15mg Pt/cm² vychází tloušťka méně než 10 mikronů. Síla elektrolytické membrány bývá kolem 200 mikronů.

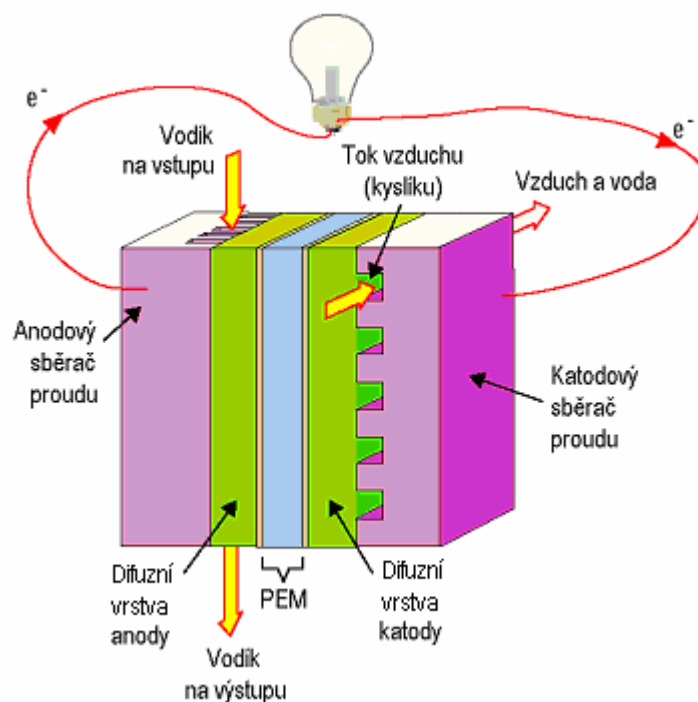
Difuzní vrstva elektrod bývá z porézního uhlového papíru nebo uhlové tkaniny obvyklé tloušťky 100 ÷ 300 mikronů. Porézní struktura difuzní vrstvy umožňuje difuzi reaktantů ke katalytickému povrchu elektrod.



Obr. 4-4 PEM / elektrody / difuzní (krycí) vrstva [32]

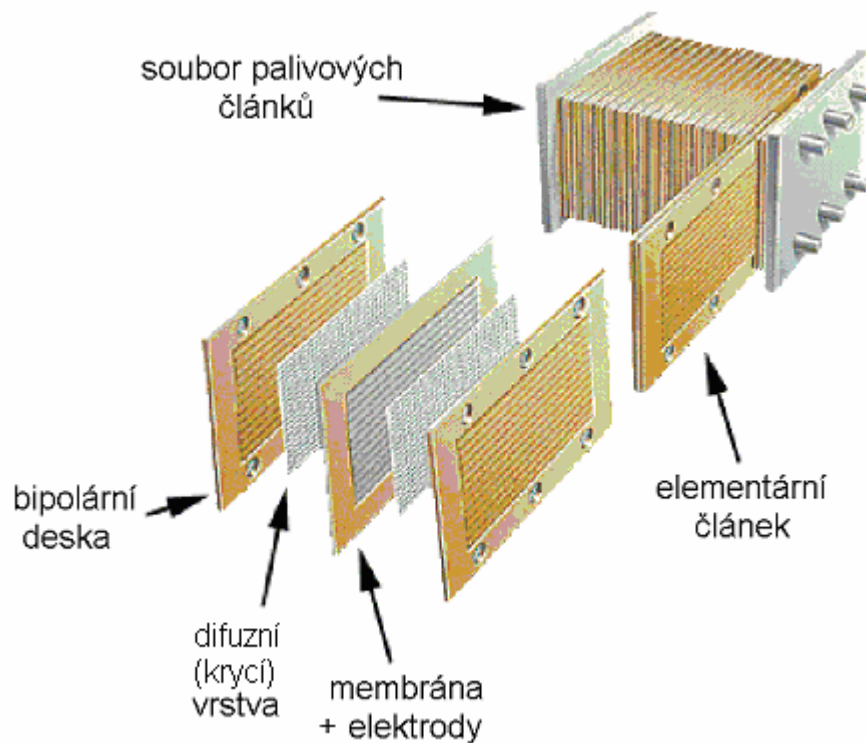
K vnějšímu povrchu difuzní vrstvy je přitlačena deska, která má dva účely: rozvod plynu a vyvedení elektrického proudu. Desky jsou vyrobeny z lehkého, pevného, pro plyny neprostupného a elektricky vodivého materiálu, obvykle z kovu, grafitu nebo kompozitního materiálu. Za účelem rozvodu plynu jsou na straně přilehlé ke krycí vrstvě vytvořeny rozváděcí kanály. Jejich struktura má vliv na efektivní přívod reaktantů k aktivní ploše elektrod i na odvod vody.

Soubor všech výše zmíněných komponent pak tvoří jeden elementární palivový článek (Obr. 4-1, Obr. 4-5).



Obr. 4-5 Elementární palivový článek s polymerní elektrolytickou membránou [32]

Z důvodu zvýšení jmenovitého elektrického napětí a výkonu se elementární články spojují do větších celků (kap. 2.3). V klasickém sériovém zapojení by katodový a anodový sběrač proudu byly vedle sebe. Kvůli snížení celkové hmotnosti a rozměrů se proto namísto toho používá jen jedna, tzv. bipolární deska, která odděluje sousedící články, na jedné straně má systém rozvodných kanálků pro vodík a na druhé pro kyslík (Obr. 4-6).

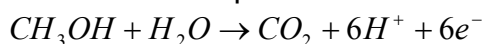


Obr. 4-6 Soubor článků PEMFC

4.1.1 Palivový článek pro přímou reakci methanolu (Direct Methanol Fuel Cell – DMFC) ^{[55], [32]}

Snaha o využití palivových článků pro pohon automobilů si vyžaduje využití klasických kapalných paliv namísto vodíku. Zvýšený zájem je věnován palivovým článkům, které mohou pracovat přímo s methanolem bez potřeby předchozí reformace. Hlavní výhoda methanolu spočívá v bezproblémovém skladování, přepravě a tankování. Navíc je v objemové jednotce methanolu větší množství energie než v objemové jednotce vodíku (Obr. 4-7).

Podobně jako při reakci vodíku dochází k oxidaci paliva na anodě:



a redukci kyslíku na katodě: $\frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

Sumární reakce je potom: $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Oxidace methanolu je však pomalejší než u vodíku, což je způsobeno tím, že k ní dochází přes několik reakčních mezistupňů. Při jednotlivých mezistupních vznikají skupiny jako COH, COOH, CO, které se adsorbují na katalyzátor (platinová čerň, Pt) snadněji než vodík a blokují tak jeho další adsorpci. Z toho důvodu se přidává do anodové vrstvy kokatalyzátor ruthenium (Ru). Ru napomáhá další oxidaci uhlíkatých skupin na CO₂, který jako plyn uniká z katalytické vrstvy. Pro DMFC byl stanoven nejvýhodnější atomární poměr obou katalyzátorů Pt/Ru 1:1. Katalytické vrstvy pro anody DMFC se liší tedy od PMFC především tím, že se používá Pt/Ru čerň místo samotné Pt. Katalyzátor používaný pro redukci kyslíku na katodě, jak pro PMFC, tak pro DMFC, je Pt.

Forschungszentrum Jülich

Srovnání paliv pro PEMFC		
Vlastnosti	Vodík H ₂	Methanol CH ₃ OH
výhřevnost	11 kJ/l	15 900 kJ/l
kondenzační teplota	-252°C	64.5°C
výhody	rychlá anodická oxidace, nízká degradace katalyzátoru, snadná výroba	snadná výroba, skladování, transport, nízká výbušnost, vysoká hustota
nevýhody	obtížné skladování a transport, nízká hustota, vysoká výbušnost	pomalá anodická oxidace, blokování katalyzátoru CO, pronikání CH ₃ OH membránou → vysoké přepětí

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (WV-3)

Obr. 4-7 Srovnání paliv pro PEMFC

4.2 Palivové články s alkalickým elektrolytem (AFC)

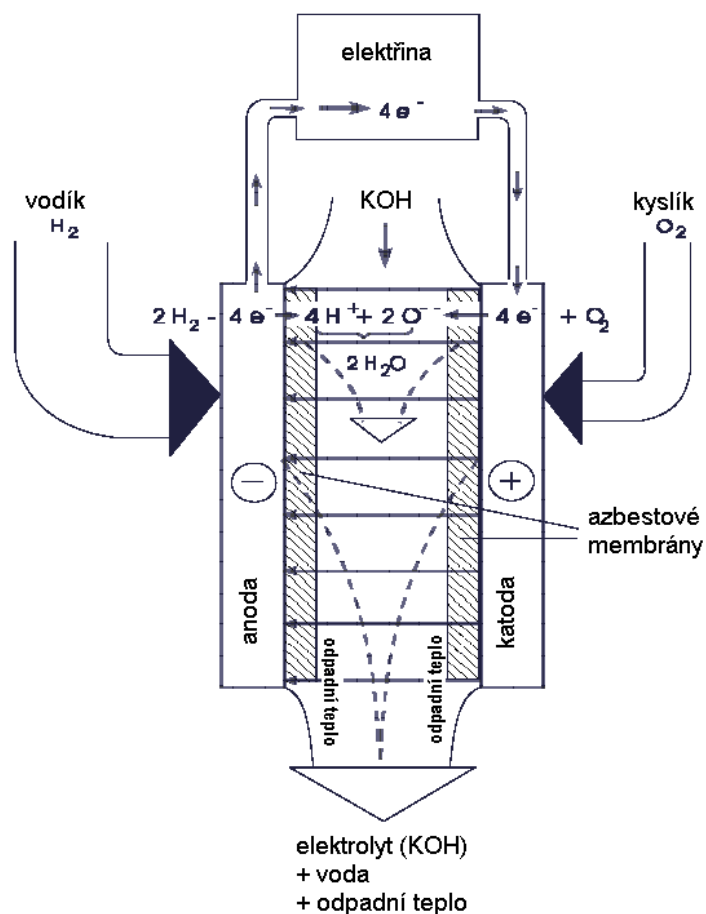
Palivový článek s alkalickým elektrolytem je jedním z prvních moderních palivových článků, vývoj v této oblasti se datuje od roku 1960 (kap. 2). Výhodou AFC je vynikající výkon při použití vodíku a kyslíku ve srovnání s ostatními typy palivových článků v důsledku aktivní kyslíkové kinetiky elektrod a široký rozsah možných katalyzátorů.

Kinetika redukce O_2 v alkalickém elektrolytu je lepší než v H_3PO_4 (porovnání platinové katody (0.25 mg/cm^2) v 30% roztoku KOH při teplotě 70°C a v 96% H_3PO_4 při 165°C). Praktický význam platinové katody je v možnosti dosažení vyšší účinnosti AFC než PAFC při stejné proudové hustotě, nebo vyšší proudové hustoty při stejné účinnosti. Účinnost AFC při použití čistého vodíku je kolem 60%.

U některých konstrukčních řešení elektrolyt cirkuluje, čímž se odvádí vzniklé teplo a eliminuje se možnost varu vody.

Elektrolytem AFC je 85% KOH pro články pracující při teplotě $\sim 260^\circ\text{C}$ a (35÷50)% KOH pro nižší provozní teploty ($<120^\circ\text{C}$). KOH je upřednostňovaným elektrolytem, neboť má ze všech alkalických hydroxidů nejvyšší vodivost. Elektrolyt je fixován v matrici (obvykle azbest), je možné použít široké množství katalyzátorů (např. nikl, stříbro, oxidy kovů, drahé kovy).

Jako okysličovadlo se používá čistý O_2 nebo vzduch, ze kterého je nutno odstranit CO_2 (ten by reagoval s KOH na K_2CO_3 a znehodnocoval elektrolyt). Palivem bývá čistý H_2 .



Obr. 4-8 Základní koncepce AFC

4.3 Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC)

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) jsou dosud jediným komerčně využívaným typem palivových článků. V šedesátých letech byla klasická porézní elektroda tvořena PTFE (polytetrafluorethylenem) s vrstvou platinové černě (drobné platinové částice s velkým aktivním povrchem a porózitou) v množství přibližně 9mg Pt/cm^2 . V dalších dvou desetiletích byla vrstva platinové černě nahrazena grafitem s příměsí platiny, čímž došlo k dramatickému snížení jejího potřebného množství. V současnosti je přibližně $0,1\text{mg Pt/cm}^2$ na anodě a $0,5\text{mg Pt/cm}^2$ na katodě.

Dnes je běžná provozní teplota 200°C a elektrolyt 100% H_3PO_4 . V 11MW demonstrační jednotce tlak překračuje 8atm.

Typický soubor palivových článků PAFC tvoří jednotlivé články elektricky spojené do série, z důvodu dosažení požadovaného elektrického napětí. Jednotlivé články oddělují bipolární desky. Starší typy bipolárních desek byly tvořeny jedním kusem grafitu s plynovými kanály pro přívod paliva a okysličovadla v sousedících člancích.

U PAFC musí být zajištěn odvod tepla. Chladivo, které může být buď kapalné (obvykle voda) nebo plynné (vzduch), je vedeno chladicími kanály umístěnými obvykle v každém pátém článku souboru. Systém chlazení kapalinou je sice podstatně složitější, ale lépe odvádí teplo. Přednost chlazení plynem je v jeho jednoduchosti, spolehlivosti a nízké ceně.

4.4 Palivové články s uhličitanovou taveninou (MCFC)

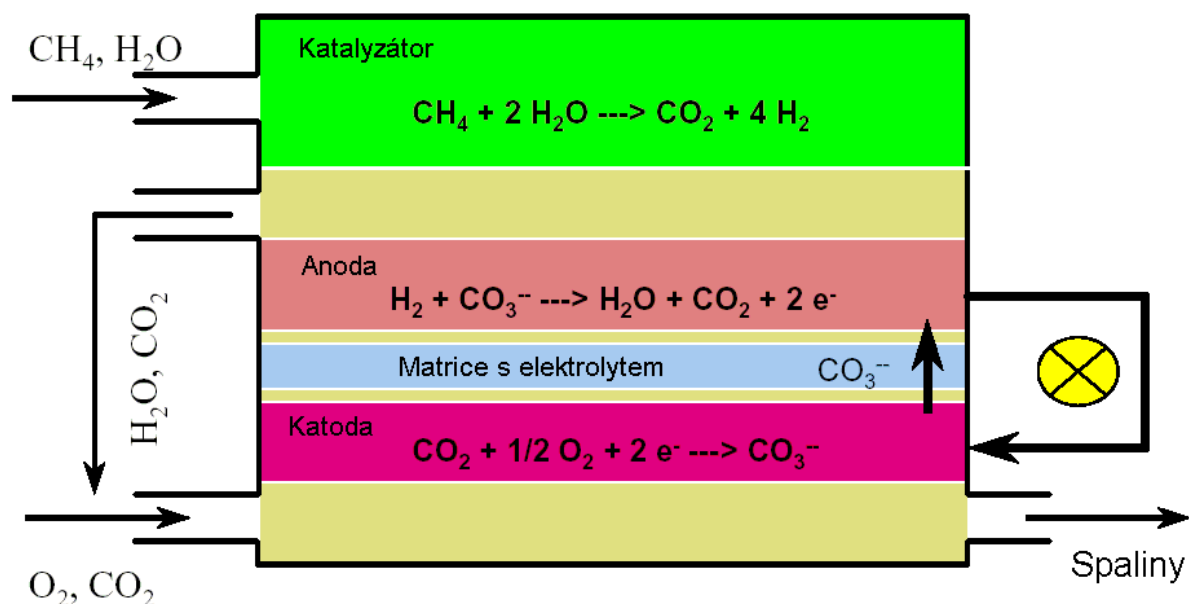
Palivové články s taveninou alkalických uhličitánů pracují při teplotě přibližně 650°C. Tato teplota je potřebná k zajištění dostatečné vodivosti uhličitanového elektrolytu a ještě dovoluje použití levných kovových součástí článku. Při této teplotě nejsou pro elektrochemickou reakci potřebné drahé kovy jako katalyzátor. MCFC jsou vyvíjeny pro použití zemního a uhlénohého plynu pro průmyslové a vojenské aplikace.

Typickým elektrolytem je tavenina obsahující 62 mol% Li_2CO_3 a 38 mol% K_2CO_3 fixovaná v matici LiAlO_2 . Ztráta ohmickým odporem je silně závislá na tloušťce vrstvy elektrolytu, dle [3] definovaná empirickým vztahem:

$$\Delta V_{ohm}[V] = 0,533 \cdot t \quad (4-1)$$

kde t je tloušťka v cm. Z tohoto důvodu jsou silné snahy zmenšit sílu elektrolytické struktury a zlepšit účinnost. Složení elektrolytu má vliv na účinnost z několika hledisek. Vyšší obsah Li znamená vyšší iontovou vodivost a nižší ohmickou ztrátu, ale zároveň nižší difuzivitu a rozpustnost plynu a rychlejší korozi.

Anoda bývá tvořena slitinami niklu (obvykle s Cr nebo Al) a katoda jeho oxidy (NiO s příměsí lithia). Hlavním problémem je strukturální stabilita a spékání porézní Ni anody a rozpad NiO katody.

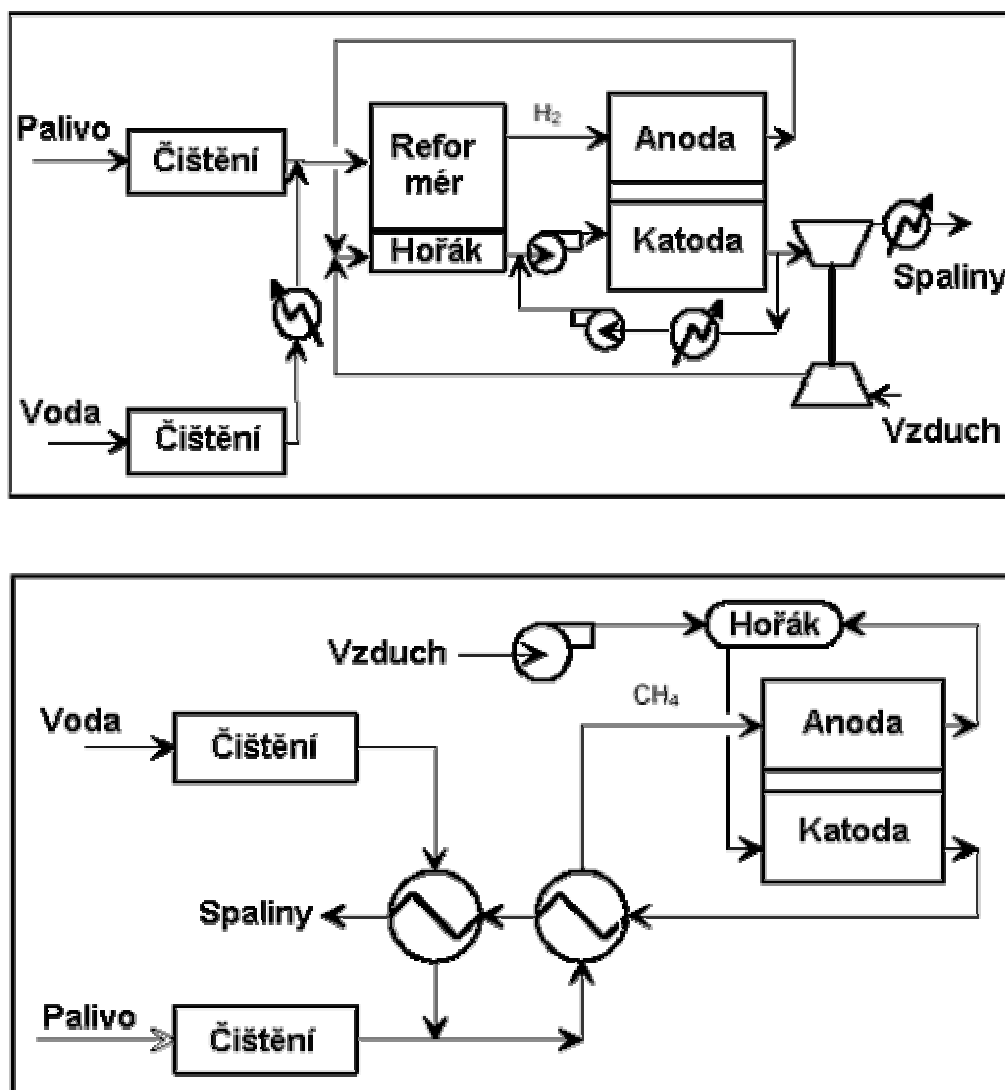


Obr. 4-9 Základní koncepce MCFC s vnitřním reformingem

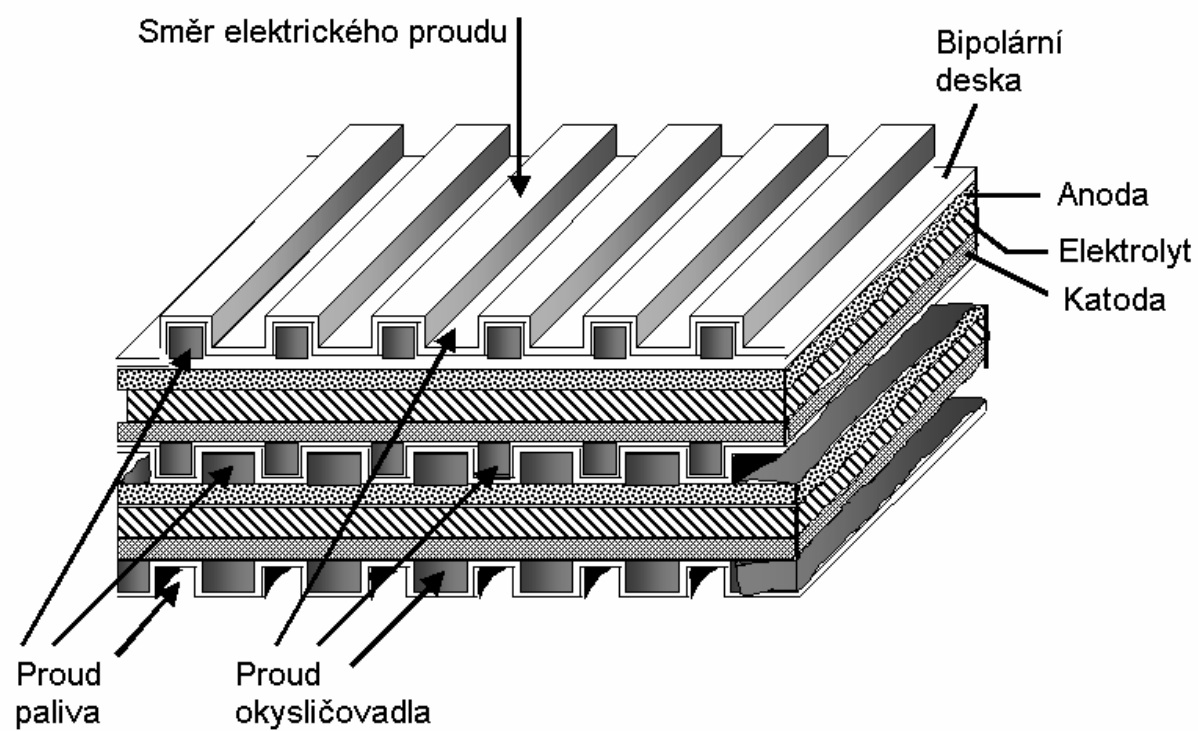
Podstatnou výhodou MCFC oproti předchozím nízko- a středněteplotním typům palivových článků je vnitřní reforming paliva, čímž se výrazně zjednodušuje celý palivový systém (kap. 2.1). Při vnitřní endotermickou reformní reakci uhlovodíkového

paliva se využívá odpadní teplo uvolněné v palivovém článku, díky čemuž dochází ke zvýšení elektrické účinnosti.

Porovnání systému MCFC s vnějším a vnitřním reformingem paliva je na následujícím obrázku.



Obr. 4-10 Vnější a vnitřní reforming

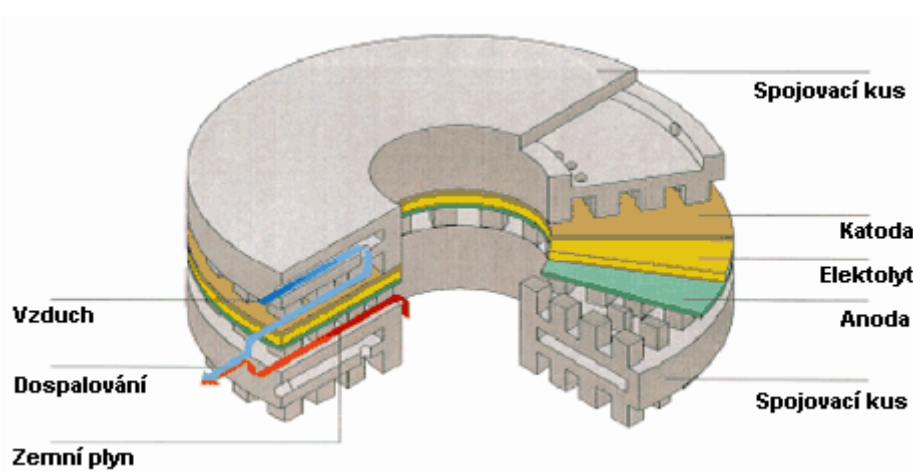


Obr. 4-11 Konstrukční uspořádání článku MCFC

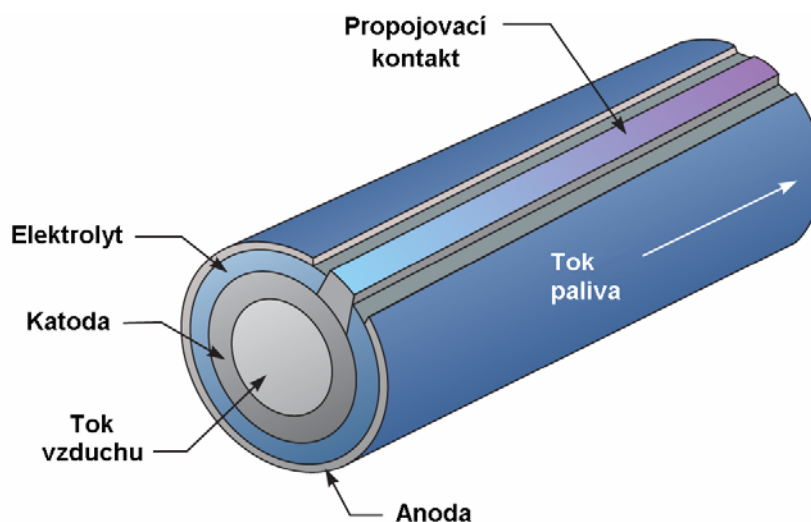
4.5 Palivové články s pevným elektrolytem (SOFC) ^[1]

Vysokoteplotní palivové články s pevným elektrolytem se vyznačují provozní teplotou běžně přesahující 800°C. Protože zde není kapalný elektrolyt, odpadají problémy s korozí doprovodného materiálu a s elektrolytovým hospodářstvím. Vysoká teplota umožňuje, podobně jako u MCFC, využití spalin z palivového článku pro kogeneraci.

Pevný charakter všech komponent článku SOFC v principu znamená, že nejsou kladena žádná omezení na jeho uspořádání a lze jej proto koncipovat v různých geometrických tvarech. Palivové články s pevným elektrolytem byly od počátku vyvíjeny ve dvou odlišných koncepcích, deskové (obr. 4-12) a tubulární (obr. 4-13).



obr. 4-12 Deskové uspořádání SOFC - Sulzer Hexis [42]

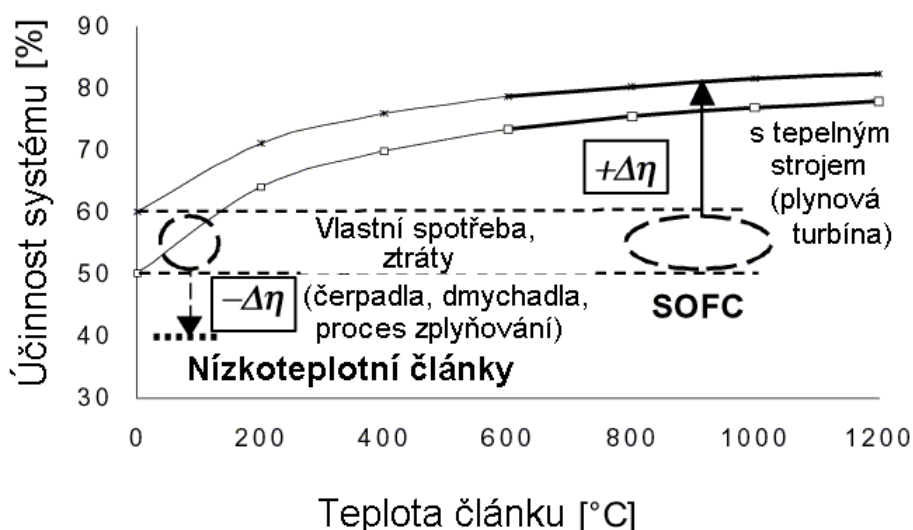


obr. 4-13 Tubulární uspořádání SOFC - Siemens Westinghouse [3]

S vývojem deskové konstrukce bylo započato dříve, v USA se jí věnují např. společnosti AlliedSignal SOFCo, Technology Management Inc. a Ztek Inc., nejméně sedm dalších firem v Evropě (Sulzer Hexis Ltd. obr. 4-12), Japonsku (Fuji Electric) a Austrálii.

Vývoj tubulární koncepce ve firmě Westinghouse (později Siemens Westinghouse) (obráz. 4-13) od 50. let vedl k úspěšné konstrukci energetické jednotky se jmenovitým výkonem nad 100kW.

Vysoká provozní teplota palivových článků s pevným elektrolytem ($800\div 1050^{\circ}\text{C}$) umožňuje vnitřní reforming paliva, zvyšuje podstatně rychlost elektrochemické reakce oproti ostatním typům palivových článků a umožňuje i přes termodynamické ztráty dosažení vyšší účinnosti (obráz. 4-14).



obráz. 4-14 Vliv teploty na účinnost celého systému [10]

Zatímco u palivových článků pracujících při nižších teplotách je nutno od účinnosti samotného článku ($50\div 60\%$) odečíst ještě ztráty způsobené vlastní spotřebou přidružených zařízení (čerpadla, dmychadla, proces zplyňování paliva atd.), je výstupní proud produktů chemické reakce článků SOFC na dostatečně vysoké teplotní úrovni, aby jej bylo možno využít pro následnou expanzi v plynové turbíně, čímž lze ještě zvýšit účinnost celého zařízení. Na druhé straně vysoká pracovní teplota klade přísné požadavky na použité konstrukční materiály.

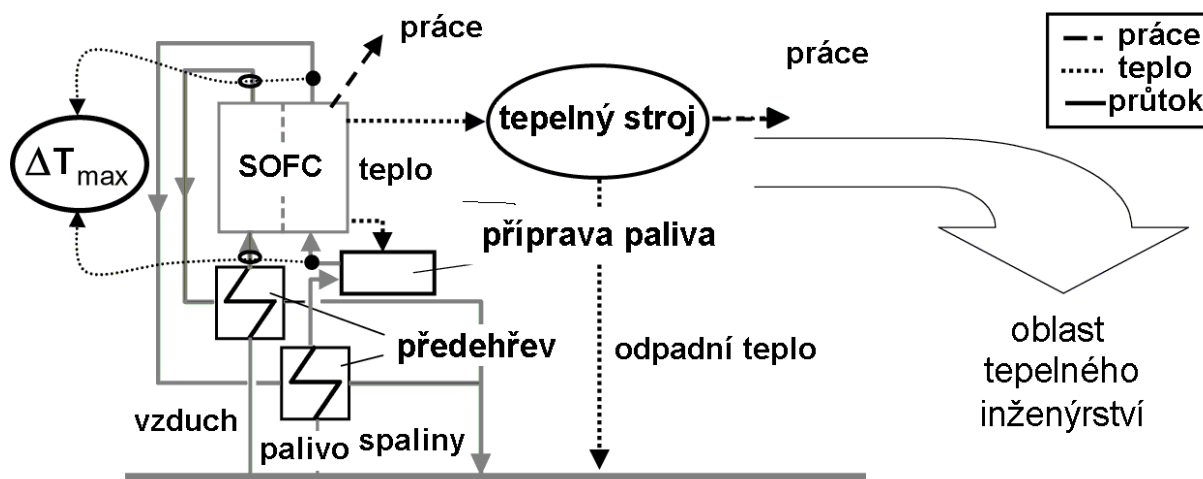
V důsledku vysokých provozních teplot současných článků SOFC je použití materiálů jednotlivých komponent omezeno chemickou stabilitou v oxidačním a redukčním prostředí, chemickou stabilitou spojovacích materiálů, vodivostí a termomechanickou kompatibilitou. Tato omezení vedla k vývoji článků s pokročilými materiály pracujícími při střední teplotě 650°C .

Anoda bývá tvořena slitinou Ni a Y_2O_3 stabilizovanou mřížkou ZrO_2 . Pro elektrolyt jsou vhodné materiály na bázi zirkonia, protože se vyznačují čistou aniontovou vodivostí ve velkém rozsahu parciálních tlaků O_2 . Typickým elektrolytem je ZrO_2 stabilizovaný 8 mol % Y_2O_3 [3]. Ostatní komponenty palivového článku by měly mít pouze elektronovou vodivost.

Pro úspěšný provoz palivového článku je nutné přihlídnout k tomu, aby všechny materiály měly srovnatelný koeficient teplotní roztažnosti z důvodu vzniku teplotního pnutí. Například anoda tvořená čistým niklem by měla sice vynikající elektrickou vodivost, ale též o 50% větší koeficient teplotní roztažnosti než keramický elektrolyt nebo materiál katody.

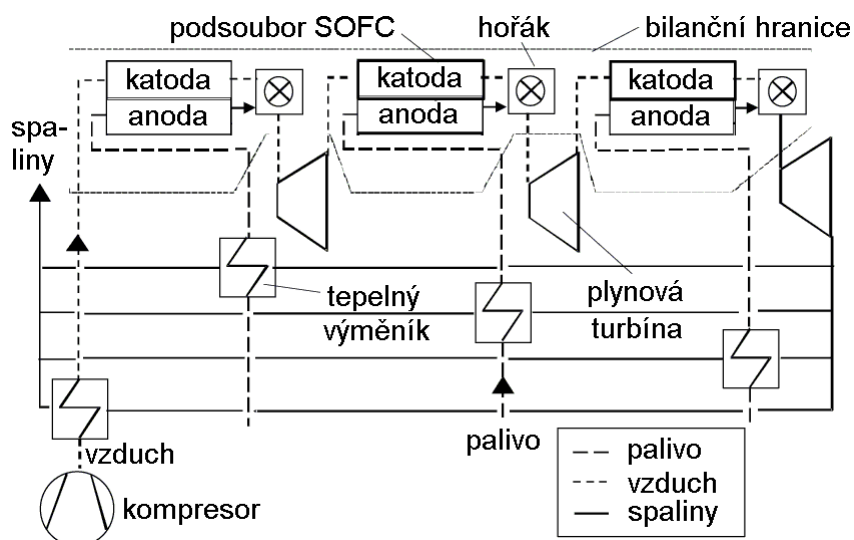
4.5.1 Chlazení a odvod tepla

Možnost provozu palivového článku SOFC je silně omezena citlivostí na teplotní namáhání. Maximální přípustný teplotní rozdíl $\Delta T_{\max}$ teploty katody na vstupu a na výstupu, jehož hodnota je přibližně 150K, určuje vysoké množství průtoku vzduchu pro palivové články chlazené pouze odvodem tepla spaliny. To znamená výrazný nárůst ztráty citelným teplem spalin a pokles účinnosti celého systému oproti účinnosti samotného palivového článku.



obr. 4-15 Schema zapojení palivového článku s ohledem na energetické a hmotnostní toky [10]

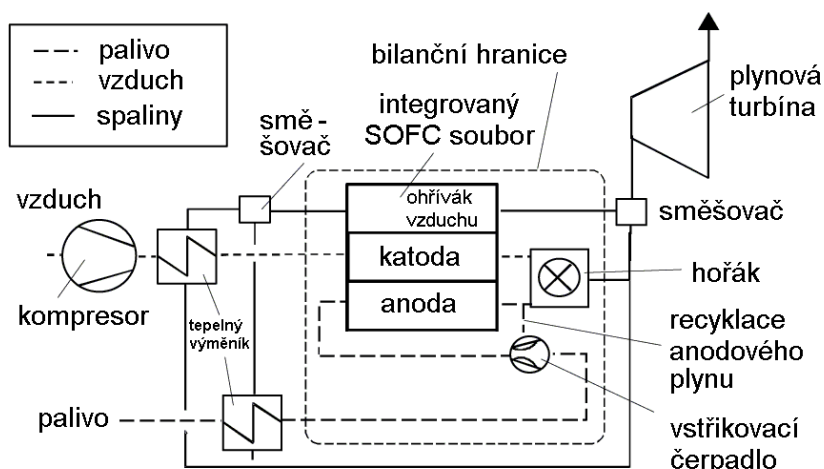
Systém chlazení palivového článku proto musí omezit vysoký přebytek vzduchu na výstupu ze systému. Jeden možný přístup je rozdělit soubor SOFC na podsoubory a odvést část tepla ze systému ochlazením výstupního vzduchu z prvního podsouboru před vstupem na katodu následujícího podsouboru expanzí v plynové turbíně, kde se navíc vyprodukuje dodatečný výkon.



obr. 4-16 INEX [10]

Tento proces pomocné expanze (INEX – intermediate expansion) [10] pokračuje až k poslední plynové turbíně, která předává horké spaliny tepelným výměníkům na ohřev vzduchu a paliva.

Jiná možnost je chlazení systému SOFC vnějším chladičem (EXCO – external cooling) [10], do kterého proudí spaliny, jež byly ochlazeny předáním části tepla k ohřevu vzduchu a paliva.



obr. 4-17 EXCO [10]

Oba uvedené principy slibují dosažení vysoké elektrické účinnosti systému přes 70%. V praxi nebylo ani jedno čistě takové řešení dosud realizováno, jedná se zatím pouze o návrhy pokročilých tepelných oběhů s velmi vysokou účinností ve fázi předběžných projektů.

K chlazení v současnosti vyráběných palivových článků se využívá kombinace všech výše uvedených principů. Teplo uvolněné v palivovém článku se částečně využije na předehřev paliva a zbytek je odveden proudem spalín.

4.5.2 Středněteplotní palivové články s pevným elektrolytem (Intermediate Temperature SOFC) ^[3]

Středněteplotní palivové články s pevným elektrolytem (ITSOFC) pracují při teplotě (600÷800)°C. Hlavní cíl snížení provozní teploty oproti vysokoteplotním palivovým článkům s pevným elektrolytem (TSOFC) sleduje především snížení výrobní ceny vlastního článku. Nižší teplota znamená snížení materiálových nároků, čímž umožňuje použití většího množství levnějších materiálů. Zároveň se podstatně snižuje tepelná ztráta do okolí (která je funkcí T^4), teplotní namáhání i požadavky na systém tepelného hospodářství. Naproti tomu poněkud poklesne účinnost v důsledku horší reakční kinetiky.

5 Význam palivových článků pro energetickou politiku EU

Technologie palivových článků svou přímou přeměnou chemické energie na elektrickou dosahuje vyšší účinnosti než systémy spalování paliva. Palivové články jsou navíc mnohem méně hlučné, mají extrémně nízké emise škodlivin, jsou menší a snadněji transportovatelné. Vývoj v této oblasti vede k očekávání jejich rozšíření ve velkém měřítku jak pro stacionární zdroje elektřiny, tak jako pohon vozidel. V kombinaci s klasickými palivy, jako je zemní plyn, představují ze středně- a dlouhodobého hlediska velký potenciál pro úspory energie a pro silné omezení emisí CO₂ a škodlivin. Výhledově mohou palivové články nahradit velkou část současných spalovacích systémů a přispět k diverzifikaci zařízení vyrábějících elektřinu a k udržitelnému rozvoji jako celku. Palivové články představují též jedno z možných řešení splnění dohod z Kjótského protokolu.

To vyžaduje vyřešení některých technických problémů, jako je životnost klíčových komponent, ale především radikální snížení ceny. Evropa musí vyrovnat počáteční zpoždění ve vývoji ve srovnání s Japonskem a USA.

Výzkum a vývoj v oblasti PEMFC, na to navazující DMFC, SOFC a dalších návazných technologií, jako jsou reforméry paliva, technologie přípravy vodíku, kogenerace a decentralizovaná výroba elektřiny, by měl vést ke snížení nákladů a dosáhnout srovnatelné nebo nižší ceny ve srovnání s konvenčními technologiemi, navíc s podstatně nižšími emisemi CO₂ a škodlivin.

5.1 Šestý rámcový program Evropské komise

Podle 6. rámcového programu, oddíl 1.6.1.2 *Výzkumné aktivity mající dopad ze středně- a dlouhodobého hlediska* (1.6 Trvale udržitelný rozvoj, globální změny a ekosystém – 1.6.1 Energetické systémy pro trvale udržitelný rozvoj), je dlouhodobým cílem snížení ceny systémů s palivovými články na 50€/kW_{inst} pro silniční dopravu a na 300€/kW_{inst} pro stacionární aplikace s vysokou životností.

Výzkum by se měl soustředit na redukci ceny palivových článků a jejich systémů pro zásobování budov, silniční dopravu a decentralizovanou výrobu elektřiny a v návaznosti na to na vývoj pokročilých materiálů pro nízko- i vysokoteplotní články. S tím úzce souvisí i problematika nových technologií výroby, transportu a skladování vodíku, který je z dlouhodobého hlediska považován za perspektivní nosič energie pro ekologicky čistou výrobu elektřiny. Zde je třeba věnovat pozornost čisté a cenově efektivní výrobě vodíku, dále vodíkové infrastruktuře včetně dopravy, rozvodu, skladování a využívání.

6 Příklady konkrétních zařízení

V této kapitole je uveden popis vybraných konkrétních zařízení s palivovými články s jejich dosahovanými technickými parametry. Nejedná se o kompletní seznam naprosto všech zařízení ani o přehled všech nejvýznamnějších výrobců, pouze o popis typických zástupců daného typu palivového článku.

6.1 AFC

5kW systém F. T. Bacona

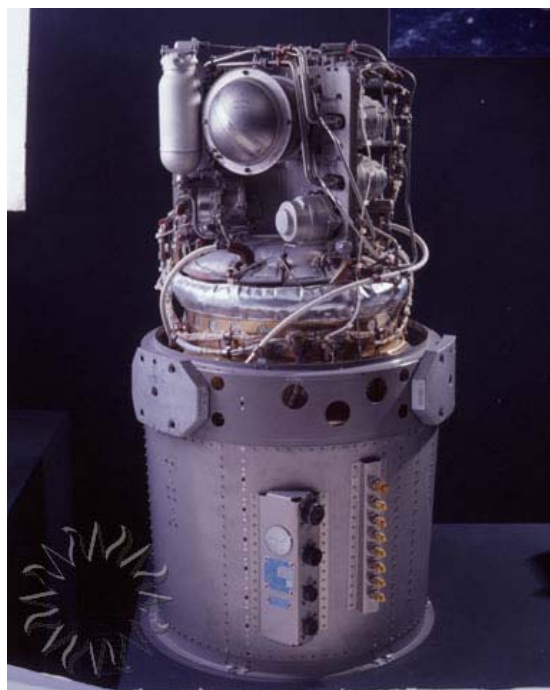
V roce 1952 zkonstruovaný a testovaný 5kW systém AFC byl provozován s čistým vodíkem a kyslíkem. Palivový článek vyvinutý Baconem pracoval při teplotě $(200\div 240)^{\circ}\text{C}$ s 45% KOH. Tlak byl udržován v rozmezí $(40\div 55)\text{atm}$, aby se zabránilo varu elektrolytu. Napětí dosahovalo 0,78V při proudové hustotě $800\text{mA}/\text{cm}^2$. Anoda sestávala z dvojité porézní vrstvy Ni, katoda z porézní struktury NiO.

AFC modul pro vesmírný program Apollo

Vesmírný modul Apollo nesl 3 jednotky palivových článků, každá jednotka obsahovala 31 sériově spojených jednotlivých článků. Systém byl válcovitý s průměrem 57cm, výškou 112cm a o hmotnosti 110kg. Maximální výkon činil 1,42kW, průměrný 0,6kW, celkové napětí $(27\div 31)\text{V}$. Elektrolytem byl 85% KOH, provozní teplota 260°C . Napětí jednoho článku dosahovalo 0,85V při proudové hustotě $150\text{mA}/\text{cm}^2$.



Obr. 6-1 Technici v Pratt & Whitney montují palivové články pro modul Apollo, 1964



Obr. 6-2 AFC modul pro vesmírný program Apollo

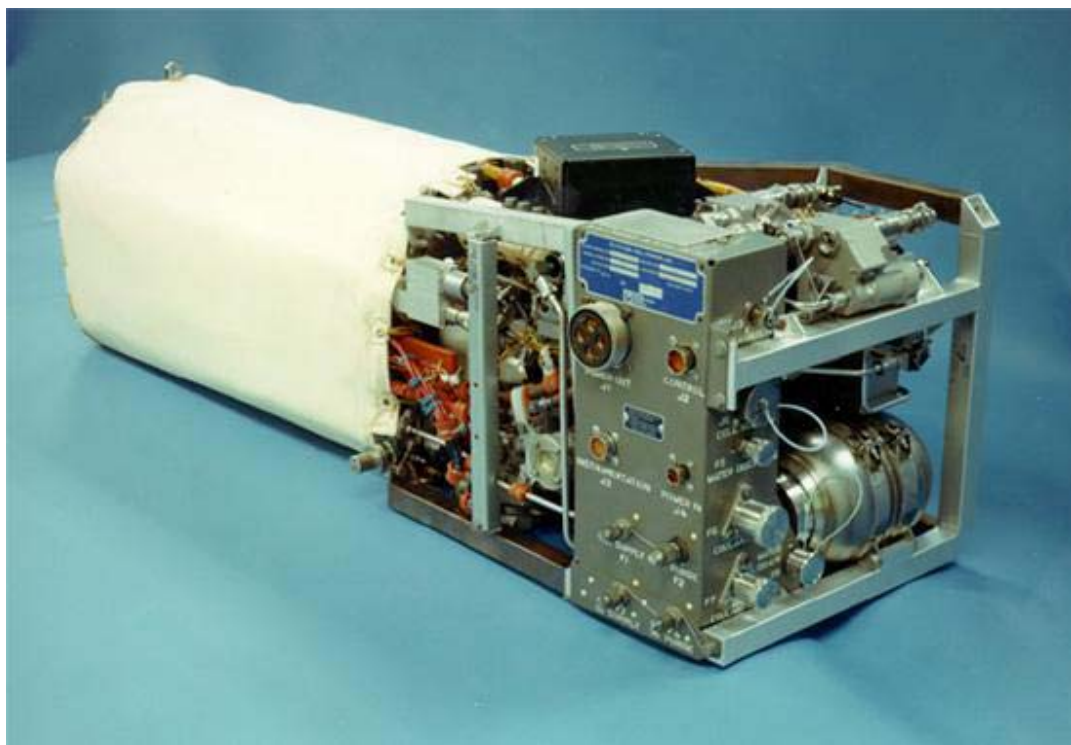
Space Shuttle Orbiter

Alkalické palivové články pro Space Shuttle Orbiter, vyrobené v UTC Fuel Cells, mají obdélníkový průřez o šířce 38cm, délce 101cm a výšce 35cm. Hmotnost činí 91kg, maximální elektrický výkon 12kW (čemuž odpovídá napětí 27.5V). Průměrný

výkon je 7kW. Pracují při stejném tlaku jako palivové články programu Apollo, ale při nižší teplotě $(80\div 90)^{\circ}\text{C}$ a vyšší proudové hustotě $470\text{mA}/\text{cm}^2$, při které je napětí elementárního článku 0,86V. Elektrody obsahují velké množství vzácných kovů. Na postříbřenou niklovou mřížku byly nanесeny anody tvořené z 80% Pt a 20% Pd v množství $10\text{mg}/\text{cm}^2$ a katody tvořené z 90% Au a 10% Pt v množství $20\text{mg}/\text{cm}^2$. Elektrolytem je 35% KOH, doplňovaný ze zásobníku na anodové straně. Bipolární desky tvoří zlatem pokrytý hořík.



Obr. 6-3 Space Shuttle Orbiter [52]



Obr. 6-4 12kW systém AFC [52]

Současný stav

Pro kosmické, podmořské nebo vojenské aplikace AFC není cena příliš omezujícím faktorem. Na druhé straně úspěch na trhu v průmyslové a spotřebitelské oblasti v konkurenci s ostatními technologiemi vyžaduje vývoj levnějších komponent AFC. Pokud jde o mobilní i stacionární aplikace, předpokládá se, že by významnou roli měly hrát porézní elektrody na bázi uhlíku.

Významným výrobcem článků AFC byla až do prosince 2001 britská firma **ZeTek Power plc**. V dceřinné společnosti ZevCo (Zero Emissions Vehicle Company) byl zkonstruován prototyp palivovým článkem poháněného automobilu londýnské taxislužby. V prosinci 2001 byl na tuto firmu vyhlášen konkurs.



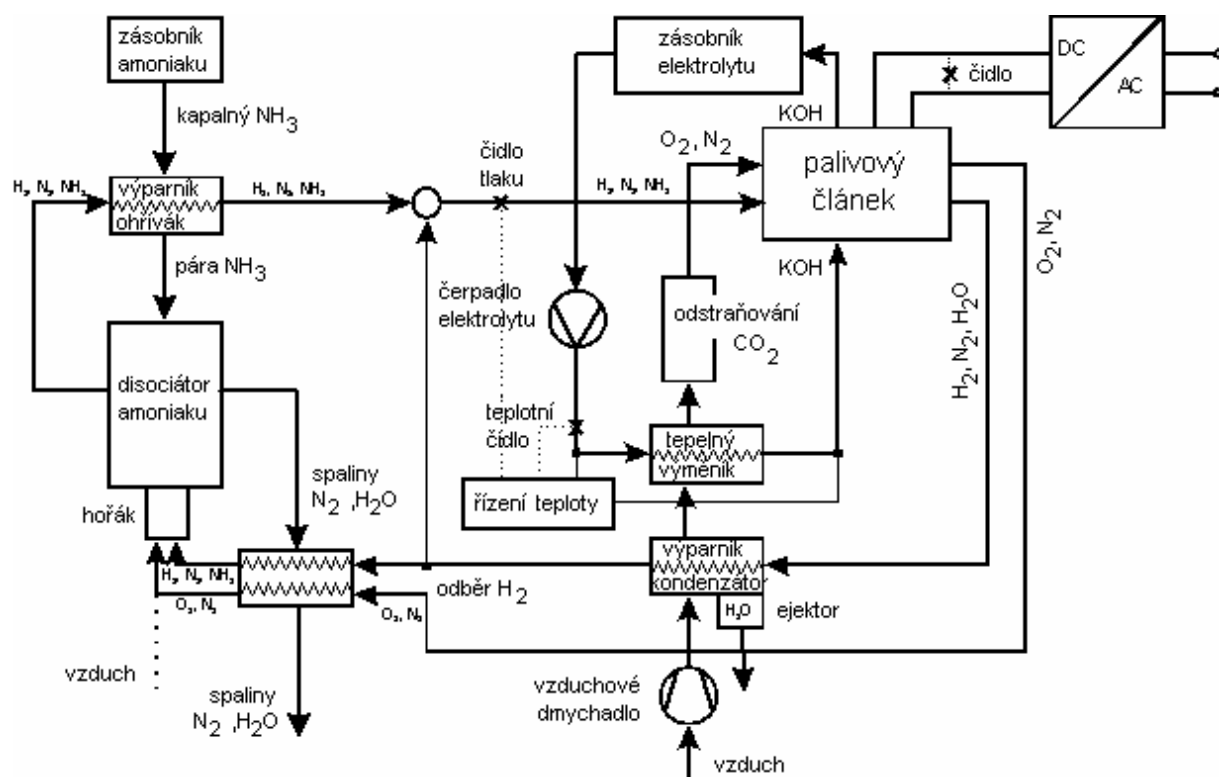
Obr. 6-5 AFC poháněný automobil (ZevCo)

V americké společnosti **Apollo Energy Systems Inc.** byl vyvinut palivový článek MARS. Jedná se o palivový článek s alkalickým elektrolytem a přímým využitím methanolu (Direct Methanol Alkaline Fuel Cell) s cirkulujícím elektrolytem a polyethylenovým separátorem. Katalyzátor na anodě reaguje s vodíkem v methanolu, čímž odpadá potřeba reforméru. Vzniklý oxid uhličitý zůstává v elektrolytu jako roztok uhličitanu (K_2CO_3), který se periodicky obměňuje čistým hydroxidem draselným. Tento typ článku DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) nemá žádné emise CO_2 .



Obr. 6-6 Mars 3, automobil poháněný kobaltovou baterií a palivovým článkem [53]

Následující schema znázorňuje 1kW pokusný systém využívající jako palivo amoniak. Toto zařízení s cirkulujícím elektrolytem bylo postaveno za účelem zkoumání dynamického chování palivového článku.



Obr. 6-7 1kW AFC systém využívající jako palivo amoniak [53]



Obr. 6-8 AFC jednotka Apollo Energy

V roce 2000 byl pro demonstrační a zkušební účely Armády ČR vyroben funkční vzor nízkoteplotního alkalického palivového článku o výkonu 500W firmou **Astris s.r.o.** (dceřinná společnost kanadské **Astris Energi Inc.**). Palivem je čistý vodík, okysličovadlem vzdušný kyslík.

Základní technické parametry ^[49]:

- Maximální výkon: 500 W
- Výstupní napětí: 12 V DC
- Provozní teplota: 60 - 80 °C
- Spotřeba vodíku: 5,6 l/min
- Spotřeba vzduchu: 27 l/min
- Počet článků: 20
- Aktivní plocha elektrody: 200 cm²
- Celková hmotnost: 65 kg
- Startovací AKU: 12 V, 14 Ah
- Rám: 600 x 450 x 450 mm. Svařenec (&127; 15x15 mm, L 20 x 20 mm)

Optimální provozní teplota je 60°C, při které lze dosáhnout celkového výkonu 500W s výstupním napětím 12V. Závislost mezi proudovou hustotou (*i*), výstupním proudem (*I*), celkovým napětím (*U_c*) a výkonem (*P*) palivového článku, měřeno při teplotě elektrolytu 56°C, je v následující tabulce:

<i>i</i> [mA/cm ²]	<i>I</i> [A]	<i>U_c</i> [V]	<i>P</i> [W]
0	0	18.8	0
25	10	17.5	175
50	20	15.8	316
75	30	14.2	426
100	40	12.1	484

Tab. 5 Provozní parametry AFC systému Astris 500W

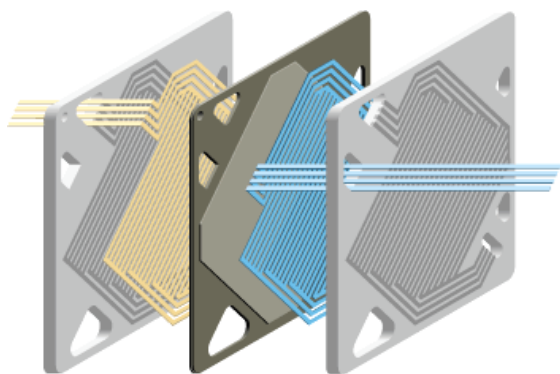


Obr. 6-9 Astris modul E5B [50]

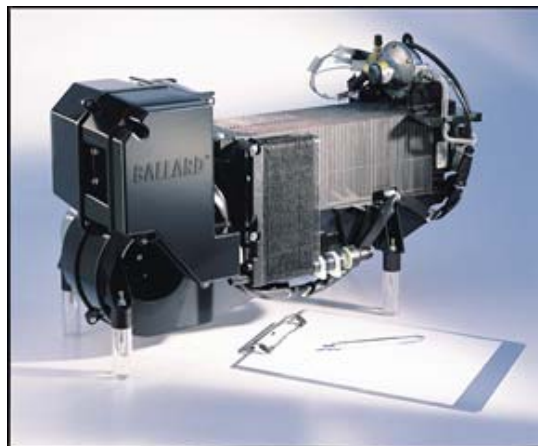
Celkově lze konstatovat, že v současnosti se od tohoto typu článků upouští a žádná větší společnost se jimi prioritně nezabývá.

6.2 PEMFC

Tento typ článků je perspektivní především pro mobilní aplikace a přenosné stacionární jednotky. Výrobcem těchto článků je například **Ballard Power Systems Inc.** Koncepte Ballardových článků odpovídá systému popsanému v kap. 4.1. V uvedené firmě byl vyvinut prototyp přenosného modulu NexaTM. Je vhodný především pro použití v uzavřených prostorech nebo jiných místech, kde nelze použít konvenční spalovací motory.



Obr. 6-10 Ballardův elementární článek [56]



Obr. 6-11 PEM jednotka Nexa™ [56]

Provozní parametry:	Čistý výkon	1200 W ¹
	Proud	46 A ²
	Napětí	26 V ²
	Životnost	1500 h
Palivo:	Složení	99.99% čistý plyný vodík
	Tlak	0,17 – 1,8 MPa
	Spotřeba	≤ 1.1 Nm ³ /h ²
Provozní prostředí:	Teplota	3°C - 30°C
	Relativní vlhkost	0% - 95% ³
	Umístění	Vnitřní nebo venkovní ⁴
Rozměry a hmotnost:	délka x šířka x výška	56 x 25 x 33 cm
	Hmotnost	13 kg
Emise:	Voda	Max. 0.87 l/h ²
	Hluk	≤ 72 dB ve vzd. 1 m

¹ Počátek životnosti, nulová nadmořská výška, jmenovitá teplota.
² Při jmenovitém výkonu.
³ Nedochází ke kondenzaci.
⁴ Jednotka musí být chráněna před špatným počasím, prachem a pískem.

Tab. 6 Technické parametry modulu Nexa™ [56]

V září 1999 byla v Ballard Generation Systems vyrobena první 250kW testovací jednotka na zemní plyn pro Cinergy Technology Inc. Tím byl zahájen program, v rámci kterého by mělo být vyrobeno celkem devět takových zařízení.



Obr. 6-12 250kW PEM jednotka - Bewag, Německo [56]

Dalším cílem je vývoj 1kW kogenerační jednotky pro japonské domácnosti využívající zemní plyn. Tento projekt je řešen v rámci spolupráce mezi Ballard Generation Systems, Tokyo Gas, EBARA Corporation a EBARA BALLARD. Toto zařízení je navrženo tak, aby splňovalo požadavky na teplo a teplou vodu typické japonské domácnosti.

Ve spolupráci Ballard a Daimler-Benz (nyní DaimlerChrysler) byla od roku 1993 vyvinuta řada 5 generací prototypů osobních automobilů NECAR (New Electric Car).



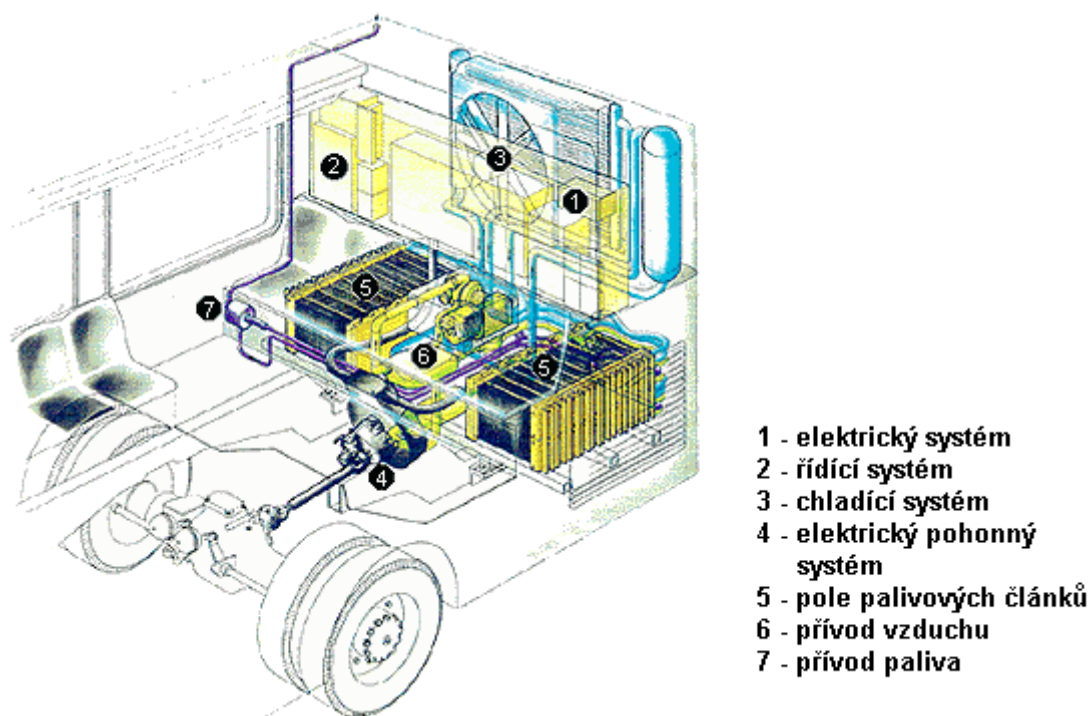
Obr. 6-13 NECAR 5 (DaimlerChrysler) [56]

11. ledna 2000 byl ve Ford Motor Company v Detroitu představen prototyp TH!NK FC5, automobilu poháněného Ballardovými palivovými články.



Obr. 6-14 TH!NK FC5 [56]

Využití palivových článků se s ohledem na nepatrný vliv na životní prostředí (žádné emise škodlivin při použití vodíku jako paliva, velmi nízká hladina hluku) jeví perspektivní pro městskou autobusovou dopravu. V červnu 1993 byl sestrojen první prototyp autobusu poháněný systémem palivových článků o výkonu 125 koňských sil (90kW). V květnu 1997 byly palivové články Ballard použity jako pohonná jednotka pro NEBUS (New Electric Bus) vyrobeném v Daimler-Benz.



Obr. 6-15 Pohonná jednotka Ballard pro autobusy [56]

Všechny výše uvedené programy jsou i přes dosavadní technické úspěchy zatím pouze ve fázi výzkumu, vývoje a prototypů a nejsou komerčně dostupné.

Palivovými články s iontoměničovou membránou se zabývá řada dalších firem, v současnosti především s výhledem na přímé využití methanolu. Takové články jsou perspektivní nejen pro automobilovou dopravu, kde přece jen methanol není tím nejvýhodnějším palivem (obzvláště proto že je vysoce jedovatý), ale především pro miniaturní zdroje elektřiny pro mobilní telefony a notebooky, kde má oproti současným bateriím řadu výhod. Tou hlavní je delší doba provozu a snadné „nabíjení“ – stačí vložit ampuli s methanolem. Cena takových článků je ve srovnání s bateriemi srovnatelná.



Obr. 6-16 Notebook napájený PEMFC (Ballard) [37]



Obr. 6-17 Notebook napájený PEMFC (Fraunhoferinstitut) [37]

6.3 PAFC

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) jsou dosud jediným komerčně využívaným typem palivových článků. Celosvětově je instalováno přes 75MW demonstračních jednotek. Většina zařízení je v rozmezí výkonu (50÷200)kW, ale byly postaveny i jednotky s výkonem 1MW a 5MW. Dosud největší agregát má výkon 11MW.

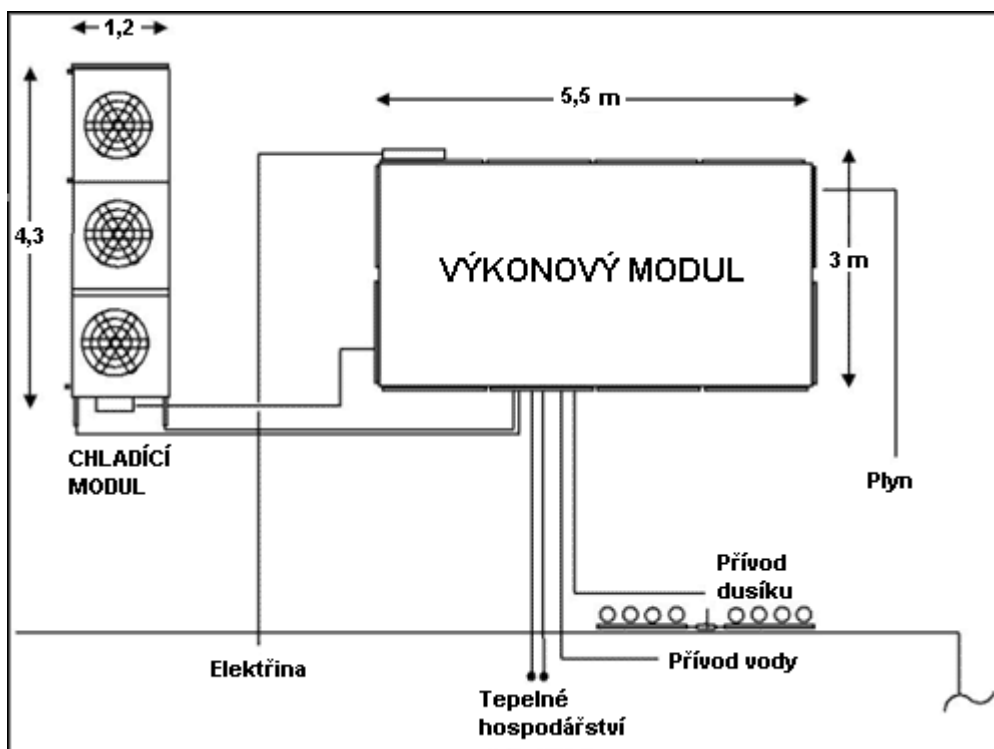
Největší množství instalovaných jednotek je v Japonsku. Největší z nich jsou:

- 11MW jednotka v Tokyo Electric od IFC (International Fuel Cells) / Toshiba
- 5MW „městská elektrárna“ v Kansai Electric od Fuji
- 1MW kogenerační jednotka instalovaná v Tokyo Gas firmou Toshiba

Příkladem komerčně vyráběného palivového článku je 200kW jednotka PC25 vyráběná v UTC Fuel Cells. Technické parametry jsou uvedeny v následující tabulce:

Výkon	200 kW / 235kVA
Napětí a frekvence	480/277 V, 60 Hz, 3 f 400/230 V, 50 Hz, 3 f
Palivo	Zemní plyn: 60 Nm ³ /h Bioplyn: 90 Nm ³ /h při 60% CH ₄
Účinnost	87% celková: 37% elektrická, 50% tepelná
Emise	<2 ppmv CO, <1 ppmv NO _x a SO _x (při 15% O ₂ , suchý vzduch)
Hluk	60dB ve vzdálenosti 10m
Možné umístění	Vnější i vnitřní instalace

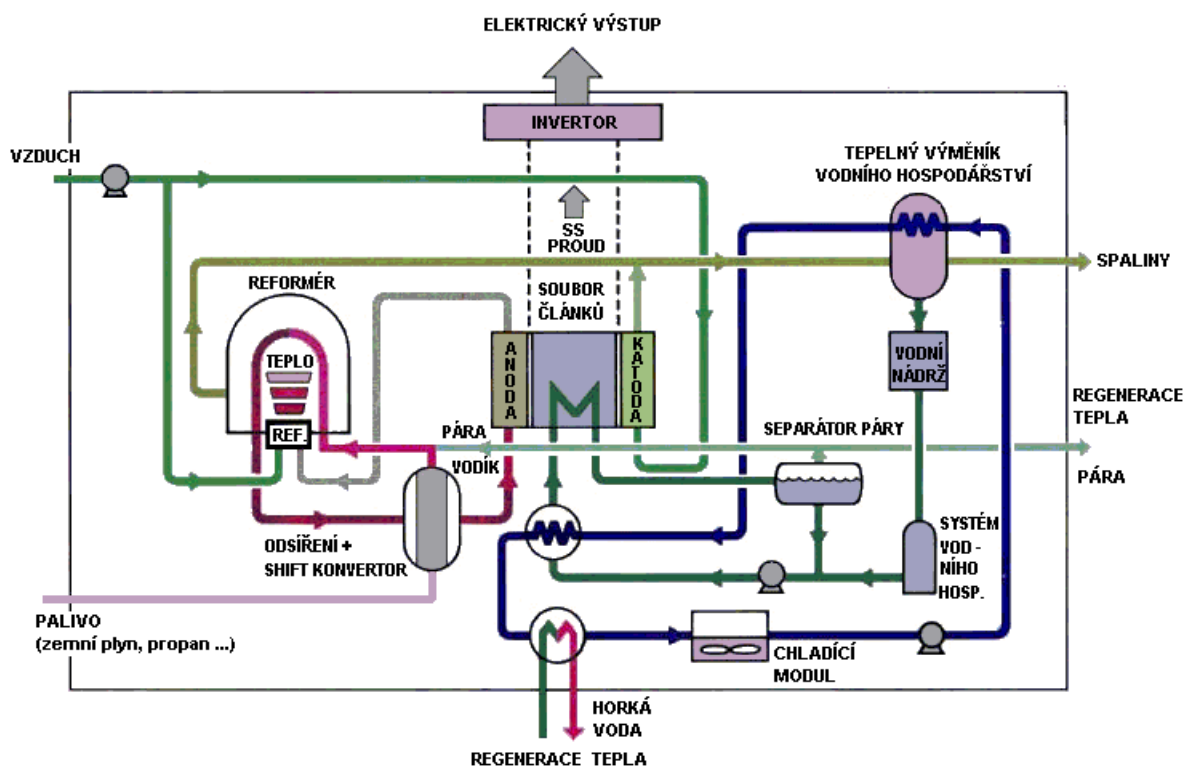
Tab. 7 Technické parametry modulu PC25 [52]



Obr. 6-18 Rozměrové schéma modulu PC25 [52]



Obr. 6-19 200kW jednotka PC25 [52]

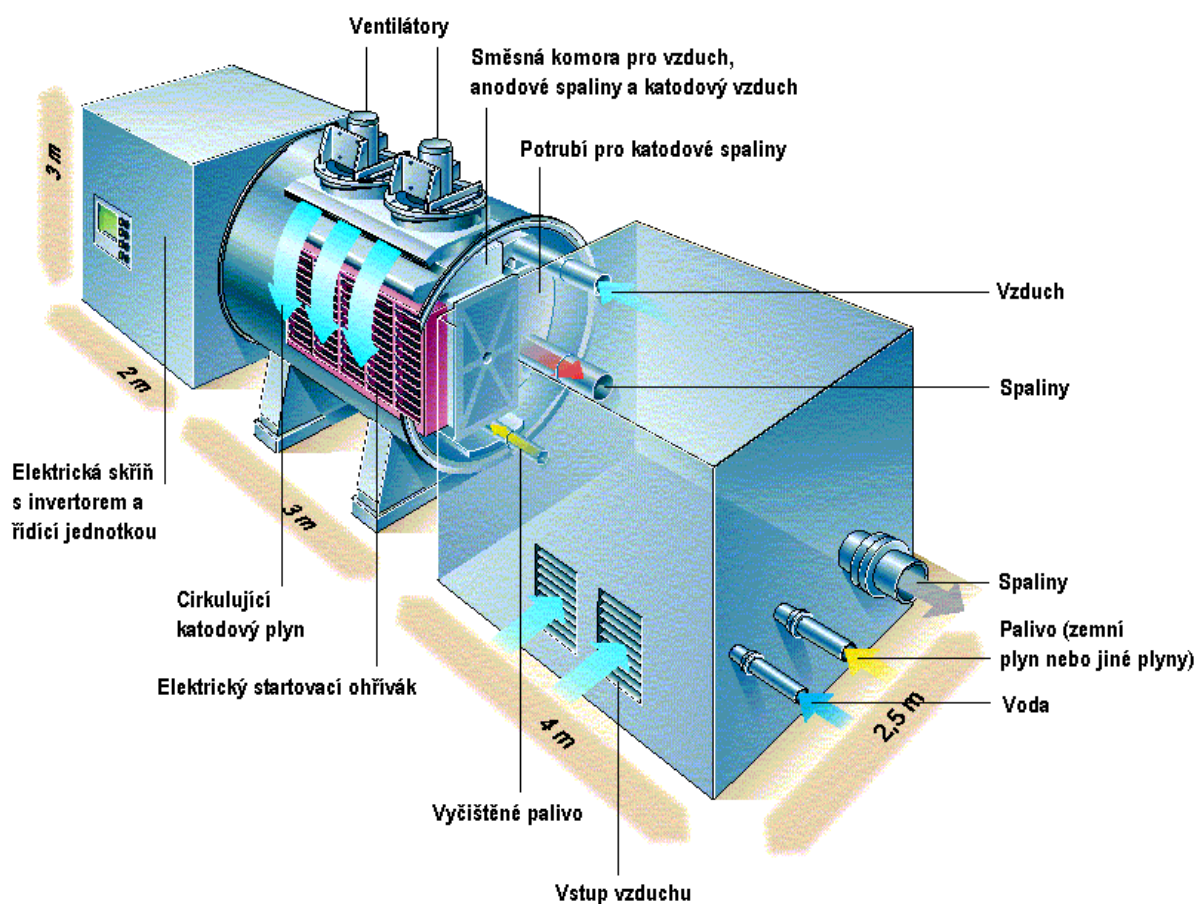


Obr. 6-20 Tepelné schéma jednotky PC25 [52]

6.4 MCFC

Podstatnou výhodou článků MCFC je možnost přímého využití zemního plynu nebo jiných plynných uhlovodíkových paliv v důsledku vnitřního reformingu paliva. Tím odpadá složité zařízení pro úpravu paliva a systém se výrazně zjednodušuje. Palivové články s uhlíčitánovou taveninou se s ohledem na své vlastnosti jeví perspektivní především jako střední a větší stacionární kogenerační jednotky. V současnosti existují již megawattové elektrárny s články MCFC.

Příkladem jednotky s MCFC je 250kW „Horký modul“ firmy **Motoren- und Turbinen-Union Friedrichshafen GmbH**.



Obr. 6-21 MCFC "horký modul" firmy MTU - schema [58]

Palivový článek pracuje při teplotě přibližně 600°C. Soubor článků je tvořen 300 sériově spojenými elementárními články, každý o výkonu přibližně 0,8kW. Teplota spalin na výstupu se pohybuje mezi 450 a 600°C. Dle [58] je teoreticky možné dosáhnout elektrické účinnosti až 65% (?)

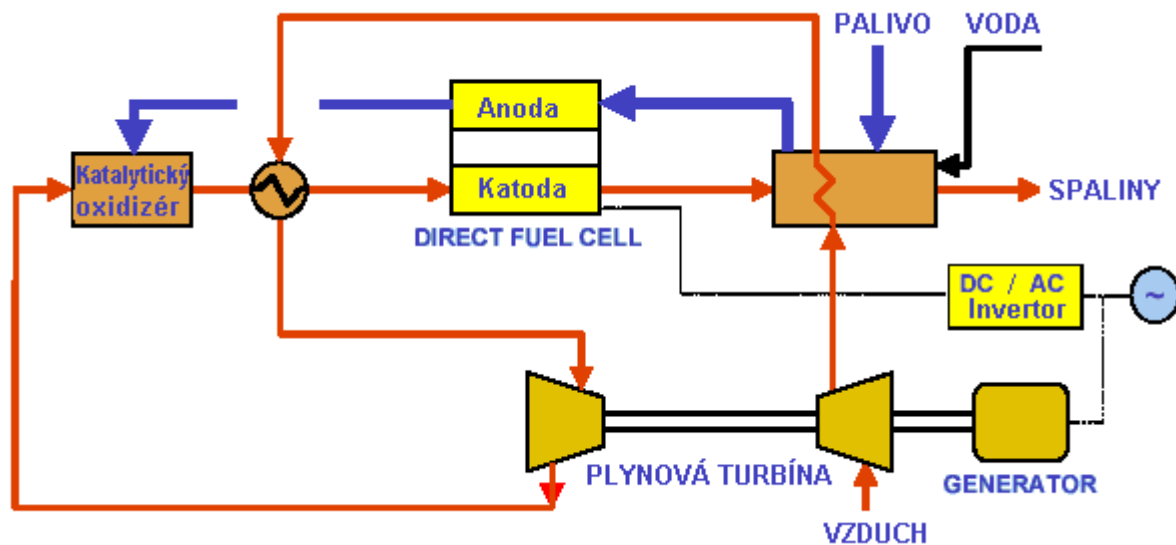


Obr. 6-22 MCFC "horký modul" firmy MTU [58]

31 července 2001 byl zahájen provoz hybridní jednotky kombinující 250kW palivový článek MCFC využívající zemní plyn (**FuelCell Energy Inc.**) a mikroturbínu Model 330 (Capstone Turbine Corporation) v rámci programu Vize 21 (kap. 6.6). Použití plynové turbíny představuje účinný způsob využití horkých spalín a znamená významné zvýšení elektrické účinnosti systému. Provozní zkušenosti by měly vést ke konstrukci 40MW elektrárny s palivovým článkem a plynovou turbínou s cílem dosažení elektrické účinnosti 75%. Uvedený systém (Obr. 6-24) je zaregistrován jako US patent pod číslem 6365290.



Obr. 6-23 Hybridní jednotka MCFC / plynová turbína [43]



Obr. 6-24 Hybridní jednotka MCFC / plynová turbína - tepelné schéma [43]

FuelCell Energy Inc. se zabývá tzv. přímými palivovými články (DFC – Direct Fuel Cell), které používají přímo uhlovodíkové palivo (zemní plyn) bez potřeby reformingu. Zástupcem v této firmě vyrobených jednotek MCFC je například modul DFC® 300, systém na zemní plyn s elektrickým výkonem 250kW a účinností 47%. Rozměry jednotky jsou 3,5 x 3,2 x 10 m.

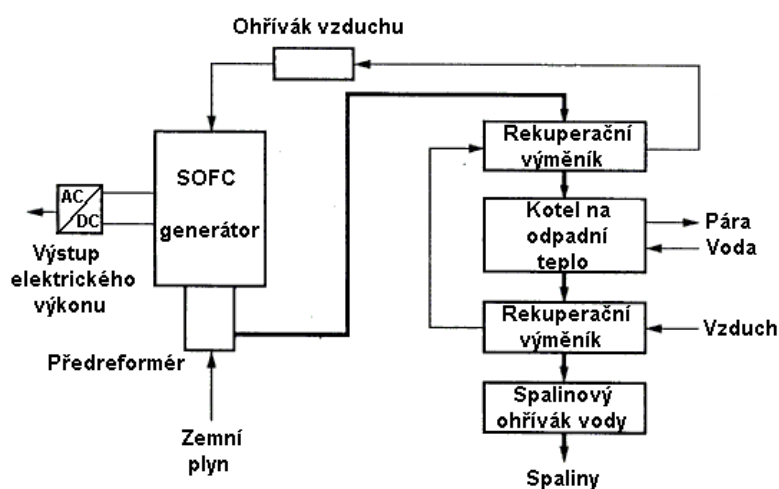


Obr. 6-25 2MW elektrárna s palivovými články FuelCell Energy, Santa Clara, Kalifornie, USA [37]

6.5 SOFC

Počátek vývoje současných typů vysokoteplotních palivových článků s pevným elektrolytem se datuje do 50. let 20. století. První kilowattové demonstrační jednotky od různých výrobců se začaly objevovat v 90. letech. Následuje stručný popis některých vybraných zařízení.

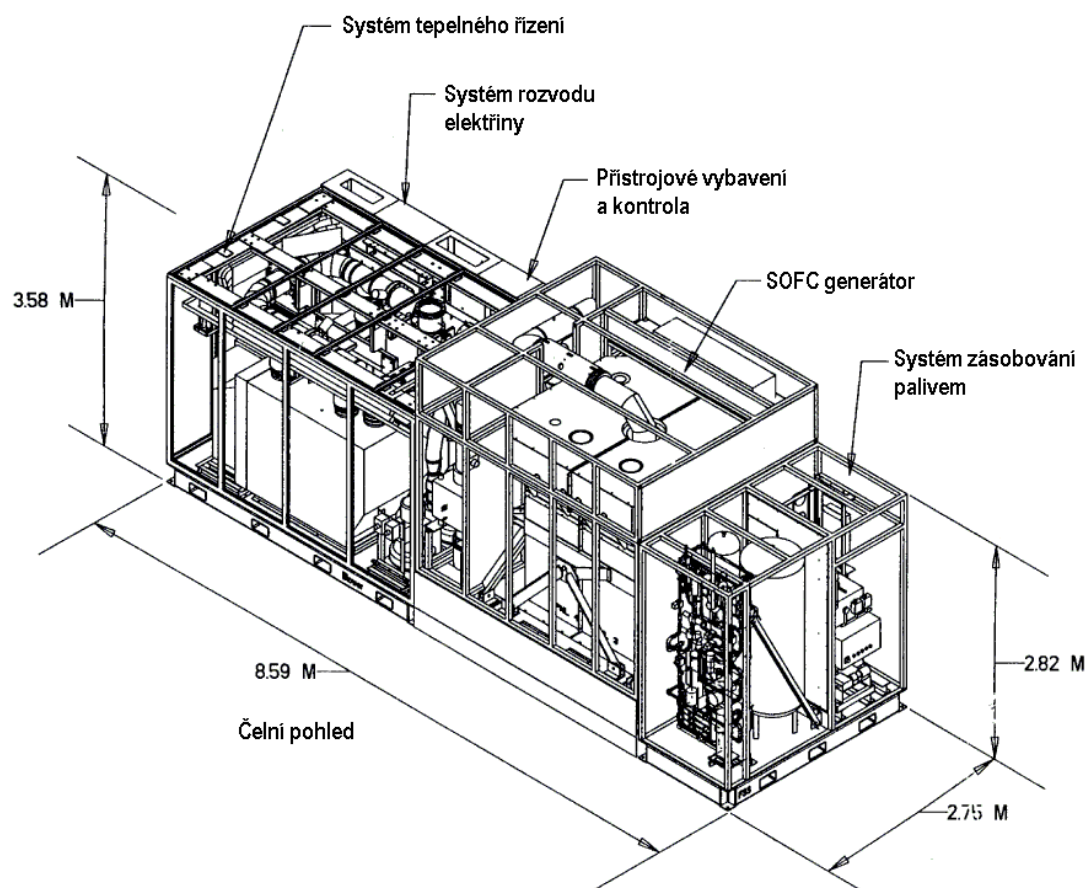
První taková jednotka, která svým jmenovitým výkonem přesáhla hodnotu 100 kW, je systém konstrukce **Siemens Westinghouse** financovaný holandsko-dánským konsorciem EDB/ELSAM [16], [40]. Podle dostupných zdrojů se lze domnívat, že se jedná zatím o nejpokročilejší systém svého druhu. Jednotka o výkonu 109 kW byla uvedena do provozu v prosinci 1997 ve Westervoortu v Nizozemí. Po 4035 hodinách provozu byla vrácena do USA a po provedení jistých modifikací uvedena do provozu opět v březnu 1999. Provoz byl ukončen v listopadu 2000 po 12600 hodinách provozu.



obr. 6-26 Tepelné schéma 100kW jednotky SOFC Siemens Westinghouse [22]

Čistý elektrický výkon	109 kW
Teplo	65 kW
Čistá elektrická účinnost	46 %
Elektrický výkon SOFC	118 kW
Vlastní spotřeba	9 kW
Palivo	zemní plyn
Průtok vzduchu	0,33 kg/s
Počet článků	1152
Emise CO ₂	450 kg/MWh

Tab. 8 Provozní parametry 100kW jednotky SOFC Siemens Westinghouse [16]

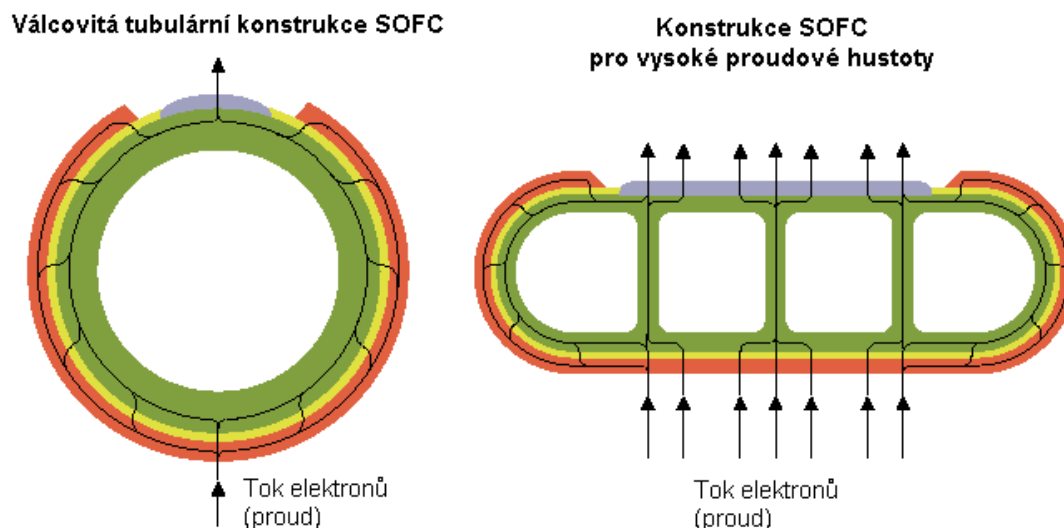


obr. 6-27 Rozměrové schéma jednotky SOFC 100kW Siemens Westinghouse [41]



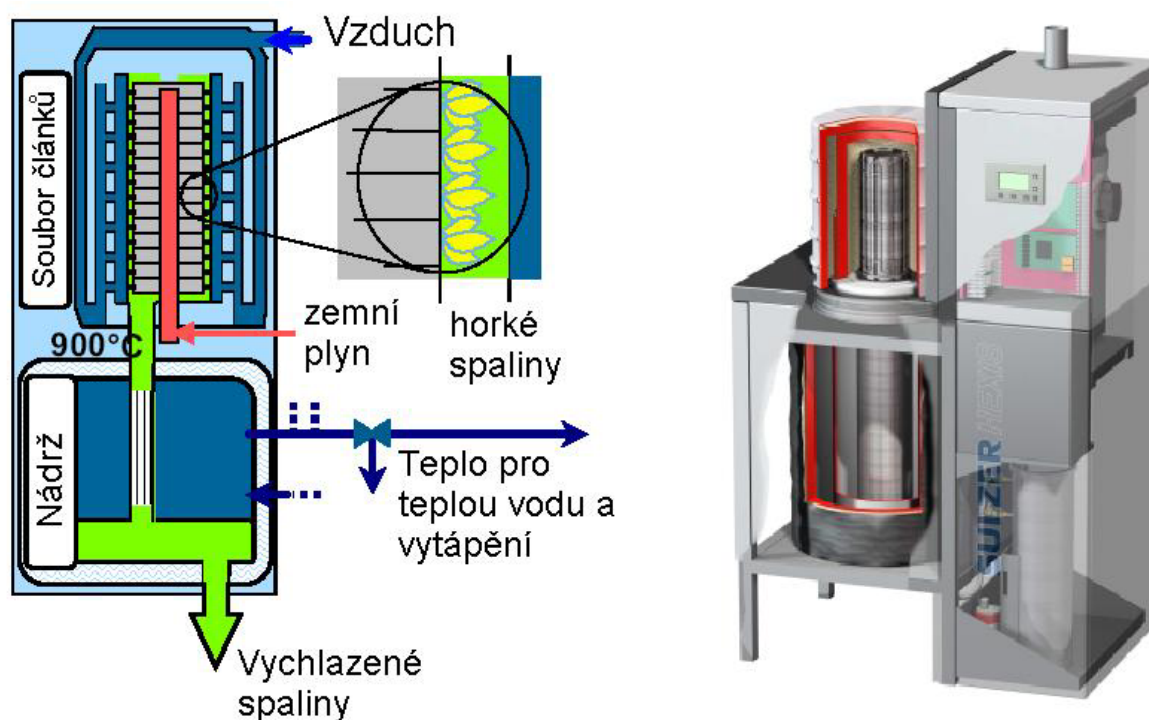
obr. 6-28 Jednotka SOFC 100kW Siemens Westinghouse [11]

Dosavadní konstrukce SOFC firmy Siemens Westinghouse se orientovala na válcovitý tubulární design (obr. 4-13). Snaha o dosažení vyšších proudových hustot při zachování účinnosti vede k inovované konstrukci tubulárního palivového článku. Princip docílení poklesu elektrického odporu je patrný z Obr. 6-29.



Obr. 6-29 Tubulární design SOFC Siemens Westinghouse [33]

Příkladem 1kW kogenerační jednotky pro domácnosti je výrobek švýcarské firmy **Sulzer Hexis AG**. Ve spolupráci s Tokyo Gas se snaží o komercializaci této jednotky, což se očekává v roce 2003.

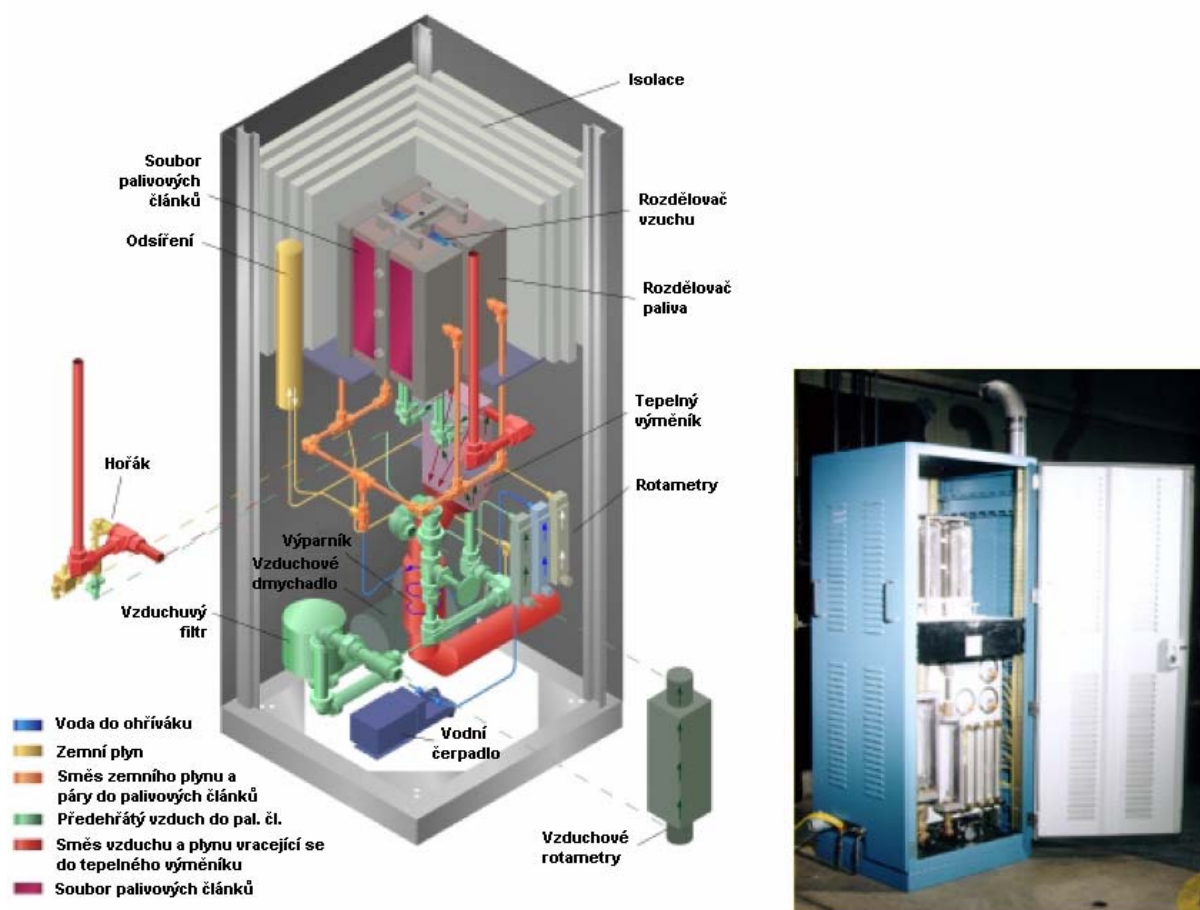


obr. 6-30 Jednotka Sulzer Hexis 1kW [42]

Čistý elektrický výkon	1053 W
Čistá elektrická účinnost	35 %
Počet článků	70
Průměr	120 mm
Výška	518 mm
Celková plocha článků	0,7 m ²
Provozní teplota	950 °C
Elektrické napětí souboru SOFC	39 V
Elektrický proud souboru SOFC	27 A

Tab. 9 Technická data jednotky Sulzer Hexis 1kW [21]

Řada zkušebních demonstračních jednotek SOFC byla financována, vyvinuta a testována v rámci ozbrojených složek USA. Lze však uvažovat i o jejich civilním uplatnění. Jako palivo se obvykle používá JP-8 (kerosen), standardní palivo používané armádou USA. Konstrukce umožňuje většinou využití i jiných uhlovodíkových paliv.

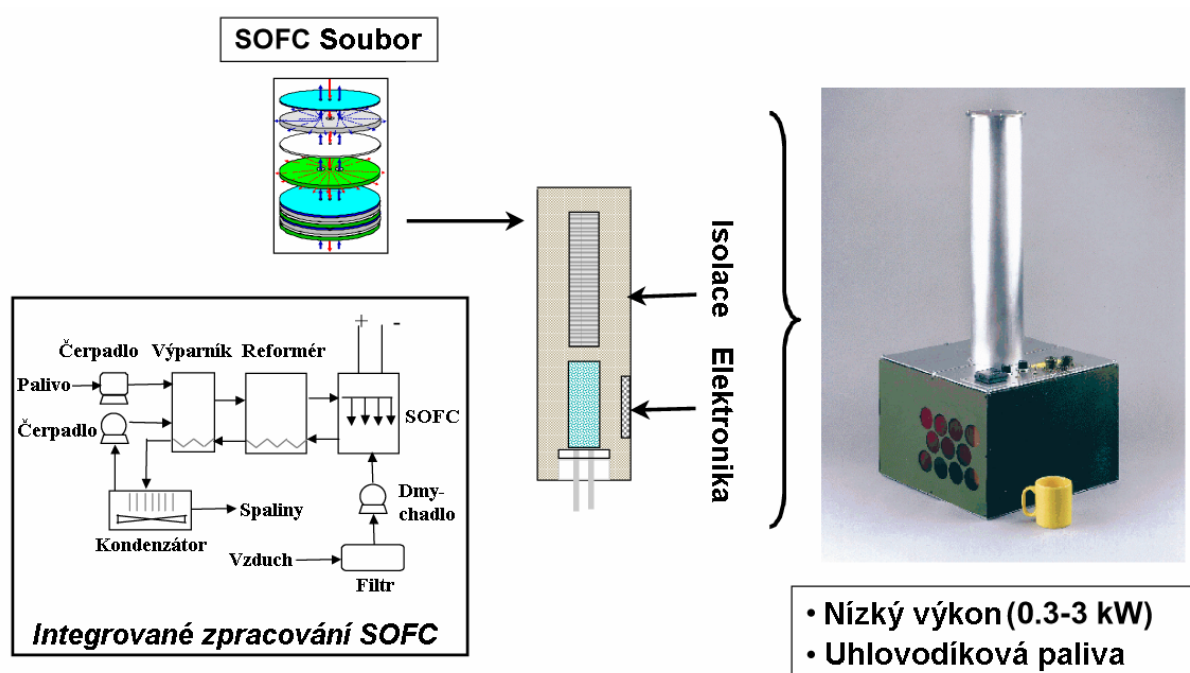


obr. 6-31 Demonstrační jednotka SOFC 2kW_e [11]

Reprezentantem takových zařízení je například 2kW_e demonstrační jednotka (obr. 6-31) zkonstruovaná v **McDermott Technology, Inc.** (přidružená organizace Babcock & Wilcox Company) [11]. Tato jednotka v sobě integruje soubor palivových

článků SOFC spolu s pokročilým tepelným výměníkem, výparníkem, systémem odsíření a přípravy paliva a s přehřívacím hořákem. Očekává se, že provozní zkušenosti by měly vést k sériové výrobě a distribuci podobných zařízení, eventuálně k jednotkám o výkonu (5÷200)kW. Větší část projektu byla sponzorována Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA) a US Army Research Office.

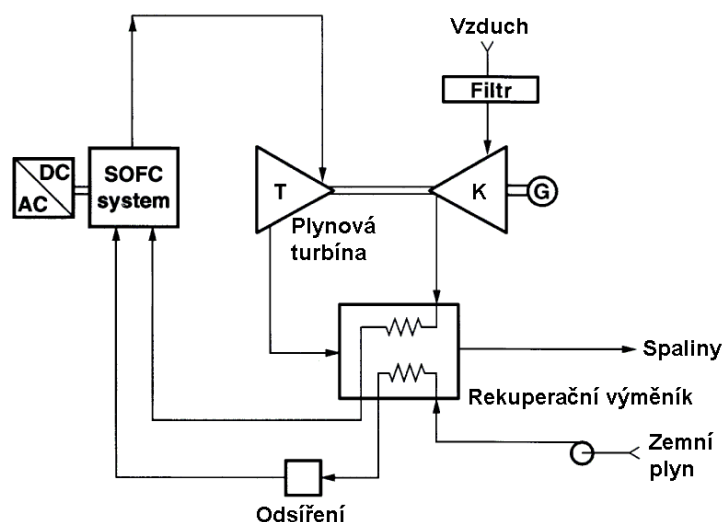
Jako jiný příklad lze uvést prototyp integrované kogenerační jednotky SOFC (obr. 6-32), vyvinuté v **Technology Management Inc. (TMI)** a sponzorované Defense Advanced Research Projects Agency, US Army Research Office, US Navy, Electric Power Research Institute a US Department of Agriculture. Jedná se o subkilowattové kompaktní přenosné zařízení vyprojektované na základě specifických požadavků DARPA na tvar a provedení.



obr. 6-32 Přenosné subkilowattové zařízení SOFC [37]

6.5.1 Hybridní systémy SOFC / plynová turbína

Palivové články lze provozovat i při vyšším než atmosférickém tlaku a za výstup ze systému zařadit plynovou turbínu. To představuje nejúčinnější opatření ke zvýšení účinnosti energetických zařízení s články SOFC, protože se tak využije vysokopotenciální odpadní teplo z palivového článku.

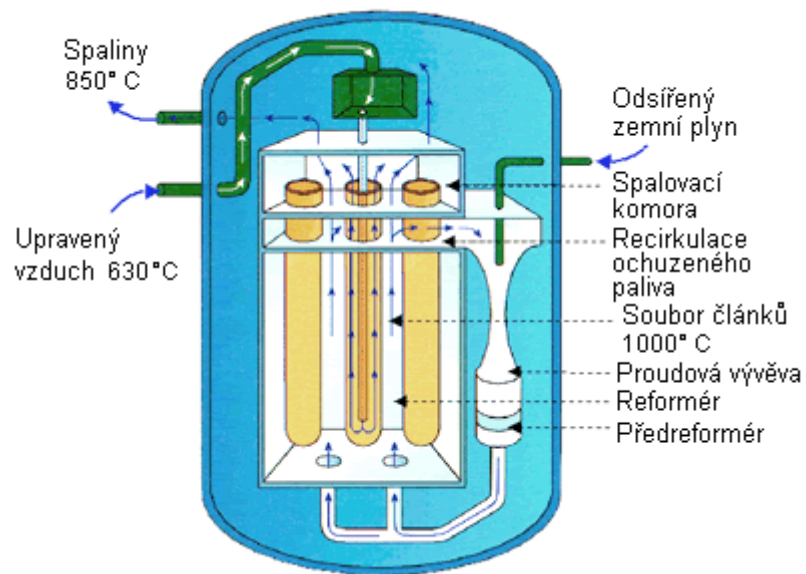


Obr. 6-33 Tepelné schéma pro jednotku Siemens Westinghouse 220kW [22]

Jako první a dosud jediné zařízení kombinující palivové články SOFC s plynovou turbínou je 220 kW demonstrační jednotka vyvinutá v technologickém centru firmy Siemens Westinghouse Power Corporation v Pittsburghu v rámci programu pokročilých palivových článků. V roce 2003 by měla být v Německu uvedena do provozu další obdobná jednotka o výkonu 250kW. V uvedeném systému je použita mikroturbína Northern Research and Engineering Corporation (nyní Ingersoll-Rand Energy Systems). Projekt byl sponzorován Southern California Edison (SCE), California Energy Commission (CEC) a US Department of Energy.

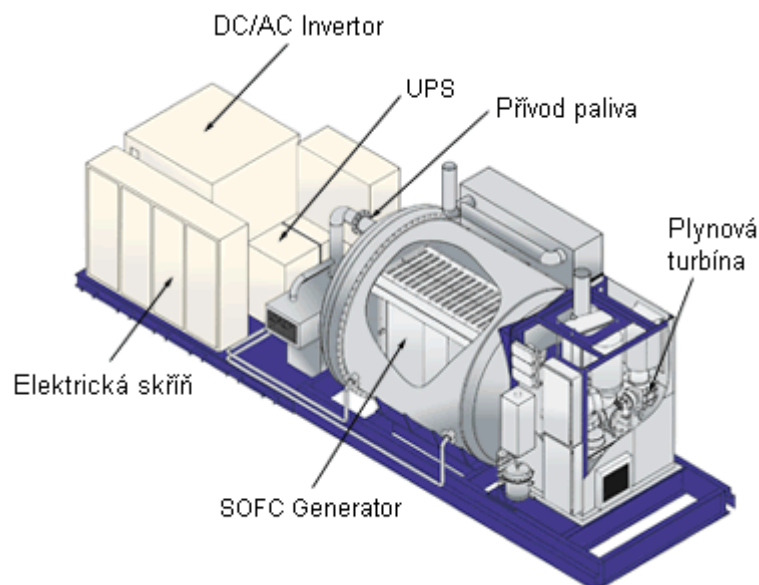
Čistý elektrický výkon	217 kW
Čistá elektrická účinnost	57 %
Elektrický výkon SOFC	176 kW
Elektrický výkon turbíny	47 kW
Vlastní spotřeba	6 kW
Provozní tlak	2,9 bar
Počet článků	1152
Emise CO ₂	360 kg/MWh
Průtok vzduchu	0,58 kg/s
Palivo	zemní plyn

Tab. 10 Technická data demonstrační jednotky 220kW Siemens Westinghouse [16]

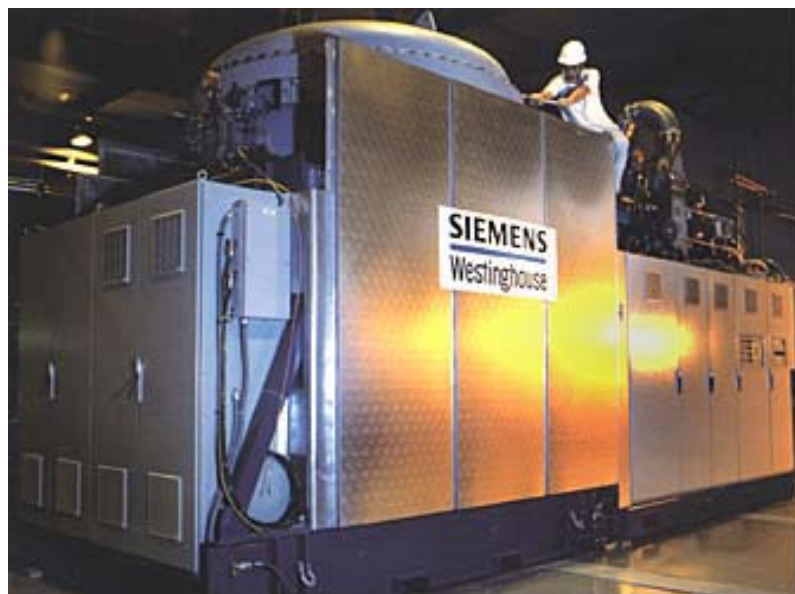


Obr. 6-34 P-SOFC [41]

Systém článků je kvůli vyššímu pracovnímu tlaku umístěn do tlakové nádoby. Takovýto systém se označuje jako P-SOFC (Pressurized SOFC). Schema z hlediska toků médií je na Obr. 6-34.

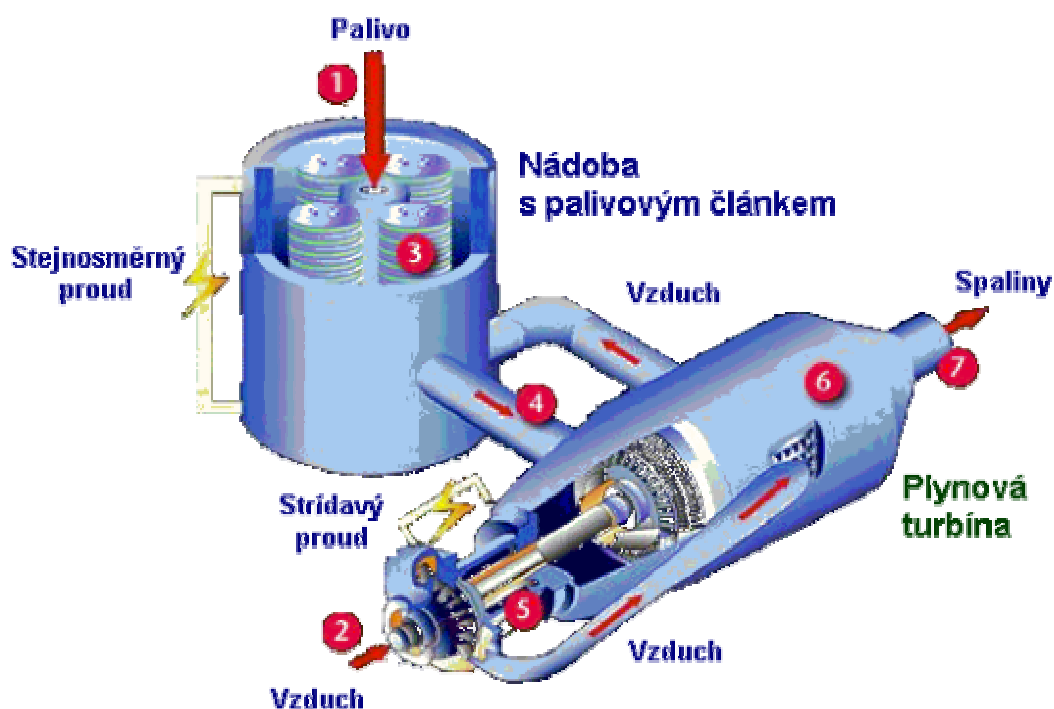


obr. 6-35 Konstrukční schéma hybridního systému 220kW [41]



obr. 6-36 Hybridní systém 220kW Siemens Westinghouse [46]

Konstrukcí hybridního systému SOFC / plynová turbína se zabývá též americká firma **ZTEK Corporation**. V plánu je 200kW systém s elektrickou účinností až 70%. Dosud tato firma vyvinula 1kW (1995) a 25kW SOFC jednotku.



Obr. 6-37 Plánovaný 200kW hybridní systém ZTEK Corporation [57]

6.6 Vize 21 – čisté elektrárny pro 21. století

V U.S. Department of Energy byl vyhlášen program “Vision 21 - Clean Energy Plants for the 21st Century” (vize 21 – čisté elektrárny pro 21. století). Cílem je konstrukce moderních elektráren na fosilní paliva (Obr. 6-38) splňujících následující požadavky [9]:

- skoro žádný dopad na životní prostředí
- běžné znečišťující látky budou zachyceny a znovu použity jako druhotná surovina
- žádné pevné ani kapalné výpustě a skládky
- emise oxidu uhličitého a ostatních plynů způsobujících skleníkový efekt budou sníženy použitím technologií s velmi vysokou účinností

Pro splnění uvedených požadavků je třeba značného pokroku ve všech oblastech energetiky; konstrukce nových typů hořáků, vývoj nových materiálů a technologií čištění spalin, pokročilé technologie zplyňování uhlí a biomasy, dokonalejší a přesnější řízení všech procesů. Velmi důležitým požadavkem pro snížení emisí oxidu uhličitého je dosažení vysoké účinnosti přeměny energie paliva na elektřinu (přes 60% pro uhelné elektrárny a přes 75% pro zařízení na plynná paliva).



Obr. 6-38 Představa "čisté" fosilní elektrárny 21. století [8]

Jako jedno možné řešení uvedeného programu byla navržena 500MW elektrárna využívající palivové články SOFC (Obr. 6-39).



V rámci programu „Vize 21“ byla navržena i jiná koncepční řešení moderní elektrárny. Jedním z nich je i systém využívající baterii do série řazených palivových článků MCFC, kdy výstup na straně paliva i okysličovadla z jednoho článku je použit jako vstup do článku dalšího. Elektrická účinnost takového systému by měla dosáhnout 80%. Celá problematika programu „Vize 21“ je nesmírně rozsáhlá a přesahuje rámec této práce.

7 Jednoduchý demonstrační pokus s palivovým článkem ⁵

Jak bylo ukázáno v předchozích kapitolách, vysoce účinné palivové články jsou značně komplikovaná zařízení, využívající speciální materiály a technologie výroby. Funkci palivového článku si však můžeme demonstrovat i doma, přičemž nebudeme potřebovat žádné speciální komponenty k jeho sestavení, pouze s výjimkou dvou platinových drátků. Pro pokus si připravíme:

- sklenici s vodným roztokem kuchyňské soli
- voltmetr
- 4,5V baterii
- propojovací kabely s krokodýlky
- 2 platinové drátky jako elektrody

Postup:

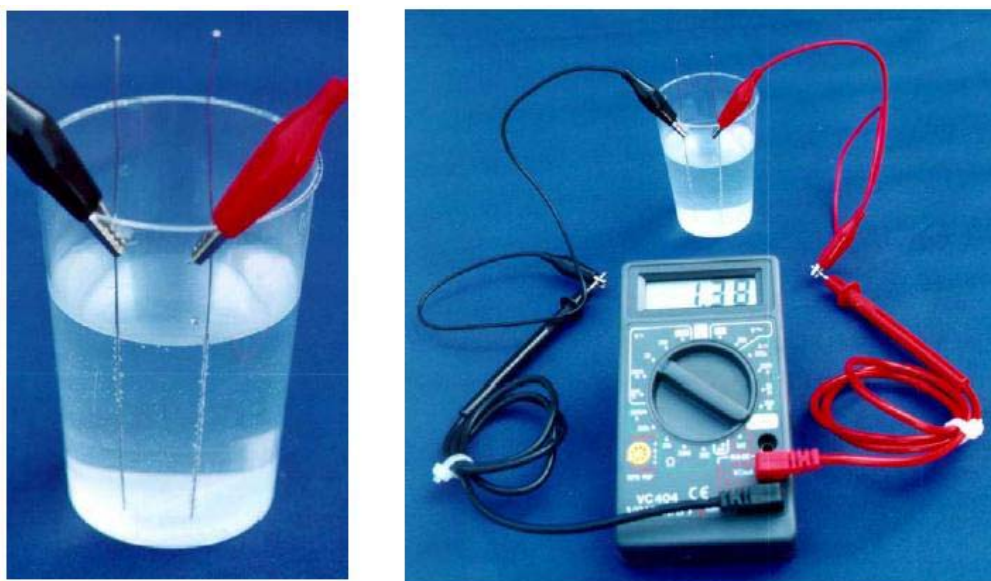
Platinové drátky připevníme ke sklenici s roztokem kuchyňské soli pomocí krokodýlků (Obr. 7-1 vlevo) na konci kabelů, jejichž druhé konce spojíme s elektrodami baterie. Propojením elektrického okruhu začne ve sklenici probíhat elektrolyza. Na anodě se začne uvolňovat Cl_2 , na katodě reaguje uvolněný Na s vodou za vzniku NaOH a H_2 .

Poté baterii odpojíme a kabely zapojíme do voltmetru. V tuto chvíli začne probíhat reakce palivového článku, proces inverzní k elektrolyze. Při elektrolyze vzniklý Cl_2 a H_2 , jejichž bublinky jsou z části usazené na elektrodách a zčásti jsou rozpuštěné v elektrolytu, reagují za vzniku HCl podle rovnic:

Celková reakce: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$

Katodová reakce (redukce): $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Anodová reakce (oxidace): $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$



Obr. 7-1 Experimentální zařízení pro demonstrování funkce palivového článku [34]

⁵ Detailněji je uvedený pokus popsán v [34] nebo na <http://www.geocities.com/fuelcellkit>.

Tato elektrochemická reakce je indikována měřeným napětím na voltmetru (Obr. 7-1 vpravo), které dosahuje přibližně 1,3V a postupně klesá. Výkon tohoto palivového článku je však zanedbatelný. Vyplývá to z toho, že celková plocha třífázového rozhraní elektroda / elektrolyt / reaktant je velmi malá.

Pokus lze provádět s různými elektrolyty, přičemž v závislosti na chemickém složení se bude měnit i napětí článku (kap. 1.5.3).

Abychom si uvědomili význam katalyzátoru na elektrodě, můžeme celý pokus opakovat například s měděnou elektrodou místo platinové. Proces elektrolýzy bude probíhat naprosto stejně, ale k reakci palivového článku nedojde, na voltmetru změříme 0V.

8 Závěrečné shrnutí

Princip palivového článku a první demonstrační zařízení jsou známy již déle než 160 let. První úspěšné nasazení palivových článků spadá do 60. let 20. století. Teprve v minulém desetiletí se však změnil náhled na palivové články z jakési vědecké kuriozity, eventuálně speciálního zdroje elektřiny pro vesmírné lety, na v praxi upotřebitelné, účinné a ekologické zařízení v budoucnu schopné konkurovat konvenčním energetickým zdrojům využívajícím fosilní paliva. Jako největší překážka praktického nasazení palivových článků se jeví jejich doposud příliš vysoká cena.

Existuje množství ekonomických studií zabývajících se budoucím tržním uplatněním palivových článků. Tyto prognózy většinou vycházejí z předpokládaných jednotkových cen, které jsou však zatím několikanásobně vyšší než s jakými se v budoucnu počítá (Obr. 1-16). Brzký pokles na takovýto zlomek současných výrobních nákladů lze označit přinejmenším za velmi optimistický. Přesto je možné se domnívat, že po překonání některých problémů a dokonalém zvládnutí výrobní technologie by se zmíněné tržní předpoklady mohly naplnit, i když pravděpodobně s jistým časovým zpožděním.



Obr. 8-1 Plánovaný rozsah trhu pro palivové články (2004) [35]

Často uváděnou předností palivových článků je jejich vysoká účinnost, která dosahuje u většiny typů maximálních hodnot ($55 \div 60$)%. Teoreticky nejvyšší je u článků AFC (až 65%), obecně pak u nízkoteplotních článků v důsledku vyššího reversibilního napětí, které s teplotou klesá. To ovšem platí při použití vodíku jako paliva. Jelikož distribuční síť vodíku jako běžného paliva dosud neexistuje, je většina palivových článků konstruována pro využití a úpravu zemního plynu. Jak bylo ukázáno v kap. 2.1 a 2.2, zařízení na úpravu uhlovodíkových paliv je u nízkoteplotních typů palivových článků podstatně složitější než u vysokoteplotních a je zdrojem energetických ztrát. Následující tabulka ukazuje porovnání celkové elektrické účinnosti systému jednotlivých palivových článků, kdy palivem je zemní plyn. Jak je zřejmé, výhoda vyšší účinnosti elektrochemické přeměny nízkoteplotních

palivových článků zde zcela ustupuje vyšší vlastní spotřebě v důsledku složitější úpravy paliva.

Typ palivového článku	Maximální elektrická účinnost systému (zemní plyn)
AFC	25% - 30%
PEMFC	30% - 35%
PAFC	35% - 40%
MCFC	45% - 50%
SOFC	50% - 55%

Tab. 11 Porovnání účinnosti systému pal. čl., pokud palivem je zemní plyn [59]

Palivové články se již dnes konstruují ve velice širokém rozmezí výkonů od jednotek wattů až po megawatty pro nejrůznější aplikace. Tím se liší i na ně kladené požadavky a připravenost pro komerční využití.

- Palivové články s výkonem v řádu jednotek a desítek wattů, jedná se především o typ PEMFC, se jeví perspektivní jako náhrada současných baterií do mobilních telefonů a přenosných počítačů. Přestože u nich ještě nejsou dořešeny všechny technické problémy, představují oproti zmíněným bateriím jednoznačný pokrok (delší doba provozu, rychlejší „nabíjení“) a z hlediska životnosti i ceny jsou srovnatelné (kap. 6.2).
- Jako malé mobilní zdroje elektrické energie s výkonem maximálně 1kW lze teoreticky použít všechny typy palivových článků, záleží především na konkrétních požadavcích i na použitém palivu. Taková experimentálních zařízení, lišící se svými parametry, existují po celém světě. Jen málo z nich je ale v tuto chvíli na takové úrovni, aby byla v historicky dohledné době připravena pro komerční výrobu.
- Již dnes existuje řada prototypů vozidel poháněných palivovými články (především PEMFC, ale i AFC). Palivem je většinou vodík, v některých případech methanol. Přestože vodík je z ekologického hlediska ideálním palivem pro použití ve městech, přináší s sebou i řadu problémů a bezpečnostních rizik při jeho použití. Methanol je problematický, mimo jiné díky tomu, že je vysoce jedovatý. Je třeba sestavit palivový článek využívající dnes běžná paliva, zaručit cenu odpovídající automobilovým motorům i přijatelnou životnost, aby bylo větší rozšíření takových vozidel z komerčního hlediska možné.
- Pro stacionární jednotky středních a vyšších výkonů se v budoucnu jeví jako nejperspektivnější vysokoteplotní články (MCFC a především SOFC). V současnosti jsou však nejrozšířenější zařízení pracující na principu PAFC. Ve srovnání s odpovídajícími konvenčními zdroji elektrické energie jako jsou plynové turbíny (maximální účinnost špičkových zařízení tohoto typu se dnes blíží 40%, běžně 30%), plynové motory (maximální účinnost dnes také přibližně 40%) a paroplynová zařízení (účinnost až 55%) představují hybridní systémy s palivovými články a plynovou turbínou značný nárůst elektrické účinnosti (v teoretických případech až k 70%, zatím na úrovni 57%).

Při použití pro energetiku daleko významnějšího paliva, energetického uhlí, je tato potřeba zplynit ve zplyňovacím generátoru, odsířit a odprášit, což kladé vysoké nároky jak na spotřebu energie na jeho úpravu, tak i na složitost celého zařízení. Důležitým předpokladem do budoucna je také vývoj technologie vysokoteplotního odsíření uhelného plynu, která není zatím plně zvládnuta. Tyto okolnosti (vysoká vlastní spotřeba tepla i mechanické práce) pak vedou oproti systémům spalujícím plynné palivo ke značnému poklesu elektrické účinnosti celého zařízení. Dnes se pokládá za reálnou hodnotu kolem 60%. Jedná se sice o hodnotu podstatně menší, než se uvádí pro čistě teoretické případy zvláště ve starší literatuře (vodík jako palivo, ideální podmínky), ve srovnání s odpovídajícími energetickými zdroji, konvenčními uhelnými elektrárnami, kde se u nadkritických parních bloků dosahuje dnes účinnosti přeměny chemické energie paliva na elektřinu až 45%, to však představuje významný nárůst úspory paliva.

Nespornou výhodou palivových článků jsou také jejich o několik řádů nižší emise škodlivin oproti všem ostatním zdrojům elektrické energie na fosilní paliva, což je významné zvláště s ohledem na stále rostoucí požadavky na vliv na životní prostředí. Pokud by se v budoucnu podařilo podstatně snížit investiční náklady na výrobu palivových článků, které jsou dnes vysoké zvláště v důsledku vysokých požadavků na materiál elektrod a elektrolytu, a zároveň zaručit jejich dostatečnou životnost, lze předpokládat, že takové systémy by pak nahradily všechny ostatní dosud užívané zdroje elektrické energie na fosilní paliva.

9 Seznam tabulek

Tab. 1 Přehled elektrochemických reakcí	8
Tab. 2 Charakteristiky jednotlivých typů palivových článků	8
Tab. 3 ΔH^0 a ΔG^0 pro chemické reakce v palivovém článku	9
Tab. 4 Konstanty polynomů závislosti C_p , H a S na teplotě [39]	10
Tab. 5 Provozní parametry AFC systému Astris 500W	45
Tab. 6 Technické parametry modulu Nexa TM [56]	46
Tab. 7 Technické parametry modulu PC25 [52]	49
Tab. 8 Provozní parametry 100kW jednotky SOFC Siemens Westinghouse [16]	54
Tab. 9 Technická data jednotky Sulzer Hexis 1kW [21]	57
Tab. 10 Technická data demonstrační jednotky 220kW Siemens Westinghouse [16]	59
Tab. 11 Porovnání účinnosti systému pal. čl., pokud palivem je zemní plyn [59]	67

10 Seznam vyobrazení

Obr. 1-1 Transformace energie [36].....	5
Obr. 1-2 Princip činnosti palivového článku [36].....	5
Obr. 1-3 Schematický řez pórovitou elektrodou	6
Obr. 1-4 Změna volné entalpie systému [36].....	9
Obr. 1-5 Elektrochemický potenciál [36].....	11
Obr. 1-6 Ideální potenciál jako funkce teploty.....	12
Obr. 1-7 Ideální a skutečné napětí článku [36]	13
Obr. 1-8 Dlouhodobá změna napětí [11].....	13
Obr. 1-9 Vliv parametrů palivových článků na napětí [3]	14
Obr. 1-10 Vliv teploty na napětí palivového článku (dva sériově spojené články SOFC) [3].	14
Obr. 1-11 Vliv tlaku na napětí palivového článku [3].....	15
Obr. 1-12 Maximální teoretická účinnost v porovnání s Carnotovou účinností v závislosti na teplotě.....	16
Obr. 1-13 Závislost výkonu na proudové hustotě [54].....	17
Obr. 1-14 Závislost účinnosti na provozních parametrech [54].....	18
Obr. 1-15 Porovnání elektrické účinnosti palivových článků a konvenčních zařízení [3]	18
Obr. 1-16 Měrné náklady na palivové články [30]	19
Obr. 2-1 Závislost koncepce reformingu na typu palivového článku [29].....	21
Obr. 2-2 Schema systému přípravy a reformingu paliva	21
Obr. 2-3 Funkční schema jednotky s palivovými články [29]	22
Obr. 2-4 Spojení elementárních článků SOFC Siemens Westinghouse do souboru [3].....	23
Obr. 3-1 Sir W. R. Grove (1811-1896)	24
Obr. 3-2 Palivový článek W. R. Grovea [51].....	24
Obr. 3-3 Francis Thomas Bacon (1904-1992)	25
Obr. 4-1 Základní koncepce PEMFC [3]	26
Obr. 4-2 Chemická struktura materiálu membrány Nafion TM [32].....	27
Obr. 4-3 PEM s porézními uhlíkovými elektrodami a částčkami Pt [32]	27
Obr. 4-4 PEM / elektrody / difuzní (krycí) vrstva [32]	28
Obr. 4-5 Elementární palivový článek s polymerní elektrolytickou membránou [32]	29
Obr. 4-6 Soubor článků PEMFC	29
Obr. 4-7 Srovnání paliv pro PEMFC	30
Obr. 4-8 Základní koncepce AFC	31
Obr. 4-9 Základní koncepce MCFC s vnitřním reformingem.....	33
Obr. 4-10 Vnější a vnitřní reforming	34
Obr. 4-11 Konstrukční uspořádání článku MCFC	35
obr. 4-12 Deskové uspořádání SOFC - Sulzer Hexis [42]	36
obr. 4-13 Tubulární uspořádání SOFC - Siemens Westinghouse [3].....	36
obr. 4-14 Vliv teploty na účinnost celého systému [10]	37
obr. 4-15 Schema zapojení palivového článku s ohledem na energetické a hmotnostní toky [10]	38
obr. 4-16 INEX [10]	38
obr. 4-17 EXCO [10].....	39
Obr. 6-1 Technici v Pratt&Whitney montují palivové články pro modul Apollo, 1964	41
Obr. 6-2 AFC modul pro vesmírný program Apollo	41
Obr. 6-3 Space Shuttle Orbiter [52]	42
Obr. 6-4 12kW systém AFC [52]	42
Obr. 6-5 AFC poháněný automobil (ZevCo)	43

Obr. 6-6 Mars 3, automobil poháněný kobaltovou baterií a palivovým článkem [53]	43
Obr. 6-7 1kW AFC systém využívající jako palivo amoniak [53].....	44
Obr. 6-8 AFC jednotka Apollo Energy	44
Obr. 6-9 Astris modul E5B [50]	45
Obr. 6-10 Ballardův elementární článek [56].....	46
Obr. 6-11 PEM jednotka Nexa TM [56]	46
Obr. 6-12 250kW PEM jednotka - Bewag, Německo [56]	46
Obr. 6-13 NECAR 5 (DaimlerChrysler) [56].....	47
Obr. 6-14 TH!NK FC5 [56]	47
Obr. 6-15 Pohonná jednotka Ballard pro autobusy [56]	48
Obr. 6-16 Notebook napájený PEMFC (Ballard) [37]	48
Obr. 6-17 Notebook napájený PEMFC (Fraunhoferinstitut) [37].....	48
Obr. 6-18 Rozměrové schéma modulu PC25 [52]	49
Obr. 6-19 200kW jednotka PC25 [52]	50
Obr. 6-20 Tepelné schéma jednotky PC25 [52]	50
Obr. 6-21 MCFC "horký modul" firmy MTU - schéma [58].....	51
Obr. 6-22 MCFC "horký modul" firmy MTU [58].....	52
Obr. 6-23 Hybridní jednotka MCFC / plynová turbína [43]	52
Obr. 6-24 Hybridní jednotka MCFC / plynová turbína - tepelné schéma [43]	53
Obr. 6-25 2MW elektrárna s palivovými články FuelCell Energy, Santa Clara, Kalifornie, USA [37]	53
obr. 6-26 Tepelné schéma 100kW jednotky SOFC Siemens Westinghouse [22].....	54
obr. 6-27 Rozměrové schéma jednotky SOFC 100kW Siemens Westinghouse [41]	55
obr. 6-28 Jednotka SOFC 100kW Siemens Westinghouse [11]	55
Obr. 6-29 Tubulární design SOFC Siemens Westinghouse [33]	56
obr. 6-30 Jednotka Sulzer Hexis 1kW [42]	56
obr. 6-31 Demonstrační jednotka SOFC 2kW _e [11]	57
obr. 6-32 Přenosné subkilowattové zařízení SOFC [37].....	58
Obr. 6-33 Tepelné schéma pro jednotku Siemens Westinghouse 220kW [22]	59
Obr. 6-34 P-SOFC [41]	60
obr. 6-35 Konstrukční schéma hybridního systému 220kW [41]	60
obr. 6-36 Hybridní systém 220kW Siemens Westinghouse [46]	61
Obr. 6-37 Plánovaný 200kW hybridní systém ZTEK Corporation [57].....	61
Obr. 6-38 Představa "čisté" fosilní elektrárny 21. století [8]	62
Obr. 6-39 Systém s SOFC pro výrobu elektřiny z uhlénoho kalu (program "Vize 21") [38] ..	63
Obr. 7-1 Experimentální zařízení pro demonstrování funkce palivového článku [34].....	64
Obr. 8-1 Plánovaný rozsah trhu pro palivové články (2004) [35]	66

11 Použité značení

Veličiny

ΔH	[kJ.kmol ⁻¹]	změna reakční entalpie
ΔG	[kJ.kmol ⁻¹]	změna Gibbsovy volné entalpie
w	[kJ.kmol ⁻¹]	měrná molární práce
q	[kJ.kmol ⁻¹]	měrné molární teplo
C_p	[kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹]	měrná molární tepelná kapacita
$R = 8,3144126$	[kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹]	universální plynová konstanta
$F = 96487$	[C.mol ⁻¹]	Faradayova konstanta
U_f	[-]	stupeň využití paliva (fuel utilization)
η_{max}	[-]	maximální teoretická účinnost
η_V	[-]	napěťová účinnost
η_{FC}	[-]	celková účinnost palivového článku
X_{OF}	[-]	molární poměr množství okysličovadla a paliva (oxidant/fuel ratio)
ΔE_{rev}	[V]	reversibilní potenciál
ΔV	[V]	skutečné napětí palivového článku
T	[K]	termodynamická teplota
t	[°C]	teplota
p	[Pa]	absolutní tlak
h	[kJ.kmol ⁻¹]	měrná molární entalpie plynu
i	[A.m ⁻²]	plošná proudová hustota
M	[kg.kmol ⁻¹]	molární hmotnost
n	[-]	počet elektronů účastnících se reakce na 1 molekulu paliva
I	[A]	elektrický proud
Φ	[kg.s ⁻¹]	hmotnostní tok

Indexy, zkratky

f	palivo (fuel)
ox	okysličovadlo (oxidant)
sp	spaliny
rev	reversibilní
už	užitečná
SK	spalovací komora
fc, FC	palivový článek (fuel cell)
in	na vstupu
out	na výstupu
R	reaktanty
P	produkty
0	standardní podmínky (25°C, 101325Pa)
V	napěťový
i	proudový
inv	invertor
t	termický
td	termodynamický
mech	mechanický
T	turbína
GT	plynová turbína
K	kompresor
G	generátor
el	elektrický

12 Literatura

- [1] Porš Z. : Využití vysokoteplotních palivových článků v energetických obězích, diplomová práce FS ČVUT 2001
- [2] Appleby A.J., Foulkes F.R. : Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York 1989
- [3] Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., Engelmann R.R., Klett M.G. : Fuel Cell Handbook (Revision 5), Parsons Corporation 2000, U.S. Department of Energy
- [4] Dufek M. : Aplikovaná fyzikální chemie, skriptum ČVUT 1990
- [5] Hermann P. : Autoreferát k disertační práci Využití palivových článků v kogeneraci, Ostrava 1999
- [6] Pirník V. : Studie použitelnosti palivových článků v energetice, diplomová práce FS ČVUT 1999
- [7] Williams M.C. : Fuel Cells, U.S. Department of Energy 1999
- [8] Ruth L.A., Der V.K. : Vision 21 – Clean Energy for the 21st Century, U.S. Department of Energy 1998
- [9] Rudins G., Bajura A.R. : Vision 21 - Clean Energy Plants for the 21st Century, U.S. Department of Energy 1999
- [10] Winkler W., Lorenz H. : Layout of SOFC-GT cycles with electric efficiencies over 80 %, Proceedings 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz. 2000. P. 413-420
- [11] McDermott Technology, Inc. : Technical Papers - Fuel Processing, Solid-Oxide Fuel Cells, Emissions Control, 25th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems
- [12] Hermann P., Noskiewicz P. : Co nabízejí palivové články energetice, Energie 3,4/1999, str. 38-42
- [13] Odenwald M. : Fuel cells – technology of the third millenium, Agenda 2/2000, str. 34-36
- [14] Barker T. : Fuel cell meets gas turbine, Turbomachinery 9,10/2000, str. 19-21
- [15] Jablonski R. : Brennstoffzellen in der zukünftigen Energieversorgung, VGB Kraftwerkstechnik 4/2000
- [16] Hassmann K., Heidug W.K., Veyo S. : Die festkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle, BWK 51 (1999) 11/12, str. 40-46
- [17] Bohn D., Lepers J., Sürken N., Krüger U. : Kopplung von Mikrogasturbinen und Brennstoffzellen, BWK 52 (2000) 5, str. 48-51
- [18] Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag 1991
- [19] Kadrnožka J. : Možnosti využití palivových článků při kombinované výrobě elektřiny a tepla, 3T 6/2000, str. 4-8

- [20] Černý V. : Realizace zdrojů s palivovými články, Elektro 9/2001, str.12,13
- [21] Fuel cell future: the Sulzer perspective, Modern Power Systems 5/2001, str.69-73
- [22] Veyo S. : Westinghouse SOFC Field Unit Status, Westinghouse Science & Technology Center, Pittsburgh
- [23] Palsson, J.; Selimovic, A.; Sjunnesson, L. : Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation, J. Power Sources, 86(1-2), str. 442-448
- [24] Costamagna, P.; Magistri, L.; Massardo, A. F. : Design and part-load performance of a hybrid system based on a solid oxide fuel cell reactor and a micro gas turbine, J. Power Sources, 96(2), str. 352-368
- [25] Padulles, J.; Ault, G. W.; McDonald, J. R. : An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation, J. Power Sources, 86(1-2), str. 495-500
- [26] Haynes, Comas; Wepfer, William J. : Design for power" of a commercial grade tubular solid oxide fuel cell, Energy Convers. Manage., 41(11), str. 1123-1139
- [27] Khandkar, A.; Hartvigsen, J.; Elangovan, S. : A techno-economic model for SOFC power systems, Solid State Ionics, 135(1-4), str. 325-330
- [28] Campanari, Stefano : Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module, J. Power Sources, 92(1), 26-34
- [29] Simader G. R. (E.V.A. – Energieverwertungsagentur), Heissenberger T. (AUSTRIA FERGAS GmbH): Brennstoffzellen-Systeme - Energietechnik der Zukunft?, Informationsbroschüre im Rahmen des Projektes „Brennstoffzellen-Informations-Initiative“ im Auftrag des Bundesministeriums für Wissenschaft und Verkehr
- [30] Fuel Cells Powering the Future – Sustainable Power for the European Union, EUR 19367 EN
- [31] European Fuel Cell Projects 1995-2000, EUR 19368
- [32] Thomas S., Zalbowitz M.: Fuel Cells – Green Power, Los Alamos National Laboratory
- [33] Fuel Cell Applications and Types – Developments and Potentials, Power Journal 1/2001 (Magazine of the Siemens Power Generation Group)
- [34] Schmidt M.: Discovering the principle of the fuel cell at home or in school, 2000
- [35] Welikala N.: Desk Research Innovation of Fuel Cell Technology, University of Canterbury 2001

12.1 WWW stránky⁶

- [36] <http://www.iwe.etec.uni-karlsruhe.de> - Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe
- [37] <http://www.fuelcells.org> - Fuel Cells 2000, The Online Fuel Cell Information Center
- [38] <http://www.fetc.doe.gov> - National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, Federal Energy Technology Center
- [39] <http://webbook.nist.gov> - NIST WebBook, data collections of the National Institute of Standards and Technology
- [40] <http://www.siemens.de> - Siemens AG
- [41] <http://www.siemenswestinghouse.com> - Siemens Westinghouse Power Corporation
- [42] <http://www.hexis.ch> - Sulzer Hexis AG
- [43] <http://www.fuelcellenergy.com> - FuelCell Energy Inc.
- [44] <http://www.mcdermott.com> - McDermott Technology Inc.
- [45] <http://www.fuelcellstore.com>
- [46] <http://www.h2fc.com> - The Hydrogen & Fuel Cell Investor
- [47] <http://www.cordis.lu> - Community Research & Development Information Service
- [48] <http://www.army.cz/vti/vojroz/zvl2000/165.htm> - Civín V.: Nové progresivní energetické zdroje pro armádu
- [49] <http://www.army.cz/vti/vojroz/zvl2000/173.htm> - Kotouček R.: Energetické zdroje pro polní podmínky
- [50] <http://www.astrisfuelcell.com> - Astris Energi Inc.
- [51] <http://chem.ch.huji.ac.il> - The Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem
- [52] <http://www.ifc.com> - UTC Fuel Cells, A United Technologies Company
- [53] <http://electricauto.com> - Apollo Energy: Alkaline Fuel Cell Systems
- [54] <http://www.e-sources.com/fuelcell/>
- [55] <http://www.volny.cz/ales.havranek/dmfc.htm> - Havránek A.: Direct Methanol Fuel Cells (DMFC), Přímo - metanolové palivové články
- [56] <http://www.ballard.com> - Ballard Power Systems Inc.
- [57] <http://www.ztekc corp.com> - ZTEK Corporation

⁶ Pokud v době, kdy tuto publikaci čtete, není některý z uvedených internetových odkazů aktuální resp. již neexistuje, je možné ho vyhledat na <http://www.archive.org>

- [58] <http://www.mtu-friedrichshafen.com> - MTU Motoren- und Turbinen-Union Friedrichshafen GmbH
- [59] <http://www.cfcl.com.au> - Ceramic Fuel Cells Ltd.